Conception in silico d'une nouvelle phase de carbure de bore

Antoine Jay

▶ **To cite this version:**

Antoine Jay. Conception in silico d'une nouvelle phase de carbure de bore. Physique [physics]. Ecole Doctorale Polytechnique, 2015. Français. NNT : . tel-01199235v1

HAL Id: tel-01199235

https://pastel.hal.science/tel-01199235v1

Submitted on 15 Sep 2015 (v1), last revised 22 Apr 2016 (v2)

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE
Spécialité : Physique
par

Antoine Jay

Conception *in silico* d'une nouvelle phase de carbure de bore

Soutenue le 17 avril 2015 devant un jury composé de :

Prof.	Paolo Giannozzi	Rapporteur
Dr.	Matteo Calandra	Rapporteur
Prof.	Thierry Gacoin	Examinateur
Prof.	Michael Widom	Examinateur
Dr.	Yann Le Godec	Examinateur
Dr.	Dominique Gosset	Examinateur
Dr.	Eric Lafontaine	Examinateur
Dr.	Nathalie Vast	Directrice de thèse

Thèse préparée au Laboratoire des Solides Irradiés
Cofinancée par la Direction Générale de l'Armement

antoine.jay@polytechnique.edu

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier ma directrice de thèse, Nathalie Vast, pour avoir pris le risque de m'accepter malgré mes connaissances très légères en physique quantique. Je la remercie également pour m'avoir fait l'honneur, durant presque quatre années, de me guider, de m'encourager, de me conseiller et de m'accorder une très grande partie de son temps dans le but de m'enseigner sa logique et sa rigueur scientifique, et de m'aider à la conception et la relecture de ce manuscrit. Enfin, je la remercie de m'avoir permis de suivre les enseignements de qualité proposés par l'école et par les écoles d'été, ainsi que pour m'avoir donné l'opportunité de présenter mes résultats à de nombreuses conférences et séminaires un peu partout sur le globe.

J'aimerais ensuite remercier les membres du jury. Yann Le Godec pour m'avoir accueillit dans son laboratoire de synthèses et analyses sous hautes pressions à l'IMPMC de Jussieu et pour avoir passé mes échantillons au synchrotron Soleil ainsi qu'à l'accélérateur de neutrons ISIS. Matteo Calandra, pour les après-midi qu'il m'a consacré à valider les méthodes de moyenne sur poudre et sur polarisation en diffusion Raman. Michael Widom, pour ses discussions sur la meilleure stabilité de la phase $(B_{10}C_2)$C-C. Dominique Gosset pour les discussions lors de réunions ainsi que les nombreuses corrections qu'il m'a permis d'apporter au manuscrit. Mon tuteur à la DGA Eric Lafontaine pour ses conversations télephoniques enrichissantes et motivantes. Paolo Giannozzi et Thierry Gacoin que je n'ai malheureusement pas eu l'occasion de rencontrer durant mon doctorat et qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de soutenance.

Je tiens aussi à remercier les deux directeurs du LSI que j'ai côtoyés, Martine Soyer ainsi que Kees van der Beek, qui m'a permis de comprendre pourquoi mes expériences n'avaient pas réagi et fortement incité à axer la rédaction du manuscrit uniquement sur la partie théorique de la thèse. Je remercie par la même occasion les membres de l'administration du LSI pour les conditions de travail privilégiées qui m'ont été offertes, en particulier Isabelle Taquin, Sylvie Michelle et Marylène Raclot pour leur intense soutien logistique ainsi que Michel Multan qui m'a fortement aidé à obtenir certaines publications.

Je remercie tout particulièrement mes collaborateurs. Olivier Hardouin-Duparc, calme et pédagogue, grâce à qui les longues discussions scientifiques, conseils et références m'ont permis de résoudre mes problèmes quotidiens. Jelena Sjakste et Michèle Raynaud pour le temps qu'elles m'ont accordé notamment concernant la diffusion Raman du carbure de bore sous pression et les problèmes de croisements interdits. Gerrit Coddens qui m'a particulièrement aidé à réaliser les changements de bases des tenseurs et à me documenter. Marc Hayoun pour ses judicieux conseils tant en sciences que dans la vie. Claire Fouin et Sophie Esselin pour leur aide à la rédaction du brevet. Mickael Bouhier pour m'avoir appris le fonctionnement du spectromètre à diffusion Raman. Pascal Berger, dont les analyse en RBS (Rutherford Back Scattering) ont permis d'établir la stœchiométrie des composés créés lors des synthèses, notamment MgB_7 et MgB_2C_2 qui m'ont longtemps bloqué lorsque je n'avais que les analyses de diffraction des rayons X et de diffusion Raman.

J'adresse aussi mes remerciements aux administrateurs réseau Andrea Cucca et Andrea Saritrana. En plus de m'avoir de nombreuses fois aidé à résoudre mes bugs informatiques personnels et donné des astuces me donnant des gains de temps considérables, ont mis

en place dans le laboratoire mutualisé LLR-LSI des moyens de calculs dont je me suis grandement servi pour obtenir les dispersions de phonons et les constantes élastiques des matériaux proposés dans thèse.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans tous les doctorants et post-doctorants du LSI, avec qui j'ai partagé des réunions sur nos outils communs, des travaux collaboratifs mais aussi de nombreux moments forts : Iurii Timrov, Maxsim Markov, Liang Liang, Gaston Kane, Willem Rischau, Roman Raucoules et Zhangxuan Fan et dont j'espère recroiser prochainement les chemins.

Je remercie également ma tante Isabelle Ramboz, pour m'avoir aidé à corriger de nombreuses fautes de français dans ce manuscrit ainsi que ma cousine Laurelyne Ramboz pour m'avoir corrigé mon anglais durant mes présentations et rédactions d'articles. Mon amie et covoitureuse Laure Dagousset, pour avoir su écouter mes interrogations sur des sujets autres que celui de sa thèse durant nos trajets quotidiens.

Je ne sais comment exprimer ma gratitude envers mes soeurs Isabelle et Florence Jay ainsi qu'envers mes parents Anne et Michel Jay pour m'avoir dorloté durant ces difficiles années et qui m'ont permis de rédiger ce manuscrit dans les meilleures conditions.

Enfin, je remercie mes amis pour avoir su garder contact avec moi et rester présents à mes côtés malgré mes absences répétées lors de ces dernières années, en particulier Mr Adrien Portier qui m'as soutenu jusqu'au jour de la soutenance, ainsi que celle avec qui je partage aujourd'hui ma vie, Lillian Whitfield et à qui de dédie cet ouvrage.

Résumé

Le but de ce travail est de renforcer le carbure de bore à 20% d'atomes de carbone B_4C pour son utilisation pour le blindage. Cette thèse a été consacrée à l'étude théorique d'une nouvelle phase de carbure de bore à l'aide des méthodes *ab initio* basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l'approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA). Les méthodes employées ont tout d'abord été validées en comparant les résultats calculés aux résultats expérimentaux sur le carbure de bore B_4C. Elles ont ensuite été utilisées pour concevoir de nouveaux matériaux.

L'idée a été de renforcer les chaînes C-B-C par rapport à la formation de lacunes. Dans le nouveau matériau, $(B_{11}C^p)$C-C, les chaînes sont C-C. En me basant sur le modèle ionique de Wade, j'ai aussi trouvé qu'augmenter la concentration en carbone sur l'icosaèdre, $(B_{10}C_2)$C-C, forme une deuxième phase métastable. La concentration obtenue (28% en atomes de carbone) sort toutefois du domaine connu d'existence des phases icosaédriques.

Une fois les structures conçues, la deuxième étape a été de vérifier leur (méta)stabilité. Cela a nécessité le calcul de leurs énergies de formation, de leurs constantes élastiques et des courbes de dispersion des phonons. La troisième étape a été de vérifier le renforcement mécanique. Pour cela, j'ai démontré que ces matériaux sont moins sujets à la formation de lacunes, et que les lacunes qui peuvent se former ne subissent pas de réduction discontinue de volume sous pression hydrostatique contrairement à ce qu'il se passe pour B_4C. De plus, les propriétés élastiques calculées ont montré une augmentation du module d'incompressibilité, du module de Young et du module de cisaillement.

J'ai montré que différentes méthodes peuvent permettre de différencier les matériaux à chaînes C-C, et plus particulièrement $(B_{11}C^p)$C-C, de B_4C. Ces méthodes sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge. En particulier, j'ai identifié tous les modes propres de $(B_{11}C^p)$C-C en projetant leurs vecteurs propres sur ceux de B_4C et j'ai calculé leur spectre de diffusion Raman en moyenne polycristalline. J'ai aussi étudié le spectre Raman de B_4C sous pression et les résultats sont en excellent accord avec l'expérience. Cela m'a permis de valider les identifications des modes réalisées à pression ambiante et de comprendre la différence entre le calcul en symétrie monoclinique et l'expérience en moyenne rhomboédrique.

Dans le but de proposer une méthode de synthèse, j'ai ensuite étudié la transition de phase pouvant se produire sous pression entre le matériau $(B_{11}C^p)C\square C$ ($\square$ représente une lacune) et le matériau $(B_{11}C^p)$C-C. Une méthode de synthèse a été élaborée dans le but de réaliser ce matériau. Cette méthode est une magnésiothermie sous haute pression.

Mots clefs :

Carbure de bore, tenue mécanique, métastabilité, constantes élastiques, lacunes, théorie de la fonctionnelle de la densité, *ab initio*, transition de phase, haute pression, haute température, nouvelles phases, phonons, rayons X, infrarouge, intensité Raman, anticroisement de Rabi.

Abstract

The goal of this work is to reinforce the boron carbide B_4C in its use for shielding. This thesis has been devoted to the theoretical study of new boron carbides using *ab initio* methods based on the density functional theory (DFT) using the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). These have first been validated by comparing the calculated results with the experimental data on the boron carbide B_4C. They were then used to design new materials.

The idea was to reinforce C-B-C chains with respect to vacancies formation. In the new material, $(B_{11}C^p)$C-C, chains are C-C. With the help of Wade's ionic model, I have also found that increasing the carbon concentration in the icosaedra, $(B_{10}C_2)$C-C, forms another metastable phase. The concentration in the latter phase, 28.6% carbon concentration, is however outside the domain of concentration were icosahedral phases are known to exist.

Once the structures were designed, the second step was to chek their (meta)stability. This required the calculation of their formation energies, their elastic constants and of phonons dispersion curves. The third step was to check mechanical strengthening. To this end, I have shown that these materials are less subject to vacancy formation, and that vacancies can withstand a huge hydostatic pressure without a discontinuous change of volume, at variance with vacancies in B_4C. The calculated elastic properties showed a large increase in the bulk modulus, Young modulus and shear modulus.

I have shown that different methods can be used to distinguish materials with C-C chains, especially $(B_{11}C^p)$C-C, from B_4C. These methods are the X-ray diffraction, Raman and infrared vibrational spectroscopy. In particular, I have identified all of the modes of $(B_{11}C^p)$C-C by projecting their eigenvectors onto those of B_4C and I have calculated their Raman scattering spectrum in a polycrystalline average. I have also studied the Raman spectrum of B_4C under pressure, and the results are in excellent agreement with experiment. This enables me to confirm the mode identifications made at ambiant pressure and to understand the difference between calcultions in a monoclinic symmetry and the experimental data which exhibit a rhombohedral average.

In order to provide a method of synthesis, I then studied the phase transition that can occur under pressure between the material $(B_{11}C^p)C\square C$ ($\square$ represents a vacancy) and the material $(B_{11}C^p)$C-C. A synthesis method has been elaborated in order to synthesize this last material. This method is magnesiothermic reaction under high pressure.

Keywords :

Boron carbide, mechanical strength, metastability, elastic constants, vacancies, density functional theory, *ab initio*, phase transition, high pressure high temperature, new phases, phonons, infrared, X ray, Raman intensity, Rabi anti-crossing.

Table des matières

Introduction 1

I État de l'art 7

1 Perte de tenue mécanique 9
1.1 Caractéristiques recherchées pour le blindage . . . 10
1.1.1 Caractéristiques élastiques . . . 10
1.1.2 Caractéristiques plastiques . . . 11
1.1.3 Caractéristiques sous choc et rupture . . . 15
1.1.4 Caractéristiques pratiques . . . 17
1.2 Les problèmes de perte de tenue mécanique . . . 19
1.2.1 Hypothèse de l'amorphisation . . . 20
1.2.2 Hypothèse de la transition de phase . . . 22
1.2.3 Hypothèse du rôle des lacunes . . . 22
1.3 Méthodes de renforcement . . . 24
1.3.1 Variation de la stœchiométrie en carbone . . . 24
1.3.2 Alliages et dopants . . . 26
1.3.3 Jeux sur les grains . . . 26
1.3.4 Prévention de la formation de lacunes . . . 28
1.4 Méthodes de calcul utilisées . . . 34
1.5 Conclusion : le carbure de bore, un matériau de choix . . . 36

2 Matériaux : les carbures de bore 41
2.1 Structure atomique des carbures de bore riches en bore . . . 41
2.1.1 La maille rhomboédrique . . . 42
2.1.2 Attribution des atomes de bore et de carbone aux sites de Wyckoff . 44
2.1.3 Spectres de diffraction des rayons X . . . 49
2.1.4 Paramètres de maille et distances inter-atomiques . . . 54
2.1.5 Application du modèle ionique aux icosaèdres : règle de Wade . . . 55
2.2 Propriétés physiques du carbure de bore B_4C . . . 61
2.2.1 Propriétés élastiques . . . 61
2.2.2 Propriétés vibrationnelles . . . 64
2.3 Validation du calcul des propriétés physiques. . . . 74
2.3.1 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation . . . 74

2.3.2 Validation du calcul des intensités Raman . . . 77
2.3.3 Validation des calculs en retrouvant la symétrie quasi-rhomboédrique 79
2.4 Conclusions . . . 84

II Résultats théoriques 85

3 Nouvelles phases avec des chaînes diatomiques 87
3.1 Conception des modèles de structures atomiques . . . 88
3.1.1 Du défaut ponctuel à la maille périodique . . . 88
3.1.2 (Méta)stabilité sur le critère de l'énergie . . . 90
3.1.3 Structures atomiques des nouvelles phases . . . 97
3.2 Stabilité . . . 100
3.2.1 Stabilité mécanique des nouvelles phases . . . 101
3.2.2 Stabilité dynamique des nouvelles phases . . . 105
3.3 Renforcement mécanique par rapport à B_4C . . . 109
3.3.1 Enthalpie de formation par rapport aux éléments . . . 109
3.3.2 Lacunes sous pression dans la chaîne . . . 112
3.4 Effet de la pression . . . 115
3.4.1 Évidence de la transition de phase . . . 115
3.4.2 Validation du chemin réactionnel . . . 116
3.4.3 Variation des paramètres intensifs . . . 118
3.5 Propriétés et caractérisations par rapport à B_4C . . . 121
3.5.1 Vitesses du son . . . 121
3.5.2 Caractérisation par la diffraction des rayons X . . . 123
3.5.3 Etude des mailles avec un électron supplémentaire . . . 126
3.6 Conclusion . . . 130

4 Comparaison des propriétés vibrationnelles 131
4.1 Évolution des modes actifs en absorption infrarouge . . . 131
4.2 Évolution des modes actifs en diffusion Raman . . . 133
4.3 Spectres Raman calculés . . . 136
4.4 Spectre Raman de B_4C sous pression . . . 140
4.4.1 Compressibilité non uniforme des liaisons . . . 140
4.4.2 Modes de hautes fréquences : Disparition et apparition de pics . . . 145
4.4.3 Apparition d'un mode très intense . . . 148
4.4.4 Modes de moyennes fréquences . . . 149
4.4.5 Étude des modes harmoniques de basses fréquences . . . 151
4.4.6 Modes inexpliqués par des phonons en centre de zone . . . 152
4.5 Conclusions . . . 166

Conclusion **166**

A Méthodes de calcul **171**
A.1 Moyenne des constantes élastiques . . . 171
A.2 Sites de Wyckoff du carbure de bore . . . 172
A.2.1 Maille rhomboédrique . . . 172
A.2.2 Maille monoclinique . . . 173
A.3 Critères de sélection des phonons en centre de zone . . . 175
A.4 Conditions de stabilité . . . 175
A.4.1 Assurer un minimum énergétique . . . 175
A.4.2 Assurer un minimum global . . . 176
A.5 Calcul des constantes élastiques . . . 177
A.5.1 But et définitions . . . 177
A.5.2 Méthode d'utilisation du programme ElaStic1.0 . . . 179
A.5.3 Accélération des calculs . . . 181
A.5.4 Calcul des constantes élastiques . . . 181
A.5.5 Marges d'erreurs . . . 182
A.6 Calcul des distances moyennes . . . 183
A.6.1 Création de la maille en moyenne rhomboédrique . . . 183
A.6.2 Distances moyennes . . . 184
A.7 Création d'une super-maille . . . 185
A.7.1 Création de la super-maille . . . 185
A.7.2 Calcul de l'enthalpie de formation . . . 186
A.8 Rappels sur la loi de Bragg . . . 188
A.9 Calculs des vitesses du son . . . 189
A.9.1 Calcul des vitesses du son par les constantes élastiques . . . 189
A.9.2 Calcul des vitesses du son à partir de la dispersion de phonons . . . 190
A.10 Théorie de l'état de transition . . . 191
A.11 Changement de repère des tenseurs . . . 193
A.11.1 Définition des repères standards . . . 193
A.11.2 Changement de repère . . . 194
A.11.3 Définition de la transformation utilisée dans la thèse . . . 197
A.12 Calcul des spectres Raman . . . 198
A.12.1 Calcul des intensités . . . 198
A.12.2 Moyenne polycristalline . . . 201
A.12.3 Moyenne polycristalline et moyenne sur polarisation . . . 201
A.12.4 Monocristal d'orientation inconnue . . . 202
A.12.5 Elargissements des raies . . . 202
A.13 Projection des vecteurs propres . . . 203
A.13.1 But . . . 203
A.13.2 Méthode . . . 204
A.14 Dédoublement de Rabi . . . 206
A.14.1 Théorie . . . 206
A.14.2 Application . . . 207

Annexes **170**

B Données théoriques utiles **211**
B.1 Paramètres de mailles et coordonnées atomiques . . . 211
B.2 Constantes élastiques dans le repère standard . . . 220
B.3 Angles et intensités des rayons X . . . 223
B.4 Fréquences de vibrations . . . 232
B.4.1 Modes silencieux . . . 232
B.4.2 Fréquences de vibration des matériaux à icosaèdres ($B_{10}C_2$) . . . 232
B.5 Distorsion monoclinique dans les phonons . . . 234
B.6 Zone de Brillouin . . . 235

C Élaboration de la méthode de synthèse **239**
C.1 Création d'une équation bilan . . . 240
C.1.1 Variation de la stœchiométrie nécessaire mais non suffisante . . . 240
C.1.2 Équivalence dans l'utilisation de bore ou d'oxyde de bore . . . 241
C.1.3 Variations possibles des équations bilans avec la pression . . . 244
C.1.4 Recherche de la température de synthèse . . . 244
C.2 Spectres Raman des matériaux issus des réactions parasites . . . 246
C.2.1 MgB_7 . . . 247
C.2.2 MgB_2C_2 . . . 248
C.3 Conclusion . . . 249

Bibliographie **251**

Introduction

Le carbure de bore est un composé de bore et de carbone prenant l'apparence d'un solide gris-noir. Il n'existe que très peu sous forme naturelle, mais il est très facile de se procurer les éléments le constituant. En effet, le carbone et le bore sont deux éléments très présents dans la nature sous forme de graphite (charbon) et de borax par exemple. Le carbure de bore le plus utilisé possède environ 20% d'atomes de carbone. Il est donc noté B_4C.

Ce matériau est une céramique mondialement connue pour ses remarquables propriétés telles que sa grande dureté et sa très forte incompressibilité. Ce matériau a aussi une très faible densité, ce qui en fait le choix idéal pour la réalisation de blindages légers. Son utilisation militaire se fait généralement sous forme de plaques placées sur les zones à protéger (Fig. 1).

FIGURE 1 – Exemples d'utilisations militaires du carbure de bore à travers le monde.

Grâce à ses excellentes propriétés et à sa synthèse relativement simple, cette céramique a aussi rapidement envahi l'industrie civile pour la fabrication d'objets nécessitant une grande dureté comme les outils de découpe ou d'abrasion (Fig. 2).

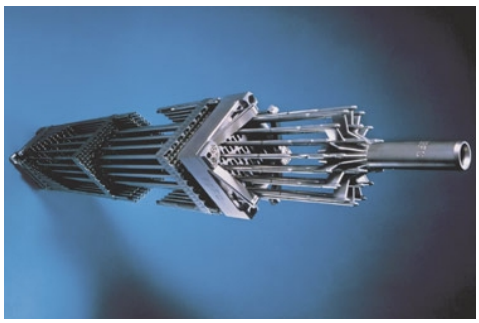
En plus de ses propriétés mécaniques remarquables, le carbure de bore est aussi particulièrement apprécié en tant qu'absorbeur de neutrons grâce à la haute teneur naturelle en isotope ^{10}B et à la grande stabilité de B_4C sous irradiation et sous température. Il est par exemple utilisé sous forme de grappes de contrôle dans le cœur des réacteurs nucléaires. Il peut aussi servir comme paroi interne protectrice des Tokamak permettant d'éviter la pollution des plasmas (Fig. 3).

Dans ce travail, le carbure de bore est utilisé comme point de départ à cause de ses

Cadenas *Masterlock* | Foret *Direct industry* | Pelle *Randoequipement* | Buse *Pro Diffusion* | Plaques *SCERAM*

FIGURE 2 – Exemples d'utilisations civiles du carbure de bore à travers le monde.

Grappe de contrôle [1]



Écran de Faraday en inox avec dépôt de B_4C [2]

FIGURE 3 – Exemples d'utilisation du carbure de bore dans le nucléaire.

remarquables propriétés utiles au blindage. Les investigations menées sur ce matériau ont été faites à l'échelle atomique. L'étude du carbure de bore est importante du point de vue fondamental car elle permet de comprendre d'où proviennent ses excellentes propriétés. C'est un sujet d'actualité puisque plus de mille articles scientifiques contenant le terme « carbure de bore » dans leur titre sont sortis pendant mes années de doctorat et ont principalement pour but de comprendre et d'améliorer ses propriétés déjà excellentes. Cependant, ces articles sont essentiellement expérimentaux.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont tous théoriques. Ils ont été obtenus par application des principes premiers, communément appelés calculs *ab initio*. Le nombre de matériaux dont les propriétés sont décrites avec une extrême précision grâce aux calculs *ab initio* ne cesse d'augmenter. De nos jours, les calculs de physique des solides sont devenus un outil incontournable dans le support et la compréhension des résultats expérimentaux. Ils permettent par exemple de prévoir la stabilité et les propriétés de nouvelles structures avant même d'en avoir fait la synthèse. Le premier calcul *ab initio* sur le carbure de bore a été publié en 1990 [3] et consistait en un calcul d'énergie électronique totale par maille. Les calculs *ab initio* sont généralement très longs, mais depuis les années 1990, les super-calculateurs permettent le calcul massivement parallèle. Des logiciels

comme *Quantum ESPRESSO*[1] se sont développés et il est maintenant possible de calculer non seulement l'énergie totale d'un matériau mais aussi les dérivées première, seconde et troisième de l'énergie électronique par rapport aux déplacements atomiques, aux distorsions de la maille ou à des champs électriques et magnétiques. Celles-ci permettent de connaître de nombreuses informations sur un matériau comme les forces inter-atomiques, le tenseur des contraintes, les constantes élastiques, les fréquences de vibrations des phonons, la polarisabilité, les charges effectives ou encore le tenseur Raman pour ne citer que les propriétés utilisées dans cette thèse.

Ces propriétés ont été utilisées afin de comprendre le mécanisme de rupture du carbure de bore. En effet, malgré ses excellentes propriétés nécessaires au blindage, le carbure de bore perd sa tenue mécanique s'il est impacté avec un projectile de vitesse suffisamment élevée. Cette contrainte limite est appelée limite d'Hugoniot. Pour comprendre ce qui se produit au-delà de cette limite, il a d'abord fallu comprendre la structure atomique de ce matériau. Grâce aux calculs *ab initio*, les expériences de spectroscopie vibrationnelle [4] et de RMN[2] [5] ont pu être interprétées et la structure du carbure de bore a pu être déterminée. La maille élémentaire de B_4C est composée d'un icosaèdre ($B_{11}C^p$) et d'une chaîne C-B-C. Toujours grâce aux calculs *ab initio*, la perte de tenue mécanique au-delà de la limite d'Hugoniot a pu être expliquée [6]. Le résultat est que si les lacunes sont créées en grand nombre sous choc, celles-ci se placent au centre des chaînes créant un arrangement C□C (□ représente la lacune) qui ne tient pas la pression. Des liaisons C-C se forment réduisant localement le volume de la maille élémentaire et faisant perdre sa tenue mécanique au carbure de bore.

L'objectif de ce manuscrit est de présenter la conception de nouveaux matériaux permettant de théoriquement renforcer le carbure de bore face à cette perte de tenue mécanique. En démarrant des résultats obtenus par les calculs précédents, l'idée a été de retirer la possibilité de former des lacunes dans les chaînes en modifiant la structure atomique initiale du carbure de bore. Un nouveau type de matériau est donc proposé. Dans ce matériau, la chaîne ne comporte plus trois atomes C-B-C mais deux atomes seulement qui forment déjà une liaison C-C.

Les résultats essentiels de ce travail sont :

- La démonstration de la stabilité des mailles des carbures de bore avec des chaînes diatomiques C-C. Cette démonstration a été obtenue par le calcul des constantes élastiques et des fréquences de vibration des phonons. En plus de leur stabilité, j'ai démontré que les matériaux avec chaînes C-C sont théoriquement renforcés par rapport à B_4C d'un point de vue des lacunes. Les matériaux pour lesquels la liaison dans la chaîne n'est pas formée (C□C) sont aussi stables, mais ils ne sont pas intéressants car ils fragilisent le carbure de bore.
- La différenciation par spectroscopie vibrationnelle des trois types de chaînes : C-B-C, C-C et C□C. Pour le carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C, l'étude du spectre Raman a aussi été menée sous pression permettant de comprendre l'expérience de M. Manghnani *et al.* [7].
- L'obtention d'une méthode théorique de synthèse du matériau ($B_{11}C^p$)C-C impli-

1. Ceci est le logiciel que j'ai utilisé, une liste des logiciels existants est fournie sur dft.sandia.gov
2. Résonance Magnétique Nucléaire

quant une haute pression, une haute température et un catalyseur.

Ces résultats sont un appel à l'expérience afin de synthétiser la phase de carbure de bore théoriquement renforcée, ($B_{11}C^p$)C-C, de stœchiométrie $B_{3.6}C$.

Le mémoire de thèse est organisé en deux parties. La première partie permet de comprendre pourquoi le carbure de bore B_4C est couramment utilisé dans le blindage ainsi que d'exposer l'état de l'art sur les connaissances de ce matériau. La deuxième partie présente les matériaux proposés pour renforcer le carbure de bore.

La première partie comporte deux chapitres :

— Le premier chapitre constitue un rappel des différentes propriétés mécaniques que doit nécessairement posséder un matériau pour le blindage. Une comparaison des matériaux existants amène le lecteur à comprendre pourquoi le carbure de bore est le matériau de prédilection pour cette application. Le mécanisme de perte de tenue mécanique est ensuite présenté avec les solutions pour y remédier.

— Le second chapitre constitue un rappel bibliographique sur l'état actuel des connaissances sur la structure et les propriétés du carbure de bore B_4C. Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sur le carbure de bore sont utilisés et comparés aux résultats théoriques de ce travail. Ceci a pour but de valider les méthodes de calcul *ab initio* grâce à un matériau dont il existe un support expérimental avant de les appliquer sur des matériaux purement théoriques.

La deuxième partie comporte deux chapitres :

— Le troisième chapitre est dédié à la présentation des nouveaux matériaux, à la démonstration de leur stabilité, et à la vérification de leur renforcement.

— Le quatrième chapitre a pour but de comparer les propriétés vibrationnelles du carbure de bore B_4C et celle des matériaux à chaînes diatomiques C-C afin de pouvoir les distinguer.

Une annexe est aussi présentée afin d'aider le lecteur à comprendre comment les résultats ont été obtenus. L'annexe est composée de trois chapitres :

— Dans l'annexe A, les différentes méthodes de calculs sont présentées.

— Dans l'annexe B, les résultats des calculs permettant de retrouver les valeurs données dans la thèse sont fournis.

— Enfin , dans l'annexe C, une méthode théorique est proposée afin de synthétiser le matériau ($B_{11}C^p$)C-C, celle-ci a été déposée dans un brevet.

Ce travail s'est déroulé de mai 2011 à mars 2015. Au cours de mes années de doctorat, j'ai aussi eu l'opportunité de réaliser quatre essais de synthèse et quatre caractérisations des échantillons obtenus entre septembre 2012 et juin 2014. Elles ont été réalisées sur plateforme (Raman, microsonde nucléaire) ou sur grands équipements (synchrotron Soleil [8], réacteur de Neutrons Isis [9]). Ceux-ci n'ont pas abouti car je me suis focalisé sur des spectres Raman ressemblant fortement à ceux recherchés. Toutefois, grâce aux calculs *ab initio*, j'ai pu identifier les spectres et les structures formées dont je fournis la description dans l'annexe C.

Ce travail a été cofinancé par la Direction Générale de l'Armement (DGA), par l'École Doctorale Polytechnique (EDX) puis par le Centre National de Recherche Scientifique (CNRS).

Les résultats obtenus dans ce manuscrit ont nécessité l'utilisation des logiciels :

— *Quantum ESPRESSO* [10] : pour le calcul des énergies et de leurs dérivées.
— *fhi98PP* [11] : pour la création de pseudo potentiels.
— *XCrySDen* [12] : pour la visualisation des mailles élémentaires et des densités électroniques.
— *GMolden* [13] : pour la visualisation dynamique des vecteurs propres des phonons.
— *ElaStiC_1.0* [14] : pour connaître les déformations à imposer dans un calcul des constantes élastiques.
— *PowderCell-2.4* [15] : pour le calcul des spectres de diffraction des rayons-X.
— *Maple* [16], *Matlab* [17], *Fortran95* [18] et *Python* [19] : pour la programmation et les post-traitements.

L'ensemble des calculs a consommé environ 1 600 000 heures de temps processeur réparties sur les super-calculateurs du Grand Equipement National de Calcul Intensif (GENCI [20] projet 2210) et 700 000 heures sur les machines mutualisées de l'École Polytechnique LLR-LSI.

Première partie

État de l'art

Chapitre 1

Perte de tenue mécanique

Le but des matériaux de blindage est de protéger les personnes et les structures face à un impact d'une grande vitesse. Les matériaux utilisés doivent donc pouvoir arrêter des projectiles comme des balles. Généralement, cet arrêt se fait en deux étapes. La première étape est de casser la balle, par exemple avec une céramique. La deuxième étape est d'amortir le choc avec un matériau plus ductile, par exemple avec un alliage d'acier ou d'aluminium, ou bien un composite fibreux comme de l'aramide, un verre ou du polyéthylène [21]. L'ensemble composé de la céramique et de son support forme un composite dont les performances globales sont deux à trois fois plus élevées que celles de la céramique seule. De nos jours, plusieurs couches de matériaux aux propriétés différentes sont donc utilisées à la place d'une grosse épaisseur d'acier.

Dans ce manuscrit, seule la couche de céramique pure est étudiée. A la différence des autres matériaux, les céramiques sont « des corps composés de substances essentiellement inorganiques et non métalliques, et formés par une masse en fusion qui se solidifie en se refroidissant, ou par l'action de la chaleur » [22]. Ces corps sont des agglomérats de grains dont la cohésion est généralement assurée par un frittage. Le but de cette thèse est d'améliorer la céramique la plus performante pour le blindage, le carbure de bore, en modifiant sa structure atomique.

Ce chapitre est dédié à la compréhension de l'utilisation du carbure de bore B_4C en tant que céramique de blindage et à l'explication de sa perte de tenue mécanique. Dans la première section, les propriétés que la céramique de blindage doit posséder sont présentées, permettant ainsi de déduire que le carbure de bore est bien le matériau le plus adéquat. La seconde section est dédiée à l'explication des phénomènes se produisant dans le carbure de bore lorsqu'il est choqué au-delà d'une certaine vitesse et qu'il perd sa tenue mécanique. Les solutions proposées pour améliorer les propriétés mécaniques sont ensuite énumérées dans la troisième section. Enfin, dans la quatrième section, j'énonce les différents paramètres des calculs *ab initio* qui m'ont permis, dans ce travail, de calculer les propriétés des carbures de bore proposés comme solution de renforcement.

1.1 Caractéristiques recherchées pour le blindage

Pour le blindage, les céramiques couramment utilisées sont le carbure de bore B_4C, le carbure de silicium SiC, l'alumine Al_2O_3 et le nitrure de silicium Si_2N_3 [23, 24]. Afin de comprendre pourquoi ces céramiques sont utilisées et plus particulièrement le carbure de bore, il faut comprendre les propriétés recherchées dans un matériau pour le blindage.

Dans cette section, ces propriétés sont présentées et comparées pour différents matériaux. Les propriétés mécaniques sont d'abord présentées dans les trois premiers paragraphes : propriétés élastiques, plastiques et plastiques sous choc. Ensuite, dans le quatrième paragraphe, les propriétés nécessaires à une utilisation pratique du matériau sont présentées comme sa faible masse, sa simplicité de fabrication, et sa stabilité chimique. La comparaison de toutes ces propriétés permet de déduire pourquoi le carbure de bore est bien la céramique de choix pour un blindage performant.

1.1.1 Caractéristiques élastiques

Rappels sur l'élasticité

La **rigidité**, ou raideur, d'un matériau est la « résistance qu'une substance solide oppose aux efforts de torsion ou de cisaillement » [25]. C'est cette caractéristique qui permet de relier linéairement la contrainte exercée sur un matériau à la déformation qu'il va subir. Cette relation n'est valable que dans le domaine élastique. Le matériau reste dans le domaine élastique lorsque les déformations sont réversibles, c'est à dire suffisamment petites pour permettre au matériau le retour à son état initial après une déformation.

La contrainte sur le matériau dépend de la direction et du type de déformation appliquée. C'est pourquoi on utilise un tenseur d'ordre quatre pour la définir [26]. Ce tenseur, noté C_{ijkl} (où (i,j,k,l)$\in [1,3]^4$ sont les indices cartésiens) permet de relier la contrainte σ_{ij} et la déformation ϵ_{kl} par la relation linéaire de Hooke $\overline{\overline{\sigma}} = \overline{\overline{\overline{\overline{C}}}} \cdot \overline{\overline{\epsilon}}$ (voir annexe A.5.1).

Le tenseur de constantes élastiques est mesurable expérimentalement en appliquant une force sur un matériau et en regardant les déformations associées [1]. Il est aussi déductible des calculs *ab initio* [2]. Ses composantes sont généralement appelées les constantes élastiques. Dans les matériaux isotropes [3] la plupart des 81 composantes de ce tenseur sont égales et deux constantes élastiques suffisent à décrire élastiquement le matériau (C_{11} et C_{12}). Elles sont associées au module de compression isostatique B (module de volume), au module d'élasticité longitudinale (module de Young E), au module de cisaillement (module de Coulomb G) et au coefficient de Poisson ν. Le moyen d'obtenir ces grandeurs pour des matériaux non isotrope est décrit en annexe A.1.

1. Ceci est la méthode souvent réalisée en ingénierie sur de gros volumes isotropes. Pour connaître les constantes élastiques de mono-cristaux non isotropes, on utilise généralement les vitesses du son comme expliqué en annexe sect. A.9.
2. Méthode expliquée en annexe A.5.1.
3. Les matériaux composés de grains agglomérés sont généralement isotropes même si chaque grain ne l'est pas. En effet, l'orientation aléatoire de chaque grain de matière génère un effet de moyenne isotropique (voir annexe A.1).

Caractéristiques recherchées

Pour les matériaux de blindage on va naturellement préférer les matériaux à grande rigidité, c'est à dire les matériaux ayant un grand module de compressibilité B. Cela permet d'éviter la déformation des structures protectrices lors des impacts. Un important module de cisaillement G n'est pas non plus à négliger car il permet de rendre plus difficile le mouvement des dislocations [4] (voir le paragraphe sur domaine plastique).

TABLE 1.1 – Présentation de matériaux à grand module de Young E. Lorsque la référence ne fournit que les C_{ij}, j'ai calculé la moyenne de Hill comme expliqué en annexe A.1.

Matériau	E	Réf.	Matériau	E	Réf.	Matériau	E	Réf.	Matériau	E	Réf.
Diamant	1145	[27]	TaC	567	[28]	$MgB_{12}C_2$	494	[29]	TiC	462	[28]
c-BN	909	[30]	B_6O	507	[31]	B_4C	472	[32]	Al_2O_3	396	[33]
WC	703	[34]	MgB_7	498	[35]	Bore-α	473	[29]	Si_3N_4	320	[36]
ReB_2	682	[37]	SiC	496	[38]	OsB_2	471	[39]	AlN	314	[36]

Les valeurs du module de Young E [5] de quelques matériaux purs [6] très rigides sont référencés Tab. 1.1. Ces valeurs peuvent varier selon le procédé de synthèse ou selon la méthode de calcul [7]. Elles sont toutes extrêmement élevées. En comparaison, les matériaux les plus communs comme l'acier ($E \sim 200$ GPa) et le béton ($E \sim 40$ GPa) sont de très loin plus compressibles que ces matériaux.

Afin d'obtenir un blindage qui se déforme moins qu'une plaque d'acier, un module de Young supérieur à 200 GPa est donc nécessaire. La plupart des matériaux proposés dans ce tableau possèdent un module de Young suffisamment élevé pour répondre à l'incompressibilité nécessaire au blindage et empêcher la structure de se déformer.

1.1.2 Caractéristiques plastiques

Rappels sur la plasticité

Lorsque les déformations appliquées à un solide sont trop importantes, la relation liant les contraintes et les déformations n'est plus linéaire. On dit que l'on sort du domaine élastique et que l'on passe dans le domaine plastique. Lorsque l'on rentre dans ce domaine, les déformations imposées au matériau sont irréversibles. Les propriétés le décrivant sont essentiellement liées au mouvement et à la création des dislocations.

Les principales caractéristiques décrivant le domaine plastique sont : la contrainte de Peierls-Nabarro, la limite de proportionnalité, la limite d'élasticité, la force idéale (ideal strength), la contrainte maximale et la limite de rupture. Ces grandeurs n'ont pas de lien

4. Certaines formules empiriques le relient en effet au mouvement des dislocations.

5. Le module de Young est présenté et non le module de compressibilité B car c'est la grandeur la plus souvent mesurée.

6. Les alliages et matériaux dopés ne sont pas représentés. La valeur théorique du C_{60} (E=1215[40]) n'a pas été placée car elle parait aberrante.

7. Si le module de Young est mesuré en compression, il peut être différent de celui mesuré en traction.

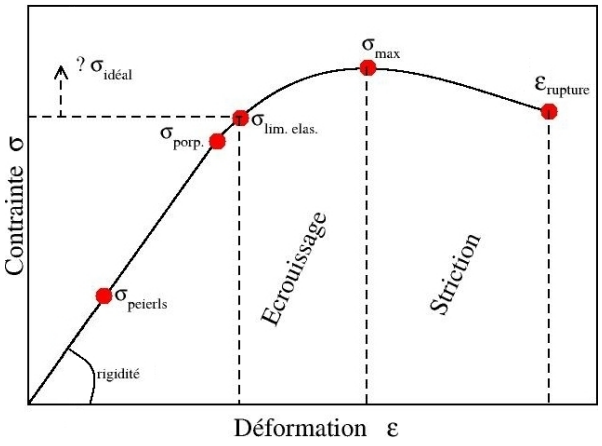


FIGURE 1.1 – Courbe typique des contraintes en fonction des déformations. σ_{Peierls} est la contrainte de Peierls. $\sigma_{\text{prop.}}$ est la limite de proportionnalité. $\sigma_{\text{lim. elas}}$ est la limite d'élasticité. $\epsilon_{\text{rupture}}$ est la limite de rupture. σ_{max} est la contrainte maximale. $\sigma_{\text{idéal}}$ est la contrainte idéale, on sait simplement qu'elle est supérieure à $\sigma_{\text{lim. elas.}}$ $\sigma_{\text{rigidité}}$ est la pente de la courbe dans le domaine élastique

direct entre elles ni avec les caractéristiques élastiques. Elles sont représentées Fig. 1.1. Sur cette courbe, le domaine élastique correspond à la partie linéaire et le domaine plastique correspond à la partie courbe.

La **limite de proportionnalité** est la contrainte limite pour laquelle s'applique la loi de Hooke, relation de proportionnalité entre contraintes et déformations [41].

La **limite d'élasticité** (yield strength) est la contrainte à partir de laquelle un matériau arrête de se déformer élastiquement. Au-delà de cette contrainte, les déformations imposées sont irréversibles. Les dislocations bougent et ne peuvent pas revenir à leur position initiale pour de multiples raisons. Il est aussi possible de voir la formation de nouvelles dislocations et de nouveaux défauts en grand nombre. La contrainte de Peierls-Nabarro [8] est donc située en dessous de la limite d'élasticité. Tous les matériaux possèdent des défauts [9] dont la présence rend plus difficile le mouvement des dislocations et augmente donc la limite d'élasticité. Une augmentation de la température, au contraire, rend leur mouvement plus facile [47]. La limite d'élasticité diminue donc lorsque la température augmente [48] car celle-ci fournit une partie de l'énergie nécessaire au déplacement et à la formation des dislocations. Elle suit généralement de très près la limite de proportionnalité sauf par exemple pour les élastomères [41].

La **force idéale** d'un matériau est la contrainte nécessaire à la séparation des deux plans atomiques d'un cristal dont la séparation demande le moins d'énergie. Abusivement comparée à la dureté, elle est en fait un majorant de la limite d'élasticité et de la contrainte de Peierls. Elle a été introduite pour la première fois par Frenkel [49] et peut maintenant être calculée par méthodes *ab initio* [50]. La force idéale ne doit pas être confondue avec le critère de Griffith qui représente la contrainte maximale au-delà de laquelle un matériau fragile se rompt.

La **contrainte maximale**, est la contrainte maximale que peut subir un matériau

8. La contrainte de Peierls-Nabarro (true elastic limit) est la contrainte à partir de laquelle les dislocations dans un matériau commencent à bouger [42]. On peut la calculer en dynamique moléculaire [43], *ab-initio* [44] ou la mesurer expérimentalement [45]. Généralement, des matériaux ayant un grand module de cisaillement ont une contrainte de Peierls-Nabarro élevée puisque la contrainte de Peierls-Nabarro dépend (non linéairement) du module de cisaillement [41].

9. il n'y a pas d'exception à température non nulle, le défaut ponctuel augmente l'entropie de configuration S et permet donc de minimiser l'énergie libre F=E-TS où E est l'énergie et T la température [46].

avant la striction (voir ci-après).

La **limite de rupture** correspond à la déformation maximale que peut subir un matériau avant de se rompre. On dit qu'il y a rupture lorsqu'un grain de matière n'a plus aucun contact avec les autres. Cette limite n'a pas de lien direct avec les autres caractéristiques. Si cette limite est supérieure à la limite d'élasticité, le matériau est **ductile** : il peut subir une déformation plastique sans se rompre. Les métaux sont généralement des matériaux ductiles[10]. Si cette limite est égale à la limite d'élasticité, le matériau est **fragile** (cassant) : il ne subit pas de déformation plastique avant de se rompre. Les céramiques sont des matériaux fragiles, car le mouvement des dislocations y est limité par la taille des grains et le domaine plastique est donc peu étendu. Pour les matériaux fragiles, cette limite est aussi nommée critère de Griffith.

Le domaine plastique est généralement séparé en deux zones. Dans chacune de ces zones un phénomène différent intervient :

— L'**écrouissage** est un phénomène de renforcement du matériau lorsque celui-ci est amené dans son domaine plastique, par exemple lors d'un laminage. Dans le domaine plastique, lorsque le nombre de dislocations devient trop important, leur mouvement est gêné au sein du grain par le croisement de deux dislocations. On dit que les deux dislocations sont épinglées car l'énergie à fournir pour les déplacer devient beaucoup plus élevée. Il y a alors augmentation de la limite d'élasticité. Pour revenir à l'état du matériau avant écrouissage, on utilise généralement un recuit qui permet de passer cette barrière énergétique et faire disparaître les dislocations. Afin d'augmenter la limite d'élasticité, on peut aussi jouer sur la taille des grains. En effet, les dislocations étant aussi bloquées par les joints de grain, plus les grains sont petits, c'est à dire plus la densité de joints de grains est grande, plus le déplacement des dislocations sera difficile et donc plus haute sera la limite d'élasticité (voir l'effet Hall-Petch sect.1.3.3).

— La **striction** est le phénomène se produisant après l'écrouissage. Si la contrainte dépasse la **contrainte maximale**, alors le mouvement des dislocations n'est plus bloqué par d'autres dislocations. L'énergie fournie par la contrainte est suffisante pour faire bouger les dislocations épinglées. Elles migrent donc aux joints de grains et s'y agglomèrent jusqu'à la rupture. Une fois le phénomène de striction enclenché, la contrainte à fournir pour atteindre la rupture est de plus en plus faible.

Une des grandeurs les plus utilisées pour caractériser le comportement mécanique d'un matériau est la dureté. La **dureté** d'un matériau est la « résistance à la production d'une empreinte par pression d'un objet de nature différente sur ce matériau » [25]. Elle n'est pas représentée sur le diagramme Fig. 1.1 car elle ne peut pas être déduite de ce type de courbe.

La plupart des propriétés plastiques sont comprises dans la dureté. C'est une grandeur pour l'ingénierie qui dépend aussi de nombreux autres paramètres comme la taille du grain, la porosité, la surface de contact entre les grains, la densité de dislocations ou encore l'orientation des grains entre eux. Elle dépend aussi de l'énergie de formation et de déplacement des dislocations. Pour cette raison, cette grandeur n'est jamais calculée mais uniquement mesurée expérimentalement. En effet, lors d'une indentation, l'essentiel des

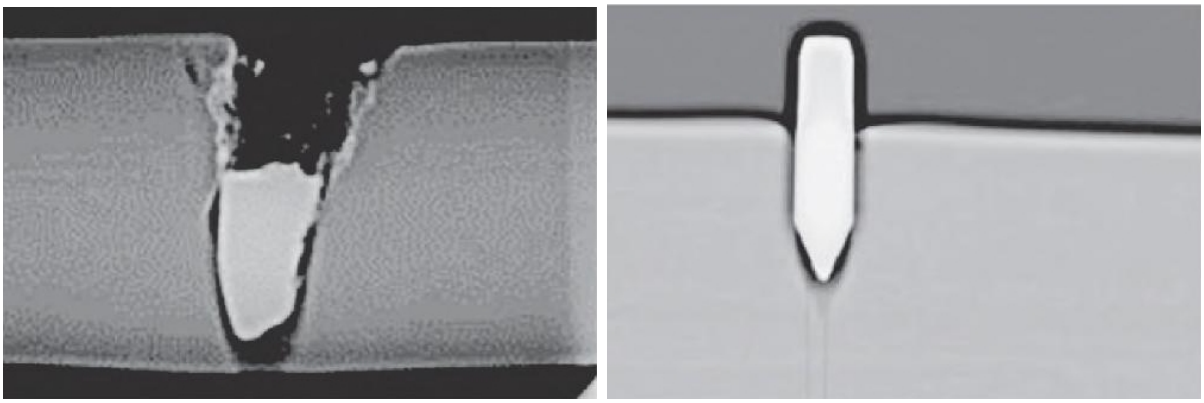
10. A température ambiante et sans corrosion aux joints de grains.

contraintes est localisé aux joints de grains. Or la dynamique moléculaire et les calculs *ab initio* ne sont pas adaptés pour calculer les contraintes aux joints de grains nécessitant plusieurs centaines de milliers d'atomes pour être représentés. Certaines formules empiriques permettent toutefois de retrouver grossièrement la valeur de la dureté pour les matériaux avec uniquement des liaisons covalentes via le calcul de la force de résistance des liaisons [51, 52] assimilée à deux fois la bande interdite [53].

De nombreuses échelles différentes existent pour comparer la dureté[11]. Dans cette section, j'ai utilisé la dureté de Vickers. Elle correspond à la résistance à la pénétration d'une pointe en diamant et est notée H_v. On dit qu'un matériau est super-dur si sa dureté de Vickers dépasse les 40 GPa. Il n'y a aucun lien direct entre la rigidité d'un matériau et sa dureté. Par exemple l'osmium (Os) a un module de compressibilité très fort (B=395-462 GPa [56]) mais une faible dureté (H_v=3-4 GPa [57]). Inversement, le sous oxyde de bore (B_6O) est super-dur (H_v=45 GPa [58]) mais a un faible module de compressibilité de l'ordre de celui de l'acier (B=228 GPa [31]).

Caractéristiques recherchées

Pour le blindage, il est nécessaire d'avoir un matériau dont la dureté est supérieure à celle du projectile. Généralement, les projectiles sont composés d'un matériau très dur servant d'enveloppe protégeant un noyau très dense comme du plomb ou parfois même de l'uranium servant à donner de l'inertie à la balle. Les enveloppes les plus dures utilisées sont à base de carbure de tungstène et de cobalt (91,5%WC-8.5%Co) et leur dureté de Vickers est de l'ordre de 17 GPa [21]. La dureté requise pour le blindage doit donc être supérieure à cette limite. Si la céramique est plus dure que le projectile, ce dernier est



(a) Céramique très dure (b) Céramique moins dure

FIGURE 1.2 – Comportement d'un projectile lors de l'impact selon le type de céramique utilisée pour le blindage (Réf. [21]).

11. Pour les minéraux, on la mesure avec l'échelle de Mohs [54] (1-10) donnant au matériau sa capacité à être rayée par un matériau plus dur. La résistance à la pénétration d'une bille en acier est appelée la dureté de Brinell [55].

cassé lors de l'impact (Fig. 1.2(b)). Au contraire, si la céramique est moins dure que le projectile, il perfore le blindage (Fig. 1.2(a)).

TABLE 1.2 – Duretés de Vickers (GPa) de matériaux "durs" et"super-durs".

Matériau	Hv	Réf.	Matériau	Hv	Réf.	Matériau	Hv	Réf.	Matériau	Hv	Réf.
C_{60}	290	[59]	ncTiN/a-BN	45-50	[60]	SiC	24-39	[61]	OsB_2	24	[39]
SP-SWNT	62-150	[62]	cBN	48	[58]	Si_3N_4	33	[63]	Al_2O_3	15-20	[64]
Diamant	90-160	[58]	ReB_2	48	[37]	$MgB_{12}C_2$	28-33.8	[65]	WC/Co	17	[21]
BC_5	83	[66]	B_6O	45	[58]	TiC	32	[67]	Y_2O_3	6-7	[68]
c-BC_2N	76	[69]	WB_4	42-50	[70]	WC	30	[57]			
Ti/Al/Si/N	55	[71]	IrB	44	[72]	B_4C	24-30	[73]			
γ-B_{28}	50	[74]	RhB	44	[72]	MgB_7	25	[35]			

Ces vingt dernières années, de nombreux matériaux super-durs ont été synthétisés. Une liste des matériaux les plus durs existants à l'heure actuelle est présentée Tab. 1.2. Pour obtenir des matériaux super-durs, il est préférable d'avoir des liaisons covalentes (orientées dans l'espace) et non ioniques. D'une manière générale, la plupart des composés riches en bore possédant des icosaèdres dans leur structure (B_4C, $MgB_{12}C_2$, MgB_7) sont extrêmement durs mais ne sont pas super-durs (exceptés B_6O et γ-B_{28}) [65]. Dans ce tableau, la plupart des composés super-durs sont difficilement produits en laboratoire dans des quantités trop petites pour une utilisation industrielle.

1.1.3 Caractéristiques sous choc et rupture

Rappels sur la dynamique des chocs

La **limite d'Hugoniot** correspond à la valeur de la contrainte maximale subie lors d'un choc au-delà de laquelle le matériau atteint sa limite d'élasticité dynamique. On la nomme HEL (Hugoniot Elastic Limit).

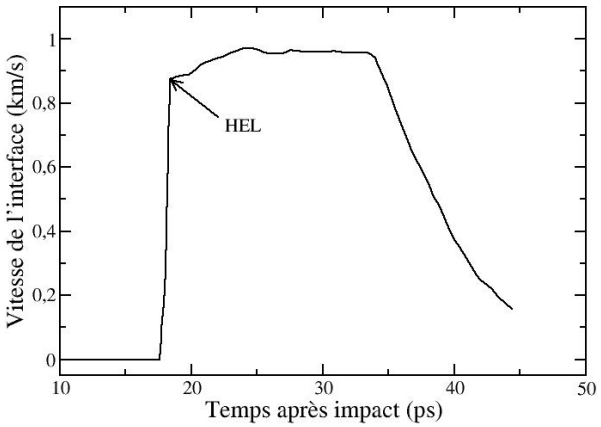


FIGURE 1.3 – Profil type de la variation de la vitesse de l'interface en fonction du temps juste après un choc. La vitesse est ici calculée par dynamique moléculaire [75] pour une colonne de grains de cuivres choquée longitudinalement (six grains de matière de 13 nm et 7,2 nm, 400 000 atomes).

La valeur de la limite d'élasticité dynamique n'est généralement pas la même que celle de la limite d'élasticité atteinte lors d'une traction lente de suffisamment grande amplitude. C'est un phénomène plus complexe à expliquer faisant intervenir la micro

fissuration et la micro plasticité. On a généralement au-delà du passage de cette limite [76, 77] :

- la micro fissuration qui passe de inter-granulaire à intra-granulaire.
- la micro plasticité qui s'effectue par le mouvement des dislocations et également par mâclage.
- la déformation qui peut entraîner une transition de phase. Par exemple SiO_2 passe de sa forme quartz-α à la stishovite lorsqu'il est impacté au-delà de 8 GPa [78].

Ces observations, ont aussi été faites lors de simulations par dynamique moléculaire. Avec l'augmentation de la vitesse de déplacement des dislocations, on peut voir apparaître des lacunes en grand nombre [79] par entortillement du front de dislocation sur plusieurs rangées atomiques.[47]. Si la vitesse augmente encore, on peut alors voir apparaître des macles dans le sillage des dislocations [47].

De nombreux facteurs influent sur cette limite comme la taille du grain (de gros grains favorisent la nucléation des micro fissures intra-granulaires), la porosité (diminution drastique de la limite élastique d'Hugoniot [78]), les contraintes internes, la fragilité de la phase vitreuse inter-granulaire ou encore la capacité des microcristaux à accepter la plasticité. A cause du trop grand nombre de facteurs interdépendants, cette limite est rarement obtenue par des calculs. Elle est surtout mesurée en choquant le matériau avec un projectile à très grande vitesse [78]. La limite d'Hugoniot est alors identifiable dans la courbe présentant la vitesse de l'interface subissant le choc en fonction du temps. Un exemple de ce type de courbe est montré Fig. 1.3 [12]. La pression atteinte lors de ce maximum de vitesse est la limite d'Hugoniot [80, 81]. La courbe communément obtenue est une montée drastique de la vitesse de l'interface au moment de l'impact. Le déplacement de la surface augmente alors la pression dans le matériau. Si on reste dans le domaine élastique, l'interface va osciller. Si on sort du domaine élastique, afin d'absorber le choc, il est possible d'observer une rupture de pente qui correspond à de la déformation plastique ou à de la fissuration.

Caractéristiques recherchées

Pour le blindage, il faut choisir les matériaux qui possèdent une HEL la plus élevée possible. Plus la limite d'Hugoniot est élevée, plus la vitesse et l'inertie des chocs que peut subir le blindage est élevée. Les matériaux ayant une forte limite d'Hugoniot sont énumérés Tab. 1.3. Dans la littérature [80, 81], il est connu que le carbure de bore possède

TABLE 1.3 – Matériaux aux fortes limites élastiques d'Hugoniot (GPa).

Matériau	HEL	Réf.	Matériau	HEL	Réf.	Matériau	HEL	Réf.	Matériau	HEL	Réf.
Diamant	60-80	[82]	Al_2O_3	15-16	[83]	MgO	4-15	[84]	AlN	7.6-9.4	[85]
Y_2O_3/Zr	30	[86]	UO_2	10-40	[78]	SiC	13-14	[77]	WC	6.6	[87]
B_4C	17-20	[88, 89]	SiO_2	10-30	[78]	Si_3N_4	10-12	[90]	Zr-glass	6.15	[91]

12. D'autre types de courbes peuvent servir à déterminer la limite élastique d'Hugoniot comme la courbe de la pression sur la surface choquée en fonction du volume déformé. Dans tous les types de courbe une rupture de pente indique généralement le dépassement de cette limite.

la plus haute limite d'Hugoniot parmi les céramiques. Ici, le diamant et l'alliage Y_2O_3/Zr ont des limites d'Hugoniot supérieures mais ces matériaux ne sont pas des céramiques. En effet, le diamant est un mono-cristal et monoatomique, et Y_2O_3/Zr est un alliage d'une céramique avec un métal.

1.1.4 Caractéristiques pratiques

Densité

Si les structures à blinder peuvent rester statiques, alors la masse du blindage joue un faible rôle dans le choix des matériaux. Il suffit en effet de créer des structures ayant de grosses épaisseurs de matériaux lourds et résistants aux chocs. Par contre, si la structure à protéger doit bouger (humain, char, avion ou hélicoptère par exemple), alors la masse du blindage joue un rôle déterminant.

Afin de minimiser le poids total qui doit être transporté, il est possible de diminuer l'épaisseur du matériau utilisé (au détriment de la performance face au blindage) ou de minimiser sa densité. C'est ici la densité au niveau cristallin qu'il faut diminuer et non celle au niveau macroscopique (porosité). Le matériau doit en effet rester le moins poreux possible afin d'éviter la baisse de la rigidité, de la dureté et de la HEL. Pour minimiser la densité cristalline, il faut choisir des structures composées d'éléments légers, c'est à dire ceux des premières lignes du tableau périodique.

Dans l'ordre de masse atomique, on a donc H, He, Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. On peut retirer les gaz rares He et Ne qui ne permettent pas de former des liaisons, ainsi que l'hydrogène H qui ne peut former qu'une seule liaison et donc pas de structures tridimensionnelles nécessitant au moins trois liaisons. Le lithium Li ($1s^2\ 2s^1$) et le béryllium Be ($1s^2\ 2s^2$) ne possèdent respectivement qu'un et deux électrons sur leur orbitale de valence. Ils ne pourront donc pas non plus former de liaisons covalentes en trois dimensions. Des liaisons ioniques ou hydrogène seront faciles à former mais seront mécaniquement plus fragiles que des liaisons covalentes unidirectionnelles. On va donc naturellement aller vers les matériaux composés de B, C, N voire O pouvant former respectivement 3, 4, 3 et 2 liaisons covalentes pour obéir à la règle de l'octet [13].

La valeur des densités des matériaux aux propriétés intéressantes pour le blindage présentés dans les paragraphes précédents est fournie Tab. 1.4. Les matériaux énumérés précédemment mais ne figurant pas dans ce tableau sont bien trop lourds pour pouvoir être transportés.

Une autre propriété faisant intervenir la masse est l'efficacité balistique Eff. Elle représente le rapport entre la masse surfacique M_a d'acier de blindage nécessaire et suffisante pour arrêter un projectile par la masse surfacique M_c de la céramique nécessaire et suffisante pour arrêter ce même projectile : $Eff = \frac{M_a}{M_c}$ [21]. Si $Eff = 2$ par exemple, il faut deux fois moins de masse de céramique que d'acier pour arrêter un même projectile. Les matériaux possédant les meilleures efficacités balistiques sont représentés Fig. 1.4. Ce sont ceux-là qui sont couramment utilisés pour le blindage. Le carbure de bore est celui qui possède la meilleure efficacité balistique quel que soit le type de perforant.

13. Dans le chapitre suivant, il sera montré des atomes de bore et de carbone formant jusqu'à 5 liaisons grâce aux structures en forme d'icosaèdres et des oxygènes trivalents dans B_6O

TABLE 1.4 – Densité (g/cm^3) des matériaux aux caractéristiques mécaniques intéressantes pour le blindage les plus légers. Seuls les matériaux n'ayant pas d'atome excédant la troisième ligne du tableau périodique sont représentés. Y_2O_3 est ajouté afin de montrer que sa densité est bien plus importante. Ct pour ce Travail.

Matériau	ρ	Réf.	Matériau	ρ	Réf.	Matériau	ρ	Réf.	Matériau	ρ	Réf.
C_{60}	1.72	[92]	SiO_2	2.648	[93]	AlN	3.258	[36]	MgO	3.58	[94]
B_4C	2.52	[95]	MgB_7	2.717	Ct	c-BN	3.48	[30]	Al_2O_3	3.85	[83]
B_6O	2.62	[96]	SiC	3.2145	[38]	Diamant	3.512	[27]	Y_2O_3	6.04	[86]
m-$MgB_{12}C_2$	2.638	[65]	Si_2N_4	3.202	[36]						

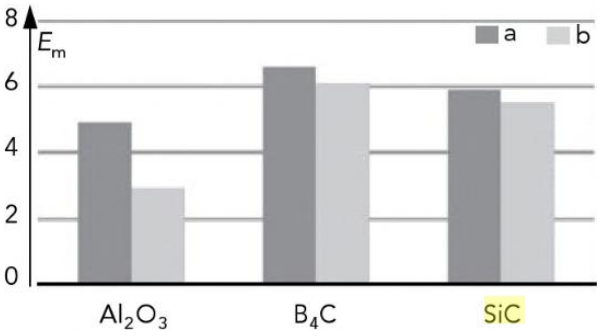


FIGURE 1.4 – Efficacité balistique des céramiques. a) Vis-à-vis d'un projectile 7,62 à noyau en acier dur. b) Vis-à-vis d'un projectile 7,62 à noyau en carbure de tungstène. Origine : Réf. [21]

Stabilité et coût de fabrication

Un matériau pour le blindage doit être le plus stable possible et ne pas réagir sous pression ou température. La plupart des composés précédemment énumérés dans les tableaux Tab. 1.1, Tab. 1.2, Tab. 1.3 et Tab. 1.4 sont stables sous pression hydrostatique. Le problème est généralement leur baisse de tenue mécanique lorsque la température augmente. Le matériau doit rester à l'état solide sur la plus large gamme possible de température et ne pas subir de transition de phase ou réagir avec son environnement, généralement de l'eau (H_2O) et de l'air (0_2, CO_2, N_2).

Le matériau doit aussi être le plus simple à fabriquer afin de permettre une production industrielle.

Les deux composés du tableau 1.4 remplissant ces propriétés sont le carbure de bore B_4C et le carbure de Silicium SiC [14]. Le SiC étant 28% plus dense que le B_4C, c'est le B_4C qui parait être le mieux adapté pour les blindages légers.

La température de fusion du B_4C est de 2500 °C [97] et sa dureté dépasse celle du diamant au-dessus de 1200 °C [98, 99]. Il ne s'oxyde pas à température ambiante et seulement très faiblement sous température supérieure à 500 °C, car la couche de B_2O_3 créée en surface protège le matériau d'une oxydation en profondeur [15]. Il existe de nombreux moyens simples de le synthétiser.

Dans la suite de ce manuscrit, je me suis focalisé sur cette céramique uniquement.

14. Pour connaître, le moyen de synthèse de l'ensemble des matériaux présentés, les références ont été fournies dans chacun des tableaux.

15. Tout comme pour l'aluminium ou une couche d'alumine Al_2O_3 protège l'oxydation en profondeur.

1.2 Les problèmes de perte de tenue mécanique

Malgré ses excellentes propriétés, lorsque le carbure de bore est impacté au-delà de sa limite d'Hugoniot (HEL) d'environ 17-20 GPa, il perd graduellement sa tenue mécanique jusqu'à 40 GPa, limite au-delà de laquelle le matériau n'a plus de tenue mécanique [95] (voir Fig. 1.5). Lorsque la courbe d'Hugoniot d'un matériau passe sous son équation d'état hydrostatique, on dit qu'il y a perte de tenue mécanique.

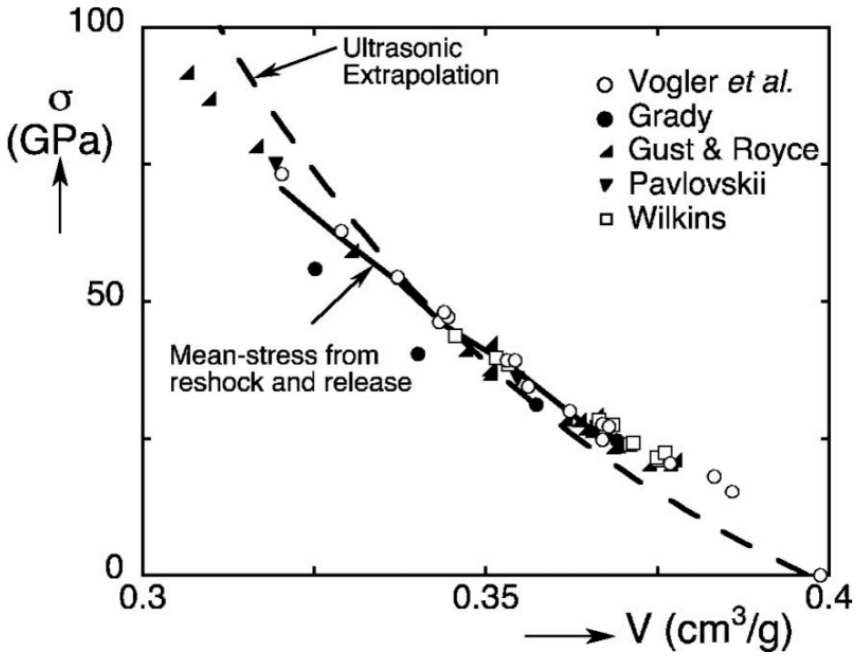


FIGURE 1.5 – Variation de la contrainte en fonction du volume du carbure de bore B_4C. Points et traits pleins : courbes d'Hugoniot obtenues par différentes expériences de chocs. Traits pointillés : courbe obtenue par extrapolation de l'équation d'état. Le croisement des courbes a lieu à environ 40 GPa.

Le but de cette section est d'expliquer cette perte de tenue mécanique afin de pouvoir y remédier.

Pour atteindre la limite d'Hugoniot, la vitesse du choc balistique doit être très élevée. Or la vitesse du choc détermine le régime de propagation des fissures. En effet, lorsque le choc est de faible vitesse, la fissure se propage au niveau des joints de grains. On parle alors de propagation inter-granulaire [100]. Par contre, lorsque la vitesse du choc atteint une valeur critique, alors la propagation de la fissure se fait à travers les grains. On parle alors de régime intra-granulaire [76]. Dans le cas d'un choc au-delà de la limite d'Hugoniot, la propagation de fissure se fait essentiellement dans le régime intra-granulaire. Afin de comprendre le phénomène de perte de tenue mécanique, il faut donc s'intéresser à la structure du carbure de bore au sein du grain, c'est à dire à sa configuration atomique.

La structure cristalline du carbure de bore B_4C est un assemblage composé d'icosaèdres et de chaînes triatomiques (Fig. 1.6). Les icosaèdres sont formés de douze atomes : onze atomes de bore et un atome de carbone positionné en site polaire p. Ils sont notés $(B_{11}C^p)$.

Les chaînes sont formées de trois atomes : deux atomes de carbone et un atome de bore au centre de la chaîne. Elles sont notées C-B-C. Les icosaèdres sont reliés entre eux directement avec des liaisons covalentes (b_2) par les six atomes en site polaire p [101] et indirectement au moyen des chaînes par les six atomes en site équatorial e. Le B_4C est donc noté $(B_{11}C^p)$C-B-C et sa maille élémentaire est discutée au chapitre suivant.

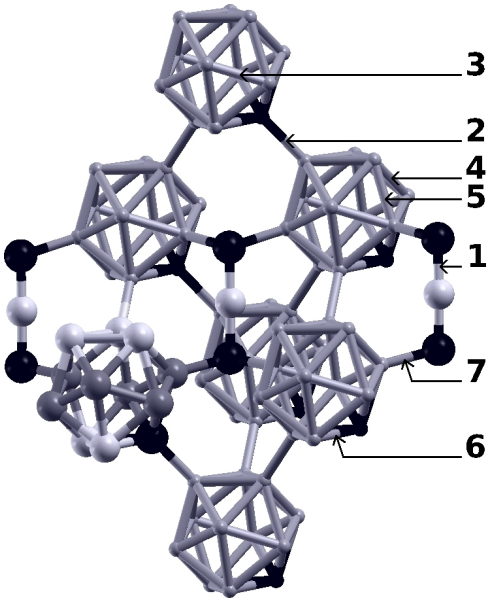


FIGURE 1.6 – Structure atomique du carbure de bore B_4C. indexation des liaisons de b_1 à b_7 telles que nommées dans la Réf. [4]. La maille élémentaire est $(B_{11}C^p)$C-B-C. Boule noire : atomes de carbone. Un atome de carbone C est localisé sur un des six sites polaires p de chaque icosaèdre, et deux atomes de carbone sont aux extrémités des chaînes. Boule grise : atome de bore localisé sur un site équatorial. Boule blanche : atome de bore localisé sur un site polaire ou au centre des chaînes.

Connaissant la structure atomique du carbure de bore, il est possible de comprendre le phénomène de perte de tenue mécanique lors d'un impact dépassant la limite d'Hugoniot. Dans cette section les trois principales hypothèses permettant d'expliquer ce phénomène sont présentées.

1.2.1 Hypothèse de l'amorphisation

Certains auteurs pensent que la perte de tenue mécanique du carbure de bore est due à une amorphisation lors de l'impact. En effet, de l'amorphisation a été obtenue dans le carbure de bore B_4C lors d'une nanoindentation [103, 104], lors d'un impact balistique [88, 105], lors d'une d'une indentation faisant une rayure sur le carbure de bore [106], et lors d'une dépressurisation [107, 108] faisant suite à une pressurisation non hydrostatique supérieure à 25 GPa. Les images au HREM (High Resolution Electronic Microscope), SEM (Scanning Electronic Microscope) et TEM (Transmission Electronic Microscope) prouvent qu'il y a une perte d'ordre local selon certaines directions privilégiées, essentiellement aux joints de grains et le long des micro-fissures. On peut aussi voir cette perte d'ordre local par une modification du spectre de diffusion Raman aux alentours du point de contact d'une nanoindentation [104, 102, 109]. [16] Les spectres Raman obtenus après indentation (représenté Fig. 1.7) ont toujours le même profil que celui du carbure de bore amorphe [111] avec un gros pic à 1326 cm^{-1} et un moins intense à 1526 cm^{-1}.

16. Cette amorphisation post-indentation a aussi été observée dans B_6O [110].

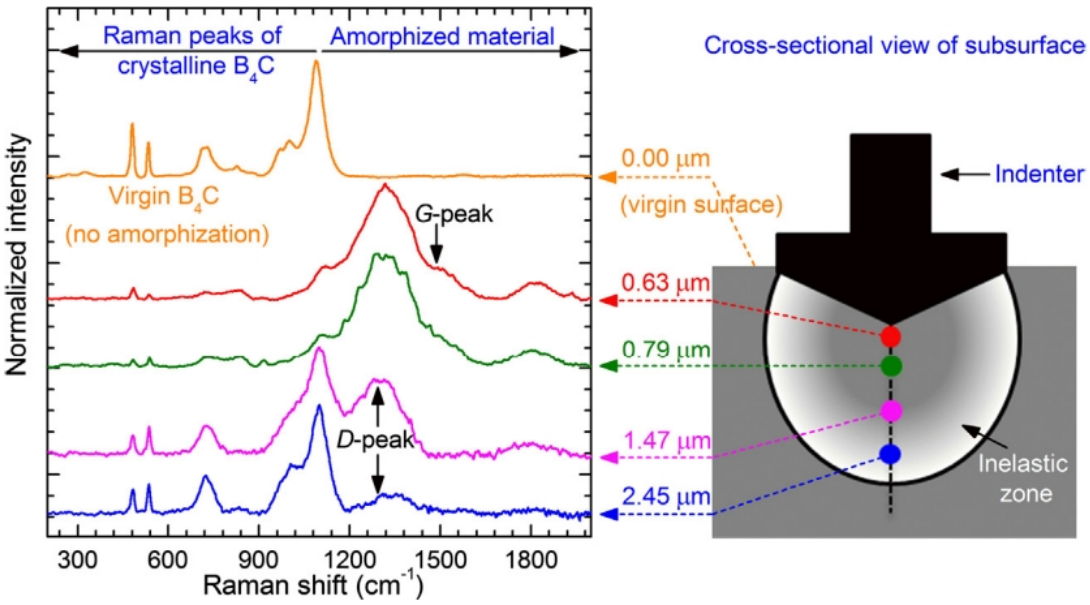


FIGURE 1.7 – Variation du spectre Raman du carbure de bore en fonction de la profondeur après indentation selon Réf. [102]. La largeur de la zone élastique est de 21,4 μm.

Il est suggéré que ces pics correspondent aux pics D et G du graphite (1350 et 1580 cm^{-1}) et que le fort décalage en fréquence et en intensité observé dans le carbure de bore amorphe soit dû aux défauts de structure du graphite, comme le dopage par du bore ou le non-respect des cycles benzéniques (plus de six atomes). Cependant, il n'est pas possible en l'état actuel de dire si ces deux pics ne sont pas uniquement du carbure de bore amorphe [17]. Il est important de voir que les pics caractéristiques du carbure de bore correspondant à la rotation de chaîne et à la libration de l'icosaèdre sont toujours présents à 481 et 534 cm^{-1} [18]. Cela indique que du carbure de bore est toujours présent dans sa forme cristalline parfaite mais caché par la forte intensité des pics du graphite. La question issue de ces spectres est de savoir d'où provient ce graphite. Est-il formé lors de l'indentation ? Etait-il déjà présent mais caché par la cristallisation parfaite (donc d'intensité très forte) de B_4C ? L'apparition de zones amorphes a aussi été obtenue par calcul *ab initio* en générant des zones de graphite [113, 114].

Il y a toutefois une différence forte entre une indentation et un impact au-delà de la limite d'Hugoniot. Ce ne sont pas les mêmes processus qui sont activés. De plus, dans l'expérience observant de l'amorphisation après un impact balistique [105], la taille des zones amorphes n'est que de 1-3 nm, trop faible pour impacter la tenue mécanique. L'amorphisation n'est pas responsable de la perte de tenue mécanique du carbure de bore.

17. Le pic G apparaît très faible, d'où la question : Est-ce véritablement du graphite que l'on voit apparaître ? Cette question pourrait être résolue en faisant varier la puissance du laser par exemple [112]. On s'attend alors à une variation de la position du pic D.

18. Une description détaillée du spectre est faite en section 2.2.2.

1.2.2 Hypothèse de la transition de phase

Il a été montré par les calculs [115] et par l'expérience [108] qu'une compression hydrostatique du carbure de bore ne permet pas de voir une transition de phase.

Cependant, les calculs [107, 115] montrent que sous une pression non hydrostatique dans l'axe de la chaîne C-B-C, le carbure de bore subit une transition de phase de premier ordre vers 168 GPa, qui peut être responsable de la perte de tenue mécanique du carbure de bore. Lors de cette transition, la chaîne se tord progressivement jusqu'à ce que les deux atomes de carbone réalisent une liaison chimique. Cette hypothèse a été contestée [116] car la barrière énergétique nécessaire à plier la chaîne est trop élevée. De plus, la pression à laquelle elle se produit est largement supérieure à la valeur de la HEL (17-20 GPa).

D'autres calculs montrent que la présence de la maille (B_{12})C-C-C comme désordre de substitution dans $(B_{11}C^{p})$C-B-C peut porter préjudice à sa tenue mécanique. En effet, la valeur de sa constante élastique C_{14} devient négative à 44-46 GPa [117], ce qui est la signature d'une instabilité mécanique pouvant faire une transition de phase. De plus, dans les calculs, la phase (B_{12})C-C-C se décompose en bore α et graphite au-delà de 6 GPa [118]. Cependant les chaînes C-C-C n'ont jamais été observées expérimentalement (voir chapitre suivant).

Des modifications dans les vitesses du son dans B_4C avant et après impact [119, 95, 78] tendent à faire penser à une modification de la structure du matériau. Cependant, l'analyse précise des courbes d'Hugoniot et de second choc [88, 95] prouve qu'il n'y a aucune évidence d'une transition de phase aux alentours de la limite d'Hugoniot. Une légère réduction de volume non destructrice est toutefois repérée aux alentours de 40 GPa. L'hypothèse d'une transition de phase lors du choc n'est donc pas vérifiée.

Aucune de ces expériences ne démontre l'existence d'une nouvelle phase de carbure de bore obtenue après impact.

1.2.3 Hypothèse du rôle des lacunes

Le rôle des lacunes dans la perte de tenue mécanique du carbure de bore lorsque celui-ci est impacté au-delà de sa limite d'Hugoniot a été étudié par Raucoules *et al.* [6]. Ils calculent l'énergie de formation des lacunes dans le carbure de bore et en déduisent que c'est le bore au centre des chaînes C-B-C qui est le plus sujet à être un site de lacune. Ceci est cohérent avec la connaissance du fait que l'atome en centre de chaîne est faiblement lié aux extrémités de la chaîne [98].

Lorsque cet atome de bore est absent, il y a une lacune C□C dans les chaînes (□ représente la lacune) qui est une absence de densité électronique (montrée par une flèche rouge sur la figure de gauche Fig. 1.8). Les deux atomes de carbone sont distants de 2,65 Å et ne forment pas de liaison électronique. Les calculs ont montré que cette lacune est instable sous pression, car sous pression les deux atomes de carbone de la chaîne se rapprochent et reforment une liaison électronique C-C dans la chaîne (montrée par une flèche rouge sur la figure de droite Fig. 1.8). Les deux atomes de carbone sont alors distants de 1,65 Å. Le volume de la lacune sans liaison électronique (C□C) est plus important de 4 $Å^3$/défaut que celui de la lacune pour laquelle la liaison électronique C-C est formée. La réduction de volume sous pression est discontinue et a lieu à environ

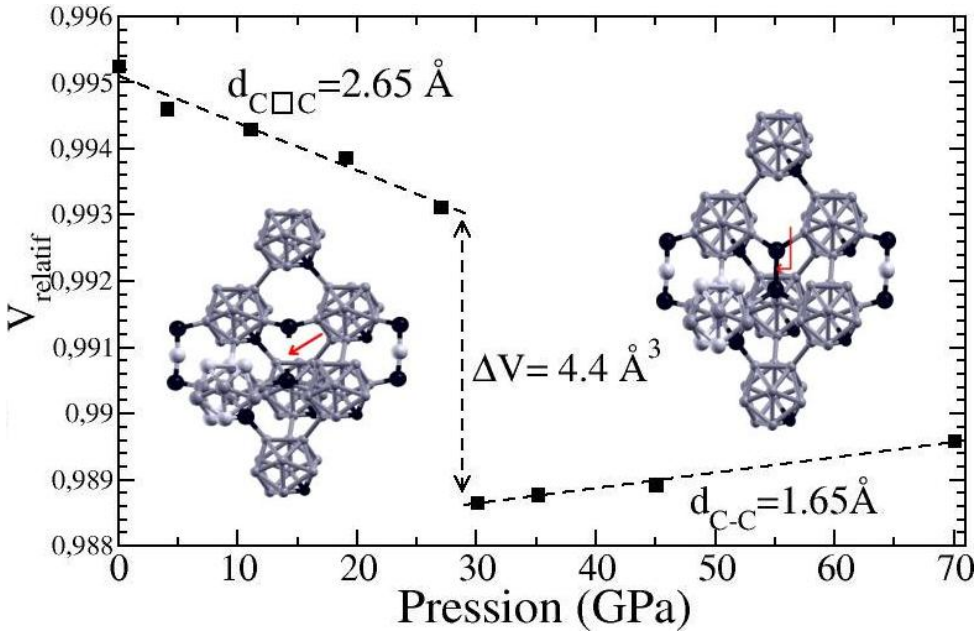


FIGURE 1.8 – DFT-LDA. Graphique représentant la réduction discontinue du volume relatif d'une lacune en centre de chaîne en fonction de la pression [6].

28 GPa (Fig 1.8). Cette pression peut être atteinte lors de l'impact balistique. C'est cette réduction discontinue de volume qui fait perdre sa tenue mécanique au carbure de bore B_4C.

Raucoules *et al.* calculent la concentration [120] de défauts ponctuels de type lacune sur ce site et s'aperçoivent que la concentration naturelle en lacunes (10^{14} lacunes/cm^3 à 1000 K) est bien plus grande que celle du silicium (5×10^{10} lacunes/cm^3 à 1000 K). Malgré cela, cette concentration est trop faible pour altérer les propriétés mécaniques de cette céramique. Cela est cohérent avec le fait que le carbure de bore conserve sa grande dureté même sous haute température [121]. Cependant, certains phénomènes peuvent augmenter drastiquement la concentration en lacunes. En effet, lorsque la céramique est choquée au-delà de sa limite d'Hugoniot, les dislocations et les macles apparaissent en grand nombre et leur déplacement est rapide. Lorsque les dislocations sont coudées [19], leur mouvement n'est possible que par la création de lacunes [122] (observation confirmée par dynamique moléculaire [123, 47]) et les lacunes formées se regroupent dans les mêmes parties du grain [124]. De plus, les lacunes peuvent être plus faciles à faire sous pression [125] et se former même sans la présence de dislocations [126, 127].

L'hypothèse de Raucoules est qu'au-delà de la limite d'Hugoniot, il est donc possible de voir apparaître les lacunes en suffisamment grand nombre [20] pour détériorer la tenue mécanique de B_4C. Il est aussi connu que les lacunes dans le carbure de bore diminuent

19. Une dislocation coudée est formée par l'intersection de deux dislocations.

20. Lorsque le silicium est choqué par exemple, sa concentration en lacunes augmente de 5 ordres de grandeur [128]. Par extrapolation, on peut s'attendre à une augmentation du même ordre de grandeur dans le carbure de bore.

sa dureté [129].

D'un point de vue expérimental, lorsque des lacunes de chaînes sont présentes sans pression, ni les chaînes C-C, ni B-B, ni C-B n'ont été repérées. Par contre, la lacune la plus observée est bien celle du centre des chaînes C□C [130].

1.3 Méthodes de renforcement

Les différentes caractéristiques nécessaires au blindage sont maintenant connues et préconisent l'utilisation du carbure de bore comme céramique cassant la balle. Sa limite d'Hugoniot est d'environ 17-20 GPa et les mécanismes entraînant sa perte de tenue mécanique lors d'un impact dépassant cette limite sont aussi connus. De nombreuses études ont alors été menées afin d'augmenter l'efficacité balistique de cette céramique. Cependant, seule la dernière étude [116] a cherché à pallier cette perte de tenue mécanique en proposant de modifier la structure atomique.

Le carbure de bore est généralement fabriqué par frittage classique, éventuellement sous pression. Toutefois, l'intérêt que peuvent apporter les micro-structures fines amène aujourd'hui à s'intéresser à la technologie du frittage éclair (SPS) et à la possibilité de former directement des assemblages matériau dur / matériau ductile sous la forme de matériaux à gradient de fonction (MGF) [131].

Dans cette section, je présente les différents procédés connus permettant d'améliorer les propriétés mécaniques de ce matériau. L'influence de la stœchiométrie en carbone est étudiée dans le premier paragraphe. Des exemples de dopants ou d'alliages composites sont donnés dans le second paragraphe. Le rôle de la taille des grains et de la porosité est rappelé dans le troisième paragraphe. Enfin, une méthode permettant d'éviter la formation de lacunes sous choc est proposée dans le dernier paragraphe.

1.3.1 Variation de la stœchiométrie en carbone

Le carbure de bore avec icosaèdres et chaînes peut accommoder une large gamme de stœchiométrie en carbone (8,8-20%) tout en conservant sa structure. Mais toutes les stœchiométries ne sont pas aussi performantes pour le blindage. La variation de la dureté de Vickers en fonction de la concentration en carbone (Fig. 1.9) a déjà été étudiée [132, 99]. La dureté du carbure de bore augmente avec la concentration en carbone. Le maximum est atteint pour la concentration de 20% de carbone (Fig. 1.9). Au-delà de 20%, il y a deux phases distinctes, du carbure de bore et du graphite aux joints de grains. Ce graphite diminuant la dureté de la structure. La variation de la dureté est de 30% entre le carbure de bore à 10,6 et à 20% de carbone [132] et sa dureté ne pas décroît pas avec la température.

La variation des propriétés élastiques des carbures de bore en fonction de la concentration en carbone (Fig. 1.10) a été aussi été étudiée expérimentalement [32] (Fig. 1.10) et par calculs *ab initio* [133]. La valeur des modules de Young, de cisaillement et de compressibilité augmente avec la teneur en carbone. Le maximum est aussi atteint pour la concentration de 20% de carbone. A la stœchiométrie de 20% en carbone, la maille élémentaire du carbure de bore est essentiellement $(B_{11}C^{p})$C-B-C. Cela confirme que la

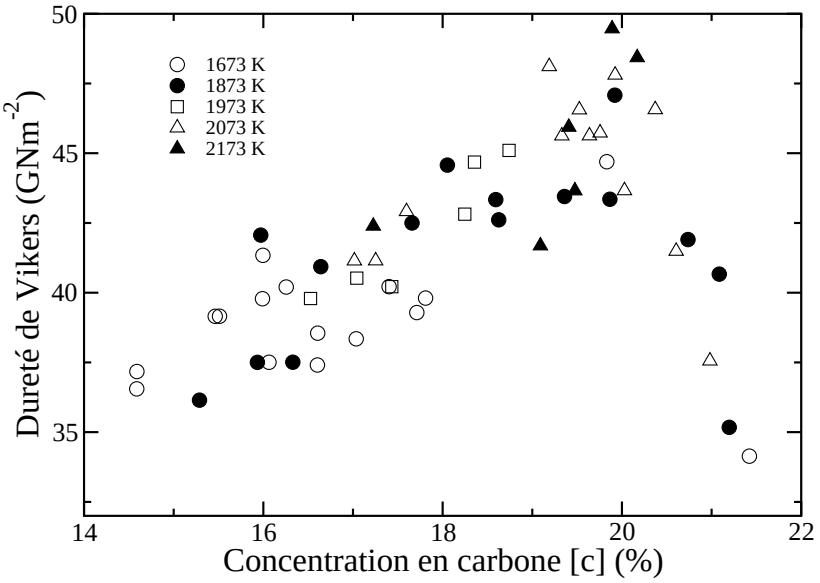


FIGURE 1.9 – Évolution de la dureté de Vickers en fonction de la concentration en carbone (Réf. [99]). Le même type de courbe est obtenu pour la résistance à la flexion.

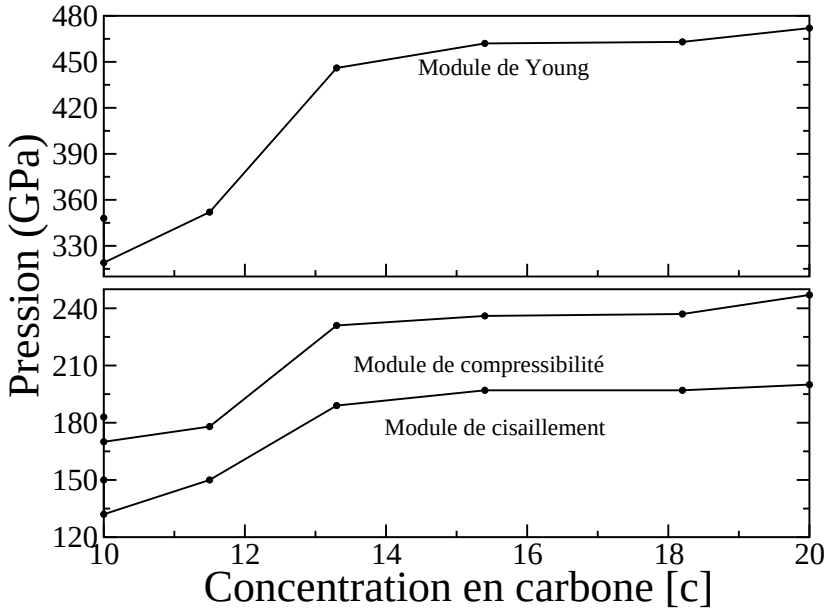


FIGURE 1.10 – Évolution du module de Young, du module de cisaillement et du module de compressibilité en fonction de la concentration en carbone (Réf. [32])

substitution d'un carbone en site polaire renforce les liaisons inter-icosaèdres [134]. La stœchiométrie de 20% en atomes de carbone (B_4C) est donc celle qui est recherchée lors des synthèses de carbure de bore pour le blindage.

Lors des synthèses, il est particulièrement difficile d'obtenir exactement cette stœchiométrie, car du graphite ou du bore n'ayant pas réagi restent souvent aux joints de grains. Afin d'éviter ces résidus, un traitement thermique est souvent nécessaire. Une température entre 1000 et 1500°C appliquée durant une heure permet d'augmenter la concentration en carbone afin d'atteindre la concentration B_4C. Ceci s'explique essentiellement par l'évaporation du bore en surface qui entraîne la diffusion des atomes de bore du volume vers

la surface [135, 136]. Si le traitement thermique se fait sous vide à 1600°C durant deux heures, alors on retire aussi le carbone libre (graphite aux joints de grains) [137], probablement par réaction de celui-ci avec le bore libre ayant migré en surface des grains.

1.3.2 Alliages et dopants

Les alliages dans lesquels intervient le carbure de bore sont multiples. Généralement, des grains de carbure de bore sont dilués dans une matrice facilement modelable et ductile comme de l'aluminium [138] ou du magnésium [139] par exemple. Le but de ce type d'alliage est multiple. Comme énoncé dans l'introduction, il permet de cumuler dans un seul matériau l'étape de la destruction du projectile (balle) et l'étape d'absorption de l'onde de choc. Ce type d'alliage permet également de pouvoir fabriquer des pièces de formes plus complexes car il n'est pas cassant et donc plus facilement modelable.

Parfois le contraire est réalisé, c'est à dire que le B_4C est pris comme matrice principale dans laquelle est incorporé un matériau plus ductile comme 20% d'aluminium [140, 141, 138], le but étant aussi de rendre moins fragile le carbure de bore (augmenter sa limite d'élasticité) et d'éviter la propagation des fissures. Les mêmes résultats sont obtenus avec l'ajout de 20 à 30% de silicium en cours de synthèse [142]. Cela forme du SiC aux joints de grains par réaction du silicium avec le graphite en excès. Ce SiC permet de protéger le carbure de bore sous température. En effet, le B_4C s'oxyde (peu) à partir de 500°C [24] et le SiC résiste encore mieux à l'oxydation et aux chocs thermiques [143]. Le dopant utilisé doit donc pouvoir réagir avec le graphite ou le bore libre afin d'éviter leur excès aux joints de grains et ainsi densifier sa structure. De la même manière, d'autres dopants comme le titane ou le tungstène sont aussi utilisés [21] formant du WC et du TiC aux joints de grains.

Les résultats de ces alliages céramique/ matériau ductile est que, d'une manière générale, les constantes élastiques diminuent peu, la propagation de fissures est plus difficile, et la résistance à la flexion est améliorée.

1.3.3 Jeux sur les grains

Densification

Afin d'augmenter la dureté du carbure de bore (et des matériaux en général), il faut avoir la plus faible porosité possible. Pour obtenir du B_4C dense, on peut par exemple démarrer d'une taille de grains (de carbone et bore) très fine et réaliser la réaction chimique de synthèse sous pression [132]. Une haute température peut aussi permettre de diminuer l'espace inter-granulaire. Pour le carbure de bore, cette densification par recuit n'est observable qu'à 1500° C et signification qu'au-delà de 1800° C [144]. Elle se fait par frittage soudant les grains entre eux en formant des macles. Pour le réaliser, il est commun d'utiliser un pressage à chaud avec quelques additifs [145] ou plus simplement un frittage sans pression favorisé par un léger excès de graphite [137, 146, 147]. Des études récentes proposent aussi la méthode du frittage éclair (« spark plasma ») permettant de ne pas supprimer trop les joints de grains [148, 149]. Afin d'éviter que des gaz ne restent

enfermés dans la structure et ne génèrent des bulles donc de la porosité, une idées est de mettre l'enceinte de pressage à chaud sous vide [150].

Le recuit a aussi pour but de détruire les dislocations dans les grains. Il permet aux dislocations coudées et épinglées de pouvoir bouger à nouveau et de migrer aux joints de grains Le matériau devient alors plus élastique et sa limite d'élasticité diminue. C'est le phénomène inverse de l'écrouissage pour lequel les dislocations sont créées en suffisamment grand nombre pour bloquer leurs glissements respectifs.

Nanostructuration

Toujours dans le but d'augmenter la dureté du carbure de bore, on peut jouer sur la taille finale des grains. Il est connu (effet Hall-Petch [151, 152]) que plus la taille d des grains est petite, plus la dureté, la limite d'élasticité et la contrainte maximale sont élevées (variation en racine carrée) [153]. La loi Hall-Petch est représentée Fig. 1.11. La limite

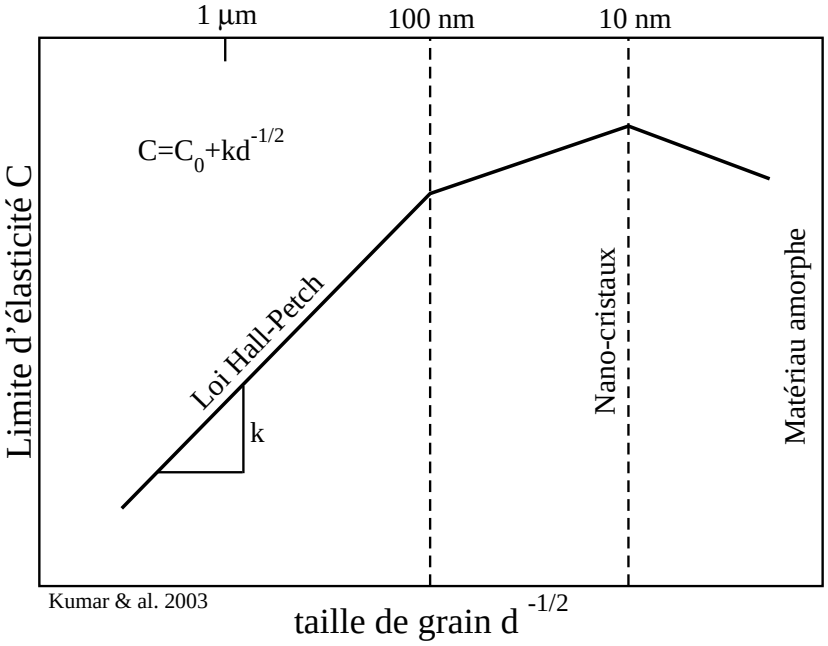


FIGURE 1.11 – Variation de la limite d'élasticité en fonction de la taille du grain d'après Réf. [153].

d'élasticité est placée en abscisse mais le même type de comportement est observable pour la dureté et pour la contrainte maximale. Comme expliqué précédemment, même si ces propriétés ne peuvent pas être reliées entre elles, elles ont en commun d'être dues au glissement des dislocations et à leur accumulation aux joints de grains qui bloquent leur mouvement [21]. Lors des synthèses, le but est donc d'obtenir des tailles de grains les plus petites possibles, de l'ordre d'une dizaine de nanomètres, afin de bloquer le mouvement des dislocations. Au-delà de cette limite, la loi de Hall-Petch ne peut plus s'appliquer. En effet, si la taille des grains est encore réduite, alors le matériau devient amorphe, ce qui lui fait perdre ses excellentes propriétés liées à sa structure cristalline.

21. Ce phénomène dépend nombreux autres paramètres rarement mesurés tels que l'état de surface des grains ou encore la concentration en imperfections.

Afin d'obtenir des nanoparticules de carbure de bore, il ne suffit pas de démarrer de grains microscopiques [132, 146]. Par contre, l'utilisation de matériaux initiaux amorphes (bore amorphe et carbone amorphe, 1550° C pendant 4h) permet d'obtenir des particules de 50 à 350 nm [154]. La réaction de nanotubes de carbone avec du MgB_2 permet d'obtenir des tailles de grains de moins de 100 nm [155]. Une trop haute température de réaction, même si favorisant la densification, sera un frein à la nanostructuration car les grains se soudent entre eux. Par exemple, si la réaction B+C→B_4C se fait à 2100 ° C, on obtient de gros cristaux ordonnés, mais des nanocristaux désordonnés si elle se fait à 1000° C [144].

Toute la difficulté est de trouver la température et le temps de réaction permettant d'obtenir une bonne densification tout en conservant une faible taille de grain. Cette difficulté est surmontée par l'utilisation du frittage éclair (technique encore peu répandue).

1.3.4 Prévention de la formation de lacunes

Sachant que dans le phénomène responsable de la perte de tenue mécanique du carbure de bore, les lacunes dans les chaînes jouent un rôle prépondérant, nous allons voir comment éviter leur formation.

Dans cette section, le premier paragraphe sera dédié à la description des chaînes avec lacunes, puis la méthode proposée dans la littérature permettant de pallier la formation de lacunes sera expliquée dans le second paragraphe.

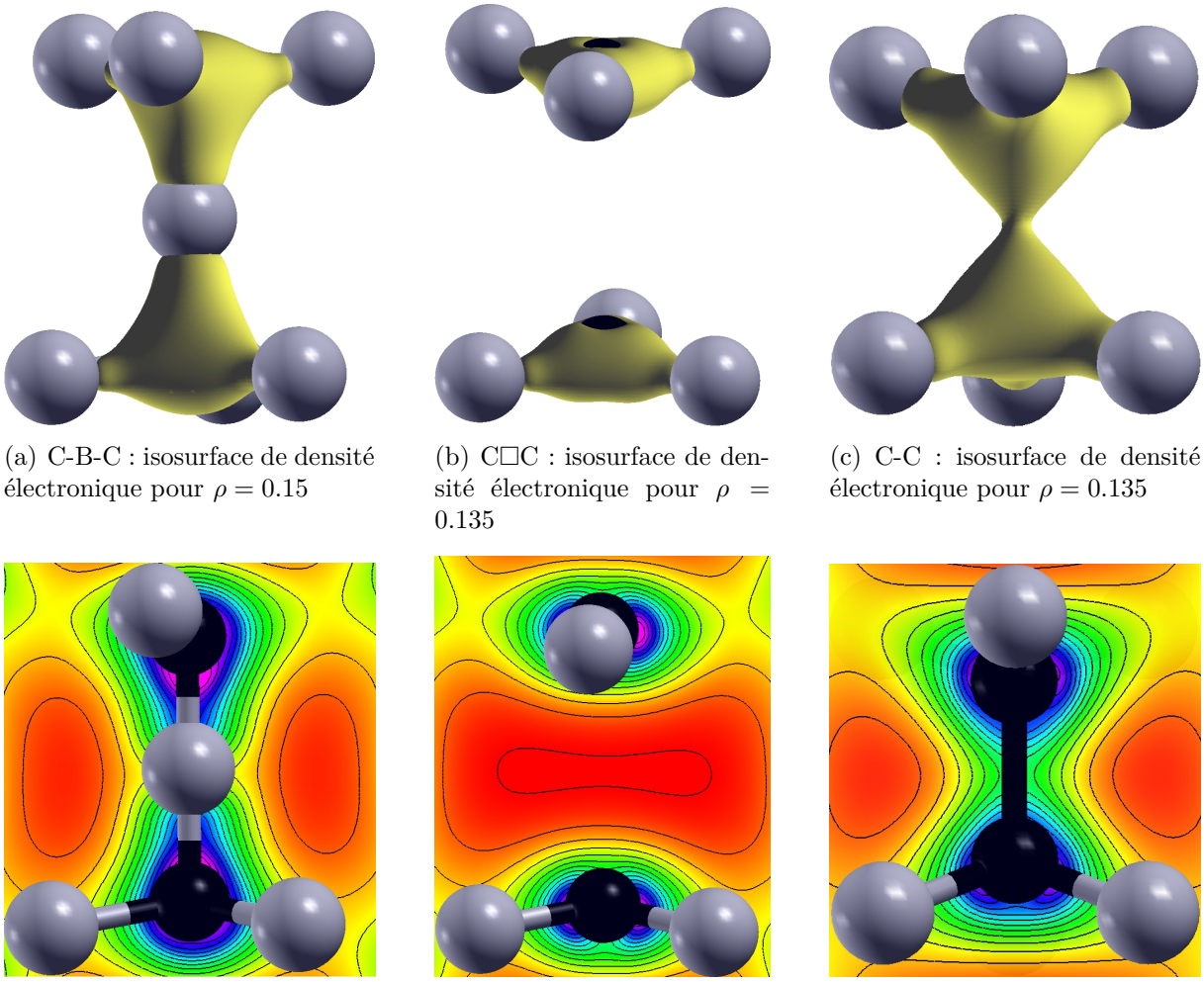
Caractéristiques des lacunes de chaîne

Lorsque le bore du centre des chaînes triatomiques C-B-C est absent, il y a une lacune formant l'arrangement C□C (où □ représente la lacune). Il n'y a pas de densité électronique entre les deux atomes de carbone (Fig. 1.12(b)). Lorsque la pression est ajoutée, la liaison électronique se forme entre ces deux atomes carbone et il y a une chaîne C-C qui est diatomique (Fig. 1.12(c))

On voit Fig. 1.12 que selon que la chaîne soit formée ou non, la géométrie de l'environnement des atomes carbone est différente. En effet, regardons la configuration des atomes entourant un atome de carbone de la chaîne, c'est à dire les trois atomes de bore en site équatorial et l'autre atome de carbone de la chaîne. On s'aperçoit que leur agencement semble former un plan comme dans le graphite si la chaîne n'est pas formée (Fig. 1.12(b)), alors qu'il semble former un tétraèdre comme dans le diamant si la chaîne est formée (Fig. 1.12(c)).

Pour s'en assurer, les angles et les distances des liaisons de la chaîne C-C et de l'arrangement C□C sont fournis Tab. 1.5 et comparés à ceux du diamant et du graphite. Dans ce tableau, la chaîne est étudiée en tant que défaut dans le carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C. Elle est aussi étudiée en tant que maille simple dans les matériaux avec uniquement des chaînes C-C et des arrangements C□C, pour les trois types d'icosaèdres observés expérimentalement : (B_{12}), ($B_{11}C$) et ($B_{10}C_2$) qui seront les matériaux étudiés dans cette thèse[22]. On s'aperçoit que :

22. Le matériau ($B_{10}C_2$)C□C n'existe pas à pression ambiante



(a) C-B-C : isosurface de densité électronique pour $\rho = 0.15$

(b) C□C : isosurface de densité électronique pour $\rho = 0.135$

(c) C-C : isosurface de densité électronique pour $\rho = 0.135$

(d) C-B-C : isocourbes de densité électronique

(e) C□C : isocourbes de densité électronique

(f) C-C : isocourbes de densité électronique

Echelle

FIGURE 1.12 – Densité électronique des chaines C-B-C, des chaînes C-C et des arrangements C□C. Boules noires : atomes de carbone. Boules grises : atomes de bore localisés sur un site équatorial. Dans cet exemple, les chaînes et arrangements proviennent des mailles rhomboédriques (B_{12})C-B-C, (B_{12})C-C et (B_{12})C□C.

— Dans le cas des liaisons C-C, les angles B-C-B et B-C-C entre les atomes (Tab. 1.5) sont tous proches de 109,5°. Cela prouve que les deux extrémités de la chaîne forment chacune presque un tétraèdre, comme dans le diamant. Ces deux quasi-tétraèdres sont reliés par leur sommet.

— Dans le cas des arrangements C□C, les angles B-C-C entre les atomes (Tab. 1.5) sont proches de 120°, et l'angle B-C-C proche de 90°. Cela prouve que les deux extrémités de l'arrangement forment chacune presque un triangle équilatéral dont

Tétraèdre	Angles				Distances			
Diamant	109,5	109,5	109,5	109,5	1,54	1,54	1,54	1,54
		B-C-B		C-C-B		C-B		C-C
Défaut C-C	107,7	107,7	108,6	110,9	1,62	1,62	1,61	1,80
(B_{12})C-C	107,9	107,9	107,9	111,0	1,59	1,59	1,59	1,70
($B_{11}C^p$)C-C	106,1	106,1	107,3	112,2	1,60	1,60	1,59	1,73
($B_{10}C_2$)C-C	108,0	108,1	105,3	110,6	1,60	1,61	1,62	1,81
Plan	Angles				Distances			
Graphite	120,0	120,0	120,0	90,0	1,42	1,42	1,42	3,35
		B-C-B		C-C-B		C-B		C-C
Défaut C□C	117,5	118,5	118,2	96,5	1,55	1,55	1,55	2,83
(B_{12})C□C	119,4	119,4	119,4	94,6	1,53	1,53	1,53	3,15
($B_{11}C^p$)C□C	118,1	118,1	120,0	96,9	1,53	1,53	1,54	2,84
($B_{11}C^p$)C-B-C	118,3	118,3	117,4	95,2	1,60	1,60	1,57	2,82

TABLE 1.5 – DFT-LDA. Caractéristiques géométriques de la structure atomique des chaînes C-C et des arrangements C□C. Ces liaisons sont étudiées en tant que défaut dans une matrice de B_4C et dans des mailles avec différents icosaèdres formant des matériaux qui seront étudiés dans les chapitres suivants. Les angles et distances du diamant (tétraèdre parfait) et du graphite (plan parfait) sont aussi ajoutés.

le carbone est au centre (pyramide plate) comme dans le graphite. Tout comme deux feuillets de graphite, ces deux parties quasi-coplanaires sont parallèles et éloignées l'une de l'autre de sorte qu'il n'y ait pas de densité électronique entre elles (Fig. 1.12).

— Dans le cas des chaînes C-B-C, tout comme pour les arrangements C□C, l'agencement de l'environnement des extrémités des chaînes est aussi quasi-coplanaire.

Plus l'icosaèdre est substitué [23], plus le système s'éloigne d'une symétrie parfaite. Les positions atomiques ne forment alors plus un tétraèdre totalement régulier et une pyramide totalement plate. Cette variation de symétrie est importante (<3%) mais suffisamment faible pour que les structures ressemblent toujours à un tétraèdre et à une pyramide plate. Les distances calculées dans le carbure de bore sont plus importantes que celles calculées dans le diamant et le graphite (Tab.1.5) car le rayon de valence du bore (0,84 Å) est un peu plus grand que celui du carbone (sp^3 :0,76 Å, sp^2 :0,73 Å et sp : 0,69 Å) [156].

Comme la géométrie des atomes de carbone sur les chaînes C-C ou les arrangements C□C ressemble respectivement à celles du diamant et du graphite, il est donc possible que l'hybridation de leurs orbitales ressemblent aussi à celles du diamant (sp^3) et du graphite (sp^2). Pour le savoir, j'ai d'abord formé une somme partielle d'ondes de Bloch en Γ (décrite ci-dessous). Je me suis alors intéressé à la projection [24] de cette somme partielle sur les orbitales (s, p_x, p_y et p_z) [25] de l'atome de carbone dans la chaîne. Si le quadruplet

23. La substitution est l'échange d'un atome de bore dans l'icosaèdre par un atome de carbone.
24. Celle-ci a été faite avec le logiciel *QUANTUM ESPRESSO* et XCrySDen.
25. L'harmonique sphérique p_z est orientée selon l'axe trigonal (axe de la chaîne), et les harmoniques

des coefficients de projection est égal à (1111), alors la liaison est de type sp^3 comme celles du diamant. Si le quadruplet est égal à (1011), (1101) ou (1110), alors la liaison est de type sp^2 comme celles du graphite. Dans les carbures de bore, si le coeficient est de type $(x_1x_2x_3x_4)$ avec égalité des coefficients x_i à 10%, alors j'estime avoir une liaison sp^3. S'il y a égalité de trois des x_i (à 10%) et que le quatrième est nul, alors j'estime avoir une liaison sp^2.

La somme partielle des ondes de Bloch a été calculée de la manière suivante :

— Pour les matériaux à chaînes C-C : dans la somme partielle ont été incluses les ondes de Bloch pour lesquelles la probabilité de présence est située entre les deux atomes de carbone de la chaîne et selon les directions du tétraèdre. Ont été exclues les ondes de Bloch dont la probabilité de présence est sur l'icosaèdre.

— Pour les matériaux à arrangements C□C : dans la somme partielle ont été incluses les ondes de Bloch pour lesquelles la probabilité de présence est située entre l'atome de carbone des arrangements et les atomes de bore de l'équateur. Ont été exclues les ondes de Bloch dont la probabililté de présence est orthogonale au plan formé par ces trois liaisons, et celles dont la probabilité de présence est sur l'icosaèdre.

Les coefficients de projection sont donnés Tab. 1.6.

Il en résulte que, en plus de la géométrie des extrémités de chaînes C-C qui est tétraédrique, les liaisons autour de chaque atome de carbone forment hybridation sp^3 pour le défaut $(B_{11}C^p)$C-C et pour le matériau $(B_{10}C_2)$C-C. Cependant, pour (B_{12})C-C et $(B_{11}C^p)$C-C, le transfert de charge de la chaîne vers l'icosaèdre n'est pas réparti de la même manière sur les quatre orbitales et les critères énumérés ne permettent pas de conclure que l'hybridation est sp^3.

De même, en plus de la géométrie des extrémités des arrangements C□C qui est plane, les liaisons autour de chaque atome de carbone forment une hybridation sp^2 pour le matériau (B_{12})C□C. Cependant, pour le défaut $(B_{11}C^p)$C□C et le matériau $(B_{11}C^p)$C□C, le transfert de charge de la chaîne vers l'icosaèdre n'est pas réparti de la même manière sur les quatre orbitales et les critères énumérés ne permettent pas de conclure que l'hybridation est sp^2.

Le type d'hybridation varie donc selon le nombre d'atomes de carbone dans les icosaèdres et dans la chaîne. Les hybridations ne sont pas complètes ; le transfert de charge de la chaîne vers l'icosaèdre existe toujours et sera expliqué section 2.1.5.

Prévention de la formation de lacune

Solutions proposées

Il a été démontré que la lacune la plus stable est celle du centre des chaînes [6, 157], et que c'est précisément celle-ci qui est à l'origine de la perte de tenue mécanique. C'est donc celle-ci dont la formation doit être évitée lors d'un choc. Une solution a déjà été proposée afin de diminuer la concentration en lacunes, mais elle n'est valable que dans les films de B_4C [158] et n'empêche en rien la formation de lacunes lors d'un choc. Dans ce paragraphe, la solution proposée dans l'optique de prévenir la formation de lacunes est de former un matériau dans lequel la lacune est déjà présente et a déjà formé une

p_x et p_y selon le plan perpendiculaire. Le repère cartésien est le même pour tous les matériaux.

Structures à géométrie tétraédrique					
OA	Défaut C-C	(B_{12})C-C	$(B_{11}C^p)$C-C	$(B_{10}C_2)$C-C	Diamant
s	0,77±0,05	0,79±0,00	0,64±0,02	0,88±0,06	1±0,00
p_x	0,83±0,08	0,92±0,00	0,66±0,23	0,82±0,01	1±0,00
p_y	0,76±0,05	0,92±0,00	0,66±0,22	0,81±0,13	1±0,00
p_z	0,84±0,06	0,76±0,00	0,53±0,22	0,79±0,13	1±0,00
CL	$s^{0,8}p^{2,4}$	$s^{0,8}p^{2,6}$	$s^{0,6}p^{1,8}$	$s^{0,9}p^{2,42}$	s^1p^3
Hyb.	sp^3	TC	TC	sp^3	sp^3
Structures à géométrie plane					
OA	Défaut C□C	(B_{12})C□C	$(B_{11}C^p)$C□C		Graphite
s	0,70 ±0,11	0,81±0,00	0,57 ±0,05		1±0,00
p_x	0,84 ±0,07	0,82±0,00	0,82 ±0,00		1±0,00
p_y	0,76 ±0,21	0,82±0,00	0,81 ±0,07		1±0,00
p_z	0 ±0,00	0 ±0,00	0 ±0,00		0±0,00
CL	$s^{0,7}p^{1,6}$	$s^{0,8}p^{1,6}$	$s^{0,6}p^{1,6}$		s^1p^3
Hyb.	TC	sp^2	TC		sp^2

TABLE 1.6 – Coefficients de projection sur les orbitales atomiques (s, p_x, p_y et p_z) pour la somme partielle des fonctions de Bloch en Γ (voir texte). La charge de Löwdin (CL) de la somme partielle est indiquée, ainsi que le mécanisme dominant entre le transfert de charge (TC), ou l'hybridation sp^2 ou sp^3. Il est à noter que le transfert de charge de la chaîne vers l'icosaèdre est toujours présent. La barre d'erreur présentée est la différence obtenue entre deux projections dans des repères différents.

liaison [116]. On espère ainsi renforcer le carbure de bore en augmentant sa HEL. De plus, les matériaux avec icosaèdres et chaînes diatomiques comme le bore γ-B_{28} (∼(B_{12})B-B) [159] par exemple ou encore (B_{12})P-P ont aussi une très grande dureté (∼50 GPa [74] pour le γ-B_{28}). On peut donc supposer que la dureté du carbure de bore ne diminuerait donc pas alors si les chaînes sont C-C et non C-B-C. Il est important que la liaison entre les deux atomes de carbone soit réalisée, car la présence d'une lacune pourrait conduire à une réduction de volume sous pression comme expliqué dans la section précédente.

Vérification de l'énergie de formation

Afin de savoir si le carbure de bore à chaîne diatomiques $(B_{11}C^p)$C-C est susceptible d'exister, des investigations sur l'énergie de formation ont été réalisées [116]. D'après l'annexe A.4, pour qu'un matériau puisse exister, la première condition est que son énergie totale soit inférieure à celle de la somme de ses constituants (ici bore et carbone) pris séparément. Cette énergie doit aussi être inférieure à l'énergie des autres phases de carbure sinon la phase est métastable.

Pour cela, on regarde l'énergie de formation définie comme la différence entre l'énergie

du matériau et celle des atomes le constituant pris séparément dans leur état solide (et non à l'état gazeux qui fournit l'énergie de cohésion). Par exemple pour ($B_{11}C^p$)C-C, la maille élémentaire est constituée de onze atomes de bore et de trois atomes de carbone. Son énergie de formation E_f est donc calculée par la formule [116] :

$$E_{f(B_{11}C^p)C-C} = E_{(B_{11}C^p)C-C} - 11E_B - 3E_C \tag{1.1}$$

Si celle-ci est négative, c'est que la configuration ($B_{11}C^p$)C-C est énergétiquement plus favorable que celle où les onze atomes de bore et les trois atomes de carbone sont dans leur état solide. Les énergies du bore et du carbone ont été calculées à partir du bore α, de maille élémentaire B_{12}, et du diamant, de maille élémentaire C_2, par les formules :

$$E_B = \frac{E_{B_{12}}}{12} \quad \text{et} \quad E_C = \frac{E_{C_2}}{2} \tag{1.2}$$

L'énergie de formation des carbures de bore augmente avec la pression. Tant que celle-ci reste négative, le matériau est énergétiquement plus favorable que ses constituants en phases solides. Pour connaître son domaine d'existence en fonction de la pression, il faut appliquer les mêmes formules que Equ. 1.1 et Equ. 1.2 mais en remplaçant l'énergie E par l'enthalpie $H(P) = E(P) + PV(P)$, où P la pression d'étude, et V le volume de la maille élémentaire. Les résultats obtenus [116] sont donnés Fig. 1.13.

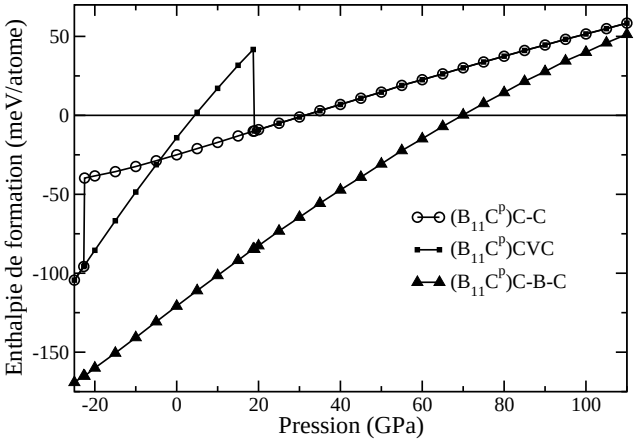


FIGURE 1.13 – DFT-LDA. Enthalpies de formation (meV/at.) des carbures de bore [116] ($B_{11}C^p$)C-B-C, ($B_{11}C^p$)C-C et ($B_{11}C^p$)C□C en fonction de la pression (GPa). Les enthalpies de formation deviennent positives à partir de 4, 30 et 70 GPa. La référence en énergie est le bore α et de diamant.

On voit que les enthalpies de formation H_f des phases ($B_{11}C^p$)C-B-C, ($B_{11}C^p$)C-C ainsi que ($B_{11}C^p$)C□C deviennent positives au-delà de 70, 30 et 4 GPa en DFT-LDA fixant ainsi les pressions maximales de synthèse. Toutefois, ce n'est pas parce que H_f devient positive au-delà de 30 GPa pour ($B_{11}C^p$)C-C que ce matériau va se décomposer en bore + carbone à partir de cette limite. Il faut en effet passer une barrière énergétique souvent très élevée pour passer d'une phase à une autre. Le B_4C par exemple, reste du B_4C même sous une pression hydrostatique supérieure à 70 GPa [160]. Inversement ce n'est pas parce que H_f est négative en dessous de 30 GPa que le mélange bore + carbone devient une phase de carbure de bore, il faut en effet chauffer le mélange pour passer la barrière énergétique nécessaire à initier la réaction. Par contre, si on démarre de bore et carbone sous formes solides, on est certain de ne pas créer du ($B_{11}C^p$)C-C au-delà

de 30 GPa car bore+graphite devient la phase la plus stable. Les valeurs seuils de 70, 30 et 4 GPa trouvées en DFT-LDA dans Réf. [116] et ce travail deviennent 85, 44 et 15 GPa dans ce travail en DFT-GGA (représenté Fig. 3.19). Le carbure de bore à chaînes triatomiques ($B_{11}C^p$)C-B-C reste le plus bas en énergie. On dit que les phases ($B_{11}C^p$)C-C et ($B_{11}C^p$)C□C sont métastables par rapport à ($B_{11}C^p$)C-B-C.

1.4 Méthodes de calcul utilisées

Afin de renforcer le carbure de bore, la méthode utilisée dans ce travail est de renforcer les chaînes. Pour cela, en continuation du travail initié par Betranhandy *et al.*, il m'a fallu vérifier les autres critères de stabilité (énoncés annexe A.4) sur le matériau à chaînes diatomiques ($B_{11}C^p$)C-C et sur d'autres matériaux qui seront présentés dans la suite du manuscrit.

Pour cela, j'ai appliqué les calculs *ab initio*. Cela signifie qu'il n'y a pas [26] de paramètre ajustable. En pratique, j'ai utilisé des modèles structuraux en imposant les positions atomiques et les paramètres de la maille élémentaire, et ces différentes données ont été relaxées afin de trouver un minimum d'énergie. La base de ces calculs est la résolution de l'équation de Schrödinger d'un problème à plusieurs corps qui sont les noyaux et les électrons, éventuellement sollicités par un champ de force extérieur (pression, champ électrique, ou champ magnétique). Afin d'aboutir à une résolution numérique de cette équation extrêmement complexe, de nombreuses approximations de calcul ont été inventées.

Dans cette section, les différentes approximations utilisées sont présentées dans le premier paragraphe, puis les paramètres de calcul sont présentés dans le deuxième paragraphe.

Les approximations utilisées

Parmi les approximations les plus courantes et qui ont été utilisées dans cette thèse, on compte :

- le théorème de Bloch [161], permettant de simuler la répétition périodique d'une maille élémentaire par l'utilisation de conditions aux limites périodiques et donc de fonctions d'ondes périodiques. On évite ainsi de traiter un nombre d'atomes proche de la mole ($\sim 10^{23}$ atomes) en se limitant à la maille élémentaire.
- l'approximation adiabatique(Born-Oppenheimer [162]), permettant de séparer les fonctions d'ondes électroniques des fonctions d'ondes des noyaux.
- la DFT [163, 164] (Density Functional Theory), permettant de s'affranchir de l'ensemble des fonctions d'ondes électroniques en utilisant la densité électronique.
- l'utilisation de pseudo-potentiels atomiques [165] , permettant de ne pas comptabiliser les électrons de cœur dans le Hamiltonien. En effet, les propriétés physiques dépendent essentiellement des électrons de valences, alors que les électrons de cœur ne sont que faiblement influencés par l'environnement. Les électrons des couches

26. Les calculs ne dépendent pas, en principe, du choix du pseudo-potentiel ni du choix de la fonctionnelle d'échange.

externes ressentent le pseudo-potentiel généré par l'ensemble composé du nucléon et des électrons de cœur.
— l'approximation sur l'énergie de la fonctionnelle d'échange et corrélation, qui est remplacée par celle d'un gaz uniforme d'électrons (LDA [166]) ou pouvant varier spatialement (GGA [167]).
— pour le calcul des dérivées de l'énergie, le théorème $2n+1$ [168] dont une application est la DFPT (Density Functional Perturbation Theory [169]). Il permet d'avoir accès aux dérivées d'indice $2n+1$ de l'énergie par la seule connaissance de la dérivée d'ordre n de la densité électronique.
— le calcul est réalisé à température nulle. Ainsi, tous les états électroniques en dessous du niveau de Fermi sont occupés, et tous ceux au-dessus du niveau de Fermi sont vides.

Afin de calculer l'énergie totale, j'ai utilisé le logiciel *Quantum ESPRESSO* qui utilise ces approximations. Dans le code de calcul, certains paramètres sont nécessaires afin d'obtenir cette énergie.

Paramètres de Calcul

Dans cette thèse, les paramètres de calcul sont les mêmes pour toutes les mailles élémentaires. Ils permettent d'obtenir une énergie précise à 10^{-5} Ry près. On dit aussi que l'énergie est convergée à 10^{-5} Ry près. Cela signifie que l'augmentation de ces paramètres ne fait pas varier l'énergie totale de plus de 10^{-5} Ry/maille élémentaire.

La zone de Brillouin (BZ) doit être discrétisée en un maillage tridimensionnel de N_k points. Chaque onde de Bloch est calculée sur ces points puis interpolée. Dans ces travaux, le maillage utilisé est celui de Monkhorst-Pack [170] non centrée en Γ. Le nombre de points k minimal nécessaire à la convergence de l'énergie a été déterminé et vaut N_k=12×12×12=1728. Le nombre exact est en réalité réduit à 864 (divisé par deux) grâce à la propriété d'invariance par renversement du temps (time reversal). Ce nombre est encore réduit à 468 grâce aux opérations de symétrie si la maille étudiée est monoclinique, et à 182 si elle est rhomboédrique. Ce nombre très élevé, est dû à l'étude de quelques mailles métalliques dont le niveau de Fermi doit être bien décrit. En effet, pour le carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C qui est semi-conducteur, un maillage 6×6×6 est suffisant, mais insuffisant pour le cabure de bore $(B_{11}C^p)$C-C qui est métallique.

Les fonctions d'onde étant périodiques, elles peuvent être décrites comme une somme infinie d'ondes planes (série de Fourier). Dans l'implémentation, cette somme n'est pas infinie mais limitée par une valeur nommée énergie de coupure. En effet, la contribution des termes à grand vecteur d'onde est faible. Dans ces travaux, l'énergie de coupure minimum nécessaire à la convergence de l'énergie a été calculée et vaut 80 Ry.

La forme exacte de la fonctionnelle d'échange et corrélation n'est pas connue [171] mais peut être bien approximée. De nombreuses fonctionnelles différentes existent [172]. Dans cette thèse, je n'en ai utilisé que deux : la LDA et la GGA. La LDA (Local Density Approximation) fait comme approximation que l'énergie d'échange et corrélation du système réel se comporte localement comme celle d'un gaz uniforme d'électrons dont la densité électronique est celle du système au point considéré. La fonctionnelle LDA utilisée dans cette thèse est celle de Perdew-Zunger [166]. La GGA, pour laquelle l'énergie

d'échange et corrélation du système réel est toujours localement approximée par celle d'un gaz d'électron, mais cette fois-ci, ce gaz n'est pas uniforme et peut varier spatialement. La fonctionnelle GGA utilisée dans cette thèse est celle de Perdew-Wang (PW91) [167]. Le choix de la fonctionnelle utilisée pour décrire la fonctionnelle d'échange-corrélation dépend du système et des propriétés étudiées. Dans ce manuscrit, par exemple, je montre qu'il est préférable d'utiliser la fonctionnelle LDA pour le calcul des vibrations du réseau, alors que la fonctionnelle GGA permet de mieux décrire les paramètres de maille et les positions atomiques.

Les pseudo-potentiels utilisés ont été générés avec le programme *fhi98PP* [11] par E. Betranhandy *et al.* (pour les calculs en DFT-LDA) et avec le programme *atomic* [10] par R. Raucoules *et al.* (pour les calculs en DFT-GGA).

Dans le cas des matériaux métalliques, la dernière bande de valence croise le niveau de Fermi et son occupation n'est donc pas totale. Les discontinuités de population au niveau du croisement peuvent entraîner des problèmes de convergence de l'énergie. Afin d'éviter ces discontinuités, la variation de l'occupation des bandes croisant le niveau de Fermi est artificiellement rendue continue. Pour cela, un élargissement type Methfessel et Paxton [173] a été appliqué avec une largeur σ=0.0015 Ry.

1.5 Conclusion : le carbure de bore, un matériau de choix

Le carbure de bore B_4C cumule d'excellentes propriétés telles qu'une grande incompressibilité (E=472 GPa), une grande dureté (H_v=24-30 GPa), une limite d'Hugoniot qui est la plus élevée parmi les céramiques (HEL=17-20 GPa), une très faible densité (2,52 g/cm^3) et une grande stabilité chimique. Ces propriétés sont conservées sous température, ce qui fait de ce matériau simple à fabriquer le matériau idéal pour le blindage. Cependant, malgré ses excellentes propriétés pour le blindage, le carbure de bore perd sa tenue mécanique lorsqu'il est impacté au-delà de sa limite d'Hugoniot. La raison de ce phénomène est la réduction discontinue du volume des lacunes pouvant se former dans les chaînes lors du choc [6]. Le but de cette thèse est de concevoir de nouveaux matériaux dans lesquels les chaînes C-C seraient déjà formées, et de contrôler si ces matériaux sont stables et moins sujets à la formation de lacunes.

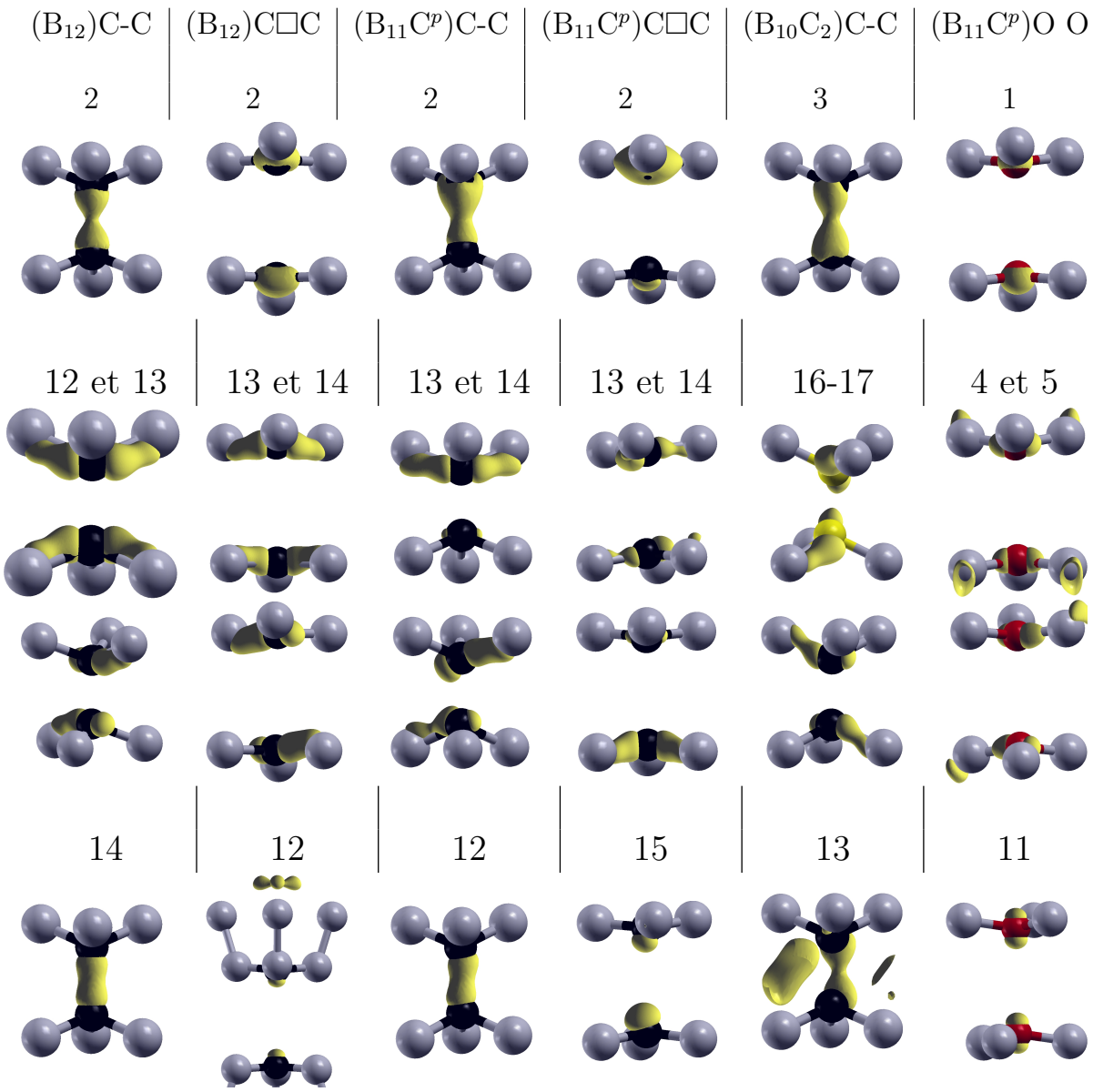
Le chapitre suivant présente l'état de l'art sur le carbure de bore B_4C. Sa maille élémentaire m'a servi de base pour comparer ses propriétés et celles des matériaux à chaînes diatomiques. La deuxième partie de cette thèse présente les propriétés des structures à chaînes diatomiques.

OA	(B_{12})C-C	(B_{12})C□C	$(B_{11}C^p)$C-C	$(B_{11}C^p)$C□C	$(B_{10}C_2)$C-C	$(B_{11}C^p)$O O
B.	2	2	2	2	3	1
s	37	30	32	23	36	73
px	1	0	0	0	0	0
py	0	0	0	0	0	0
pz	0	0	0	0	0	0
B.	12 et 13	13 et 14	13 et 14	13 et 14	16-17	4 et 5
s	0	0	5	0	0	0
px	0	0	7	0	8	0
py	30	32	24	24	33	20
pz	30	32	31	31	26	20
B.	14	12	12	15	13	11
s	0	1	2	7	0	0
px	36	14	5	23	3	16
py	0	0	0	0	4	0
pz	0	0	16	1	12	0
Ss	37	31	39	23	36	73
Spx	36	0	12	0	11	0
Spy	30	32	24	24	37	20
Spz	30	32	17	31	38	20
Sp	96	64	53	55	86	56

OA	(B_{12})C-C	(B_{12})C□C	$(B_{11}C^p)$C-C	$(B_{11}C^p)$C□C	$(B_{10}C_2)$C-C	$(B_{11}C^p)$O O
	5	3	6	4	6	2
s	23	50	25	34	27	63
px	6	0	8	0	0	0
py	0	0	0	0	0	0
pz	0	0	1	0	0	0
	16 et 17	15 et 16	17 et 18	16 et 17	19 et 21	6 et 7
s	0	0	0	0	0	0
px	0	0	26	0	7	0
py	28	22	0	42	13	50
pz	28	22	31	32	9	50
	18	21	16	19	14	14
s	1	3	0	0	7	0
px	34	36	0	33	30	39
py	0	0	31	0	0	0
pz	0	0	0	2	2	0
Ss	24	50	25	34	34	63
Spx	40	0	34	0	37	0
Spy	28	22	31	42	13	50
Spz	28	22	31	32	11	50
Sp	96	44	88	74	61	100

OA	(B_{12})C-C	(B_{12})C□C	$(B_{11}C^p)$C-C	$(B_{11}C^p)$C□C	$(B_{10}C_2)$C-C	$(B_{11}C^p)$O O
	6				7	20
s	18				13	0
px	5				3	17
py	0				0	0
pz	0				0	0
	20 et 21	19 et 20	21 et 22	21 et 22	22 et 23	18 et 19
s	0	0	0	0	0	0
px	0	0	0	0	0	0
py	34	28	33	33	28	22
pz	34	28	36	36	35	22
	24	24	24	24	18	21 et 15
s	0	0	0	0	0	0
px	13	73	13	13	25	103
py	1	0	0	0	2	0
pz	0	0	0	0	0	0
Ss	18	0	0	0	18	0
Spx	0 ou 13	0	13	0	31	0
Spy	34	28	33	33	32	22
Spz	34	28	36	36	32	22
Sp	94	56	82	69	95	44

OA	(B_{12})C-C	(B_{12})C□C	$(B_{11}C^p)$C-C	$(B_{11}C^p)$C□C	$(B_{10}C_2)$C-C	$(B_{11}C^p)$O O
Sts	79	81	64	57	88	136
Stpx	76 ou 89	0	53	0	79	0
Stpy	92	82	66	82	82	70
Stpz	92	82	66	81	81	70
Stp	260	164	184	163	2.42	140
Wi	2	2	1	1	0	2
S-4	0.61	1.01	1.42	1.8	0.7	-0.28
Wc	0	2	0	2	0	2


(B12)C-C
(B12)C□C
(B11C^p)C-C
(B11C^p)C□C
(B10C2)C-C
(B11C^p)O O
2
2
2
2
3
1
12 et 13
13 et 14
13 et 14
13 et 14
16-17
4 et 5
14
12
12
15
13
11

Chapitre 2

Matériaux : les carbures de bore

D'après le chapitre précédent, le carbure de bore et plus particulièrement le carbure de bore à 20% de carbone B_4C semble être le candidat idéal pour répondre aux propriétés nécessaires au blindage. En effet, il possède un module d'incompressibilité élevé ($\sim$247 GPa [32]), une limite d'Hugoniot qui est la plus élevée parmi les céramiques ($\sim$17 GPa [81]), une faible densité ($\sim$2,56 g/cm^3 [32]) et un faible prix grâce à sa simplicité de fabrication à partir d'oxydes de bore et de graphite [174, 175, 176], deux composés très présents dans la nature :

$$2B_2O_3 + 7C \xrightarrow{1500K} B_4C + 6CO \tag{2.1}$$

Afin de comprendre les mécanismes régissant ses propriétés, il est indispensable de connaître la structure du carbure de bore et son comportement face à un impact dépassant la limite d'Hugoniot.

Dans ce chapitre, j'ai utilisé les revues de Thevenot [174], Werheit [177] et Domnich *et al.* [178] pour résumer les propriétés du carbure de bore, en approfondissant l'aspect vibrationnel et élastique. Sa structure sera tout d'abord présentée avec ses controverses historiques sur les positions atomiques. Les propriétés élastiques et vibrationnelles qui en découlent seront ensuite rappelées pour le carbure de bore à 20% de carbone. Enfin, dans la dernière section, je valide les méthodes de calcul utilisées en comparant les résultats qu'elles fournissent avec les données expérimentales.

2.1 Structure atomique des carbures de bore riches en bore

La stœchiométrie en carbone dans le carbure de bore varie entre environ 8,8% ($B_{10,4}C$) et environ 20% (B_4C) [179]. Une borne supérieure a été trouvée à 28% [180] mais n'a pas été confirmée *a posteriori*. Dans cette gamme (8,8-$\sim$20%), les carbures de bore sont appelés carbures de bore riches en bore et ont tous le même type de structure avec icosaèdres et chaînes inter-icosaédriques [1]. Au-delà de $\sim$20% de carbone, lors d'une synthèse, on obtient

1. Il ne sera pas fait allusion aux structures type diamant dopé comme BC_3 [181], BC_7 [182] ou BC_5 [74] ni aux structures graphite dans ce manuscrit.

du carbure de bore et le graphite en excès se place aux joints de grains. En dessous de 8,8% de carbone, lors d'une synthèse, on obtient du carbure de bore et le bore en excès se place aux joints de grains [179] sous forme pure ou sous forme de bore dopé au carbone [183]. La structure atomique du carbure de bore à 20% en atomes de carbone est aujourd'hui connue. Par contre, celles des carbures de bore dont les concentrations en atomes de carbone inférieures à 20% sont encore sujettes à débats. Toutefois, la communauté s'accorde à dire que pour toutes les concentrations, la structure atomique observée est rhomboédrique dans le groupe d'espace [2] n° 166 : $R\bar{3}m$. Cette observation fait essentiellement suite aux expériences de diffraction de rayons X et diffusion élastique de neutrons [184, 185, 186, 187, 188, 189] [3]. Il n'est pas encore expliqué comment le même groupe d'espace peut accommoder une aussi large variation de stœchiométrie en carbone aux concentrations inférieures à 20%.

Dans cette section, la maille rhomboédrique sera présentée dans le premier paragraphe ainsi que sa légère baisse de symétrie pour le carbure de bore B_4C. Les différentes stœchiométries de carbures de bore seront alors exposéees dans le second paragraphe. Les effets de moyenne obtenus dans les expériences seront ensuite discutés dans le troisième paragraphe. Les paramètres de mailles et distances inter-atomiques seront présentés dans le quatrième paragraphe. Enfin, dans le dernier paragraphe, le modèle ionique de Wade sera présenté et appliqué afin de comprendre la stabilité des ensembles chaînes et icosaèdres.

2.1.1 La maille rhomboédrique

Dans une maille rhomboédrique, les normes des trois vecteurs de Bravais $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$ sont égales ainsi que les trois angles α, β, γ qu'ils font entre eux [4]. La maille est donc définie par deux paramètres notés a_r et α_r. Les paramètres de maille des matériaux rhomboédriques présentés dans cette thèse sont donnés en annexe Tab. B.1.

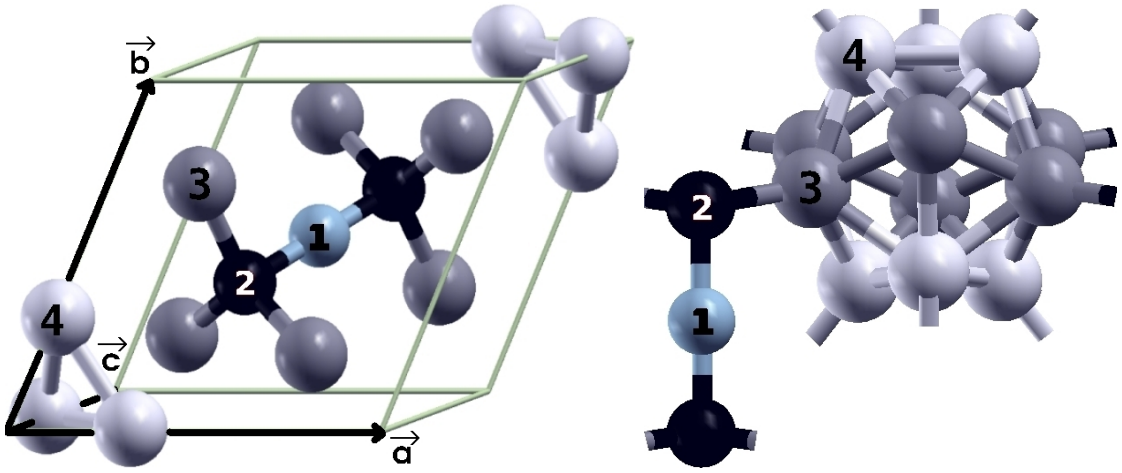
La maille élémentaire est composée de quinze atomes. Douze d'entre eux forment un icosaèdre comme dans le bore α (noté (B_{12})) et trois forment une chaîne linéaire dans l'espace inter-icosaédrique. Dans cette thèse, le matériau est noté (X_{12})X-X-X où X représente un atome de bore ou de carbone, les parenthèses entourent l'icosaèdre et les tirets représentent les liaisons entre les atomes de la chaîne. Les icosaèdres sont reliés entre eux directement par des liaisons covalentes de type $p-p$ par les six atomes en site polaire p [101] et indirectement au moyen des chaînes par les six atomes en sites équatoriaux e. La maille élémentaire est représentée Fig. 2.1 et les sites de Wyckoff occupés sont donnés annexe A.2.1 (pour une vue d'ensemble du matériau, plusieurs mailles sont représentées Fig. 1.6).

La maille est parfois représentée par une maille équivalente mais hexagonale. Pour la maille hexagonale, les normes des vecteurs de Bravais $\overrightarrow{a}$ et $\overrightarrow{b}$ sont égales et les angles valent $\alpha = \beta = 90°$ et $\gamma = 120°$. La maille est donc aussi définie par deux paramètres notés a_h et c_h. Le volume de la maille est alors trois fois plus grand, les sites de Wyckoff

2. La plupart des solides riches en bore (BRS) cristallisent dans ce groupe d'espace comme (B_{12})As-As, (B_{12})P-P ou encore $(B_{12})O_2$.

3. Ne sont cités que les papiers donnant les distances inter-atomiques.

4. $\alpha = (\widehat{\overrightarrow{b}, \overrightarrow{c}})$, $\beta = (\widehat{\overrightarrow{a}, \overrightarrow{c}})$ et $\gamma = (\widehat{\overrightarrow{a}, \overrightarrow{b}})$.



(a) Maille élémentaire du carbure de bore rhomboédrique

(b) Un icosaèdre et une chaîne

FIGURE 2.1 – Maille élémentaire du carbure de bore rhomboédrique. Boule bleue (1) : atome de centre de chaîne. Boule noire (2) : atome d'extrémité de chaîne. Boule grise (3) : atome équatorial. Boule blanche (4) : atome polaire. Dans le réseau de Bravais dessiné en a), le centre de l'icosaèdre est en (0,0,0). Les numéros sont ceux des sites de Wyckoff reportés en annexe Tab. A.1.

sont les mêmes mais leurs multiplicités sont trois fois plus grandes (il y 45 atomes et non 15). La maille rhomboédrique est la maille élémentaire, la maille hexagonale est la maille conventionnelle.

Les mailles de carbure de bore possédant des icosaèdres (B_{12}) sont rhomboédriques. Cependant, lorsque la concentration en carbone dans le carbure de bore avoisine les 20%, l'un des atomes de bore en site polaire p de l'icosaèdre est substitué par un atome de carbone. Ce nouvel icosaèdre est noté ($B_{11}C^p$). Il possède moins de symétries que l'icosaèdre (B_{12}) (voir annexe A.2.1). Il s'ensuit une baisse de symétrie dans la maille élémentaire qui est alors monoclinique base-centrée. La différence entre les paramètres de la maille rhomboédrique et ceux de la maille monoclinique base-centrée est montrée Tab. 2.1. Ils ont été calculés avec *QUANTUM ESPRESSO* en utilisant les methodes expliquées sect. 1.4. On voit que les paramètres de la maille monoclinique subissent une distorsion d'environ 3% par rapport à ceux d'une maille rhomboédrique dont les trois vecteurs de Bravais sont égaux. Cependant, malgré la présence certaine d'un atome de carbone sur l'icosaèdre, cette distorsion n'a pas observée à ce jour. Pour cette raison, les paramètres de maille et positions atomiques calculés en maille monoclinique sont parfois moyénnés (méthode expliquée annexe A.6). Les calculs dans la maille en moyenne rhomboédrique permettent de comprendre les propriétés observées expérimentalement, c'est à dire l'occupation aléaoire d'un des six sites polaires par un atome de carbone (voir paragraphe suivant).

Maille	Sp. Gr.	a	b	c	Δ	α	β	γ	Δ
(B_{12})C-C-C	$R\bar{3}m$	5,200	=a	=a	0	65,910	$=\alpha$	$=\alpha$	0
(B_{12})C-B-C	$R\bar{3}m$	5,206	=a	=a	0	65,960	$=\alpha$	$=\alpha$	0
$(B_{11}C^p)$C-B-C	Cm	5,219	5,076	=a	2,7	65,983	64,449	$=\alpha$	2,8
$(B_{11}C^p)$C-B-C moy	$R\bar{3}m$	5,171	=a	=a	0	65,472	$=\alpha$	$=\alpha$	0

TABLE 2.1 – DFT-GGA. Paramètres (a,b et c en Å et α, β et γ en degrés) de la maille monoclinique base-centrée $(B_{11}C^p)$C-B-C et des mailles rhomboédriques (B_{12})C-C-C et (B_{12})C-B-C et $(B_{11}C^p)$C-B-C moyennée pour être rhomboédrique (voir méthode en annexe sect. A.6). Δ est le pourcentage de différence entre deux paramètres d'une même structure.

2.1.2 Attribution des atomes de bore et de carbone aux sites de Wyckoff

Historiquement, la première note faisant état d'un carbure de bore ($\sim B_{5,4}C$) a été rédigée par Moissan en 1894 [190]. La concentration B_4C n'a été proposée pour la première fois que 40 ans plus tard par Ridgway [191]. Depuis, de nombreuses revues sur ce matériau ont été publiées [24, 174, 177]. La dernière revue, celle de Domnich *et al.* [178], m'a particulièrement aidé à réaliser l'état de l'art sur ce matériau.

Pendant une vingtaine d'années, le débat et les incertitudes ont porté sur l'attribution des atomes de bore et de carbone sur les différents sites de Wyckoff. La difficulté à attribuer un type d'atome à tel ou tel site de Wyckoff vient de la section efficace de diffusion de neutrons qu'offrent les atomes de bore ^{11}B et de carbone ^{13}C [101]. Leurs sections efficaces sont par hasard très proches et, par cette technique, seuls les paramètres de maille ont pu être déterminés avec précision [130, 189]. De la même manière, le facteur de diffusion atomique des rayons X dépend du numéro atomique au carré de chaque atome. Ce facteur est donc très peu différent pour les éléments légers dont les numéros atomiques Z sont proches comme le bore (Z=5) et le carbone (Z=6) [101]. Ils sont donc difficilement différenciables en utilisant les intensités des rayons X diffractés.

Pour ces raisons, il a été attribué plusieurs stœchiométries d'icosaèdres (B_{12}, $B_{11}C$ et $B_{10}C_2$) et de chaînes (C-C-C, C-B-B, C-B-C) au carbure de bore avant de pouvoir conclure sur une maille élémentaire.

Carbure de bore à 20% de concentration en atomes de carbone : B_4C

Pendant longtemps, la maille élémentaire de B_4C ($B_{12}C_3$) a été considérée comme étant l'assemblage d'icosaèdres composés de douze atomes de bore notés entre parenthèses (B_{12}) et de chaînes composées de trois atomes de carbone notées C-C-C [184, 192, 193, 194, 195], où le tiret indique une liaison chimique covalente. Le matériau était donc noté (B_{12})C-C-C et correspond bien à la stœchiométrie B_4C. Cette conclusion faisait suite aux investigations par diffraction des rayons X et diffusion inélastique des neutrons, expériences pour lesquelles la maille est observée dans un réseau rhomboédrique. On pensait toutefois que le site 1b (centre de chaîne) pouvait s'accommoder aussi bien d'un atome de carbone que

d'un atome de bore [192] et former une chaîne C-B-C.

Quelques années plus tard, de nouvelles études aux rayons X [196, 186] ont pu montrer que dans B_4C, seuls deux atomes de carbone sont sur la chaîne et que le troisième atome de carbone de la maille se substitue sur l'icosaèdre, avec une légère préférence pour le site polaire p par rapport au site équatorial e. La formule pour l'icosaèdre fournit un ratio $(B_xC_{1-x})^p{}_6(B_yC_{1-y})^e{}_6$, dans lequel $0,93 < x < 1$ pour le site polaire et $0,74 < y < 0,86$ pour le site équatorial [197]. Ces observations ont été confirmées par une série d'expériences RMN [198, 199, 200] grâces auxquelles il a été possible de voir l'environnement proche (quelques Å) de chaque atome et ainsi confirmer que les atomes de bore des icosaèdres étaient parfois substitués par un atome de carbone donnant l'icosaèdre ($B_{11}C$) et que la chaîne était bien parfois C-B-C. La communauté pensait que la configuration à 20% était un mélange de (B_{12})C-C-C et de $(B_{11}C)$C-B-C.

Des calculs avec potentiels empiriques [201] et *ab initio* [3, 118, 98, 202, 101, 203, 157], ont permis de comparer les énergies totales des différentes mailles proposées pour le carbure de bore (voir sect. 3.1.2). La maille $(B_{11}C^p)$C-B-C est de loin la plus basse en énergie (suivie ensuite par la maille double $(B_{10}C_2)$C-B-C+(B_{12})C-B-C, puis $(B_{11}C^p)$C-B-C puis (B_{12})C-C-C). Dans les calculs, les icosaèdres possédant 0, 2 ou 3 atomes de carbone sont moins stables [201]. La maille $(B_{11}C^p)$C-B-C est monoclinique à cause de l'atome de carbone sur l'icosaèdre. Pourtant elle est observée rhomboédrique (l'effet de moyenne rhomboédrique est expliqué au paragraphe suivant).

Avec la possibilité de calculer les fréquences de vibrations atomiques par DFPT, les spectres expérimentaux de diffusion Raman [204, 205, 206] et d'absorption infrarouge [207, 208] ont pu être correctement interprétés. La comparaison entre les fréquences de vibration atomiques théoriques [4, 209, 210] et expérimentales des différentes mailles a permis de confirmer que la structure atomique est $(B_{11}C^p)$C-B-C, le p indiquant que l'atome de carbone qui substitue un atome de bore est sur un site polaire et non sur un site équatorial (e) (ces spectres sont montrés sect. 2.2.2).

Enfin, les calculs de RMN [5] ont permis une meilleure analyse des spectres expérimentaux et ont pu confirmer la présence majoritaire de la maille élémentaire $(B_{11}C^p)$C-B-C. Ils ont aussi pu permettre de préciser que les chaînes sont toutes C-B-C, que les atomes de carbone dans l'icosaèdre ne sont jamais en site équatorial, et que 95% des icosaèdres sont de type $(B_{11}C^p)$, 2,5% de type (B_{12}) et 2,5% de type $(B_{10}C_2{}^p)$, auquel cas les deux atomes de carbone de l'icosaèdre sont en positions antipodales [5].

Défauts dans B_4C

L'étude théorique des défauts ponctuels dans le carbure de bore a été récemment faite par Raucoules *et al.* [6]. La courbe d'énergie de formation des défauts en fonction du potentiel chimique est donnée Fig. 2.2.

On voit que le défaut le plus bas en énergie est le défaut bipolaire présenté Fig. 2.1.2. Cela signifie que la présence d'icosaèdres $(B_{10}C_2{}^p)$ environnés d'icosaèdres (B_{12}) est le défaut le plus probable. Cela confirme l'analyse de Mauri *et al.* [5] sur les spectres RMN qui déduit que 2,5% d'icosaèdres sont de type (B_{12}) et 2,5% d'icosaèdres sont de type

5. Positions diamétralement opposées par rapport au centre de l'icosaèdre.

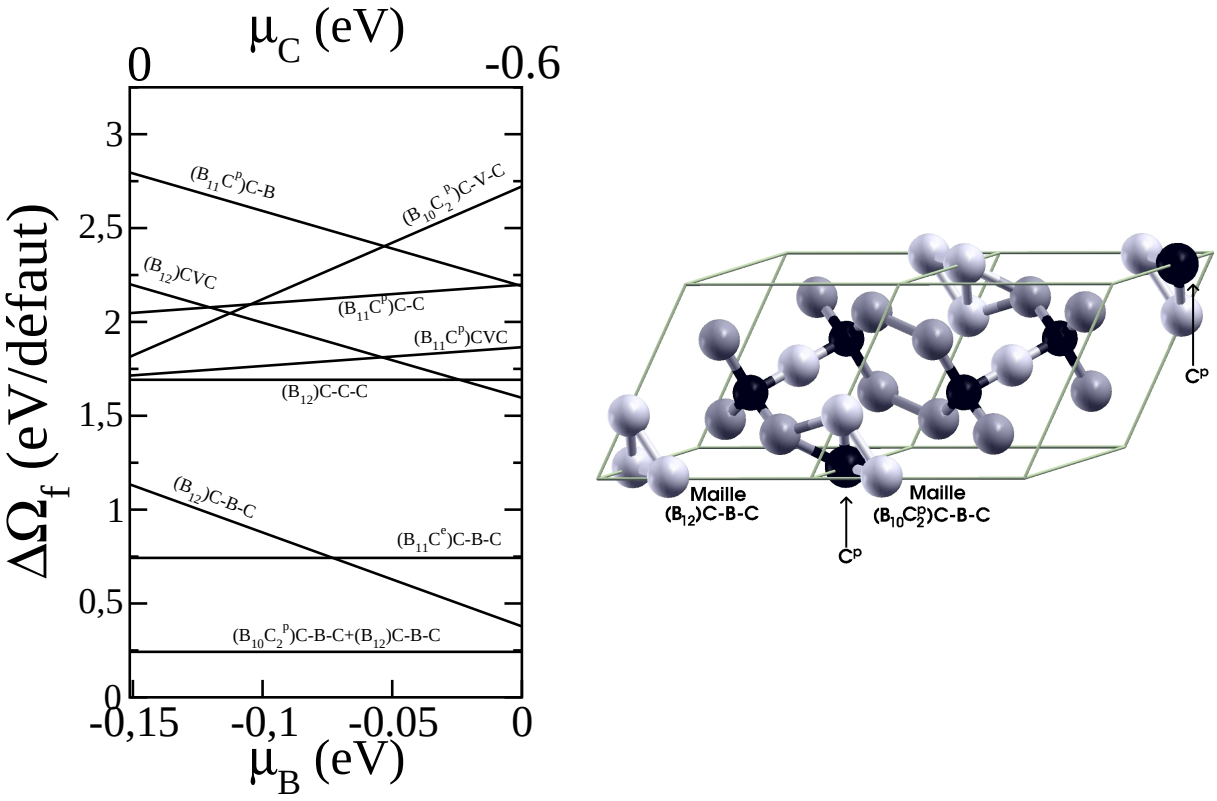


FIGURE 2.2 – Pannel de droite : Variation de l'énergie de formation d'un défaut dans le carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C en fonction du potentiel chimique (de Réf. [6]). Pannel de gauche : défaut bipolaire. L'icosaèdre deux fois substitué en configuration antipodale ($B_{10}C_2$) est placé à coté d'un icosaèdre zéro fois substitué (B_{12}).

$(B_{10}C_2{}^p)$ au sein de la structure $(B_{11}C^p)$C-B-C.

Les défauts les plus bas en énergie sont le défaut bipolaire, mais aussi le défaut (B_{12})C-B-C dans la région riche en bore ($\mu_B = 0$). En effet, la différence entre l'énergie de formation du défaut bipolaire et l'énergie de formation du défaut (B_{12})C-B-C est inférieure à la précision des calculs [6].

Le défaut de type lacune neutre (notée □) dont l'énergie de formation calculée est la plus basse est la lacune au centre de la chaîne (défaut $(B_{11}C^p)$C□C Fig. 2.2). Ceci est cohérent avec la faible occupation du site 1*b* observée en diffraction de neutrons par Morosin [130] qui indique une concentration de 15 à 25% de lacunes pour ce site (15% pour B_4C augmentant à 25% pour B_9C). Il est en effet connu que le centre de chaîne est faiblement lié et peut former des lacunes [179].

Autres stœchiométries

La concentration atomique en carbone dans le carbure de bore dépend des conditions de synthèse. Elle peut varier entre environ 8,8% et environ 20% [179] selon la proportion des réactifs imposée durant la croissance des cristaux. Dans toute cette gamme, la symétrie $R\bar{3}m$ est conservée. Il est étonnant que la même structure puisse accom-

moder une variation de stœchiométrie aussi large. On ne voit pas apparaître d'atomes interstitiels lors des synthèses [211], et les excès de bore ou de carbone restent bloqués aux joints de grains [132, 212]. Cela rend particulièrement difficile la détermination de la limite supérieure de concentration en atomes de carbone (19,8% [208], 20% [179], 21,4% [213],21,71% [214, 146]) car il est possible de confondre le carbone libre avec le carbone lié dans la structure si on utilise des moyens chimiques.

Pour déduire la concentration en carbone, on utilise généralement les paramètres de maille facilement déductibles par diffraction des rayons X [6]. En effet, une diminution de la concentration en atomes de carbone induit une légère augmentation des paramètres de maille a_h et c_h [179]. Cela est dû au rayon de valence du carbone qui est plus petit que celui du bore. Lorsque la concentration en atomes de carbone diminue en dessous de 20%, les sites de Wyckoff occupés par des atomes de carbone deviennent occupés par des atomes de bore. Plus particulièrement ceux situés sur le site polaire des icosaèdres, donnant les icosaèdres (B_{12}), puis ceux situés sur les chaînes, donnant les chaînes C-B-B [215]. A la concentration en atomes de carbone de $B_{13}C_2$ (13,3%) par exemple, la maille élémentaire observée expérimentalement est interprétée comme (B_{12})C-B-C [216] ou comme ($B_{11}C$)C-B-B [217]. Le type de chaîne C-B-B a aussi été vu expérimentalement par Morosin [218]. La maille que les calculs *ab initio* prédisent être la plus basse en énergie à cette stœchiométrie est la maille (B_{12})C-B-C [219] mais elle est métallique dans les calculs [220] alors que le carbure de bore est semi conducteur. La structure ($B_{11}C$)C-B-B a une énergie de formation positive et est instable [202, 221].

D'autres auteurs pensent que la stœchiométrie B_4C n'est jamais atteinte mais que la borne supérieure de concentration en carbone est $B_{4,3}C$ [222]. La répartition des atomes de bore et de carbone dans $B_{4,3}C$ est alors 100% d'icosaèdres ($B_{11}C$), 81% de chaînes C-B-C, et 20% de chaînes C-B-B [208]. Ces auteurs ont aussi étudié la modification des chaînes et des icosaèdres en fonction de la concentration en carbone. Le résultat est donné Fig. 2.3. On voit que plus on se rapproche de la stochiométrie à 20% de carbone, plus les icosaèdres sont ($B_{11}C$) et les chaînes C-B-C, ce qui est cohérent avec le résultat des expériences énoncées précédemment. La présence de chaînes C-B-B est en contradiction avec les calculs *ab-initio* [5, 101]

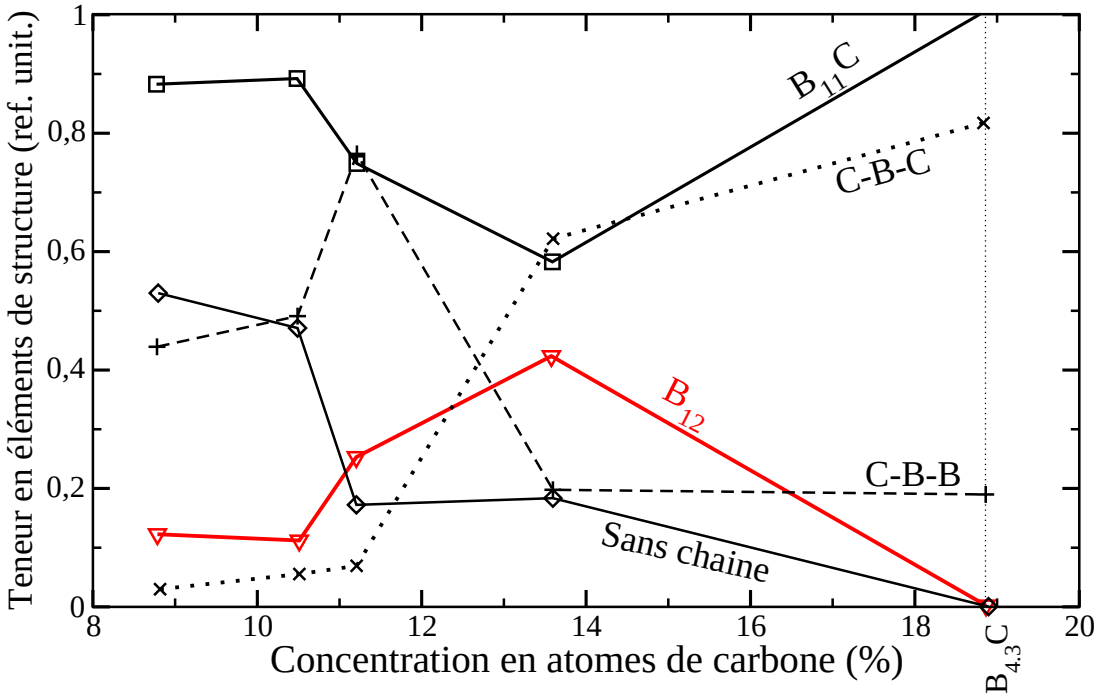
Certains autres types de chaînes avec lacune (notée □) comme C□C [130] ou l'absence de chaînes [224, 189] ont aussi été observés expérimentalement en tant que défaut, essentiellement lorsque la concentration en carbone diminue. La concentration moyenne de défauts est d'environ 9,3% (pour $B_{13}C_2$) [208]. La connaissance de la concentration en défaut est essentielle afin de déterminer des propriétés telles que les constantes élastiques ou la bande interdite de la structure de bande [211, 225].

Conclusions

Grâce aux très nombreuses mesures réalisées et aux investigation théoriques, pour la stœchiométrie B_4C, il y a accord sur :

6. On peut aussi utiliser par exemple la densité après avoir retiré la porosité et le graphite aux joints de grains, mais le résultat sera moins précis. On peut aussi utiliser la rétro-diffusion de Rutherford (RBS) qui permet d'avoir accès à la stœchiométrie.

FIGURE 2.3 – Variation de la concentration en éléments de structure (B_{12}), ($B_{11}C$), C-B-C, C-B-B et en mailles élémentaires sans chaînes, en fonction de la concentration en carbone dans le carbure de bore de Réf. [223]



— la présence majoritaire d'icosaèdres ($B_{11}C^p$) (>98%) et de chaînes C-B-C.
— la présence en grand nombre de plusieurs types de défauts au sein de la structure.
— les défauts sont essentiellement des défauts d'icosaèdre : le défaut bipolaire ($B_{10}C_2{}^p$) et l'icosaèdre (B_{12}). On voit aussi des défauts de substitution dans les chaînes si la stœchiométrie B_4C n'est pas atteinte.
— la faible liaison du site $1b$ (centre de chaîne), ce qui en fait le site de lacune le plus énergétiquement favorable et le plus vu expérimentalement.
— le fait que, dans les calculs, la présence du carbone sur un site polaire de l'icosaèdre réduise le nombre de symétries de la maille élémentaire comparativement à la maille dont l'icosaèdre est (B_{12}). En effet, la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C ne possède plus que deux opérations de symétrie et cristallise dans un réseau monoclinique base centrée du 8^{eme} groupe d'espace Cm.
— le fait que la concentration en défauts dépende du type de synthèse.

Malgré tout, il y a désaccord sur :

— la borne supérieure de concentration en carbone (sans compter le graphite aux joints de grain) qui avoisine les 20% sans être parfaitement définie.
— la structure atomique du carbure de bore pour les concentrations en atomes de carbone inférieures à 20%.
— la présence de chaînes C-B-B, prédites instables par la théorie.

Les désaccords sur les observations expérimentales sont probablement essentiellement liés aux nombreuses méthodes de synthèse différentes. En effet, à même stœchiométrie, les synthèses peuvent fournir des produits de tailles de grain différentes, de porosités différentes, de concentrations en défauts et en impuretés différentes, ou encore de quantité de graphite aux joints de grains différentes [226, 227, 228, 229, 179, 230, 231, 187, 144, 154, 176]. L'importance de bien préciser l'origine du carbure de bore étudié a été soulignée lors de la conférence ISBB2014 *The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related*, ISBB2014. Sans cette précision, il est impossible de comparer les propriétés d'un échantillon à l'autre.

2.1.3 Spectres de diffraction des rayons X

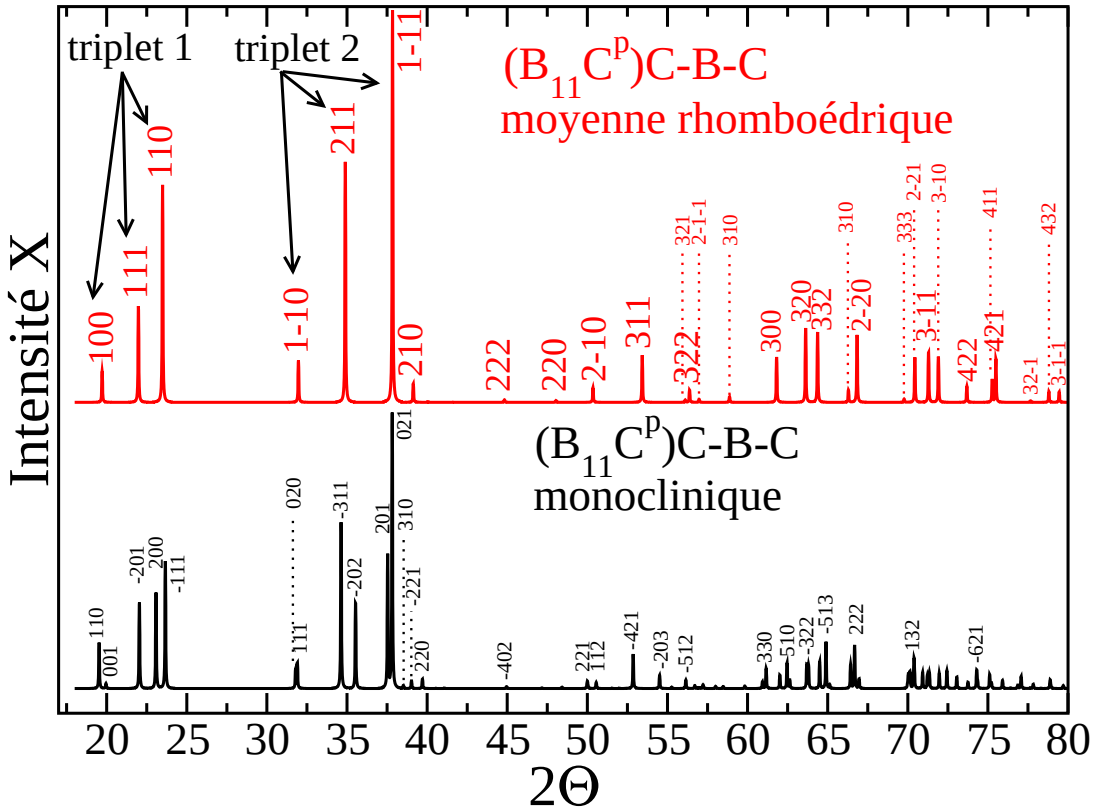


FIGURE 2.4 – DFT-GGA. Spectres de diffraction des rayons X (raie Kα du cuivre) théoriques de ($B_{11}C^p$)C-B-C obtenus dans ce travail en maille monoclinique moyennée pour être rhomboédrique (figure du haut) et en maille monoclinique (figure du bas). Les indices de Miller des plans sont donnés dans les repères rhomboédriques et monocliniques. Les indices équivalents en maille hexagonale sont donnés en annexe Tab. B.12. Les angles et intensités sont référencés en annexe Tab. B.13. Le premier et le deuxième triplet sont discutés Tab. 2.2.

La différence entre le spectre de diffraction des rayons X obtenu en théorie pour la

maille monoclinique ($B_{11}C^p$)C-B-C et pour une maille monoclinique moyennée pour être rhomboédrique est donnée Fig. 2.4. La moyenne des vecteurs de Bravais et des positions atomiques a été faite comme indiqué en annexe sect. A.6. Les calculs seront validés sect. 2.1.4.

La distorsion du réseau de ($B_{11}C^p$)C-B-C par rapport au réseau moyenné est d'environ 3% (voir Tab. 2.1). Si le matériau était vu monoclinique, on obtiendrait des pics supplémentaires dans le spectre de diffraction des rayons X (Fig. 2.4). En effet, par la baisse de symétrie, certains pics se dédoublent (parfois se détriplent). La liste des dédoublements est fournie Tab. 2.2 pour les deux premiers triplets, car ce sont ceux qui sont les plus représentatifs du carbure de bore. La liste complète des dédoublements est fournie en annexe Tab. B.12.

TABLE 2.2 – Valeurs calculées de la position (2θ) et de l'intensité (I) X des deux triplets caractéristiques en fonction du plan hkl pour la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C monoclinique (groupe Cm) et pour la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C moyennée pour être rhomboédrique (groupe $R\bar{3}m$). La longueur d'onde est celle de la raie $K_\alpha 1$=1.54 Å du cuivre.

Premier Triplet						Deuxième Triplet					
$R\bar{3}m$			Cm			$R\bar{3}m$			Cm		
hkl	2θ	I	*hkl*	2θ	I	*hkl*	2θ	I	*hkl*	2θ	I
1 0 0	19,72	8	1 1 0	19,53	17	1 -1 0	31,97	11	0 2 0	31,79	7
			0 0 1	19,96	2				1 1 1	31,90	9
1 1 1	21,98	24	-2 0 1	22,04	31	2 1 1	34,89	61	-3 1 1	34,63	61
1 1 0	23,49	55	2 0 0	23,08	35				-2 0 2	35,53	31
			-1 1 1	23,66	46	1 -1 1	37,84	100	2 0 1	37,54	48
									0 2 1	37,82	100

On voit Fig. 2.4 que si la maille était vue monoclinique et non rhomboédrique, il y aurait essentiellement deux pics supplémentaires visibles aux bas angles : le pic (200) et le pic (-202). Ces deux pics supplémentaires apparaîtraient entre les pics de diffraction dus aux plans d'indices de Miller (111) et (110) et aux plans (211) et (1-11) (référence rhomboédrique). Selon le tableau Tab. 2.2, on sait que les deux triplets principaux connus pour le carbure de bore deviennent un quintuplé et un sextuplé dont seulement quatre pics pourraient être observés. Les autres pics sont d'intensité trop faible ou sont cachés dans l'élargissement d'un pic plus intense.

Malgré la présence certaine d'icosaèdres ($B_{11}C^p$), les expériences de diffraction de neutrons ou de diffraction des rayons X n'ont jusqu'à maintenant pas fourni de spectres indiquant que le réseau est monoclinique base-centrée. Nous verrons tout de même dans la suite que certains spectres peuvent pourtant s'y apparenter.

Afin d'expliquer l'observation de spectres rhomboédriques, il a été suggéré que les phénomènes de cinétique lors de la croissance des cristaux ne choisissent pas préférentiellement l'un des six sites polaires pour la substitution d'un atome de bore par un atome de

carbone dans l'icosaèdre ($B_{11}C^p$) [196]. Le carbone occupe donc aléatoirement l'un des six sites polaires, et sa position change d'une maille à l'autre, créant un désordre de substitution, aussi appelé désordre de configuration. Dans un calcul *ab initio*, la maille élémentaire ($B_{11}C^p$)C-B-C est monoclinique. Elle est répétée périodiquement et les atomes en site polaire ne sont pas équivalents à cause du carbone sur l'icosaèdre répété à une position identique. L'expérimentateur verra au contraire une moyenne sur toutes les mailles du cristal, et les sites polaires seront équivalents. Ceci est confirmé par les études théoriques à température non nulle. En effet, plus haute est la symétrie, plus haute est l'entropie. Les phases haute température ont une plus haute symétrie. Afin de savoir laquelle des phases est la plus basse en énergie avec les calculs *ab initio*, il ne faut pas comparer leurs énergies mais leurs enthalpies libres de Gibbs : $H^* = E + PV - TS$ [232]. A la température de synthèse du carbure de bore B_4C, le terme -TS réduisant l'énergie libre est plus important lorsque le carbone est situé aléatoirement sur un des six sites polaires et génère un réseau en moyenne rhomboédrique par rapport au cas où il est toujours sur le même site polaire et cristallise dans un réseau monoclinique [3]. Afin de simuler les spectres expérimentaux, il faut donc moyenner la maille monoclinique pour la rendre rhomboédrique (voir méthode annexe sect. A.6).

La comparaison entre le spectre expérimental de B_4C et le spectre théorique obtenu dans ce travail en DFT-GGA pour ($B_{11}C^p$)C-B-C en maille monoclinique moyennée pour être rhomboédrique est présentée Fig. 2.5. Le calcul a été fait à l'aide du logiciel PowderCell-2.4 [15] permettant de calculer les angles de diffraction et les intensités (méthode expliquée annexe A.8). Les données d'entrée de ce logiciel sont les paramètres de maille et positions atomiques fournis en annexe B.1.

Le très bon accord entre les courbes expérimentales Fig. 2.5.a et 2.5.b et la courbe théorique 2.5.c montre que la maille observée est bien rhomboédrique. Cet accord permet aussi de valider le calcul réalisé dans ce travail avec la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA. Inversement, le spectre calculé avec les paramètres de mailles et positions atomiques obtenus en DFT-LDA (Fig. 2.5.d) est en moins bon accord avec l'expérience. En effet, la LDA a pour effet de sous-estimer légèrement les paramètres de maille. Notons aussi que le spectre théorique de (B_{12})C-C-C (Fig. 2.5.e) ressemble fortement à celui de ($B_{11}C^p$)C-B-C moyenné, de là vient probablement la confusion qui a régné sur les positions des atomes de carbone.

Les spectres obtenus par diffraction de neutrons ou de rayons X sont des phénomènes globaux faisant intervenir les distances inter-atomiques et inter-réticulaires moyennes. Il en est de même pour les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge par exemple. En effet, les fréquences de vibration des phonons sont calculées avec une levée de dégénérescence due à la symétrie monoclinique, alors que les spectres expérimentaux sont obtenus en moyennant les propriétés des phonons en centre de zone de Brillouin (voir chapitre 4). Au contraire, la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) est un phénomène local qui fait essentiellement intervenir l'environnement des atomes à très courte distance (quelques Å). Seule cette technique permet d'avoir accès aux caractéristiques monocliniques de la maille malgré la moyenne rhomboédrique. Les calculs *ab initio* sur une maille monoclinique ($B_{11}C^p$)C-B-C donnent des déplacements chimiques en accord avec l'expérience [5].

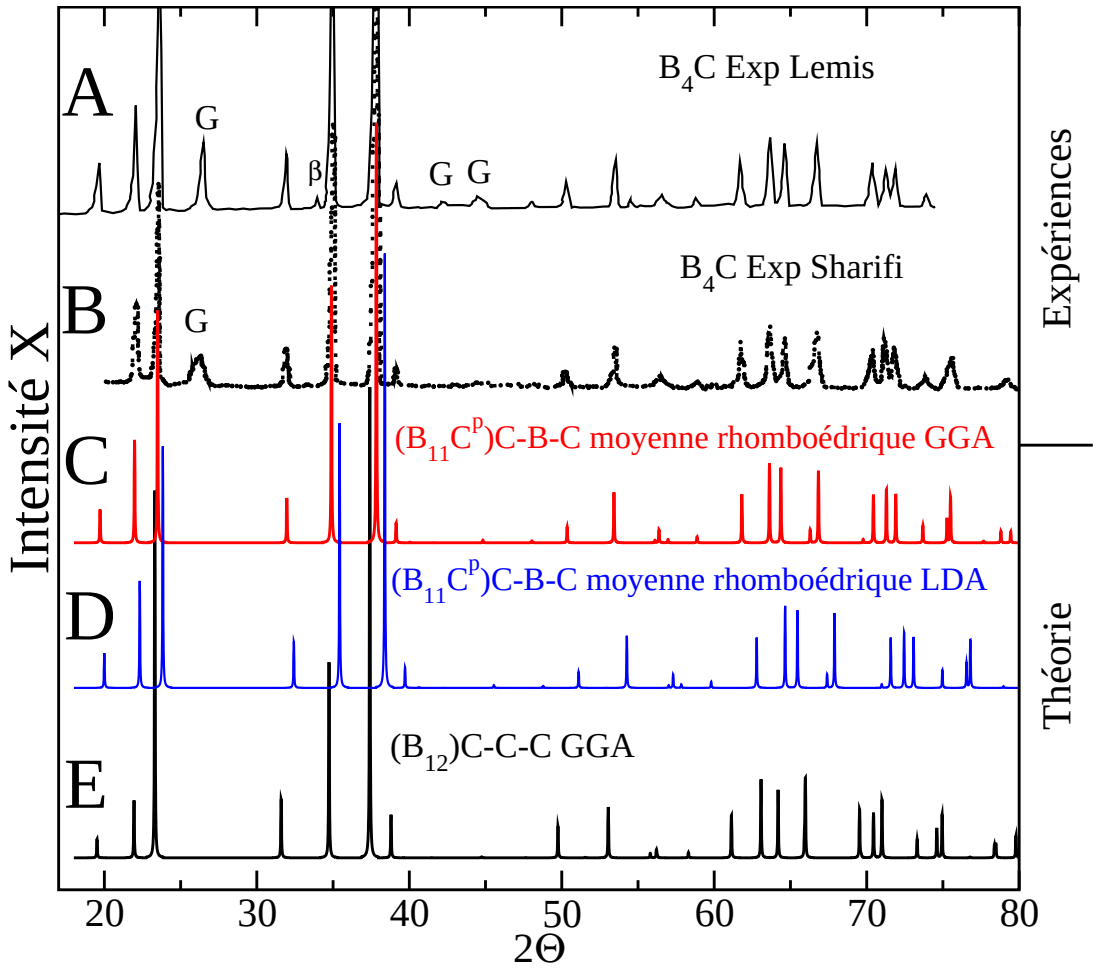


FIGURE 2.5 – Spectres de diffraction des rayons X du carbure de bore pour la raie Kα du cuivre. Courbes du haut : résultats expérimentaux sur B_4C. a) de Réf. [233] et b) de Réf. [234]. Courbes du bas : résultats théoriques obtenus avec les paramètres de maille et positions atomiques de la maille monoclinique $(B_{11}C^p)$C-B-C moyennés pour être rhomboédriques. c) DFT-GGA et d) DFT-LDA. e) (B_{12})C-C-C en DFT-GGA.

Spectres avec pics supplémentaires

Dans la littérature [235, 154, 236], on peut parfois voir des spectres expérimentaux possédant des pics supplémentaires exactement entre les pics des deux triplets indiqués précédemment (Fig. 2.6.a .b et .c). Deux spectres théoriques peuvent fournir des pics supplémentaires à ces endroits. Il s'agit du spectre du carbure de bore monoclinique (Fig. 2.6.e) et celui du spectre du matériau $(B_{11}C^p)C\square C$ [202, 116] (Fig. 2.6.f), pour lequel l'atome de bore n'est pas présent au centre des chaînes et laisse place à une absence de densité électronique [116]. Ces deux spectres sont comparés aux spectres expérimentaux possédant les pics supplémentaires Fig. 2.6.

L'origine des pics supplémentaires peut être attribuée :

— soit à la présence de lacunes. On sait en effet que la lacune dans la chaîne peut

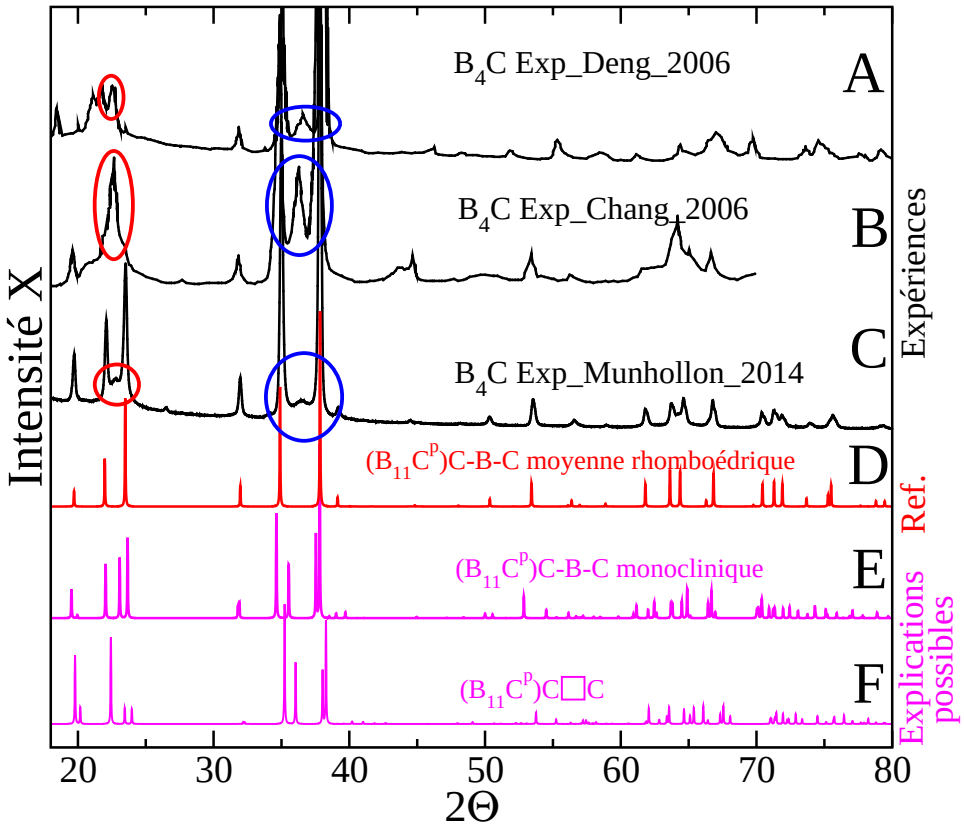


FIGURE 2.6 – Courbes noires : spectres de diffraction des rayons X expérimentaux de B_4C possédant des pics supplémentaires entourés en rouge et bleu (respectivement sur le premier et le deuxième triplet). a) Deng *et al.* [235], b) Chang *et al.* [154] et c) Munhollon *et al.* [236]. Courbe rouge : d) spectre de référence connu du B_4C calculé (DFT-GGA) à partir de la maille en moyenne rhomboédrique de $(B_{11}C^p)$C-B-C. Courbes violettes : spectres de diffraction des rayons X calculés (DFT-GGA) à partir : e) de la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C monoclinique et f) de la maille avec lacune $(B_{11}C^p)C\square C$.

être très présente dans le carbure de bore (jusqu'à 15% dans B_4C [130]).

— soit à la symétrie monoclinique. En effet, les échantillons présentant ces pics supplémentaires sont des agglomérats de nanoparticules. On peut donc supposer que l'effet de moyenne est biaisé par un trop petit nombre de mailles élémentaires ou que le désordre de substitution est faible proche des surfaces.

Anselmi *et al.* [144] arrivent toutefois à retirer totalement ces deux pics en chauffant au-delà de 1900° C (voir le recuit Fig. C.3). Ils attribuent ces pics à la présence de macles ou de désordres dans le carbure de bore. Il est possible qu'ils aient recuit ses défauts de chaîne.

2.1.4 Paramètres de maille et distances inter-atomiques

Dénominations

TABLE 2.3 – Distances inter-atomiques (Å) du carbure de bore obtenues selon la méthode (Méth.) utilisée pour différents matériaux. GGA pour DFT-GGA, LDA pour DFT-LDA, R-X pour rayon X, Neut. pour neutron. Dans le cas des neutrons, du bore ^{11}B est utilisé. Les calculs ont été réalisés avec la structure ($B_{11}C^p$)C-B-C et les expériences avec la stœchiométrie B_4C. Ct pour ce travail. La moyenne (Moy.) de tous les résultats expérimentaux est donnée en dernière ligne.

Méth.	a_h	c_h	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	Réf.
Travaux théoriques										
GGA	5,5926	12,1169	1,43	1,71	1,76	1,80	1,79	1,81	1,61	Ct
LDA	5,5157	11,9357	1,42	1,69	1,74	1,76	1,78	1,78	1,59	Ct
LDA	5,5345	11,9054	1,42	1,71	1,73	1,77	1,78	1,78	1,59	[4]
LDA	5,5834	12,0203	1,44	1,71	1,75	1,78	1,79	1,80	1,60	[3]
Travaux expérimentaux										
R-X	5,6012	12,0734	1,433	1,716	1,759	1,801	1,785	1,805	1,606	[186]
R-X	5,617	12,137	1,436	1,721	1,767	1,808	1,795	1,814	1,610	[197]
R-X	5,60	12,12	1,39	⟵	1,74 à 1,80		⟶		1.63	[184]
R-X	5,5991	12,074	1,433	1,716	1,759	1,785	1,785	1,805	1,606	[187]
R-X	5,6039	12,0786	1,433	1,715	1,762	1,802	1,787	1,808	1,606	[185]
Neut.	5,5915	12,0588	1,463	1,698	1,756	1,805	1,784	1,810	1,597	[189]
Moy.	5.6021	12.0903	1,431	1,713	1,761	1,800	1,787	1,808	1,605	

Il existe sept types de distances différentes représentés Fig. 1.6 dont l'indexation de b_1 à b_7 a été reprise de Réf. [4] :

- b_1 pour la liaison entre deux atomes de chaîne. Dans le cas d'une chaîne linéaire de 3 atomes, la longueur de la chaîne est $2\times b_1$. Si la chaîne réalise un léger angle à cause la baisse de symétrie ou de la pression par exemple, alors la longueur de la chaîne est légèrement inférieure à $2\times b_1$
- b_2 pour les six liaisons entre deux icosaèdres par les atomes polaires.
- b_3 pour les six liaisons entre deux atomes du site équatorial.
- b_4 et b_5, respectivement, pour les douze et six liaisons entre un atome des triangles polaires et un atome de l'hexagone équatorial.
- b_6 pour les six liaisons entre deux atomes des triangles polaires.
- b_7 pour les liaisons entre un atome de l'hexagone équatorial et un atome en extrémité de chaîne.

Les distances mesurées expérimentalement sont comparées aux résultats des calculs *ab initio* Tab. 2.3. La méthode de calcul de ces distances a été expliquée sect. 1.4 et sera validée sect. 2.3. L'icosaèdre (B_{12}) est légèrement distordu par rapport à un icosaèdre parfait car les rotations d'ordre cinq de l'icosaèdre ne sont pas compatibles avec la périodicité

tridimensionnelle du cristal [237]. Pour cette raison les distances intra-icosaèdre ne sont pas toutes identiques mais il en existe quatre types différents : b_3, b_4, b_5 et b_6. De plus, l'icosaèdre ($B_{11}C^p$) est déformé par rapport à l'icosaèdre (B_{12}) à cause de la substitution de l'atome de bore en site polaire par un atome de carbone faisant perdre les symétries du site $6h$. Pour cette raison, il n'y a pas quatre mais quinze distances différentes dans l'icosaèdre. En abaissant encore les symétries, par exemple en substituant à nouveau l'icosaèdre en créant ($B_{10}C_2$), on peut obtenir 30 distances différentes [7]. Les distances fournies Tab. 2.3 sont alors les moyennes des différents types de distances [8]. Les coordonnées des positions atomiques ayant permis d'obtenir ces distances sont fournies en annexe B.1.

Variation des distances selon l'expérience

Les distances et paramètres de maille mesurés dans les travaux expérimentaux sont du même ordre de grandeur, toutefois, ils peuvent varier significativement d'un échantillon à l'autre. La différence la plus importante dans les paramètres de maille est de 0,6% pour le paramètre c_h (entre 12,137 Å [197] et 12,0588 Å [189]). Cette différence est due aux nombreux moyens de synthèse différents qui peuvent conduire à des phases de carbure de bore de stœchiométries légèrement différentes même si elles tendent toutes vers B_4C dans le tableau. Une légère variation de stœchiométrie peut en effet faire changer les paramètres de maille tant expérimentalement [214, 238, 187] que théoriquement [133]. Les distances interatomiques sont donc aussi modifiées comme par exemple b_1 dont la variation maximale est de 5% (entre 1,39 Å [184] et 1,463 Å [189]). Cela entraine un léger décalage en θ sur les spectres de la figure Fig. 2.5.

Les distances calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement. Le choix de la méthode (LDA ou GGA) permettant de décrire au mieux l'expérience est discuté à la fin de ce chapitre.

2.1.5 Application du modèle ionique aux icosaèdres : règle de Wade

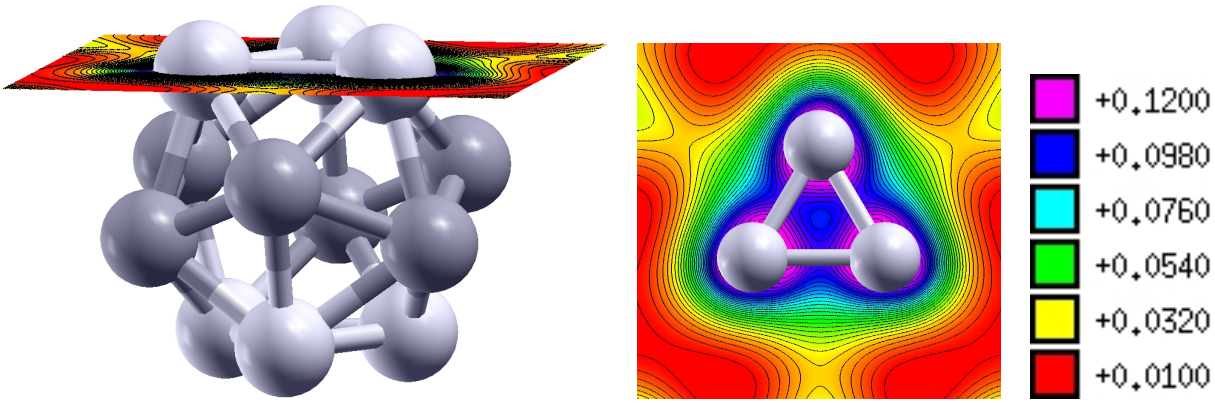
Dans cette section, une méthode permettant de prédire sans calcul s'il est possible de former tel ou tel composé avec des icosaèdres de bore est proposée. Il s'agit de la règle $4n$ de comptage des électrons de Wade [239] qui peut s'appliquer aux molécules et aux solides [240]. Cette règle est phénoménologique : elle n'est ni nécessaire ni suffisante mais marche dans la plupart des cas. Seuls les calculs au niveau quantique arrivent à expliquer certaines délocalisations électroniques.

Énoncé :

-Une structure *closo*, c'est à dire un polyèdre parfait sans atome manquant, de n atomes aura besoin de $2n + 2$ électrons pour remplir au mieux ses orbitales.

7. Par exemple, les six liaisons équatoriales b_3 (b_{31}, b_{32}, b_{33}, b_{34}, b_{35} et b_{36}) sont les mêmes si l'icosaèdre est (B_{12}) mais varient un peu si l'icosaèdre est ($B_{11}C^p$) ou ($B_{10}C_2^p$).

8. On prendra donc dans l'exemple la distance moyenne $\overline{b_3} = \frac{1}{6}\sum_{j=1}^{6} b_{3j}$. Les liaisons intra-icosaèdres sont les plus affectées par la présence de l'atome de carbone en site polaire [134]



(a) Position du plan présenté. (b) Isocourbes de densité électronique. (c) Echelle.

FIGURE 2.7 – Densité électronique type d'une liaison à trois centres située entre les trois atomes d'un pôle de l'icosaèdre. Le calcul a été fait en DFT-GGA sur la maille $(B_{12})C\square C$. Boule grise : atome de bore localisé sur un site équatorial. Boule blanche : atome de bore localisé sur un site polaire.

-Une structure *nido*, c'est à dire un polyèdre avec 1 atome manquant, de n atomes aura besoin de $2n+4$ électrons pour remplir au mieux ses orbitales.

-Une structure *arachno*, c'est à dire un polyèdre avec 2 atomes manquants, de n atomes aura besoin de $2n+6$ électrons pour remplir au mieux ses orbitales.

Application à un icosaèdre de bore

Un icosaèdre est une structure *closo* avec n=12. Il possède douze sommets aux emplacements desquels sont situés les douze atomes de bore. Il a 30 arêtes et 20 faces triangulaires. Chaque sommet est relié par cinq arêtes à cinq autres sommets. Grâce à sa configuration électronique $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$, chaque atome de bore peut fournir trois électrons de valence. L'ensemble (B_{12}) fournit donc 36 électrons (3×12). De ces 36 électrons, douze vont servir pour les liaisons covalentes de type 2 électrons-2 centres $(2e-2c)$ entre chaque sommet et son environnement [241]. C'est à dire six pour les liaisons polaire-polaire inter-icosaèdres b_2 et six pour les liaisons équateur-chaîne b_7. Il reste donc 24 électrons (36-12) servant à stabiliser la structure icosaédrique. Pour cette raison, les 30 arêtes, trop nombreuses, ne sont pas forcément le support des liaisons. La structure électronique est beaucoup plus complexe ; il existe des liaisons à trois centres [9] [242] (Fig. 2.7) et des liaisons à multicentres [98]. Cela est cohérent avec le résultat trouvé par Werheit [237] sur le comptage des liaisons.

9. Afin de visualiser la liaison à trois centres, j'ai choisi de montrer la densité électronique de maille $(B_{12})C\square C$. Ce choix a été fait car les symétries de l'icosaèdre impliquent des symétries dans les densités électroniques et facilitent la compréhension par rapport à un icosaèdre substitué comme $(B_{11}C)$. De plus, nous verrons dans la suite de ce paragraphe que cette maille est stable selon la règle de Wade et dans le chapitre sur les résultats *ab initio* que ce type de chaîne permet une bonne répartition des électrons.

Selon la règle de Wade, il faudrait 26 électrons (2×12+2) pour stabiliser l'icosaèdre (B_{12}) [10] qui n'en dispose que de 24. L'icosaèdre (B_{12}) est donc déficient de deux électrons. De la même manière, l'icosaèdre $(B_{11}C)$ possède 25 électrons, il est donc déficient d'un électron. L'icosaèdre $(B_{10}C_2)$ possède 26 électrons et est donc auto-suffisant pour se stabiliser. On remarquera d'ailleurs que dans la nature, la molécule $(B_{10}C_2)H_{12}$ existe et est stable sous forme neutre, alors que la molécule $(B_{12}H_{12})^{2-}$ a besoin d'une charge de deux électrons. Si le nombre d'atomes de carbone dans l'icosaèdre est supérieur à deux, l'icosaèdre doit fournir des électrons pour se stabiliser.

Pour résumer : un icosaèdre (B_{12}) dont les douze sommets sont impliqués dans une liaison covalente $(2e-2c)$ extra-icosaèdres est déficient de 2 électrons, un icosaèdre $(B_{11}C)$ de un électron, un icosaèdre $(B_{10}C_2)$ est stable et un icosaèdre (B_9C_3) doit donner un électron.

Apport des électrons manquants par des chaînes

Afin de fournir les électrons nécessaires pour stabiliser les icosaèdres, on peut doper le matériau avec des éléments donneurs d'électrons, ou bien avec des chaînes entre les icosaèdres. Dans ce qui suit, les solutions possibles pour stabiliser les quatre types d'icosaèdres considérés sont données en utilisant uniquement des chaînes à base d'atomes de bore et de carbone [11]. Les calculs ont montré que les icosaèdres (B_{12}) et $(B_{11}C)$ sont bien déficients en électrons [194, 244, 245] et que la charge fournie par la chaîne peut se délocaliser sur l'icosaèdre [246]. Il y a trois types de chaînes possibles :

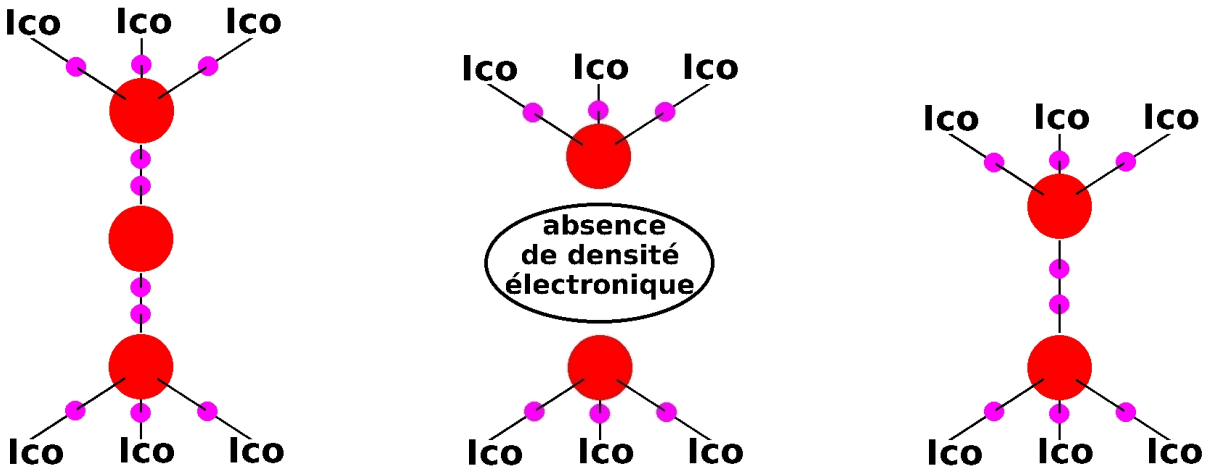
- type X-X-X (Fig. 2.8(a)), où X représente un atome de bore ou de carbone. La chaîne est composée de trois atomes ; deux sont tétravalents et l'atome central est bivalent (comme dans $(B_{11}C^p)$C-B-C). Elle a donc besoin de dix électrons pour réaliser ses liaisons selon la règle de doublet.
- type X□X (Fig. 2.8(b)). L'arrangement est composé de deux atomes trivalents qui ne réalisent pas de liaison entre eux (comme dans (B_{12})O□O). Il a donc besoin de six électrons pour réaliser ses liaisons.
- type X-X (Fig. 2.8(c)). La chaîne est composée de deux atomes tétravalents (comme dans (B_{12})P-P). Elle a donc besoin de huit électrons pour réaliser ses liaisons.

S'il n'y a pas d'atome dans l'espace inter-icosaédrique ou s'il n'y en a qu'un seul, alors les liaisons inter-icosaèdres entre les atomes de bore équatoriaux se font directement par des liaisons Δ (Fig. 2.9), à trois centres comme dans le bore α. Le comptage des électrons est différent [12] On déduit donc que selon leurs configurations, les chaînes peuvent fournir des électrons ou en avoir besoin.

10. Les calculs *ab initio* présentés chap. 3 montrent qu'il est possible de déroger à cette règle.

11. D'autres formes inter-icosaèdres ont été imaginées, comme des plans B_4 [238, 243]. Ce type de plan est déficient de deux électrons et a donc besoin d'icosaèdres (B_8C_4) pour remplir au mieux ses orbitales. Ce type d'icosaèdres n'a encore jamais été observé expérimentalement. Dans ce travail, les plans donneurs d'électrons tels C_4 (donne $2e^-$) ou C_3B (donne $1e^-$) ont été testés sur les composés $(B_{12})C_4$ et $(B_{11}C)C_3B$ mais leur énergie de formation est positive et trop élevée. L'exploration des plans inter-icosaèdres a donc été abandonnée.

12. Les types d'arrangements avec uniquement un atome ou sans atome ont été explorés et toutes les énergies de formation trouvées ont été positives et élevées à l'exception du bore α qui sert de référence. Cette piste a donc aussi été abandonnée.



(a) Chaîne type X-X-X. Besoin : 10 électrons

(b) Chaîne type X□X. Besoin : 6 électrons

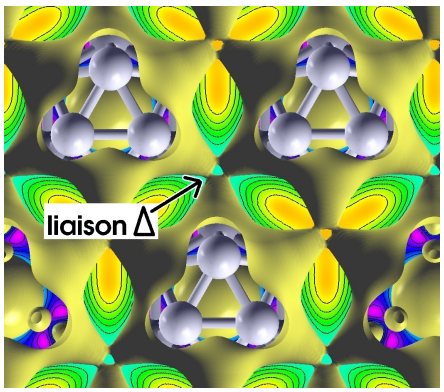
(c) Chaîne type X-X. Besoin : 8 électrons

FIGURE 2.8 – Schéma permettant de compter le nombre d'électrons dont a besoin une chaîne dans l'espace inter-icosaédrique pour remplir ses orbitales selon la règle du doublet. Dans l'hypothèse où les liaisons sont covalentes, deux électrons sont nécessaires pour chaque liaison. Les six électrons fournis par le bore en site équatorial des six icosaèdres ne sont pas représentés. Grosse boule : atome. Petite boule : électron. Trait : liaison.

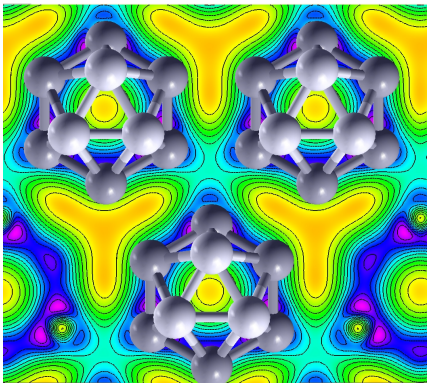
Liste des structures stables selon le modèle de Wade

1. Les chaînes possibles permettant de fournir les deux électrons manquant à l'icosaèdre (B_{12}) sont :
   - Une chaîne C-C-C. Elle peut fournir deux électrons, car le carbone possède quatre électrons de valence. Les deux atomes des extrémités de chaîne forment déjà trois liaisons avec les icosaèdres et une liaison avec l'atome central. Ils n'ont donc pas d'électrons à donner. Mais l'atome de centre de chaîne ne réalise que deux liaisons, il peut donc fournir deux électrons qui vont se délocaliser sur l'icosaèdre (B_{12}). Selon le modèle de Wade, le composé (B_{12})C-C-C est stable et peut être écrit de manière ionique $(B_{12})^{2-}$(C-C-C)$^{2+}$. Ceci n'est qu'une représentation permettant de comprendre la répartition des charges, les composés ne sont pas ioniques mais forment de fortes liaisons covalentes [209, 217, 247].
   - Un arrangement C□C. Il peut fournir deux électrons car les atomes de carbone ne sont reliés qu'à trois icosaèdres chacun, ils peuvent donc chacun fournir un électron. Selon le modèle de Wade, le composé (B_{12})C□C est stable[13] et peut être écrit de manière ionique $(B_{12})^{2-}$(C□C)$^{2+}$. Le composé (B_{12})C-C n'est pas stable, car la chaîne ne peut pas fournir d'électrons.
2. Les chaînes possibles permettant de fournir l'électron manquant à l'icosaèdre ($B_{11}C$) sont :

13. L'énergie de formation du matériau (B_{12})C□C a été calculée par Saal *et al.* [202] en DFT-GGA et est négative.



(a) Iso-surface pour $\rho(\mathbf{r}) = 0.0785$ en jaune.



(b) Iso-lignes dans le plan de la liaison Δ.

(c) Échelle

FIGURE 2.9 – DFT-GGA. Iso-surfaces de densité électronique ($\rho((\mathbf{r}) = \sum \phi(\mathbf{r})^2$) de la liaison Δ dans le bore α. La liaison Δ relie trois icosaèdres entre eux par leurs sites équatoriaux lorsqu'il n'y a pas de chaînes, sa forme en triangle lui a donné son nom. Boule blanche : atome de bore situé sur un site polaire. Boule grise : atome de bore situé sur un site équatorial. Le plan montré est orthogonal à l'axe [111].

- Les chaînes C-B-C. On forme ainsi B_4C, le composé bien connu $(B_{11}C)$C-B-C s'écrivant alors selon le modèle ionique $(B_{11}C)^-$(C-B-C)$^+$.
- Les chaînes C-C-B, bien que moins stables car l'atome de bore est tétravalent et l'atome de carbone central est bivalent.
- Les arrangements C□B. Ils forment le composé[14] $(B_{11}C)$C□B s'écrivant alors sous forme ionique $(B_{11}C)^-(C\square B)^+$.

3. Les chaînes possibles ne fournissant pas d'électron supplémentaire à l'icosaèdre ($B_{10}C_2$) déjà stabilisé sont :
   - Les chaînes C-B-B.
   - Les chaînes B-C-B.
   - Les chaînes C-C. Les deux atomes de carbone sont bien tétravalents : ils réalisent trois liaisons avec les icosaèdres et une liaison dans la chaîne. On forme le composé $(B_{10}C_2)$C-C qui n'a pas besoin d'une écriture ionique car la chaîne et l'icosaèdre sont neutres.
   - Les arrangements B□B. Les atomes de bore sont trivalents et réalisent leurs trois liaisons avec les trois icosaèdres les entourant, il n'y a donc pas de liaison pendante.
4. Les chaînes possibles ayant besoin de l'électron supplémentaire fourni par l'icosaèdre (B_9C_3) sont :
   - Les chaînes B-B-B, car l'atome de bore central ne fournit qu'un électron sur les deux requis pour rendre les atomes de bore de fin de chaîne tétravalents.

14. L'énergie de formation du matériau $(B_{11}C)$C□B a été calculée par Saal *et al.* [202] en DFT-GGA et est positive.

TABLE 2.4 – Résumé des stabilités électroniques des structures selon le type d'icosaèdre et le type de chaîne. ✔ : Structures stables selon la règle de Wade. Sous les icosaèdres est indiqué le nombre d'électrons dont ils ont besoin pour se stabiliser s'ils réalisent douze liaisons simples extra-icosaèdres. A droite des chaînes est indiqué le nombre d'électrons qu'elles peuvent fournir. Les structures qui n'ont pas encore été proposées dans la littérature et qui seront étudiées dans cette thèse sont encadrées.

			reçoit (B_{12}) 2 e$^-$	reçoit $(B_{11}C)$ 1 e$^-$	$(B_{10}C_2)$ 0 e$^-$	donne (B_9C_3) -1 e$^-$
reçoit	C-C-C	2 e$^-$	✔			
	C□C	2 e$^-$	✔			
	C-C-B	1 e$^-$		✔		
	C-B-C	1 e$^-$		✔		
	C□B	1 e$^-$		✔		
	C-B-B	0 e$^-$			✔	
	B-C-B	0 e$^-$			✔	
	C-C	0 e$^-$			✔	
	B□B	0 e$^-$			✔	
donne	B-B-B	-1 e$^-$				✔
	C-B	-1 e$^-$				✔
	B-B	-2 e$^-$				

Toutefois, la configuration avec des atomes de bore tétravalents s'avèrera moins stable dans les calculs *ab initio* (sect. 3.1.2).

— Les chaînes C-B, pour avoir les deux atomes tétravalents, il faut fournir un électron au bore qui n'en a que trois.

Selon la règle de Wade, seuls ces onze cas permettent de créer une maille avec une chaîne et un icosaèdre stable dans le modèle ionique. Ces cas sont résumés Tab. 2.4.

La plupart des composés ont déjà été proposés et leur énergie de formation calculée [202, 221, 203]. Les résultats *ab initio* sont fournis en seconde partie Tab. 3.1. Les structures nouvellement proposées dans ce travail sont encadrées [15].

Une autre idée permettant de remplir au mieux les orbitales des icosaèdres selon la règle de Wade est de combiner l'ajout d'une chaîne et d'un dopant. (B_{12})C-C par exemple est déficient de deux électrons. Selon Wade, il faudrait le doper avec un élément donneur d'électrons pour le stabiliser. C'est ce qu'ont réalisé expérimentalement Adasch *et al.* [65] en introduisant du magnésium fournissant deux électrons, ce qui a formé le composé $Mg(B_{12})C_2$ aussi noté $Mg^{2+}(B_{12})^{2-}$C-C dans le modèle ionique.

On peut aussi penser à stabiliser les icosaèdres avec d'autres icosaèdres au moyen de mailles multiples. Un icosaèdre $(B_{10}C_2)$ peut par exemple fournir les deux électrons man-

15. Florence *et al.* [201] étudient les icosaèdres deux fois substitués avec environnement d'hydrogène et Economy *et al.* [248] proposent $(B_{12})C_2$ sans préciser si les atomes de carbone sont reliés par une liaison électronique.

quant à l'icosaèdre (B_{12}) s'ils sont suffisamment rapprochés pour permettre le transfert des électrons. Par exemple, la double maille ($B_{10}C_2$)C-B-C+(B_{12})C-B-C est neutre selon le modèle ionique. Elle a en effet été calculée comme le défaut le plus stable dans le carbure de bore B_4C [6] et a été observée expérimentalement [5].

Cependant, les écritures ioniques telles que $(B_{11}C^p)^+$(C-B-C)$^-$ ne sont qu'une représentation permettant de comprendre la répartition des charges sur l'icosaèdre et la chaîne. Il a été prouvé que les composés ne sont pas ioniques mais forment des liaisons fortement covalentes [209, 217, 247].

Parmi les nombreuses stœchiométries et attributions possibles des sites de Wyckoff, peu sont stables en tant que matériau mais presque toutes peuvent se trouver en tant que défaut dans du carbure de bore. Cependant, leur énergie de formation varie et le diagramme des potentiels chimiques présenté précédemment (Fig. 2.2) montre que le défaut bipolaire et le défaut (B_{12})C-B-C sont les plus bas en énergie et sont donc les seuls à pouvoir se former à l'équilibre thermodynamique.

2.2 Propriétés physiques du carbure de bore B_4C

L'examen de la structure atomique du carbure de bore permet de comprendre pourquoi celui-ci est si léger. Les icosaèdres permettent d'avoir des espaces vides au sein de la structure (le volume de l'icosaèdre représente 20% de celui de la maille) tout en assurant sa cohésion. Les liaisons covalentes avec des atomes de faibles numéros atomiques (Z =5 et 6) permettent d'obtenir un matériau à la fois léger et dur. Cette structure permet de donner au carbure de bore d'autres propriétés telles que sa grande efficacité en tant que convertisseur thermoélectrique (à 300 K : coefficient de Seebeck S$\sim$320 μV.K^{-1}, conductivité électrique $\sigma \sim 400\ \Omega^{-1}cm^{-1}$ et conductivité thermique $\kappa \sim$ 0.05 W.K^{-1}cm^{-1} [249, 250]), le transport électronique [251], ou encore la possibilité d'absorber les neutrons [252] grâce à la haute teneur naturelle en isotope ^{10}B. Ces propriétés ne seront pas discutées dans cette thèse. [16]

Dans cette section, les données expérimentales sur les propriétés élastiques et vibrationnelles du carbure de bore B_4C seront résumées et comparées aux calculs *ab initio* afin de valider ces derniers et de choisir la fonctionnelle d'échange-corrélation la plus adéquate pour les décrire. Les calculs des intensités Raman seront alors validés sur des composés connus dans la dernière section.

2.2.1 Propriétés élastiques

Les constantes élastiques

Les constantes élastiques du carbure de bore à 20% en atomes de carbone B_4C n'ont pas été toutes déterminées, ni expérimentalement, ni théoriquement. Dans la maille rhomboédrique, il y a six constantes élastiques différentes (C_{11}, C_{33}, C_{12}, C_{13}, C_{44} et C_{14}), les autres sont nulles ou se déduisent de celles-ci par des opérations élémentaires (voir sec-

16. Pour plus d'informations, voir les articles de référence [24, 177, 178]

TABLE 2.5 – Constantes élastiques calculées pour différents carbures de bore selon la fonctionnelle d'échange-corrélation E_{xc} et selon l'expérience. Nc pour "non calculé". Ct pour "Ce travail". R pour "rotation" lorsque la maille monoclinique est exprimée dans le repère rhomboédrique ou hexagonal.

Monoclinique	Exc	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}	Réf.
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	491	539	534	88	92	84	204	183	192	32	-33	-43	-32	Ct
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	512	571	561	100	105	95	208	189	197	35	-36	-53	-36	Ct
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	562	518	536	70	124	63	Nc	Nc	213	18	-1	-39	Nc	[253]
Rhomboédrique	Exc	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{14}	C_{24}	C_{56}		Réf.
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	561	588	544	132	67	76	173	167	230	42	-19	20		CtR
$(B_{11}C^p)$C-B-C	PAW	595	580	553	136	77	70	164	169	255	Nc	Nc	Nc		[115]R
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	534	556	519	115	61	66	170	163	223	33	-17	16		CtR
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	534	Nc	526	120	58	Nc	168	Nc	216	38	Nc	Nc		[117]R
(B_{12})C-C-C	PAW	522	C_{11}	550	133	80	C_{13}	138	C_{44}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	Nc	Nc	Nc		[115]
(B_{12})C-C-C	LDA	518	C_{11}	538	124	78	C_{13}	145	C_{44}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	-18	-C_{14}	C_{14}		Ct
(B_{12})C-C-C	GGA	492	C_{11}	516	107	71	C_{13}	148	C_{44}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	-14	-C_{14}	C_{14}		Ct
(B_{12})C-C-C	GGA	487	C_{11}	525	117	66	C_{13}	133	C_{44}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	Nc	-C_{14}	C_{14}		[117]
$B_{5.6}C$	Expt.	543	C_{11}	535	131	64	C_{13}	165	C_{44}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	Nc	-C_{14}	C_{14}		[254]

tion. A.5.1). Dans la maille monoclinique, il y a treize constantes élastiques différentes non nulles (voir section. A.5.1). En l'état actuel :

— Le travail expérimental le plus abouti [254] correspond à la stœchiométrie $B_{5.6}C$ et non B_4C. Les auteurs McClellan *et al.* fournissent la plupart des constantes élastiques, mais le repère étant hexagonal, ils ne mesurent pas le terme C_{14}. La difficulté expérimentale dans ces mesures est d'avoir un mono-cristal suffisamment gros pour pouvoir l'orienter dans l'espace selon ses directions de hautes symétries [255]. De plus, la plupart des mesures de constantes élastiques se font par l'intermédiaire de la mesure de la vitesse d'ultrasonique dans les solides. Leur longueur d'onde ($\lambda \sim \frac{14km/s}{10MHz} \sim 1,4\ mm$) étant bien plus grande [256] que la taille moyenne des grains du carbure de bore (quelques μm) on obtient uniquement les constantes élastiques en moyenne polycristalline. Or en moyenne polycristalline, les matériaux apparaissent isotropes. Seules deux constantes élastiques C_{11} et C_{12} décrivent alors élastiquement le système.

— Les travaux théoriques existants sont ceux de Lee *et al.* (LDA) [253] qui ne fournissent pas les termes C_{44}, C_{55} ni C_{45}, et ceux de Taylor *et al.* (GGA) et Aryal *et al.* (PAW) [115, 117] qui fournissent les valeurs des constantes élastiques dans le repère hexagonal (voir annexe. A.11.2 pour le changement de repère) et ne donnent donc pas non plus l'intégralité des constantes élastiques. La difficulté dans le calcul des constantes élastiques est de savoir quelles sont les déformations à imposer au cristal pour avoir accès à tous les termes du tenseur des constantes élastiques. Cette difficulté est aujourd'hui surmontée par l'utilisation de logiciels comme Vasp ou ElaStic1.0 dans lesquels toutes ces directions sont référencées. Ces deux logiciels ont été utilisés au cours de la thèse.

Dans ce travail, les constantes élastiques ont toutes été calculées avec les deux fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA en utilisant les logiciels *Quantum ESPRESSO* et *ElaStic1.0*. La méthode est expliquée annexe A.5.1 ainsi que les marges d'erreurs. Elles sont comparées Tab. 2.5 à celles déjà publiées et à celles mesurées par McClellan *et al.* [254]. Les constantes élastiques calculées dans ce travail en moyenne polycristalline sont comparées Tab. 2.6 avec celles obtenues expérimentalement. Dans le tableau Tab. 2.6,

Table 2.6 – Valeurs de la densité ρ (g/cm^3) et des constantes élastiques de carbures de bores (GPa) en moyenne polycristalline. Module d'incompressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa), coefficient de Poisson ν, masse volumique ρ (g/cm^3), vitesse longitudinale V_l et transverse V_t (km/s). La moyenne de Hill=$\frac{Reuss+Voigt}{2}$ a été utilisée.

Matériau	Exc	ρ	B	G	E	ν	V_l	V_t	Réf.
Théorie									
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	2,51	232	199	464	0,17	14,08	8,91	Ct
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	2,61	249	204	481	0,18	14,11	8,83	Ct
(B_{12})C-C-C	GGA	2,45	222	178	422	0,18	13,69	8,52	Ct
(B_{12})C-C-C	LDA	2,56	237	180	430	0,20	13,64	8,37	Ct
Expériences									
B_4C		2,55	247	200	472	0,18	14,18	8,85	[32]
B_4C		2,51	238	186	486	0,19	13,93	8,62	[257]
B_4C		-	235	197	498	0,17	14,08	8,86	[258]
B_4C		2,514	241	193	498	0,18	14,086	8,766	[256]
B_4C		2,516	215	178	453	0,174	13,42	8,43	[89]
B_4C		2,52	235	-	432	0,15	13,7	8,7	[95]
B_4C		2,50	292	172	438	-	14,496	8,283	[233]
B_4C		2,51	-	-	450	-	13,3	Nc	[259]
B_4C		2,50	232	182	434	0,188	13,78	8,54	[260]
Moyenne des B_4C		2,515	242	187	462	0,176	13,89	8,63	
Ecart type des B_4C		0,015	21	10	25	0,012	0,36	0,19	
$B_{3.6}C$		2,41	-	188	441	0,17	-	-	[146]
$B_{5.6}C$		2,495	237	165	497	0,18	14,07	8,11	[254]

on observe une variation de la vitesse du son longitudinale et transverse de maximum 8% dans les différentes expériences. Cette variation peut être due à la porosité ou à la variation de concentration en atomes de carbone dans les grains de matière [95]. Pour cette raison, la valeur moyenne des propriétés élastiques selon toutes les expériences et les densités sont aussi renseignées Tab. 2.6 afin de pouvoir être comparées aux valeurs théoriques. Les constantes élastiques étant expérimentalement déterminées à partir des vitesses du son, on peut aussi retrouver cette différence de 8% dans les constantes élastiques expérimentales.

Comparaison des mailles $(B_{11}C^p)$C-B-C et (B_{12})C-C-C

Dans les tableaux sont présentés les constantes élastiques théoriques pour les mailles $(B_{11}C^p)$C-B-C et (B_{12})C-C-C. Comme expliqué sect. 2.1.2, la maille élémentaire du carbure de bore à 20% est $(B_{11}C^p)$C-B-C et non (B_{12})C-C-C [17]. On retrouve ce résultat en étudiant les constantes élastiques ainsi que leurs valeurs moyennes. Pour réaliser cette comparaison, il faut se baser sur les valeurs des constantes élastiques diagonales (C_{ii}) et leur moyenne isotrope car ce sont celles dont le calcul possède la plus petite barre d'erreur (moins de 5% comme expliqué annexe. A.5.5). De plus, comme il sera montré sect. 2.3, il est plus approprié de comparer les constantes élastiques obtenues en DFT-GGA. Cette comparaison montre que :

- dans les valeurs moyennes par exemple, on voit que le module de Young E calculé pour (B_{12})C-C-C (422 GPa en DFT-GGA) est trop bas comparé à ceux trouvés expérimentalement (462 GPa en moyenne) alors que celui calculé pour $(B_{11}C^p)$C-B-C (464 GPa en DFT-GGA) correspond mieux à la valeur expérimentale.
- de la même manière, le module de compressibilité B de (B_{12})C-C-C (222 GPa) est trop faible en comparaison avec celui obtenu expérimentalement (242 en moyenne) alors que celui calculé pour $(B_{11}C^p)$C-B-C (232 GPa) correspond mieux.
- on peut aussi regarder le coefficient C_{11} en DFT-GGA dans le repère rhomboédrique Tab. 2.5. Là aussi, la valeur calculée pour (B_{12})C-C-C (492 GPa) est trop faible en comparaison avec celle mesurée par McClellan *et al.* (543 GPa) alors que celle calculée pour $(B_{11}C^p)$C-B-C (534 GPa) correspond beaucoup mieux.

2.2.2 Propriétés vibrationnelles

Dans cette section, les caractéristiques vibrationnelles du carbure de bore B_4C sont présentées. Les trois premiers paragraphes décrivent les vecteurs propres de la matrice dynamique. Les trois paragraphes suivants présentent les modes propres en centre de zone ; les modes Raman, puis les modes infrarouges et les modes silencieux. Le quatrième paragraphe présente la dispersion de phonons.

Dénomination des vecteurs propres

Afin de nommer les vecteurs propres, il faut comprendre quels sont les modes possibles et les symétries associées. Dans une maille rhomboédrique, dont l'axe trigonal est orienté selon la direction Z [18], les modes A_{1g}, A_{2u}, A_{2g} et A_{2u}, non dégénérés, sont des composés de déplacements atomiques symétriques par rapport à l'axe Z. Les modes E_g et E_u, sont des composés de déplacements atomiques symétriques par rapport au plan orthogonal à l'axe Z, c'est à dire de déplacements dans le plan XY. Les modes E_g et E_u sont des modes dégénérés. Cela signifie que leur espace propre est de dimension deux. Un mode E_g a donc une fréquence propre double et deux vecteurs propres orthogonaux permettant de décrire les déplacements atomiques comme une combinaison linéaire de ses deux vecteurs

17. D'après les calculs d'énergie totale, de spectroscopie vibrationnelle et de RMN.
18. Cette orientation est celle prise dans le repère standard rhomboédrique présenté en annexe sect. A.11.1 Fig. A.8.

propres. Les modes de translation selon Z et selon X et Y sont les phonons acoustiques, respectivement A_{2u} et E_u.

Il est alors utile de séparer les modes de vibrations de la maille de référence rhomboédrique (B_{12})C-C-C [19] en deux types : ceux purement modes de chaîne et ceux purement modes d'icosaèdres. Cette approximation donne d'excellents résultats et permet de facilement identifier et nommer les modes. En effet, dans le calcul des vibrations atomiques, les vibrations de l'icosaèdre ne font que peu bouger la chaîne et vice-versa. Les modes de vibration selon ces deux catégories sont identifiés dans les deux paragraphes suivants.

Lorsque la maille est monoclinique, la symétrie d'un mode est A' ou A''. Comme la distorsion de la maille est très faible par rapport à la maille rhomboédrique, les vecteurs propres changent peu et il est facile d'identifier à quel mode de la symétrie rhomboédrique correspondent les modes A' et A''. Pour cela, on réalise la projection des vecteurs propres calculés en symétrie monoclinique sur ceux calculés en symétrie rhomboédrique et on regarde lequel se projette le mieux (voir la méthode en annexe sect. A.13.1). La maille de référence rhomboédrique sur laquelle sont projetés les autres modes est la maille (B_{12})C-C-C.

Modes de chaîne

Pour une chaîne linéaire de 3 atomes orientée selon Z, il existe 3×3=9 modes de vibration [20]. Plaçons cette chaîne à chaque nœud d'un réseau rhomboédrique, suffisamment grand pour ne pas prendre en compte les interactions entre deux chaînes, l'axe de la chaîne étant orienté dans la direction [111] (axe Z). La symétrie des neuf modes se décompose alors en :

$1A_{1g}+2A_{2u}+1\times2E_g+2\times2E_u$.

Les modes E_g et E_u étant dégénérés, cela fait six modes différents. Ils sont représentés et nommés Tab. 2.7. La rotation de la chaîne autour de son axe Z n'existe pas car elle ne conduit à aucune modification du cristal.

Mode d'icosaèdres

Pour un icosaèdre (B_{12}), il existe 3×12=36 modes de vibration. Si nous plaçons cet icosaèdre à chaque nœud d'un réseau rhomboédrique, en orientant son axe trigonal selon la direction [111], on obtient le bore α. On prend ainsi en compte les liaisons inter-icosaèdres. La symétrie des 36 modes de vibration se décompose en :

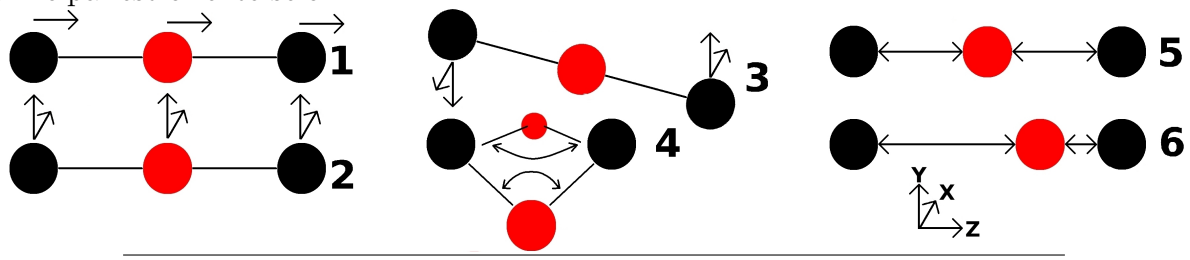
$4A_{1g}+2A_{1u}+2A_{2g}+4A_{2u}+6\times2E_g+6\times2E_u$.

Les modes E_g et E_u étant dégénérés, cela fait 24 modes différents. Ils sont nommés Tab. 2.8. Une représentation de ces modes a été faite dans la thèse de N. Vast pages 72 à 74 [261]. La rotation de l'icosaèdre autour des axes X,Y et Z est communément appelée libration de l'icosaèdre.

19. Cette maille est prise comme référence car elle possède une chaîne de trois atomes et la symétrie rhomboédrique. Cette maille possède donc tous les modes qui seront présentés et ses modes E_g et E_u sont dégénérés.

20. Le nombre de modes de vibration dans un cristal de N_{at} atomes vaut $N_\omega=3\times N_{at}$.

TABLE 2.7 – Description des modes normaux pour une chaîne de 3 atomes dont l'axe principal est orienté selon Z.



Nom	Sym.	Déplacement des atomes
$Ch1$	A_{2u}	Translation de chaîne selon l'axe Z.
$Ch2$	E_u	Translation de chaîne selon les axes X et Y.
$Ch3$	E_g	Rotation de chaîne autour des axes X et Y.
$Ch4$	E_u	Flexion de chaîne selon les axes X et Y.
$Ch5$	A_{1g}	Allongement symétrique de chaîne selon l'axe Z.
$Ch6$	A_{2u}	Allongement antisymétrique de chaîne selon l'axe Z.

Modes de l'assemblage chaîne et icosaèdre

Lorsque l'on insère une chaîne triatomique entre les icosaèdres en conservant le réseau rhomboédrique, il y a quelques changements. Il y a 3+12=15 atomes/maille. On a donc 3×15=45 modes de vibration dont les symétries sont :

$5A_{1g}+2A_{1u}+2A_{2g}+6A_{2u}+7\times2E_g+8\times2E_u$.

Les modes E_g et E_u étant dégénérés, cela fait 30 modes différents.

Les trois translations de chaîne et les trois translations de l'icosaèdre donnent six translations différentes. Les trois translations en phase entre les icosaèdres et les chaînes sont les modes acoustiques (translation du réseau). On les assimilera à $Ico1$ et $Ico2$. Les trois translations en antiphase entre les icosaèdres et les chaînes sont des modes optiques. On les assimilera à $Ch1$ et $Ch2$. Les sites équatoriaux des icosaèdres ne sont plus reliés entre eux par des liaisons Δ mais par des chaînes. La liaison Δ inter-icosaèdres [21] équateur-équateur du bore α devient donc une liaison à deux centres chaîne-équateur.

Les vecteurs propres de l'icosaèdre varient peu lorsque l'on ajoute une chaîne dans l'espace inter-icosaèdres, c'est pourquoi on parle toujours de modes icosaédriques purs ou de modes de chaînes purs. Dans les calculs, il y a toujours un petit couplage entre ces deux types de mode de vibration. Celui-ci devient un peu plus prononcé lorsque l'icosaèdre est substitué, ou lorsque deux modes de même symétrie ont des fréquences proches comme il est expliqué en annexe A.14. Cela rend parfois difficile l'attribution visuelle des modes A′ et A″ aux noms de référence et la méthode des projections (expliquée annexe A.13.1) est alors indispensable pour identifier les différents modes propres.

21. La liaison Δ est présentée Fig. 2.9.

TABLE 2.8 – Description des modes normaux pour la maille du bore α-B_{12} orientée avec son axe trigonal selon Z et son axe binaire selon X.

$Ico1$	A_{2u}	Translation selon Z : acoustique longitudinal.
$Ico2$	E_u	Translation selon X et selon Y : acoustique transverse.
$Ico3$	A_{1u}	Rotation des triangles polaires en sens opposé autour de Z.
$Ico4$	A_{2g}	Libration Z.
$Ico5$	E_g	Libration X et Y.
$Ico6$	E_u	Oscillation antisymétrique des triangles polaires autour de X et Y.
$Ico7$	E_g	Translation selon X et Y des liaisons b_7 (pseudo rotation de chaîne).
$Ico8$	E_u	Rotation autour de X et Y des deux hémisphères de l'icosaèdre.
$Ico9$	A_{1g}	Translation selon Z des triangles équatoriaux en antiphase.
$Ico10$	E_u	Respiration des pentagones selon l'axe d'ordre 5.
$Ico11$	E_g	Étirement des liaisons intra-icosaèdre polaire-équateur b_5.
$Ico12$	A_{2g}	Rotation des triangles polaires dans le même sens autour de Z.
$Ico13$	E_g	Étirement des liaisons intra-icosaèdres équateur-équateur b_3.
$Ico14$	A_{1u}	Rotation des triangles équatoriaux en sens opposés autour de Z.
$Ico15$	E_u	Translation des atomes polaires diamétralement opposés selon les axes d'ordre 5.
$Ico16$	A_{2u}	Étirement des liaisons inter-icosaèdres b_7 anti-symétrique par rapport à Z.
$Ico17$	A_{1g}	Étirement selon Z de l'icosaèdre, respiration X-Y de l'équateur et des triangles polaires.
$Ico18$	E_u	Étirement en antiphase des liaisons intra-icosaèdre b_5.
$Ico19$	A_{2u}	Translation selon Z de l'hexagone équatorial.
$Ico20$	E_g	Étirement en phase des liaisons intra-icosaèdre b_4.
$Ico21$	A_{1g}	Respiration X-Y de l'hexagone équatorial dans le plan XY.
$Ico22$	A_{2u}	Respiration des triangles polaires en antiphase dans le plan XY.
$Ico23$	E_g	Élongation anti-symétrique inter-icosaèdres polaire-polaire b_2.
$Ico24$	A_{1g}	Élongation symétrique inter-icosaèdres polaire-polaire b_2.

Dénomination du mode de rotation de chaîne

En insérant une chaîne triatomique entre les icosaèdres, le mode $Ico7$ qui représente la translation selon X et Y des liaisons inter-icosaèdres équateur-équateur devient la translation de la liaison chaine-équateur $b7$. Dans la littérature [206], le mode à $Ico7$ apparaissant à 481 cm^{-1} dans le B_4C est très harmonique et possède une forte intensité. Il a été appelé « rotation de chaîne » . Dans cette vibration, l'atome équatorial et l'atome en extrémité de chaîne se déplacent ensemble et le vecteur propre de ce mode se projette sur un des modes du bore α. Je l'appellerai donc « pseudo rotation de chaîne ». L'autre mode de rotation de chaîne ($Ch3$) est présent à 1098 cm^{-1} [261] et est de faible intensité. Ce mode ne se projette sur aucun mode de vibration du bore α et est donc propre à la présence d'une chaîne [22].

22. Ces deux modes ont été attribués l'un à une vibration de l'icosaèdre ($Ico7$) et l'autre à une vibration de chaîne ($Ch3$). Toutefois on ne peut pas distinguer dans les deux modes si c'est la chaîne qui tire l'icosaèdre ou vice versa. Le nom donné est seulement issu de la projection sur le bore α.

Activités des modes en centre de zone

Pour les carbures de bore du groupe d'espace $R\bar{3}m$ avec une chaîne de trois atomes (X_3) ou de deux atomes (X_2), les symétries des modes de vibrations sont :

- $(B_{12})X_3$: $5A_{1g}+7\times2E_g+6A_{2u}+8\times2E_u+2A_{2g}+2A_{1u}$= 45 modes dont 3 acoustiques ($1A_{2u}$ et $2E_u$)
- $(B_{12})X_2$: $5A_{1g}+7\times2E_g+4A_{2u}+7\times2E_u+2A_{2g}+2A_{1u}$= 42 modes dont 3 acoustiques ($1A_{2u}$ et $2E_u$)

Les modes A_{1g} et E_g sont actifs en diffusion Raman, les modes A_{2u} et E_u sont actifs en absorption infrarouge et les modes A_{2g} et A_{1u} sont silencieux. Les règles de sélection des phonons en centre de zone par l'absorption infrarouge et la diffusion Raman sont rappelées en annexe A.3. Les modes E_g et E_u sont dégénérés deux fois. Pour le carbure de bore à 20% de carbone B_4C, les spectres ne varient que peu entre deux échantillons et permettent d'identifier facilement quelques pics caractéristiques donnés dans les paragraphes suivants.

Cependant, des fréquences de vibration du carbure de bore peuvent subir de faibles variations en fonction de la concentration en carbone tant en absorption infrarouge [224] qu'en diffusion Raman [206]. On peut grâce à cette variation déduire le taux de carbone dans les chaînes et dans les icosaèdres [223]. En effet, les valeurs des fréquences de vibration sont inversement proportionnelles à la masse ($\omega \sim \sqrt{K/M}$). Passer d'une masse de 12,01 (atome de carbone) à une masse de 10,88 (atome de bore en moyenne isotopique) représente un changement de 10%. [23]

Avant l'arrivée des calculs *ab initio* permettant de connaître la valeur propre et le vecteur propre de la matrice dynamique, les fréquences ont été attribuées [174, 263] en regardant leur comportement face à une variation de la masse du bore en utilisant l'isotope ^{11}B. L'utilisation d'un isotope permet en plus d'obtenir des raies un peu moins élargies par le désordre isotopique et de pouvoir ainsi distinguer des pics superposés [264]. Malgré cela, les pics restent très élargis par le désordre substitutionnel qui est le plus important.

Modes actifs en diffusion Raman

La comparaison des spectres Raman expérimentaux et avec les fréquences calculées est fournie fig. 2.10. Sur cette figure, les fréquences calculées par Lazzari *et al.* en symétrie monoclinique ont été moyennées en resymétrisant la matrice dynamique [261] et celles calculées dans ce travail ont été ajoutées telles que calculées par DFPT-LDA et DFPT-GGA en conservant le groupe ponctuel C_s. Les valeurs des fréquences sont fournies Tab. 2.9.

La comparaison des spectres expérimentaux de Tallant avec les fréquences calculées en DFPT-LDA pour la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C s'avère fournir d'excellents résultats pour toutes les fréquences (erreur maximum de 4%). Ceci avait permis de valider le modèle de maille élémentaire de B_4C en tant que $(B_{11}C^p)$C-B-C et non comme $(B_{11}C^e)$C-B-C (non montré), (B_{12})C-C-C ou (B_{12})C-B-C [261, 4, 209]. On le voit particulièrement dans le mode $Ch5$ qui est calculé à 1145 cm^{-1} dans (B_{12})C-C-C alors qu'aucun pic n'est visible expérimentalement à cette fréquence. La différence maximale entre les fréquences que

23. La substitution d'un atome de bore par un atome de carbone n'a pas d'effet important sur les fréquences en terme de masse si celui-ci est placé sur l'icosaèdre (modification de la masse totale de l'icosaèdre de 0,9% en passant de 12×10,88 à 11×10,88+12,01) [262].

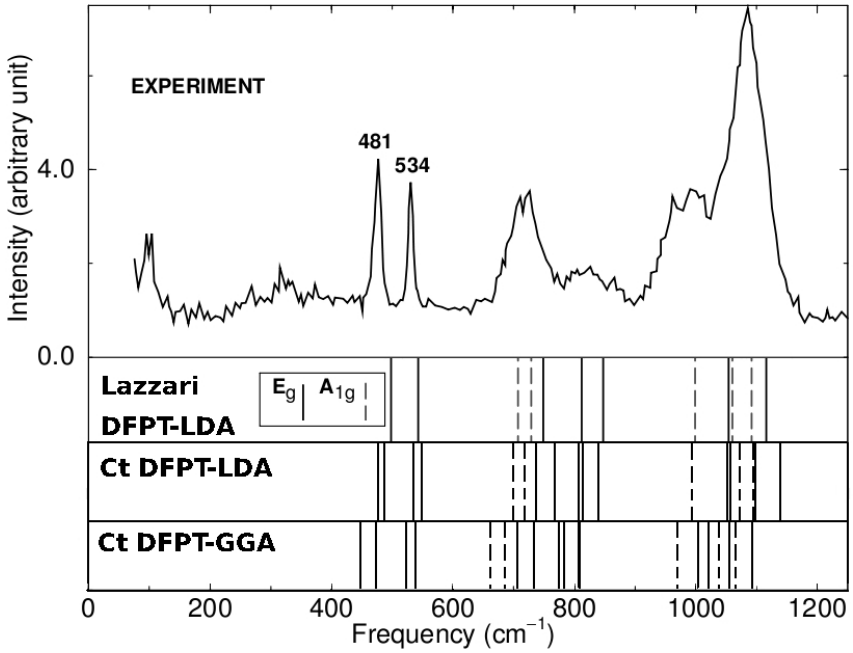


FIGURE 2.10 – Courbe du haut : spectre de diffusion Raman expérimental de B_4C [205]. Traits verticaux : fréquences actives en Raman de $(B_{11}C^p)$C-B-C calculées en DFTPT-LDA par Lazzari *et al.* Réf. [4, 209] après resymétrisation de la matrice dynamique afin d'être dans le groupe ponctuel $R\bar{3}m$ et dans ce travail (Ct) en DFPT-LDA et en DFPT-GGA en conservant le groupe ponctuel C_s.

j'ai calculées dans cette thèse en DFPT-LDA et celles obtenues par Lazzari *et al.* est de 1,1% sur le mode $Ico9$. Par contre, les fréquences calculées en DFPT-GGA sont plus éloignées de celles mesurées expérimentalement. On le voit particulièrement sur les modes icosaédriques dont les fréquences calculées sont trop basses d'environ 30 à 40 cm^{-1} par rapport à l'expérience. Les modes $Ico11$, $Ico13$, $Ico17$ et $Ico20$ par exemple sont calculés respectivement à 735, 808, 662 et 782 cm^{-1} en DFPT-GGA alors qu'ils apparaissent à 780, 845, 721 et 813 cm^{-1} dans l'expérience, ce qui fait une différence de 6, 4, 8 et 4%. La différence sur ces modes en DFPT-LDA n'est que de 2, 0, 3 et 0%.

Shirai *et al.* [265] avaient proposé un modèle de forces afin de calculer les fréquences de vibration de B_4C, mais leurs fréquences ne sont pas en accord avec celles calculées par DFPT-LDA par Lazzari *et al.* [4, 209].

Le spectre se décompose essentiellement en 3 parties :

— La première partie est composée des deux pics à 481 cm^{-1} et 534 cm^{-1} correspondant respectivement à la pseudo rotation de chaîne ($Ico7$) et à la libration de l'icosaèdre ($Ico5$).

— La deuxième partie est le bloc 650-900 cm^{-1} correspondant aux vibrations intra-icosaèdre ($Ico9$, $Ico11$, $Ico13$, $Ico17$ et $Ico20$).

— La troisième partie est le massif des hautes fréquences correspondant aux étirements symétriques ($Ch5$) et fléchissements ($Ch5$) des chaînes, et aux vibrations

TABLE 2.9 – Valeurs des fréquences des modes Raman E_g (cm^{-1}) calculées par DFPT pour différents carbures de bore et différentes fonctionnelles d'échange-corrélation (Exc) ou mesurées expérimentalement (Exp.). b-c signifie base-centrée.

Modes A_{1g}

Matériau Rhomboédrique	E_{xc}	$Ico9$ A_{1g}	$Ico17$ A_{1g}	$Ico21$ A_{1g}	$Ico24$ A_{1g}	$Ch5$ A_{1g}
(B_{12})C-C-C	LDA	754	702	994	1090	1145
(B_{12})C-C-C[b]	LDA	745	706	994	1084	1158
(B_{12})C-B-C	LDA	684	714	967	1062	1068
Monoclinique b-c		A'	A'	A'	A'	A'
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	719	699	994	1072	1095
$(B_{11}C^p)$C-B-C[a]	LDA	711	702	1000	1072	1100
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	685	662	969	1038	1095
$(B_{11}C^p)$C-B-C[c]	Exp.	?	721	998	1039	1060

[a]DFPT Vast et al. Réf.[261]
[b]DFPT Lazzeri et al. Réf.[4, 209]
[c]Expt. Tallant et al. Réf.[205]

Modes E_g

Matériau Rhomboédrique	E_{xc}	$Ico5$ E_g		$Ico7$ E_g		$Ico11$ E_g		$Ico13$ E_g		$Ico20$ E_g		$Ico23$ E_g		$Ch3$ E_g	
(B_{12})C-C-C	LDA	524		488		754		807		818		1077		999	
(B_{12})C-C-C[b]	LDA	517		489		750		809		816		1076		1000	
(B_{12})C-B-C	LDA	477		495		697		758		738		868		1063	
Monoclinique b-c		A′	A"	A′	A"	A′	A"	A′	A"	A′	A"	A′	A"	A′	A"
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	549	536	488	479	768	737	841	840	815	808	1052	1056	1139	1098
$(B_{11}C^p)$C-B-C[a]	LDA	545	532	489	479	767	737	845	855	819	810	1043	1049	1139	1101
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	539	521	448	475	735	707	808	807	782	776	1005	1019	1094	1057
$(B_{11}C^p)$C-B-C[c]	Exp.	534		481		780		845		813		1039		1060	

chaînes-icosaèdres ($Ico21$) et inter-icosaèdres ($Ico23$ et $Ico24$) et dominé par un pic très large à 1095 cm^{-1}.

Intensité du laser et pics de très basses fréquences

A cause de la faible longueur d'onde du laser utilisée en diffusion Raman, certains pensent que les effets de surface sont importants. En effet, étant donné celle utilisée dans les expériences de Tallant (514 nm[205]), le rayon ne pénètre pas suffisamment dans le carbure de bore (moins de 4μm par analogie avec les mesures réalisées sur le bore β [267]). En utilisant un laser de longueur d'onde différente (1070 nm) et pénétrant sur 7μm, Kuhlmann *et al.* [266, 268] obtiennent des spectres radicalement différents dont de nombreux pics ne s'accordent pas avec la théorie (voir Fig. 2.11) On voit en particulier l'apparition de modes d'intensité très forte aux basses fréquences à 270 et 320 cm^{-1} (voir Fig. 2.11). Ce phénomène de variation des intensités relatives des pics basses fréquences lors de la variation de la longueur d'onde du laser (514 nm→633 nm) a été reproduit par Guo [108] sans pour autant voir une aussi grande variation dans les autres modes. Les basses fréquences à 270 et 320 cm^{-1} ne sont pas justifiées par les calculs de vibrations atomiques de $(B_{11}C^p)$C-B-C (voir Fig. 2.11). Pour tenter de justifier leur existence avec des modes de vibration, Shirai *et al.* [243] ont calculé les fréquences des phonons dans une super-maille

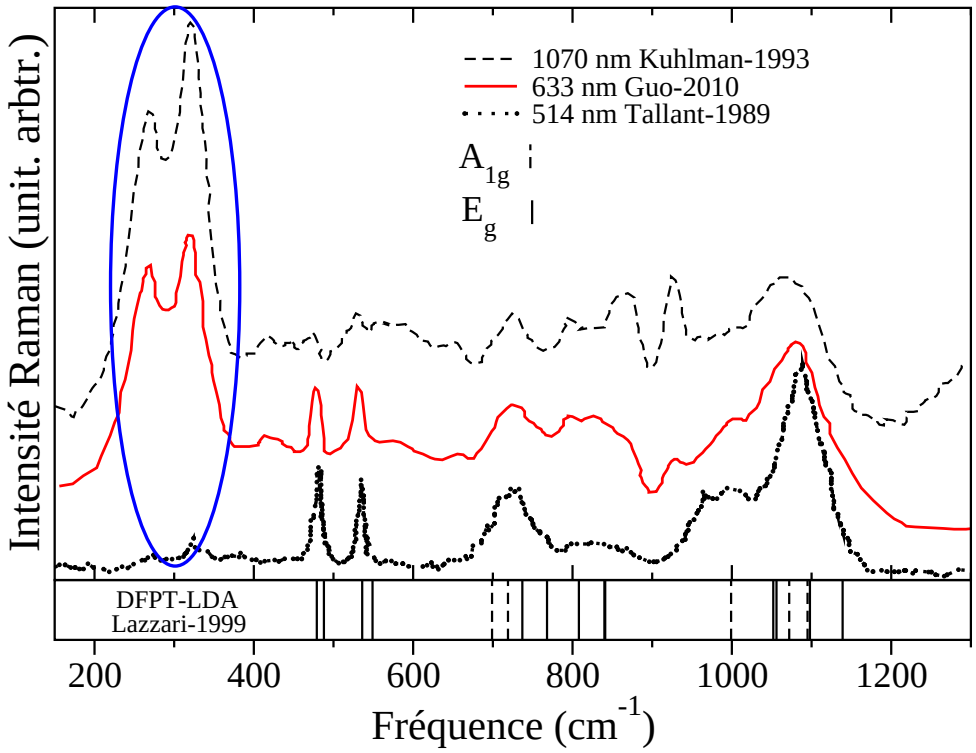


FIGURE 2.11 – Courbes du haut : spectres expérimentaux de diffusion Raman de B_4C ($B_{4.3}C$) obtenus avec des lasers de longueurs d'onde 514 nm [205], 633 nm [108] et 1070 nm [266]. Traits verticaux : fréquences actives en Raman de $(B_{11}C^p)$C-B-C calculées par Lazzari *et al.* [4, 209].

(de stœchiométrie totale de 13% de carbone) comportant des plans B_4 à la place de certaines chaînes faisant ainsi apparaître deux nouvelles fréquences aux alentours de celles inexpliquées. Nous verrons chapitre 4 que l'évolution sous pression de ce modèle ne correspond pas à celle vue expérimentalement. En effet, afin de valider ou non les fréquences calculées par DFPT-LDA, Guo [108] a réalisé la mesure de spectres Raman à différentes pressions allant de 1 à 50 GPa. La variation des fréquences calculées en DFPT-LDA en fonction de la pression sera comparée aux expériences dans cette thèse (Chap. 4). Lazzari *et al.* [4] supposent que ces deux pics sont dus à une densité d'état de phonons acoustiques activés. Cette activation peut être due à la levée des règles de sélection de l'activité Raman causée par le désordre, notamment les macles et le désordre de configuration des atomes de carbone sur les icosaèdres (voir sect.2.1.2).

En résumé, à ce jour, pour les modes actifs en diffusion Raman :

— La plupart de leurs fréquences sont bien reproduites par DFPT-LDA sur la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C [4, 209].

— Leurs intensités n'ont pas été calculées.

— Deux pics basses fréquences ne sont pas expliqués par les calculs de fréquences de phonons sur la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C et ne sont donc pas dus à des phonons en centre de zone. Une interprétation a été proposée, suggérant que de la densité

d'états de phonons acoustiques est activée par le désordre [4, 209].
— La variation de leur intensité lorsque varie la fréquence du laser est incomprise.
— La variation des fréquences sous pression n'a pas été étudiée en DFPT-LDA et permettrait, par comparaison avec les expériences de Guo [108] et Manghnani [7], de confirmer certaines attributions incertaines, notamment dans le massif haute pression. (voir chap. 4)
— Les calculs en DFPT-LDA fournissent des résultats plus proches des expériences que ceux obtenus en DFPT-GGA. Pour les spectres de vibration, nous présenterons donc dans cette thèse les résultats obtenus en DFPT-LDA.

Modes actifs en absorption infrarouge

Dans le cas de la spectroscopie infrarouge, les calculs *ab initio* [4, 209] ont pu reproduire avec une remarquable efficacité les fréquences et intensités observées (voir Fig. 2.12). Ceci a mis fin à une controverse [269] sur l'attribution des fréquences comme modes de phonons ou non, notamment concernant le mode de très haute fréquence à 1560 cm^{-1} qui s'avère être le mode de vibration antisymétrique de la chaîne ($Ch6$) [265]. Les fréquences sont

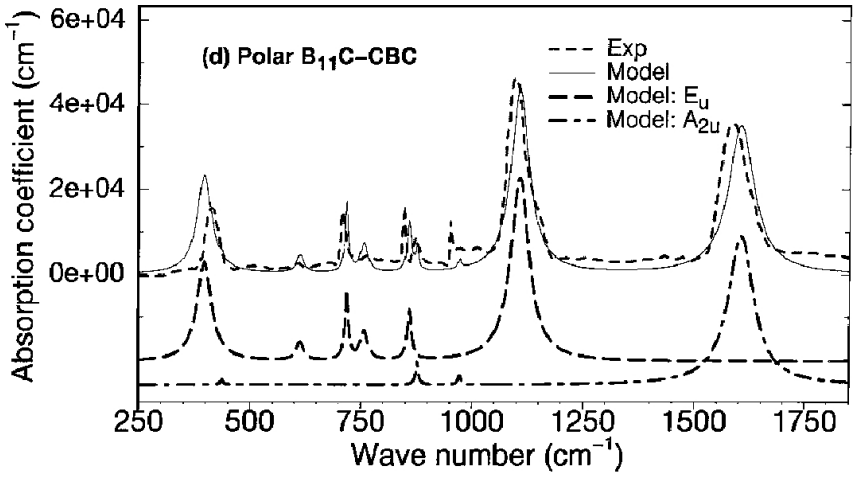


FIGURE 2.12 – Spectre d'absorption infrarouge expérimental de $B_{4.3}C$ [223] et spectre théorique de ($B_{11}C^p$)C-B-C [4, 209] obtenu en DFT-LDA.

données Tab. 2.10 et comparées aux fréquences calculées dans ce travail et mesurées expérimentalement.

Les trois pics principaux dont les intensités sont les plus élevées sont des modes de chaînes. Il s'agit des modes $Ch4$, $Ch2$ et $Ch6$ qui apparaissent respectivement à 407, 1076 et 1560 cm^{-1} dans l'expérience et à 407, 1081 et 1598 cm^{-1} dans mes calculs en DFPT-LDA. La différence entre mes calculs et ceux déjà publiés par Vast [261] et Lazzari *et al.* [4, 209] est de moins de 1%. La comparaison des calculs *ab initio* a permis de valider la maille élémentaire (B11C^p)C-B-C par rapport à (B12)C-C-C (Tab. 2.10) et à (B11C^e)C-B-C (non montré). Tout comme pour les fréquences actives en diffusion Raman, les fréquences observées expérimentalement sont ici plus proches de celles calculées en

TABLE 2.10 – Valeurs des fréquences des modes infrarouges A_{2u} et E_u (cm^{-1}) calculées DFPT pour différents carbures de bore et pour l'expérience.

Modes A_{2u}

Matériau Rhomboédrique	Exc	*Ico*16 A_{2u}	*Ico*19 A_{2u}	*Ico*22 A_{2u}	*Ch*1 A_{2u}	*Ch*6 A_{2u}
(B_{12})C-C-C	LDA	868	898	720	431	1704
(B_{12})C-C-C[b]	LDA	863	893	713	428	1723
(B_{12})C-B-C	LDA	965	839	726	393	1555
Monoclinique b-c	Exc	A′	A′	A′	A′	A′
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	968	884	736	435	1598
$(B_{11}C^p)$C-B-C[a]	LDA	970	878	735	438	1598
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	938	859	708	441	1566
$B_{13}C_2$[c]	Exp.	951	875	744	-	1560

[a]DFPT Vast Réf.[261]
[b]DFPT Lazzari Réf.[4, 209]
[c]Expt. Werheit Réf.[269]

Modes E_u

Matériau Rhomboédrique	Exc	*Ico*6 E_u		*Ico*8 E_u		*Ico*10 E_u		*Ico*15 E_u		*Ico*18 E_u		*Ch*2 E_u		*Ch*4 E_u	
(B_{12})C-C-C	LDA	540		620		710		790		812		1012		486	
(B_{12})C-C-C[b]	LDA	537		620		707		789		814		1010		451	
(B_{12})C-B-C	LDA	520		587		681		747		817		1046		356	
Monoclinique b-c	Exc	A′	A″	A′	A″	A′	A″	A′	A″	A′	A″	A′	A″	A′	A″
$(B_{11}C^p)$C-B-C	LDA	536	512	593	624	727	701	783	723	861	849	1119	1081	368	407
$(B_{11}C^p)$C-B-C[a]	LDA	535	511	598	628	728	702	788	725	863	845	1118	1082	360	402
$(B_{11}C^p)$C-B-C	GGA	507	498	569	600	700	674	747	693	839	825	1075	1040	380	416
$B_{13}C_2$[c]	Exp	506		608		697		-		846		1076		407	

DFT-LDA que de celles calculées en DFPT-GGA. Le spectre infrarouge est donc bien compris.

Modes silencieux

Les modes silencieux du B_4C n'ont jamais été observés expérimentalement. Ce sont les modes *Ico*9 et *Ico*14. Ils ont été calculés par DFPT-LDA[270, 4, 209] et valent :

— A_{2g} : 493 et 803 cm^{-1} selon Réf. [270] (492 et 794^{-1} dans ce travail en DFT-LDA).
— A_{1g} : 573 et 881 cm^{-1} selon Réf. [270] (576 et 878^{-1} dans ce travail en DFT-LDA).

Dispersion de phonons

La dispersion de phonons du carbure de bore n'a pas été publiée ni théoriquement ni expérimentalement. Elle est représentée Fig. 2.13 avec sa densité d'état. On voit dans cette dispersion quatre différentes zones de fréquences séparées par des zones de faible densité dans la densité d'état de phonons :

— La zone la plus haute en énergie vers 1600 cm^{-1} correspond au mode d'étirement antisymétrique de la chaîne (*Ch*6).
— La deuxième zone de plus haute énergie entre ∼950 et 1150 cm^{-1} correspond aux phonons dont les vecteurs propres font intervenir les étirements des liaisons inter-

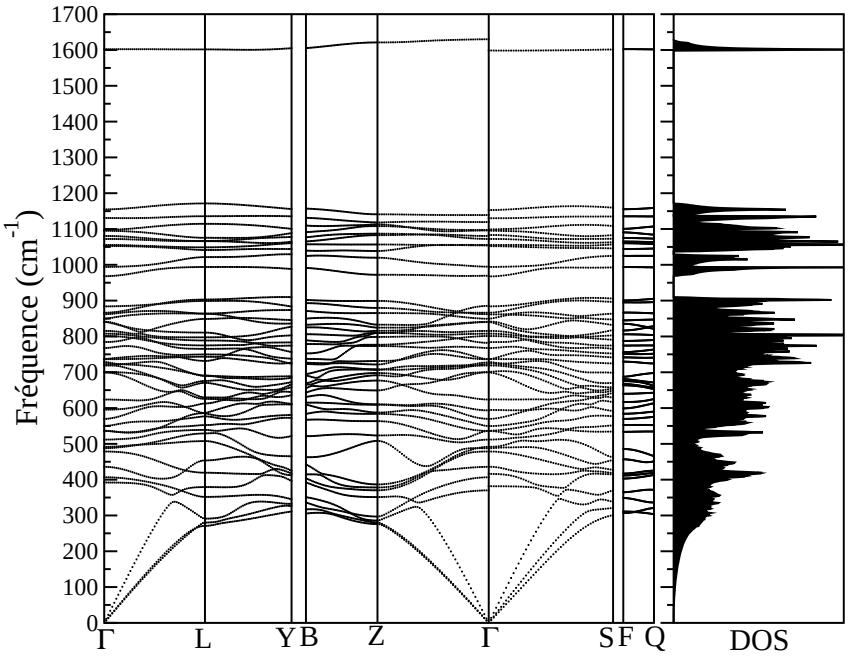


FIGURE 2.13 – Dispersion de phonons de ($B_{11}C^p$)C-B-C calculée dans ce travail en DFPT-LDA avec la densité d'états de phonons (à droite). Les directions de haute symétrie ont été choisies de façon à correspondre à celles des directions principales de la maille rhomboédrique présentée Réf. [220] (voir annexe B.6).

icosaèdres ($Ico23$ et $Ico24$), les translations, la rotation et l'étirement symétrique de la chaîne ($Ch1$, $Ch2$, $Ch3$ et $Ch5$), et les interactions chaîne-équateur ($Ico21$) lors de la respiration de l'hexagone équatorial.

— La zone des moyennes énergies entre 650 et 900 cm^{-1} correspondant aux modes de vibration intra-icosaèdre ($Ico6$ à $Ico20$ et $Ico22$).

— La zone des basses fréquences entre 0 et 650 cm^{-1} correspondant aux phonons acoustiques ($Ico1$ et $Ico2$), aux librations de l'icosaèdre ($Ico4$ et $Ico5$) et à quelques modes d'icosaèdres faisant aussi varier les liaisons inter-icosaèdres ($Ico3$) ou icosaèdre-chaîne ($Ico6$ et $Ico7$).

2.3 Validation du calcul des propriétés physiques.

2.3.1 Choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation

Les calculs réalisés dans cette section sur le carbure de bore à 20% en atomes de carbone ont été réalisés avec deux types de fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA et GGA. Ces deux fonctionnelles reposent sur les mêmes ingrédients et expliquent les propriétés physiques des matériaux de façons identiques. S'agissant de concevoir un nouveau matériau, j'ai cherché la fonctionnelle qui donne des résultats de calculs les plus proches des mesures expérimentales sur des matériaux connus.

Les types de calculs réalisés ont été des calculs d'énergie totale ainsi que les dérivées par rapport aux paramètres de maille (constantes élastiques) et positions atomiques (phonons). Les valeurs obtenues ont été comparées aux résultats précédemment calculés et aux expériences Tab. 2.5 et Tab. 2.6 pour les constantes élastiques, et Tab. 2.10 et Tab.2.9 pour les phonons.

Test de la fonctionnelle d'échange et corrélation sur les paramètres de maille et distances inter-atomiques.

Le bon accord des résultats théoriques présentés Tab. 2.3 avec les calculs précédemment publiés en DFT-LDA permet de valider les calculs. En effet, la différence maximum entre mes calculs en DFT-LDA et ceux de Lazzari *et al.* [4] est de 0,3% sur les paramètres de maille et 1% sur les distances inter-atomiques.

On s'aperçoit que lorsque la fonctionnelle d'échange corrélation est de type GGA, les distances calculées sont plus proches de celles mesurées expérimentalement que celles calculées en DFT-LDA. En effet, la différence maximale entre mes calculs en DFT-LDA et la moyenne des expériences est de 1,6% sur le paramètre a_h et de 1,3% sur la distance b_2 alors que la différence maximale entre mes calculs en DFT-GGA et la moyenne des expériences n'est que de 0,2% sur le paramètre c_h et 0,3% sur la distance b_2. Ce résultat est cohérent avec celui obtenu pour les spectres des rayons X (sect. 2.1.3).

Les distances obtenues en DFT-GGA apparaissent toujours plus grandes que celles obtenues en DFT-LDA. Ceci est en accord avec la connaissance que pour le carbure de bore, la LDA surestime la pression d'une dizaine de GPa et que la GGA fournit des distances inter-atomiques plus proches des expériences [221, 101, 271]. Dans la suite de cette thèse, les distances et paramètres de maille seront donc fournis d'après les résultats obtenus en DFT-GGA et les distances obtenues en DFT-LDA seront mises en annexe Tab. B.8.

Test de la fonctionnelle d'échange et corrélation sur les constantes élastiques

Pour comparer les résultats obtenus avec les différentes fonctionnelles d'échange et corrélation LDA et GGA et les résultats expérimentaux, le tableau Tab. 2.5 n'est pas approprié car il n'y a qu'une seule expérience et que la stœchiométrie du carbure de bore n'est pas exactement B_4C. Les constantes élastiques expérimentales sont donc probablement sous évaluées (voir Fig. 1.10).

Cependant, j'ai placé dans le tableau Tab. 2.6 la moyenne de nombreux résultats expérimentaux utilisant la stœchiométrie B_4C. Ce tableau utilisant les constantes élastiques en moyenne isotropique paraît donc plus adapté. Les plus grosses différences avec l'expérience sont sur le module de cisaillement G et le module de Young E. Ils valent respectivement 204 et 481 GPa en DFT-LDA (ligne 2 de Tab. 2.6) et 199 et 464 GPa en DFT-GGA (ligne 1 de Tab. 2.6). Les valeurs obtenues en DFT-GGA sont donc plus proches de la moyenne des expériences (187 et 462 GPa ligne 14). D'une manière générale, les constantes élastiques calculées en DFT-LDA sont toutes supérieures à celles calculées en DFT-GGA, ainsi que leurs valeurs moyennes. Ceci est cohérent avec la connaissance

que la LDA surestime la pression d'une dizaine de GPa, rendant le matériau plus incompressible. La densité ρ est effectivement trop importante en LDA (2,61 g/cm^3) alors que celle calculée en GGA (2,51g/cm^3) est la même que celle observée expérimentalement. Le module de compressibilité B et le coefficient de Poisson ν ne permettent pas de conclure car la variation est inférieure à la barre d'erreur de 5% (voir annexe A.5.5)

La fonctionnelle d'échange-corrélation GGA semble donc fournir des résultats un peu plus proches de ceux obtenus expérimentalement de la LDA. Ceci est cohérent avec les comparaisons déjà réalisées au LSI entre ces deux types de fonctionnelles dans le Titane [272]. En effet, dans le calcul des constantes élastiques intervient le terme $\frac{1}{V_0}$ devant les dérivées (voir annexe Equ. A.14). Ainsi, même si les dérivées sont à peu près les mêmes en LDA qu'en GGA, ce terme est mieux calculé en GGA, et trop grand en LDA [24]. Dans la suite de cette thèse, pour l'étude des constantes élastiques des carbures de bore, les calculs présentés seront donc ceux réalisés en DFT-GGA, les calculs en DFT-LDA sont donnés en annexe Tab. B.2.

Test de la fonctionnelle d'échange et corrélation sur les fréquences des phonons

Afin de savoir quelle type de fonctionnelle il faut choisir pour bien calculer les fréquences des phonons, il faut baser la comparaison entre théorie et expérience sur des modes très harmoniques. En effet, les calculs sont faits dans l'approximation harmonique, si des modes sont peu harmoniques (gros élargissement), on s'attend donc à ce qu'ils soient moins bien calculés. Les deux modes très harmoniques sont la libration de l'icosaèdre ($Ico5$) et la pseudo-rotation de chaîne ($Ico7$). Ce sont des modes E_g dégénérés. Ils apparaissent respectivement à 534 et 481 cm^{-1} dans l'expérience. Dans la symétrie monoclinique avec la légère levée de dégénérescence, ils sont respectivement calculés à 549-532 et 489-479 cm$^-$1 en DFPT-LDA et à 539-521 et 448-475 cm$^-$1 en DFPT-GGA. La différence cumulée sur tous les pics harmoniques entre la théorie est l'expérience est plus grande pour un calcul en DFPT-LDA qu'en DFPT-GGA.

Conclusions sur les fonctionnelles d'échange et corrélation

Les conclusions diffèrent selon le type de calcul :

- Le calcul de la structure atomique (paramètres de maille et positions atomiques) est plus proche des valeurs expérimentales s'il est réalisé avec une fonctionnelle d'échange corrélation GGA.
- Le calcul des constantes élastiques est plus proche des valeurs expérimentales s'il est réalisé avec une fonctionnelle d'échange corrélation GGA. Le fait que la GGA soit meilleure vient du facteur $1/V_0$ (Equ. A.13) mieux décrit en GGA [272, 221].
- Sur les modes harmoniques tels que la libration de l'icosaèdre et la pseudo rotation de chaîne [4], le calcul des fréquences de vibration des phonons est plus proche des valeurs expérimentales s'il est réalisé avec une fonctionnelle d'échange corrélation LDA.

24. la pression surestimée de 10 GPa entraîne un volume de la maille V_0 trop petit et donc $\frac{1}{V_0}$ trop grand [272].

D'autres fonctionnelles comme des fonctionnelles hybrides n'ont pas été utilisées dans ce travail ni ceux précédemment publiés. D'autres types de mailles comme (B_{12})C-B-C, ou (B_{12})C-C-C ont aussi été comparées aux expériences sur B_4C et ne correspondent pas aussi bien que la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C, ce qui est en accord avec la littérature.

2.3.2 Validation du calcul des intensités Raman

Nous allons introduire dans la partie suivante de nouveaux matériaux possédant des chaînes C-C et des arrangements C□C et calculer leurs spectres Raman. Comme expliqué au paragraphe précédent, les fréquences calculées en DFPT-LDA fournissent de bons résultats. Dans ce paragraphe, je vais valider les calculs permettant l'obtention des intensités Raman, en utilisant le bore α-B_{12}, le carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C et le composé (B_{12})P-P. Cela permet de tester le calcul des intensités sur des composés avec icosaèdres de bore possédant des chaînes type X-X-X ($(B_{11}C^p)$C-B-C), type X-X ((B_{12})P-P) et sans chaîne (α-B_{12}). Le spectre expérimental de ces composés est bien connu et varie peu dans les différentes expériences.

Les intensités $I^\nu = I(\omega_\nu)$ et leurs élargissements ont été calculés comme expliqué en annexe A.12 pour chacune des fréquences ω_ν actives en Raman, c'est à dire en appliquant la moyenne sur poudre. Les valeurs des fréquences et intensités calculées sont indiquées Tab. 2.11. Les élargissements expérimentaux sont aussi indiqués ; ils ont été utilisés lors de la conception des spectres fournis Fig. 2.3.2.

Les spectres présentés Fig. 2.14 sont en très bon accord avec l'expérience. La forme globale du spectre est respectée malgré un décalage des fréquences n'excédant pas les 30 cm^{-1} ($\sim$3%). Ce décalage concerne essentiellement les modes moins harmoniques des massifs hautes fréquences [25]. Ceci permet d'estimer la barre d'erreur sur les spectres que je présenterai dans le chapitre suivant et pour lesquels il n'y a pas d'expérience permettant de vérifier les intensités.

Dans les calculs, la maille élémentaire est répétée périodiquement. Certains désordres ne sont donc pas pris en compte :

- le désordre substitutionnel, c'est à dire le positionnement aléatoire de l'atome de carbone sur un des six sites polaires que l'on suppose être responsable de la moyenne rhomboédrique observée expérimentalement. Ce désordre de configuration est essentiellement présent dans les carbures de bore.
- le désordre isotopique. Il a une influence sur la masse des atomes vibrants et donc sur la valeur finale des fréquences [264]. Cet effet est peu important pour le carbone dont l'isotope principal est le ^{12}C à 99%. Pour le bore, il y a essentiellement deux isotopes : le bore ^{11}B présent à environ 80% et le ^{10}B présent à environ 20%. J'ai donc utilisé une masse moyenne de 10,81 masses atomiques pour le décrire. La réalité est un assemblage de masses 10 u.a. et 11 u.a. élargissant finalement les raies obtenues.

Pour pallier la prise en compte de ces deux désordres, l'élargissement Lorentzien a été choisi différent pour chaque mode (voir Tab. 2.11).

25. Excepté pour le bore α dont les modes intra-icosaèdre sont aussi peu harmoniques et leur fréquences décalées d'une trentaine de cm^{-1}

TABLE 2.11 – Valeur des fréquences actives en Raman ω et de leur intensité I calculée en DFPT-LDA et moyennée sur poudre et sur polarisation. Les intensités sont données relativement à celle du mode de libration de l'icosaèdre $Ico5$. Γ : élargissement de la Lorentzienne appliqué dans l'ajustement sur l'expérience pour chacune des fréquences. σ : élargissement de la Gaussienne appliquée dans l'ajustement sur l'expérience pour toutes les fréquences. $Coef$: rapport des coefficients multiplicateurs coef A_{1g}/coef E_g permettant d'ajuster les intensités relatives d'un mono-cristal d'orientation inconnue (voir annexe. A.12.1). Pour $Ico5$, la valeur trouvée pour l'intensité après moyenne de Equ. A.64 est $2{,}72\times10^{-11}$ (unit. arbt.).

	A_1g					E_g						
	$Ico9$	$Ico17$	$Ico21$	$Ico24$ *sis*	$Ch5$ *cs*	$Ico5$ *lib*	$Ico7$ *pcr*	$Ico11$	$Ico13$	$Ico20$	$Ico23$ *asis*	$Ch3$ *cr*
Bore-α 2.14(a) $Coef$=0,44, σ=2												
ω	707	815	945	1192	-	528	608	729	790	890	1137	-
I	0,22	20,2	10,4	4,02	-	1	0,11	0,02	2,24	0,43	0,75	-
Γ	4	14,5	22	23	-	2,5	10	3	8	10	20	-
(B_{12})P-P 2.14(b) $Coef$=1,28, σ=6												
ω	774	655	1007	1048	477	521	370	729	817	771	1067	1005
I	1,88	2,01	4,10	32,1	34,4	1	1,97	0,84	0,32	0,87	3,16	1,34
Γ	6	10	15	25	6	2	4	10	4	6	6	10
$(B_{11}C^p)$C-B-C 2.15(a) $Coef$=6,34, σ=6												
ω A″	719	699	994	1072	1095	536	479	737	840	808	1056	1098
ω A′						549	488	768	841	815	1052	1139
I A″	2,31	0,25	0,02	2,44	12,1	1	0,90	1,17	0,23	0,05	0,31	0,67
I A′						0,79	3,37	1,12	0,30	0,09	10,6	2,36
Γ	35	50	30	50	60	6	12	40	40	40	50	40

Il est possible d'utiliser les intensités calculées pour formuler quelques règles qui seront probablement aussi valables sur les carbures de bore que nous étudierons au chapitre suivant car leur structure sera toujours en icosaèdres et chaînes :

- *cs* : le mode d'élongation symétrique de la chaîne ($Ch5$) est toujours très intense, c'est celui dont la fréquence varie le plus en fonction des atomes qui la composent.
- *asis* et *sis* : les modes d'élongation inter-icosaèdres symétriques et antisymétriques sont toujours très intenses et leurs fréquences sont dans la partie haute du spectre.
- *lib* : la libration de l'icosaèdre n'est pas toujours très intense, mais elle est toujours très harmonique. Sa fréquence varie très peu est 533 cm^{-1} en moyenne (546, 528, 521 et 536 cm^{-1}).
- Dans les modes d'icosaèdres, le mode $Ico9$ est le plus intense et le mode $Ico20$ le moins intense. Le bore α est une exception à cause de ses liaisons Δ. En effet, le mode $Ico21$ est très intense ainsi que le $Ico17$, ces deux modes font intervenir des déplacements atomiques des atomes équatoriaux (voir Fig. 2.9). Ces atomes sont reliés à des chaînes dans les autres matériaux et réalisent une liaison Δ dans le bore-α.

Les modes d'icosaèdres dont l'intensité varie de plus de 50% entre un matériau avec chaîne

et lorsque la chaîne n'est pas présente (bore-α) sont les modes $Ico9$, $Ico17$ $Ico20$, $Ico21$, $asis$ et sis. Ces modes ne faisant pas intervenir de déplacement des atomes de chaîne, on en déduit que la liaison Δ est responsable de ces variations d'intensité.

Grâce au calcul des intensités Raman, il est possible de valider une nouvelle fois le choix de la maille monoclinique ($B_{11}C^p$)C-B-C face à la maille rhomboédrique (B_{12})C-C-C.

Sur la Fig. 2.15(b), les spectres obtenus pour ces deux structures sont comparés au spectre expérimental de B_4C [205]. L'ajustement pour la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C est bon et un ajustement a pu facilement être réalisé alors que celui pour (B_{12})C-C-C est très mauvais et l'ajustement n'a pas pu être réalisé. En effet, il suffit de regarder par exemple le pic dû à la libration de l'icosaèdre ($Ico5$) ; son intensité est calculée nulle pour (B_{12})C-C-C alors qu'elle est expérimentalement très importante. De même, l'intensité de la pseudo-rotation de chaîne est très faible alors qu'elle est observée très intense expérimentalement. L'intensité de l'étirement symétrique de la chaîne est en accord avec l'expérience, mais la fréquence est 50 cm^{-1} au-dessus de celle mesurée. Enfin, les massifs des moyennes fréquences ne sont pas justifiés car seul $Ico9$ a une intensité importante ; l'expérience devrait donc montrer un unique gros pic, ce qui n'est pas le cas. L'analyse confirme donc Réf. [4, 270], que ($B_{11}C^p$)C-B-C est bien la maille observée.

2.3.3 Validation des calculs en retrouvant la symétrie quasi-rhomboédrique

Les phonons inactifs en Raman sont censés avoir une intensité exactement nulle dans les calculs. Ceci est le cas dans les calculs sur les mailles rhomboédriques $R\bar{3}m$. Or, les fréquences des modes A′ et A″ pour la maille monoclinique C_s du carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C sont toutes actives en Raman et en infrarouge. Grâce à la symétrie quasi-rhomboédrique des mailles monocliniques, il a été possible de réaliser la projection des modes C_s sur les modes $R\bar{3}m$ (voir section. A.13.2) afin de savoir quels étaient les modes actifs en Raman, c'est à dire ceux se projetant bien sur des modes A_{1g} et E_g des mailles rhomboédriques. Cette projection a pu être validée par le calcul des intensités Raman.

En effet, les modes A′ et A″ de la maille monoclinique ayant une forte activité Raman sont bien ceux se projetant sur des modes actifs en Raman de la maille rhomboédrique. Ces modes sont notés sur le spectre Fig. 2.15(a) et dans le tableau Tab. 2.11. Inversement, les modes A′ et A″ ayant une très faible activité Raman sont ceux se projetant sur des modes infrarouges et silencieux. Par exemple, le mode à 1580 cm^{-1} est de symétrie A' et se projette sur le mode A_{2u} d'élongation antisymétrique de la chaîne $Ch6$ qui est actif en infrarouge. Son intensité calculée est un ordre de grandeur inférieure à celle du mode de libration de l'icosaèdre $Ico5$. Afin de restaurer les règles de sélection, seuls les modes A′ et A″ se projetant sur des modes actifs en Raman ont été retenus (Fig. 2.15(a)).

Les symétries du tenseur diélectrique diffèrent selon la classe cristalline. Pour les matériaux rhomboédriques étudiés ici, le groupe d'espace est $R\bar{3}m$, donc le groupe ponctuel est D_{3d} et la classe $\bar{3}m$. Pour les matériaux monocliniques étudiés ici, le groupe d'espace est C_m, donc le groupe ponctuel est m et la classe m. La forme du tenseur diélectrique

est [274] :

$$\text{Classe } \bar{3}m : \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} \qquad \text{Classe } m : \begin{pmatrix} a & b & \cdot \\ b & c & \cdot \\ \cdot & \cdot & d \end{pmatrix} \tag{2.2}$$

Le tenseur diélectrique calculé pour le carbure de bore monoclinique ($B_{11}C^{p}$)C-B-C s'écrit, dans le repère monoclinique :

$$\begin{pmatrix} 6,89 & 0,06 & 0 \\ 0,06 & 6,77 & 0 \\ 0 & 0 & 6,90 \end{pmatrix} \tag{2.3}$$

après le changement de repère du tenseur expliqué en annexe sect. A.11.2 (deux rotations), il s'écrit dans le repère rhomboédrique :

$$\xrightarrow{\text{2 rotations}} \begin{pmatrix} 6,90 & 0 & 0 \\ 0 & 6,75 & \sim 0 \\ 0 & \sim 0 & 6,92 \end{pmatrix} \tag{2.4}$$

Ceci correspond quasiment à la forme rhomboédrique et confirme que la distorsion de la maille monoclinique a peu d'effet sur le tenseur diélectrique.

On retrouve ce même type de résultat en regardant la forme des tenseurs Raman en fonction de la symétrie du mode [274] :

Pour la classe m, les tenseurs Raman s'écrivent :

$$A' : \begin{pmatrix} a & b & \cdot \\ b & d & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix} \quad A" : \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

Pour la classe $\bar{3}m$, les tenseurs Raman s'écrivent :

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} \quad E_{g_1} = \begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & d \\ \cdot & d & \cdot \end{pmatrix} \quad E_{g_2} = \begin{pmatrix} \cdot & -c & -d \\ -c & \cdot & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Prenons un mode actif en Raman d'une grande intensité comme la libration de l'icosaèdre $Ico5$ qui est un mode dégénéré de symétrie E_g (E_{g_1} et E_{g_2}) dans la maille rhomboédrique, et non dégénéré de symétries A' et A'' dans la maille monoclinique. Les tenseurs Raman associés dans la maille monoclinique valent, dans le repère monoclinique :

$$\text{mode } A' : \begin{pmatrix} 3,50 & -2,66 & 0 \\ -2,66 & -1,42 & 0 \\ 0 & 0 & 1,87 \end{pmatrix} \qquad \text{mode } A'' : \begin{pmatrix} 0 & 0 & -2,12 \\ 0 & 0 & -4,05 \\ -2,12 & -4,05 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

après changement de repère, ils s'écrivent dans le repère rhomboédrique :

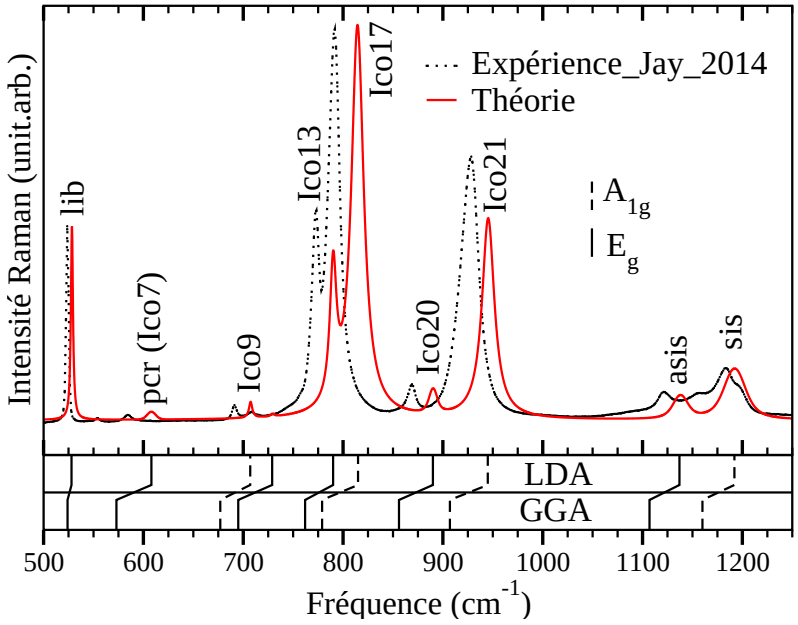
$$\text{mode } E_{g_1} : \begin{pmatrix} -2,50 & 0 & 0 \\ 0 & 1,13 & -3,62 \\ 0 & -3,62 & 0,96 \end{pmatrix} \qquad \text{mode } E_{g_2} : \begin{pmatrix} 0 & 2,99 & 3,49 \\ 2,99 & 0 & 0 \\ 3,49 & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{2.8}$$

ceci correspond bien à la forme globale des tenseurs E_{g_1} E_{g_2}. On voit toutefois un terme non nul en E_{g1}(3,3) qui rappelle que la symétrie n'est pas exactement rhomboédrique.

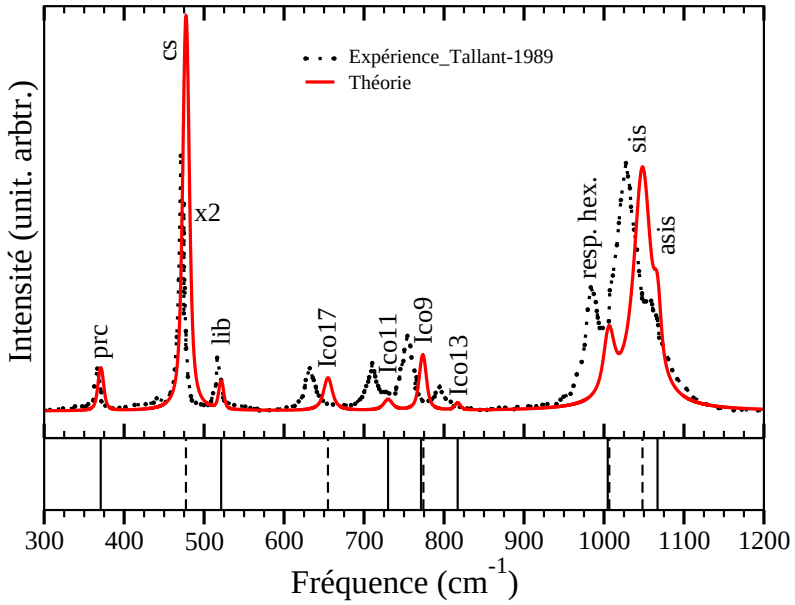
La forte ressemblance des propriétés du cristal monoclinique par rapport à celles d'un cristal rhomboédrique permet de valider les calculs et la dénomination des différents modes de vibration.

L'amplitude de la perte de symétrie de la maille monoclinique par rapport à la maille de référence rhomboédrique n'est pas corrélée à l'amplitude de la perte de symétrie du groupe ponctuel C_2 par rapport au groupe ponctuel D_{3d}. Par exemple, la maille élémentaire ($B_{11}C^p$)C-C est moins distordue que celle de ($B_{11}C^p$)C-B-C mais la levée de dégénérescence de ses phonons E_g et E_u est plus importante que celle de ($B_{11}C^p$)C-B-C (voir annexe B.5). Cela est dû aux positions atomiques dans la maille élémentaire ($B_{11}C^p$)C-C qui sont plus éloignées des positions en moyenne rhomboédrique que celles de ($B_{11}C^p$)C-B-C. Pour la même raison, il en va de même pour les autres propriétés impliquant des déplacements atomiques comme les constantes élastiques [26] de ($B_{11}C^p$)C-C qui sont plus éloignées de la symétrie rhomboédrique que celles de ($B_{11}C^p$)C-B-C.

26. Le calcul des constantes élastiques implique des déplacements atomiques car chaque maille déformée subit une relaxation des positions atomiques afin que la somme des forces sur chaque atome soit nulle. Dans le cas contraire, on ne prendrait pas en compte le tenseur des constantes élastiques internes [272].

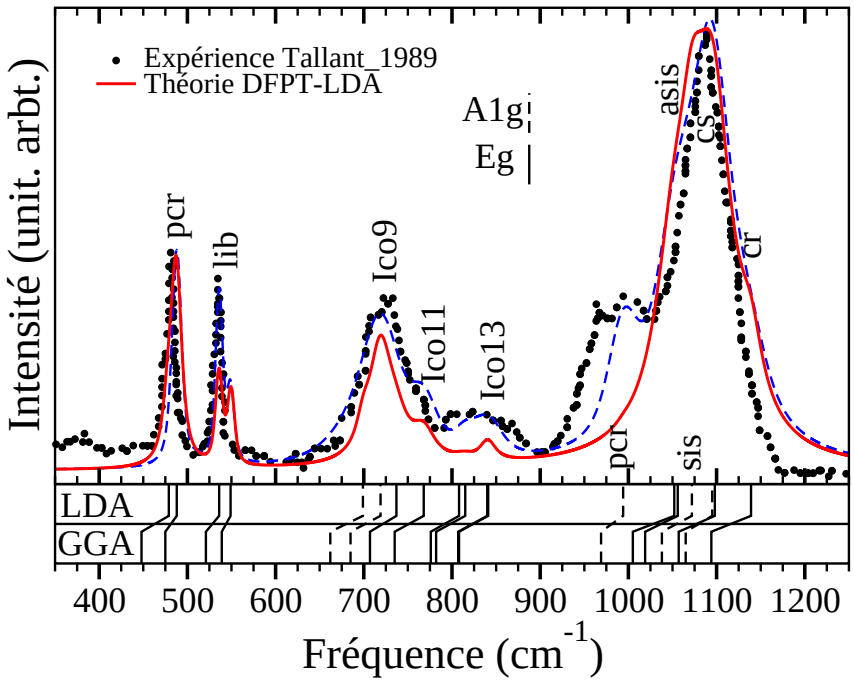


(a) Bore-α B_{12}.

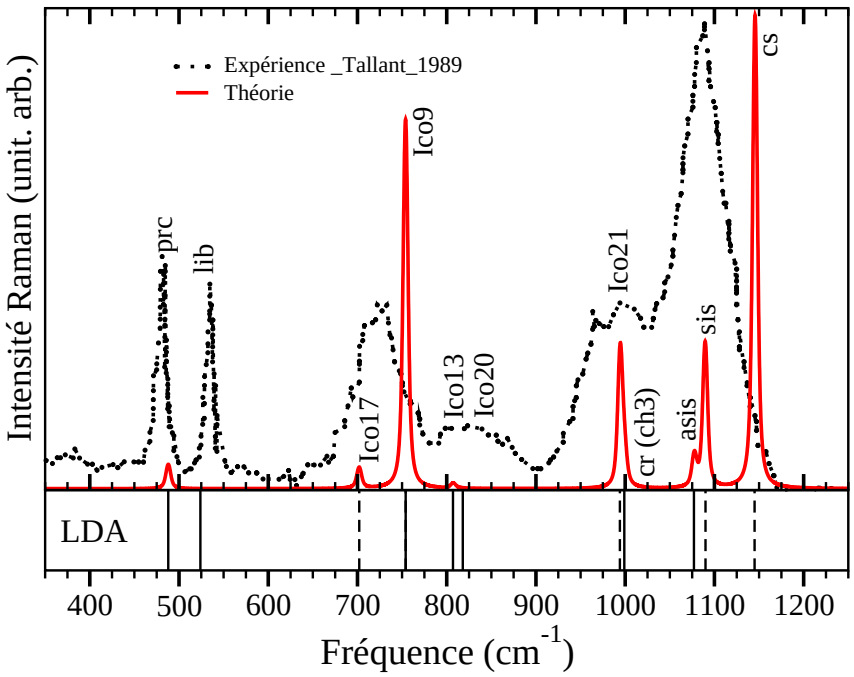


(b) Phosphure de bore (B_{12})P-P.

FIGURE 2.14 – Spectres de diffusion Raman théoriques (DFPT-LDA) et expérimentaux. Les résultats expérimentaux proviennent de ce travail pour le bore α et de Tallant *et al.* [205] pour le B_4C, et le B_6P. *lib* indique le mode de libration non dégénéré ($Ico5$). *cs* indique l'étirement symétrique de la chaîne ($Ch5$). *cr* indique la pseudo-rotation de chaîne ($Ico7$). *asis* indique l'étirement antisymétrique inter-icosaèdres ($Ico23$). *sis* indique l'étirement symétrique inter-icosaèdres ($Ico24$). Dans a) et b) , les fréquences calculées pour les deux fonctionnelles d'échange-corrélation sont données en abscisse. En abscisse, les traits tiretés sont les modes A_{1g} et les traits pleins les modes E_g.



(a) $(B_{11}C^{p})$C-B-C : Bon ajustement



(b) (B_{12})C-C-C : Pas d'ajustement possible

FIGURE 2.15 – Spectres de diffusion Raman théoriques de $(B_{11}C^{p})$C-B-C et de (B_{12})C-C-C (traits pleins) et spectre expérimental de B_4C (pointillés [205]). Pour B_4C, l'intensité théorique a été ajustée sur le mode *pcr*. La courbe en tirets bleus est celle publiée [273], elle a été faite avec d'autres vecteurs propres incorrects.

2.4 Conclusions

La limite de concentration maximale en carbone fait encore débat mais avoisine les 20%. Dans toutes les structures étudiées, malgré la complexité offrant de nombreuses configurations, peu sont stables. Les propriétés les plus intéressantes pour le blindage sont celles du bore à 20% de carbone d'où l'importance d'essayer d'atteindre la stochiométrie limite B_4C. Même si le spectre infrarouge de B_4C semble particulièrement bien compris, certains pics Raman ne sont actuellement pas justifiés par la théorie.

Dans les calculs, la fonctionnelle d'échange-corrélation privilégiée sera la GGA pour le calcul des distances et des constantes élastiques, mais sera la LDA pour le calcul des fréquences de vibration. D'autres types de fonctionnelles hybrides ou approximation GW n'ont pas été utilisées.

La perte de tenue mécanique lorsque le matériau est impacté au-delà de sa limite d'Hugoniot a été expliquée par le calcul. Les lacunes dans les chaînes jouent un rôle majeur dans ce phénomène. Il est possible de les éviter en formant les liaisons dans les chaînes. La deuxième partie de cette thèse est consacrée à la démonstration de la possibilité de former des chaînes C-C dans le carbure de bore, de leur renforcement et de leur identification.

Deuxième partie

Résultats théoriques

Chapitre 3

Nouvelles phases avec des chaînes diatomiques

Malgré ses excellentes propriétés notamment pour le blindage, le carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C perd sa tenue mécanique lorsqu'il est impacté au-delà de sa limite d'Hugoniot. Dans ce chapitre, je propose une méthode pour pallier ce problème et théoriquement renforcer le carbure de bore. La méthode proposée dans le but d'améliorer sa tenue mécanique fait suite au travail de Raucoules *et al.* [6] et consiste à renforcer les chaînes.

Le travail de Raucoules *et al.*, expliqué en section 1.2.3, repose sur l'hypothèse qu'au-delà de la limite d'Hugoniot, pour B_4C et d'autres matériaux, lorsque le mouvement des dislocations est activé, il y a création de lacunes en grand nombre. Raucoules montre que le site privilégié de création de lacune est le centre des chaînes. Les lacunes situées au centre des chaînes C-B-C forment un arrangement C□C (où □ indique la lacune) qui ne soutient pas la pression. En effet, sous pression les atomes de carbone C se rapprochent et forment une liaison C-C, avec une réduction locale du volume de la maille. La formation de cette liaison génère une réduction discontinue du volume à une pression proche de celle où la perte de tenue mécanique est observée dans l'expérience.

L'idée a été d'éviter cette réduction discontinue de volume sous pression. A ces fins, de nouvelles structures pour lesquelles les chaînes C-C sont déjà formées dans tout le matériau sont proposées. La structure en icosaèdres et chaînes du $(B_{11}C^p)$C-B-C a été conservée, mais les chaînes sont constituées de deux atomes seulement et le nombre d'atomes de carbone dans les icosaèdres peut varier afin de stabiliser le matériau (voir règle de Wade sect.2.1.5). Les mailles élémentaires à chaînes diatomiques suggérées dans ce chapitre sont : (B_{12})C-C, $(B_{11}C)$C-C et $(B_{10}C_2)$C-C. Les phases à chaînes diatomiques dont plus de deux atomes de bore de l'icosaèdre sont substitués par des atomes de carbone ne sont pas stables.

Les phases pour lesquelles la liaison dans la chaîne n'est pas encore formée ont aussi été étudiées dans le but de savoir si elles pouvaient être des concurrentes lors de la synthèse de ces matériaux. Pour cette raison, je les nommerai « phases concurrentes » dans ce chapitre. Ce sont les phases possédant un arrangement C□C entre les icosaèdres. Ces phases sont : (B_{12})C□C, $(B_{11}C^p)$C□C [1] et $(B_{10}C_2{}^p)$C□C.

1. Phase étudiée par Saal *et al.* [202]

L'état de l'art sur les phases connues avec trois atomes dans les chaînes a été présenté chapitre 2. Ces phases sont : $(B_{11}C)$C-B-C, (B_{12})C-B-C et (B_{12})C-C-C et la maille double (B_{12})C-B-C+$(B_{10}C{-}2)$C-B-C. Cette présentation a permis de valider les méthodes et résultats utilisés en les comparant (Chap. 2) aux calculs et expériences déjà publiés. Comme expliqué en conclusion du chapitre 2, les énergies de formation et les phonons des nouveaux matériaux proposés ont été calculés en DFT-LDA, alors que les paramètres de mailles, longueurs de liaison et constantes élastiques ont été calculés en DFT-GGA.

Dans ce chapitre, de nouveaux matériaux sont présentés avec leurs phases concurrentes. Leur stabilité est ensuite vérifiée ainsi que leur renforcement par rapport à $(B_{11}C^{p})$C-B-C. Une condition de synthèse est alors déduite afin d'éviter d'obtenir les arrangements C□C. Enfin, leurs propriétés physiques sont présentées dans la dernière section dont certaines peuvent aider à leur caractérisation. Tous les résultats sont théoriques et proviennent de l'application des méthodes *ab initio* [169].

3.1 Conception des modèles de structures atomiques

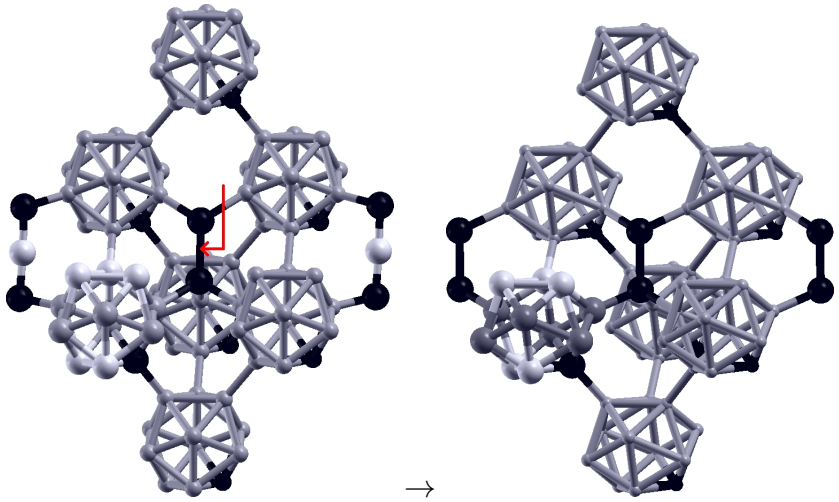
Dans cette section, la méthode théorique permettant de concevoir les nouvelles phases est présentée. Le passage de la lacune isolée au nouveau matériau est d'abord rappelé dans le premier paragraphe. Ensuite, comme la nécessité d'étudier des phases avec d'autres types d'icosaèdres a été démontrée par le modèle de Wade (Chap. 2), cette démonstration est précisée et complétée dans le second paragraphe par le calcul des énergies de formation. Enfin, les paramètres de maille et positions atomiques des phases ainsi conçues seront données dans le troisième paragraphe.

3.1.1 Du défaut ponctuel à la maille périodique

Il a été montré sect. 1.2.3 que les lacunes dans $(B_{11}C)$C-B-C se formaient préférentiellement au centre des chaînes C-B-C [6]. L'idée est donc de concevoir un matériau conservant la structure globale du carbure de bore, mais dans lequel la lacune de centre de chaîne ne peut pas se former. Dans notre cas, c'est donc un matériau sans atome de bore au centre des chaînes. On a vu sect. 1.3.4 que deux types d'arrangements pouvaient être formés dans l'espace inter-icosaédrique :

— les chaînes C-C, pouvant apparaître sous pression, où les deux atomes de carbone sont distants d'environ 1,80 Å (DFT-GGA) et forment une liaison électronique covalente (Fig. 3.1(a)). A cette liaison s'ajoutent les trois liaisons avec un atome en site équatorial des trois icosaèdres voisins. Chaque atome de carbone de la chaîne est donc électroniquement tétravalent et les liaisons forment un tétraèdre comme dans le diamant (voir Tab. 1.5).

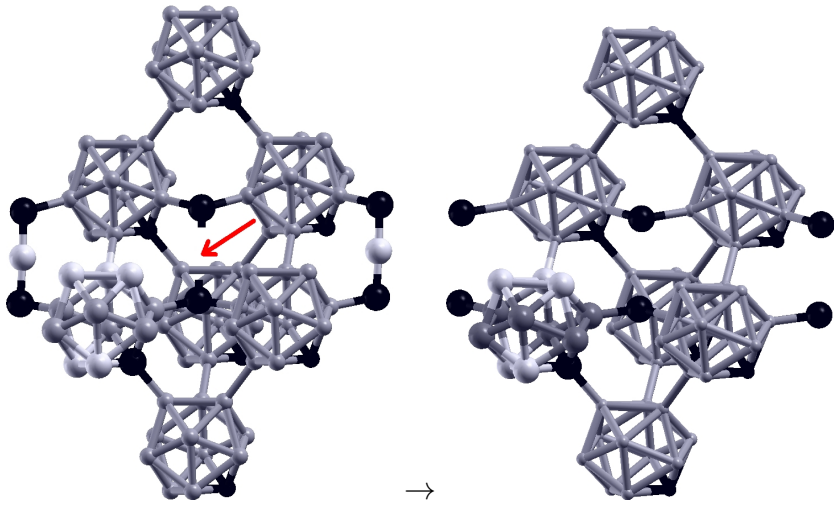
— les arrangements C□C (□ pour la lacune). Le retrait de l'atome central laisse place à une lacune qui est une absence de densité électronique. Les atomes de carbone sont alors distants d'environ 2,92 Å (DFT-GGA) et forment chacun trois liaisons avec un atome en site équatorial des trois icosaèdres voisins. Ils sont donc électroniquement trivalents et leurs liaisons sont approximativement coplanaires



(a) Défaut : chaîne C-C dans une matrice $(B_{11}C^p)$C-B-C (Réf. [6])

(b) Le matériau proposé : $(B_{11}C^p)$C-C.

FIGURE 3.1 – Passage de la chaîne isolée au matériau à chaînes diatomiques.



(a) Défaut : arrangement C□C dans une matrice $(B_{11}C^p)$C-B-C (Réf. [6])

(b) Le matériau proposé : $(B_{11}C^p)$C□C.

FIGURE 3.2 – Passage de la lacune C□C isolée au matériau concurrent.

comme dans le graphite (voir Tab. 1.5). On dira qu'on a dans ce cas un arrangement C□C et non une chaîne (Fig. 3.2(a)).

En conservant l'icosaèdre $(B_{11}C^p)$, on peut alors concevoir deux structures $(B_{11}C^p)$C-C Fig. 3.1(b) et $(B_{11}C^p)$C□C Fig.3.2(b). Ces nouvelles structures ressemblent à celle de $(B_{11}C^p)$C-B-C excepté le fait que l'atome de bore en centre de chaîne est absent de la maille.

Tout comme pour $(B_{11}C^p)$C-B-C, l'icosaèdre est stabilisé par un atome de carbone C en site polaire p (C^p) et il est noté $(B_{11}C^p)$. La symétrie d'une maille contenant un icosaèdre $(B_{11}C^p)$ est moindre par rapport à celle contenant un icosaèdre (B_{12}). En effet, la maille (B_{12})C-C (resp. (B_{12})C□C) possède son minimum énergétique dans une structure rhomboédrique avec douze opérations de symétrie, et la légère distorsion de l'icosaèdre dans $(B_{11}C^p)$C-C (resp. $(B_{11}C^p)$C□C), implique un minimum énergétique dans une structure monoclinique avec seulement deux opérations de symétrie. L'icosaèdre est aussi stabilisé par deux atomes de carbone. Si l'icosaèdre est substitué deux fois comme $(B_{10}C_2)$, la structure peut être triclinique ou monoclinique selon la position du deuxième atome de carbone par rapport au premier. Dans ce travail, les mailles avec icosaèdres (B_{12}) sont aussi étudiées malgré leur stabilité moindre afin de comparer les résultats en symétrie monoclinique et rhomboédrique.

Tout comme expliqué précédemment (Chap. 2) pour $(B_{11}C^p)$C-B-C, on s'attend à ce que les phénomènes cinétiques lors de la croissance des cristaux ne choisissent pas préférentiellement un des six sites polaires possibles, et que, en moyenne, l'expérimentateur analysant cette phase voie aussi une symétrie rhomboédrique même si la maille élémentaire est localement monoclinique.

La maille élémentaire des matériaux proposés est donc composée de quatorze atomes. Onze atomes de bore et un atome de carbone forment un icosaèdre $(B_{11}C^p)$ et deux atomes de carbone forment une chaîne C-C pour $(B_{11}C^p)$C-C (Fig. 3.1(b)) ou un arrangement C□C pour $(B_{11}C^p)$C□C (Fig. 3.2(b)). Tout comme dans $(B_{11}C^p)$C-B-C, les icosaèdres sont liés entre eux directement par des liaisons chimiques entre les six atomes du site polaire et indirectement par les six atomes du site équatorial par l'intermédiaire des atomes de l'espace inter-icosaédrique. Le même type de structure est obtenu avec des icosaèdres (B_{12}) et $(B_{10}C_2)$.

3.1.2 (Méta)stabilité sur le critère de l'énergie

Modèles finaux des structures atomiques

Il a été montré sect. 2.1.5 que selon le modèle de Wade, de nombreuses phases de carbure de bore avec des configurations de chaînes et d'icosaèdres différentes pouvaient être stables. Dans ce paragraphe, les conclusions tirées du modèle de Wade sont vérifiées par le calcul *ab initio* des énergies de formation.

Dans le but de savoir s'il existe des phases de carbure de bore qui sont inférieures en énergie à celles proposées, l'intégralité des configurations possibles d'atomes de bore et de carbone doit être testée, ainsi que toutes les stœchiométries. C'est une tâche extrêmement lourde. Afin de la simplifier, seules les énergies de formation des isomorphes de substitution ont été calculées. C'est à dire que seules les phases avec des icosaèdres et des chaînes ont été étudiées. Les structures cubiques de type diamant et hexagonal de type graphite n'ont pas été considérées dans ce qui suit. La seule différence entre les structures étudiées a été obtenue en faisant varier la stœchiométrie en carbone et en bore de la chaîne entre B-B-B, C-B-B, B-C-B, C-C-B, C-C-C, C-B-C, B-B, B□B, C-C, C□C, C-B et C□B, C□□, B□□ ou absence de chaîne, notée ∅. La stœchiométrie en carbone et en bore dans l'icosaèdre a aussi été étudiée en la variant entre (B_{12}),$(B_{11}C)$, $(B_{10}C_2)$.

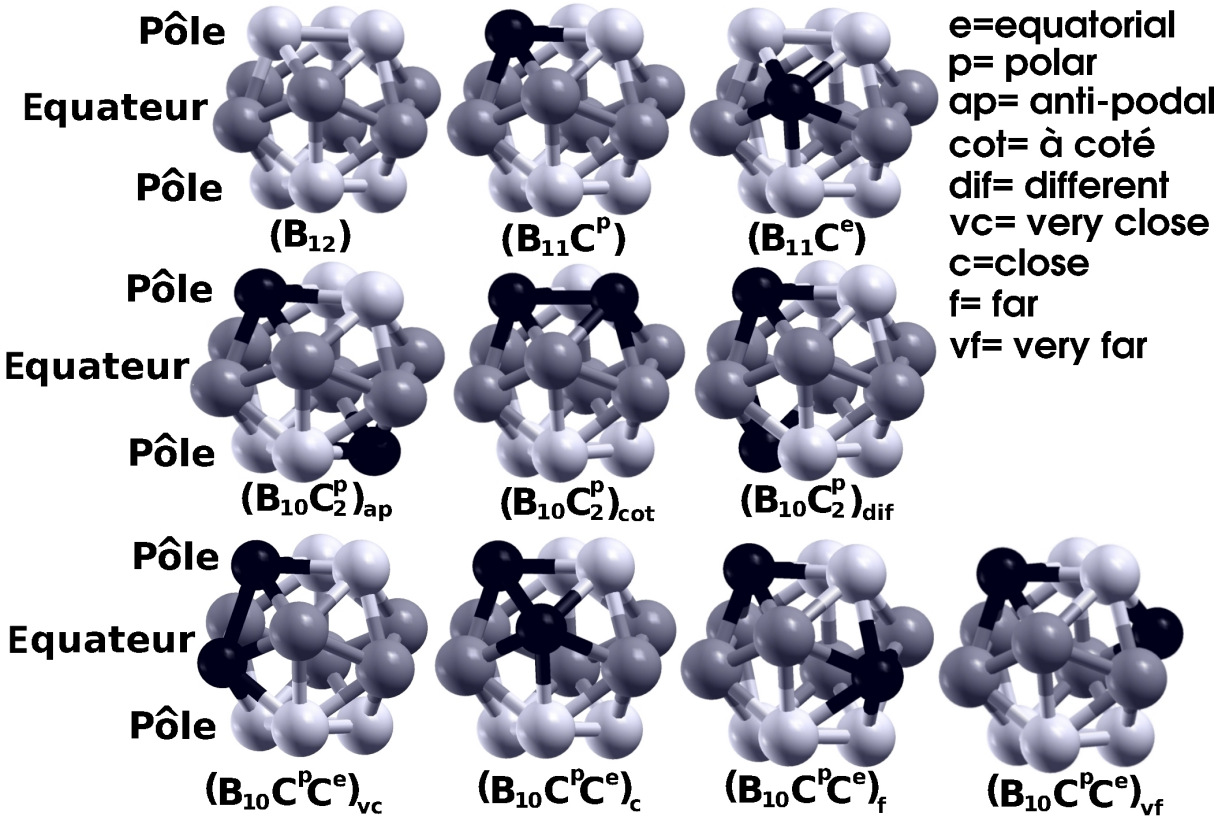


FIGURE 3.3 – Les différents types d'icosaèdres étudiés. Boules noires : atomes de carbone. Boules grises : atomes de bore situés sur les sites équatoriaux. Boules blanches : atomes de bore situés sur les sites polaires.

Lorsqu'un atome de carbone substitue un atome de bore sur l'icosaèdre, il y a deux configurations possibles : $(B_{11}C^p)$ et $(B_{11}C^e)$. Elles sont représentées sur la première ligne Fig. 3.3. Dans la dénomination des icosaèdres de type $(B_{11}C)$, e représente la position équatoriale et p la position polaire.

Lorsque deux atomes de carbone substituent deux atomes de bore sur l'icosaèdre, il y sept configurations possibles. Les trois configurations pour lesquelles les deux atomes de carbone sont sur deux sites polaires sont appelées $(B_{10}C_2^p)_{ap}$, $(B_{10}C_2^p)_{cot}$ et $(B_{10}C_2^p)_{dif}$. Elles sont représentées sur la deuxième ligne Fig. 3.3. Dans cette dénomination des icosaèdres de type $(B_{10}C_2^p)$, *ap* signifie que les deux atomes de carbone polaires sont sur des sites antipodaux (diamétralement opposés), *cot* signifie qu'ils sont côte à côte sur le même triangle polaire et *dif* qu'ils sont sur deux triangles polaires différents mais non diamétralement opposés.

Les quatre configurations pour lesquelles les deux atomes de carbone sont sur un site polaire et sur un site équatorial sont appelées $(B_{10}C^pC^e)_{vc}$, $(B_{10}C^pC^e)_c$, $(B_{10}C^pC^e)_f$ et $(B_{10}C^pC^e)_{vf}$. Elles sont représentées sur la troisième ligne Fig. 3.3. Dans la dénomination des icosaèdres de type $(B_{10}C^pC^e)$, *vc* (very close en anglais) représente la position où l'atome de carbone équatorial et l'atome de carbone polaire forment une liaison b_5 (voir

dénomination des liaisons Fig. 1.6), c (close) celle où ils forment une liaisons b_4, vf (very far) celle où ils ne forment pas de liaison et sont le plus éloignés possible et f (far) celle où ils ne forment pas de liaison et ne sont pas le plus éloignés possible.

Les configurations pour lesquelles deux atomes de carbone sont en site équatorial n'ont pas été étudiées car elles sont trop instables.

Résultats *ab initio*

Les valeurs des énergies de formation obtenues après relaxation des positions atomiques et paramètres de maille sont données Tab. 3.1.

Icosaèdre	(B_{12})		$(B_{11}C)$			$(B_{10}C_2^p)$			$(B_{10}C^pC^e)$				
			pol	*equ*		*ap*	*cot*	*dif*	*f*	*vf*	*c*	*vc*	
chaîne	E_f	%C	E_f	E_f	%C	E_f	E_f	E_f	E_f	E_f	E_f	E_f	%C
C-C-C	-39	20	60	92	26,7	255	225	197					33,3
C□C	-20	14,3	-14	-1	21,4	ae	ae	ae					28,6
C-C-B	94	13,3	50	47	20	246	211	188					26,7
C-B-C	-78	13,3	-121	-84	20	116	47	68					26,7
C□B	95	7,1	77	105	14,3	149	117	94					21,4
C-B-B	12	6,7	52	35	13,3	128	108	80					20
B-C-B	237	6,7	177	166	13,3	226	206	181					20
C-C	9	14,3	-25	22	21,4	-11	-49	-76	-34	-31	8	5	28,6
B□B	183	0	151	177	7,1	201	171	151					14,3
B-B-B	234	0	75	88	6,7	260	245	189					13,3
C-B	70	7,1	44	31	14,3	98	76	41					21,4
B-B	241	0	190	ae	7,1	ae	ae	ae					14,3

TABLE 3.1 – Énergies de formation (meV/at.) obtenues en DFT-LDA de différents isomorphes du carbure de bore à pression ambiante et leur concentration en carbone (%). ae : l'équilibre n'a pas été trouvé pour la structure. Les E_f positives sont en rouge et négatives en noir. Les calculs non encadrés ont déjà été réalisés précédemment [202, 221, 101, 203, 157]

.

Structures stables

La plupart des structures testées Tab. 3.1 sont instables car elles ont des énergies de formation positives, excepté, dans l'ordre d'énergie de formation croissante : $(B_{11}C^p)$C-B-C, $(B_{11}C^e)$C-B-C, (B_{12})C-B-C, $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C, (B_{12})C-C-C, $(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C, $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C, $(B_{11}C^p)$C-C, (B_{12})C□C, $(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C. A celles-ci s'ajoute la phase marginalement métastable (B_{12})C-C dont l'énergie de formation est proche de zéro (9 meV/at.) lorsque l'on prend en compte la barre d'erreur liée à la fonctionnelle d'échange-corrélation estimée à 10 meV [101]. Tous les composés avec des chaînes

Matériau	LDA	GGA	Matériau	LDA	GGA	Matériau	LDA	GGA
(B_{12})C-B-C	-78	-109	$(B_{11}C^p)$C-B-C	-121	-148	$(B_{10}C_2^p)_{diff}$C-C	-76	-90
(B_{12})C-C-C	-39	-70	$(B_{11}C^p)$C-C	-25	-40	$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C	-49	-66
(B_{12})C-C	9	-9	$(B_{11}C^p)$C□C	-14	-55	$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	-11	-24
(B_{12})C□C	-20	-72	$(B_{11}C^e)$C-B-C	-84	-112	$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	-34	-46
(B_{12})C-B-B	24	-3	$(B_{11}C^e)$C□C	-1	-43	$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	-31	-48

TABLE 3.2 – Énergies de formation (meV/at.) obtenues en DFT-LDA et en DFT-GGA pour les carbures de bore d'énergie de formation négative.

C-C sont nouveaux et permettent d'augmenter le polymorphisme théoriquement possible des carbures de bore. Les structures bien connues, $(B_{11}C^p)$C-B-C et (B_{12})C-B-C sont de loin les plus basses en énergie [202, 221, 101, 203, 157].

Pour une stœchiométrie donnée, les phases les plus stables sont :

— à 13,3% : (B_{12})C-B-C
— à 14,28% : (B_{12})C□C
— à 20 % : $(B_{11}C^p)$C-B-C
— à 21,4% : $(B_{11}C^p)$C-C
— à 28% : $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C

Les seules phases du tableau dont la DFT prédit une structure de bande de semi-conducteur sont celles dont la règle de Wade est respectée, et dont les atomes des extrémités de chaîne sont des atomes de carbone tétravalents, c'est à dire $(B_{11}C)$C-B-C, $(B_{10}C_2)$C-C et (B_{12})C-C-C.

Les structures avec icosaèdres $(B_{10}C_2^p)$ ne sont pas énergétiquement stables, excepté $(B_{10}C_2^p)$C-C.

Dans les icosaèdres $(B_{11}C)$, pour les chaînes C-B-C, C-C et les arrangements C□C la position polaire est énergétiquement favorisée par rapport à celle en site équatorial.

Pour $(B_{10}C_2^p)$C-C, les positions énergétiquement les plus favorables sont d'abord *dif* puis *cot* puis *ap*. Viennent ensuite celles de $(B_{10}C_pC^e)$C-C *f* et *vf* D'une manière générale, la configuration la plus énergétiquement favorable est celle où les atomes de carbone sont le plus éloignés les uns des autres dans l'icosaèdre ainsi qu'hors de l'icosaèdre (liaisons inter-icosaèdres) afin de mieux répartir la charge supplémentaire qu'ils fournissent. Cela explique la bien meilleure stabilité de la configuration *dif*.

Limites du calcul

Ces affirmations sont valables lorsque le matériau est pur. Elles peuvent changer suivant l'environnement de la maille. C'est le cas par exemple de la maille double (B_{12})C-B-C+$(B_{10}C_2^p)$C-B-C répétée périodiquement. Dans cette maille double, la configuration la plus stable de l'icosaèdre $(B_{10}C_2^p)$ est la configuration *ap* [5] (voir Fig. 3.3), alors qu'aucune configuration n'est stable pour la maille simple $(B_{10}C_2^p)$C-B-C (ligne 4 de Tab. 3.1).

Le calcul a été limité à l'étude de phases icosaédriques. La concentration obtenue de 28,6% en carbone pour $(B_{10}C_2^p)$C-C sort du domaine connu d'existence des phases

icosaédriques. Les calculs pourraient être complétés par l'étude de phases à structure graphite ou diamant pour des concentrations en carbone supérieures à 20%.

Les phases concurrentes

Pour les composés énergétiquement stables c'est à dire dont l'énergie de formation est négative, la comparaison de la valeur des énergies de formation (Tab. 3.2) en DFT-LDA et en DFT-GGA permet de valider leur stabilité même avec la barre d'erreur liée à la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée. Les énergies de formation de $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C sont relativement proches. La barre d'erreur ne permet pas de dire quel composé sera le plus stable à pression ambiante. En effet $(B_{11}C^p)$C-C est plus stable de 11 meV/at. en DFT-LDA, alors que $(B_{11}C^p)$C□C est plus stable de 15 meV/at. en DFT-GGA. Cette dernière phase sera donc une concurrente pouvant nuire à la formation de chaînes C-C lors d'une tentative de synthèse.

Afin de bien représenter l'arrangement C□C, dont la configuration quasi-sp^2 ressemble à celle du graphite (voir section 1.3.4), peut-être faut-il utiliser un modèle prenant en compte les liaisons de Van der Waals. La phase (B_{12})C□C, elle aussi très basse en énergie en DFT-GGA, sera une des principales phases concurrençant la synthèse des carbures de bore avec chaînes C-C.

Ces résultats sont valables à pression ambiante. D'une manière générale, l'ajout de pression aura tendance à rapprocher les extrémités des arrangements C□C (respectivement C□B et B□B) jusqu'à former des chaînes avec liaisons chimiques C-C (respectivement C-B et B-B). Inversement, qu'une pression négative, c'est à dire une expansion du volume, aura tendance à faire s'éloigner les atomes des chaînes C-C (respectivement C-B et B-B) jusqu'à rupture de la liaison chimique en formant une lacune C□C (respectivement C□B et B□B).

On voit que l'algorithme de relaxation des positions atomiques n'a pas convergé pour certaines phases notées *ae* (Tab. 3.1). La phase $(B_{10}C_2^p)$C□C par exemple n'existe pas dans les calculs à pression ambiante. Par contre, si l'on augmente suffisamment le volume de la phase $(B_{10}C_2^p)$C-C, on va rompre les liaisons chimiques dans la chaîne et obtenir $(B_{10}C_2^p)$C□C dans les calculs. Inversement, $(B_{10}C_2^p)$B-B n'existe pas dans les calculs à pression ambiante. Par contre, si l'on comprime suffisamment la maille $(B_{10}C_2^p)$B□B, on s'attend à former une liaison chimique dans la chaîne et obtenir $(B_{10}C_2^p)$B-B dans les calculs.

Les phases instables

A part pour le bore α, les composés sans chaîne, avec arrangements C□□, B□□ [2], C□B ou avec chaînes C-B, B-B-B, C-B-B, B-B-C ou C-C-B ont des énergies de formation positives et sont instables. Dans les calculs, je trouve qu'avoir des atomes de bore tétravalents en extrémité de chaîne n'est pas une configuration énergétiquement favorable.

2. Pour les 3 types de structures sans chaîne, avec arrangement C□□ et avec arrangement B□□ les résultats ont tous des énergies de formation positives et n'ont donc pas été représentés pas dans le tableau.

Dans l'état de l'art, les arrangements B□B ont été mentionnés, et les chaînes C-B-B ont été étudiées Fig. 2.3. Grâce aux calculs, on sait que ce type de chaîne (B□B) n'est pas énergétiquement favorable. Cela confirme l'analyse de Mauri *et al.* [5] qui affirment que les chaînes sont toutes C-B-C à la concentration de 20% d'atomes de carbone sur la base de l'analyse des données de RMN. Toutefois, l'énergie de formation du matériau (B_{12})C-B-B est la plus faible parmi toutes les énergies de formation positives. Son énergie de formation est très proche de zéro en DFT-GGA. Dans la littérature, la configuration avec des chaînes B-B a pu être formée sous très haute pression avec des icosaèdres (B_{12}), c'est la phase γ du bore [159]

Seuls les dix types d'icosaèdres présentés (Fig. 3.3) ont été étudiés. Les autres icosaèdres possibles forment des mailles dont les énergies de formation sont positives et ne répondent pas au premier critère de stabilité (Annexe A.4). Comme indiqué précédemment, les configurations pour lesquelles les icosaèdres contiennent deux atomes de carbone en site équatorial (trois configurations possibles), un en site équatorial et un en site polaire, ou plus de trois sites n'ont pas été étudiées en détail. En effet, leurs énergies de formation ont été calculées pour quelques composés et sont toutes positives et de loin supérieures à celles des matériaux avec icosaèdres ($B_{10}C_2^p$). Ceci est vrai excepté pour les deux structures $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C et $(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C (voir Tab. 3.1).

Conclusion

En conclusion, ma contribution pour ce travail a été de montrer que les énergies de formation de certains matériaux avec icosaèdres ($B_{10}C_2$) sont négatives. Cela étend le polymorphisme théorique des carbures de bore. Les limites du modèle ont été précisées : la stabilité peut changer avec l'environnement, comme pour la maille double (B_{12})C-B-C+($B_{10}C_2^p$)C-B-C par exemple. Les calculs ont été faits uniquement pour des structures icosaédriques.

Diagramme de phase basse température

En reportant les énergies de formation en fonction de la stœchiométrie, on obtient la courbe Fig. 3.4. Cette figure se limite aux structures icosaédriques, et les phases de structure graphite et diamant n'ont pas été calculées. L'enveloppe convexe au-delà d'une concentration à 20% en carbone n'est valable que pour les structures icosaédriques. Les structures énergétiquement stables sont celles dont l'énergie de formation est négative (Fig. 3.4) Les structures théoriques atteintes lors d'une synthèse à partir des éléments purs sont celles situées sur l'enveloppe convexe (Fig. 3.4). Seules ces structures, c'est à dire (B_{12})C-B-C et ($B_{11}C^p$)C-B-C et les formes pures des éléments font théoriquement partie du diagramme de phase à l'équilibre thermodynamique [203]. Ce sont effectivement ces phases qui sont trouvées pures expérimentalement. ($B_{11}C^p$)C-B-C est la plus basse en énergie à 0 K. A température finie, il faut comparer les énergies libres faisant intervenir l'entropie pour savoir quelle phase sera énergiquement favorisée. Ce diagramme permet de savoir quelles sont les phases de carbure de bore qui rentreront en compétition lors d'une synthèse hors équilibre thermodynamique [203].

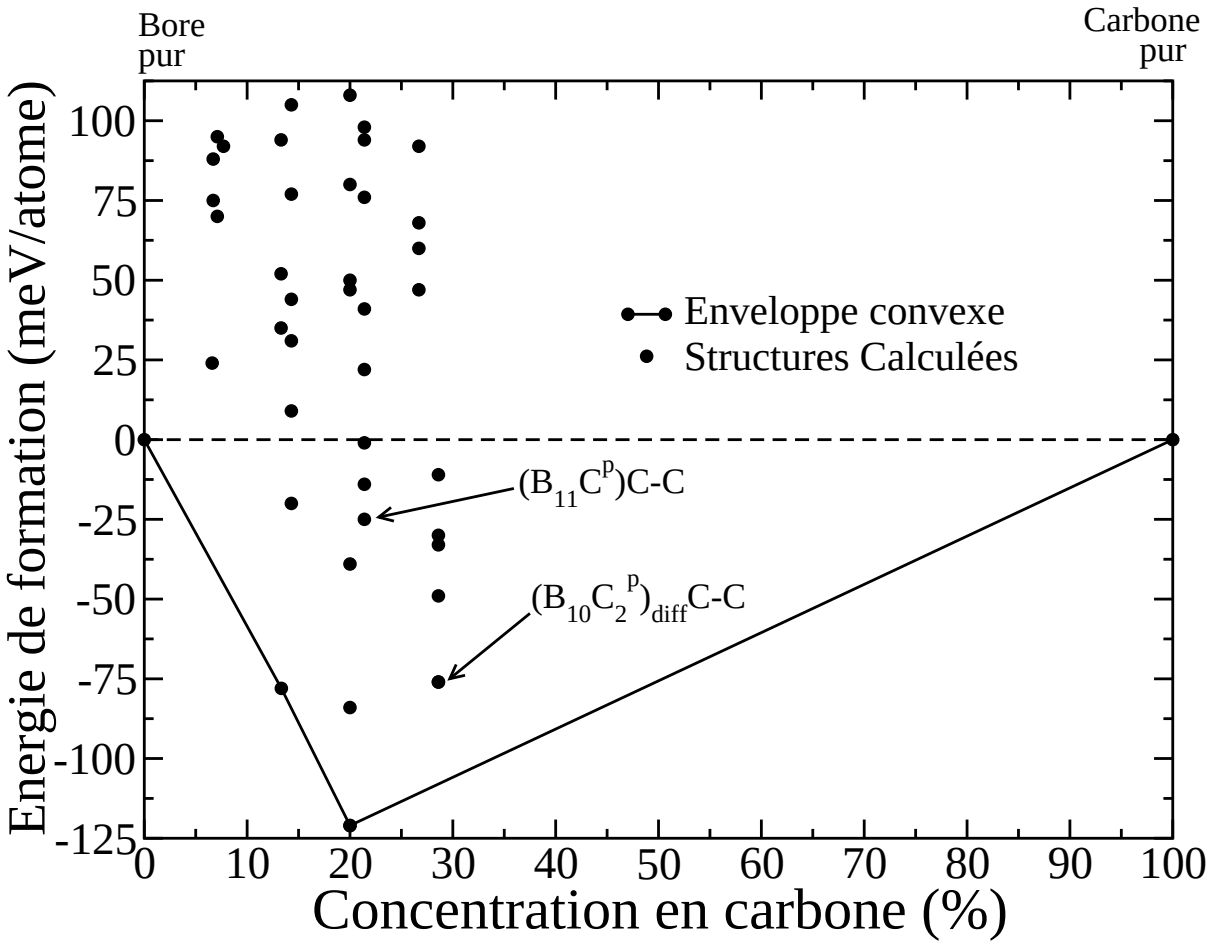


FIGURE 3.4 – DFT-LDA Diagramme de type enveloppe convexe des matériaux calculés Tab. 3.1. Les énergies de formation sont en meV par atome. Les quatre structures sur la courbe convexe sont, dans l'ordre de concentration de carbone croissante, le bore α, le (B_{12})C-B-C, le $(B_{11}C^p)$C-B-C et de diamant. La courbe pointillée représente la limite de stabilité par rapport aux constituants ; bore α et carbone en phase diamant.

Limites du modèle ionique

Le modèle ionique de Wade fournit de très bons résultats pour expliquer la majeure partie des énergies de formation des structures Tab. 3.1. Ce modèle a toutefois des limites :

— Il considère comme électroniquement stables les composés $(B_{11}C)C\square B$, $(B_{11}C)$C-C-B, $(B_{10}C_2)$C-B-B, $(B_{10}C_2)$B-C-B, $(B_{10}C_2)B\square B$, (B_9C_3)B-B-B et (B_9C_3)C-B. Les énergies de formation de ces phases sont pourtant positives en DFT-LDA. Cela est dû au fait que ce modèle ne prend en compte que la stabilité de l'icosaèdre et non de la chaîne. Or, selon les calculs quantiques, la configuration où les atomes des extrémités de chaînes sont des atomes de bore électroniquement tétravalents ou trivalents n'est pas énergétiquement favorable.

— Il ne prévoit pas la stabilité des composés (B_{12})C-B-C, $(B_{11}C)$C-C et $(B_{11}C)C\square C$ dont les énergies de formation sont pourtant négatives (-78, -25 et -14 meV/at. en

DFT-LDA). Pour ces trois composés, le calcul des charges selon le modèle ionique donne une charge en plus ou en moins ne permettant pas la neutralité électronique (par exemple $(B_{12})^{2+}$(C-B-C)$^{-}$). Or, les calculs *ab initio* montrent que cette charge peut se délocaliser et former des composés stables.

— Il ne différencie pas les positions des atomes entre des chaînes C-B-C et C-C-B par exemple ou entre des icosaèdres ($B_{11}C^{p}$) et ($B_{11}C^{e}$) alors que les calculs *ab initio* prévoient la meilleure stabilité pour la configuration ($B_{11}C^{p}$) comme icosaèdre et C-B-C comme chaîne entre les icosaèdres en accord avec les expériences (Chap. 2).

Énergie du défaut $(B_{10}C_2)$C-C

On s'intéresse maintenant à la possibilité de comparer les énergies de formation à potentiel chimique fixé. Pour cela il faut connaître les enthalpies de formations $\Delta\Omega_f$ relatives au matériau. Elles sont déductibles à partir de Tab.3.6 et de la stœchiométrie des matériaux (voir section A.7). Elles sont représentées Fig. 3.5 en fonction du potentiel chimique imposé à l'environnement agissant comme un réservoir, c'est à dire un système ouvert permettant l'échange d'atomes de bore ou de carbone.

Pour connaître l'énergie de formation à partir du matériau, il faut regarder le diagramme $\Delta\Omega_f(\mu)$. Les défauts du carbure de bore les plus bas en énergie sont rappelés Fig. 3.5. Les lacunes sont basses en énergie mais les défauts d'icosaèdres sont plus stables.

3.1.3 Structures atomiques des nouvelles phases

J'ai présenté au chapitre 2 section 2.1 la structure du carbure de bore B_4C. Celle des matériaux avec chaînes diatomiques est peu différente. La dénomination des distances de b_1 à b_7 est identique excepté pour la liaison entre deux atomes de chaîne b_1. Dans le cas d'une chaîne à deux atomes, cela correspond à la longueur de la chaîne, mais dans le cas d'une chaîne linéaire de trois atomes, la longueur de la chaîne est environ $2\times b_1$.

Les sept types de distances différentes dans les matériaux proposés sont représentés Fig. 1.6 dans le cas de ($B_{11}C^{p}$)C-C.

Les distances inter-atomiques et paramètres de maille obtenus en DFT-GGA sont reportés Tab. 3.3. Tout comme pour le carbure de bore B_4C, la moyenne rhomboédrique a été appliquée pour correspondre au mieux à ce qui devrait être observé expérimentalement (voir méthode section. A.6) [3]

Variation des paramètres de maille

On voit (Tab.3.3) que lorsque les chaînes sont C-C et que l'icosaèdre est (B_{12}), le paramètre de maille c_h vaut 11,039. Ce paramètre devient 11,162 lorsque l'icosaèdre est ($B_{11}C^{p}$) et 11,192 lorsqu'il est $(B_{10}C_2^{p})_{cot}$. Plus l'icosaèdre est substitué, plus le paramètre de maille c_h augmente.

3. Les distances inter-atomiques et paramètres de maille obtenus en DFT-LDA, plus éloignés des résultats expérimentaux, sont reportés en annexe Tab. B.1. Les paramètres de maille et coordonnées atomiques non moyennés sont fournis en annexe Tab. B.2 et Tab. B.1.

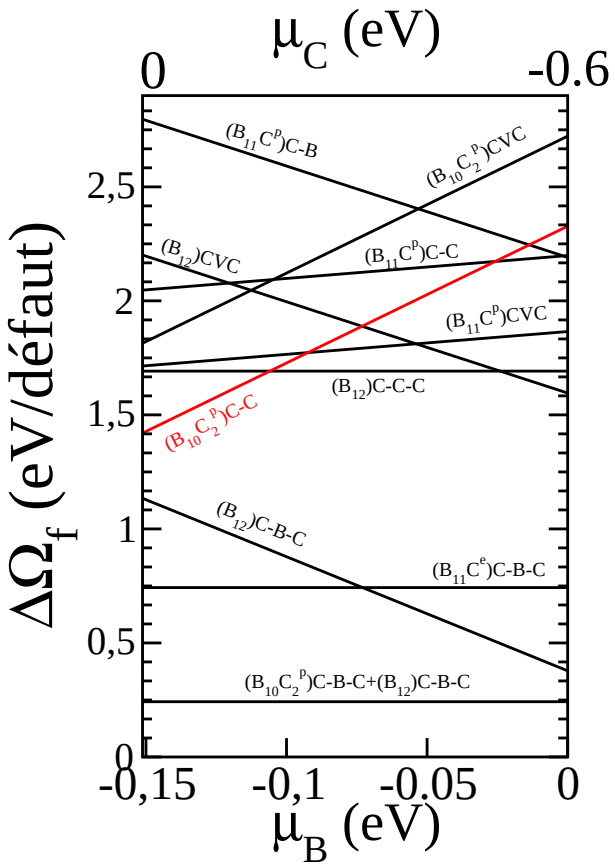


FIGURE 3.5 – Variation de l'énergie de formation des lacunes en fonction du potentiel chimique du réservoir dans le carbure de bore B_4C. (les courbes des lacunes du bore de chaîne dans B_4C sont les mêmes que celles obtenues par Raucoules [6]).

Réciproquement, lorsque les chaînes sont C-C et que l'icosaèdre est (B_{12}), le paramètre de maille α_r vaut 70,1 °. Ce paramètre devient 68,9 ° lorsque l'icosaèdre est ($B_{11}C^p$) et 68,4 ° lorsqu'il est $(B_{10}C_2^p)_{cot}$. Plus l'icosaèdre est substitué, plus le paramètre de maille α_r diminue.

Les paramètres a_r et a_h subissent de plus faibles diminutions avec la substitution (maximum 0,42% et 0,31%). On en déduit que l'angle du rhomboèdre se referme alors qu'augmente la substitution d'un atome de bore par un atome de carbone dans l'icosaèdre. Cela diminue le volume de la maille élémentaire. Cette observation est la même lorsque la maille possède un arrangement C□C. Ces variations de paramètre de maille sont suffisamment grandes pour permettre de distinguer différentes compositions des icosaèdres aux rayons X par exemple. Les spectres de diffraction des rayons X sont présentés section. 3.5.2.

Les cinq composés avec icosaèdre ($B_{10}C_2^p$) ont des paramètres de maille relativement semblables avec une différence maximale de moins de 1% sur c_H entre $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C et $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C. Cette différence est tout de même suffisante pour être elle aussi visible aux rayons X pour autant que la phase soit pure.

TABLE 3.3 – Distances inter-atomiques (Å) en moyenne rhomboédrique obtenues par DFT-GGA (DFT-LDA en annexe Tab. B.8) pour les matériaux avec chaînes C-C et pour leurs concurrents avec arrangement C□C. a_R (Å) et α_R ($^\circ$) : paramètres de maille en moyenne rhomboédrique (Å et degré). V_R : Volume de la maille en moyenne rhomboédrique (Å^3). a_H (Å) et c_H(Å) : paramètres de maille hexagonaux (Å). r_{ico} : rayon moyen de l'icosaèdre (Å). Sp. gr. : groupe d'espace

Matériau	Sp. gr.	a_r	α_r	V_r	a_h	c_h
Matériaux à chaînes diatomiques C-C						
(B_{12})C-C	$R\bar{3}m$	4,918	70,1	101,7	5,651	11,039
$(B_{11}C^p)$C-C	Cm	4,914	68,9	99,6	5,560	11,162
$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C	Cm	4,906	68,4	98,4	5,519	11,192
$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	Cm	4,899	68,0	97,3	5,481	11,219
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	Cm	4,919	67,7	97,9	5,478	11,302
$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	$P1$	4,918	67,6	97,8	5,473	11,307
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	$P1$	4,897	68,3	97,6	5,498	11,185
Matériaux concurrents à arrangement C□C						
(B_{12})C□C	$R\bar{3}m$	5,200	64,7	109,6	5,562	12,268
$(B_{11}C^p)$C□C	Cm	5,093	65,8	105,1	5,530	11,905

Matériau	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7	r_{ico}
Matériaux à chaînes diatomiques C-C								
(B_{12})C-C	1,77	1,70	1,93	1,75	1,80	1,78	1,60	1,71
$(B_{11}C^p)$C-C	1,80	1,65	1,87	1,73	1,79	1,79	1,61	1,69
$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C	1,79	1,60	1,85	1,72	1,75	1,82	1,61	1,69
$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	1,81	1,61	1,84	1,72	1,77	1,81	1,61	1,68
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	1,90	1,62	1,82	1,72	1,77	1,76	1,60	1,68
$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	1,88	1,62	1,83	1,72	1,77	1,77	1,61	1,68
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	1,81	1,61	1,84	1,72	1,76	1,77	1,61	1,68
Matériaux concurrents à arrangement C□C								
(B_{12})C□C	3,22	1,70	1,79	1,81	1,78	1,88	1,55	1,73
$(B_{11}C^p)$C□C	2,92	1,67	1,79	1,78	1,78	1,84	1,55	1,70

La plus grande différence dans les paramètres de maille est celle entre les matériaux à chaînes diatomique et les phases concurrentes à arrangement C□C. Les paramètres de maille sont plus grands lorsque la chaîne n'est pas formée. Le paramètre c_h par exemple passe de 11,039 Å pour (B_{12})C-C à 12,268 Å pour (B_{12})C□C ce qui représente une variation de 11%. Cette différence sur le paramètre c_h est de 7% entre $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^pC$□C. Grâce à la technique des rayons X, les phases concurrentes sont donc très facilement différenciables des phases avec chaînes diatomiques.

Variation des distances

La distance inter-icosaèdre b_2 diminue lorsque la stœchiométrie en carbone dans l'icosaèdre augmente (Tab. 3.3). Elle passe de 1,70 Å dans (B_{12})C-C à 1,65 Å dans $(B_{11}C^p)$C-C et en moyenne 1,61 Å lorsque deux atomes de carbone substituent deux atomes de bore dans l'icosaèdre. Cette observation est la même pour les liaisons intra-icosaèdre. En effet, plus l'icosaèdre est substitué, plus son rayon moyen diminue. Cela est dû au volume du carbone qui est plus petit que celui du bore. Par conséquent, les distances intra-icosaèdre diminuent lors du passage de (B_{12}) à $(B_{10}C_2)$. La diminution maximum est de 0,11, 0,03 et 0,05 Å pour b_3, b_4 et b_5. Le quatrième type de liaison intra-icosaèdre b_6 varie différemment dans les cas *cot* et *op* (discutés ci-dessous). La distance b_1 augmente curieusement avec la substitution si les chaînes sont formées. Cela paraît contradictoire avec la diminution du volume de la maille, mais lorsque le volume diminue, les icosaèdres se rapprochent les uns des autres, ce qui tend à aplatir la configuration en tétraèdre des extrémités de chaînes (voir Fig. 1.12(c)) et ainsi éloigner les atomes de chaîne. Pour les matériaux concurrents, les tétraèdres sont déjà coplanaires et on observe bien une diminution de la distance b_1 de 3,22 Å à 2,92 Å.

Les distances moyennes ne varient pas significativement entre les cinq composés avec icosaèdre $(B_{10}C_2^p)$ excepté pour la distance entre deux atomes polaires b_6. En effet la valeur de cette distance pour les icosaèdres dont les atomes de carbone sont en configuration *cot* et *op* est d'environ 1,81 Å et seulement 1,77 Å pour les icosaèdres en configuration vf, f et dif. Cette variation vient du fait que, pour les deux configurations *cot* et *op*, les deux atomes de carbone de l'icosaèdre réalisent des liaisons chimiques entre eux, respectivement b_6 et b_2.

La distance b_7 entre un atome de l'hexagone équatorial et l'extrémité de chaîne ne varie pas significativement avec le changement de stœchiométrie de l'icosaèdre. Par contre cette distance varie significativement (4%) entre les matériaux à chaînes diatomiques et leurs concurrents, essentiellement à cause de la différence entre la configuration de l'extrémité de la chaîne passant de tétragonale à coplanaire (voir les figures section 1.3.4).

Toutefois, afin de différencier les composés à chaîne diatomique C-C et leurs concurrents à arrangement C□C, il est préférable de se concentrer sur la variation de la distance b_1 qui est celle subissant la plus grosse variation. Par exemple, cette distance double presque entre (B_{12})C-C et (B_{12})C□C (passage de 1,77Å à 3,22Å).

Les fréquences de vibration des modes propres (phonons) dépendent des distances inter-atomiques. Toutes les variations de distances qui viennent d'être présentées seront donc visibles dans les spectres Raman et infrarouge présentés au chapitre suivant.

3.2 Stabilité

Dans cette section, la stabilité de la phase proposée pour renforcer le carbure de bore, $(B_{11}C^p)$C-C, est vérifiée par le calcul. La stabilité de la phase contenant 28,6% de carbone, $(B_{10}C_2)$C-C est également vérifiée. Enfin, elle est aussi vérifiée pour les matériaux concurrents avec arrangements C□C dont les chaînes ne forment pas de liaisons chimiques. Comme expliqué annexe A.4, la stabilité est démontrée par l'existence d'un minimum

énergétique nécessitant le calcul des dérivées secondes de l'énergie : les constantes élastiques et les phonons. Ces dérivées doivent être positives pour garantir que la structure atomique est bien dans un minimum énergétique. Le résultat de ces calculs est présenté dans les paragraphes qui suivent.

3.2.1 Stabilité mécanique des nouvelles phases

Évaluation des constantes élastiques

Les constantes élastiques calculées en DFT-GGA dans les repères cristallins standards sont données en annexe sect. B.2. Elles ont été obtenues par la méthode expliquée en annexe. A.5.1. Les mêmes conclusions ont été obtenues en DFT-LDA.

Dans ce paragraphe, afin de permettre la comparaison des constantes élastiques entre elles, les tenseurs d'ordre quatre en notation matricielle de Voigt sont tous présentés dans le même repère cartésien Tab.3.4. Le repère choisi est celui des hautes symétries du système rhomboédrique afin d'avoir l'axe trigonal (axe de la chaîne) selon l'axe z, l'axe binaire selon x et l'axe bissectrice selon y. Ainsi, pour les matériaux monocliniques et tricliniques, l'axe pseudo-trigonal, pseudo-binaire et pseudo-bissectrice sont aussi selon z, x et y. Les changements de repère ont été faits comme expliqué section. A.11.2. Les cristaux rhomboédriques possèdent six constantes élastiques différentes, les monocliniques treize et les tricliniques 21.

TABLE 3.4 – Constantes élastiques (GPa) calculées en DFT-GGA pour les carbures de bore. Les tenseurs sont tous exprimés dans le repère rhomboédrique. C_{33} correspond au module de Young en réponse à une traction selon l'axe de la chaîne z. Entre parenthèses est indiquée la valeur $\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ qui serait obtenue pour C_{66} si la maille était rhomboédrique.

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{14}	C_{24}	C_{65}	C_{43}
(B_{12})C-C	559	C_{11}	416	187	C_{44}	240	(C_{66})	79	83	C_{13}	20	$-C_{14}$	C_{14}	=0
(B_{12})C□C	548	C_{11}	395	91	C_{44}	219	(C_{66})	109	52	C_{13}	6	$-C_{14}$	C_{14}	=0
$(B_{11}C^{p})$C-B-C	534	556	518	170	164	223	(210)	115	62	66	-34	16	-16	-1
$(B_{11}C^{p})$C-C	561	535	469	254	175	232	(258)	45	112	109	29	-19	54	33
$(B_{11}C^{p})$C□C	581	578	407	159	140	224	(233)	114	49	56	6	-23	7	12
$(B_{10}C_{2}^{p})_{ap}$C-C	628	602	583	281	282	258	(273)	82	73	59	1	-15	33	26
$(B_{10}C^{p}C^{e})_{vf}$C-C	600	639	505	275	267	266	(255)	88	69	49	14	-20	29	21
$(B_{10}C_{2}^{p})_{cot}$C-C	528	627	589	282	276	259	(211)	107	51	78	30	-27	17	-15
$(B_{10}C_{2}^{p})_{diff}$C-C	616	602	590	281	282	285	(264)	87	71	67	18	-19	25	10
$(B_{10}C^{p}C^{e})_{f}$C-C	632	597	525	271	275	265	(274)	84	63	66	16	-23	30	7
Matériau	C_{15}	C_{16}	C_{25}	C_{26}	C_{35}	C_{36}	C_{45}	C_{46}						
$(B_{10}C_{2}^{p})_{diff}$C-C	2	0	-7	8	5	5	2	4						
$(B_{10}C^{p}C^{e})_{f}$C-C	-5	7	-2	7	-9	-7	7	-1						

Les valeurs moyennes des propriétés élastiques des carbures de bores sont fournies Tab. 3.5. Elles sont obtenues en appliquant les formules de Voigt et de Reuss sur les constantes élastiques Tab. 3.4.

TABLE 3.5 – DFT-GGA. Densité ρ (g/cm^3), module de compressibilité B (GPa), module de cisaillement G (GPa), module de Young E (GPa) et coefficient de Poisson ν calculés à partir des constantes élastiques selon la moyenne isotrope de Hill. Les six valeurs propres données sont celles de la matrice des constantes élastiques. B'_0 est la dérivée du module de compressibilité isostatique par rapport à la pression provenant de l'équation d'état de Birch-Murnaghan.

Matériau	ρ	B	G	E	ν	Valeurs propres						B'_0
$(B_{11}C^p)$C-B-C	2,504	232	199	464	0,167	701	453	425	227	177	159	3,5
(B_{12})C□C	2,329	209	152	366	0,209	677	439	376	220	90	90	3,3
$(B_{11}C^p)$C□C	2,436	217	189	440	0,163	698	453	337	224	183	139	2,7
(B_{12})C-C	2,508	223	206	473	0,147	688	482	366	247	184	180	3,9
$(B_{11}C^p)$C-C	2,580	233	212	488	0,150	703	483	409	265	230	143	3,9
$(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C	2,656	251	269	594	0,105	755	545	499	302	282	242	3,8
$(B_{10}C_2{}^p)_{ap}$C-C	2,653	249	269	594	0,102	751	530	505	305	294	234	4,1
$(B_{10}C_2{}^p)_{cot}$C-C	2,640	243	261	577	0,105	737	570	429	287	274	249	3,8
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	2,642	238	262	576	0,097	734	509	479	295	284	237	4,7
$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	2,642	241	263	579	0,100	737	531	485	300	271	238	4,5

Stabilité mécanique

Dans ce paragraphe, je vais démontrer que les phases proposées avec chaînes C-C et leurs concurrentes avec arrangement C□C sont mécaniquement stables. Pour rappel, la stabilité mécanique nécessite le calcul des composantes du tenseur des constantes élastiques. Lorsqu'elles sont représentées dans la matrice 6×6 de Voigt, si les valeurs propres de cette matrice sont positives, alors la phase est mécaniquement stable. Les valeurs propres des matrices des constantes élastiques sont données dans le tableau 3.5. Elles sont toutes positives, ce qui garantit la stabilité mécanique des phases présentées. Le résultat est que toutes les phases présentées Tab. 3.4 sont stables du point de vue mécanique.

Phases à propriétés élastiques renforcées

En plus de leur stabilité mécanique démontrée précédemment, certaines phases sont élastiquement beaucoup plus intéressantes que le carbure de bore. Les matériaux avec chaînes C-C et icosaèdres ($B_{10}C_2$) ont en effet un module de Young particulièrement élevé quelle que soit la direction. Ceci est confirmé par la valeur moyenne du module de Young de 594 GPa dans la configuration dif (Tab. 3.5). Cette valeur est inférieure à celle calculée pour le diamant (∼1145 GPa [27]) et le nitrure de bore cubique (∼909 GPa[30]) fourni Tab. 1.1 mais elle est 28% plus élevée que celle du B_4C (464 GPa).

De même, la valeur du module de cisaillement dans la configuration dif (269 GPa) est 35% plus élevée que celui du B_4C (199 GPa). Les propriétés élastiques de $(B_{11}C^p)$C-C et (B_{12})C-C varient moins par rapport à celles de $(B_{11}C^p)$C-B-C que celles des matériaux avec icosaèdres ($B_{10}C_2$) et chaînes C-C.

Pour ($B_{11}C^p$)C-C, la variation est d'environ +4% pour le module de Young et +8% pour le module de cisaillement (Tab. 3.5), ce qui représente une augmentation de 45 GPa et 23 GPa qui renforce l'élasticité de ($B_{11}C^p$)C-C par rapport à B_4C. Pour (B_{12})C-C, la variation est négligeable. Les structures avec liaisons C-C conservent donc l'incompressibilité du carbure de bore avec trois atomes de chaîne.

Phases concurrentes à propriétés mécaniques amoindries

Inversement, malgré leur stabilité mécanique, certaines phases sont élastiquement moins intéressantes que le carbure de bore. Les matériaux avec arrangement C□C par exemple possèdent une grande anisotropie élastique[4]. En effet, malgré un module de Young de l'ordre de celui du carbure de bore dans les directions x et y, le module de Young est drastiquement moins élevé (-21% pour ($B_{11}C^p$)C□C) dans la direction z. Cela suggère que le fait d'avoir un arrangement C□C rend le cristal plus compressible selon la direction de la chaîne. Cela explique la baisse du module de Young (440<464 GPa) et du module de cisaillement (189<199 GPa) par rapport à B_4C observée en moyenne isotropique (Tab. 3.5). Les arrangements C□C font donc perdre l'incompressibilité du carbure de bore avec trois atomes de chaîne. De plus, lorsque les liaisons ne sont pas formées dans les chaînes, la transition de phase sous faible pression donne une borne supérieure de la pression que peut subir le matériau (voir §. 3.4). La formation de liaisons chimiques dans la chaîne est donc un facteur primordial dans l'incompressibilité du carbure de bore.

Pour toutes les structures avec chaînes diatomiques, plus leur énergie de formation est basse, plus les constantes élastiques sont élevées. La maille ($B_{10}C_2{}^p$)$_{dif}$C-C par exemple, qui est celle dont l'énergie de formation est la plus basse, a le plus grand des modules de Young.

Symétries quasi-rhomboédriques

On remarque que lorsque les tenseurs sont exprimés dans le repère rhomboédrique, les symétries du groupe ponctuel $R\bar{3}m$ semblent apparaître. En effet la valeur des termes nuls en symétrie rhomboédrique (C_{15}, C_{16}, C_{25}, C_{26}, C_{35}, C_{36}, C_{43}, C_{45} et C_{46}) est négligeable comparée aux autres valeurs pour les matériaux monocliniques. Les égalités valables en symétrie rhomboédrique ($C_{11} = C_{22}$, $C_{44} = C_{55}$, $C_{66} = \frac{C_{11}-C_{12}}{2}$, $C_{13} = C_{23}$) sont aussi respectées pour les matériaux monocliniques avec une variation inférieure à 5% excepté pour ($B_{11}C^p$)C-C qui subit de plus gros écarts par rapport à la symétrie rhomboédrique (maximum de 30% entre C_{44} et C_{55}). Les coefficients C_{14}, $-C_{24}$, et C_{65} sont égaux en symétrie rhomboédrique et varient en symétrie monoclinique. La variation relative par rapport aux égalités semble très élevée. La plus grosse variation est sur le matériau ($B_{10}C_2{}^p$)$_{ap}$C-C pour lequel C_{14}=1, $-C_{24}$=-15 et C_{65}=33. La variation relative est de plusieurs milliers de %. Cette valeur est à pondérer par les deux faits suivants :

— La valeur des coefficients est très faible. Une variation de quelques GPa implique donc une variation relative énorme. L'incertitude sur la valeur calculée est de l'ordre de grandeur de la constante élastique (voir annexe A.5.5).

4. Pour un matériau isotrope, les constantes C_{11}, C_{22} et C_{33} sont égales. Le coefficient d'anisotropie défini sect. 1.1.1 est essentiellement dû à une différence entre ces trois constantes.

— Le signe des constantes élastiques est bien conservé.

En comparant ces termes Tab. 3.4 on retrouve donc que les mailles monocliniques base-centrées et tricliniques présentées sont quasi-rhomboédriques. Toutes les structures ont donc une réponse mécanique globalement rhomboédrique. Ceci est lié au fait que les positions atomiques changent peu lors de la substitution d'un atome de bore par un atome de carbone. Seule la charge change significativement. Pour toutes les structures, le coefficient d'anisotropie élastique est faible $(0,5 \pm 0,1\%)$.

Équation d'état

Afin de caractériser un matériau, il est commun de donner son équation d'état. Elle correspond au comportement de l'énergie E et du volume V lors d'une compression hydrostatique.

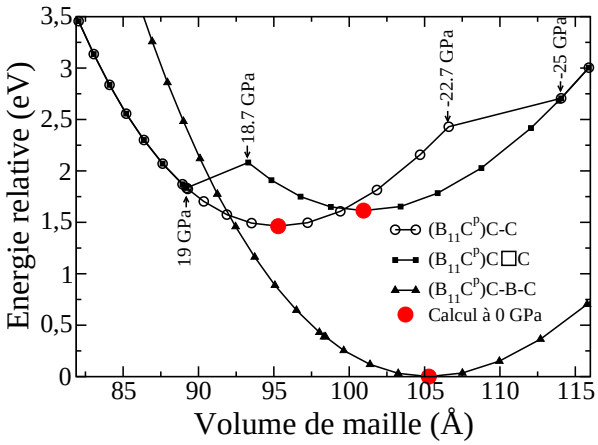


FIGURE 3.6 – Schéma de l'énergie totale relative en fonction du volume de maille calculé en DFT-LDA. L'origine a été fixée pour B_4C à 0 GPa auquel on a ajouté l'énergie d'un atome de bore seul ($E(B_{12})/12$) afin de comparer les matériaux à stœchiométrie égale.

Des exemples de courbe E(V) sont donnés Fig. 3.6. Les courbes E(V) des matériaux mécaniquement stables possèdent un minimum énergétique à 0 GPa. Ces courbes on été ajustées avec les paramètres de l'équation de Birch-Murnaghan [5] [275] Les valeurs des volumes V_0 trouvés sont très proches des valeurs reportées Tab. 3.3, l'écart maximal est de 0,3 Å^3/maille. Le module d'incompressibilité trouvé par cette méthode est très proche de celui calculé à partir des constantes élastiques, l'écart maximal est de de 5 GPa. Les paramètres B_0' obtenus sont donnés Tab. 3.5.

Il est difficile de différencier les phases entre elles par leur module de compressibilité B_0 car il varie peu. La différence maximum avec B_4C est atteinte lorsque les chaînes sont C□C. Par exemple, B_0 diminue de 11% entre $(B_{11}C^p)$C-B-C (231 GPa) et (B_{12})C□C (204 GPa). Mais cette diminution peut être confondue avec la présence d'une forte porosité.

En revanche, à icosaèdre fixé, le volume des mailles élémentaires diminue drastiquement (Tab. 3.3). Par exemple, pour l'icosaèdre $(B_{11}C^p)$, la diminution est d'environ 5% lors du passage des chaînes C-B-C (109,9 Å^3) à C□C (105,6 Å^3) puis à C-C (99,7 Å^3). On

5. $E(V) = \frac{B_0 V}{B_0'(B_0'-1)}\left(B_0'\left(1-\frac{V_0}{V}\right)+\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}-1\right)$ $P(V) = \frac{B_0}{B_0'}\left(\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B_0'}-1\right)$

aura donc des distances inter-réticulaires différentes, qui fourniront des spectres différents aux rayons X.

Le rayon de valence du carbone étant inférieur à celui du bore, plus l'icosaèdre est substitué (par des atomes de carbone à la place d'atomes de bore), plus le volume diminue. La masse du carbone étant supérieure à celle du bore, le cumul de ces deux propriétés implique que plus l'icosaèdre est substitué, plus la masse volumique augmente (Tab. 3.5). Lorsque le nombre d'atomes de carbone dans l'icosaèdre augmente, l'augmentation la plus importante de densité est de 6% entre B_4C (2,504 g/cm^3) et $(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C (2,656 g/cm^3). L'augmentation de la densité reste toutefois faible et ne porte donc pas préjudice à la caractéristique de légèreté recherchée pour le blindage (section 1.1.4).

A quantité de matière constante (nombre d'atomes et d'électrons), plus le volume est petit, plus il est difficile de comprimer la maille. Par exemple $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C de volume 98,1 Å^3 a un module d'incompressibilité de 234 GPa alors que $(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C, qui possède la même quantité de matière mais un volume inférieur (97,6 Å^3), possède un module d'incompressibilité supérieur (248 GPa).

Conclusion

Toutes les phases avec des chaînes C-C et avec des arrangements C□C qui ont été présentées dans cette section sont bien mécaniquement stables. Il y a une amélioration des propriétés élastiques par rapport à celles du carbure de bore B_4C si les chaînes sont C-C. Inversement, les propriétés élastiques des matériaux à arrangement C□C sont amoindries par rapport à celles de B_4C.

3.2.2 Stabilité dynamique des nouvelles phases

Dans cette section, je vais démontrer que les matériaux à chaînes diatomiques et les phases concurrentes sont dynamiquement stables. Cela nécessite le calcul des termes de la matrice dynamique dont les valeurs propres ω^2 sont le carré des fréquences de vibrations des phonons. Si toutes les ω^2 sont positives, alors on a bien le critère de stabilité

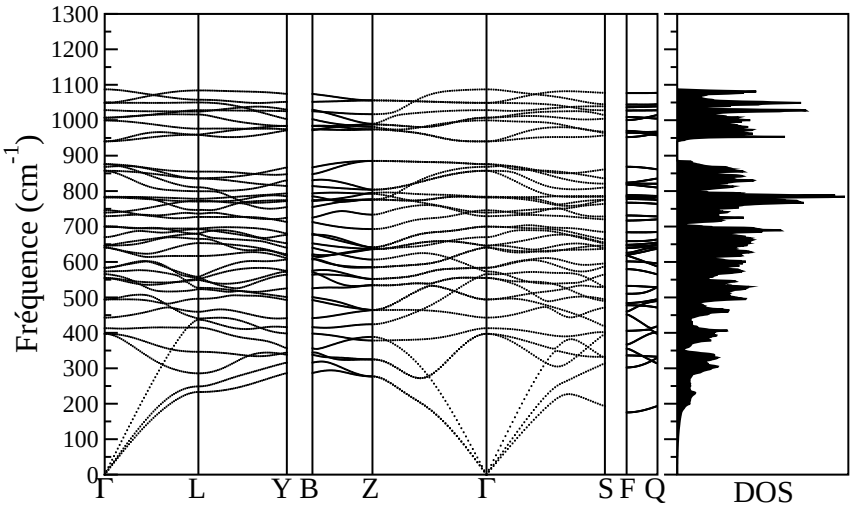


FIGURE 3.7 – Dispersion de phonons du matériau (B_{12})C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

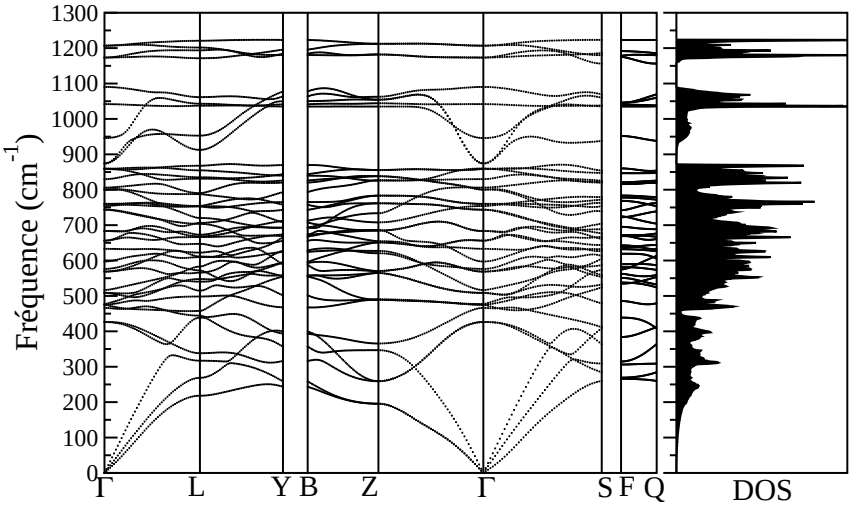


FIGURE 3.8 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{12})C\square C$ le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

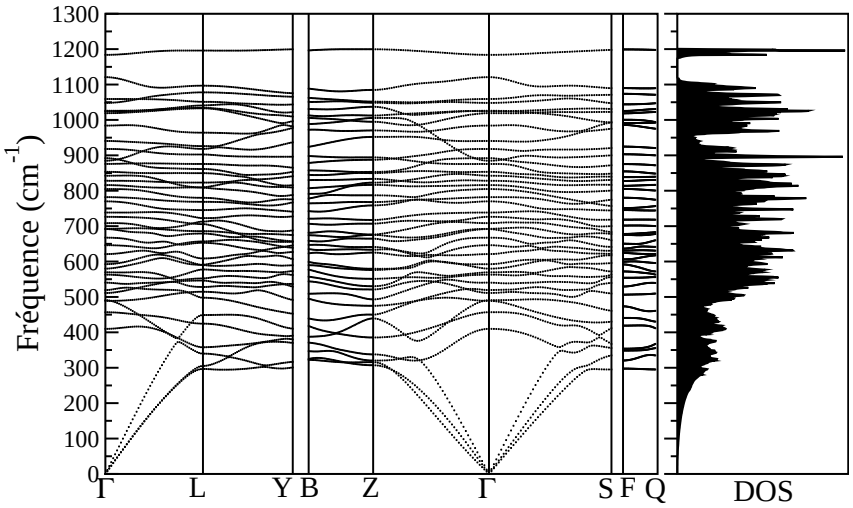


FIGURE 3.9 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{11}C^{p})$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

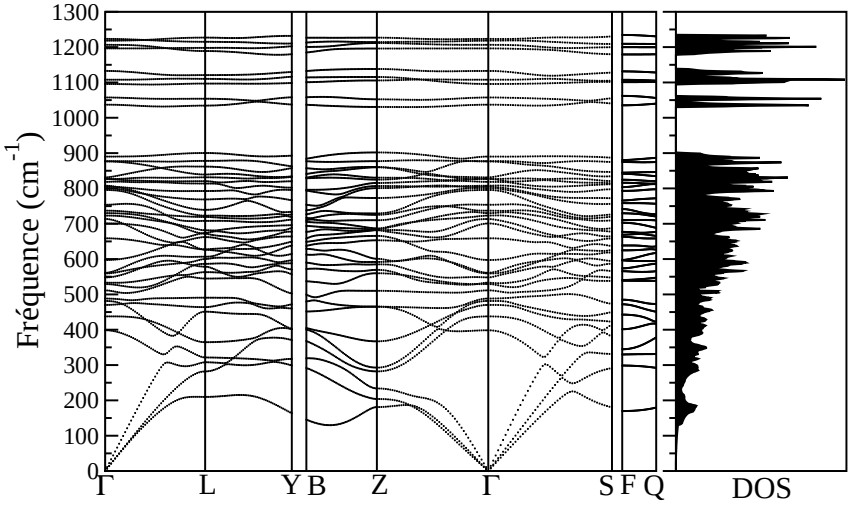


FIGURE 3.10 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{11}C^{p})C\square C$ le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

dynamique. Dans ce paragraphe, je ne discute que les propriétés relatives à la stabilité dynamique. Les propriétés vibrationnelles sont étudiées dans le chapitre suivant.

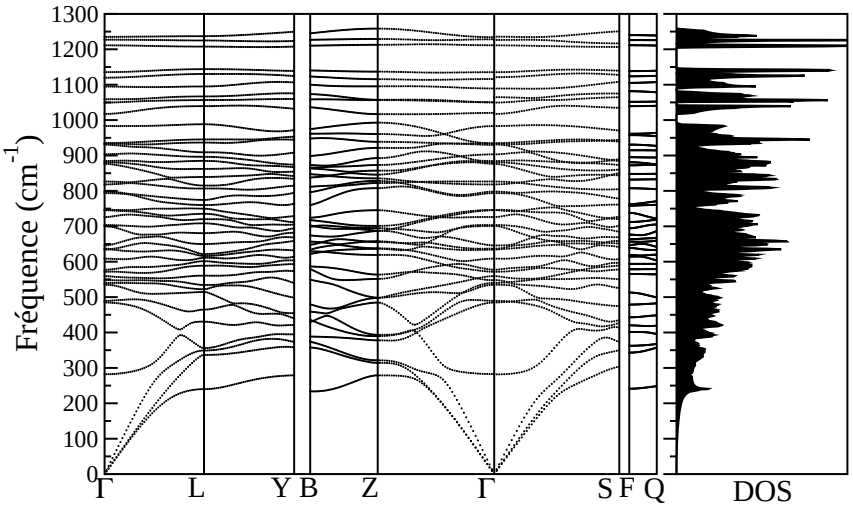


FIGURE 3.11 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{10}C_2{}^p)_{cot}$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

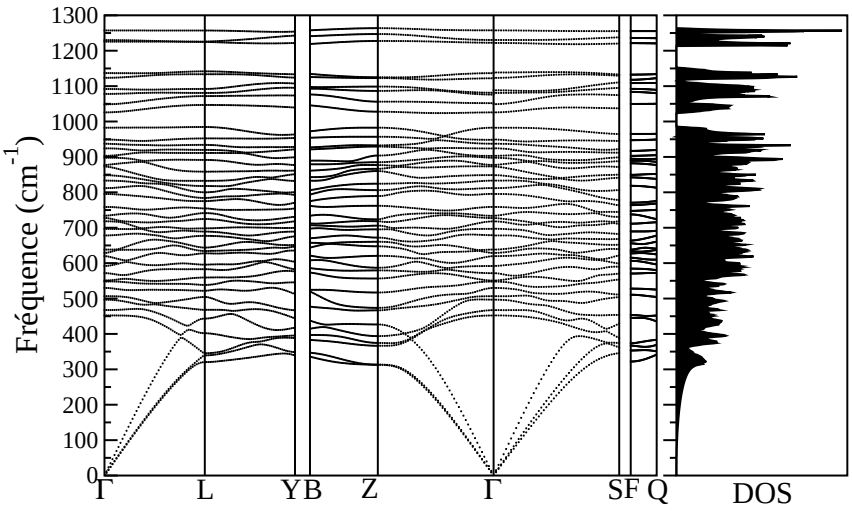


FIGURE 3.12 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

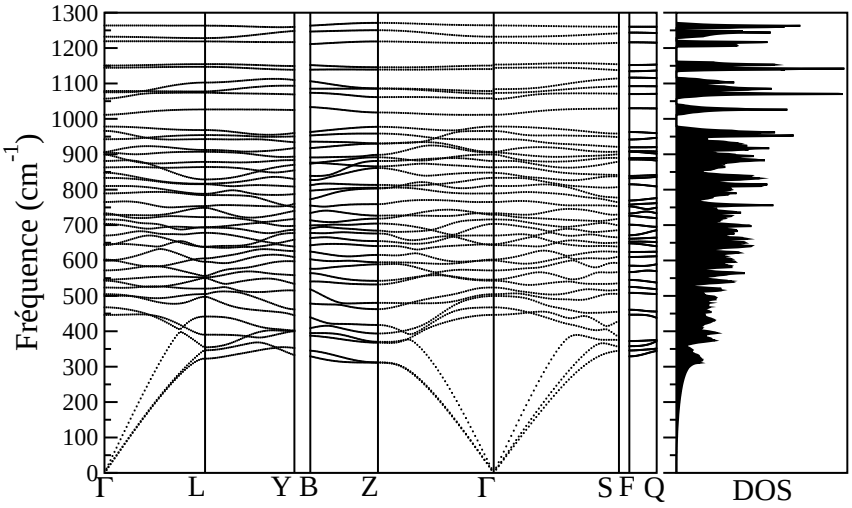


FIGURE 3.13 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

Les fréquences des phonons obtenus par DFPT-LDA sont présentées le long des directions de hautes symétries dans la zone de Brillouin Fig. 3.7 à Fig. 3.13. Leur densité

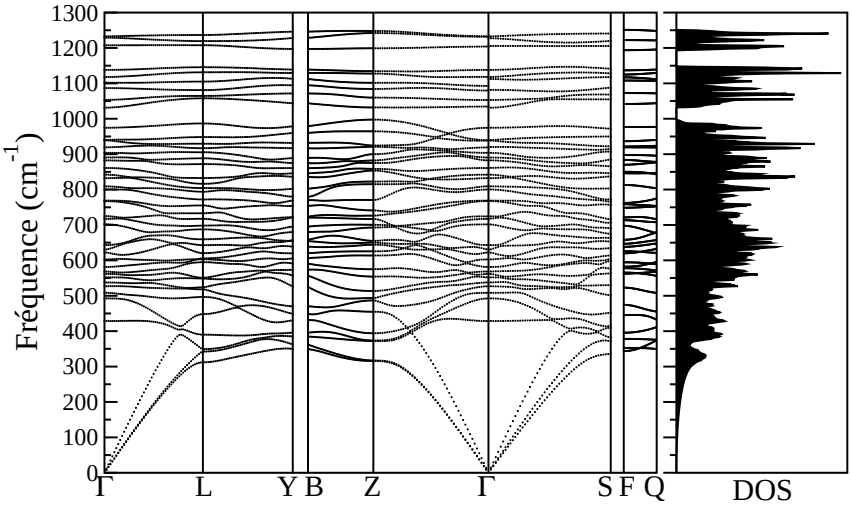


FIGURE 3.14 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

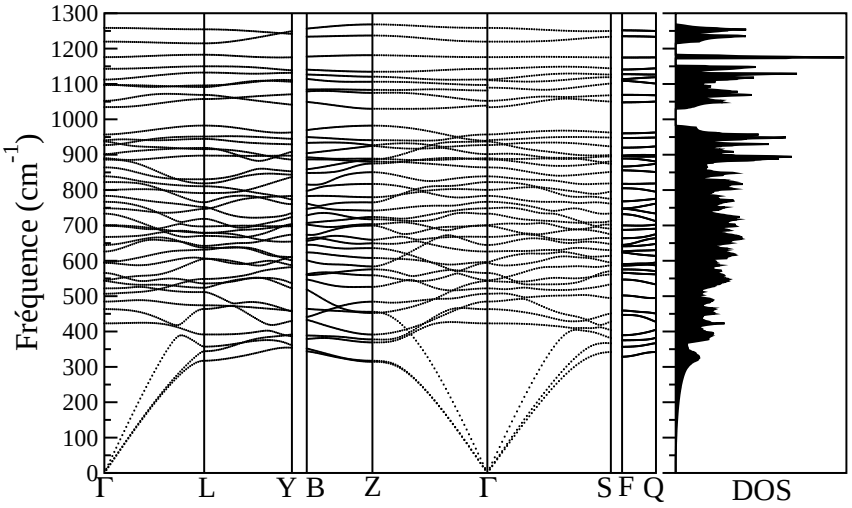


FIGURE 3.15 – Dispersion de phonons du matériau $(B_{10}C_2{}^p)_{ap}$C-C le long des directions de haute symétrie et sa densité d'état de phonons.

d'état (DOS) issue du calcul de la dispersion est représentée à droite des figures.

Aucune des phases présentées n'a de valeurs propres négatives. Les valeurs propres de chaque matrice dynamique sont toutes positives dans toute la zone de Brillouin, ce qui garantit la stabilité dynamique.

Comme les vecteurs et valeurs propres ont été calculés en quelques points d'un maillage de la zone de Brillouin puis interpolés, il est toutefois possible que certaines dérivées secondes soient négatives en un point de la zone de Brillouin qui n'a pas été calculé et dont l'interpolation donne une mauvaise approximation. Pour vérifier que nous ne sommes pas dans ce cas et que le maillage initial de la zone de Brillouin permet une bonne convergence des calculs, le maillage initial a été affiné de 4×4×4 à 6×6×6 points.[6]. Les fréquences obtenues par interpolation de ce maillage sont identiques à celles obtenues avec le maillage initial (différence maximum inférieure à 10^{-2} cm^{-1}).

6. Cette vérification est très lourde en temps de calculs et n'a été réalisée que pour $(B_{11}C^p)$C-B-C

Symétrie quasi-rhomboédrique

Afin de comparer les dispersions de phonons entre elles, les directions de hautes symétries ont toutes été prises dans le même repère. Le repère choisi est le repère de la zone de Brillouin rhomboédrique. Ainsi la direction Γ-Z correspond à l'axe trigonal (axe de la chaîne) pour les mailles rhomboédriques et au pseudo-axe trigonal pour les mailles monocliniques et tricliniques. Les directions représentées sont celles utilisées dans Réf. [220]. Une telle représentation permet de vérifier que les mailles monocliniques et tricliniques ont à peu près les mêmes symétries des modes de vibration que les mailles rhomboédriques. Selon la direction Γ-Z par exemple, les modes des phonons acoustiques transverses sont dégénérés en symétrie rhomboédrique. On retrouve cette quasi dégénérescence dans les mailles monocliniques et tricliniques présentées. La levée de dégénérescence lors de la baisse de symétrie est plus marquée pour les matériaux $(B_{11}C^p)C\square C$ et $(B_{11}C^p)$C-C. On peut en effet distinguer trois branches acoustiques et non deux le long de Γ-Z dans les figures 3.10 et 3.9. Une discussion plus approfondie sera faite sur cette quasi dégénérescence en Γ au chapitre suivant.

Conclusion

Toutes les phases avec des chaînes C-C et avec des arrangements C□C qui ont été présentées dans cette section sont bien dynamiquement stables.

3.3 Renforcement mécanique par rapport à B_4C

Dans la section précédente, j'ai montré que les carbures de bores avec chaînes diatomiques sont stables. Dans cette section, je réponds à la question de savoir s'ils sont plus performants que l'actuel $(B_{11}C^p)$C-B-C vis à vis de la formation des lacunes. Raucoules et *al.* [6] ont montré par le calcul que la lacune au centre des chaînes (formant l'arrangement C□C) est la plus énergétiquement favorable dans B_4C et qu'une liaison chimique se forme sous pression (chaîne C-C). Dans l'hypothèse de la formation en grand nombre de lacunes lors de l'impact au-delà de la limite d'Hugoniot, la perte de tenue mécanique dans B_4C est attribuée à la réduction discontinue du volume de la maille lorsque cette liaison chimique C-C se forme sous pression. Dans cette section, je vais regarder le comportement des lacunes dans les nouveaux matériaux avec chaînes C-C. La phase (B_{12})C-C, trop haute en énergie n'a pas été étudiée. Dans les phases avec icosaèdres $(B_{10}C_2)$, seule la configuration la plus basse en énergie a été étudiée (dif).

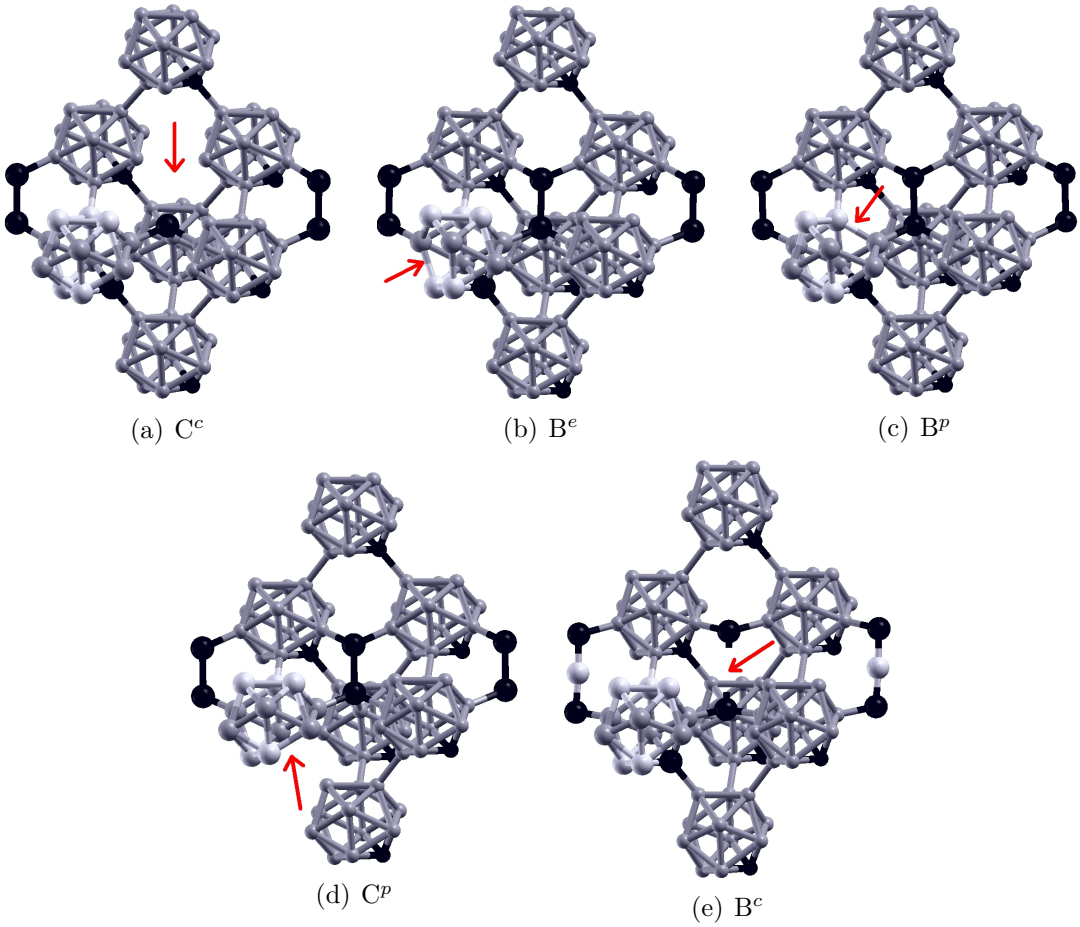
Les différents types de lacunes étudiés sont décrits dans le premier paragraphe et leurs énergies de formation sont calculées. La lacune la plus stable est alors étudiée sous pression dans le second paragraphe afin de vérifier que la maille ne subit pas une réduction discontinue de volume.

3.3.1 Enthalpie de formation par rapport aux éléments

Pour savoir si un matériau peut posséder des défauts dans sa structure cristalline, on doit connaître l'énergie de formation de ce défaut. La méthode de calcul des énergies de

formation est donnée en annexe A.7 ainsi que la valeur des paramètres des calculs et leur limite de précision. Dans le carbure de bore B_4C, les défauts de plus basse énergie sont les défauts de l'icosaèdre (Fig. 3.5). Il y a probablement aussi des défauts d'icosaèdres possibles dans $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, mais je ne les ai pas étudiés car ils ne sont pas responsables de la perte de tenue mécanique.

Dans ce paragraphe, seuls les défauts ponctuels de type lacune neutre (sans électron supplémentaire) sont étudiés, c'est à dire le retrait d'un atome dans la maille élémentaire. Il y a cinq sites cristallographiques desquels on peut retirer un atome. Ils sont présentés Fig. 3.16.



(a) C^c (b) B^e (c) B^p

(d) C^p (e) B^c

FIGURE 3.16 – Emplacement des différentes lacunes possibles dans une matrice de $(B_{11}C^p)$C-C lorsqu'elle est à la position : a) d'un carbone de chaîne C^c, b) d'un bore équatorial B^e, c) d'un bore en position polaire B^p, d) d'un carbone en position polaire C^p. La figure e) représente la lacune d'un bore en centre de chaîne B^c dans le cas de $(B_{11}C^p)$C-B-C. L'emplacement de la lacune est indiqué par une flèche.

La structure atomique permettant de simuler le défaut de type lacune dilué dans le volume du matériau pur est composée 7 mailles de $(B_{11}C^p)$C-C et d'une maille avec la lacune (voir méthode section. A.7). Cette structure est communément appelée « super-

maille ». Elle est composée de 111 atomes ($7\times14+1\times13$) pour la simulation d'une lacune dans ($B_{11}C^p$)C-C et de 119 atomes ($7\times15+1\times14$) pour la simulation d'une lacune dans ($B_{11}C^p$)C-B-C. La méthode de formation des super-mailles est expliquée en annexe A.7. Les énergies de formation des super-mailles par rapport aux constituants élémentaires sont données Tab. 3.6 à 0 et 20 GPa et comparées à celles du carbure de bore B_4C.

TABLE 3.6 – Enthalpie de formation (meV/atome) en DFT-LDA d'une lacune neutre dans B_4C, dans ($B_{11}C^p$)C-C et $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C par rapport à du bore et à du carbone solides. L'enthalpie de formation des matériaux purs est également précisée.

Matériaux	Pression	Site de lacune					Matériau
	(GPa)	C^c	B^e	C^p	B^p	B^c	pur
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	0	-35	-35	-37	-44	-	-76
	20	-19	-18	-23	-31	-	-77
($B_{11}C^p$)C-C	0	-8	-4	4	1	-	-25
	20	13	18	25	20	-	-9
($B_{11}C^p$)C-B-C	0	-99	-81	-81	-73	-106	-121
(B_4C)	20	-61	-43	-38	-31	-68	-119

On voit que différents types de lacunes sont stables pour le carbure de bore B_4C à 0 GPa. Il est donc possible de les créer dans le carbure de bore. Les énergies de formation sont aussi négatives à 20 GPa. Par contre, pour ($B_{11}C^p$)C-C, les énergies de formation ne sont que marginalement négatives à 0 GPa, (c'est à dire à la limite de précision des calculs) et positives à 20 GPa. Les lacunes vont donc être plus difficiles à former dans ce matériau. Pour $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, les lacunes sont toutes stables énergétiquement.

Ce tableau renseigne uniquement sur l'ordre de stabilité des lacunes à nombre d'atomes fixés. Il confirme le résultat trouvé par Raucoules *et al.* sur le B_4C : le site de lacune le plus stable est bien celui du centre des chaînes (B^c). Il permet aussi de déduire que pour ($B_{11}C^p$)C-C, le site de lacune le plus stable est celui d'une extrémité de chaîne (C^c) et est étudié sous pression au prochain paragraphe. Pour $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, le site C^c n'est pas le plus bas en énergie mais c'est le site B^p.

Ces résultats sont cohérents avec la règle de Wade dont les structures stables ont été énumérées section 2.1.5 et sont diluées ici en tant que défaut :

— pour ($B_{11}C^p$)C-B-C, l'icosaèdre est déficient d'un électron qui est fourni par le bore en centre de chaîne. Avec le retrait de l'atome de bore de centre, la chaîne ne fournit plus un mais deux électrons. Il y a donc un électron en trop dans la lacune qui se délocalise sur toute la super-maille. Le retrait d'un atome sur l'icosaèdre génère une structure *nido* qui a besoin de deux électrons supplémentaires (trois si l'atome est un carbone) pour remplir ses orbitales. Le transfert de charge de deux électrons d'un ensemble stable est énergétiquement moins favorable que d'en délocaliser un seul.

— pour ($B_{11}C^p$)C-C, l'icosaèdre est déficient d'un électron qui n'est pas fourni par la chaîne. L'ensemble est tout de même stabilisé par délocalisation électronique. Les lacunes sur l'icosaèdre sont les moins stables dans ($B_{11}C^p$)C-C car elles génèrent des

icosaèdres *nido* nécessitant deux électrons supplémentaires pour se stabiliser. Le retrait d'un atome de carbone dans une chaîne libère trois électrons de l'icosaèdre plus un électron de l'autre carbone de chaîne. Ces quatre électrons supplémentaires se délocalisent et permettent de remplir correctement les orbitales des icosaèdres ($B_{11}C^p$) déficients en électrons.

— pour $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, l'icosaèdre est neutre (selon le modèle ionique) ainsi que la chaîne. Comme cela vient d'être expliqué, le retrait d'un atome de carbone de la chaîne libère quatre électrons qui devront se délocaliser sur des mailles déjà stables, ce qui est moins énergétiquement favorable que de délocaliser uniquement deux électrons si la lacune est sur l'icosaèdre (structure *nido*). Pour $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C qui est déjà neutre selon la règle de Wade, retirer un atome de chaîne détruit cette neutralité plus que de créer une structure *nido*.

3.3.2 Lacunes sous pression dans la chaîne

Dans B_4C, la lacune au centre de chaînes C-B-C donne des arrangements C□C qui sont stables et les plus énergétiquement favorables en DFT-LDA. Cependant la liaison C-C est créée entre les atomes de carbone lorsque la pression augmente, ce qui forme une chaîne. La réduction de volume ainsi générée forme une discontinuité à 28 GPa (en DFT-LDA Fig. 3.18(a) [6]). Cette discontinuité est responsable de la perte de tenue mécanique (voir sect. 1.2.3). Il est donc légitime de se demander si le même phénomène peut se produire dans les matériaux à chaînes diatomiques. C'est ce qui est traité dans ce paragraphe. Seule la lacune de chaîne est étudiée sous pression car le calcul à 70 GPa des structures des lacunes dans l'icosaèdre dans B_4C ne montre pas de nouvelles liaisons.

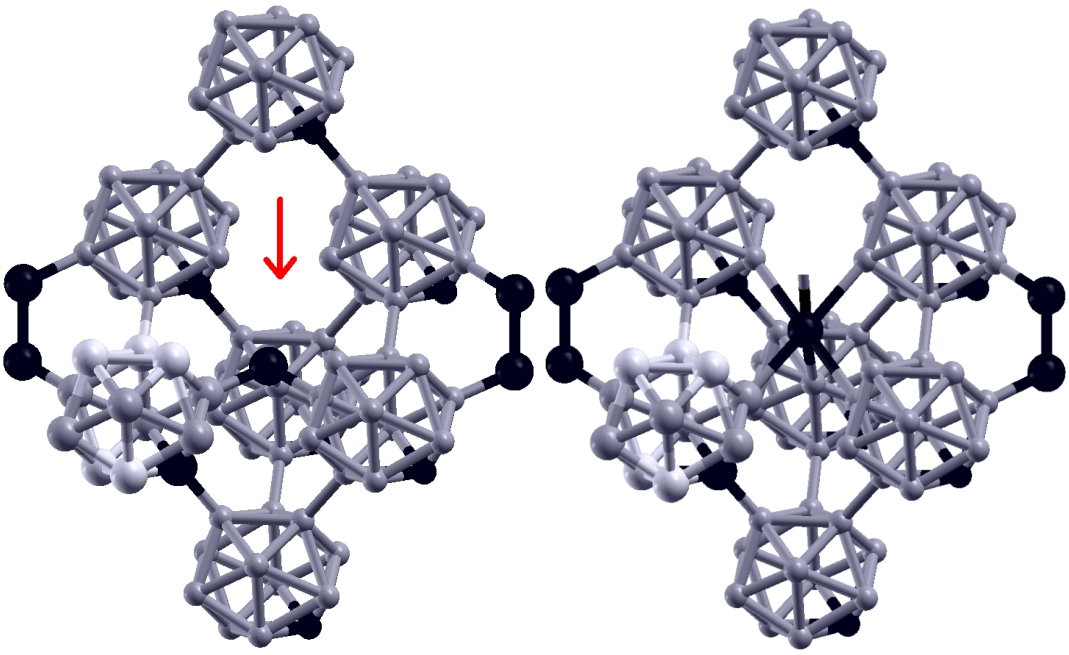
Dans les matériaux à chaînes diatomiques, la lacune d'un atome de carbone sur une chaîne donne un arrangement C□ entre six icosaèdres (voir Fig. 3.17(a), identique à Fig. 3.16(a)). Dans l'arrangement C□, le carbone réalise trois liaisons covalentes avec trois icosaèdres et il lui reste un électron pouvant servir à réaliser des liaisons supplémentaires. On se demande donc si la lacune de chaîne est susceptible de subir une réduction discontinue de volume lorsque la pression augmente. Cette discontinuité pourrait avoir lieu si, comme pour B_4C, de nouvelles liaisons chimiques se forment lorsque la pression augmente. Un exemple de création de liaisons hypothétiques est proposé Fig. 3.17(b). [7]

Les courbes Fig. 3.18(b) montrent la variation du volume relatif $V_{relatif}$ des super-mailles avec une lacune de chaîne en fonction de la pression définie par :

$$V_{relatif}(P) = \frac{V_{\text{super-maille avec défaut}}(P)}{8 \times V_{\text{maille sans défaut}}(P)} \tag{3.1}$$

Pour les matériaux à chaîne diatomiques (Fig. 3.18(b)), les courbes ne possèdent pas de variation brutale de volume jusqu'à 70 GPa, contrairement à B_4C (Fig. 3.18(b)). On en déduit que pour les matériaux à chaînes diatomiques, même si les lacunes de chaînes

7. D'autres formations de liaisons peuvent être imaginées comme la formation d'une seule nouvelle liaison covalente, ce qui permet à l'atome de carbone de rester électroniquement tétravalent. Mais la figure 3.18(b) montre qu'aucune nouvelle liaison ne se crée sous pression dans le calcul.



(a) Sans nouvelle liaison (b) Avec nouvelles liaisons

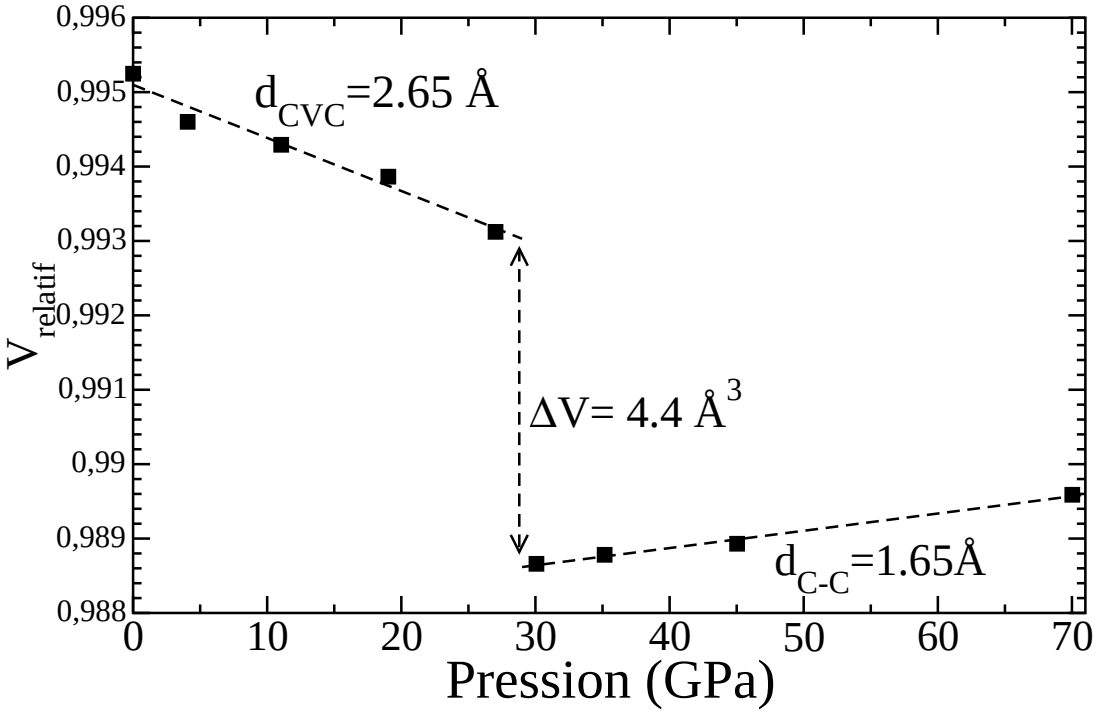
FIGURE 3.17 – Exemple d'une formation hypothétique de plusieurs liaisons supplémentaires lorsque la lacune de chaîne $(B_{11}C^p)C\square$ est mise sous pression dans une matrice de $(B_{11}C^p)$C-C.

étaient créées en grand nombre, elles ne pourraient pas être à l'origine de la perte de tenue mécanique.

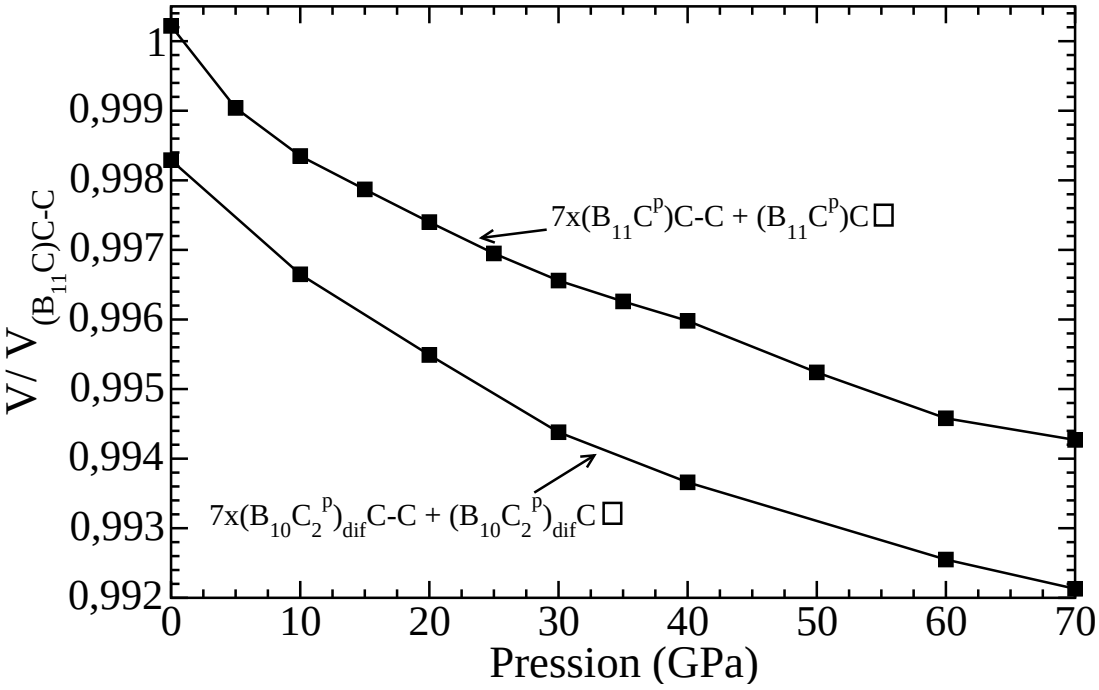
Ce résultat est assez intuitif si l'on regarde la taille que doivent faire les liaisons (>3Å) pour que seul un atome-et non une chaîne-relie les 6 icosaèdres. De plus, si l'on veut conserver les symétries, cet atome doit être hexavalent, ce qui n'a jamais été observé [8]. L'absence de variation brutale de volume sous pression montre que $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{10}C_2{}^p)$C-C sont théoriquement renforcés par rapport à $(B_{11}C^p)$C-B-C.

Sur la courbe Fig. 3.18(a), le volume présenté étant relatif à la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C, le fait que la pente soit positive au-delà de 28 GPa n'est pas une aberration physique mais signifie que lorsque la liaison C-C est formée, l'espace inter-icosaédrique se comprime moins que la matrice de B_4C. Cela est une résultante du fait que le module d'incompressibilité de $(B_{11}C^p)$C-C est plus élevé que celui de $(B_{11}C^p)$C-B-C.

8. Lorsqu'un atome réalise plus de quatre liaisons, celles-ci ne sont pas covalentes. Dans le bore β par exemple, les liaisons des atomes dopant dans les sites cristallographiques A_1 D, E et F ne sont pas covalentes [276].



(a) Lacune dans une chaîne triatomique C-B-C (Réf. [6])



(b) Lacune dans une chaîne diatomique C-C

FIGURE 3.18 – Variation du volume relatif de la lacune d'un atome de chaîne en fonction de la pression. En haut pour le carbure de bore à chaîne triatomique $(B_{11}C^p)$C-B-C (même que Fig. 1.8), et en bas pour les carbures de bore à chaîne diatomique $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C.

3.4 Effet de la pression

J'ai montré que les carbures de bore avec des chaînes C-C peuvent exister et renforcent B_4C par rapport à la formation de lacunes. On se demande maintenant de quelle manière ils pourraient être synthétisés. Malgré leur stabilité, deux difficultés peuvent s'opposer à la formation des matériaux avec chaînes C-C. Il s'agit de la phase la plus basse en énergie $(B_{11}C^p)$C-B-C, et des phases énergétiquement concurrentes et stables avec des arrangements C□C. Le moyen utilisé pour contrer la première difficulté, c'est à dire pour éviter la présence de $(B_{11}C^p)$C-B-C, a été discuté dans le brevet et les idées principales sont en annexe C.

Cette section est dédiée à la démonstration que la pression est un bon moyen de contrer l'apparition d'arrangements C□C, et à la recherche de la pression nécessaire et suffisante à la présence de chaînes C-C uniquement. La première partie montre l'évidence de la présence d'une transition de phase sous pression, ce qui confirme le résultat obtenu précédemment par Betranhandy *et al.* [116]. La deuxième partie a pour but de confirmer le chemin réactionnel permettant cette transition de phase, c'est-à-dire la barrière énergétique à passer [277]. La troisième partie traite de la variation du chemin réactionnel en fonction de la pression pour trouver les conditions de synthèse permettant de favoriser l'apparition de chaînes C-C par rapport à C□C.

3.4.1 Évidence de la transition de phase

Lorsque l'on calcule les enthalpies de formation des matériaux avec chaînes C-C et celles de leurs concurrents avec arrangements C□C en fonction de la pression, on voit apparaître des discontinuités. Ces discontinuités sont représentées sur la figure 3.19 pour les trois stœchiométries d'icosaèdres (B_{12}), ($B_{11}C$) et ($B_{10}C_2$). [9] Ce sont des transitions de phases de premier ordre. On voit clairement quatre transitions formant deux hystérésis :

- (B_{12})C□C devient (B_{12})C-C au-delà de ∼50 GPa.
- (B_{12})C-C devient (B_{12})C□C en dessous de ∼-10 GPa.
- $(B_{11}C^p)$C□C devient $(B_{11}C^p)$C-C au-delà de ∼20 GPa.
- $(B_{11}C^p)$C-C devient $(B_{11}C^p)$C□C en dessous de ∼-10 GPa.

Pour le matériau $(B_{10}C_2)_{dif}$C-C, les transitions de phase avec $(B_{10}C_2)_{dif}$C□C apparaissent à une pression trop basse (-30 et -70 GPa) et ne sont donc pas visibles dans le domaine présenté figure Fig. 3.19.

Dans la suite de la section, je me suis concentré sur l'étude de la transition de phase entre $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C :

$$(B_{11}C^p)\text{C-C} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} (B_{11}C^p)\text{C□C} \tag{3.2}$$

9. La différence avec la figure 1.13 est la méthode de calcul (DFT-GGA) et l'ajout des courbes pour les matériaux (B_{12})C□C, (B_{12})C-C et $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C. Pour la clarté du graphique, lorsque plusieurs icosaèdres sont possibles comme $(B_{10}C_2^p)_{cot}$ et $(B_{10}C_2^p)_{ap}$ par exemple, seule la phase avec l'icosaèdre le plus bas en énergie a été présentée.

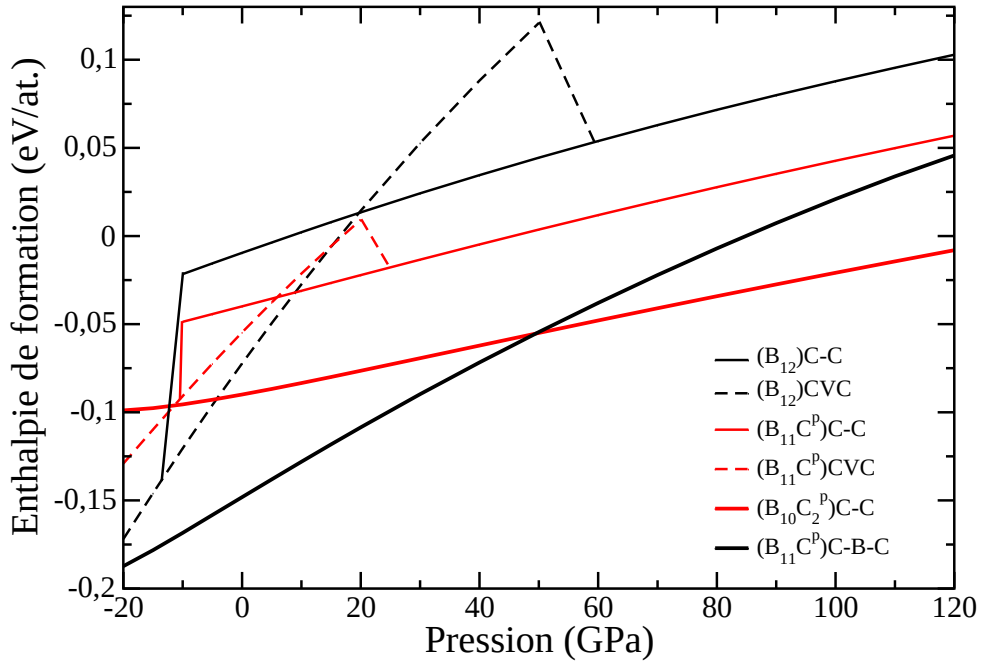


FIGURE 3.19 – DFT-GGA. Variation de l'énergie de formation en fonction de la pression des carbures de bore ayant deux atomes de carbone sur les chaînes et de $(B_{11}C^p)$C-B-C. Pour $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C, ces discontinuités ont été reportées Réf. [277]

3.4.2 Validation du chemin réactionnel

Le chemin réactionnel est la distance d(C-C) entre les atomes de carbone de chaîne. Les atomes des icosaèdres gardent des positions quasi-constantes en coordonnée cristallines. Seuls les paramètres de maille et les coordonnées des atomes de chaîne subissent de fortes modifications. Le chemin réactionnel a été discrétisé en quelques états intermédiaires a_i selon Equ. 3.3 afin de voir quel état intermédiaire i a la plus haute énergie, définissant ainsi l'état de transition.

$$a_i = \frac{a_{CC} + i \times (a_{C-C} - a_{C\square C})}{N_{div}} \tag{3.3}$$

Ici a_i représente l'ensemble des paramètres de mailles et position atomiques pour un état intermédiaire i, a_{C-C} pour la phase $(B_{11}C^p)$C-C et $a_{C\square C}$ pour la phase $(B_{11}C^p)$C□C. N_{div} est le nombre de divisions du chemin réactionnel. Si le chemin réactionnel est plus compliqué, il est recommandé d'utiliser la NEB (Nudged Elastic Band) permettant de trouver les directions minimisant l'énergie à fournir pour passer la barrière de transition sans avoir à explorer tous les chemins réactionnels possibles.

Afin de vérifier si le chemin réactionnel que nous avons supposé est bien celui qui minimise l'énergie, trois calculs différents ont été réalisés pour chaque état intermédiaire a_i, en conservant la distance $d_i(C-C)$ entre les deux atomes de carbone de chaîne. Ces trois calculs sont présentés Fig. 3.20. Le premier calcul est un calcul d'énergie dans la configuration a_i supposée. Le second dans la configuration a_i supposée mais en permettant

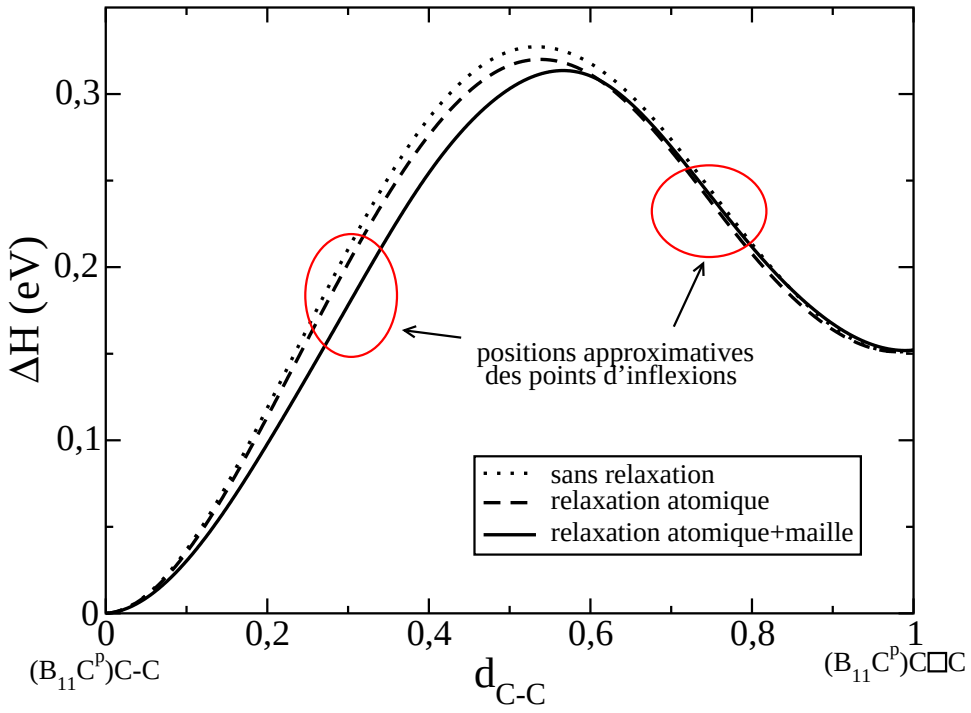


FIGURE 3.20 – Enthalpie le long du chemin réactionnel. En abscisse est placée la distance relative entre les deux atomes de carbone. En ordonnée est placée l'enthalpie relativement à $(B_{11}C^p)$C-C. Trois courbes sont montrées pour lesquelles l'enthalpie a été calculée directement, avec relaxation des positions atomiques ou avec relaxation des positions atomiques et relaxation des paramètres de maille. Les positions approximatives des deux points d'inflexions sont entourées en rouge. Le matériau à chaîne diatomique C-C est à gauche (d_{C-C}=0) et le matériau à arrangement C□C à droite (d_{C-C}=1).

à tous les autres atomes de bouger vers une configuration plus basse en énergie, tout en contraignant $d_i(C-C)$. Le troisième calcul est toujours dans la configuration a_i supposée mais autorise non seulement les autres atomes de bouger, mais aussi les paramètres de maille, toujours en contraignant $d_i(C-C)$.

On voit que l'énergie de chaque configuration a_i à $d_i(C-C)$ fixée varie peu entre les trois différents types de calculs. On en déduit que le modèle de chemin réactionnel supposé est très proche du modèle idéal. Ceci est un cas particulier où les positions atomiques initiales et finales ne varient presque pas excepté pour deux atomes. Dans la plupart des cas, l'équation Equ. 3.3 donnera des a_i qui seront loin du chemin réel.

On sait que le long du chemin réactionnel, un phonon est censé devenir négatif, traduisant ainsi l'instabilité de l'état de transition (voir théorie de l'état de transition en annexe sect. A.10). Sur la Fig. 3.21 sont tracées les fréquences de vibration des phonons le long du chemin réactionnel. On voit clairement une fréquence devenir négative. De plus, elle devient négative dans la région du point selle, entre les points d'inflexion de la courbe Fig. 3.20, ce qui est logique car ils correspondent à l'annulation de la dérivée d'ordre deux.

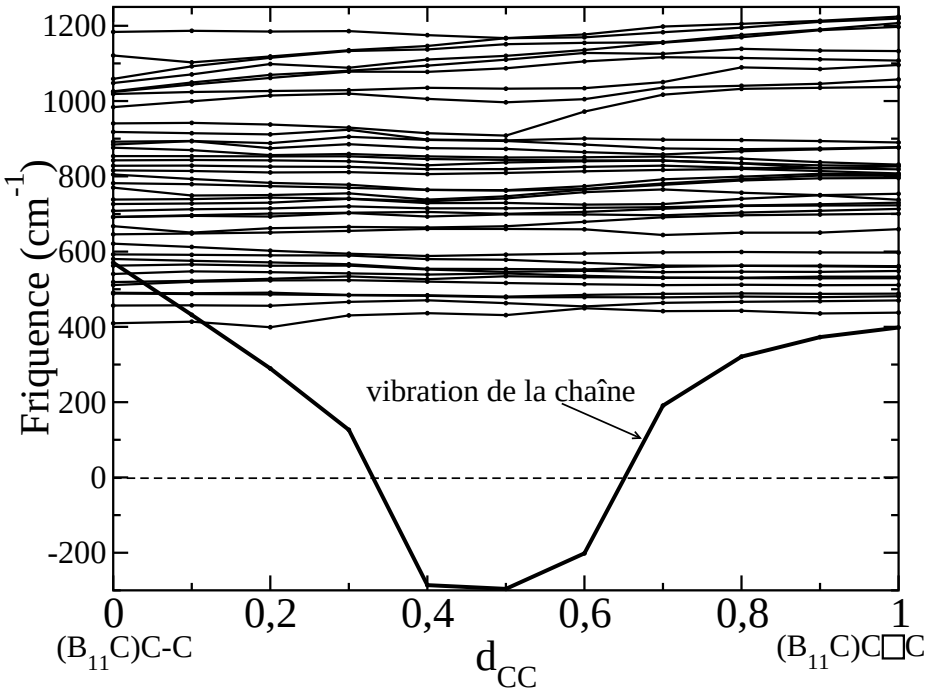


FIGURE 3.21 – DFPT-LDA. Étude de la variation des fréquences des phonons en centre de zone Γ le long du chemin réactionnel. Le mode dont la fréquence devient négative autour du point selle est le mode d'élongation de la chaîne.

C'est cette fréquence-là qui, selon la théorie de l'état de transition, sera responsable de la transition de phase. C'est donc celle-ci qu'il faudra retirer du dénominateur Equ. A.46. Le vecteur propre associé à cette fréquence est le mode correspondant à la vibration de la liaison C-C de la chaîne.

3.4.3 Variation des paramètres intensifs

On cherche ici des solutions pour avoir à coup sûr des liaisons C-C dans les chaînes et éviter d'avoir des arrangements C□C. Pour cela, il faut que l'on fasse varier les paramètres intensifs (stœchiométrie, température et pression) pour obtenir un rapport des taux de transition (voir Equ. 3.2) à peu près nul, c'est à dire $k_1/k_{-1} \sim 0$. Ne pouvant faire varier le rapport molaire [B]/[C] qui est constant, je vais examiner l'action de la pression et de la température. Pour cela, je vais utiliser la théorie de l'état de transition (expliquée en

annexe A.10) qui permet d'obtenir la formule des taux de transition [278] :

$$k_1 = \frac{\prod_{i=0}^{3N-3} \overline{\omega_{\mathbf{q}_i}}((\mathrm{B_{11}C}^p)\text{C-C})}{\prod_{j=0}^{3N-4} \overline{\omega_{\mathbf{q}_j}}(\text{selle})} e^{\frac{-\Delta H_1}{k_B T}} \tag{3.4}$$

$$k_{-1} = \frac{\prod_{i=0}^{3N-3} \overline{\omega_{\mathbf{q}_i}}((\mathrm{B_{11}C}^p)\text{C}\square\text{C})}{\prod_{j=0}^{3N-4} \overline{\omega_{\mathbf{q}_j}}(\text{selle})} e^{\frac{-\Delta H_{-1}}{k_B T}} \tag{3.5}$$

Étude du pré-facteur

Analysons tout d'abord la forme de Equ. 3.4. Il y a un pré-facteur entropique et un terme exponentiel. Le rapport des pré-facteurs donne :

$$\frac{\prod_i \overline{\omega_{\mathbf{q}_i}}((\mathrm{B_{11}C}^p)\text{C}\square\text{C})}{\prod_i \overline{\omega_{\mathbf{q}_i}}((\mathrm{B_{11}C}^p)\text{CC})} = 1,56 \tag{3.6}$$

On voit que même si l'entropie vibrationnelle de $(\mathrm{B_{11}C}^p)$C□C est légèrement supérieure à celle de $(\mathrm{B_{11}C}^p)$C-C, elle reste du même ordre de grandeur. Ceci est logique car les phases se ressemblant fortement, les fréquences de vibration de leur phonons varient donc peu (Fig. 3.9 et Fig. 3.10). Même en augmentant la température et la pression, on s'attend à ce que ce rapport ne varie que peu tant que l'on reste loin du point de fusion. Le pré-facteur entropique ne jouera donc pas un rôle déterminant pour créer une différence dans les constantes de réaction.

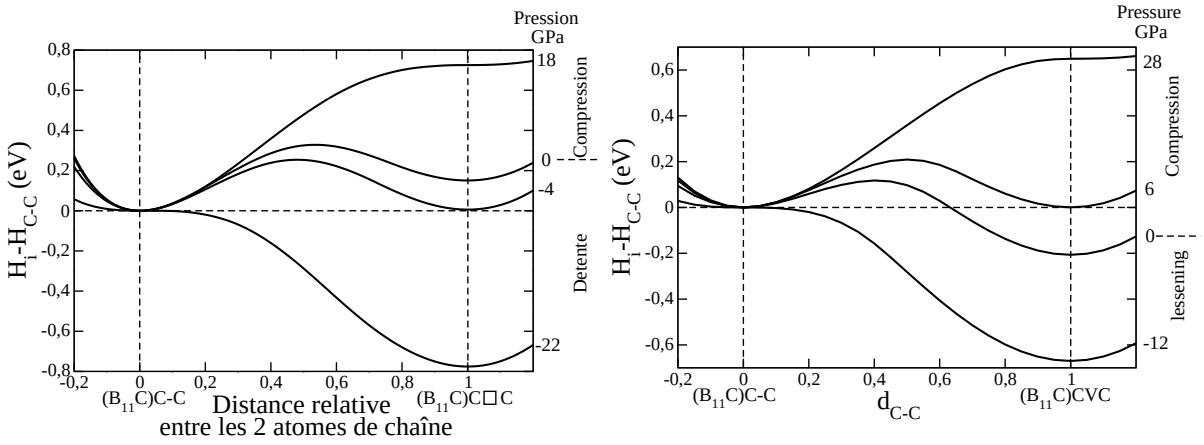
Effet de la pression sur le terme ΔH

Regardons maintenant le terme exponentiel et la possibilité de le faire varier beaucoup entre k_{-1} et k_1. La plus simple des solutions est de trouver la pression pour laquelle le terme ΔH=H(transition)-H(C□C) est nul. On aurait ainsi $k_{-1} \ll k_1$ car le terme exponentiel est plus important que le facteur entropique pré-exponentiel. C'est le même principe que pour la synthèse du diamant : à pression ambiante, le graphite est plus stable, mais sous pression, c'est le graphite qui devient inférieur en énergie.

Sur la Fig. 3.22 sont indiquées les valeurs des enthalpies le long du chemin réactionnel relativement à l'enthalpie de $(\mathrm{B_{11}C}^p)$C-C pour un calcul en LDA (Fig. 3.22(a)) et en GGA (Fig. 3.22(b)) à différentes pressions. Le chemin réactionnel relatif a été un peu élargi ([-0.2 ;1.2] plutôt que [0 ;1]) afin de bien identifier les pressions pour lesquelles on est dans un puits de potentiel.

On voit que, en LDA (resp. GGA), si on applique une pression négative, c'est à dire une traction isostatique, les chaînes C-C ne sont plus stables au-delà de -22 GPa (resp. -12 GPa). Les liaisons C-C sont détruites et forment les arrangements C□C. En effet, pour cette pression, on a ΔH=H(transition)-H(C-C)=0.

Au contraire, si on applique une pression positive, c'est à dire une compression isostatique, les arrangements C□C ne sont plus stables au-delà de 18 GPa (resp. 28 GPa). Les atomes de carbone se rapprochent et une liaison électronique C-C se forme. En effet, pour cette pression, on a ΔH=H(transition)-H(C□C)=0.



(a) LDA (b) GGA

FIGURE 3.22 – Étude de l'enthalpie des intermédiaires réactionnels en fonction de la distance entre les deux atomes de carbone de chaîne lors de la transition de phase ($B_{11}C^p$)C-C $\leftrightarrow$ ($B_{11}C^p$)C□C à différentes pressions. La référence en enthalpie est prise comme étant celle de la phase ($B_{11}C^p$)C-C à 0 GPa.

Pour les structures ($B_{11}C^p$)C-C à -22 GPa, ($B_{11}C^p$)C□C à 18 GPa et tous les états de transition, on voit que la dérivée seconde de l'énergie par rapport à un déplacement des atomes de chaîne est négative (Fig. A.2.C). Les phonons ont été calculés pour ces structures et pressions et effectivement, un mode de vibration possède une fréquence négative, et c'est bien celui qui correspond à l'étirement des atomes de chaîne. Toutes ces structures sont donc instables.

On voit aussi la limite de précision des calculs puisque la LDA annonce une énergie inférieure à pression ambiante (0 GPa) pour la phase ($B_{11}C^p$)C-C alors que la GGA annonce une énergie inférieure pour la phase ($B_{11}C^p$)C□C. Par DFT-LDA, les bornes d'existences des deux phases (-22 à 18 GPa) sont bien inférieures de 10 GPa à celles trouvées par DFT-GGA (-12 à 28 GPa).

La courbe réalisée à la pression pour laquelle les deux enthalpies sont égales a aussi été ajoutée Fig. 3.22. Elle correspond à la limite pour laquelle on favorise une phase où l'autre. On en déduit que pour une pression supérieure à -4 GPa (resp. 6 GPa) on aura tendance à favoriser la formation de liaisons C-C. La valeur retenue sera celle de la GGA, qui décrit mieux la géométrie de la structure (voir section 2.3).

Conclusions et limites du calcul

On voit que, pour ($B_{11}C^p$)C-C, sous une pression supérieure à 28 GPa, il n'y a pas besoin d'élever fortement la température pour favoriser les liaisons C-C. Par contre, lors d'une synthèse sous haute température, il faudra appliquer une pression au moins supérieure à 6 GPa pour favoriser les liaisons C-C.

Ce calcul a été réalisé dans une maille simple. Cependant, les pressions trouvées par le

calcul ne sont donc plus les mêmes si la maille est diluée comme c'est le cas par exemple lorsque les arrangements C□C sont une lacune isolée dans le matériau B_4C. En effet, la transition de phase de la super-maille ($7\times(B_{11}C^p)$C-B-C+$(B_{11}C^p)$C□C) réalise une transition de phase vers la super-maille ($7\times(B_{11}C^p)$C-B-C+$(B_{11}C^p)$C-C) à 28 GPa [6] en DFT-LDA alors que la maille simple $(B_{11}C^p)$C□C réalise une transition de phase vers $(B_{11}C^p)$C-C à 18 GPa (DFT-LDA).

La pression proposée dans cette section (6 GPa) est donc approximative, mais suffisante pour favoriser les chaînes C-C face aux arrangements C□C quelle que soit la fonctionnelle utilisée (LDA ou GGA), mais pas quelle que soit la concentration.

3.5 Propriétés et caractérisations par rapport à B_4C

Comme on a vu que les carbures de bore possédant des chaînes diatomiques sont métastables par rapport à $(B_{11}C^p)$C-B-C, on s'attend, lors d'une synthèse de ces nouveaux matériaux, à toujours obtenir une quantité non négligeable de $(B_{11}C^p)$C-B-C. Dans le but de pouvoir les différencier, on peut examiner certaines de leurs propriétés.

Dans cette section, l'étude des vitesses du son est réalisée dans le premier paragraphe. La caractérisation par les rayons X est expliquée dans le second paragraphe. Enfin, l'étude des mailles avec un électron supplémentaire est faite dans le dernier paragraphe afin d'introduire à la spectroscopie Raman du chapitre suivant.

3.5.1 Vitesses du son

Variation expérimentale de la vitesse du son

Les études expérimentales de Vogler [95] sur le carbure bore B_4C ont indiqué la possibilité d'une faible variation de volume (inférieure à 3%) lors d'un impact dépassant les 40 GPa. Cette variation est inférieure à la précision de l'expérience. Le volume initial est retrouvé à la fin du chargement.

Dans le carbure de bore utilisé dans cette expérience, la vitesse du son longitudinale V_l et transverse V_t valent V_l= 13,49km/s et V_t= 8,65km/s. Une rupture de pente est notée dans la courbe « Vitesse de l'onde de choc=f(vitesse du projectile) ». Vogler ajuste cette courbe par deux régressions linéaires différentes. L'intersection à l'origine donne la vitesse du son transverse correspondante. La région des basses pressions (faibles vitesses d'impacts) est associée à une vitesse du son V_1=6,58 km/s, ce qui est bien inférieur à la vitesse V_t. Par contre, la région des hautes pressions (hautes vitesses d'impacts) est associée à une vitesse du son V_2=8,91 km/S proche de V_t.

Cette différence de vitesse du son est associée par Grady[78] à un changement de phase ou à un changement dans le comportement de résistance de la céramique. Selon Vogler, le fait que le V_1 soit très inférieure à V_t veut peut-être dire qu'il y a une transition de phase ou un amollissement de la constante élastique de cisaillement juste au-dessus de la limite d'Hugoniot. Cependant, aucun de ces auteurs ne détecte de transition de phase.

La question est de savoir si sous un choc, la production d'un grand nombre de lacunes est responsable de la faible vitesse du son détectée par Vogler.

Résultats théoriques

Lorsqu'on mesure expérimentalement la vitesse du son, elle peut varier d'un échantillon à l'autre pour un même matériau, notamment à cause de la porosité ou de la taille des grains par exemple. Pour cette raison, elle est de nos jours mesurée sur un mono-cristal. Les vitesses du son sont calculées dans ce paragraphe à partir des constantes élastiques en utilisant la méthode indiquée en annexe. A.9 [10]. Excepté pour la moyenne selon Hill, les vitesses du son calculées ici ne peuvent être expérimentalement retrouvées que pour des mono-cristaux dont on connaît l'orientation. En pratique, les cristaux de carbure de bore sont actuellement trop petits pour pouvoir faire une étude des vitesses du son sur mono-cristal. On utilise donc la moyenne selon Hill dont les valeurs sont données Tab. 3.7. Dans ses expériences, Vogler mesure la moyenne selon Hill.

TABLE 3.7 – Vitesses du son longitudinale (V_l) et transverses (V_{t1} et V_{t2}) en km/s calculées à partir des constantes élastiques en DFT-GGA selon la direction de propagation à l'aide de Tab. 3.4 et en moyenne polycristalline selon Hill à l'aide de Tab. 3.5. Les directions sont dans le repère cartésien associé au cristal rhomboédrique (ou quasi-rhomboédrique), c'est à dire que la direction cartésienne 001 est l'axe trigonal [111] (axe de la chaîne), 100 est l'axe binaire et 010 est l'axe bissectrice comme indiqué Fig. A.8. En moyenne polycristalline (isotrope) V_{t1}=V_{t2} est noté V_t.

Matériau	Direction cartésienne									Moyenne selon Hill	
	X			Y			Z				
	V_l	V_{t1}	V_{t2}	V_l	V_{t1}	V_{t2}	V_l	V_{t1}	V_{t2}	V_l	V_t
Carbure de bore de référence B_4C											
$(B_{11}C^p)$C-B-C	14,60	9,51	7,98	14,91	9,43	8,21	14,39	8,23	8,08	14,08	8,91
Matériaux concurrents avec arrangement C□C											
(B_{12})C□C	15,34	9,71	6,23	15,34	9,71	6,24	13,03	6,24	6,24	13,29	8,06
$(B_{11}C^p)$C□C	15,43	9,60	7,56	15,41	9,59	8,03	12,93	8,05	7,57	13,88	8,80
Matériau avec chaînes diatomiques C-C											
(B_{12})C-C	14,92	9,91	8,47	14,93	9,77	8,60	12,88	8,63	8,63	14,08	9,06
$(B_{11}C^p)$C-C	14,74	10,13	7,43	14,42	9,91	9,48	13,56	9,84	8,24	14,13	9,07
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	14,34	9,97	8,99	14,20	9,68	9,27	14,03	9,72	9,65	14,26	9,47
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	14,18	9,94	8,92	14,66	9,43	9,59	13,05	9,57	9,46	14,04	9,94
$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	14,48	10,1	8,85	14,19	9,67	9,28	13,99	9,71	9,65	14,25	9,49
$(B_{10}C_2^p)_f$C-C	14,56	10,0	8,95	14,17	9,50	9,41	13,28	9,69	9,41	14,09	9,40

Dans l'expérience, on s'attend à ce que les défauts soient dilués. Cependant, mes calculs ont été réalisés sur les matériaux purs et non sur des défauts. Ils fournissent donc une borne inférieure de la vitesse qui serait calculée si les mailles étaient diluées dans du B_4C (supérieure vi V(mat.)>V(B_4C)).

Les vitesses du son de B_4C calculées par Vogler (V_l= 13,49km/s et V_t= 8,65km/s)

10. Des résultats similaires ont été obtenus en utilisant les courbes de dispersion de phonon (méthode annexe A.9).

sont surévaluées de 4 et 3% par les calculs. Tab. 3.7 permet de voir qu'en moyenne polycristalline, la différence entre les chaînes C-B-C, C-C et les arrangements C□C est très faible.

Conclusion

En conclusion, la vitesse du son mesurée par Vogler (V_1=6,58 km/s) est trop basse par rapport aux données théoriques(V_t=8,8km/s). Elle ne peut pas complètement se justifier par la présence de l'un des matériaux étudiés.

On peut noter que la vitesse du son :

— change peu avec la substitution sur l'icosaèdre.

— change peu selon le type de chaîne, mais on a toujours V(C□C)<V(C-B-C)<V(C-C).

— est très proche pour les deux vitesses transverses selon la direction Z. Cette quasi-dégénérescence est le signe que les mailles sont quasi-rhomboédriques.

3.5.2 Caractérisation par la diffraction des rayons X

La spectroscopie par diffraction des rayons X est caractéristique pour chaque matériau. L'étude de la position des pics fournit un renseignement sur les distances inter-réticulaires par la loi de Bragg expliquée en annexe sect. A.8. L'étude des intensités des pics fournit un renseignement sur le facteur de structure et donc sur les positions des atomes dans la maille élémentaire.

Les spectres calculés à partir des paramètres de maille et coordonnées atomiques (DFT-GGA) sont comparés Fig. 3.24 et Fig. 3.23 pour la source même d'émission (la raie Kα du cuivre) [11]. Seuls les spectres utilisant les moyennes rhomboédriques sont comparés dans ce paragraphe. Les spectres théoriques non moyennés sont fournis en annexe B.3.

Rappels sur le diagramme de B_4C et la moyenne rhomboédrique

Comme indiqué en section 2.1.3, la figure de diffraction des rayons X caractéristique de B_4C est composé de deux triplets principaux aux bas angles, d'intensités croissantes et d'écartement constant. Il s'agit du triplet (100), (111) et (110) et du triplet (1-10), (211) et (1-11). Le deuxième triplet possède le pic additionnel (210) très proche et de faible intensité (voir Fig. 3.23) mais toujours visible expérimentalement.

Les meilleurs résultats théoriques permettant de reproduire ce spectre expérimental proviennent des paramètres de maille obtenus par un calcul DFT-GGA après avoir moyenné les paramètres de maille et positions atomiques. On s'attend donc à obtenir la même conclusion sur les nouveaux matériaux. C'est pour cette raison que seuls les spectres en moyenne rhomboédrique sont comparés dans cette section. La correspondance des indices de Miller entre les mailles monocliniques et rhomboédrique est faite Tab. B.12.

L'influence de la moyenne sur le spectre de diffraction des rayons X dépend de l'amplitude de distorsion de la maille. Par exemple la maille ($B_{11}C^p$)C-C a une distorsion

11. Afin de calculer les spectres pour une autre source d'émission, il faut utiliser les paramètres de maille et coordonnées atomiques qui sont fournis en annexe B.1 dans les tableaux Tab. B.1 et Tab. B.2.

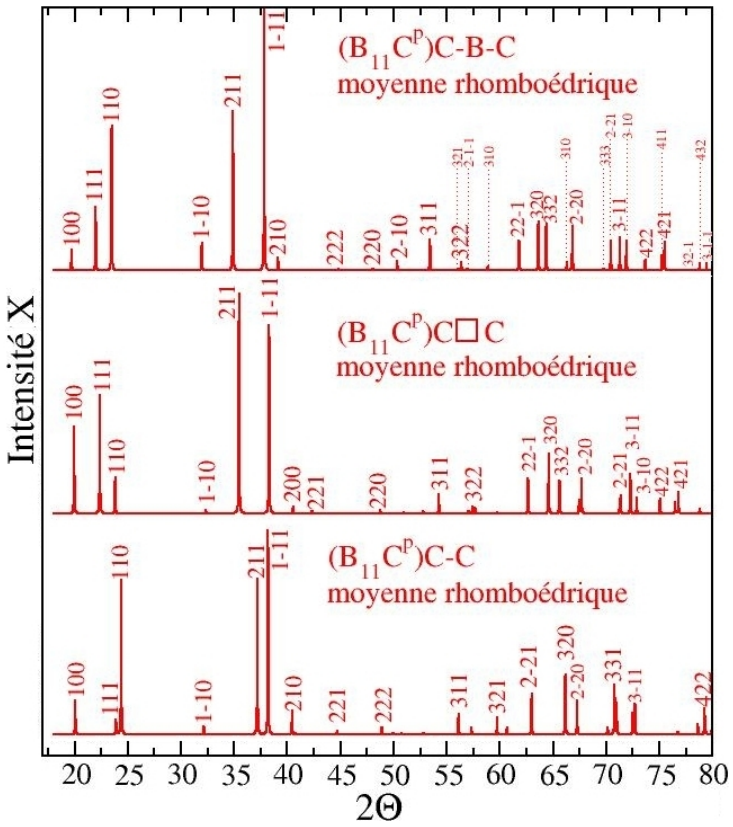


FIGURE 3.23 – Spectres de diffraction des rayons X des carbures de bore avec icosaèdres ($B_{11}C^p$) dont les chaînes sont C-B-C, C-C ou des arrangements C□C. Les valeurs des angles et intensités sont fournis Tab. B.13.

monoclinique de 0,05% sur l'angle et 0,4% sur les paramètres de maille. Son spectre de diffraction X (présenté en annexe Fig. B.2) n'est donc que peu modifié entre la maille en moyenne rhomboédrique et la maille monoclinique, excepté par le dédoublement de certains pics. Inversement, la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C par exemple a une plus forte distorsion monoclinique de 2,6% sur l'angle et 2,8% sur les paramètres de maille. Son spectre de diffraction X (déjà présenté sect. 2.1.3 Fig. 2.4) est donc fortement différent dans la maille en moyenne rhomboédrique et la maille monoclinique.

Différencier les chaînes

Lorsque les chaînes sont différentes, il y a une modification des paramètres de maille (donc de la position des pics) et du facteur de structure (donc des intensités). Pour rappel, les paramètres de maille diffèrent d'environ 5% (voir Tab. 3.3) ; les plus grands sont ceux de ($B_{11}C^p$)C-B-C, puis ceux de ($B_{11}C^p$)C□C et enfin ceux de ($B_{11}C^p$)C-C. Les pics seront donc à des angles plus bas pour ($B_{11}C^p$)C-B-C contrairement aux deux autres matériaux. Afin de différencier la présence de chaînes possédant deux atomes et non trois, il est préférable de regarder les pics qui sont bien discernables, c'est à dire les deux triplets

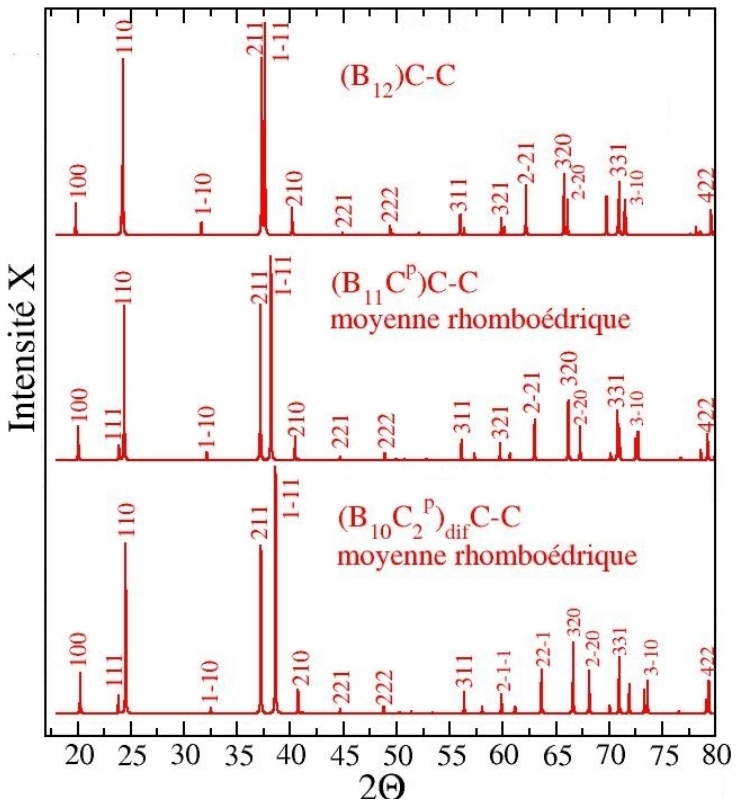


FIGURE 3.24 – Spectres de diffraction des rayons X des carbures de bore à chaînes diatomiques C-C dont les icosaèdres sont (B_{12}), ($B_{11}C$) et ($B_{10}C_2$). Les valeurs des angles et intensités sont fournis Tab. B.13.

principaux du carbure de bore B_4C et le pic (311).

- Lorsque des liaisons C-C sont présentes dans les chaînes, le premier triplet est en fait un doublet dont le dernier pic est décalé par rapport à celui de B_4C (Fig. 3.23. En effet, l'intensité du pic (111) diminue très fortement et il sera probablement difficilement différenciable du pic (110). Le second triplet, quant à lui, n'a pas ses écartements constants. En effet, le pic (211) est fortement décalé vers les grands angles. Il apparaît entre les pics (211) et (1-11) du B_4C et est donc nettement remarquable.
- Lorsque deux atomes de carbone ne forment pas de chaîne mais l'arrangement C□C, les trois pics du premier triplet ne sont plus d'intensité croissante : le pic (111) devient le plus intense et le pic (110) le moins intense. Le pic central est décalé vers les grands angles de 0,40 2θ pour la raie K_α du cuivre. Cela lui donne une position entre les deux pics (111) et (110) du B_4C qui est nettement remarquable. Le second triplet, perd l'intensité du pic additionnel (210) alors que le pic (200) dont l'intensité est nulle pour B_4C a une intensité non nulle.

Certains pics qui apparaissent intenses dans le spectre de B_4C ne le sont pas lorsque les chaînes ne sont plus triatomiques. Par exemple, les intensités des pics (1-10) et (2-10) sont calculées très faibles dans toutes les structures, à part pour le B_4C. On en déduit

que dans le calcul du facteur de structure de ce pic, c'est essentiellement le bore au centre des chaînes qui est influent.

Différencier les icosaèdres

L'effet de moyenne sur les positions polaires des icosaèdres rend difficile la différenciation des icosaèdres. Par exemple, les spectres de $(B_{11}C^p)$C-C moyenné et de $(B_{10}C_2{}^p)_{dif}$C-C moyenné sont quasiment identiques (Fig 3.24) [12]. Par une analyse approfondie, on se rend compte que seules les intensités sont les mêmes, mais que les pics sont légèrement décalés. En effet, les positions atomiques moyennes de l'icosaèdre $(B_{11}C^p)$ étant quasiment identiques à celles de l'icosaèdre (B_{12}), les facteurs de structure (voir annexe sect. A.8) seront aussi quasiment identiques et donc les intensités aussi. Au contraire, les paramètres de mailles étant plus importants si les icosaèdres ne sont pas substitués (voir Tab. 3.3), les pics de même indice de Miller seront décalés vers les bas angles pour les icosaèdres (B_{12}) par rapport à ceux des icosaèdres $(B_{11}C^p)$, et vers les grands angles pour les icosaèdres $(B_{10}C_2)$ par rapport à ceux de $(B_{11}C)$. Même si ce décalage est faible, il est visible expérimentalement car les rayons X donnent des résultats très précis.

Conclusion

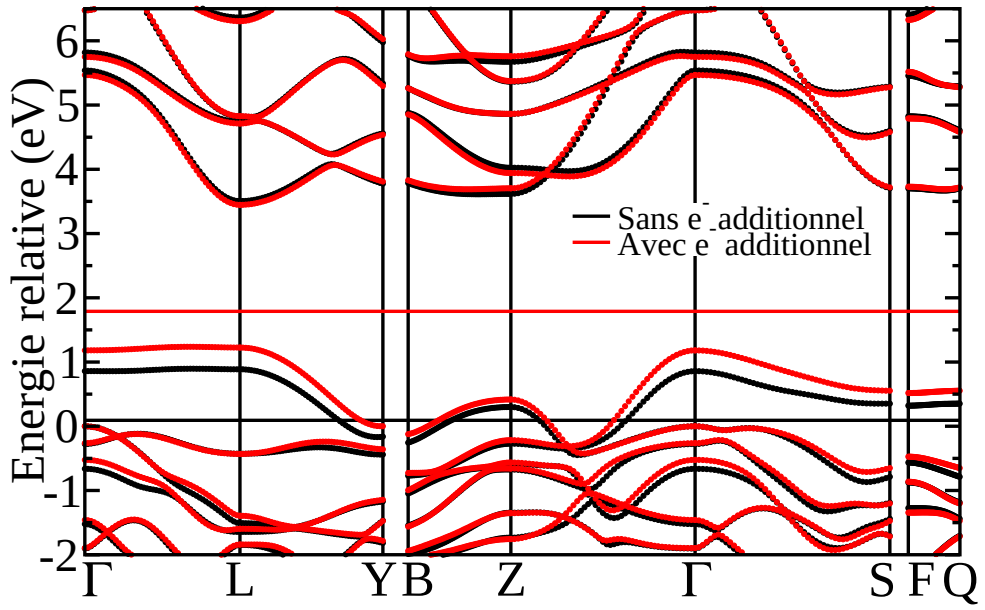
Les paramètres de mailles étant différents, les spectres de diffraction des rayons X le sont aussi. Ils permettent de facilement différencier les mailles $(B_{11}C^p)$C-C et B_4C par exemple.

3.5.3 Etude des mailles avec un électron supplémentaire

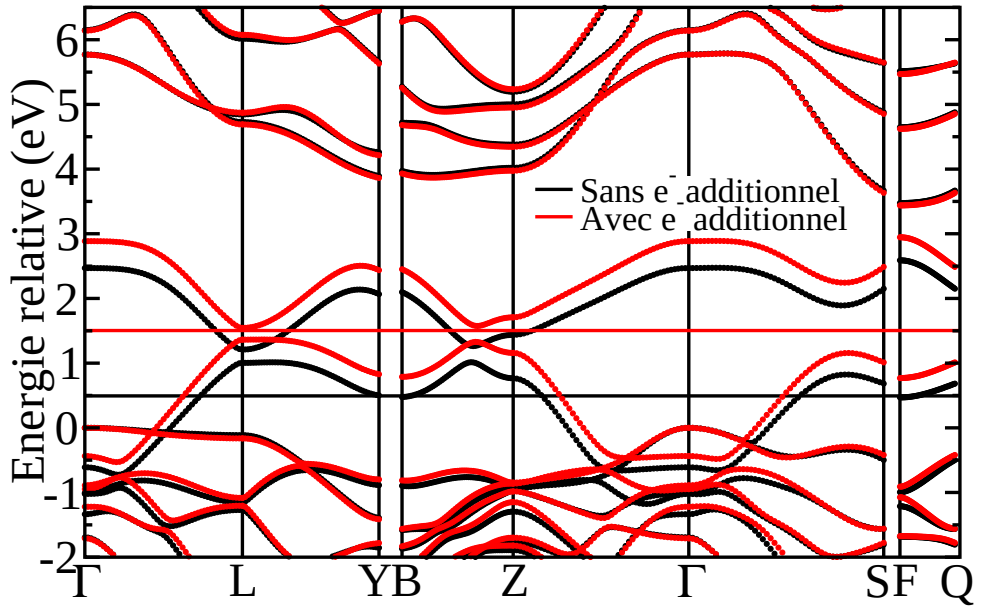
Ce paragraphe a pour but de préparer le chapitre suivant dans lequel les intensités Raman sont calculées. Pour calculer les intensités Raman, les matériaux doivent être semi-conducteurs (voir annexe A.12.1). Dans tous les carbures de bore présentés dans cette thèse, seuls les matériaux (B_{12})C-C-C, $(B_{11}C)$C-B-C [13] et $(B_{10}C_2)$C-C [14] sont des semi-conducteurs [15]. Par contre, tous les autres matériaux calculés comme stables ont une bande d'impureté partiellement occupée dans la bande interdite ou ont une structure de bande métallique [220]. Il n'est donc pas possible de leur attribuer un tenseur Raman par un calcul standard comme avec les semi-conducteurs.

Une solution pour pallier ce problème est de doper ces matériaux dans les calculs avec un électron supplémentaire par maille élémentaire. On élève ainsi le niveau de Fermi au-dessus de la bande d'impureté sans modifier drastiquement la structure de bande. Le matériau dopé devient alors semi-conducteur dans les calculs (Fig. 3.25).

12. Il en est de même pour les spectres de $(B_{11}C^p)$C□C moyennés et (B_{12})C□C (montrés en annexe Fig. B.1).
13. Les deux configurations stables p et e sont semi-conductrices.
14. Les cinq configurations stables dif, cot, op, f et vf son semi-conductrices.
15. Dans les expériences, quelle que soit la stœchiométrie, les carbures de bore sont toujours semi-conducteurs.



(a) $(B_{11}C^p)$C-C

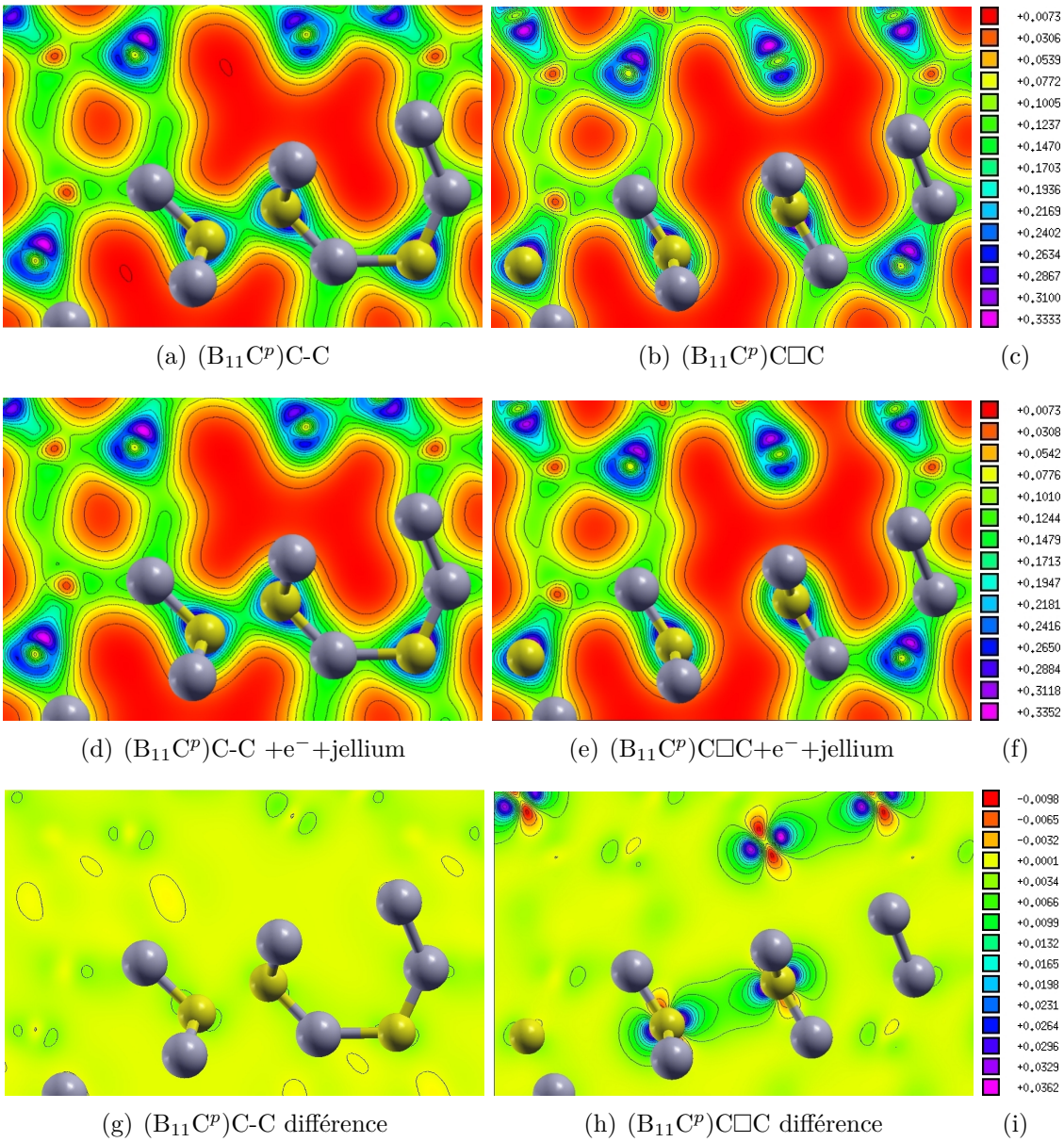


(b) $(B_{11}C^p)$C□C

FIGURE 3.25 – Structure de bandes de la maille $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C avec un électron supplémentaire (en rouge) et sans charge (en noire). Les barres horizontales sont les niveaux de Fermi. La référence en énergie est prise en superposant en Γ la dernière bande de valence totalement remplie (si la maille n'a pas d'électron supplémentaire) avec l'avant dernière bande de valence totalement remplie (si la maille a un électron supplémentaire).

J'ai étudié les mailles $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C dopées avec un électron supplémentaire. La différence de structure de bande avant et après dopage est montrée Fig. 3.25.

Comme prévu, le niveau de Fermi est élevé au-dessus de la dernière bande de valence. Les matériaux dopés sont donc bien des semi-conducteurs. Seule l'énergie relative des bandes est changée, leur forme globale (variation en fonction du vecteur d'onde) ne varie pas.



(a) $(B_{11}C^p)$C-C (b) $(B_{11}C^p)$C□C (c)

(d) $(B_{11}C^p)$C-C $+e^-$+jellium (e) $(B_{11}C^p)$C□C$+e^-$+jellium (f)

(g) $(B_{11}C^p)$C-C différence (h) $(B_{11}C^p)$C□C différence (i)

FIGURE 3.26 – Isosurfaces de densité électronique de $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□ Fig. 3.26(a) et Fig. 3.26(b). Mailles avec un électron additionnel : Fig. 3.26(d) et Fig. 3.26(e). Différence : Fig. 3.26(g) et Fig. 3.26(h). Les atomes de carbone sont en jaune.

A cause de la répulsion Coulombienne, l'électron supplémentaire génère des contraintes internes. En prenant les paramètres de maille et positions atomiques de la maille métallique, l'ajout d'un électron augmente le tenseur des contraintes (de 0 à environ 20 GPa)

et la résultante des forces inter-atomiques (de 0 à maximum 5.10^{-2} Ry/a.u.). Si une relaxation des paramètres de maille et des positions atomiques est réalisée afin d'obtenir un tenseur des contraintes nul et une résultante des forces inter-atomiques nulles, alors :

- pour $(B_{11}C^p)$C-C avec un électron supplémentaire, c'est essentiellement le volume de la maille qui augmente (de 95,29 à 104,86 Å^3 en DFT-LDA), les positions atomiques ne varient presque pas.
- pour $(B_{11}C^p)$C□C avec un électron supplémentaire, le volume de la maille augmente et la position des atomes de la chaîne varie beaucoup : la liaison C-C se forme et on retrouve le matériau $(B_{11}C^p)$C-C avec un électron supplémentaire.

Afin de calculer les intensités Raman, j'ai donc utilisé la maille avec un électron supplémentaire en conservant les paramètres de maille et positions atomiques de la maille initiale. Dans le calcul, la neutralité électrique est assurée par un gaz d'électrons (jellium) uniformément réparti, de charge totale $+e$ et permettant de garder la structure de semi-conducteur.

Dans le calcul du tenseur Raman apparaît la dérivée de l'énergie électronique totale par rapport à un déplacement atomique. Cette dérivée est équivalente aux forces inter-atomiques. Elle dépend essentiellement de la distance entre les atomes et de la densité électronique $n(\mathbf{r})$. Afin de bien calculer le tenseur Raman dans les matériaux métalliques, on va donc prendre dans l'équation Equ. A.65 les vecteurs propres w_ν de la maille métallique et calculer la dérivée troisième de l'énergie avec la maille avec un électron supplémentaire. Ce calcul sera représentatif de la réalité si la charge additionnelle se répartit équiprobablement dans toute la maille élémentaire et donc ne modifie pas les forces inter-atomiques car elle est compensée par le jellium. Pour cela, comme les distances sont exactement les mêmes, seule la nouvelle densité électronique $n_c(\mathbf{r})$ peut faire varier les forces inter-atomiques. La charge totale vaut :

$$\int n_c(\mathbf{r})d\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + 1 \tag{3.7}$$

Il faut donc vérifier comment se répartit l'électron supplémentaire dans la nouvelle densité électronique. La variation de la densité électronique est présentée pour $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C□C dans les figures Fig. 3.26(a) et Fig. 3.26(b), Fig. 3.26(d) et Fig. 3.26(e) (mailles avec un électron supplémentaire) et Fig. 3.26(g) et Fig. 3.26(g) (différence).

La charge se répartit bien uniformément dans le cas de la maille $(B_{11}C^p)$C-C car la différence des densités électroniques est très homogène (Fig. 3.26). Par contre, dans le cas de $(B_{11}C^p)$C□C, la différence n'est pas homogène et est essentiellement portée par l'espace initialement sans densité électronique entre les deux atomes de carbone de l'arrangement C□C comme on le voit Fig. 3.26. Cela explique pourquoi la liaison C-C se forme lorsque le matériau $(B_{11}C^p)$C□C avec un électron supplémentaire est passé dans l'algorithme de relaxation des positions atomiques.

Conclusion

En conclusion, on voit que :

- Dans $(B_{11}C^p)$C-C, le gradient de densité électronique est à peu près le même dans le matériau métallique que dans le matériau avec un électron supplémentaire. Par

extrapolation, on peut supposer qu'il en est de même pour les dérivées de la densité électronique par rapport à un déplacement atomique (les forces iteratomiques sont aussi quasi nulles) Les intensités Raman seront donc bien calculées.

— Dans $(B_{11}C^p)C\square C$, le gradient de densité électronique n'est pas le même dans le matériau métallique que dans le matériau avec un électron supplémentaire. Par extrapolation, on peut supposer qu'il en est de même pour les dérivées de la densité électronique par rapport à un déplacement atomique (les forces inter-atomiques ne sont pas nulles lorsque le matériau possède un électron supplémentaire), en particulier autour des atomes de la chaîne. L'intensité du mode correspondant à l'élongation de la chaîne/arrangement C□C (mode A_{1g}) sera donc très mal décrite.

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre a été proposé un moyen simple pour théoriquement pallier la perte de tenue mécanique du carbure de bore. L'idée a été de créer un matériau dont la liaison électronique est déjà formée entre les deux atomes de carbone de la chaîne dans chaque maille élémentaire. Les matériaux avec chaînes C-C s'avèrent être stables. Ils ont des propriétés élastiques meilleures que celles des matériaux avec chaînes C-B-C, et la lacune de chaîne ne subit pas de diminution discontinue de volume sous pression. Dans le matériau pur, la transition de phase sous pression entre les arrangements C□C et les chaînes C-C peut être utilisée lors de synthèses afin d'éviter d'obtenir les matériaux concurrents avec arrangement C□C qui ne renforcent pas le carbure de bore. Dans le matériau B_4C, une proportion non négligeable d'arrangements C□C forme des liaisons C-C sous pression. Dans tous les cas, l'emploi de pression est nécessaire.

Toutes les phases suggérées ainsi que leurs concurrentes s'avèrent être métastables par rapport au carbure de bore à 20% $(B_{11}C^p)$C-B-C. Cela signifie que lors d'un essai de synthèse, on formera probablement beaucoup de $(B_{11}C^p)$C-B-C. Il est néanmoins facile de repérer si les chaînes C-C ou les arrangements C□C sont présents dans les matériaux par diffraction des rayons X car les paramètres de maille sont très différents.

D'autres méthodes de caractérisations peuvent être utilisées comme la spectroscopie RMN qui fournit un renseignement sur l'environnement à très courte distance entourant chaque atome. Cette technique a par exemple permis de voir la présence d'icosaèdres $(B_{10}C_2)$ [5], et peut permettre de voir si les deux atomes de carbone de la chaîne forment une liaison.

Une autre méthode plus simple et moins coûteuse est la spectroscopie Raman donnant accès aux fréquences des phonons dont nous allons décrire les caractéristiques au chapitre suivant.

Chapitre 4

Comparaison des propriétés vibrationnelles

Nous avons vu au chapitre précédent quelques techniques permettant de différencier les matériaux entre eux. Dans ce chapitre, je vais décrire les techniques utilisant les vibrations atomiques. Elles sont les modes propres de la matrice dynamique appelés les phonons. On peut les déterminer expérimentalement ou par calcul *ab initio*. Les spectroscopies Raman ou infrarouge, par exemple, sont des techniques permettant de mesurer les fréquences de vibration des phonons en centre de zone de Brillouin.

Dans ce chapitre, je vais déterminer par le calcul l'ensemble des propriétés vibrationnelles des nouveaux matériaux avec des chaînes C-C et des arrangements C□C afin de les comparer à celles du carbure de bore à 20%. La première section est consacrée aux modes actifs en infrarouge et la seconde aux modes actifs en Raman [1]. J'étudierai ensuite le spectre Raman sous pression de $(B_{11}C^{p})$C-B-C afin comprendre l'origine de la position et de l'intensité des pics dans les spectres expérimentaux.

Comme expliqué au chapitre 2, dans le cas des carbures de bore, les calculs en DFPT-LDA fournissent des fréquences plus proches de celles obtenues expérimentalement que les calculs en DFPT-GGA. Pour cette raison, tous les résultats montrés dans ce chapitre sont issus de calculs en DFPT-LDA.

4.1 Évolution des modes actifs en absorption infrarouge

Les valeurs des fréquences de vibration des matériaux avec chaînes diatomiques et les matériaux concurrents que j'ai obtenues par DFPT-LDA sont données Tab. 4.1. Les valeurs obtenues pour le carbure de bore et le bore α sont aussi fournies pour permettre la comparaison. Des cinq matériaux avec icosaèdres ($B_{10}C_2$), seul le matériau $(B_{10}C_2)_{dif}$C-C est présenté dans les tableaux car c'est celui qui est le plus bas en énergie. Lorsque l'icosaèdre est substitué deux fois comme ($B_{10}C_2$), la baisse du nombre d'opérations de symétrie du groupe ponctuel par rapport à une maille dans laquelle l'icosaèdre est (B_{12})

1. Les modes silencieux sont décrits en annexe B.4.1.

est beaucoup plus prononcée que lorsque l'icosaèdre est ($B_{11}C$). La méthode de projection des vecteurs propres expliquée section. A.13.2 ne permet pas d'identifier tous les modes caractéristiques des icosaèdres. Pour cette raison, certains modes propres des matériaux avec icosaèdre ($B_{10}C_2$) n'ont pas pu être clairement identifiés et n'apparaissent pas dans les tableaux. Ces modes propres sont les modes propres des vibrations intra-icosaèdre. Les modes non identifiés sont donnés en annexe B.4.2.

TABLE 4.1 – Valeurs des fréquences des modes actifs en absorption infrarouge (cm^{-1}) calculées par DFPT-LDA pour les matériaux connus (B_4C et bore α), les matériaux à chaînes C-C et les matériaux concurrents. NA signifie non attribué. Les modes non attribués sont donnés en annexe B.4.2, dans la table Tab. B.17.

Modes A_{2u}

Matériau	*Ico*16	*Ico*19	*Ico*22	*Ch*1	*Ch*6
α-B_{12}	828	948	813	-	-
$(B_{11}C)$C-B-C	968	884	736	435	1598
(B_{12})C-C	1029	868	731	566	-
$(B_{11}C)$C-C	1019	940	738	580	-
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	1031	975	NA	568	-
(B_{12})C□C	1041	860	634	576	-
$(B_{11}C)$C□C	1037	890	659	548	-

Modes E_u

Matériau	*Ico*6	*Ico*8	*Ico*10	*Ico*15	*Ico*18	*Ch*2	*Ch*4
α-B_{12}	611	570	720	807	818	-	-
$(B_{11}C)$C-B-C	536 512	593 624	727 701	783 723	861 849	1119 1081	368 407
(B_{12})C-C	495	555	641	876	782	1008	-
$(B_{11}C^p)$C-C	520 489	540 563	667 646	892 854	843 828	1024 1026	- -
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	508 429	562 630	NA NA	NA NA	NA NA	1080 1093	- -
(B_{12})C□C	475	569	682	743	858	1174	-
$(B_{11}C^p)$C□C	511 438	561 597	723 701	807 737	877 876	1196 1206	- -

Disparition des modes de chaîne

Lorsque l'on retire un atome au centre de la chaîne, on perd trois modes de vibrations. Ces trois modes sont l'allongement antisymétrique de chaîne (*Ch*6) et les deux torsions de chaîne (*Ch*4) représentés Fig. 2.7. On remarque en effet dans les tableaux Tab. 4.1 que certains modes sont absents sur les matériaux ne possédant pas trois atomes de chaîne. L'allongement symétrique de la chaîne est toujours présent, mais ne se fait plus qu'entre deux atomes et est actif en Raman. On remarque aussi que si l'on retire tous les atomes de la chaîne comme dans le bore α par exemple, alors il n'y a effectivement plus de modes de chaîne, ce qui confirme la bonne attribution de ces modes. Or les trois pics du carbure de bore dont les intensités sont les plus élevées en absorption infrarouge sont les modes de chaînes *Ch*2, *Ch*4 et *Ch*6 (voir chapitre 2). Par la disparition de deux pics caractéristiques

parmi trois, l'analyse des modes actifs en infrarouge est donc un bon moyen de savoir si un carbure de bore possède des chaînes de trois ou de deux atomes.

Décalage en fréquence

Le troisième mode le plus intense est celui de la translation de la chaîne $Ch2$. Il est toujours présent avec des chaînes diatomiques. Tout comme pour B_4C, on peut supposer son intensité forte pour les autres matériaux car son vecteur propre change peu (translation de la chaîne selon X et Y). Ce mode peut servir à différencier les chaînes C-C des arrangements C□C. En effet, il apparaît aux alentours (en moyenne) de 1200 cm^{-1} pour les arrangements C□C et aux alentours de 1000 cm^{-1} pour les chaînes C-C. Cette différence énorme peut s'expliquer par la différence de configuration des trois atomes équatoriaux reliés aux extrémités de chaîne (voir section 1.3.4). Pour les arrangements C□C, la configuration est coplanaire dans le plan XY (voir section 1.3.4). La translation de l'atome de carbone dans ce plan comprime donc les liaisons b_7 (donc la constante de raideur K est grande dans le modèle de ressort $\omega = \sqrt{K/M}$). Pour les chaînes C-C par contre, la configuration en tétraèdre (voir section 1.3.4) n'empêche pas la translation de l'extrémité de chaîne (donc K est plus petit dans le modèle de ressort.) Pour les chaînes C-B-C dont la configuration des atomes de chaîne est intermédiaire entre coplanaire et tétraédrique, la fréquence calculée à environ 1100 cm^{-1} est bien entre les deux fréquences calculées pour C-C et C□C.

Différencier les icosaèdres

Les modes icosaédriques, bien que de plus faible intensité, peuvent servir à différencier les icosaèdres (B_{12}) des icosaèdres ($B_{11}C$). Même s'ils sont peu harmoniques (dans B_4C), ils sont suffisamment espacés pour ne pas se chevaucher. D'une manière générale, tous les pics liés à l'icosaèdre subissent des décalages en fréquence variant +10 à +40 cm^{-1} entre (B_{12}) et ($B_{11}C$). En particulier, le décalage en fréquence du quatrième pic le plus intense ($Ico18$) atteint 61 cm^{-1} car la fréquence vaut 782 cm^{-1} pour (B_{12})C-C et 843 cm^{-1} pour ($B_{11}C^p$)C-C. Cette augmentation de fréquence peut s'expliquer par la présence d'une charge supplémentaire dans l'icosaèdre (dans le modèle du ressort, la constante de raideur K augmente), et par la diminution des liaisons intra-icosaèdres b_3 à b_6 (la densité électronique augmente donc K augmente).

Il est donc facile de différencier tous ces matériaux par spectroscopie infrarouge.

4.2 Évolution des modes actifs en diffusion Raman

Les valeurs des fréquences de vibration des matériaux avec chaînes diatomiques et les matériaux concurrents que j'ai obtenues par DFPT-LDA sont données Tab. 4.2. De même que pour les modes infrarouges, seul le plus stable des cinq matériau avec icosaèdres ($B_{10}C_2$) est présenté, et certains modes d'icosaèdre n'ont pas pu être identifiés clairement.

TABLE 4.2 – Valeurs des fréquences des modes actifs en diffusion Raman (cm^{-1}) calculées par DFPT-LDA pour les matériaux connus (B_4C et bore α), les matériaux à chaînes C-C et les matériaux concurrents. NA signifie non attribué (la projection n'est pas univoque). Les modes non attribués sont donnés en annexe B.4.2, dansla table Tab. B.17.

Modes A_{1g}

Matériau	$Ico9$	$Ico17$	$Ico21$	$Ico24$	$Ch5$
α-B_{12}	707	815	945	1192	-
$(B_{11}C^p)$C-B-C	719	699	994	1069	1095
(B_{12})C-C	729	673	998	1078	573
$(B_{11}C^p)$C-C	805	692	984	1120	570
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	842	702	1053	1204	581
(B_{12})C□C	804	624	959	1090	475
$(B_{11}C^p)$C□C	795	713	1057	1133	398

Modes E_g

Matériau	$Ico5$		$Ico7$		$Ico11$		$Ico13$		$Ico20$		$Ico23$		$Ch3$	
α-B_{12}	528		608		729		790		890		1137		-	
$(B_{11}C^p)$C-B-C	549	536	488	479	768	737	841	840	815	808	1052	1056	1139	1098
(B_{12})C-C	389		583		709		646		862		957		1056	
$(B_{11}C^p)$C-C	491	410	621	592	770	726	708	692	918	876	1184	885	1048	1059
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	527	538	562	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	1233	1225	1118	1138
(B_{12})C□C	427		507		670		808		759		890		1208	
$(B_{11}C^p)$C□C	481	488	533	529	754	730	831	819	827	801	1108	1096	1218	1223

Différencier les chaînes

La plupart de fréquences varient lors du passage des chaînes à 3 atomes, puis 2 puis à l'arrangement C□C (Tab. 4.2). Les pics du carbure de bore B_4C étant fortement élargis, on suppose qu'il en sera de même pour les matériaux à chaînes diatomiques et les matériaux concurrents, et qu'il sera donc difficile d'observer cette variation de fréquence si celle-ci est inférieure à l'élargissement. Pour différencier les carbures de bore grâce à la spectroscopie Raman, on peut tout de même se baser sur trois modes caractéristiques.

Le premier est le mode d'élongation symétrique de la chaîne $Ch5$. Il passe en effet d'une fréquence très élevée pour $(B_{11}C)$C-B-C (1095 cm^{-1}), cachée au milieu d'un gros massif, à une fréquence plus basse et isolée pour $(B_{11}C)$C-C (570 cm^{-1}) et $(B_{11}C)$C□C (398 cm^{-1}). On devrait donc voir apparaître un nouveau pic à ces fréquences si des chaînes à deux atomes C-C ou des arrangements C□C sont présents dans le matériau. Cette baisse de fréquence importante comparée aux autres modifications de fréquences vient de la distance entre les atomes de chaîne. En effet, lorsque la chaîne possède 3 atomes (C-B-C), la distance entre deux atomes est de 1,42 Å, elle passe à 1,73 Å pour les chaînes C-C et 2,84 Å pour les arrangements C□C. Comme cette distance augmente drastiquement, la densité électronique diminue de la même manière, et la fréquence aussi.

Le second mode caractéristique est le mode de libration de l'icosaèdre autour des axes X et Y $Ico5$. Il est caractéristique car très harmonique dans B_4C et donc bien visible. Il

apparaît dans l'expérience à 534 cm^{-1}. C'est un mode E_g donc théoriquement dégénéré mais la levée de dégénérescence due à la baisse du nombre d'opérations de symétrie du groupe ponctuel dans le calcul donne deux fréquences 549 et 536 cm^{-1}. Même avec le faible élargissement de la raie, il semble difficile de les différencier dans l'expérience. Cette levée de dégénérescence est beaucoup plus prononcée avec les liaisons C-C (491 et 410 cm^{-1}). En symétrie monoclinique, on pourra donc voir deux modes. Mais dans l'expérience, la moyenne rhomboédrique est dégénérée et un seul mode est observé. Si la phase concurrente $(B_{11}C)C\square C$ est présente, on verra simplement un décalage de la fréquence autour de 485 cm^{-1}.

Le troisième mode caractéristique est le mode de pseudo-rotation de chaîne $Ico7$. Ce mode est très harmonique et sert donc de repère pour identifier $(B_{11}C^p)$C-B-C où il apparaît à 481 cm^{-1} dans l'expérience. Comme pour le mode libration, c'est un mode E_g donc théoriquement dégénéré mais la baisse de symétrie dans le calcul donne deux fréquences à 488 et 479 cm^{-1}. Même avec le faible élargissement de la raie, il semble difficile de les différencier. La levée de dégénérescence en symétrie monoclinique est beaucoup plus prononcée pour $(B_{11}C^p)$C-C (621 et 566 cm^{-1}). On pourrait donc voir deux modes au lieu d'un mode à des fréquences plus élevées. Si la phase concurrente $(B_{11}C)C\square C$ est présente, alors on verrait simplement un décalage de la fréquence autour de 513 cm^{-1}.

Ces deux modes dégénérés et le mode d'étirement (stretching) de chaîne sont donc cinq signaux aux basses fréquences qui peuvent caractériser $(B_{11}C)$C-C par rapport à $(B_{11}C)$C-B-C qui n'en a que deux. Nous verrons lorsque nous calculerons les intensités que d'autres modes peuvent servir à différencier les trois types de chaîne ou arrangement : C-B-C, C-C ou C□C.

Il y a aussi un quatrième mode qui n'est pas comptabilisé dans les modes caractéristiques de B_4C car il est caché dans le massif très large des hautes fréquences et est difficilement différenciable des autres modes. Toutefois, lorsque les chaînes ne sont plus C-B-C, ce massif n'existe plus et ce mode devient différenciable. Il s'agit du mode de rotation de chaîne $Ch3$ dont les fréquences augmentent de 1059 à 1098 puis 1223 cm^{-1} pour $(B_{11}C^p)$C-C, $(B_{11}C^p)$C-B-C et $(B_{11}C^p)C\square C$ respectivement. Pour ce mode, le déplacement des extrémités de chaînes est le même que celui du mode infrarouge de translation de la chaîne $Ch2$ dans le plan XY mais en opposition de phase. On peut donc justifier de la même manière cette augmentation de fréquence par l'environnement en tétraèdre pour les chaînes C-C permettant de ne pas comprimer de liaisons, alors que dans l'environnement coplanaire de C□C, le mode $Ch3$ comprime la liaison chaîne-équateur b_2. L'environnement des chaînes C-B-C est intermédiaire entre les deux, ce qui justifie le positionnement de sa fréquence par rapport aux deux autres.

Différencier les icosaèdres

Les modes de vibration de l'icosaèdre peuvent servir à différencier les icosaèdres (B_{12}) des icosaèdres $(B_{11}C)$. Dans le spectre de B_4C présenté figure 2.10, les modes de vibration intra-icosaèdre correspondent au massif central (600-900 cm^{-1}) assez mal défini à cause de l'élargissement des pics. D'une manière générale, tous les pics E_g dus à une vibration intra-icosaèdre subissent des décalages en fréquence variant +10 à +60 cm^{-1} entre (B_{12}) et $(B_{11}C)$ Les vibrations inter-icosaèdres $Ico23$ et $Ico24$ augmentent aussi entre (B_{12}) et

($B_{11}C$) avec un décalage en fréquence atteignant 218 cm^{-1} entre (B_{12})C□C (890 cm^{-1}) et ($B_{11}C^p$)C□C (1108 cm^{-1}). Cette forte augmentation de fréquence peut s'expliquer par la diminution de la distance inter-icosaèdres b_2 lorsque l'icosaèdre est substitué. Toutefois, ces massifs étant probablement mal définis comme dans le B_4C, il sera sûrement préférable d'utiliser l'augmentation de fréquence de pics harmoniques comme la libration de l'icosaèdre $Ico5$ et la pseudo-rotation de chaîne $Ico7$ afin de différencier les icosaèdres (B_{12}) et ($B_{11}C$).

Symétrie quasi-rhomboédrique

Le fait que l'on puisse réaliser la projection des modes obtenus en symétrie $R\bar{3}m$ sur ceux de la symétrie Cm prouve que les symétries supplémentaires du groupe ponctuel D_{3d} ne sont pas tout à fait perdues dans le groupe C_s. Cela est dû à la différence dans les coordonnées des positions de Wyckoff [2] qui est très faible (annexes Tab. B.2 et Tab. B.4).

4.3 Spectres Raman calculés

Le spectre Raman obtenu pour ($B_{11}C^p$)C-C est montré Fig. 4.1. Les fréquences sont issues du calcul en DFPT-LDA Tab. 4.2. et les intensités proviennent du calcul sur la maille avec un électron additionnel. Les élargissements n'étant pas encore connus, la largeur à mi-hauteur (FWHM) pour les Lorentziennes a été arbitrairement fixée à 15 cm^{-1} pour les modes E_g et 30 cm^{-1} pour les modes A_{1g}.

On voit que le spectre de ($B_{11}C^p$)C-C est clairement dominé par le pic E_g très intense de la vibration inter-icosaédrique à 1184 cm^{-1}. On confirme aussi que les cinq pics principaux (et non deux pour ($B_{11}C$)C-B-C) sont caractéristiques aux basses fréquences ; le pic à 566 cm^{-1} est de faible intensité, il est englobé dans le mode de d'étirement de chaîne à 570 cm^{-1} et on ne voit donc que quatre pics.

Tous les matériaux avec icosaèdres ($B_{10}C_2$) sont semi-conducteurs et leur spectre Raman (fréquences et intensité) a été obtenu en DFPT-LDA sans avoir à utiliser un électron supplémentaire. Ils sont représentés Fig. 4.2 à 4.6. Malgré la forte ressemblance des mailles $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C, $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C, $(B_{10}C_2^p)_{op}$C-C, $(B_{10}C_2^p)_{vf}$C-C et $(B_{10}C_2^p)_{f}$C-C, leurs spectres sont radicalement différents. On peut notamment noter des pics supplémentaires dominant le spectre pour les configurations *cot* (Fig. 4.2) et *op* (Fig. 4.5). En effet, pour ces deux configurations, les deux atomes de carbone situés sur l'icosaèdre réalisent une liaison (b_6 pour la configuration *cot* et b_2 pour la configuration *op*). C'est précisément la vibration de cette liaison qui génère ces pics d'intensité très forte. Toutefois, les pics dus aux vibrations inter-icosaédriques *asis* et *sis* sont toujours parmi les plus intenses et leur fréquence entre est 1200 et 1300 cm^{-1}.

La spectroscopie Raman est donc un excellent moyen permettant de vérifier expérimentalement si la phase est ($B_{11}C^p$)C-C ou ($B_{10}C_2$)C-C.

2. La position qui change le plus entre (B_{12}) et ($B_{11}C^p$) est celle de l'atome de carbone en site polaire.

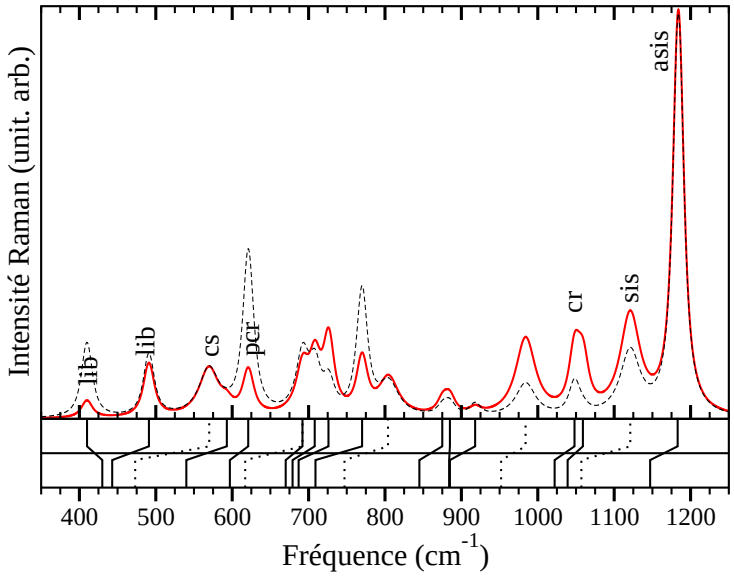


FIGURE 4.1 – Spectre Raman calculé de $(B_{11}C^{p})$C-C. *lib* indique le mode de libration non dégénéré ($Ico5$). *cs* indique l'étirement symétrique de la chaîne ($Ch5$). *pcr* indique la pseudo-rotation de chaîne ($Ico7$). *cr* indique la rotation de chaîne ($Ch3$). *asis* indique l'étirement antisymétrique inter-icosaèdres ($Ico23$). *sis* indique l'étirement antisymétrique inter-icosaèdres ($Ico24$). En abscisse sont indiquées les valeurs des fréquences en LDA et en GGA. Les modes A_{1g} sont en pointillés (FWHM de la Lorentzienne $\Gamma = 30$ cm^{-1} et de la Gaussienne $\sigma = 6$ cm^{-1}) et les modes E_g en traits pleins ($\Gamma = 15$ cm^{-1} et $\sigma = 6$ cm^{-1}). La courbe en tirets noirs est celle publiée [273], elle a été faite avec des vecteurs propres incorrects.

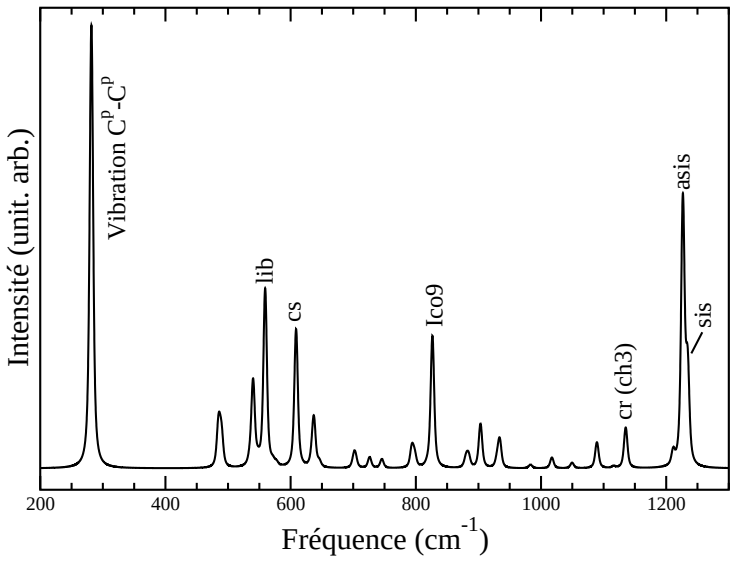


FIGURE 4.2 – Spectre Raman calculé de $(B_{10}C_2^{p})_{cot}$C-C.

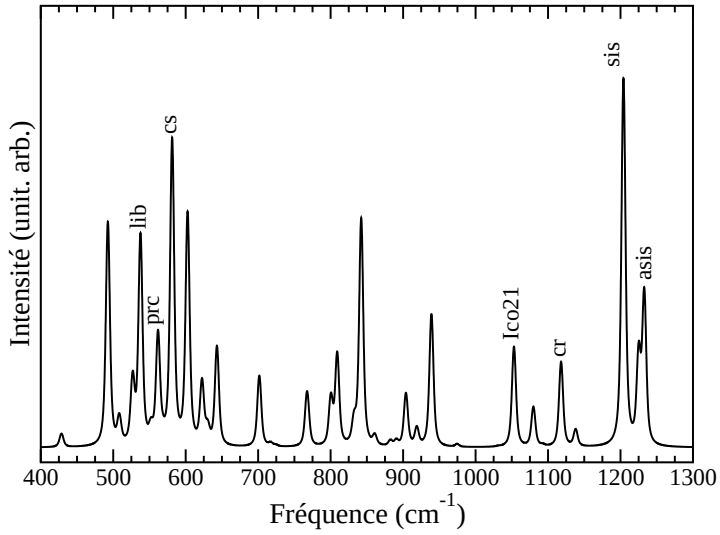


FIGURE 4.3 – Spectre Raman calculé de $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C.

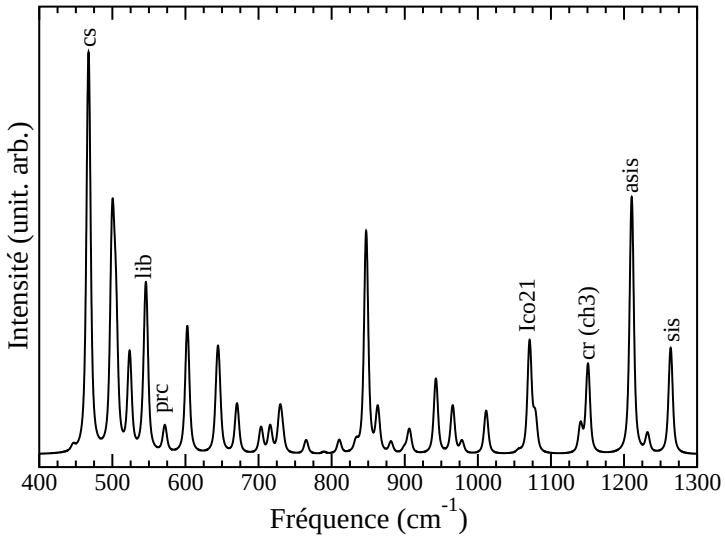


FIGURE 4.4 – Spectre Raman calculé de $(B_{10}C_2^p)_{vf}$C-C.

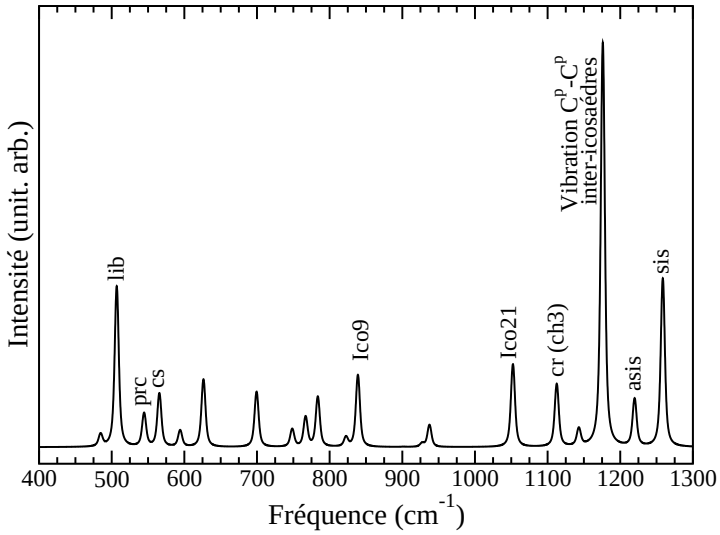


FIGURE 4.5 – Spectre Raman calculé de $(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C.

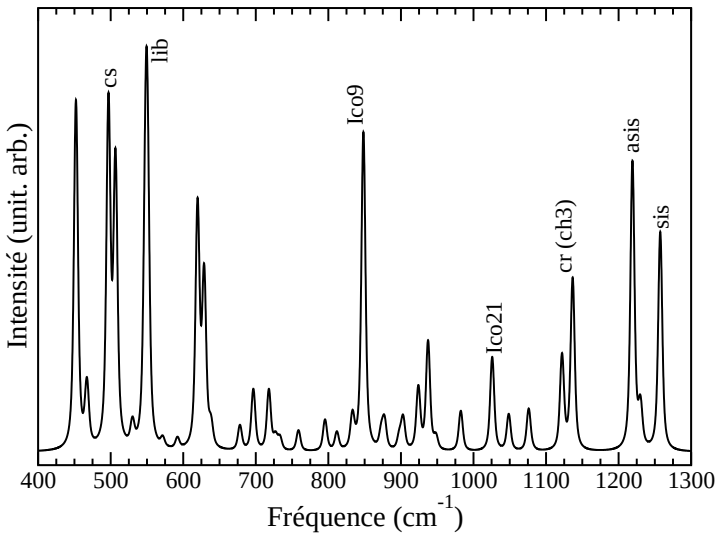


FIGURE 4.6 – Spectre Raman calculé de $(B_{10}C_2^p)_f$C-C.

4.4 Spectre Raman de B_4C sous pression

Le spectre Raman expérimental du carbure de bore B_4C subit de grosses modifications lorsqu'il est mesuré sous pression. Certains pics apparaissent et d'autres disparaissent. Certaines fréquences ω varient beaucoup avec la pression P alors que d'autres ne varient que peu. D'autres ont leur pente $\frac{d\omega}{dP}$ qui subit des discontinuités.

L'évolution complexe de ce spectre n'a jamais été théoriquement étudiée sous pression. Dans ce chapitre, je démontre que l'évolution des fréquences et des intensités des modes Raman en fonction de la pression permet de confirmer les attributions théoriques données aux pics des spectres mesurés à pression ambiante. Je montre aussi qu'elle permet de comprendre les variations observées dans le spectre lors de l'augmentation de la pression.

Dans cette section, les variations de la structure du carbure de bore sont tout d'abord calculées jusqu'à 80 GPa et comparées aux expériences de Manghnani *et al.* [7]. Elles permettent de justifier la variation de la position des pics, c'est-à-dire la variation de fréquence de vibration des modes propres. Cette variation ainsi que celle des intensités sont présentées dans les paragraphes deux et trois, quatre ou cinq selon que les pics soient dans la partie des hautes, des moyennes ou des basses fréquences du spectre (voir Fig 4.8). Enfin le dernier paragraphe est consacré à l'étude des deux massifs de très basses fréquences, inexpliqués par les modes de vibration de $(B_{11}C^p)$C-B-C obtenus en DFPT-LDA.

Pour cette étude, je me suis essentiellement basé sur les résultats fournis en pression hydrostatique par M. Manghnani *et al.* [7] (jusqu'à 80 GPa). J'ai parfois utilisé aussi les résultats de Guo *et al.* [108] (jusqu'à 36 GPa) et de Yan *et al.* [107] (jusqu'à 50 GPa). Pour les courbes de fréquence en fonction de la pression qui subissent des ruptures de pente, je me suis basé sur le phénomène d'anti-croisement expliqué dans la section A.14.

4.4.1 Compressibilité non uniforme des liaisons

Lors d'une compression isostatique d'un cristal de B_4C, toutes les liaisons ne sont pas comprimées de la même manière. J'ai calculé les positions atomiques et les paramètres de maille de $(B_{11}C^p)$C-B-C sous une pression isostatique variant entre -20 et 80 GPa. J'ai ainsi pu étudier l'évolution de la longueur moyenne des liaisons chimiques au cours de la (dé)compression. Les résultats théoriques sont comparés aux mesures expérimentales de Réf. [160] Fig. 4.7.

On voit que les calculs sont en excellent accord avec l'expérience [160]. Il y a un léger décalage en longueur correspondant à un décalage en pression de 10 GPa dû à l'utilisation de la DFT-LDA. En effet, les distances montrées ont été obtenues en DFT-LDA et non en DFT-GGA, afin de conserver la même fonctionnelle d'échange et corrélation que pour le calcul des phonons. Ceci permet de valider le calcul des distances et surtout de leur évolution durant la montée en pression. Dans les calculs tout comme dans l'expérience, le cristal ne subit pas de transition de phase.

On voit clairement sur la Fig. 4.7 que toutes les liaisons ne se compriment pas de la même manière. Par exemple la liaison inter-icosaèdres b_2 subit une importante variation de taille de 9% lors de la compression de la maille élémentaire de la pression ambiante (b_2=1,69 Å) à 80 GPa (b_2=1,54 Å). Au contraire, la liaison entre les atomes de chaîne b_1 ne

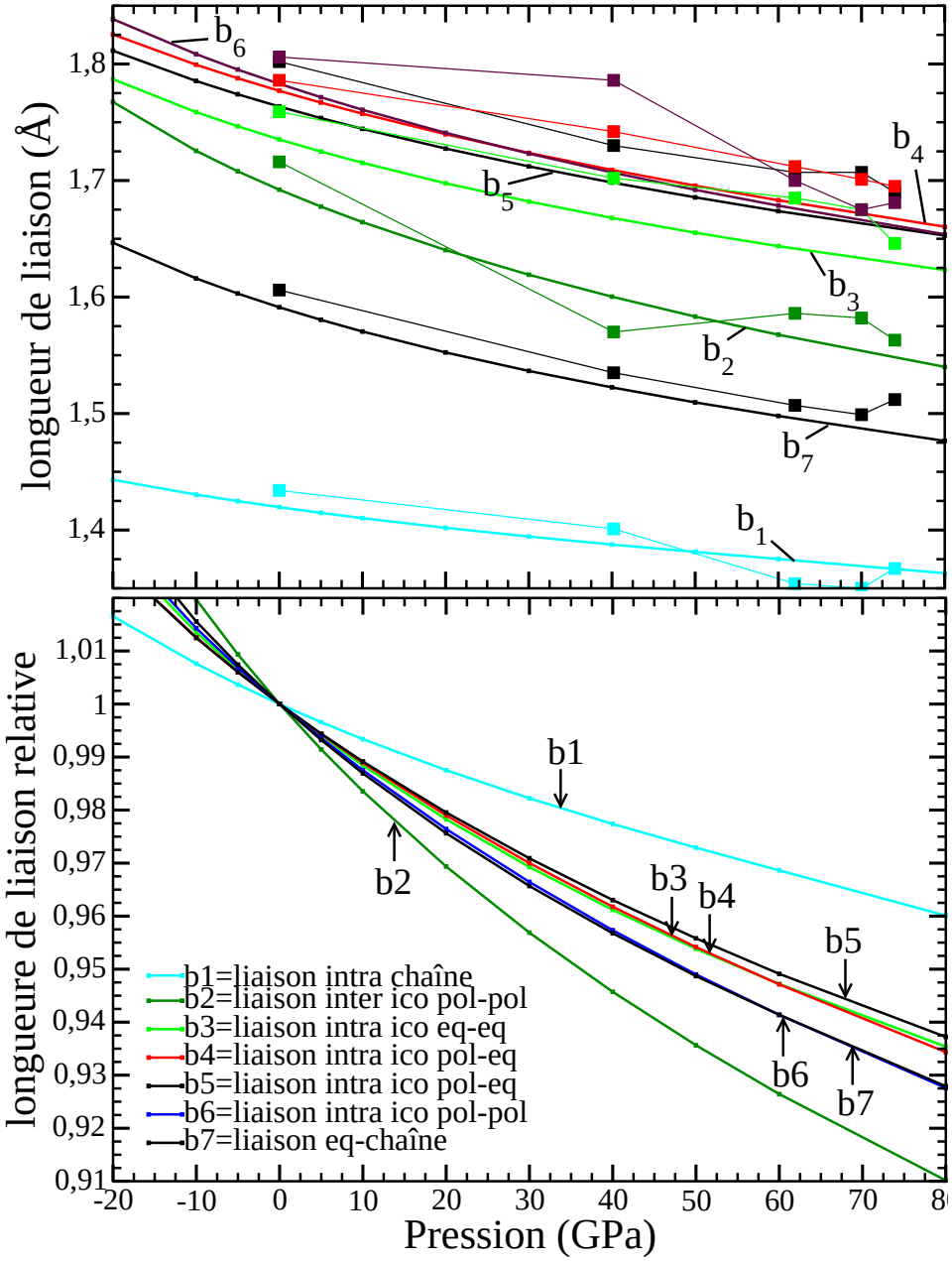


FIGURE 4.7 – Variation de la longueur des liaisons calculées en DFT-LDA lors de la compression isostatique de $(B_{11}C^p)$C-B-C. Panel du haut : valeurs des distances inter-atomiques en moyenne rhomboédriques. Les carrés sont les mesures obtenues par l'expérience Réf. [160]. Panel du bas : valeurs des distances inter-atomiques relativement à celles calculées à 0 GPa.

subit qu'une faible variation de taille de 4% lors de la compression de la maille élémentaire de la pression ambiante (b_1=1,41 Å) à 80 GPa (1,36 Å). Cela aura une influence sur l'évolution des fréquences sous pression P.

Conséquence de la compressibilité non uniforme

Analysons cette influence en reprenant le modèle où une liaison atomique se comporte comme un système ressort de fréquence de vibration $\omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$ (voir section A.13.1). Sous pression, toutes les longueurs des liaisons diminuent alors que la charge reste la même. Cela augmente donc la densité électronique dans les liaisons chimiques [3]. On augmente ainsi la constante de raideur K et donc la fréquence ω du mode propre étudié. Les fréquences de vibration du réseau cristallin sont donc des fonctions croissantes avec la pression. Si les liaisons se comprimaient toutes de la même manière et linéairement, alors ces fonctions seraient aussi linéaires et de pentes égales. Comme les liaisons ne se compriment pas toutes de la même manière, on en déduit que les pentes $\frac{\partial \omega_i(P)}{\partial P}$ des i fréquences en fonction de la pression seront différentes. Les coefficients de Grüneisen ($\gamma = -\frac{V}{\omega}\frac{\partial \omega}{\partial V}$ où V est le volume de la maille) rendent compte de cette variation de pente. Ces coefficients sont donnés Tab. 4.3 à 0 et 50 GPa pour les modes actifs en diffusion Raman.

	A_1g					E_g						
	$Ico9$	$Ico17$	$Ico21$	$Ico24$	$Ch5$	$Ico5$	$Ico7$	$Ico11$	$Ico13$	$Ico20$	$Ico23$	$Ch3$
	($B_{11}C^p$)C-B-C à 0 GPa. Volume=105,28 Å^3.											
ω A'	719	699	994	1072	1095	549	488	768	841	815	1052	1139
ω A''						536	479	737	840	808	1056	1098
γ A'	1,01	1,30	0,76	1,32	1,00	0,47	0,40	1,04	1,05	0,92	1,58	1,27
γ A''						0,37	0,92	1,09	0,97	0,94	1,36	1,28
	($B_{11}C^p$)C-B-C à 50 GPa. Volume=90,09 Å^3.											
ω A'	833	841	1074	1336	1250	562	517	885	995	927	1308	1359
ω A''						558	524	853	1003	938	1285	1304
γ A'	0,91	1,02	0,44	1,38	0,90	0,37	0,39	0,89	0,96	0,91	1,20	1,21
γ A''						0,13	0,26	0,96	1,08	1,01	1,18	1,09

TABLE 4.3 – Fréquences actives en Raman (cm^{-1}) et leur coefficients de Grüneisen (sans unité) calculés pour le carbure de bore B_4C dans la maille monoclinique ($B_{11}C^p$)C-B-C à pression ambiante et à 50 GPa pour les modes actifs en Raman.

Les modes propres $Ico23$ et $Ico24$ ont les pentes les plus importantes (γ=1,32 et γ=1,58 et 1,36). Ces modes correspondent aux vibrations inter-icosaèdres en phase et en antiphase. Or la liaison chimique qui se comprime le plus est précisément la liaison inter-icosaèdres b_2. On en déduit que les modes propres dont la pente est la plus importante (Tab. 4.3) sont ceux impliquant la vibration des liaisons chimiques qui se compriment le plus avec la pression (Fig. 4.7). Cela est cohérent avec le modèle de ressort.

La libration de l'icosaèdre ($Ico5$) possède la pente la plus faible ($\gamma = 0,47$ et $\gamma = 0,37$). Cela s'explique par son mode de vibration qui n'implique pas de vibration dans l'axe des liaisons chimiques mais uniquement une rotation de l'icosaèdre. Sa fréquence de vibration est donc moins impactée par la pression.

3. Cela est vrai tant qu'il n'y a pas de modification topologique de la structure, donc vrai pour le carbure de bore sous pression isostatique

Les modes propres dont la pente a une valeur intermédiaire (Tab. 4.3) sont ceux impliquant la vibration des liaisons chimiques qui se compriment le moins avec la pression (Fig. 4.7). Le mode propre $Ch5$ par exemple a une pente γ=1,00. Il correspond à la vibration antisymétrique de la chaîne. La liaison qui se comprime le moins est bien la liaison de chaîne. De la même manière, le mode propre $Ico21$ possède une pente plus faible (γ=0,76), son mode propre implique une respiration de l'hexagone équatorial ainsi qu'un étirement de la chaîne.

Plus le cristal est comprimé, plus il est difficile de le comprimer. Pour cette raison, tous les coefficients γ diminuent avec la pression.

Les modes E_g, non dégénérés dans les calculs en maille monoclinique, sont dégénérés dans l'expérience qui est une moyenne rhomboédrique. On calcule donc deux modes propres de symétrie A' et A''. La réalité expérimentale est une moyenne de ces deux fréquences et a pour symétrie E_g. Comme cette levée de dégénérescence est faible dans les calculs (voir annexe B.5), les fréquences et les pentes des modes E_g après la levée de dégénérescence restent relativement semblables [4]. Pour le mode $Ch3$ par exemple, les deux modes non dégénérés ont pour coefficient de Grüneisen γ=1,27 et γ=1,28 à 0 GPa. On s'attend à une valeur moyenne dans l'expérience.

L'évolution du spectre expérimental avec la pression est présenté Fig. 4.8. Elle est divisée en cinq grandes parties :

- La partie des hautes fréquences dans laquelle un pic disparaît sous pression alors qu'un autre apparaît (discuté section 4.4.2).
- La partie des hautes fréquences dans laquelle un pic apparaît et devient très intense (discuté section 4.4.3).
- La partie des moyennes fréquences, dont les massifs mal définis aux basses pressions sont mieux définis sous pression (discuté section 4.4.4).
- La partie des basses fréquences dans laquelle évoluent les deux modes harmoniques caractéristiques du carbure de bore (discuté section 4.4.5).
- La partie des très basses fréquences, dans laquelle deux pics très larges apparaissent dans l'expérience, mais dans laquelle aucune fréquence de vibration n'est trouvée active en Raman par le calcul (discuté section 4.4.6).

Dans les paragraphes suivants, j'étudie chacune de ces parties du spectre.

Toutes les fréquences et intensités Raman du carbure de bore B_4C ont été calculées pour la maille monoclinique $(B_{11}C^p)$C-B-C. Pour les modes dégénérés, il est toutefois possible de calculer la fréquence moyenne en re-symétrisant la matrice dynamique [270].

Dans les courbes présentées, seuls les modes monocliniques de symétrie A' et A'' qui se projettent sur des modes actifs en diffusion Raman dans la symétrie rhomboédrique (A_{1g} et E_g) sont montrés. Les modes qui se projettent sur des modes infrarouges (A_{2u} et E_u) et sur des modes silencieux (A_{1u} et A_{2g}) ne sont pas présentés car leur intensité est quasiment nulle.

4. les plus gros écarts sont dus à des anti-croisements dans les calculs, comme il sera montré dans les paragraphes suivants.

Résumé des anti-croisements dans le calcul

Certaines courbes $\omega(p)$ présentées dans cette section possèdent des discontinuités qui ne sont pas vues dans l'expérience. Ces discontinuités sont dues à des anti-croisements (théorie de l'anti-croisement en annexe A.14) qui ont lieu dans le calcul en symétrie monoclinique. Cependant, la plupart d'entre eux n'ont pas lieu dans les calculs en symétrie rhomboédrique (pour la maille (B_{12})C-C-C). Dans l'expérience, chaque maille élémentaire du carbure de bore est de symétrie monoclinique, mais le matériau est macroscopiquement rhomboédrique par effet de moyenne.

Pour savoir quel anti-croisement peut être observé expérimentalement, il faut regarder le tableau Tab. 4.4.

	Th. Monoclinique				Th. Rhomboédrique		Expérience		
Fig.	Sym.	F. inter.	Press.	Fréq. 0 GPa	Sym.	F. inter.	FWHM	Obs. Mangh.	Press.
4.10	A'	AC : 9	8-20	1072-1095	A_{1g}+A_{1g}	AC : 9	40	anomalie	∼15
4.10	A'	AC : 10	8-20	1056-1095	E_g+A_{1g}	C : 0	40	anomalie	∼15
4.11	A'	AC : 20	5-20	994-968	A_{1g}+A_{2u}	C : 0	35	changement de pente	∼30
4.15	A'	AC : 4	0-15	549-536	E_g+E_u	C : 0	6	anomalie	∼18
4.15	A''	AC : 4	22-40	536-512	E_g+E_u	C : 0	6	anomalie	∼33

TABLE 4.4 – Propriétés des anti-croisements dans les calculs selon que la symétrie est monoclinique (($B_{11}C^p$)C-B-C) ou rhomboédrique ((B_{12}C-B-C) et dans l'expérience. La symétrie des modes est donnée (Sym.) ainsi que l'écartement minimal entre les courbes (en cm^{-1}). L'écartement est noté F. int. comme force d'interaction. Un écartement de 0 signifie que les courbes se croisent (C) et non nul qu'elles anti-croisent (AC). La pression à laquelle à lieu le phénomène est aussi indiquée (GPa). Les fréquences sont données à 0 GPa afin d'identifier les modes. Les largeurs à mi-hauteur (FWHM en cm^{-1}) indiquées sont celles qui ont lieu au niveau de l'anti-croisement.

Pour définir ce qui est observé, je me suis basé sur quelques hypothèses :

— Si la largeur des pics (FWMH) est supérieure à la force d'interaction de l'anti-croisement calculé, alors il peut y avoir un croisement dans l'expérience par des effets anharmoniques comme le couplage phonons-phonons.
— Si l'anti-croisement a lieu dans la symétrie monoclinique mais n'a pas lieu dans la symétrie rhombohedrique, alors l'effet de moyenne peut permettre au matériau de faire un croisement.
— Si la largeur des pics est inférieure à la force d'interaction et que l'anti-croisement a lieu dans les deux types de calculs (rhomboédrique et monoclinique), alors l'anti-croisement est visible dans l'expérience.
— Si l'intensité des modes n'est pas assez forte, alors il n'est pas possible de voir l'anti-croisement.
— Si le croisement est permis dans l'expérience, on peut éventuellement observer une légère anomalie dans la continuité des pentes.
— Dans l'expérience, plus la pression est appliquée vite (changement non adiabatique), plus le système croise et moins on peut voir l'anti-croisement. Dans l'expérience étudiée, la pression est appliquée extrêmement lentement.
— Ce qui est mesurable dans l'expérience est le mode qui porte l'intensité.

Dans Tab. 4.4, les élargissements sont tout le temps supérieurs aux forces d'interaction des anti-croisements. On en déduit qu'une séparation distincte des pics ne sera jamais visible expérimentalement. On en déduit aussi que dans l'expérience, les anti-croisements théoriques ne sont pas observables.

Les deux anti-croisements qui pourraient être observés dans l'expérience sont celui qui a lieu dans la symétrie rhomboédrique (ligne 1), car il se produit même avec l'effet de moyenne, et celui dont la force d'interaction est la plus grande et vaut 20 cm^{-1} (ligne 3). Tous les autres n'ont lieu que dans la symétrie monoclinique et ont une force d'interaction trop faible.

Ces anti-croisements sont présentés dans les paragraphes suivants.

4.4.2 Modes de hautes fréquences : Disparition et apparition de pics

Dans ce paragraphe, j'étudie la partie la plus haute du spectre montré Fig. 4.8. Elle est détaillée Fig. 4.9A.

Observations expérimentales

Parmi les effets les plus surprenants du Raman sous pression est l'apparition et la disparition de pics dans les hautes fréquences du spectre. Dans la partie des hautes fréquences, on voit nettement :

- Point 1 : disparaître un pic aux alentours de 25 GPa. Sa fréquence vaut 1000 cm^{-1} à pression ambiante.
- Point 2 : apparaître un pic aux alentours de 10 GPa, sa fréquence est alors 1154 cm^{-1}.
- Point 3 : une fréquence se dégager du spectre et devenir très peu élargie.
- Point 4 : une anomalie se traduisant par une rupture de la pente $\frac{\partial\omega(P)}{\partial P}$ aux alentours de 15 GPa sur ce dernier pic.

Ces effets sont représentés Fig. 4.9A.

Le massif des hautes fréquences est très élargi (FWHM$\sim$ 60 cm^{-1}) à pression ambiante ce qui rend difficile la différenciation des pics (voir Fig. 2.15(a)). Cependant, sous pression, un pic se dégage et devient particulièrement harmonique (FWHM$\sim$14 cm^{-1} à 50 GPa Fig. 4.14). Ce pic domine largement le spectre durant toute la montée en pression.

Remarque :

Le pic qui apparaît à 10 GPa est très élargi. Lorsque la pression augmente au-delà de 25 GPa, il est caché par le pic de l'enclume en diamant et n'est pas identifiable expérimentalement. Le pic de la cellule en diamant apparaît en effet à 1334 cm^{-1} et varie peu avec la pression car le diamant est très incompressible. Ce pic très intense empêche de bien voir les pics élargis dans les hautes fréquences du carbure de bore (cadre gris Fig. 4.9A) Les spectres expérimentaux fournis par Réf. [108] et Réf. [107] sont aussi tronqués autour de cette zone. Seul le mode plus harmonique a pu être expérimentalement distingué au-delà de 1250 cm^{-1} et est donc représenté Fig. 4.9.

Modes calculés aux hautes fréquences

Les modes calculés permettent d'expliquer l'expérience Fig. 4.9A. Dans les calculs, la visualisation des vecteurs propres permet de dire que le massif des hautes fréquences est composé de nombreux pics :

- Le mode E_g de rotation de chaîne *cr* ($Ch3$). Il est représenté en haut de la figure Fig. 4.9B. Son intensité est plus faible que celle des autres modes et diminue avec la pression. On s'attend à ce que ce mode soit caché dans le gros massif aux basses pressions réalisant éventuellement un épaulement vers 1139 cm^{-1} à pression ambiante puis qu'il ne soit plus visible avec la pression. Je ne l'étudie donc pas en détail dans ce paragraphe.
- Le mode A_{1g} d'étirement symétrique de la chaîne *cs* ($Ch5$). Il est représenté en bas de la figure Fig. 4.9B. Son intensité est extrêmement intense et domine le spectre durant la montée en pression. Il est très élargi aux basses pressions puis devient plus harmonique.
- Le mode A_{1g} d'étirement symétrique des liaisons inter-icosaèdres b_2 *sis* ($Ico24$). Il est représenté entre *cr* et *cs* de la figure Fig. 4.9B. Son intensité est faible aux basses pressions puis de plus en plus intense au fur et à mesure de la montée en pression. Ce mode est toujours très élargi.
- Le mode E_g d'étirement antisymétrique des liaisons inter-icosaèdres b_2 *asis* ($Ico23$). Il est représenté sur la figure Fig. 4.9C (on peut voir que ce mode n'est pas totalement dégénéré dans les calculs). Son intensité est très élevée aux basses fréquences puis diminue vers les 25 GPa. Il est très élargi par les effets anharmoniques et sa fréquence n'est pas très bien calculée. Elle est en effet observée à 1000 cm^{-1} et calculée à 1052-1056 cm^{-1} (la double valeur est due à la levée de dégénérescence dans le calcul en symétrie monoclinique).

Point 1 : Disparition du pic des hautes fréquences *asis*

L'évolution de la fréquence et de l'intensité calculées pour le mode *asis* (E_g) est présentée Fig. 4.9C et comparée à l'expérience. On voit que l'intensité calculée est d'abord très élevée à pression ambiante puis diminue progressivement avec la pression avec une nette diminution vers les 25 GPa. On voit aussi que seul un des deux modes calculés porte l'intensité (sur les deux vecteurs propres du mode E_g).

La comparaison avec l'expérience montre que la pente calculée est légèrement supérieure à celle mesurée (voir coefficients de Grüneisen Tab. 4.3). Les fréquences sont aussi assez mal calculées et un décalage d'une cinquantaine de cm^{-1} est nécessaire afin de bien représenter la valeur expérimentale. En effet, la valeur expérimentale est de 1000 cm^{-1} et la valeur calculée est 1052 cm^{-1} (à pression ambiante). De tout le spectre, c'est le seul mode qui possède un décalage aussi important. Cela est probablement dû aux effets anharmoniques, non pris en compte dans les calculs. Ils sont en effet très importants pour ce pic car il est très élargi et peuvent induire un décalage.

Comme le mode *asis* est toujours très élargi durant toute la montée en pression, avec sa baisse d'intensité, il n'est plus visible expérimentalement à partir de 25 GPa. Malgré le décalage en fréquence, le point 1 des observations expérimentales est donc bien justifié

par le calcul des intensités, dans le cas d'un croisement de *cs* et *asis* vers 14 GPa (voir Tab. 4.4 ligne 2).

Point 2 : Apparition du pic dans les hautes fréquences du spectre.

Le pic qui apparaît aux hautes fréquences est le mode A_{1g} d'étirement symétrique des liaisons inter-icosaèdres b_2 *sis* ($Ico24$). Dans les calculs, son intensité est faible aux basses pressions et forte aux hautes pressions (voir Fig.4.9B). Il n'est donc pas visible aux basses pressions, puis visible aux hautes pressions (>10 GPa) car son intensité devient forte dans le cas d'un croisement de *sis* et *cs* vers 11 GPa.

De plus, comme sa fréquence s'éloigne de celle du mode *cs*, elle devient plus facilement différenciable. Lorsque la pression augmente, sa pente est très grande dans le calcul tout comme dans l'expérience. Les données expérimentales ne sont pas disponibles pour ce pic au-delà de 1250 cm^{-1}, mais grâce aux calculs il est possible de dire qu'il continuera à être très intense.

Avec un excellent accord pour les fréquences, les intensités et les pentes, le point 2 des observations expérimentales est donc bien justifié par le calcul.

Point 3 : Mode qui devient très intense

Le mode qui devient très fin sous pression est le mode d'étirement de la chaîne *cs*. Son intensité dans les calculs est toujours forte. Cependant, dans l'expérience, son l'élargissement est très important aux basses pressions (40 cm^{-1} à 0 GPa), et beaucoup plus faible aux hautes pressions (14 cm^{-1} à 50 GPa). Sa fréquence et sa variation avec la pression sont particulièrement bien calculées (Fig. 4.9B) et sont en très bon accord (moins de 2% de différence) avec celles observées dans l'expérience.

Le point 3 des observations expérimentales est donc bien justifié par le calcul.

Point 4 : Ruptures de pente et anti-croisements calculés

Dans les calculs, le mode propre *cs* réalise un anti-croisement (voir annexe A.12) avec le mode propre *sis* et un deuxième anti-croisement avec le mode propre *asis*. Il est représenté Fig. 4.10A. Ces trois modes sont de symétrie A' dans les calculs monocliniques et ne peuvent donc pas se croiser. Ce double anti-croisement a lieu entre environ 8 et 18 GPa. Dans cette zone, les vecteurs propres sont une combinaison linéaire l'un de l'autre (Equ. A.78) et il est donc difficile de les différencier.

Dans les calculs en symétrie rhomboédrique (Fig. 4.10A), la symétrie du mode *asis* est E_g alors que celle des modes *sis* et *cs* qui est A_{1g}. Il n'y a donc qu'un seul anti-croisement entre les deux modes de même symétrie.

Dans le calcul monoclinique comme dans le calcul rhomboédrique, il y a présence de l'anti-croisement *sis*/*cs* entre 10 et 18 GPa. On se demande si cet anti-croisement pourrait être observé :

— L'intensité n'est portée que par un seul des vecteurs propres (*cs*) et pas par l'autre (*sis*).

— Dans l'expérience, l'élargissement (40 cm^{-1}) est plus important que la force d'interaction calculée (9 cm^{-1}), comme montré Tab. 4.4.
— Ce qui est mesurable est le mode qui porte l'intensité.

Donc ce qui est attendu dans l'expérience est l'observation d'un croisement [5].

Donc ce qui est attendu dans l'expérience est un croisement entre 11 GPa (monoclinique) et 15 GPa (rhomboédrique). Il n'est pas exclu que la rupture de pente observée vers 15 GPa (point 4 des observations expérimentales) soit causée par la présence de cet anti-croisement.

Les courbes Fig. 4.9B et C ont donc été réalisées en faisant l'hypothèse d'un croisement des valeurs propres, c'est à dire en suivant les vecteurs propres.

4.4.3 Apparition d'un mode très intense

Dans ce paragraphe, j'étudie la partie haute du spectre montré Fig. 4.8, pour laquelle il y a apparition d'un mode. Elle est détaillée Fig. 4.11A.

Observations expérimentales

Entre les moyennes et les hautes fréquences, il est possible d'observer l'apparition d'un pic dans une zone où aucun pic n'est présent à pression ambiante. Les observations sont :

— Point 1 : à pression ambiante, pas d'intensité.
— Point 2 : à 10 GPa, apparition d'un pic à 978 cm^{-1}.
— Point 3 : un changement de pente $\frac{\partial\omega(P)}{\partial P}$ à l'intersections des tangentes à 30 GPa (Fig. 4.11B).

Ce mode est représenté Fig. 4.11A. Les trois observations sont bien reproduites par le calcul.

Point 1 : Pas d'intensité à pression ambiante

Le seul mode actif en Raman dans cette région est le mode de respiration de l'hexagone équatorial $Ico21$. Son intensité calculée est quasiment nulle à pression ambiante (Fig. 4.11A).

Point 2 : Apparition du pic à 10 GPa

Son intensité augmente progressivement avec la pression (Fig. 4.11A). Elle ne devient détectable que vers les 10 GPa dans le calcul. Afin de comprendre pourquoi son intensité augmente autant, il faut se baser sur trois propriétés (obtenues par le calcul) du vecteur propre de ce mode :

— La respiration de l'hexagone implique un léger étirement de la chaîne.
— Cet étirement est de plus en plus prononcé au fur et à mesure que la pression augmente.

5. D'après le calcul, dans la zone 8-18 GPa, ces deux modes pourraient être visibles avec une très faible intensité. Cela pourrait conduire à une rupture de pente dans le cas où l'élargissement des pics est inférieur à la force d'interaction.

— Pour tous les composés riches en bore ayant des icosaèdres et des chaînes inter-icosaèdres, l'étirement de la chaîne implique une forte variation de la polarisabilité et donc une forte intensité Raman.

Ces trois propriétés impliquent que l'intensité de ce mode augmente avec la pression.

Point 3 : changement de pente et anti-croisement obtenu dans les calculs

Pour le mode $Ico21$, il y a aussi un anti-croisement dans les calculs en symétrie monoclinique entre environ 5 et 15 GPa (Fig. 4.12A). Il se produit entre le mode $Ico21$ et le mode $Ico16$ pour lesquels la force d'interaction est très importante (20 cm^{-1} Tab. 4.4). Cet anti-croisement a lieu dans les calculs en symétrie monoclinique car ces deux modes sont de symétrie A'. Cependant, il n'a pas lieu si le calcul est réalisé en symétrie rhomboédrique (Fig. 4.12B) car ces deux modes ne se croisent pas et sont de symétries différentes : A_{1g} pour $Ico21$ et A_{2u} pour $Ico16$.

Dans l'expérience l'anti-croisement ne peut pas être visible car l'élargissement de ce pic (FWHM 35 cm^{-1}) est supérieur à la force d'interaction.

La rupture de pente observée dans l'expérience à 30 GPa est bien reproduite par le calcul mais avec un décalage de 12 GPa vers les basses pressions (Fig. 4.11B). Dans le calcul, la pente du mode $Ico21$ varie comme dans l'expérience.

4.4.4 Modes de moyennes fréquences

Dans ce paragraphe, j'étudie la partie des moyennes fréquences du spectre montré Fig. 4.8. Elle est détaillée Fig. 4.13A et B.

Observations expérimentales

Les modes de « moyenne » fréquence sont ceux dont la fréquence est située entre 650 et 850 cm^{-1} à pression ambiante. Ils forment plusieurs massifs assez mal définis. A pression ambiante ils sont particulièrement bien calculés ainsi que leurs intensités comme le montre la figure Fig. 2.15(a). Avec l'augmentation de la pression, ces massifs se séparent. Il est alors plus facile de distinguer quatre pics principaux (1, 2, 3 et 4 Fig. 4.13). Le troisième pic est très élargi et a une intensité très faible comparée à celle des deux premiers.

Nous ne disposons pas des données expérimentales intermédiaires pour cette gamme de fréquence excepté un spectre à 49,7 GPa (Fig. 4.14). Toutefois, Manghnani *et al.* [7] confirment que les fréquences auxquelles ces massifs sont observés augmentent, et que deux pics deviennent particulièrement bien définis et intenses. Ces pics apparaissent à 829 (pic 1) et 876 cm^{-1} (pic 2) à 50 GPa. Ces points sont représentés Fig. 4.13A pour les modes attribués aux symétries E_g et Fig. 4.13B pour les A_{1g}. A 50 GPa, une autre fréquence est particulièrement visible à 995 cm^{-1} (pic 4) malgré sa faible intensité car elle est plus harmonique que les autres,

Ces résultats sont confirmés par les autres expériences de Raman sous pression réalisées par Guo *et al.* [108] et Yan *et al.* [107]. Le pic 3 est visible dans les spectres présentés par ces deux autres auteurs, mais trop élargi et de trop faible intensité pour pouvoir être défini correctement.

Modes calculés dans cette zone

Les modes de moyenne fréquence sont tous des modes de vibration intra-icosaèdre. Le fait que les liaisons de l'icosaèdre aient à peu près toutes la même longueur implique que les vibrations propres à l'icosaèdre soient à peu près toutes dans la même gamme de fréquence.

Il y a cinq modes actifs dans cette région : $2\times A_{1g}+3\times 2E_g$. Ce sont les modes :

— $Ico11$, $Ico13$ et $Ico20$ pour les modes de symétrie E_g (Fig. 4.13A). Seul $Ico11$ et $Ico13$ ont une intensité non négligeable à pression ambiante.

— $Ico9$ et $Ico17$ pour les modes de symétrie A_{1g} (Fig. 4.13B). Seul $Ico9$ a une intensité non négligeable à pression ambiante.

Dans le calcul en symétrie monoclinique, les modes E_g subissent une légère levée de dégénérescence et il y a donc six modes E_g calculés.

Intensités calculées

Théoriquement, on s'attend à voir cinq modes. Cependant seuls trois modes ont une intensité suffisante pour être vue à pression ambiante. Dans l'expérience, un quatrième mode est cependant observé.

— L'intensité du mode A_{1g} $Ico17$ est trop faible et est cachée par celle des autres modes. Il n'est donc pas visible.

— Les intensités les plus fortes sont celles des modes A_{1g} $Ico9$ et E_g $Ico11$ qui sont les deux pics qui dominent le spectre dans cette zone. Ils restent les plus intenses de cette zone durant toute la monté en pression. Ils sont calculés à 833 et 855-883 cm^{-1} ce qui est très proche des valeurs expérimentales (pic 1 :829 et pic 2 :876 cm^{-1} Fig. 4.14).

— L'intensité du mode E_g $Ico20$ est très faible et diminue lorsque la pression augmente, il est donc de moins en moins visible. Il est observé à pression ambiante puis disparaît avec la pression. Il est très anharmonique.

— L'intensité du mode $Ico13$ est constante et toujours faible, mais suffisante pour être observée car ce mode devient plus harmonique avec la pression. Il est calculé à 993 cm^{-1} à 50 GPa, ce qui est aussi très proche de la valeur expérimentale (pic 4 : 995 cm^{-1} Fig. 4.14)

Sur la figure Fig. 4.13 sont représentés tous les modes calculés. L'intensité est supérieure pour les modes se projetant sur un mode E_g (Fig. 4.13A) et un mode A_{1g} (Fig. 4.13B). Les anti-croisements ne sont pas étudiés dans cette gamme de fréquence, car ils sont très nombreux et indiscernables expérimentalement. Pour le spectre expérimental à 49,7 GPa, un ajustement a été réalisé avec les fréquences et intensités calculées à 50 GPa Fig. 4.14. La zone des moyennes fréquences est particulièrement bien représentée. L'excellent accord entre la théorie et l'expérience permet de valider l'attribution des pics 1, 2, 3 et 4 respectivement aux modes de moyennes fréquence $Ico9$, $Ico11$, $Ico20$ et $Ico13$.

En conclusion, les valeurs calculées des fréquences et intensités représentent donc bien la modification du profil des moyennes fréquences sous pression. Elles permettent de comprendre le passage d'un massif composé de quatre pics larges et mal définis entre 650 et

850 cm^{-1} à pression ambiante, à un massif composé de trois pics entre 800 et 1050 cm^{-1} à 50 GPa dont deux sont plus intenses et bien identifiables.

4.4.5 Étude des modes harmoniques de basses fréquences

Dans ce paragraphe, j'étudie la partie composée des deux modes harmoniques dans le spectre montré Fig. 4.8.

Observations expérimentales

Le spectre caractéristique de B_4C possède deux pics aux basses fréquences (voir Fig. 2.15(a)). Dans l'expérience de Manghnani *et al.* [7], l'expérimentateur note que :

1. deux modes sont présents à 481 et 534 cm^{-1} à pression ambiante, puis à 512 et 554 cm^{-1} à 50 GPa.
2. les intensités de ces modes (aire sous la courbe) sont faibles par rapport au massif des hautes fréquences, mais plus élevées que celles du massif des moyennes fréquences.
3. ils sont très harmoniques : leurs élargissements sont les plus faibles de tout le spectre (Γ=12 et 6 cm^{-1} à pression ambiante).
4. l'intensité du mode à 481 cm^{-1} est environ une fois et demie supérieure à celle du mode à 534 cm^{-1}. Ce rapport peut toutefois varier selon l'expérience.
5. quelques anomalies dans les pentes $\frac{\partial\omega(P)}{\partial P}$ ont lieu pour ces deux courbes aux alentours de 15 et 33 GPa. Elles sont peu prononcées mais signalées par l'expérimentateur.

Fréquences et intensités calculées

Les modes actifs en Raman dans cette zone sont le mode de libration de l'icosaèdre *lib* ($Ico5$) et le mode de pseudo-rotation de chaîne *pcr* ($Ico7$). Ils sont calculés à 479-488 cm^{-1} (pcr) et 536-549 cm^{-1} (lib) à pression ambiante et à 517-524 cm^{-1} (pcr) et 558-562 cm^{-1} (lib) à 50 GPa (Fig. 4.15A). Le dédoublement des fréquences est dû à la levée de dégénérescence des modes E_g dans le calcul en symétrie monoclinique. Dans l'expérience, on ne verra que la moyenne rhomboédrique. La différence avec l'expérience est inférieure à 15 cm^{-1} durant toute la montée en pression (moins de 3%), et les pentes sont bien respectées.

Les calculs permettent donc bien de reproduire l'observation 1.

Les intensités sont calculées plus faibles que celles du massif hautes fréquences et plus fortes que les moyennes fréquences (voir Tab. 2.3.2) ce qui permet bien de reproduire l'observation 2.

Aucune information n'est donnée par le calcul concernant les élargissements, cependant, j'ai pu ajuster parfaitement ces deux pics sur le spectre expérimental à 50 GPa (Fig. 4.14) en reprenant l'élargissement observé. L'ajustement est un peu moins bon sur le spectre à 0 GPa car la levée de dégénérescence du mode *lib* est plus prononcée. Le bon ajustement confirme l'observation 3.

Les intensités calculées sont à peu près constantes durant toute la montée en pression. Quelques faibles variations ont lieu pour le mode *lib* dans les zones d'anti-croisement. Pour comparer les intensités de ces modes, j'ai sommé les intensité calculées à 50 GPa (zone sans anti-croisement) pour les fréquences 517-524 cm^{-1} (pcr) et 558-562 cm^{-1} (lib). J'obtiens un rapport $\frac{I_{prc}}{I_{lib}} = \frac{2.86}{1.92} \sim 1.49$ (voir les intensités Fig. 4.14), qui est très proche de la valeur expérimentale. Le calcul permet donc de retrouver l'observation 4.

Description des anti-croisements dans le calcul

Dans le calcul en symétrie monoclinique, des anti-croisements se produisent pour le mode de libration. Ils sont présentés Fig. 4.15B. et leurs propriétés sont résumées Tab. 4.4.

Ils n'ont pas lieu en symétrie rhomboédrique pour le matériau (B_{12})C-C-C comme le montre Fig. 4.15C. En effet, dans cette symétrie, les valeurs propres se croisent car leur modes propres sont de symétries différentes (E_g et E_u)

On se demande s'il est possible que les deux anti-croisements soient visibles expérimentalement malgré la moyenne rhomboédrique.

Comme les modes avec lesquels croisent le mode de libration ont une intensité nulle, on en déduit qu'il n'est pas possible de voir expérimentalement ces anti-croisements. De plus, comme l'élargissement des pics ($\sim$6 cm^{-1}) est supérieur à la force d'interaction (4 cm^{-1}), on en déduit que même si le cristal est en symétrie monoclinique, on observera un croisement des valeurs propres.

L'observation 5 n'est donc pas justifiée par l'anti-croisement.

4.4.6 Modes inexpliqués par des phonons en centre de zone

Observation expérimentale

Aux basses fréquences, on observe deux pics dans le spectre de B_4C. Ils apparaissent à 324 et 265 cm^{-1}. Contrairement aux modes de vibration des phonons vus précédemment, leur fréquence n'augmente pas avec la pression. Les deux pics suivent le même profil : leur fréquence diminue d'abord jusqu'à 35 GPa, puis augmente jusqu'à 50 GPa et stagne jusqu'à 70 GPa comme montré Fig. 4.18 (carrés noirs). La variation de position du pic à 265 cm^{-1} est plus prononcée et son intensité augmente énormément avec la pression (non montré). L'intensité de ces pics semble dépendre de la fréquence utilisée comme source d'émission (laser dans l'expérience). En effet les deux types d'expériences de Guo *et al.* [108] faites à 514 et 634 nm montrent une variation de l'intensité de ces pics (voir Fig. 2.11).

Une fréquence de phonon qui décroît est généralement la signature d'une transition de phase. Cependant, dans les calculs sur la maille de $(B_{11}C^p)$C-B-C, aucune fréquence n'apparaît active en Raman dans cette zone. Les plus basses fréquences sont en effet calculées à 368 et 407 cm^{-1} mais se projettent sur la flexion de chaîne (E_u) qui est active en infrarouge et sont de loin supérieures aux fréquences observées en bas du spectre Raman. Différentes hypothèses permettant de justifier ces pics sont ici examinées.

Hypothèse 1 : Densité d'état de phonons acoustiques

L'hypothèse que ce qui est vu est une densité d'état de phonons acoustiques a déjà été formulée par Lazzari *et al.* [4]. En effet, la forme des pics observée est en ω^4 ce qui est le profil attendu d'une dispersion de phonons acoustiques [279]. Comme il est parfois possible de voir la densité d'état de phonons en Raman, il est possible qu'elle soit responsable de ces deux pics.

Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai étudié l'évolution de la densité d'état de phonons sous pression du carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C et relevé les sommets des massifs visibles. Le massif basses fréquences de la densité d'état de phonons est assez mal défini. Pour suivre son évolution, je me suis basé sur quelques singularités de Van Hove présentées Fig. 4.16. La faible valeur de ces fréquences en comparaison aux autres modes de vibration de B_4C permet d'affirmer que la densité d'état dans cette gamme de fréquence est due aux phonons acoustiques.

Les deux pics de basse fréquence sont exactement dans la zone de forte densité d'état de phonons acoustiques de $(B_{11}C^p)$C-B-C. De plus, la fréquence moyenne de cette densité d'état diminue avec la pression. Il est donc possible que les pics observés expérimentalement soient dus à cette densité d'état de phonons acoustiques, activée par la levée des règles de sélection Raman à cause du désordre.

La pente des deux singularités de Van Hove à 342 et 333 cm^{-1} est la même que celle du pic observé à 324 cm^{-1}. La pente des deux singularités de Van Hove à 305 et 289 cm^{-1} est la même que celle du pic observé à 265 cm^{-1}. L'anomalie de la baisse drastique en fréquence semble être reproduite par les calculs. Cependant, l'anomalie de la remontée en fréquence n'est pas expliquée.

Hypothèse 2 : Raman résonnant

L'intensité relative des pics en diffusion Raman n'est pas censée varier avec la longueur d'onde du laser utilisé. Or ces deux pics varient plus que le reste du spectre lorsqu'on modifie la puissance du laser. On peut donc penser à l'hypothèse que ce qui est observé est une excitation électronique résonnante. Celle-ci est possible grâce aux nombreuses lacunes dans le matériau. Elles peuvent former une bande d'impureté dans la bande interdite (voir Fig. 3.25). Cette bande d'impureté est très dispersive.

Pour rappel, les longueurs d'onde utilisées faisant fortement apparaître ces deux pics sont 633 nm (1,96 eV) et 1070 nm (1,16 eV). Sous pression, on devrait voir un changement de structure dans le Raman résonnant lorsque les lacunes forment des liaisons. Celui-ci ne devrait pas avoir lieu lors de la descente en pression. Cela invalide l'hypothèse 2.

Hypothèse 3 : présence de matériaux avec arrangements C□C

D'autre part, le changement de pente de ces courbes pourrait être justifié par une transition dans les lacunes de chaînes. En effet, de gros pics de densité d'état sont aussi obtenus avec les mailles $(B_{11}C^p)$C□C et (B_{12})C□C (Fig. 4.17). Ces lacunes dans les chaînes sont particulièrement présentes dans le carbure de bore [130] et calculées comme étant les plus stables. De plus ces mailles réalisent une transition de phase respectivement

vers ($B_{11}C^p$)C-C et (B_{12})C-C lorsque la pression augmente. Les pressions de transition ont été calculées au chapitre précédent et valent respectivement 18 et 40 GPa (DFT-LDA). Lorsque ces mailles sont diluées en tant que défaut (super-maille) les pressions de transitions valent respectivement 28 GPa et 49 GPa en DFT-LDA, ce qui est dans la zone de changement de pente. Les pics de densité d'état diminuent bien avec la pression (non montré) mais sont un peu trop bas en fréquence (Fig. 4.17(a) et Fig. 4.17(b)). Cependant, d'après Manghnani *et al.*, le profil de la courbe (descente puis remontée des fréquences) est aussi observable lors de la descente en pression. Or une fois les liaisons C-C formées, elles sont calculées stables même à pression ambiante. On ne devrait donc pas voir le même profil de courbe lors de la descente en pression si ces courbes étaient dues à des lacunes dans les chaînes. Cela invalide l'hypothèse 3 que la remontée en fréquence est due à une transition de phase des lacunes qui forment des liaisons.

Hypothèse 4 : un plan B_4 remplace certaines chaînes ?

L'idée de Shirai *et al.* [243] a été de simuler un carbure de bore à 13% en atomes de carbone en incorporant dans la matrice de ($B_{11}C^p$)C-B-C des plans B_4 à la place de certaines chaînes C-B-C. Il fait ainsi apparaître une vibration active en Raman aux alentours de 110 cm^{-1} qui correspond à la rotation du plan sur lui-même. Ce type de plan pourrait aussi être à l'origine des pics inexpliqués dans le carbure de bore à 20% de carbone B_4C. Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai calculé les fréquences de vibrations de la maille simple (B_{12})B_4 sous pression. [6]

Il n'y a qu'un seul mode de vibration dans cette zone de fréquence. La fréquence de vibration de ce mode est la plus basse de toutes celles du matériau. Elle est montrée Fig. 4.18 (losanges bleus). Pour la maille simple, la fréquence de vibration de la rotation du plan B_4 est calculée à 299 cm^{-1} à pression ambiante. Cette fréquence diminue bien avec la pression, mais ne subit pas de remontée de pente. Sa pente est trop forte et est symbole d'une instabilité. Elle ne pourrait justifier qu'un seul des deux pics et son intensité calculée est très faible. On en déduit que les plans B_4 ne peuvent pas justifier les deux massifs obtenus pour le carbure de bore à 20%. Ceci coïncide avec le fait qu'ils n'aient pas été observés dans B_4C. Le fait de ne trouver qu'un seul mode de basse fréquence invalide l'hypothèse 4.

Hypothèse 5 : des icosaèdres ($B_{10}C_2$) remplacent des icosaèdres ($B_{11}C^p$) ?

Les icosaèdres du type $(B_{10}C_2^p)_{cot}$ dans lesquels les deux atomes de carbone sont situés sur deux sites polaires côte à côte présentent une vibration de la liaison C-C intra-icosaèdre de très faible fréquence (voir Fig. 4.2). Pour des icosaèdres ($B_{11}C^p$), elle est attendue dans le domaine des moyennes fréquences, c'est à dire dans les massifs entre 600-800 cm^{-1}. Pour le matériau $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C, elle a été calculée à 281 cm^{-1} et est extrêmement intense. Lorsque ce type d'icosaèdres est « dilué » dans une super-maille (B_{12})C-B-C+$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-B-C, cette fréquence de vibration a été calculée à 322 cm^{-1}. Ces valeurs sont très proches

6. L'énergie de formation de cette maille est positive, comme toutes celles des mailles avec des plans inter-icosaèdres de quatre atomes que j'ai testées. Toutefois, toutes les fréquences calculées des phonons sont positives à pression ambiante. Les constantes élastiques n'ont pas été calculées avec ce type de plan.

de celles obtenues expérimentalement (265 et 324 cm^{-1}) et peuvent donc être à l'origine des pics dans le carbure de bore.

Afin de vérifier cette hypothèse, j'ai calculé les fréquences de vibration de la maille simple $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C sous pression. La fréquence de vibration de ce mode est montrée Fig. 4.18 (ronds rouges). On voit que la fréquence ne fait qu'augmenter avec la pression et ne peut donc pas être responsable des modes de basse fréquence.

Ceci coïncide avec le fait que seule la configuration antipodale $(B_{10}C_2^p)_{op}$ ait été observée expérimentalement. Or pour ce type d'icosaèdres, les calculs ne donnent pas de fréquence inférieure à 360 cm^{-1}. Cela invalide l'hypothèse 5.

Conclusion sur les pics aux très basses fréquences.

Les deux pics observables aux très basses fréquences ne sont pas justifiables par de simples vibrations atomiques ni du carbure de bore ni de défauts dans celui-ci comme l'icosaèdre $(B_{10}C_2^p)_{cot}$ ou les plans B_4.

La densité d'état de phonons acoustiques est située au même endroit que ces pics et diminue aussi avec la pression. La légère remontée des fréquences avec la pression n'est pas expliquée.

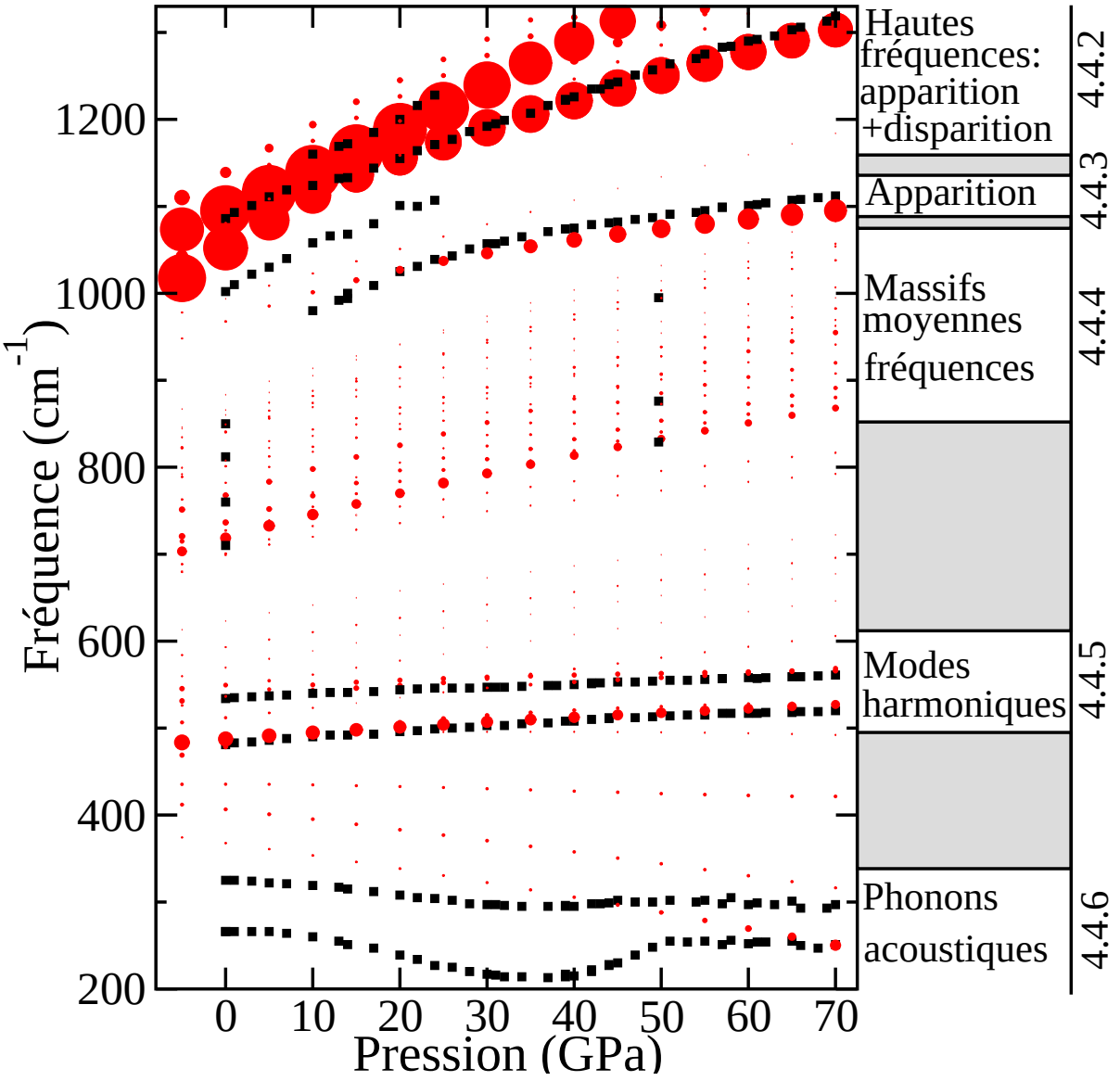


FIGURE 4.8 – Évolution en fonction de la pression des fréquences expérimentales (carrés noirs) et théoriques (ronds rouges) du carbure de bore B_4C. Le rayon des disques est proportionnel à l'intensité Raman calculée et à la taille de la figure. Tous les modes de vibration sont représentés et les intensité Raman peuvent être comparées entre elles. La valeur absolue de l'intensité Raman a été multipliée par un facteur de 7×10^9 afin de rendre le rayon des disques visibles sur la figure. Ce facteur est le même pour toutes les figures représentant les intensités de la maille $(B_{11}C^p)$C-B-C (Fig. 4.9, Fig. 4.10.A, Fig. 4.11, Fig. 4.12.A et Fig. 4.15A et B) excepté Fig. 4.13 pour laquelle il vaut 14×10^9. Pour les figures représentant (B_{12})C-C-C (Fig. 4.10B, Fig. 4.12B et Fig. 4.15C), il vaut 10^9. Toutefois, seules les figures ayant les mêmes dimensions ont exactement le même rayon de disque. Sur la droite de la figure sont reportés les numéros des sections dans lesquels les différentes parties du spectre sont étudiées.

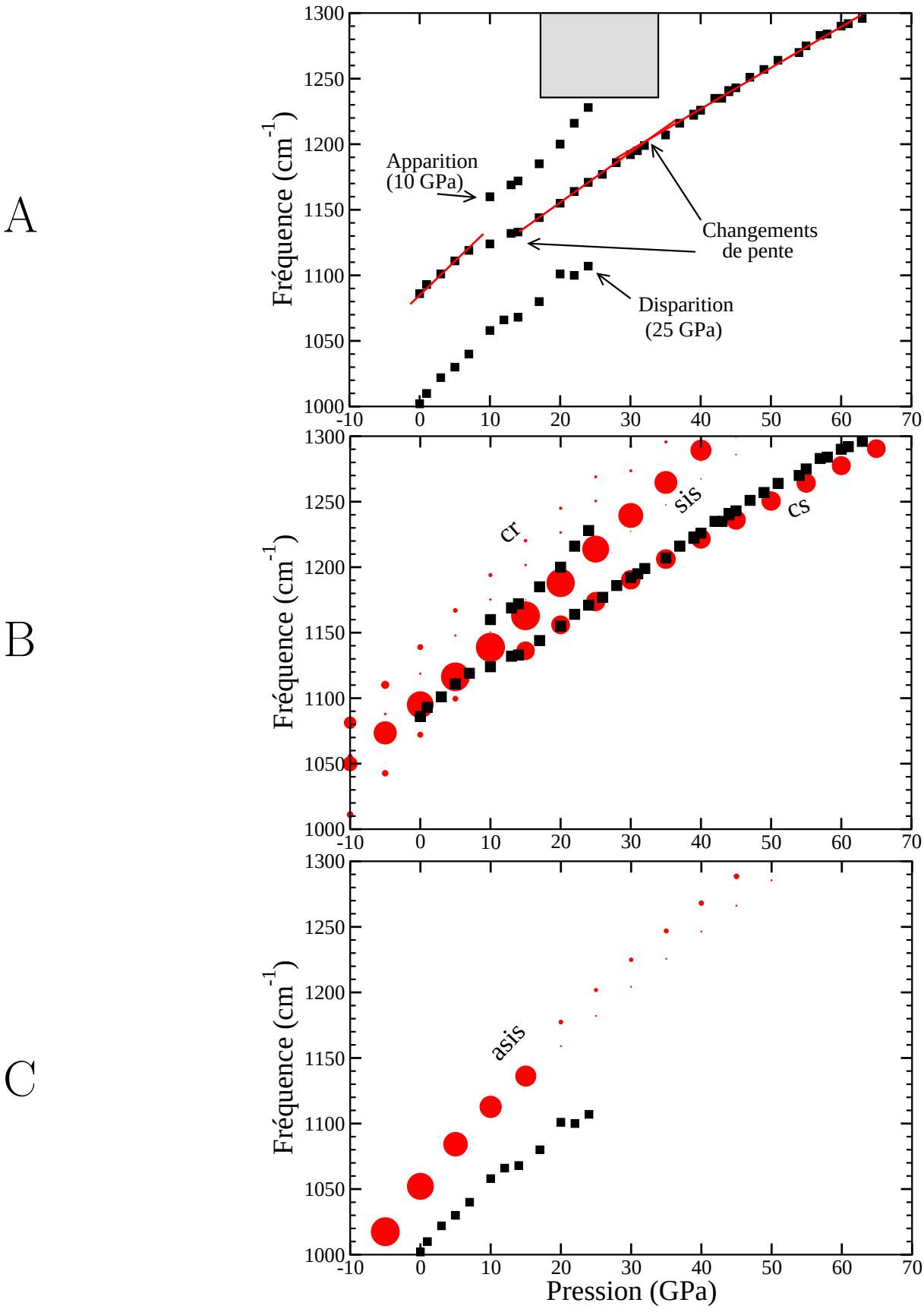


FIGURE 4.9 – Modes de hautes fréquences de B_4C en fonction de la pression. Les carrés noirs sont l'expérience de Manghnani *et al.* [7]. Le rayon des disques rouges est proportionnel à l'intensité Raman calculée en DFPT-LDA. Panel A : données expérimentales montrant les changements de pente. Le cadre grisé représente la fin des données. Panel B et C : comparaison entre la théorie et l'expérience. Tous les modes calculés sont

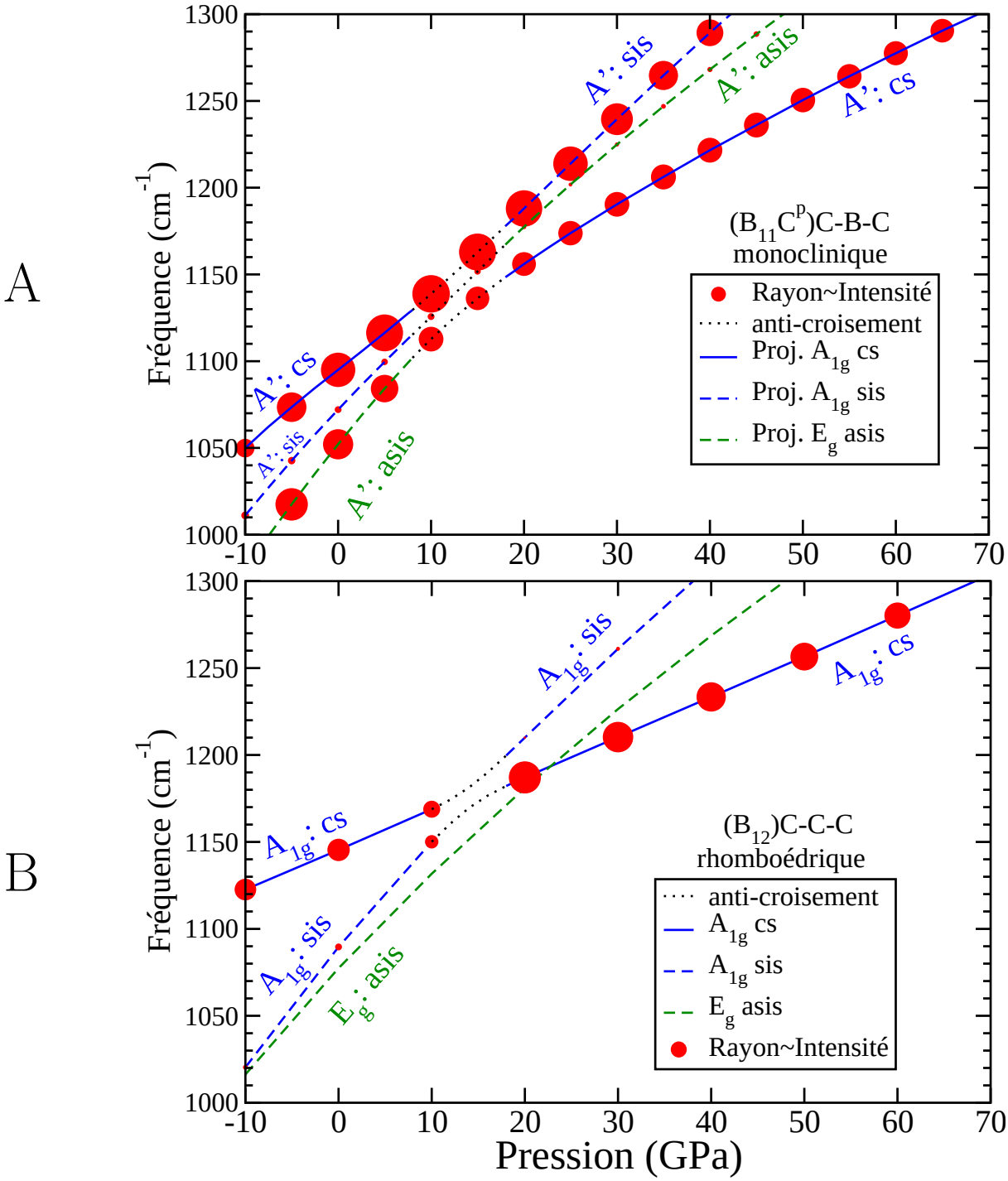


FIGURE 4.10 – Modes de hautes fréquences et intensités Raman calculées par DFPT-LDA en fonction de la pression pour les modes *asis*, *sis* et *cs*. Le rayon des disques rouges est proportionnel à l'intensité Raman calculée. La zone d'anti-croisement trouvée dans le calcul est marquées en pointillés. Les couleurs permettent de suivre le vecteur propre. Tirets verts : les modes se projetant sur le mode E_g d'étirement antisymétrique inter-icosaèdres (*asis*). Tirets bleus : les modes se projetant sur le mode A_{1g} d'étirement symétrique inter-icosaèdres (*sis*). Traits bleus : les modes se projetant sur le mode A_{1g} d'étirement symétrique de la chaîne (*cs*). Panel A : $(B_{11}C^p)$C-B-C monoclinique. Panel B : (B_{12})C-C-C rhomboédrique.

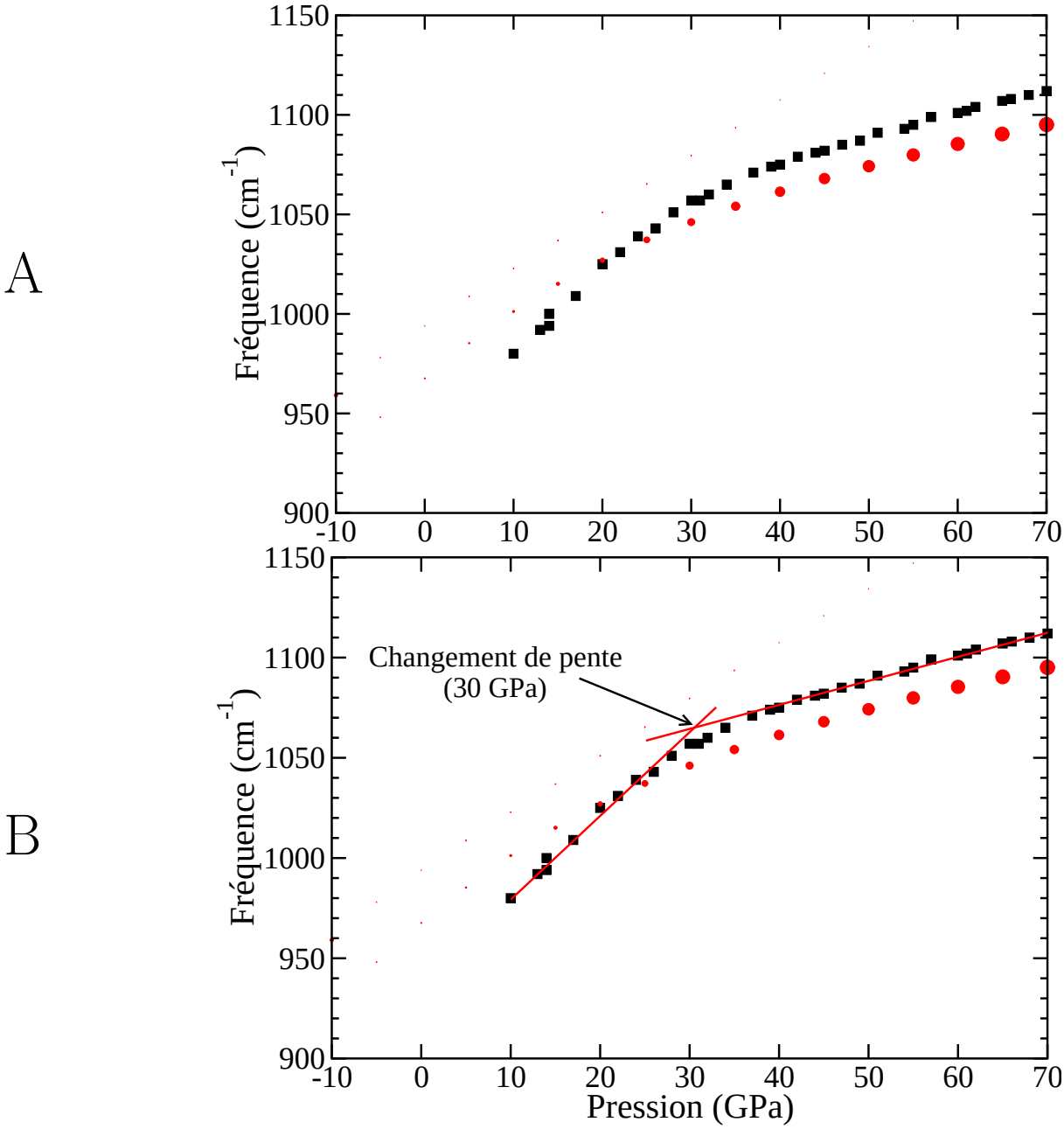


FIGURE 4.11 – Apparition de mode. Pannel A : Intensité Raman de $(B_{11}C^p)$C-B-C en fonction de la pression pour le mode de respiration de l'hexagone équatorial $Ico21$. Comparaison de la théorie avec l'expérience. Les carrés noirs sont l'expérience de Manghnani *et al.* [7]. La taille des points rouges est proportionnelle à l'intensité Raman calculée.

A

B

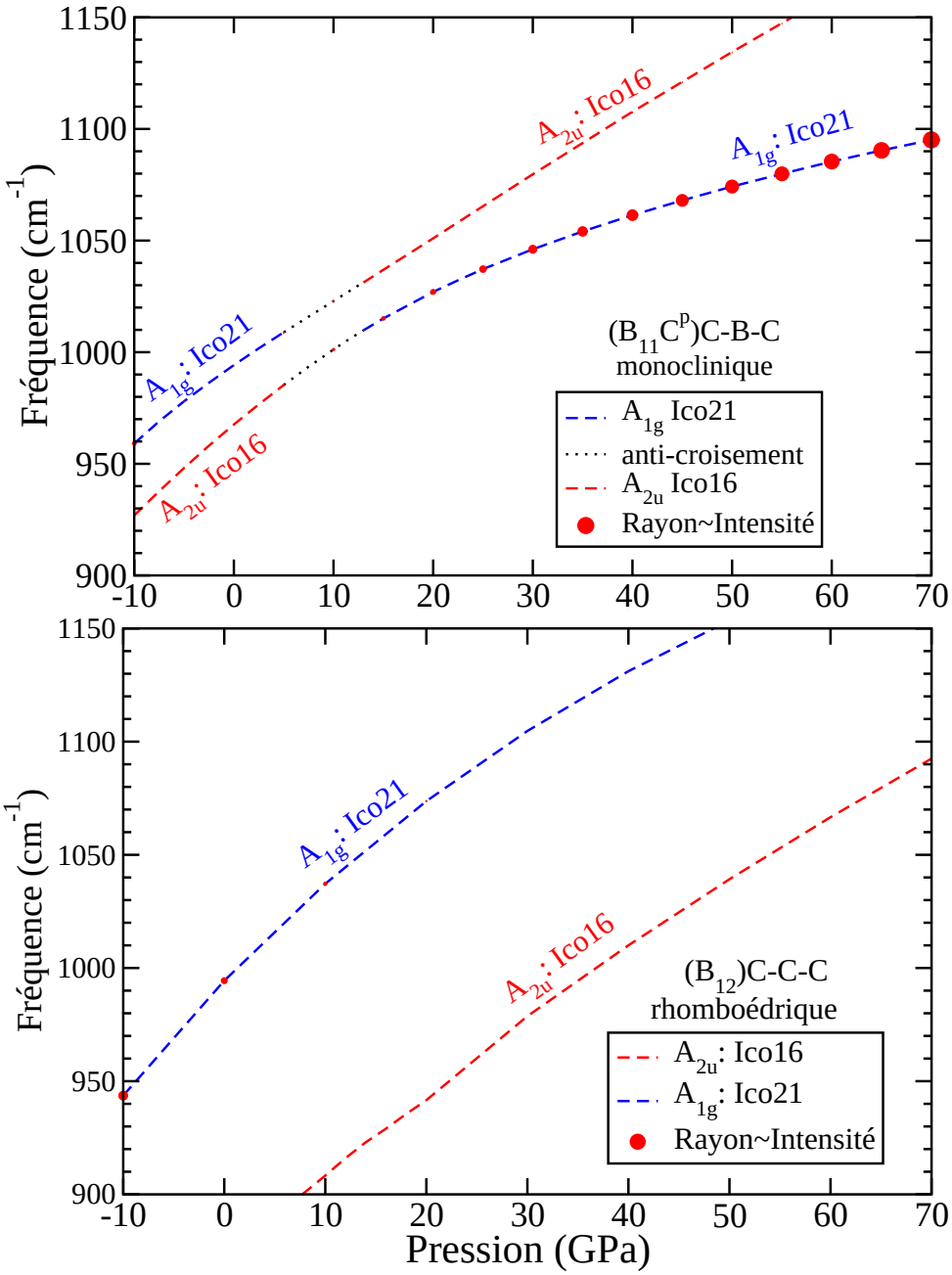


FIGURE 4.12 – Apparition de mode. de $(B_{11}C^{p})$C-B-C en fonction de la pression pour le mode de respiration de l'hexagone équatorial $Ico21$. Panel A : anti-croisement (en pointillé) des modes $Ico21$ et $Ico16$ en symétrie monoclinique. Panel B : comportement sous pression des modes $Ico21$ et $Ico16$ en symétrie rhomboédrique.

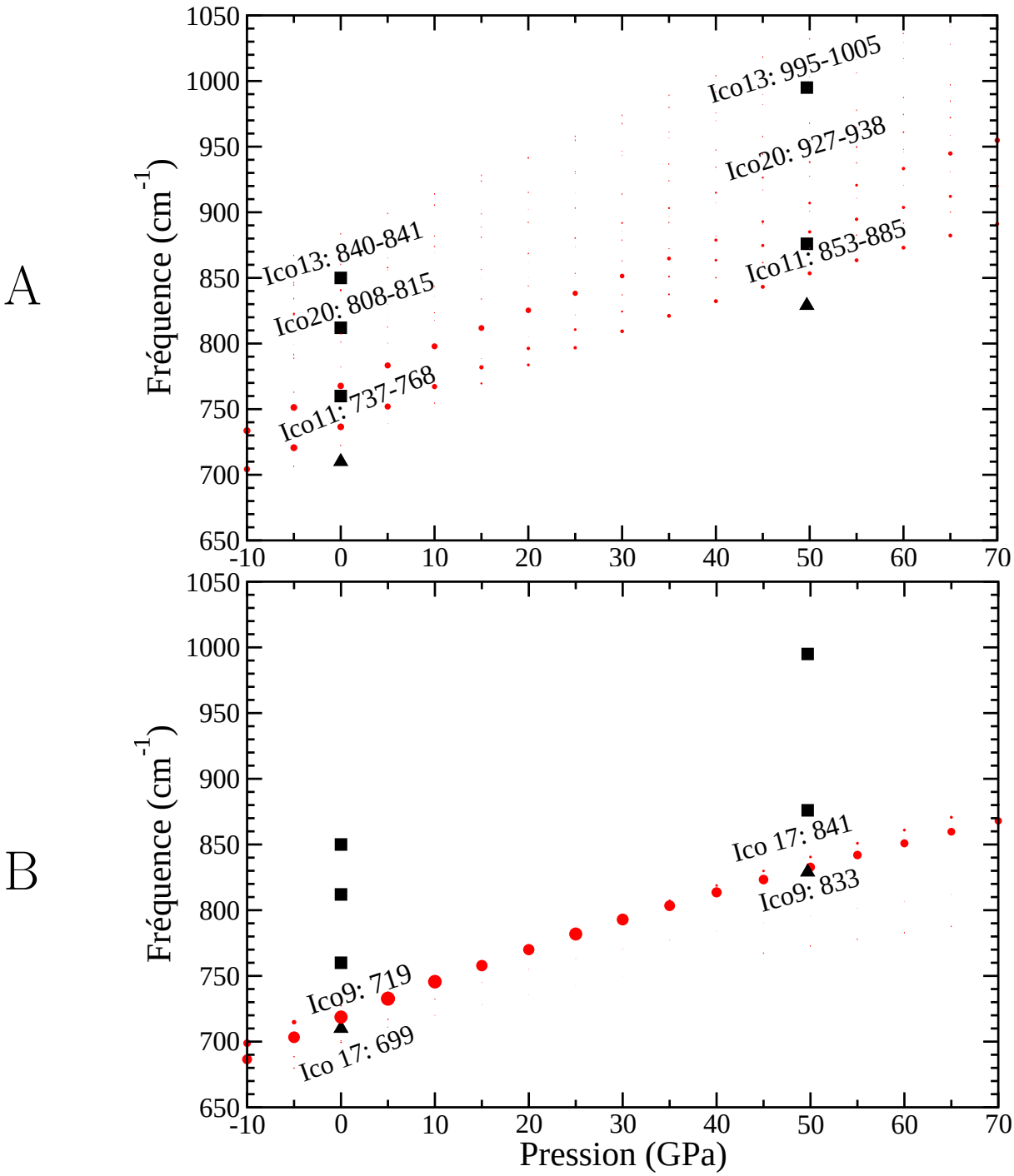
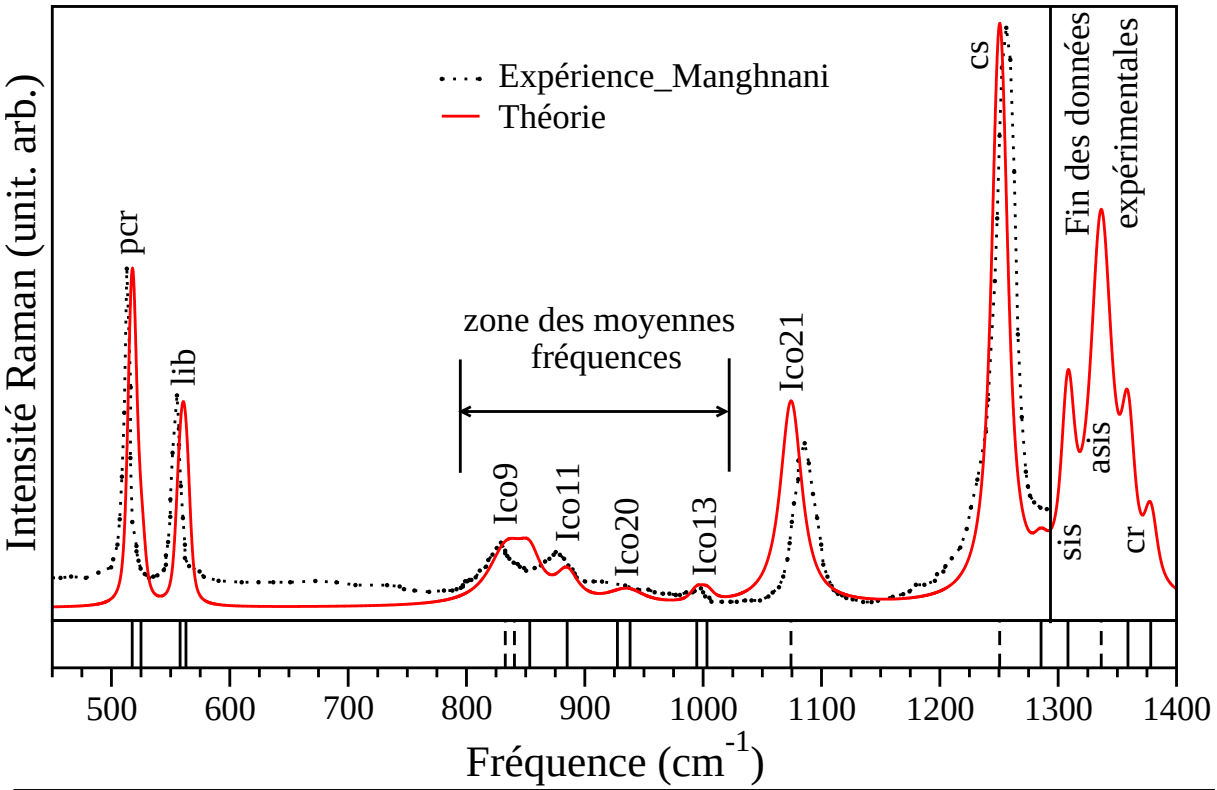


FIGURE 4.13 – Modes de moyenne fréquence de $(B_{11}C^p)$C-B-C : fréquences et intensités de tous les modes calculées en DFPT-LDA en fonction de la pression. Panel A : les modes de forte intensité sont les modes E_g. Panel B : le mode de forte intensité est le mode A_{1g}. Les carrés et triangles noirs sont l'expérience de Manghnani *et al.* [7], les carrés sont attribués aux modes E_g et les triangles aux modes A_{1g}. Le rayon des disques rouges est proportionnel à l'intensité Raman. Cependant, les intensités étant très faibles, les rayons utilisés sur cette figure ont été multipliés par deux par rapport à ceux des autres figures afin de pouvoir les visualiser.



	A_1g					E_g						
	$Ico9$	$Ico17$	$Ico21$	$Ico24$	$Ch5$	$Ico5$	$Ico7$	$Ico11$	$Ico13$	$Ico20$	$Ico23$	$Ch3$
ω A''	833	841	1074	1336	1250	558	517	853	995	927	1308	1358
ω A'						562	524	885	1003	938	1285	1379
I A''	1,59	0,48	4,21	7,76	8,7	0,84	2,18	0,70	0,14	0,15	2,01	1,61
I A'						0,91	0,42	0,58	0,13	0,32	0,45	0,80
Γ	35	35	35	20	14	4	4	20	10	30	15	10

FIGURE 4.14 – $(B_{11}C^p)$C-B-C à 50 GPa : Spectre Raman calculé en DFPT-LDA (traits pleins) et selon l'expérience de Manghnani *et al.* [7] (traits pointillés) à 49,7 GPa. Les fréquences calculées sont indiquées en abscisse par des barres verticales sous le spectre. En traits tiretés les modes A_{1g} et en traits pleins les E_g. L'élargissement gaussien a été choisit à 6 cm^{-1} et les élargissements lorentziens Γ sont indiqués dans le tableau (cm^{-1}) avec les fréquences ω (cm^{-1}) et les intensités I relativement à l'intensité du mode $Ico5$ à 0 GPa qui vaut 2.72×10^{-11} (unit. arbtr.).

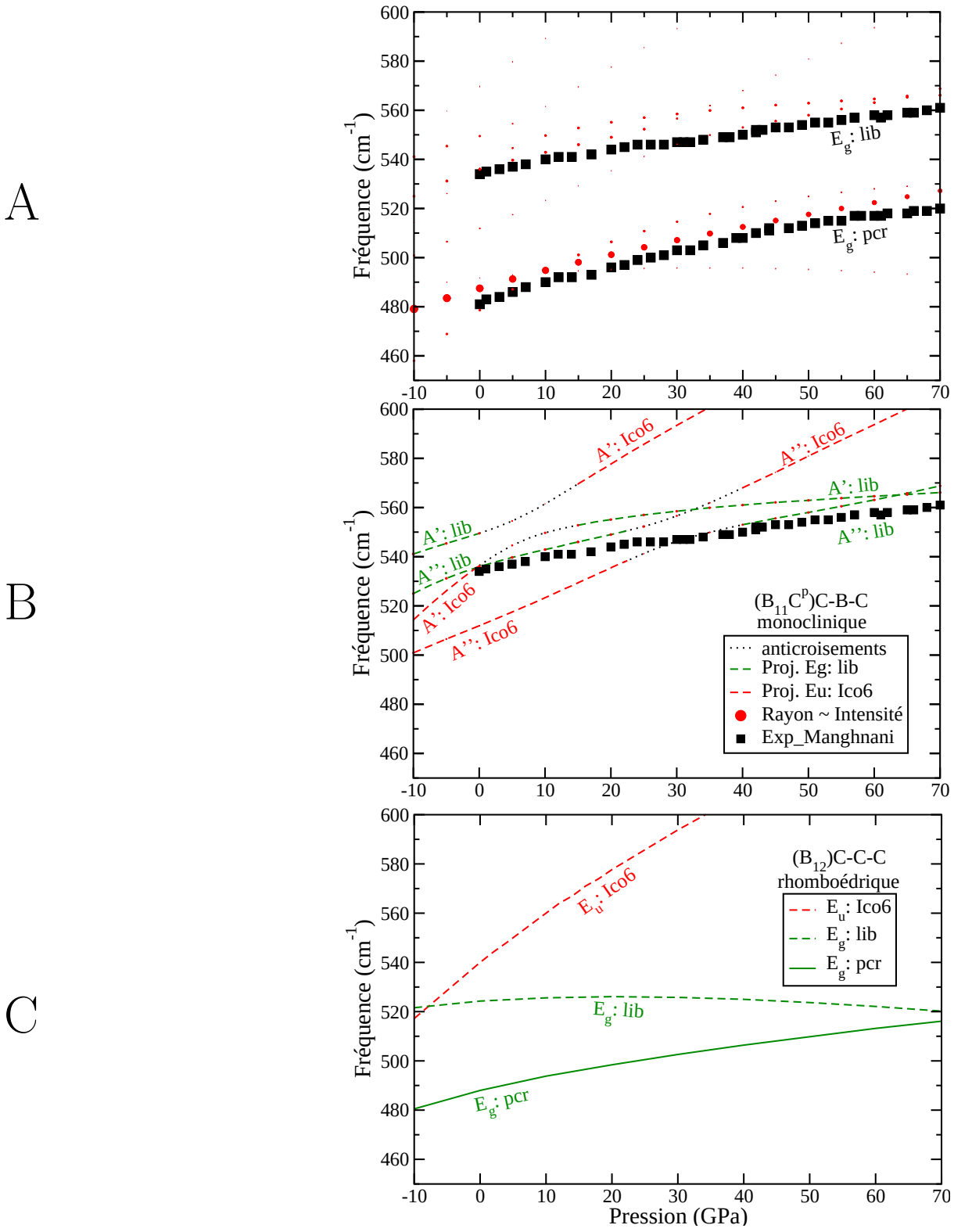


FIGURE 4.15 – Modes harmoniques de basse fréquence de B_4C en fonction de la pression. Panel A : Comparaison de la théorie avec l'expérience. Les carrés noirs sont l'expérience de Manghnani *et al.* [7]. La taille des points rouges est proportionnelle à l'intensité Raman calculée. Panel B : anticroisements des modes $Ico6$ et $Ico5$ en symétrie monoclinique. Panel C : comportement sous pression des modes $Ico6$ et $Ico5$ et $Ico7$ en symétrie rhomboédrique.

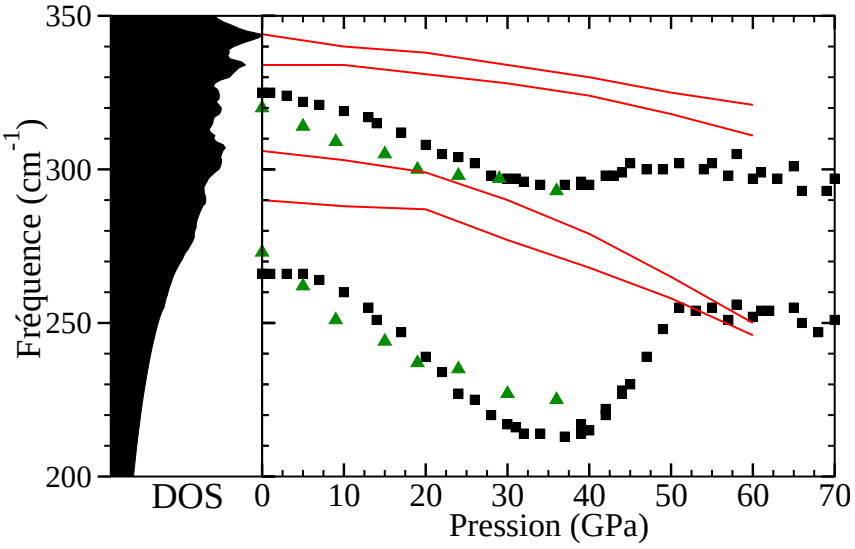
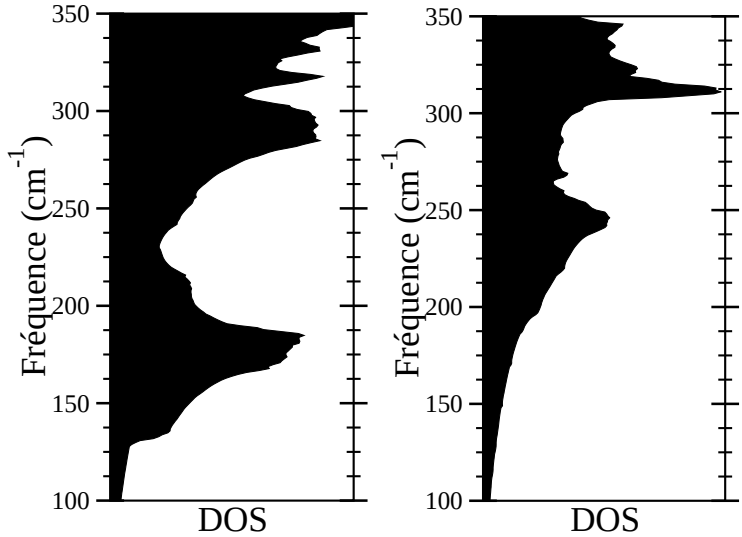


FIGURE 4.16 – Modes de plus basses fréquences. ($B_{11}C^{p}$)C-B-C : Panel de gauche : densité d'état de phonons aux basses fréquences calculées par DFPT-LDA à 0 GPa. Panel de droite : évolution des singularités de Van Hove sous pression. Les carrés noirs sont l'expérience de Manghnani *et al.*[7] et les triangles verts celle de Guo [108].



(a) ($B_{11}C^{p}$)C□C (b) (B_{12})C□C

FIGURE 4.17 – Densité d'état de phonons pour les phases avec lacunes dans les chaînes.

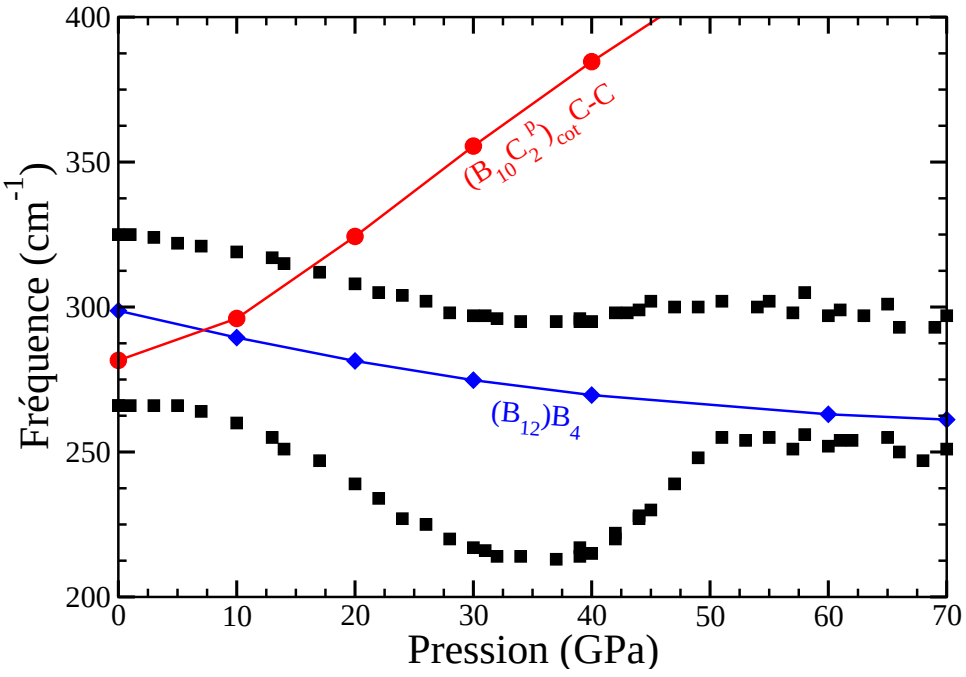


FIGURE 4.18 – Modes de plus basses fréquences. Positions des pics de fréquence <360 cm^{-1} en fonction de la pression dans les différentes hypothèses et dans l'expérience. Carrés noirs : position des pics expérimentaux [7]. Losanges bleus : positions des fréquences calculées en DFPT-LDA pour $(B_{12})B_4$. Ronds rouges : positions des fréquences calculées en DFPT-LDA pour $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C.

4.5 Conclusions

J'ai montré dans le chapitre précédent que lorsque l'espace inter-icosaédrique contient une chaîne de trois atomes, de deux atomes ou un arrangement C□C, la maille élémentaire et les positions atomiques des matériaux changent beaucoup. Dans ce chapitre, j'ai montré que les propriétés vibrationnelles de ces carbures de bore stables diffèrent drastiquement selon le type de chaîne.

On retiendra en particulier la disparition des modes de chaîne en absorption infrarouge et le radical changement de fréquence de l'étirement de la chaîne visible en diffusion Raman. Ces différentes caractéristiques semblent donc prouver que la spectroscopie vibrationnelle est une méthode de choix afin de différencier facilement et à moindre coût ces variations structurales des carbures de bore. De plus, de nos jours, la plupart des laboratoires de synthèse sont équipés de ce type de matériel. On sélectionnera tout de même préférentiellement la spectroscopie par diffusion Raman car elle est plus simple de préparation et permet de voir l'apparition de nouvelles fréquences. Les disparitions en infrarouge pouvant effectivement demeurer invisibles en cas d'un mélange de plusieurs phases.

L'attribution des modes ainsi que leurs intensités ont pu être confirmées par l'étude très précise de l'évolution du spectre Raman du B_4C sous pression. La variation des pentes et les apparitions de pics sont bien expliquées par le calcul en symétrie monoclinique C_s. L'hypothèse la plus probable sur l'origine des deux massifs de basses fréquences semble bien être une densité d'état de phonons.

Conclusion

Dans ce manuscrit, j'ai conçu des nouveaux carbures de bore dont les chaînes sont diatomiques (C-C). L'idée a été de passer de la lacune isolée au nouveau matériau. Cela augmente le polymorphisme possible des carbures de bore pour ($B_{11}C^p$)C-C. Puis, le modèle de Wade a suggéré la stabilité possible de ($B_{10}C_2$)C-C.

Par le calcul, j'ai pu démontrer leur stabilité en montrant que :

— Leur énergie de formation est négative (sect. 3.1.2).

— Les valeurs propres de la matrice des constantes élastiques sont positives (sect. 3.2.1).

— Les valeurs propres de la matrice dynamique sont positives (sect. 3.2.2).

Ces matériaux sont stables mais métastables par rapport au carbure de bore B_4C. Par le calcul, j'ai aussi pu démontrer leur renforcement par rapport au matériau actuel B_4C dont les chaînes sont triatomiques (C-B-C). Ce renforcement est double :

— D'un point de vue des constantes élastiques, les matériaux à chaînes C-C sont plus incompressibles que B_4C. Leurs modules de Young et de cisaillement sont plus élevés (sect. 3.2.1).

— D'un point de vue des lacunes, les matériaux à chaînes C-C sont moins sujets à la formation de lacunes (sect. 3.3.1). Les lacunes dans les chaînes ne subissent pas la réduction discontinue de volume sous pression (sect. 3.3.2), qui est la cause de perte de tenue mécanique du carbure bore B_4C (sect. 1.2.3).

D'autres types de matériaux ont été étudiés. Il s'agit des matériaux concurrents dont les liaisons entre les deux atomes de carbone des chaînes C-C ne sont pas formées. Les atomes de carbone forment des arrangements C□C. Ces matériaux sont des concurrents car ils sont aussi stables que les matériaux à chaînes C-C. Cependant, ils ne renforcent pas le carbure de bore B_4C car ils sont plus compressibles que ce dernier et subissent une transition de phase sous pression.

Les propriétés de cette transition de phase ont été étudiées afin d'éviter d'obtenir ce type d'arrangement lors d'une synthèse. Une pression de 6 GPa a été retenue pour ($B_{11}C^p$)C-C pour favoriser la formation de chaînes C-C lors d'une synthèse (sect. 3.4.3).

Tous ces matériaux ont été décrits avec précision et les moyens de caractérisation ont été étudiés, comme la diffraction des rayons X ou les propriétés vibrationnelles. Afin de différencier les matériaux à chaînes C-C du carbure de bore B_4C, on retiendra en particulier :

— La diffraction des rayons X, car les paramètres de maille varient de 5 à 10% entre les chaînes C-B-C, et C-C (sect. 3.5.2).

— L'absorption infrarouge, pour laquelle les pics dus à certaines vibrations de la chaîne ne sont plus présents (sect. 4.1).

— La diffusion Raman, pour laquelle de nombreux pics caractéristiques subissent de gros décalages en fréquence (sect. 4.2).

Afin de comprendre les propriétés vibrationnelles et notamment les intensités calculées en Raman, tous les modes calculés de ($B_{11}C^p$)C-C ont été identifiés et nommés par projection sur une maille de référence rhomboédrique. Les attributions ont été confirmées pour le carbure de bore B_4C grâce à l'étude sous pression. En effet, les fréquences et intensités calculées s'ajustent parfaitement à l'expérience Réf. [7], permettant de justifier la plupart des apparitions, disparitions et pentes des pics observés (sect. 4.4). Cela permet de valider la spectroscopie Raman comme une technique très précise d'identification des nouveaux matériaux.

Un brevet a été déposé dans lequel une méthode de synthèse a été proposée (annexe. C) pour ($B_{11}C^p$)C-C. En effet, la stœchiométrie 21,4% a déjà été atteinte dans certains diagrammes de phases par magnésiothermie mais a probablement créé de nombreux arrangements C□C. Ce type de lacune est très présent dans le carbure de bore. L'idée du brevet est de cumuler la magnésiothermie avec la pression de 6 GPa. En raison de la métastabilité des liaisons C-C, une température maximale de synthèse est suggérée à 1650 ° C, et minimale de 1200 ° C. Différentes phases issues de la catalyse peuvent aussi être créées lors de la synthèse. Elles ont été énumérées et caractérisées (annexe. C.2).

Perspectives expérimentales

Durant mes années de doctorat, j'ai pu réaliser quatre tentatives de synthèse du nouveau matériau qui n'ont pas abouti à la formation de carbure de bore. Il convient donc de reprendre ce travail. Lors des essais de synthèse, il a été trouvé que la réactivité du carbone et du bore dépend de l'état cristallin du bore (β, α, ou β-recristallisé). Cette piste doit être explorée afin de comprendre le rôle de la pression dans ce changement de réactivité.

D'autres idées de synthèse peuvent être explorées. A pression ambiante et sous ampoules scellées par exemple, la magnésiothermie génère le composé Mg(B_{12})C-C. Sa dureté est de 31,4 GPa et son module de Young de 494 GPa[29]. On ne perd donc pas la dureté et l'incompressibilité du matériau à chaînes C-C si il est dopé avec du magnésium. Cependant, ce matériau n'est pas renforcé d'un point de vue de la formation de lacunes à cause de l'atome de magnésium. Cette piste peut tout de même être aussi explorée comme un autre moyen de synthèse.

La phase γ-B_{28} [159] est une phase de bore pure, synthétisée sous pression supérieure à 30 GPa. Sa structure est aussi composée d'icosaèdres (B_{12}) reliés entre eux directement et par des chaînes B-B. On peut donc se demander si on obtiendrait pas $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C en faisant une synthèse à 50 GPa. En effet, au-delà de cette pression, l'enthalpie de formation de $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C est inférieure à celle de B_4C (Fig. 3.19). Cela signifie que, lors d'une synthèse dont le rapport atomique initial vaut N_B/N_C= 2,5 (sur stœchiométrie en carbone), il est énergétiquement plus favorable d'obtenir 12×$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C que 10×($B_{11}C^p$)C-B-C+18×C. Cela serait un moyen de synthèse ne nécessitant pas de catalyseur et permettant d'atteindre la stochiométrie 28,6%.

Toutefois, la stœchiométrie de cette phase (28,6% d'atomes de carbone) sort du domaine connu pour les phases avec icosaèdres. Au-delà de cette limite, d'autres types de

structures comme le type graphite et diamant sont aussi à prendre en compte et je ne les ai pas étudiés. Il est donc possible que d'autres phases soient plus stables que $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C même sous pression supérieure à 50 GPa.

Annexe A

Méthodes de calcul

A.1 Moyenne des constantes élastiques

Le tenseur des constantes élastiques possède 81 composantes réduites à 21 par symétrie et généralement présentées selon les notations de Voigt dans une matrice 6×6 appelée matrice des constantes élastiques (notée C_{ij} où i,j=1..6). Ses composantes sont généralement appelées les constantes élastiques.

La symétrie du tenseur des constantes élastiques d'un matériau dépend uniquement de la symétrie du système cristallin de ce matériau (cubique, hexagonal, rhomboédrique, tétragonal, orthorhombique, monoclinique ou triclinique) qui peut impliquer une anisotropie, c'est à dire des constantes élastiques différentes selon les directions de déformation. Dans un matériau pour l'ingénierie, chaque grain de matière est souvent un cristal anisotrope microscopique, mais l'assemblage macroscopique et d'orientation aléatoire des grains entre eux pour faire de grands volumes va générer un matériau isotrope en moyenne. Voigt et Reuss proposent deux manières d'aborder le passage à la moyenne macroscopique. Les mesures expérimentales fournissent des résultats encadrés par ces deux méthodes. [280] On peut alors s'intéresser au module de compression isostatique B (module du Bulk), au module d'élasticité longitudinale (module de Young E), au module de cisaillement (module de Coulomb G) ou au coefficient de Poisson ν afin de comparer différents matériaux. Les valeurs du module de compression et de cisaillement selon le modèle de Reuss et selon le modèle de Voigt sont déduites des formules :

Selon Voigt [281] :

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2\,(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \tag{A.1}$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3\,(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \tag{A.2}$$

Selon Reuss [282] :

$$1/B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2\,(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \tag{A.3}$$

$$15/G_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4\,(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3\,(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \tag{A.4}$$

Le module de Young et le coefficient de Poisson sont alors déterminés par les relations :

$$\nu = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3G}{3B+G}\right) \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{E} = \frac{1}{3G} + \frac{1}{9B} \tag{A.5}$$

Ceci permet de définir le coefficient d'anisotropie élastique AE qui renseigne sur l'écart entre les propriétés du matériau en moyenne isotrope et du matériau anisotrope (mono cristal) :

$$AE = 100 \times \frac{G_R - G_V}{G_R + G_V} \tag{A.6}$$

Il est aussi commun de fournir la valeur moyenne des résultats obtenus selon Voigt et selon Reuss. Pour le module de Young par exemple, la valeur moyenne E_H vaut $E_H = \frac{E_V + EX_G}{2}$ et est nommée moyenne de Hill [280]

A.2 Sites de Wyckoff du carbure de bore

A.2.1 Maille rhomboédrique

Pour la maille rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}m$, il y a quatre sites de Wyckoff différents. Ils sont donnés Tab. A.1. Ces sites permettent de déduire la position des quinze atomes du carbure de bore en appliquant les opérations de symétrie de leur groupe ponctuel. Dans ce tableau, le centre de l'icosaèdre, vide, est positionné à l'origine {0,0,0}. Les

Nom	Fig.	Mult.	L.	Sym.	Coordonnées cristallines					
Centre de chaîne	1	1	b	$\bar{3}m$	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$					
Extrémité de chaîne	2	2	c	$3m$	x,x,x	$\overline{x},\overline{x},\overline{x}$				
Site équatorial	3	6	h	$.m$	x,x,z	x,z,x	z,x,x	$\overline{x},\overline{x},\overline{z}$	$\overline{x},\overline{z},\overline{x}$	$\overline{z},\overline{x},\overline{x}$
Site polaire	4	6	h	$.m$	x,x,z	x,z,x	z,x,x	$\overline{x},\overline{x},\overline{z}$	$\overline{x},\overline{z},\overline{x}$	$\overline{z},\overline{x},\overline{x}$
Hexagonal :	1	3	b	$\bar{3}m$	$0,0,\frac{1}{2}$					
	2	6	c	$3m$	$0,0,z$	$0,0,\overline{z}$				
	3,4	18	h	$.m$	$x,\overline{x},z$	$x,2x,z$	$2\overline{x},\overline{x},z$	$\overline{x},x,z$	$2x,x,\overline{z}$	$\overline{x},2\overline{x},\overline{z}$

TABLE A.1 – Noms donnés aux sites de Wyckoff du carbure de bore rhomboédrique, leur indice sur la figure 2.1 (Fig.), leur lettre de Wyckoff (L.) leur multiplicité (Mult.), leur symétrie (Sym.) et leurs coordonnées d'après les tables internationales de cristallographie [283]. Leurs équivalents en symétrie hexagonale sont également indiqués.

coordonnées atomiques (valeurs x et z des sites de Wyckoff) des matériaux énoncés dans cette thèse sont donnés en annexe sect. B.1. Dans le groupe d'espace $R\bar{3}m$, il y a douze opérations de symétrie qui laissent le cristal inchangé :

- 1 : L'identité.
- 2 : L'inversion, les deux centres possibles d'inversion sont le centre de la chaîne et le centre de l'icosaèdre.
- 3,4,5,6 : Les quatre rotations d'angle $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{2\pi}{3}$ et rotations-inversion de mêmes angles dont les axes sont l'axe trigonal [111] et son inverse $[\overline{1}\overline{1}\overline{1}]$.
- 7 ;8 ;9 : Les trois réflexions par rapport aux trois plans miroir qui passent par la chaîne : plan (110), plan (101) et plan (011).
- 10,11,12 : Les trois rotations d'angle 180° et d'axe l'un des trois axes de symétrie : axe $[1\bar{1}0]$, axe $[\bar{1}01]$ et axe $[01\bar{1}]$.

Pour passer de la maille rhomboédrique à la maille hexagonale, on utilise les relations Equ. A.7 :

$$
\begin{aligned}
&\overrightarrow{a_h} = \overrightarrow{a_r} - \overrightarrow{b_r} && \overrightarrow{c_r} = \frac{1}{3}\left(2\overrightarrow{a_h} + \overrightarrow{b_h} + \overrightarrow{c_h}\right)\\
&\overrightarrow{b_h} = \overrightarrow{b_r} - \overrightarrow{c_r} && \overrightarrow{c_r} = \frac{1}{3}\left(-\overrightarrow{a_h} + \overrightarrow{b_h} + \overrightarrow{c_h}\right)\\
&\overrightarrow{c_h} = \overrightarrow{a_r} + \overrightarrow{b_r} + \overrightarrow{c_r} && \overrightarrow{c_r} = \frac{1}{3}\left(-\overrightarrow{a_h} - 2\overrightarrow{b_h} + \overrightarrow{c_h}\right)\\
&a_h = 2\mathrm{a}_r\sin(\frac{\alpha}{2}) && a_r = \frac{\sqrt{3\mathrm{a}_h^2 + \mathrm{c}_h^2}}{3}\\
&c_h = \mathrm{a}_r\sqrt{3 + 6cos(\alpha)} && \alpha_r = 2\arcsin\left(\frac{3\mathrm{a}_h}{2\sqrt{3\mathrm{a}_h^2 + \mathrm{c}_h^2}}\right)\\
&\text{site 2c} : (x_r, x_r, x_r) \longrightarrow \text{site 6c} : (0, 0, z_h) && \text{avec} \quad z_h = x_r\\
&\text{site 6h} : (x_r, z_r, x_r) \longrightarrow \text{site 18h} : (x_h, \overline{x}_h, z_h) && \text{avec} \quad x_h = \frac{x_r - z_r}{3} \quad \text{et} \quad z_h = \frac{2x_r + z_r}{3}
\end{aligned}
\tag{A.7}
$$

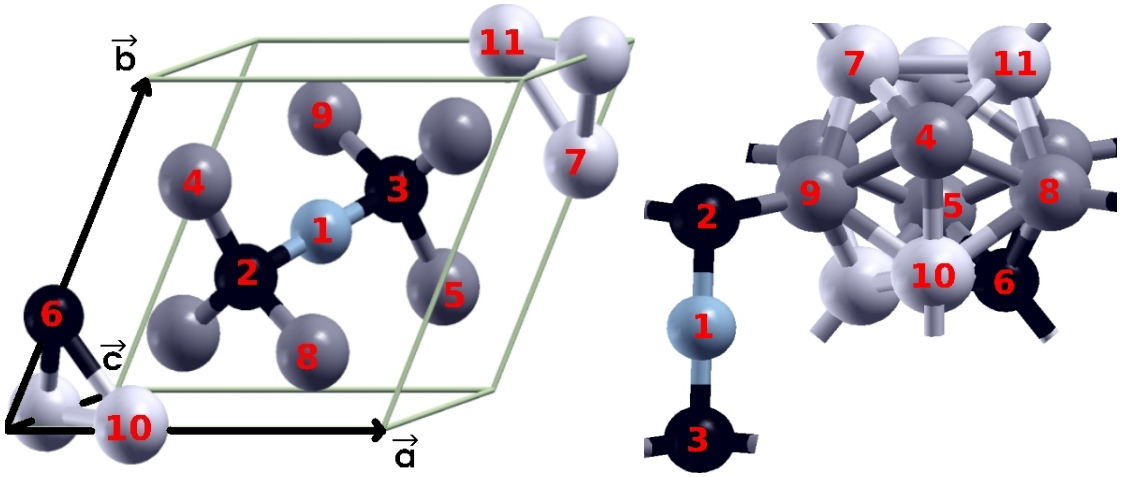
A.2.2 Maille monoclinique

Pour la maille monoclinique base-centrée (Fig. A.1), les normes des vecteurs de Bravais $\overrightarrow{a}$ et $\overrightarrow{c}$ sont égales ainsi que les angles α et γ. La maille de 15 atomes est donc définie par quatre paramètres notés a_{mbc}, b_{mbc}, α_{mbc} et β_{mbc}. Les paramètres des mailles des matériaux monocliniques base-centrée présentés dans cette thèse sont donnés en annexe Tab. B.1.

Il y a 11 sites de Wyckoff différents qui sont donnés Tab. A.2. Les positions des atomes équivalents se déduisent de ces sites par les opérations de symétrie. Les valeurs des coordonnées atomiques (valeurs x, y et z des sites de Wyckoff) pour les matériaux monocliniques présentés dans cette thèse sont données en annexe sect. B.1. Dans le groupe d'espace C_m, il n'y a que deux opérations de symétrie qui laissent le cristal inchangé :

- 1 : L'identité.
- 2 : La réflexion par rapport au plan miroir (101) qui passe par la chaîne et par l'atome de carbone en site polaire.

La maille est parfois représentée par une maille équivalente mais monoclinique. Pour la maille monoclinique, les normes des vecteurs de Bravais $\overrightarrow{a}$, $\overrightarrow{b}$ et $\overrightarrow{c}$ sont différentes et les angles valent $\alpha = \beta = 90°$. La maille est donc définie par quatre paramètres notés a_m, b_m,c_m et γ_m. Le volume de la maille est alors deux fois plus grand. Les sites de Wyckoff sont les mêmes mais leurs multiplicités sont deux fois plus grandes (il y 30 atomes par maille et non 15). On peut facilement passer de la maille monoclinique base-centrée à la



(a) Maille élémentaire du carbure de bore monoclinique

(b) Un icosaèdre et une chaîne

FIGURE A.1 – Maille élémentaire du carbure de bore monoclinique base-centrée. Boule bleue (1) : atome bore de centre de chaîne. Boule noire (2,3,6) : atome carbone à une extrémité de chaîne ou en site polaire de l'icosaèdre. Boule blanche (7,10,11) : atome de bore en site polaire. Boule grise (4,5,8,9) : atome de bore en site équatorial.

Nom commun	Fig.	Mult.	L.	Sym.	Coordonnées cristallines	
Centre de chaîne	1	1	a	m	x, y, x	
Extrémité de chaîne 1	2	1	a	m	x, y, x	
Extrémité de chaîne 2	3	1	a	m	x, y, x	
Site polaire 1	6	1	a	m	x, y, x	
Site polaire 2	7	1	a	m	x, y, x	
Site polaire 3	10	2	b	1	x, y, z	z, y, x
Site polaire 4	11	2	b	1	x, y, z	z, y, x
Site équatorial 1	4	1	a	m	x, y, x	
Site équatorial 2	5	1	a	m	x, y, x	
Site équatorial 3	8	2	b	1	x, y, z	z, y, x
Site équatorial 4	9	2	b	1	x, y, z	z, y, x
Monoclinique	1,2,3,4,5,6,7	2	a	m	$x, 0, z$	
	8,9,10,11	4	b	1	x, y, x	$x, \overline{y}, z$

TABLE A.2 – Sites de Wyckoff du carbure de bore monoclinique base-centrée. Lettre de Wyckoff (L.), multiplicité (Mult.), symétrie (Sym.) et coordonnées cristallines d'après les tables internationales de cristallographie [283]. Les sites équivalents en symétrie monoclinique sont également donnés.

maille monoclinique par les relations vectorielles Equ. A.8 :

$$\begin{aligned} \vec{a}_m &= \frac{1}{2}(\vec{c}_{mbc} - \vec{a}_{mbc}) & \vec{a}_{mbc} &= \frac{1}{2}(\vec{a}_m + \vec{c}_m) \\ \vec{b}_m &= \vec{b}_{mbc} & \vec{b}_{mbc} &= \vec{b}_m \\ \vec{c}_m &= \frac{1}{2}(\vec{c}_{mbc} + \vec{a}_{mbc}) & \vec{c}_{mbc} &= \frac{1}{2}(\vec{a}_m - \vec{c}_m) \end{aligned} \tag{A.8}$$

La maille monoclinique base-centrée est la maille élémentaire, la maille monoclinique est la maille conventionnelle.

A.3 Critères de sélection des phonons en centre de zone

Pour qu'une fréquence ω_i apparaisse active en absorption infrarouge, il faut que la vibration de son mode propre $|\psi_i>$ induise un changement du moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$ du cristal. La règle de sélection s'écrit donc :

$$\omega_i \quad \text{est active en infrarouge} \qquad \Leftrightarrow \qquad \exists j \in \{x,y,z\} \qquad \frac{\partial \mu_j}{\partial \mathbf{u}_i} \neq 0 \qquad \text{(A.9)}$$

où $\mathbf{u}_i$ est la composante du déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre induite par $|\psi_i>$. Cette variation du moment dipolaire est proportionnelle à l'intensité du pic qui pourra être observé en spectroscopie.

La technique d'absorption infrarouge se pratique très facilement de nos jours. Elle nécessite tout de même d'être préparée en milieu sec ou non absorbant.

Pour qu'une fréquence ω_i apparaisse active en diffusion Raman, il faut que la vibration de son mode propre $|\psi_i>$ induise un changement du tenseur de polarisabilité $\overline{\overline{\chi}}$ du cristal. La règle de sélection s'écrit donc :

$$\omega_i \quad \text{est active en Raman} \qquad \Leftrightarrow \qquad \exists (j,k) \in \{x,y,z\}^2 \qquad \frac{\partial \chi_{jk}}{\partial \mathbf{u}_i} \neq 0 \qquad \text{(A.10)}$$

où $\mathbf{u}_i$ est la composante du déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre dans le vecteur propre $|\psi_i>$, et j, k sont les indices sur les axes cartésiens. Cette variation de la polarisabilité est proportionnelle à l'intensité du pic qui pourra être observée en spectroscopie. La méthode de calcul des intensités Raman est donnée en annexe sect. A.12.1.

A.4 Conditions de stabilité

La méthode exposée dans cette section est utilisée dans le chapitre 3.

A.4.1 Assurer un minimum énergétique

L'étude de la stabilité est nécessaire pour savoir si un matériau peut exister ou non. On peut la déduire de deux façons. Soit on crée cette phase et on voit qu'elle existe, soit par le calcul, en vérifiant qu'elle se situe dans un minimum énergétique par rapport aux paramètres décrivant le matériau (degrés de liberté), c'est à dire les positions atomiques et les paramètres de maille. Dans le chapitre 3, je démontre par le calcul la stabilité des phases avec deux atomes de carbone dans l'espace inter-icosaédrique : chaînes C-C et arrangements C□C.

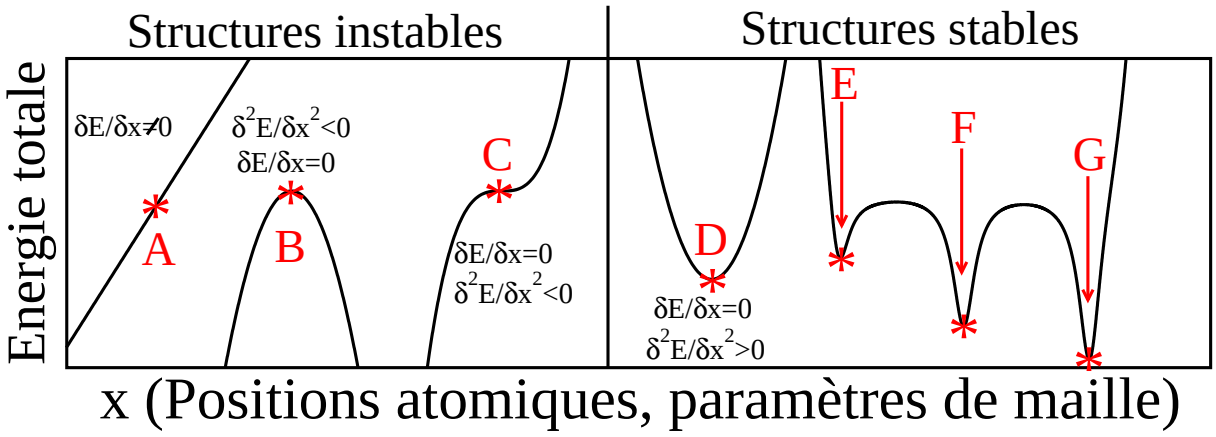


FIGURE A.2 – Définition des conditions de stabilité par minimum énergétique. Les composés A, B, C sont instables et les composés D, E, F et G sont stables. G est le minium global, E et F sont métastables par rapport à G.

Pour être dans un minimum énergétique, la première condition est que les dérivées premières de l'énergie par rapport aux degrés de liberté soient nulles. Cela correspond à avoir une structure dont les paramètres de maille et les positions atomiques ont été relaxés afin de garantir des forces inter-atomiques nulles et une pression hydrostatique nulle. Si ces deux conditions ne sont pas réalisées, on se retrouve dans le cas A de la Fig. A.2. Cette condition garantit donc que l'on est dans un extremum.

Pour être certain que cet extremum soit un minimum, les dérivées secondes de l'énergie par rapport à deux degrés de liberté doivent être positives. Cela correspond à avoir des valeurs propres positives pour la matrice des constantes élastiques C_{ij} et pour la matrice dynamique D_{ij} dont les constituants sont respectivement la dérivée seconde de l'énergie par rapport à deux paramètres de maille et par rapport à deux coordonnées atomiques. Si cette condition n'est pas réalisée, on se trouve dans les cas B ou C de la Fig. A.2

A.4.2 Assurer un minimum global

Afin d'assurer la stabilité, il faut être certain que ce minimum soit un minimum global et non un minimum local. Sur la Fig. A.2, les composés E, F et G sont tous stables, mais G est la structure la plus favorable énergétiquement. On dit alors que F est stable par rapport à E mais métastable par rapport à G. Cependant, même si une phase est la plus basse en énergie à une stœchiométrie donnée, elle ne sera pas forcément la plus stable. Pour savoir quelle est la phase la plus stable, il faut comparer les énergies de formation à stœchiométries égales. Par exemple, pour savoir laquelle des phases ($B_{11}C^p$)C-B-C et ($B_{11}C^p$)C-C, est la plus stable, il faut comparer E(($B_{11}C^p$)C-B-C) et E(($B_{11}C^p$)C-C)+E(B).

Pour rendre cette démarche plus simple, on peut regarder le diagramme « convexe hull » [203] : les phases privilégiées seront celles sur l'enveloppe convexe des basses énergies comme présenté Fig. 3.4. Pourtant, de nombreuses phases métastables peuvent exister si

on arrive à les atteindre. Elles sont en effet bloquées dans un puits de potentiel par des barrières énergétiques que l'on ne peut passer qu'en variant les paramètres intensifs [1]. Le diamant est par exemple métastable par rapport au graphite, pourtant il existe dans les conditions standards (1 bar, 300 K). Si on le chauffe suffisamment par contre il redevient du graphite. Lors d'une synthèse d'un matériau à partir de ses éléments, il est nécessaire que ce matériau soit inférieur en énergie par rapport à ses constituants. En effet, s'il est métastable par rapport à ses constituants, ils ne réagiront pas entre eux pour donner le matériau.

Application

En pratique, la première étape est la relaxation des paramètres de maille et coordonnées atomiques. La seconde étape réalisée est donc la comparaison de l'énergie totale du matériau avec celle de ses constituants, car elle ne nécessite qu'un calcul de l'énergie totale. On évite ainsi de lourds calculs calculs sur des phases instables par rapport à leurs éléments.

Si cette étape est validée, alors on vérifie que les valeurs propres de la matrice dynamique et de la matrice des constantes élastiques sont positives.

A.5 Calcul des constantes élastiques

La méthode exposée dans cette section est utilisée dans les sections 2.2.1 (Propriétés élastiques) et 3.2.1 (Stabilité mécanique). Elle suit l'article de Golesorkhtabar *et al.* [14].

A.5.1 But et définitions

Une phase est stable mécaniquement, si, sous n'importe quelle sollicitation mécanique de faible amplitude, la structure tend à revenir vers son état initial. Cela signifie que pour toute déformation imposée au cristal, l'énergie totale augmente, et que l'on est donc bien dans un minimum énergétique par rapport aux paramètres de maille [26].

Nommons ϵ le tenseur des déformations imposées à un cristal. ϵ transforme un vecteur de Bravais x en $x \rightarrow (1+\epsilon)\cdot x$ où $\cdot$ est le produit tensoriel. On définit alors le tenseur des contraintes physiques σ par différenciation de l'énergie totale avec le tenseur des déformations ϵ :

$$\sigma = \frac{1}{V}\frac{\partial^2 E}{\partial \epsilon^2} \tag{A.11}$$

où V est le volume du cristal.

Dans la théorie Lagrangienne, la déformation Lagrangienne η et la contrainte τ sont définis par :

$$\eta = \epsilon + \frac{1}{2}\epsilon^2 \qquad \text{et} \qquad \tau = det(1+\epsilon)(1+\epsilon)^{-1}\cdot\sigma\cdot(1+\epsilon)^{-1} \tag{A.12}$$

1. Cela signifie faire varier la pression, la température, ou ajouter d'autres éléments.

Notons que dans l'hypothèse des petites déformations, on peut confondre les descriptions Terrienne et Lagrangienne [2] et y appliquer la loi de Hooke. En développant alors l'énergie en une série de Taylor par rapport à la déformations η on obtient [272] :

$$E(\eta) = E_0 + V_0 \sum_{ij=1}^{3} C_{ij}\eta_{ij} + \frac{V_0}{2!} \sum_{ijkl=1}^{3} C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl} + \frac{V_0}{3!} \sum_{ijklmn=1}^{3} C_{ijkl}\eta_{ij}\eta_{kl}\eta_{mn} + o(\partial^3 E) \quad \text{(A.13)}$$

Le tenseur des déformations est d'ordre deux et de dimension trois. Comme il est symétrique, ses neuf composantes peuvent se réduire à six. On peut donc utiliser les notations simplificatrices de Voigt écrivant les tenseurs symétriques d'ordre deux sous forme vectorielle {11, 22, 33, 23,13, 12}={1,2,3,4,5,6} [26] :

$$E(\eta) = E_0 + V_0 \sum_{i=1}^{6} C_i\eta_i + \frac{V_0}{2!} \sum_{ij=1}^{6} C_{ij}\eta_i\eta_j + \frac{V_0}{3!} \sum_{ijk=1}^{6} C_{ijk}\eta_i\eta_j\eta_k + o(\partial^3 E) \quad \text{(A.14)}$$

$$\text{où} \qquad C_i = \frac{1}{V_0}\frac{\partial E}{\partial \eta_i} \qquad C_{ij} = \frac{1}{V_0}\frac{\partial^2 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j} \qquad C_{ijk} = \frac{1}{V_0}\frac{\partial^3 E}{\partial \eta_i \partial \eta_j \partial \eta_k} \quad \text{(A.15)}$$

Dans cette thèse, tous les termes d'ordre supérieur à deux ont été négligés. Cela correspond à la limite des calculs proposés. De plus, par équilibre de la structure à pression nulle, on sait que les termes C_i sont nuls. Ceci permet d'écrire :

$$\frac{E}{V_0} = \frac{E_0}{V_0} + \frac{V_0}{2}\tau \cdot \eta \qquad \text{avec} \qquad \tau_i = \sum_{j}^{6} C_{ij}\eta_j \qquad \text{et} \qquad \eta_i = \sum_{j}^{6} S_{ij}\tau_j \quad \text{(A.16)}$$

où C_{ij} et S_{ij} sont respectivement le tenseur des constantes élastiques et le tenseur de souplesse (d'ordre quatre) du matériau exprimés dans les notations de Voigt. C_{ij} est plus communément appelé le tenseur des constantes élastiques. Les deux dernières relations sont généralement nommées lois de Hooke. Ils ont donc chacun 3^4=81 composantes pouvant se réduire à seulement 36 composantes différentes grâce à la symétrie des tenseurs des déformations et des contraintes. De plus, par égalité des dérivées croisées (théorème de Swartzt), on peut encore réduire ce tenseur à seulement 21 composantes. Ces 21 composantes C_{ij} sont appelées SOEC (Second Order Elastic Constants), les C_{ijk} sont les TOEC (Third Order Elastic Constants). Ce nombre peut encore être réduit grâce aux symétries cristallines si le tenseur est exprimé dans le repère cartésien judicieusement choisi [284] (repère donné section A.11.2). Pour une maille élémentaire monoclinique base centrée, il y a treize composantes C_{ij} différentes, et six pour un réseau rhomboédrique. Les tenseurs des constantes élastiques monoclinique M et rhomboédrique R dans la notation matricielle

2. Rappel : en représentation Lagrangienne, les fonctions X décrivant les grandeurs dépendent de la particule considérée $M_0(x_0, y_0, z_0)$ et du temps$t$: $X = X(M_0, t)$ alors qu'en représentation Eulériennce, les fonctions X dépendent du point géométrique $M(x, y, z)$ et du temps t : $X = X(M, t)$

de Voigt, auront la forme [26] :

$$M = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & C_{16} \\ & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & C_{26} \\ & & C_{33} & 0 & 0 & C_{36} \\ & & & C_{44} & C_{45} & 0 \\ & sym & & & C_{55} & 0 \\ & & & & & C_{66} \end{pmatrix} R = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & 0 & 0 \\ & C_{11} & C_{13} & -C_{14} & 0 & 0 \\ & & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & C_{44} & 0 & 0 \\ & sym & & & C_{44} & C_{14} \\ & & & & & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix} \quad \text{(A.17)}$$

Pour savoir si le matériau est mécaniquement stable, il faut calculer les composantes du tenseur des constantes élastiques C_{ij} car elles représentent la dérivée seconde de l'énergie par rapport à une sollicitation mécanique. Si toutes les valeurs propres de la matrice des constantes élastiques C_{ij} sont positives, alors la structure est mécaniquement stable [26].

A.5.2 Méthode d'utilisation du programme ElaStic1.0

Pour trouver les valeurs des C_{ij}, il faut trouver treize (resp. six dans le cas rhomboédrique) coefficients de second ordre différents. Il faut donc trouver treize déformations (resp. six) linéairement indépendantes à appliquer au cristal. Pour chacune d'elle, il faut ensuite calculer la dérivée seconde de l'énergie totale par rapport à la déformation imposée à la maille, et les relier aux C_{ij}. Dans la table Tab. A.3 sont fournies les déformations linéairement indépendantes pour les réseaux monocliniques (classe m) et rhomboédriques (classe $\bar{3}m$). Le programme ElaStic1.0 [14] génère les structures déformées correspon-

	Monoclinique													Rhomboédrique					
	η^1	η^2	η^3	η^4	η^5	η^6	η^7	η^8	η^9	η^{10}	η^{11}	η^{12}	η^{13}	η^1	η^2	η^3	η^4	η^5	η^6
η_1	η	0	0	0	0	0	η	0	-η	$\eta/2$	η	η	0	η	η	0	0	η	η
η_2	η	η	0	0	0	0	0	0	$\eta/2$	-η	-η	-η	η	η	0	0	0	η	0
η_3	η	0	η	0	0	0	0	0	$\eta/2$	$\eta/2$	0	0	-η	η	0	η	0	0	0
η_4	0	0	0	2η	0	0	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	2η	0	2η
η_5	0	0	0	0	2η	0	0	2η	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
η_6	0	0	0	0	0	2η	2η	0	0	0	0	2η	2η	0	0	0	0	0	0

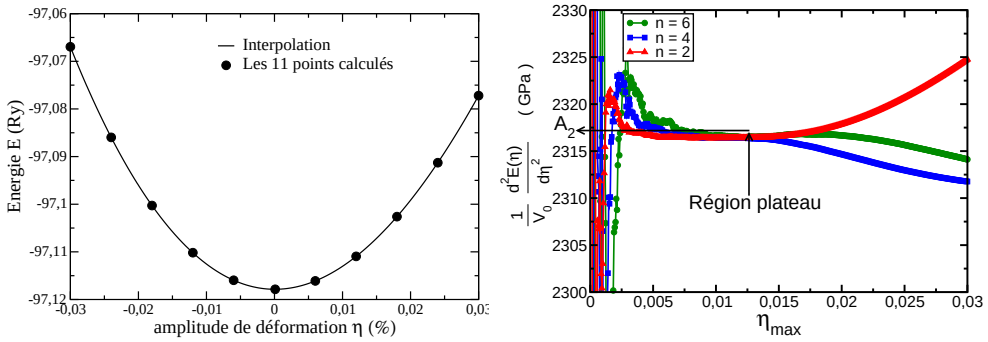
TABLE A.3 – Tenseurs des déformations η^i linéairement indépendants utilisés pour le calcul des constantes élastiques. Les η^i sont exprimés sous forme vectorielle dans la notation de Voigt $\eta^i = (\eta_1, \eta_2, \eta_3, \eta_4, \eta_5, \eta_6)$
Gauche : Cas monoclinique classe m, treize déformations. Droite : Cas rhomboédrique classe $\bar{3}m$, six déformations. [14].

dantes, c'est à dire en ayant modifié les vecteurs de Bravais selon la déformation.

Pour chacune des treize déformations (resp. six), il faut créer des structures déformées avec le même tenseur des déformations η^i, mais avec des amplitudes différentes. Dans cette thèse, pour chaque déformation, j'ai créé onze structures dont les amplitudes de déformation varient entre -3% et +3%. L'amplitude de déformation ne doit pas être trop grande afin de ne pas sortir du domaine où la courbe d'énergie en fonction de la

déformation est correctement ajustable par une parabole, ni trop petite afin d'éviter les trop faibles variations d'énergie en dessous de la précision des calculs [14]. Dans l'expérience, l'amplitude des déformations pour laquelle un potentiel (de type Lennard-Jones par exemple) est approximable par une parabole est beaucoup plus faible que dans le calcul. On note que l'amplitude des déformations imposées (3%) dépasse l'amplitude expérimentale. L'expérimentateur aura l'habitude d'être dans le domaine plastique à ces déformations, ou au-delà de la rupture lors d'une traction si son matériau est fragile. Le carbure de bore sous compression isostatique atteint cette déformation sous 30 GPa.

L'énergie totale de chacune de ces onze structures est alors calculée (DFT-GGA) en permettant une relaxation des positions atomique grâce au programme *Quantum ESPRESSO*. Il est impératif d'effectuer une relaxation des positions atomiques sur chacune des structures avant le calcul de l'énergie totale. Si cette opération n'est pas faite, les forces inter-atomiques seront non nulles et on ne prendra pas en compte le tenseur des contraintes internes [272]. Les treize courbes (resp. six) d'énergie totale en fonction de la déformation obtenues doivent avoir l'allure d'une courbe polynomiale à onze points proche d'une parabole[3]. On obtient une courbe de type Fig. A.3(a).



(a) Variation de l'énergie en fonction de l'amplitude de déformation. Les onze points noirs correspondent aux calculs en DFT-GGA. La courbe est l'interpolation par la « cubic spline ».

(b) Variation des termes d'ordre 2 (A_2) des polynômes approximateurs d'ordre n en fonction de l'amplitude maximale de déformation imposée.

FIGURE A.3 – Résultats typiques obtenus pour chaque déformation. Exemple avec la déformation η^1 de la table Tab. A.3 dans le matériau $(B_{11}C^p)$C-C.

La dérivée seconde $\frac{\delta^2 E}{\delta\eta_i \delta\eta_j}$ de cette « pseudo » parabole peut être obtenue par exemple en l'approximant par un polynôme P(x)=$\sum A_i x^i$ d'ordre n=2, 4 ou 6. Le terme A_2 peut varier un peu selon l'amplitude maximale de déformation imposée car la courbe n'est pas une parabole idéale. L'utilité des polynômes d'ordre supérieur à deux est de limiter la variation de ce paramètre. Pour savoir quelle valeur de A_2 choisir, on peut afficher le terme A_2 en fonction de l'amplitude maximale de distorsion Fig. A.3(b), et on doit pouvoir trouver une région "plateau" pour laquelle le terme A_2 est constant sur toute une

3. Cela signifie que pour de petites déformations, les termes dont l'ordre est supérieur à deux sont bien négligeables et que l'approximation est bonne.

gamme d'amplitude. Si cette opération ne marche pas pour n=2, alors on peut chercher une région plateau pour n=4 ou 6. La valeur du terme A_2 au niveau du plateau est celle retenue.

A.5.3 Accélération des calculs

Parfois la région plateau n'est pas bien définie ou inexistante. Dans ce cas, on peut calculer les termes A_2 dans une autre direction de déformation, ou faire une combinaison linéaire des déformations déjà réalisées. mais dans ces deux cas il faut générer de nouvelles structures et calculer leur énergie totale. On peut aussi utiliser plus de onze points dans le but de mieux décrire le plateau. Pour cela, au lieu de refaire des calculs sur des points intermédiaires additionnels, j'ai fait une interpolation des points existants avec une courbe "cubic spline" [4] Cette dernière technique peut fournir de nombreux points sans calcul supplémentaire et donne d'excellents résultats. Pour le confirmer, j'ai calculé des énergies à d'autres amplitudes de déformations. Leurs valeurs s'avèrent être les mêmes que celles des énergies fournies par l'interpolation à moins de 10^{-4} Ry. Notons que le fait que les résultats fournis par la "cubic spline" soient excellents est dû au profil très simple de la courbe quasi-parabolique et au grand nombre de points initiaux pour la décrire (onze points).

A.5.4 Calcul des constantes élastiques

Une fois les treize termes (resp. six) d'ordre deux trouvés, notés A_2^i (i=1 à 13), on obtient les coefficients du tenseur des constantes élastiques par les relations Equ. A.18 et Equ. A.19 facilement déductibles de Equ. A.16 et de Tab. A.3 :

Pour la symétrie rhomboédrique (classe $\overline{3}m$) :

$$\begin{aligned} C_{11} &= 2A_2^2 \\ C_{33} &= 2A_2^3 \\ C_{44} &= \frac{A_2^4}{2} \\ C_{12} &= A_2^5 - 2 * A_2^2 \\ C_{13} &= \frac{A_2^1 - A_2^5 + A_2^3}{2} \\ C_{14} &= \frac{-A_2^2 - A_2^4 + A_2^6}{2} \end{aligned} \tag{A.18}$$

4. La « **cubic spline** » est une fonction définie par morceau. Elle permet de créer une courbe $\mathcal{C}^\infty$ avec peu de points (N points) au moyen de polynômes de degrés 3, $P(x) = a_3x^3 + a_2x^2 + a_1x + a_0$. Le domaine de définition est discrétisé en n morceaux ($n > N$) chacun décrit par un polynôme différent. Les quatre coefficients a_i de chaque polynôme sont déterminés en imposant la continuité de la fonction définie par morceaux et de sa dérivée aux extrémités de chaque morceau et que la courbe passe par les N points.

Pour la symétrie monoclinique :

$$
\begin{aligned}
C_{11} &= -2\left(A_2^{11} + A_2^3 + A_2^2\right) + \frac{2}{3}\left(A_2^1 + 4A_2^{10} + 4A_2^9\right) \\
C_{22} &= 2A_2^2 \\
C_{33} &= 2A_2^3 \\
C_{12} &= -A_2^{11} - A_2^3 + \frac{1}{3}\left(A_2^1 + 4A_2^{10} + 4A_2^9\right) \\
C_{13} &= A_2^{11} - A_2^2 + \frac{1}{3}\left(A_2^1 - A_2^9\right) \\
C_{23} &= A_2^2 + A_2^3 + 2A_2^{11} - \frac{4}{3}\left(2A_2^{10} + A_2^9\right) \\
C_{44} &= \frac{1}{2}A_2^4 \\
C_{55} &= \frac{1}{2}A_2^5 \\
C_{66} &= \frac{1}{2}A_2^6 \\
C_{16} &= \frac{1}{2}\left(A_2^{11} + A_2^2 + A_2^7 + A_2^3 - A_2^6\right) - \frac{1}{6}\left(A_2^1 + 4A_2^{10} + 4A_2^9\right) \\
C_{26} &= \frac{1}{2}\left(A_2^2 + A_2^3 + A_2^7 - A_2^{12} + 2A_2^{11}\right) - \frac{1}{6}\left(A_2^1 + 4A_2^{10} + 4A_2^9\right) \\
C_{36} &= \frac{1}{2}\left(A_2^2 + A_2^3 + A_2^6 + A_2^7 - A_2^{12} - 2A_2^{13}\right) - \frac{1}{6}\left(A_2^1 - 4A_2^{10}\right) \\
C_{45} &= \frac{1}{4}\left(A_2^8 - A_2^4 - A_2^5\right)
\end{aligned}
\tag{A.19}
$$

Le programme ElaStic1.0 [14] permet de faire le lien entre les termes d'ordre 2 "A_2^i" aux coefficients C_ij du tenseur des constantes élastiques.

A.5.5 Marges d'erreurs

La lecture de la valeur du terme A_2 dans la région plateau n'est pas forcément exacte. A cause des formules Equ. A.18 et Equ. A.19, les erreurs de lecture peuvent s'ajouter ou s'annuler dans l'expression des constantes élastiques.

Dans le tableau Tab. A.4 sont référencés les pourcentages d'erreurs sur chaque constante. Les marges d'erreurs en LDA sont similaires à celles obtenues en GGA qui sont donc les seules présentées dans ce tableau. De même, tous les matériaux avec des icosaèdres ($B_{10}C_2$) ont des marges d'erreurs similaires. Pour cette raison, seul le matériau $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C est présenté dans le tableau.

Ces erreurs ont été calculées relativement aux valeurs fournies Tab. B.9 en prenant pour chaque terme A_2 la plus mauvaise lecture possible. Les erreurs nulles signifient que les constantes élastiques ont été calculées avec uniquement des termes A_2 dont la région plateau est très bien définie. Les erreurs trèes élevées qui peuvent être trouvées sur certaines constantes élastiques hors diagonales sont dues à la faible valeur de ces

TABLE A.4 – Pourcentage d'erreur sur les constantes élastiques dû à une mauvaise lecture du terme d'ordre deux.

Matériau	C_{11}	C_{33}	C_{12}	C_{12}	C_{44}	C_{14}								B	G	E	ν
(B_{12})C-C-C	0	0	0	1	0	7								1	0	0	1
(B_{12})C-C	2	0	5	2	6	19								0	4	3	7
(B_{12})C□C	2	3	2	22	10	280								0	1	1	2
	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}	B	G	E	ν
($B_{11}C^p$)C-B-C	0	0	0	0	0	0	1	0	1	4	1	4	0	0	0	0	0
($B_{11}C^p$)C-C	16	2	1	0	15	0	196	48	72	160	667	1055	8	0	6	5	11
($B_{11}C^p$)C□C	4	1	0	0	1	2	2	5	10	24	3	8	7	0	2	1	3
($B_{10}C_2^p$)$_{cot}$C-C	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0

constantes. Ainsi une erreur de lecture d'une dizaine de GPa sur quelques termes A_2 peut entraîner une modification relative de plus de 1055% sur la constante élastique C_{45} de ($B_{11}C^p$)C-C. Ces termes C_{ij} mal calculés ne doivent donc pas être utilisés comme moyen de comparaison. Lorsqu'une direction de déformation donne un terme A_2 pour lequel il est difficile de trouver une région plateau, cela signifie que l'approximation au deuxième ordre de Equ. A.13 n'est pas bonne et que plus de termes auraient dû être pris en compte. D'une manière générale, de nombreuses erreurs "s'annulent", et les erreurs sur les constantes élastiques isotropes (B, G, E et ν) ne dépassent pas les 11%.

Lorsque la marge d'erreur due à la lecture du terme A_2 est nulle, seule la précision du calcul est une source d'erreur. La précision du calcul dépend alors essentiellement de la taille de la base d'ondes planes (limitée par l'énergie de coupure E_{cut}=80 Ry.) et du maillage de la zone de Brillouin (12^3 points **k**). Ceux-ci permettent une précision de 10^{-5} Ry sur l'énergie. Les déformations de -3 à +3% imposées à la maille (onze structures par direction) génèrent des modifications de l'énergie allant de 10^{-4} à 10^{-2} Ry. L'erreur maximale sur le terme A_2 (due à la précision du calcul limitée à 10^{-5} Ry) est de 0.5%. Ainsi la précision des constantes élastiques isotropes est de 5% (car leur calcul utilise neuf de ces termes A_2)

A.6 Calcul des distances moyennes

La méthode exposée dans cette section est utilisée dans les sections sect. 2.1.4 et sect. 3.1.3.

A.6.1 Création de la maille en moyenne rhomboédrique

Pour obtenir les paramètres de maille de la maille en moyenne rhomboédrique (a_r et α_r), les paramètres de la maille monoclinique base-centrée ont été moyennés par les relations :

$$a_r = \frac{a_{mbc} + b_{mbc} + c_{mbc}}{3} \qquad \text{et} \qquad \alpha_r = \frac{\alpha_{mbc} + \beta_{mbc} + \gamma_{mbc}}{3} \tag{A.20}$$

Pour obtenir les posistions atomiques de la maille en moyenne rhomboédrique (sites $1b$, $2c$, $6h$ et $6h$), les positions atomiques ayant le même nom dans le Tab. A.2 ont été moyennées par les relations :

centre de chaîne $1b$:

$$x = y = z = \frac{1}{2}$$

extrémité de chaîne $2c$:

$$x = y = z = \frac{1}{6}\sum_{i=2}^{3} 2x_i + y_i$$

Site polaire $6h$:

$$x = z = \frac{1}{12}\left(\sum_{i=6}^{7} x_i + z_i + 2\sum_{i=10}^{11} x_i + z_i\right) \qquad y = \frac{1}{6}\left(\sum_{i=6}^{7} y_i + 2\sum_{i=10}^{i} 11y_i\right)$$

Site équatorial $6h$:

$$x = z = \frac{1}{12}\left(\sum_{i=4}^{5} x_i + z_i + 2\sum_{i=8}^{9} x_i + z_i\right) \qquad y = \frac{1}{6}\left(\sum_{i=4}^{5} y_i + 2\sum_{i=8}^{9} y_i\right) \tag{A.21}$$

où i est l'indice sur l'atome comme indiqué Fig. A.1 et x,y et z les coordonnées cristallines. Dans les deux formules donnant les sites $6h$, il faut prendre en compte la permutation circulaire et le changement de signe indiqué Tab. A.1.

Les mêmes formules sont appliquées pour moyenner les mailles tricliniques avec pour seul changement les indices dans les sommes. Ces indices doivent correspondre au même type d'atome (équatorial, polaire, extrémité et centre de chaîne).

A.6.2 Distances moyennes

Lorsque l'icosaèdre est légèrement distordu comme ($B_{11}C^p$) ou ($B_{10}C_2^p$) au lieu de (B_{12}), les arêtes ne sont plus exactement identiques pour un même type de distance. Par exemple, les six liaisons équatoriales b_3 (b_{31}, b_{32}, b_{33}, b_{34}, b_{35} et b_{36} représentées Fig. 1.6) sont les mêmes si l'icosaèdre est (B_{12}) mais varient un peu si l'icosaèdre est ($B_{11}C^p$) ou ($B_{10}C_2^p$). Les distances fournies sont alors la moyenne de celles calculées pour un même type de distance. Dans cet exemple, on prendra donc la moyenne $\overline{b_3}$:

$$\overline{b_3} = \frac{1}{6}\sum_{j=1}^{6} b_{3j} \tag{A.22}$$

Les paramètres de maille (normes et angles des vecteurs de Bravais) des mailles distordues sont moyennés de la même manière. Le volume V_{ico} de l'icosaèdre est calculé à partir du rayon moyen $\overline{r}_{ico}$ de l'icosaèdre par l'équation :

$$V_{ico} = \frac{5}{12}\left(3+\sqrt{5}\right)\overline{r}_{ico}^3 \tag{A.23}$$

et le volume V_{SCico} de la sphère circonscrite à l'icosaèdre par

$$V_{SCico} = \frac{4}{3}\pi \overline{r}_{ico}^{3} \tag{A.24}$$

Comme le centre de l'icosaèdre et l'origine du repère cristallin (et cartésien) coïncident, il suffit de moyenner les douze rayons r_i (i=1 à 12) obtenus par la lecture des coordonnées cartésiennes x_i, y_i et z_i des douze atomes de l'icosaèdre pour calculer $\overline{r}_{ico} = \frac{1}{12}\sum_{i=1}^{12}\sqrt{x_i^2+y_i^2+z_i^2}$.

La longueur moyenne $\overline{b}_{ico}$ de l'arête de l'icosaèdre est définie par :

$$\overline{b}_{ico} = \frac{6\times b_2 + 6\times b_3 + 12\times b_4 + 6\times b_5 + 6\times b_6}{30} \tag{A.25}$$

A.7 Création d'une super-maille

La méthode exposée dans cette section est utilisée section 3.3.1 et suit la référence [6]. De nombreux types de défauts ponctuels peuvent exister, comme les défauts de Frenkel ou de Schottky par exemple. Dans cette thèse, seuls les défauts de type lacune neutre (sans électron supplémentaire) sont étudiées. Voici la méthode permettant de calculer les énergies de formation des lacunes neutres.

A.7.1 Création de la super-maille

Afin de modéliser une lacune dans un matériau, par exemple ($B_{11}C^p$)C-C, il faut créer une super-maille permettant de simuler la dilution de la lacune dans le matériau. La super-maille est constituée de plusieurs mailles élémentaires dont la structure est celle de ($B_{11}C^p$)C-C avec ses quatorze atomes et d'une maille élémentaire possédant le défaut, ici une lacune, c'est à dire le retrait d'un atome. Dans cette thèse les super-mailles sont composées de 2×2×2 =8 mailles élémentaires, l'une d'entre elle possédant la lacune comme indiqué Fig. A.4. Pour cette raison, ces super-mailles sont aussi parfois appelées octo-boules. Une super-maille de ($B_{11}C^p$)C-C avec une lacune possède donc 7×14+1×13=111 atomes.

La concentration en défaut est de 1/120 ce qui est bien trop élevé par rapport aux concentrations repérées expérimentalement. La concentration réelle en lacunes peut varier de quelques $1/10^{17}$ at. pour un matériau idéal à 300K dont l'énergie de formation d'une lacune vaut 1 eV [46] (notons que la concentration optimale n'est pas 0 car l'entropie liée aux lacunes permet de minimiser l'énergie d'un matériau) à $1/10^3$ pour le cuivre proche de son point de fusion [285]. Dans le carbure de bore, la concentration en lacunes à l'équilibre thermodynamique a été calculée et vaut 10^{14} lacune/cm^3 (soit une concentration de $1/10^9$ at.) [6].

La difficulté dans le dimensionnement d'une super-maille est de trouver à partir de quelle distance l'interaction entre deux lacunes est négligeable. Cette distance doit être supérieure aux paramètres de maille de la super-maille afin de simuler une lacune isolée. Si la lacune n'est pas assez diluée, l'énergie de formation calculée sera trop élevée. Dans

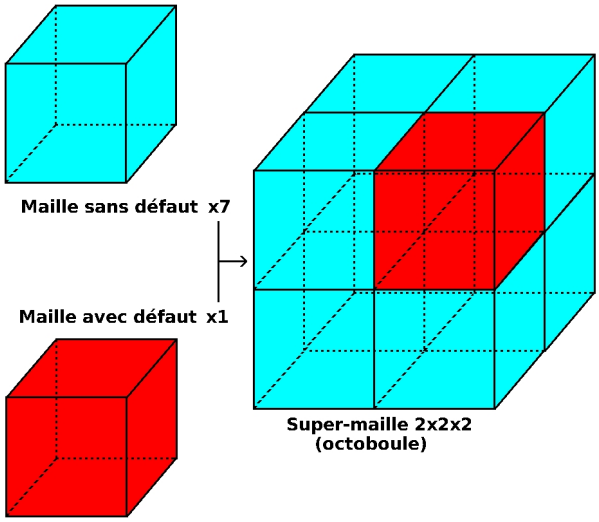


FIGURE A.4 – Schéma représentant la conception d'une super-maille de concentration en défaut ponctuel de 1/120. La maille sans défaut est prise 7 fois et a le rôle de diluant, c'est la matrice, alors que la maille avec le défaut est prise 1 fois.

cette thèse, je dépasse cette difficulté en supposant qu'il n'y a pas d'interaction entre deux lacunes pour une concentration 1/120 et donc qu'elles sont donc bien isolées. On peut voir l'influence de la dilution de la lacune sur la courbe Fig. A.5.

Pour réaliser les calculs d'énergie totale, la zone de Brillouin (BZ) a été maillée avec la technique de Monkhorst et Pack [170]. Comme la norme des vecteurs de Bravais de la super-maille à 111 atomes est deux fois plus grande que celle des vecteurs de Bravais de la maille pure à 14 atomes, la zone de Brillouin est deux fois plus petite. Par conséquent, un maillage deux fois moins fin est suffisant pour la décrire. J'ai donc utilisé une grille de 6×6×6 points k car le maillage nécessaire pour faire converger l'énergie dans les mailles simples à 10^{-4} Ry près est une grille 12×12×12. L'énergie de coupure choisie pour limiter le nombre d'ondes planes utilisées est de 80 Ry, comme pour les mailles simples. Une relaxation des degrés de liberté (paramètres de maille et positions atomiques) des octoboules a été nécessaire pour calculer leur énergie électronique car le retrait d'un atome génère des contraintes internes.

A.7.2 Calcul de l'enthalpie de formation

L'enthalpie de formation $\Delta\Omega_f(P,\mu)$ des lacunes dépend des paramètres pression et potentiel chimique. Pour la connaître, il faut tout d'abord calculer l'enthalpie de la super-maille avec la lacune, et l'enthalpie du matériau pur à la pression voulue. Afin de permettre de faire varier le potentiel chimique, on se place dans un modèle de système ouvert en contact avec un réservoir infini d'atomes permettant l'échange d'atomes de bore ou de carbone. L'enthalpie de formation qui dépend de la pression et de la stœchiométrie fixée par le réservoir s'écrit alors [286, 287] :

$$\Delta\Omega_f(P,\mu) = \Delta H + \sum_{i=B,C} n_i\mu_i \tag{A.26}$$

où ΔH est l'enthalpie relative du défaut, n_i est le nombre d'atomes échangé avec le réservoir, (positif si l'atome passe du matériau au réservoir, comme dans le cas d'une lacune par exemple), et μ_i avec i=B (resp. C) est le potentiel chimique en excès. C'est

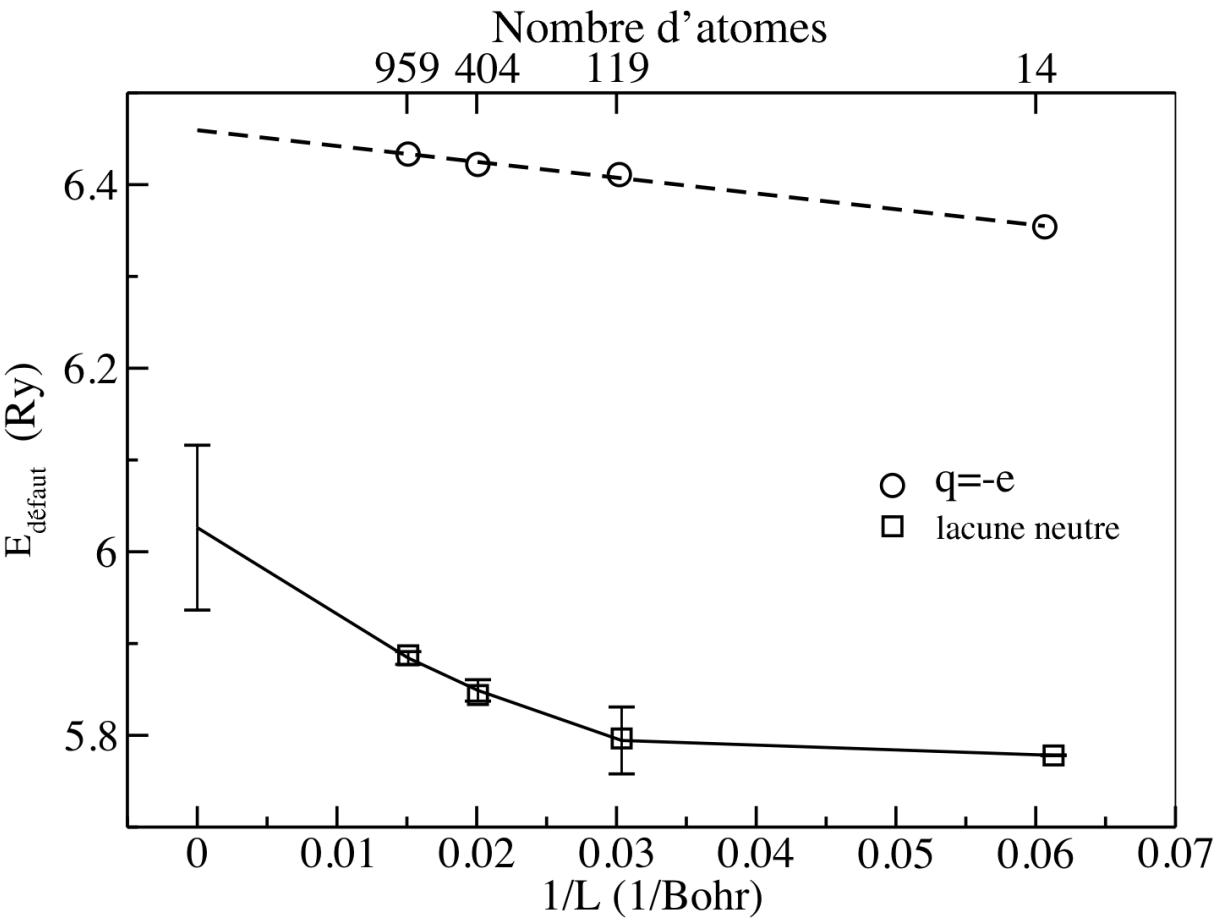


FIGURE A.5 – Energie de formation d'une lacune $(B_{11}C^p)C\square C$ dans une matrice de $(B_{11}C^p)$C-B-C en fonction de la concentration la dilution. La maille 1×1×1 correspond à la maille avec lacune seule (14 atomes). La super-maille 2×2×2 correspond à la maille avec la lacune diluée 1/8 fois (119 atomes). La super-maille 3×3×3 correspond à la maille avec la lacune diluée 1/8 fois (404 atomes). La super-maille 4×4×4 correspond à la maille avec la lacune diluée 1/8 fois (959 atomes). La convergence a aussi été testée avec un électron supplémentaire. Courbe calculée par N. Vast.

à dire $\mu_i = \mu_i^* - \mu_i^0$ où μ_i^* est le potentiel chimique absolu fixé par le matériau pur (voir Equ. A.29) et μ_i^0 le potentiel chimique de référence fixé par le réservoir. Pour le réservoir, on prendra $\mu_i^* = \mu_i^0$. Les potentiels chimiques de référence sont pris comme étant l'enthalpie par atome du bore et du carbone :

$$\mu_B^0 = \frac{H_{B_{12}}}{12} \quad \text{et} \quad \mu_C^0 = \frac{H_{C_2}}{2} \tag{A.27}$$

Pour calculer l'enthalpie relative du défaut ΔH, on prendra :

$$\Delta H = H(\text{octoboule avec défaut}) - 8 \times H(\text{maille sans défaut} + \sum_{i=B,C} n_i \mu_i^0 \tag{A.28}$$

où les enthalpies H(octoboule avec défaut) sont données Tab. 3.6. L'enthalpie de formation du matériau servant de matrice pour diluer la lacune fixe la relation entre μ_B et μ_C, contraignant ainsi leur domaine d'existence selon le matériau :

$$3\mu_C + 12\mu_B = \Delta H_f((B_{11}C^p)\text{C-B-C}) \tag{A.29}$$
$$3\mu_C + 11\mu_B = \Delta H_f((B_{11}C^p)\text{C-C}) \tag{A.30}$$
$$4\mu_C + 10\mu_B = \Delta H_f((B_{10}C_2^p)\text{C-C}) \tag{A.31}$$

où ΔH_f est l'enthalpie de formation du matériau par rapport au carbone et au bore :

$$\Delta H_f((B_{11}C^p)\text{C-B-C}) = H((B_{11}C^p)\text{C-B-C}) - 12H(B) - 3H(C) \tag{A.32}$$
$$\Delta H_f((B_{11}C^p)\text{C-C}) = H((B_{11}C^p)\text{C-C}) - 11H(B) - 3H(C) \tag{A.33}$$
$$\Delta H_f((B_{10}C_2^p)\text{C-C}) = H((B_{10}C_2^p)\text{C-C}) - 10H(B) - 4H(C) \tag{A.34}$$

Les calculs des énergies de formations des défauts de type lacune neutre ont été faits dans $(B_{11}C^p)$C-B-C et leurs valeurs diffèrent de moins de 1% de celles obtenues par [6].

A.8 Rappels sur la loi de Bragg

La méthode exposée dans cette section est utilisée dans les sections sect. 2.1.3 et set. 3.5.2.

La spectroscopie par diffraction des rayons X permet de caractériser un matériau. Elle donne en effet directement les distances inter-réticulaires dans le matériau par la loi de Bragg :

$$2d\sin(\theta) = n\lambda \tag{A.35}$$

où d est la distance inter-réticulaire, θ le demi-angle de déviation entre le faisceau incident et la direction du détecteur, n l'ordre de réflexion (nombre entier) et λ la longueur d'onde des rayons X. A partir de ces distances, il est possible de déduire de nombreuses propriétés du cristal. La position relative des pics ne dépend donc que des paramètres de maille. Une variation des positions atomiques ou du type d'atome en conservant la symétrie des sites de Wyckoff fera varier l'intensité relative des pics entre eux. En effet, l'intensité du rayon diffracté par le plan d'indices de Miller (hkl) est proportionnelle au carré du facteur de structure F_{hkl} défini par :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N_{at}} f_j e^{2i\pi(hx_j+ky_j+lz_j)} \tag{A.36}$$

où N_{at} est le nombre d'atomes dans la maille, x_j, y_j, z_j les coordonnées de l'atome j dans la maille et f_j est le facteur de diffusion de l'atome j qui dépend de son numéro atomique. D'autres paramètres influent l'intensité comme le facteur de forme qui dépend de la forme de la maille élémentaire et de la taille des cristaux. Ils n'ont pas été utilisés dans cette thèse.

Dans cette thèse, le calcul des spectres a été fait à l'aide du logiciel PowderCell-2.4 [15] en prenant la longueur d'onde d'émission de la raie Kα du cuivre : λ=1.54 Å car c'est une des plus utilisées dans les laboratoires. Cependant tous les spectres peuvent être facilement simulés pour d'autres longueurs d'onde d'émission grâce aux tableaux donnant les paramètres de maille et positions atomiques annexe B.1.

A.9 Calculs des vitesses du son

La méthode exposée dans cette section suit la référence [26] et est utilisée section. 3.5.1. La vitesse du son dans un solide en est une caractéristique. Lorsqu'on la mesure expérimentalement, elle peut varier significativement d'un échantillon à l'autre pour un même matériau, notamment à cause de la porosité ou de la taille des grains par exemple. Pour cette raison, elle est de nos jours mesurée sur un mono-cristal dont on connaît l'orientation. On peut ainsi obtenir les vitesses du son longitudinales et transverses selon différentes directions de propagation. En effet, dans un matériau anisotrope, la vitesse du son dépend de la direction de propagation de l'onde. L'onde peut être soit transverse soit longitudinale selon que le déplacement des atomes se fait dans la direction de propagation (longitudinale) ou orthogonalement à celle-ci (transverse). Les deux méthodes présentées pour calculer les vitesses du son fournissent des résultats similaires.

A.9.1 Calcul des vitesses du son par les constantes élastiques

Pour calculer les vitesses du son, il faut définir l'équation de propagation de l'onde. On nomme l, m, n les cosinus de la normale au plan d'onde, en coordonnées cartésiennes. s est la distance le long de la normale s=lx+my+nz. La vitesse V d'un point à la surface du front d'onde a pour direction les cosinus α, β et γ par rapport aux axes x, y et z telle que V=αu+βv+γw. Les formules donnant la vitesse de propagation de l'onde dans un milieu de densité ρ en fonction de la direction de propagation ont été introduites par Christoffel en 1877 [288] :

$$\begin{aligned}
\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} &= \lambda_{11}\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} + \lambda_{12}\frac{\partial^2 v}{\partial s^2} + \lambda_{13}\frac{\partial^2 w}{\partial s^2} \\
\rho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2} &= \lambda_{12}\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} + \lambda_{22}\frac{\partial^2 v}{\partial s^2} + \lambda_{23}\frac{\partial^2 w}{\partial s^2} \qquad \text{avec} \\
\rho\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} &= \lambda_{13}\frac{\partial^2 u}{\partial s^2} + \lambda_{32}\frac{\partial^2 v}{\partial s^2} + \lambda_{33}\frac{\partial^2 w}{\partial s^2}
\end{aligned} \tag{A.37}$$

$$\begin{aligned}
\lambda_{11} &= l^2c_{11} + m^2c_{66} + n^2c_{55} + 2mnc_{56} + 2nlc_{15} + 2lmc_{16} \\
\lambda_{22} &= l^2c_{66} + m^2c_{22} + n^2c_{44} + 2mnc_{24} + 2nlc_{46} + 2lmc_{26} \\
\lambda_{33} &= l^2c_{55} + m^2c_{44} + n^2c_{33} + 2mnc_{34} + 2nlc_{35} + 2lmc_{45} \\
\lambda_{12} &= l^2c_{16} + m^2c_{26} + n^2c_{45} + mn\,(c_{46} + c_{25}) + mn\,(c_{14} + c_{56}) + mn\,(c_{12} + c_{66}) \\
\lambda_{13} &= l^2c_{15} + m^2c_{46} + n^2c_{35} + mn\,(c_{45} + c_{36}) + mn\,(c_{13} + c_{55}) + mn\,(c_{14} + c_{56}) \\
\lambda_{23} &= l^2c_{56} + m^2c_{24} + n^2c_{34} + mn\,(c_{44} + c_{23}) + mn\,(c_{36} + c_{45}) + mn\,(c_{25} + c_{46})
\end{aligned} \tag{A.38}$$

où les c_{ij} sont les composantes du tenseur des constantes élastiques.

Le repère cartésien utilisé dans Equ.A.37 doit être le même que celui dans lequel est exprimé le tenseur des constantes élastiques, c'est à dire celui des hautes symétries du cristal [284, 289] (voir annexe. A.11.1). On remplace alors simplement les valeurs des c_{ij}

par celles calculées et l,m,n par celles de la direction voulue et on résout l'équation au déterminant :

$$\begin{vmatrix} \lambda_{11} - \rho V^2 & \lambda_{12} & \lambda_{13} \\ \lambda_{12} & \lambda_{22} - \rho V^2 & \lambda_{23} \\ \lambda_{13} & \lambda_{23} & \lambda_{33} - \rho V^2 \end{vmatrix} = 0 \tag{A.39}$$

et on obtient les la vitesse longitudinale (V_l) et les deux vitesses transverses (V_{t1} et (V_{t2})).

Exemple : pour un solide rhomboédrique dont l'onde se propage selon l'axe z, on obtient les formules :

$$V_l = \sqrt{\frac{c_{33}}{\rho}} \qquad \text{et} \qquad V_{t1} = V_{t2} = V_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \tag{A.40}$$

On voit que dans cette direction, les vitesses du son transverses sont dégénérées.

Exemple : pour un solide isotrope, l'égalité de certains c_{ij} permet d'obtenir les formules plus simples :

$$V_l = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}} \qquad \text{et} \qquad V_{t1} = V_{t2} = V_t = \sqrt{\frac{E}{2\rho(1+\nu)}} \tag{A.41}$$

où ρ, E et ν sont la densité, le module d'Young et le coefficient de poisson. Ces deux derniers sont calculés selon Voigt et Reuss par les formules Equ. A.2 et Equ. A.4.

Cette méthode est l'inverse de ce que font généralement les expérimentateurs, c'est à dire mesurer les différentes vitesses du son et en déduire les constantes élastiques.

A.9.2 Calcul des vitesses du son à partir de la dispersion de phonons

La solution de Equ. A.37 donne un déplacement $\overrightarrow{u}$ sous forme d'une onde plane progressive monochromatique sinusoïdale de type :

$$\overrightarrow{u} = \overrightarrow{u}_0 e^{i(\overrightarrow{q}\cdot\overrightarrow{s} - \omega t)} \quad \text{avec} \quad V = \frac{\omega}{||\overrightarrow{q}||} \tag{A.42}$$

où ω est la pulsation et $\overrightarrow{q}$ le vecteur d'onde. On sait que la courbe $\omega(k)$ est une droite dans la limite des petits déplacements. Il suffit donc de regarder la dérivée des fréquences des phonons acoustiques par rapport au vecteur d'onde k dans la zone de Brillouin autour du centre de zone Γ dans la direction voulue.

Un exemple de courbe $\omega(k)$ est montré Fig. A.6 pour les phonons acoustiques d'une maille rhomboédrique autour de Γ. La pente $\omega(k)$ autour de Γ est bien approximativement une droite. Son coefficient directeur correspond à la vitesse du son. On voit par exemple que dans la direction de l'axe trigonal Γ-Z d'ordre trois en symétrie rhomboédrique, les deux modes acoustiques transverses sont dégénérés comme on le retrouverait suite à la résolution de Equ. A.37. De même, dans les mailles possédant la légère distorsion (monoclinique), on s'attend à avoir les deux modes transverses quasi dégénérés dans la direction équivalente. Cette méthode nécessite la connaissance des fréquences de vibration dans toute la zone de Brillouin.

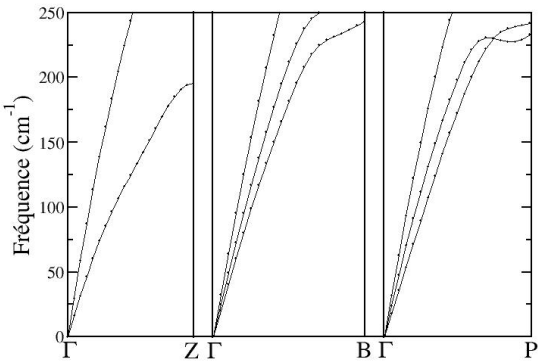


FIGURE A.6 – Exemple de pente des fréquences des phonons en fonction de la direction dans la zone de Brillouin pour le matériau rhomboédrique $(B_{12})C\square C$. Aux alentours du centre de zone, les courbes sont bien des droites. Les points de haute symétrie de la zone de Brillouin sont nommés selon Réf. [290]. ΓZ est la direction de l'axe trigonal d'ordre 3, ΓB l'axe binaire et ΓP de la bissectrice.

A.10 Théorie de l'état de transition

La méthode exposée dans cette section est utilisée section 3.4.3 et suit Réf. [278]. Pour une réaction chimique ou transition de phase, de type $A \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} B$, on défini le taux k_1 de transition de A vers B et k_{-1} de B vers A. Ce taux de transition dépend des micro-états accessibles de A, de B et du point selle appelé état de transition.

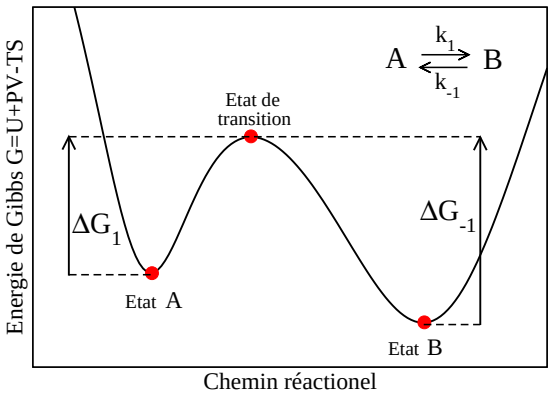


FIGURE A.7 – Profil type de la variation de l'énergie libre de Gibbs le long du chemin réactionnel lors d'une transition de phase. Les minima d'énergie sont les phases stables des réactifs A et des produits B. Le maximum d'énergie est l'état de transition tr. ΔG_1 est la variation d'énergie entre la phase initiale et l'état de transition. ΔG_{-1} est la variation d'énergie entre la phase finale et l'état de transition.

Afin de calculer le taux de transition, il faut faire plusieurs hypothèses concernant l'état de transition :

- Un réactif ou produit qui arrive à l'état de transition continue sans revenir en arrière.
- La distribution des états quantiques suit la distribution de Boltzmann. Ceci permet d'évaluer l'entropie du système à une température donnée.
- Un seul mouvement spécifique est responsable de la réaction. Si le chemin réactionnel est plus compliqué, on peut toujours le décomposer en plusieurs sous-chemins respectant chacun cette condition.
- Les particules ont un mouvement classique sans effet tunnel et passent donc toutes forcément par l'état de transition.

Comme indiqué Fig. A.7, l'état de transition est un état instable, car, même si on arrive à trouver une structure relaxée ($\frac{\partial E}{\partial u} = 0$), il existe une direction de l'espace des chemins réactionnels possibles pour laquelle la dérivée seconde de l'énergie est nulle. Dans la dispersion de phonons, on doit donc voir une fréquence négative dont le mode propre de vibration associé correspond aux déplacements atomiques du chemin réactionnel dans cette direction. Dans un cristal de maille élémentaire composée de N atomes, il y 3N-3 modes de vibration de fréquence ω_i (on omet les 3 translations). Dans l'approximation où les systèmes de phonons sont non couplés (hypothèse harmonique), l'énergie d'un état propre k du système est :

$$E_k = E_0 + \sum_{i=0}^{3N-3} \hbar\omega_i n_i \qquad \forall i, n_i \in \mathbb{N} \tag{A.43}$$

où chacun des n_k a une valeur entière entre 0 et l'infini. Tous les n_k valent 0 dans l'état fondamental. Le terme vibrationnel de point zéro $\sum_{i=0}^{3N-3} \frac{1}{2}\hbar\omega_i$ est compris dans E_0. On en déduit la fonction de partition Z définie en physique statistique avec la somme sur tous les micro-états atteignables par la relation :

$$\begin{aligned} Z &= \sum_{k=0}^{+\infty} e^{-\beta E_k} = \sum_{n_i=0}^{+\infty} e^{-\beta E_0 + \sum_{i=0}^{3N-3} \hbar\omega_i n_i} = \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta E_0} \prod_{i=0}^{3N-3} e^{-\beta\hbar\omega_i n} \\ &= e^{-\beta E_0} \prod_{i=0}^{3N-3} \sum_{n=0}^{+\infty} e^{-\beta\hbar\omega_i n} = e^{-\beta E_0} \prod_{i=0}^{3N-3} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_i}} \end{aligned}$$

Avec $\beta = \frac{1}{k_B T}$ On sait par le calcul que les fréquences sont de l'ordre d'une dizaine de THz (térahertz). Une bonne approximation permet de dire à température ambiante :

$$\beta\hbar\omega_i \sim \frac{1.05457173 \times 10^{-34} \times 10 \times 10^{12}}{1.38065 \times 10^{23} \times 300} \ll 1 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{1 - e^{-x}} \sim \frac{1}{x} \tag{A.44}$$

$$\text{donc} \qquad Z \sim e^{-\beta E_0} \prod_{i=0}^{3N-3} \frac{k_B T}{\hbar\omega_i} \tag{A.45}$$

Comme on utilise de la pression, on remplacera E_0 par l'enthalpie H_0=E_0+PV et on remplacera l'énergie libre F=-k_BTln(Z) par l'enthalpie libre de Gibbs G=F+PV. L'idée de la théorie de l'état de transition est de faire sortir la fréquence ω_k du mode non lié à la transition et de recalculer la fonction de partition en supposant que l'état de transition est stable. On obtient alors :

$$\begin{aligned} \Delta G = G_{tr} - G_A &= -k_B T \left[\ln\left(e^{-\frac{H_{0tr}}{k_B T}} k \prod_{j=0}^{3N-4} \frac{k_B T}{\hbar\omega_i} \right) + \ln\left(e^{-\frac{H_{0A}}{k_B T}} \prod_{i=0}^{3N-3} \frac{k_B T}{\hbar\omega_j} \right) \right] \\ &= \Delta H - k_B T \ln\left(\frac{\prod_{i=0}^{3N-3} \omega_i}{k \prod_{j=0}^{3N-4} \omega_j} \right) \qquad \text{avec} \qquad \Delta H = H_{0tr} - H_{0A} > 0 \end{aligned}$$

$$k = \frac{\prod_{i=0}^{3N-3} \omega_i}{\prod_{j=0}^{3N-4} \omega_j} e^{\frac{-\Delta H}{k_B T}} \tag{A.46}$$

En réalité, dans notre cas, ce sera une transition de phase d'un solide à un autre. Comme le solide est représenté par un cristal infini, les ω_i dépendent aussi de $\mathbf{q}$, le vecteur d'onde du phonon. On prendra donc comme valeur de ω_i la valeur moyenne :

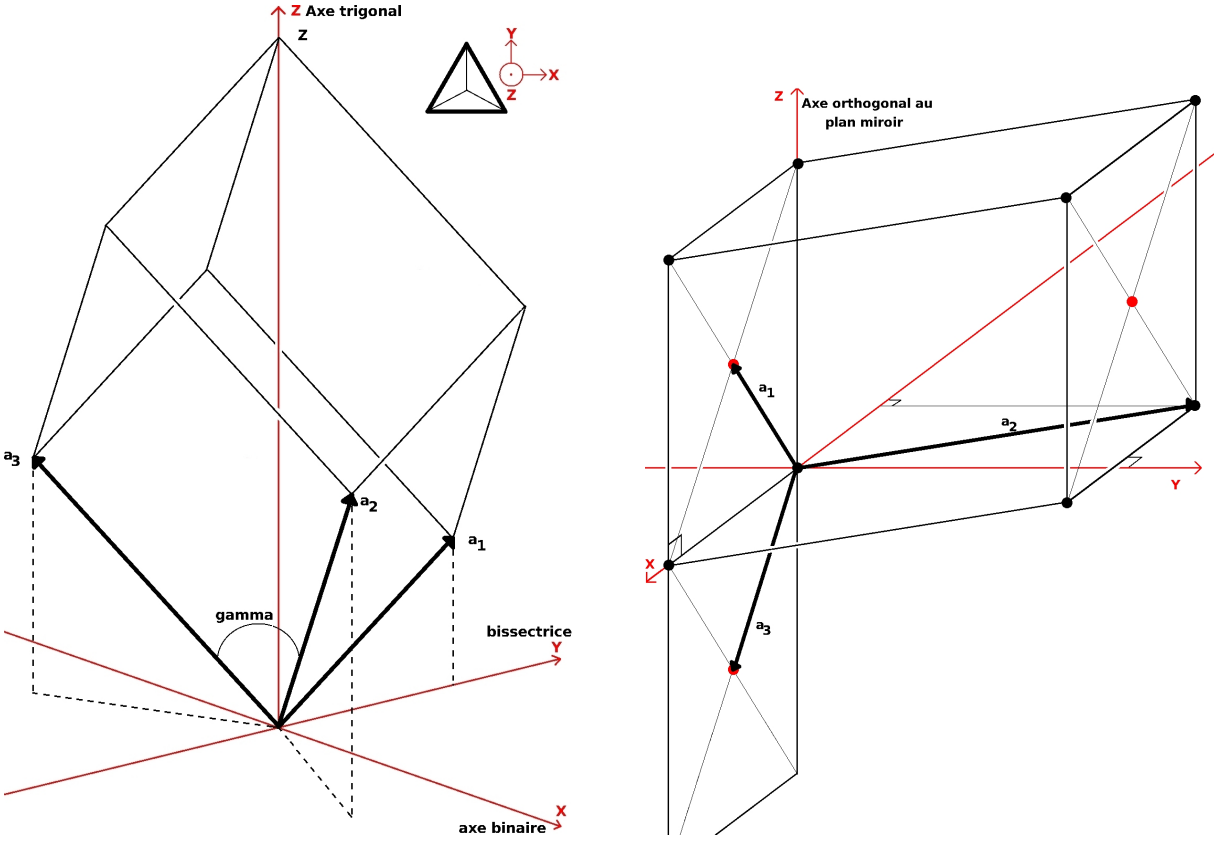
$$\overline{\omega}_i = \frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{\mathbf{q}\in BZ} \omega_{i,\mathbf{q}} d\mathbf{q} \tag{A.47}$$

où Ω_{BZ} est le volume de la première zone de Brillouin.

A.11 Changement de repère des tenseurs

La méthode exposée dans cette section est utilisée dans les chapitres 2 et 3.

A.11.1 Définition des repères standards



(a) Pour une maille de groupe ponctuel $\overline{3}m$ dans un réseau rhomboédrique (vecteurs a_1, a_2 et a_3) et hexagonale (non représenté).

(b) Pour une maille de groupe ponctuel m dans un réseau monoclinique (ronds noirs) et monoclinique base-centrée (vecteurs a_1, a_2 et a_3).

FIGURE A.8 – Les repères cartésiens standards (XYZ) associés aux mailles élémentaires selon leur symétrie. Ce sont les mêmes que ceux utilisés dans *QUANTUM ESPRESSO*.

La forme et les composantes d'un tenseur dépendent du repère dans lequel celui-ci est exprimé. En cristallographie, il y a des repères conventionnels utilisés afin de voir apparaître dans ces tenseurs certaines symétries et termes nuls. Pour cela, les tenseurs (des constantes élastiques, piézo-électriques, Raman, diélectriques ou les vecteurs) sont exprimés dans le repère cartésien associé aux hautes symétries du cristal [284, 289]. Ce repère dépend du groupe ponctuel du cristal.

Pour une maille de groupe ponctuel $\bar{3}m$ (D_{3d}) d'un réseau rhomboédrique, il y a douze opérations de symétrie. Afin de faire apparaître ces symétries dans les tenseurs, il faut choisir le repère conventionnel défini par :

— l'axe z est l'axe d'ordre 3, c'est à dire [111] (voir Fig. A.8(a)).
— l'axe x est un des axes binaires, par exemple $[10\bar{1}]$.
— l'axe y complète le repère cartésien, par exemple $[\bar{1}2\bar{1}]$. Il est appelé axe bissectrice.

Pour une maille de groupe ponctuel m (C_s) d'un réseau monoclinique, il y a deux opérations de symétrie. Afin de faire apparaître ces symétries dans les tenseurs, il faut choisir le repère conventionnel défini par :

— l'axe z est l'axe perpendiculaire au plan miroir, par exemple $[10\bar{1}]$ dans la maille monoclinique base-centrée (voir Fig. A.8(b)).
— l'axe x est donc dans le plan miroir sans condition particulière, par exemple [101].
— L'axe y complète le repère cartésien, par exemple $[1\lambda1]$ où $\lambda = -\frac{a_1}{a_2 \cos(a_1,a_2)}$

On obtient les repères montrés Fig. A.8.

A.11.2 Changement de repère

Pour faire le changement de base de $\mathfrak{B}$ dans $\mathfrak{B}'$ d'un tenseur T d'ordre supérieur à un, la méthode présentée dans cette section est de passer par sa forme vectorielle $\overrightarrow{T}$ et d'appliquer la transformation

$$\overrightarrow{T}' = \overleftrightarrow{P}_{\mathfrak{B}}^{\mathfrak{B}'} \overrightarrow{T} \tag{A.48}$$

où $\overleftrightarrow{P}_{\mathfrak{B}}^{\mathfrak{B}'}$ est la matrice de passage.

Création de la forme vectorielle

Pour obtenir cette forme, on remplit le vecteur avec les composantes du tenseur. Par exemple pour un tenseur $\overline{\overline{\overline{T}}}$ de rang quatre dont les quatre espaces facteurs sont de dimension m, n, o et p on peut appliquer l'algorithme :

$$\begin{array}{l} \text{pour i de 1 à m; pour j de 1 à n;} \\ \quad \text{pour k de 1 à o; pour l de 1 à p;} \\ \quad\quad m+1 \longrightarrow m; \\ \quad\quad \overline{\overline{\overline{T}}}_{ijkl} \longrightarrow \overrightarrow{T}_m; \\ \text{fin; fin; fin; fin;} \end{array} \tag{A.49}$$

Cela génère un vecteur $\overrightarrow{T}$ associé à $\overline{\overline{\overline{T}}}$.

En physique du solide les tenseurs T sont covariants, de rang r=1, 2, 3 ou 4 (vecteurs de Bravais, tenseur diélectrique, tenseur piézo-électrique, tenseur des constantes élastiques) et les dimensions des espaces « facteurs » E_i où $i \in [\![1, r]\!]$ valent toutes n=3. Le vecteur $\overrightarrow{T}$ correspondant aura donc n^r lignes.

Création de la matrice de passage

Afin d'appliquer l'équation Equ. A.48 sur ce vecteur, la matrice de passage $P_{\mathfrak{B}}^{\mathfrak{B}'}$ de Equ. A.48 doit avoir $n^r \times n^r$ termes. Dans le cas général, il peut y avoir des changements de base différents selon l'espace facteur E_i. Nommons P_i la matrice de passage de l'espace E_i. Les termes de la matrice $P_{\mathfrak{B}}^{\mathfrak{B}'}$ sont obtenus par produits des éléments des matrices P_i dont l'ordre dépend de celui du remplissage du vecteur $\overrightarrow{T}$. Par exemple, en reprenant l'ordre et les notations du tenseur de rang quatre $\overline{\overline{\overline{\overline{T}}}}$ précédent, on peut créer la matrice P définie par blocs avec l'algorithme :

$$\begin{array}{l}\text{pour i de 1 à m; pour j de 1 à n;}\\ \quad\text{pour k de 1 à o; pour l de 1 à p;}\\ \quad\quad\text{pour m de 1 à p; pour o de 1 à p;}\\ \quad\quad\quad P_{AB} \longrightarrow P_{1mo} \times P_{2kl} \times P_{3ij} \times P_4\\ \text{fin; fin; fin; fin; fin; fin;}\end{array} \tag{A.50}$$

où A et B sont les indices de la matrice P définissant le bloc de dimension n^2

$$\begin{aligned} A = &\text{de} \quad n^3 * (m-1) + n^2 * (k-1) + n * (i-1) + 1 \\ &\text{à} \quad n^3 * (m-1) + n^2 * (k-1) + n * (i-1) + n \\ B = &\text{de} \quad n^3 * (o-1) + n^2 * (l-1) + n * (j-1) + 1 \\ &\text{à} \quad n^3 * (o-1) + n^2 * (l-1) + n * (j-1) + n \end{aligned} \tag{A.51}$$

(A.52)

On peut donc appliquer $\overrightarrow{T}' = \overleftrightarrow{P}_{\mathfrak{B}}^{\mathfrak{B}'} \overrightarrow{T}$

Contrairement au cas général évoqué plus haut, en physique du solide, on a $\forall i \in [\![1, r]\!] E_i = \mathbb{R}^3$, et les matrices de passages sont les mêmes pour tous les espaces facteurs $\forall (i, j) \in [\![1, r]\!]^2 \overleftrightarrow{P}_i = \overleftrightarrow{P}_j$.

Exemple d'application

Soit un tenseur $\overline{\overline{T}}$ de rang deux dont les espaces facteurs E_u et E_v sont tous les deux de dimension trois. $\overline{\overline{T}}$ peut s'écrire dans la base $\mathfrak{B}$ comme le produit tensoriel $\otimes$ de deux tenseurs de rang un :

$$\overline{\overline{T}} = \overline{u} \otimes \overline{v} = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix} \otimes \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_1 v_1 & u_1 v_2 & u_1 v_3 \\ u_2 v_1 & u_2 v_2 & u_2 v_3 \\ u_3 v_1 & u_3 v_2 & u_3 v_3 \end{pmatrix} \tag{A.53}$$

Pour le passage changements de base vers $\mathfrak{B}'$ il peut y avoir différentes transformations selon l'espace facteur :

$$\begin{aligned}\overrightarrow{u}' &= \overleftrightarrow{P_u} \cdot \overrightarrow{u} \\ \overrightarrow{v}' &= \overleftrightarrow{P_v} \cdot \overrightarrow{v}\end{aligned} \tag{A.54}$$

où $\overleftrightarrow{P_u}$ et $\overleftrightarrow{P_v}$ sont les matrices de passage (matrice 3×3) de E_u et E_v. On peut alors noter $\overrightarrow{\overrightarrow{T}}$ sous forme vectorielle $\overrightarrow{T}$ et la matrice de passage $\overleftrightarrow{\overleftrightarrow{P}}$ (matrice 9×9) sous forme de blocs :

$$\overrightarrow{T} = \begin{pmatrix} u_1v_1 \\ u_1v_2 \\ u_1v_3 \\ u_2v_1 \\ u_2v_2 \\ u_2v_3 \\ u_3v_1 \\ u_3v_2 \\ u_3v_3 \end{pmatrix} \qquad \overleftrightarrow{\overleftrightarrow{P}} = \left(\begin{array}{c|c|c} P_u(1,1)P_v & P_u(1,2)P_v & P_u(1,3)P_v \\ \hline P_u(2,1)P_v & P_u(2,2)P_v & P_u(2,3)P_v \\ \hline P_u(3,1)P_v & P_u(3,2)P_v & P_u(3,3)P_v \end{array}\right) \tag{A.55}$$

On a alors le vecteur $\overrightarrow{T'} = \overleftrightarrow{\overleftrightarrow{P}} \cdot \overrightarrow{T}$, dans la nouvelle base à partir duquel on peut retrouver $\overrightarrow{\overrightarrow{T'}}$ en faisant l'algorithme inverse de Alg.A.49.

Cas particulier dans les tenseurs de rang deux

Pour les tenseurs de rang deux dont les espaces facteurs sont de même dimension, si les transformations dans ces deux espaces sont les mêmes, c'est à dire, en reprenant les notations précédentes $\overleftrightarrow{P_u} = \overleftrightarrow{P_v}$ (noté $\overleftrightarrow{P}$), alors l'utilisation de la forme vectorielle du tenseur et d'une matrice de passage 9×9 peut être évitée. On peut en effet identifier le tenseur $\overrightarrow{\overrightarrow{T}}$ à une application linéaire et lui donner la forme matricielle $\overleftrightarrow{T}$. On utilise alors la formule plus simple et bien connue :

$$\overleftrightarrow{T} = \overleftrightarrow{P}^{-1} \overleftrightarrow{T} \overleftrightarrow{P} \tag{A.56}$$

Cette méthode fournit les mêmes résultats que la méthode générale expliquée précédemment.

Cas particulier dans les tenseurs de rang quatre

Certains tenseurs de rang quatre comme le tenseur des constantes élastiques ont les dimensions de leurs espaces facteurs toutes égales à trois et possèdent la symétrie :

$$T_{ijkl} = T_{jikl} = T_{jilk} = T_{ijlk} \tag{A.57}$$

Grâce à ces symétries, on peut représenter le tenseur $\overline{\overline{\overline{T}}}$ sous forme d'une matrice de 6×6 $\overleftrightarrow{T}$ dans les notations de Voigt. Si la matrice de passage $\overleftrightarrow{P}$ est la même dans tous les espaces facteurs, alors la notation contractée nous permet d'éviter l'utilisation de la forme vectorielle du tenseur et d'une matrice de passage 81×81. On utilise la formule plus simple :

$$\overleftrightarrow{T'} = \overleftrightarrow{A}^{-1} \overleftrightarrow{T} \overleftrightarrow{B} \tag{A.58}$$

où A et B sont les matrices dites de Bond [284] dont les coefficients proviennent de la matrice de passage 81×81 :

$$\overleftrightarrow{A} = \begin{pmatrix} P_{11}^2 & P_{12}^2 & P_{13}^2 & 2P_{12}P_{13} & 2P_{13}P_{11} & 2P_{11}P_{12} \\ P_{21}^2 & P_{22}^2 & P_{23}^2 & 2P_{22}P_{23} & 2P_{23}P_{21} & 2P_{21}P_{22} \\ P_{31}^2 & P_{32}^2 & P_{33}^2 & 2P_{32}P_{33} & 2P_{33}P_{31} & 2P_{31}P_{32} \\ P_{21}P_{31} & P_{22}P_{32} & P_{23}P_{33} & P_{22}P_{33} & P_{21}P_{33} & P_{22}P_{31} \\ & & & +P_{23}P_{32} & +P_{23}P_{31} & +P_{21}P_{32} \\ P_{31}P_{11} & P_{32}P_{12} & P_{33}P_{31} & P_{12}P_{33} & P_{13}P_{31} & P_{11}P_{32} \\ & & & +P_{13}P_{32} & +P_{11}P_{33} & +P_{12}P_{31} \\ P_{11}P_{21} & P_{12}P_{22} & P_{13}P_{23} & P_{12}P_{23} & P_{13}P_{21} & P_{11}P_{22} \\ & & & +P_{13}P_{22} & +P_{11}P_23 & +P_{12}P_{21} \end{pmatrix}$$

$$\overleftrightarrow{B} = \left(\begin{array}{c|c} A_{1-3,1-3} & A_{3-6,1-3} \\ \hline A_{1-3,3-6} & A_{3-6,3-6} \end{array}\right) \tag{A.59}$$

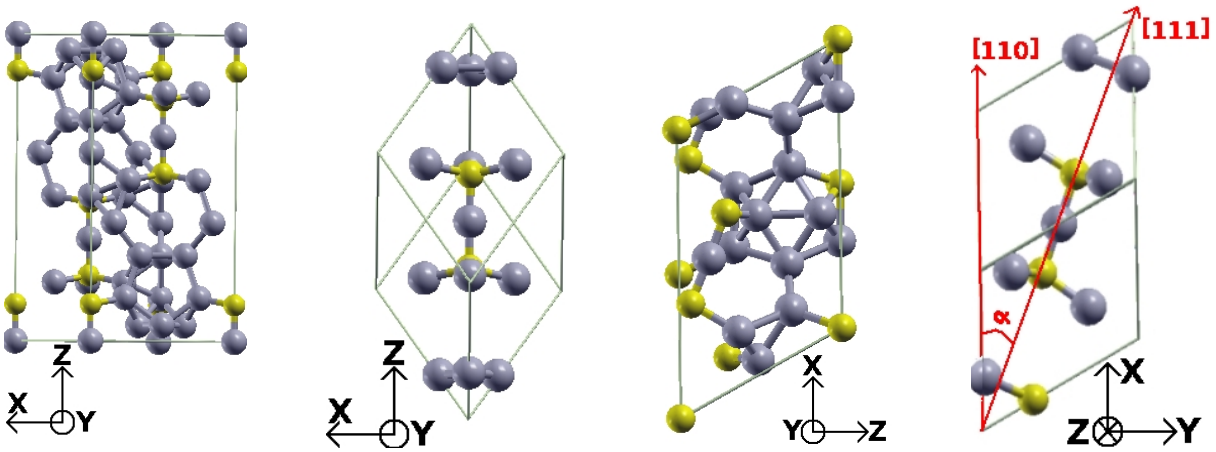
Cette méthode fournit les mêmes résultats que la méthode générale expliquée précédemment.

A.11.3 Définition de la transformation utilisée dans la thèse

Comme les tenseurs sont exprimés dans le repère cartésien de chacune des mailles, on se demande comment les comparer. Pour cela il faut réaliser un changement de repère afin de tous les exprimer dans le même repère. Le changement de repère dans cette thèse est le passage du repère cartésien de la maille monoclinique base-centrée au repère cartésien de la maille rhomboédrique.

Afin de définir la transformation, il faut comprendre l'orientation du cristal de carbure de bore dans le repère cristallin. Une représentation des mailles élémentaires dans laquelle le repère cartésien est indiqué est faite Fig. A.9. Les mailles non conventionnelles ont aussi été ajoutées.

Soit B_m la base orthonormée directe qui sert de repère cartésien pour les réseaux monocliniques base-centrée dont la symétrie est de classe m. B_r est la base orthonormée directe qui sert de repère cartésien pour les réseaux rhomboédriques dont la symétrie est de classe $\overline{3}m$. $R(I, \alpha)$ la rotation d'angle α et d'axe I et $\overleftrightarrow{R}(I, \alpha)$ la matrice associée. On peut passer de B_m à B_r en appliquant successivement deux rotations simples : $R(Y, -\frac{\pi}{2})$ puis $R(X, -\alpha)$, où α correspond à l'angle entre les directions cristallines [111] et [110] de la maille de réseau monoclinique base-centrée : $\alpha = arccos([111] \cdot [110])$ comme montré



(a) Hexagonale (b) Rhomboédrique (c) Monoclinique (d) Monoclinique base centrée

FIGURE A.9 – Différentes possibilités de réseau pour les cristaux (B_{12})C-B-C et $(B_{11}C^{p})$C-B-C. Hexagonal : [001] selon Z et [100] selon X. Rhomboédrique : [111] selon Z et $[10\bar{1}]$ selon X. Monoclinique :[100]selon Z et [001] selon X. Monoclinique base-centrée : voir Fig. A.8(b)

Fig. A.9(d). La composé de ces deux rotations donne la matrice de changement de repère $\overleftrightarrow{P}^{r}_{m}$ de B_m dans B_r :

$$\overleftrightarrow{P}^{r}_{m} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -1 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \end{pmatrix} \tag{A.60}$$

Pour la maille élémentaire, le changement de repère s'écrit alors vectoriellement :

$$\overrightarrow{V}_r = \overleftrightarrow{P}^{r}_{m} \cdot \overrightarrow{V}_m \tag{A.61}$$

où V_m est le vecteur V exprimé dans B_m et V_r le même vecteur exprimé dans B_r.

A.12 Calcul des spectres Raman

La méthode exposée dans cette section est utilisée section 4.3. Elle suit les références [291, 292]

A.12.1 Calcul des intensités

L'intensité des pics en Raman dépend de l'amplitude de la variation du tenseur de polarisabilité électrique χ_{lm} induite par les déplacements atomiques $\mathbf{u}$ des phonons. Afin de calculer le terme $\frac{\partial \chi_{lm}}{\partial \mathbf{u}}$ il est possible d'utiliser le tenseur diélectrique qui est relié au

tenseur de polarisabilité électrique ϵ^{∞}_{lm} par la relation simple :

$$\epsilon^{\infty}_{lm} = \delta_{lm} + 4\pi\chi_{lm} \tag{A.62}$$

$$= \delta_{lm} - \frac{4\pi}{\Omega}\frac{\partial^2 E^{el}}{\partial E_l \partial E_m} \tag{A.63}$$

où δ est le symbole de Kronecker On peut utiliser le théorème de la réponse linéaire [169] pour calculer le tenseur diélectrique. Afin d'obtenir la dérivée de ce tenseur par rapport à un déplacement atomique $\frac{\partial^2 E^{el}}{\partial E_l \partial E_m}$, plusieurs solutions sont possibles :

— Utiliser la DFPT pour calculer le tenseur diélectrique puis la technique « frozen phonons », ou les différences finies sur chaque déplacement [293, 294].

— Utiliser la réponse du second ordre à un champ électrique [295].

Pour les métaux, dont la constante diélectrique n'est pas définie car les charges ne sont pas fixes, l'intensité Raman ne peut pas être calculée.

Selon l'approximation de Placzek, l'intensité Raman I^{ν} du mode ν vaut [291] :

$$I^{\nu} \propto |\overrightarrow{P}_i \cdot \overleftrightarrow{A^{\nu}} \cdot \overrightarrow{P}_d|^2 \frac{1}{\omega_{\nu}} (n_{\nu} + 1) \qquad \text{avec} \qquad n_{\nu} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_{\nu}}{k_B T}} - 1} \tag{A.64}$$

où $\overrightarrow{P_i}$ (respectivement $\overrightarrow{P_d}$) est la polarisation du rayon incident (respectivement diffusé), T est la température, et n_{ν} la population du ν-ième phonon qui suit une distribution de Planck. Le tenseur Raman du ν-ième mode $\overleftrightarrow{A}^{\nu}$ est défini par [295] :

$$A^{\nu}_{lm} = \sum_{k\gamma} \frac{\partial^3 E^{el}}{\partial E_l \partial E_m \partial u_{k\gamma}} \frac{\mathrm{w}^{\nu}_{k\gamma}}{\sqrt{M_{\gamma}}} \tag{A.65}$$

où E^{el} est l'énergie électronique du système, $u_{k\gamma}$ un déplacement atomique du γ-ième atome dans la k-ième direction cartésienne, E_l est la l-ième composante cartésienne d'un champ électrique uniforme, M_{γ} la masse atomique et $\mathrm{w}^{\nu}_{k\gamma}$ le ν-ième mode normal.

Un algorithme de *Quantum ESPRESSO* permet de connaître le terme d'ordre trois $\frac{\partial^3 E^{el}}{\partial E_l \partial E_m \partial u_{k\gamma}}$ en utilisant la réponse du second ordre. Pour avoir accès à l'intensité, il suffit donc de connaître la valeur de chaque fréquence ω_{ν}, son vecteur propre w^{ν} (par DFPT par exemple), la température, et la polarisation des rayons incidents et diffusés. Dans cette thèse, les modes et fréquences propres sont calculés par DFPT-LDA et la température est fixée à 300 K. Selon la symétrie des modes, qui dépend du groupe ponctuel du cristal, le tenseur Raman aura une forme différente [274] [5] :

— groupe ponctuel m (C_s) :

$$A' = \begin{pmatrix} a & b & \cdot \\ b & d & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix} \quad A'' = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & f \\ e & f & \cdot \end{pmatrix} \tag{A.66}$$

— groupe ponctuel $\bar{3}m$ (D_{3d}) :

$$A_{1g} = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{pmatrix} \quad E_{g_1} = \begin{pmatrix} c & \cdot & \cdot \\ \cdot & -c & -d \\ \cdot & -d & \cdot \end{pmatrix} \quad E_{g_2} = \begin{pmatrix} \cdot & -c & -d \\ -c & \cdot & \cdot \\ -d & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \tag{A.67}$$

5. La forme des tenseurs Raman dans Réf. [274] est inversée pour le groupe D_{3d} et C_{3i}

Les tenseur Raman des autres modes (infra-rouge et silencieux) ont tous leurs termes nuls car ils ne font pas varier la polarisabilité ($\frac{\partial^3 E^{el}}{\partial E_l \partial E_m \partial u_{k\gamma}} = 0$). Cette égalité est vraie ($A^{\nu}_{lm} = 0$) pour les tenseurs des modes infra-rouges et silencieux si les matériaux sont de groupe ponctuel $\overline{3}m$ (comme (B_{12})C-C). Par contre à cause de la levée des règles de sélection Raman pour les matériaux de moindre symétrie, cette égalité n'est qu'à peu près vraie ($A^{\nu}_{lm} \sim 0$) pour les tenseurs des modes se projetant sur des modes infra-rouges et silencieux si les matériaux sont de groupe ponctuel m (comme ($B_{11}C^{p}$)C-C).

Si on regarde un monocristal de groupe ponctuel $\overline{3}m$ et que l'on désire observer uniquement les modes A_{1g}, alors, d'après Equ. A.64 et Equ. A.67, on doit mettre un polariseur orienté $\overrightarrow{P}_i = (001)$ entre la source et le cristal et un autre orienté $\overrightarrow{P}_i = (001)$ entre le cristal et le détecteur. On sélectionne ainsi le terme b comme montré Fig. A.10 et non les termes a,c et d.

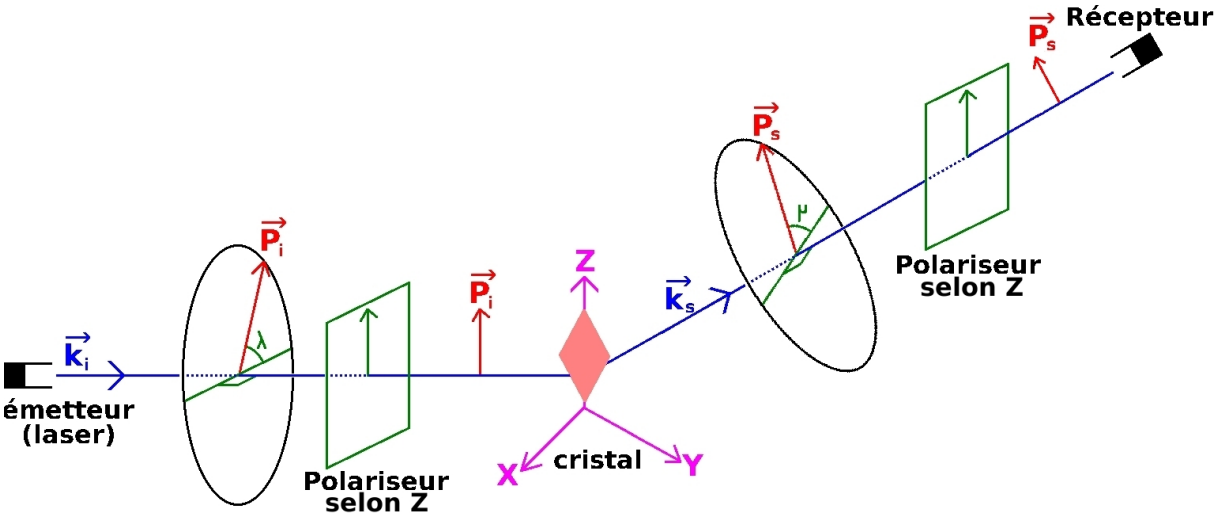


FIGURE A.10 – Schéma montrant comment sélectionner le mode A_{1g} d'un cristal de groupe ponctuel $\overline{3}m$. Le repère (X, Y, Z) montré est le repère cartésien associé aux hautes symétries du cristal, c'est à dire pour le groupe ponctuel $\overline{3}m$, Z est l'axe trigonal, X est l'axe binaire et Y la bissectrice (voir annexe. A.11.1). L'émetteur laser émet une lumière dont on ne connaît pas la polarisation. On place donc un polariseur orienté (001) dans le repère (X, Y, Z). Le cristal diffuse dans toutes les directions. On ne s'occupe que de la direction k_s qui atteint le récepteur mais dont on ne connaît pas la polarisation. On place donc un deuxième polariseur orienté (001) dans le repère (X, Y, Z). On a ainsi sélectionné le terme b du tenseur Raman du mode A_{1g}.

Comme le tenseur Raman est exprimé dans le repère cartésien associé aux hautes symétries du cristal (donné annexe A.11.1), alors les vecteurs de polarisation normés $\overrightarrow{P_i}$ et $\overrightarrow{P_d}$ doivent aussi être exprimés dans ce repère. Or on ne connaît en général l'orientation de $\overrightarrow{P_i}$ et $\overrightarrow{P_d}$ que dans le repère de l'expérience. Cela sous-entend qu'il faut connaître la position du cristal par rapport au repère de l'expérience si l'on désire faire du Raman polarisé et éteindre des modes en particulier.

A.12.2 Moyenne polycristalline

Dans de nombreux cas, on ne connaît pas la position du cristal. Dans ces cas, on dit que l'intensité sera à peu près l'intensité moyenne pour toutes les positions du cristal, comme lorsque l'on fait du Raman sur poudre. On dit alors que l'on calcule la moyenne polycristalline des intensités.

Pour calculer l'intensité moyenne sur poudre, on somme les intensités obtenues pour toutes les directions possibles du rayon incident $\overrightarrow{k_i}$ et pour toutes les directions possibles du rayon diffusé $\overrightarrow{k_s}$. En réalité, la géométrie de l'expérience impose une condition angulaire entre la source de rayonnement et le détecteur. Par exemple, en « back scattering geometry », on a $\overrightarrow{k_i}$= -$\overrightarrow{k_s}$ alors qu'en « 90 ° scattering geometry », on a $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_s}$ orthogonaux. La variable à moyenner est donc uniquement la direction incidente, puisque la direction diffusée en est une fonction : $\overrightarrow{k_s} = f(\overrightarrow{k_i})$. On utilise les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) pour décrire $\overrightarrow{k_i}$ et les angles λ et μ pour dérire les angles des deux polariseurs par rapport à $\overrightarrow{k_i}$ et $\overrightarrow{k_s}$ tel que montré Fig. A.10. On obtient alors l'intensité moyenne $\overline{I}^{\nu}$ du ν-ième mode pour une poudre en intégrant sur tout l'espace :

$$\overline{I} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} I(\theta,\phi) sin(\phi) \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi} sin(\phi) \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi} \tag{A.68}$$

Dans le cas d'une géométrie « back-scattering »par exemple, on prend :

$$\begin{aligned} \overrightarrow{k}_i(\theta,\phi) &= \begin{pmatrix} \cos(\theta)\sin(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\phi) \end{pmatrix} \quad \text{donc} \quad \overrightarrow{P}_i(\theta,\phi,\lambda) = \begin{pmatrix} \cos(\theta)\cos(\phi)\sin(\lambda) + \sin(\phi)\cos(\lambda) \\ -\cos(\theta)\cos(\lambda) + \cos(\phi)\sin(\theta)\sin(\lambda) \\ -\sin(\phi)\sin(\lambda) \end{pmatrix} \\ \overrightarrow{k}_o(\theta,\phi) &= -\overrightarrow{k}_i(\theta,\phi) \qquad \text{donc} \quad \overrightarrow{P}_o(\theta,\phi,\mu) = \overrightarrow{P}_i(\theta,\phi,\lambda) \end{aligned} \tag{A.69}$$

où λ et μ sont des constantes fixées par l'expérience.

A.12.3 Moyenne polycristalline et moyenne sur polarisation

Dans de nombreux cas, on ne connaît pas non plus les vecteurs de polarisations. Par exemple si on ne met pas de polariseur dans l'expérience. On va donc aussi moyenner sur les polarisations entrantes et diffusées. Comme on aura toujours, même en Raman non polarisé, le vecteur de polarisation qui sera orthogonal à la direction de propagation, il suffit, pour moyenner, de faire varier le vecteur polarisation sur toutes les directions orthogonales à la direction de propagation. Le vecteur décrit donc un cercle comme montré Fig. A.10. En utilisant les coordonnées sphériques (r, θ, ϕ) pour $\overrightarrow{k_i}$ et les coordonnées cylindriques (r, λ) et (r, μ) pour les deux polarisations entrante et diffusée (les r sont normés à 1), on obtient l'intensité moyenne sur poudre et moyenne sur polarisation :

$$\overline{I} = \frac{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} I(\theta,\phi,\lambda,\mu) sin(\phi) \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}\lambda \mathrm{d}\mu}{\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} sin(\phi) \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\phi \mathrm{d}\lambda \mathrm{d}\mu} \tag{A.70}$$

Dans le cas d'une géométrie « back-scattering »par exemple, on prend :

$$\begin{array}{lll} \overrightarrow{k}_i(\theta,\phi) = \begin{pmatrix} \cos(\theta)\sin(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\phi) \end{pmatrix} & \text{donc} & \overrightarrow{P}_i(\theta,\phi,\lambda) = \begin{pmatrix} \cos(\theta)\cos(\phi)\sin(\lambda) + \sin(\phi)\cos(\lambda) \\ -\cos(\theta)\cos(\lambda) + \cos(\phi)\sin(\theta)\sin(\lambda) \\ -\sin(\phi)\sin(\lambda) \end{pmatrix} \\ \overrightarrow{k}_o(\theta,\phi) = -\overrightarrow{k}_i(\theta,\phi) & \text{donc} & \overrightarrow{P}_o(\theta,\phi,\mu) = \overrightarrow{P}_i(\theta,\phi,\lambda) \end{array} \tag{A.71}$$

où cette fois-ci, λ et μ sont des variables. et on obtient l'intensité moyenne en remplaçant le terme $|\overrightarrow{P}_i \cdot \overleftrightarrow{A^\nu} \cdot \overrightarrow{P}_d|^2$ par :

$$\frac{1}{15}\left[7\left(A_{xy}^2 + A_{xz}^2 + A_{yz}^2\right) + 4\left(A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}\right) + A_{xx}A_{yy} + A_{xx}A_{zz} + A_{yy}A_{zz}\right] \tag{A.72}$$

Ce résultat de moyenne sur poudre et sur polarisation a aussi été retrouvé par Spanò [292]. C'est cette valeur-là de l'intensité que j'ai utilisée dans la thèse. Elle peut tout de même varier selon la géométrie de l'expérience.

A.12.4 Monocristal d'orientation inconnue

Dans le cas où on ne connaît pas la position du cristal mais que l'on sait que le spectre est fait sur un monocristal et non une poudre, il peut y avoir ambiguïté. En effet, le cristal peut très bien être orienté de façon à éteindre certains modes ou en amplifier d'autres. Dans ce cas, la solution choisie est de conserver la valeur obtenue Equ. A.72 qui fournit une très bonne approximation des intensités relatives entre elles pour des modes d'une même symétrie (tous les E_g ou tous les A_{1g} par exemple). Par contre, un coefficient multiplicateur a été appliqué entre les intensités du groupe des E_g et des A_{1g} afin de simuler une orientation du cristal sélectionnant préférentiellement une symétrie donnée. Ce coefficient est choisi entre 0 (extinction totale d'un groupe de modes) et 1 (moyenne sur poudre). Il doit être ajusté sur l'expérience afin de faire correspondre au mieux le rapport des intensités E_g sur les intensités A_{1g}. Le tenseur Raman Equ. A.65 est calculé *ab initio*.

A.12.5 Elargissements des raies

On sait maintenant comment calculer les intensités relatives qu'aura chacune des fréquences. Il faut maintenant connaître l'élargissement à appliquer à chaque pic car le calcul donne une fonction Dirac à la fréquence et intensité calculées. L'intensité intégrée après élargissement est celle calculée de façon *ab initio*. Dans cette thèse, les élargissements FWHM (Full Width at Half Maximum) ont été appliqués en ajustant sur l'expérience un profil de Voigt à chaque raie. Le profile de Voigt est la convolution entre une Lorentzienne L de largeur à mi-hauteur Γ, et une Gaussienne G de largeur à mi-hauteur $2\sqrt{2\ln(2)}\sigma$,

V=L∗G, où ∗ est le produit de convolution :

$$\begin{aligned} L_{\omega_i,\Gamma_i}(\omega) &= \frac{\frac{2}{\pi\Gamma}}{1+\left(\frac{\omega-\omega_i}{\Gamma/2}\right)^2} \\ G_{\omega_i,\sigma}(\omega) &= \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\omega-\omega_i)^2}{2\sigma^2}} \\ V_{\omega_i,\Gamma_i,\sigma}(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} G_{\omega_i,\sigma}(\omega-t) L_{\omega_i,\Gamma_i}(t)\mathrm{dt} \end{aligned} \tag{A.73}$$

Ce type de profil a deux buts :

- La largeur de la Gaussienne provient des incertitudes expérimentales générant une moyenne. Citons par exemple la mauvaise lecture sur le réseau dans le spectromètre, les erreurs sur les capteurs, ou les fluctuations thermiques... Pour ces raisons, l'écart type σ est le même pour tous les ω_i d'un spectre. Il est estimé à environ 6 cm^{-1} dans les carbures de bore.
- La largeur de la Lorentzienne provient des effets anharmoniques, des défauts dans la structure, du désordre isotopique et du désordre substitutionnel. Ces termes n'ont pas été calculés dans cette thèse. Les valeurs de Γ qui ont été choisies sont ajustées directement sur les pics expérimentaux. Chaque ω_ν possède donc un Γ_ν différent. En particulier, l'effet anharmonique représente le temps de vie des phonons dû à l'interaction phonons-phonons. On peut l'obtenir théoriquement par exemple en développant le calcul de l'énergie électronique à l'ordre 3 $\frac{\partial^3 E}{\partial u_s^\alpha \partial u_t^\beta \partial u_u^\gamma}$, où α, β et γ sont les directions cartésiennes et u_s, u_t et u_u les déplacement atomiques de 3 atomes différents.

La courbe de Voigt étant normée à 1, c'est à dire $\int_{-\infty}^{\infty} V_{\omega_i,\Gamma_i,\sigma}(\omega) = 1$, il suffit de multiplier chaque intensité par son élargissement pour avoir l'intensité totale tout en conservant les intensités intégrées relatives :

$$I_{tot}(\omega) = \sum_{\nu=1}^{n_\omega} I(\omega_\nu) V_{\omega_\nu,\Gamma_\nu,\sigma}(\omega) \tag{A.74}$$

où n_ω est le nombre de fréquences de phonons.

A.13 Projection des vecteurs propres

La méthode exposée dans cette section est utilisée chapitres 2 et 4.

A.13.1 But

Les carbures de bore de type icosaèdre + chaîne possèdent tous des modes de vibration relativement semblables, ce sont les vecteurs propres de la matrice dynamique. La différence d'un carbure de bore à l'autre se verra essentiellement dans les fréquences de vibration, ce sont les valeurs propres de la matrice dynamique.

Un icosaèdre (B_{12}) par exemple possède 12×3=36 modes de vibration correspondant aux différentes élongations de ses arêtes. Si on remplace un ou deux atomes de bore de cet icosaèdre par un atome de carbone, on abaisse alors la symétrie et on modifie la matrice dynamique. Ses modes propres (vecteurs propres) changeront un peu mais resteront globalement les mêmes car les positions des atomes dans l'icosaèdre seront globalement les mêmes. Les fréquences de vibration associées ω_i, par contre peuvent subir de gros décalages. Pour le comprendre, on peut faire une comparaison avec la fréquence de vibration d'un ressort. La fréquence d'un ressort est $\omega = \sqrt{\frac{K}{M}}$, où M est la masse réduite et K la raideur du ressort. Par analogie, M sera la masse des atomes subissant un déplacement, et la constante K est à peu près proportionnelle au nombre d'électrons impliqués dans la liaison entre les atomes. Or changer un atome de bore en un atome de carbone revient à augmenter la masse M de 10% (10.8→12) et K de 20% ($5e^- \rightarrow 6e^-$). Pour un système de ressort, on a alors ω qui varie mais le trajet de la masse n'est presque pas changé. Pour le matériau, cela signifie que que pour cette vibration, les valeurs propres varient mais que les vecteurs propres restent à peu près les mêmes. Mais dans le cas de la libration, on change un atome sur douze. Le plus gros effet est alors la levée de dégénérescence.

Afin de pouvoir suivre ces différents changements de fréquence d'un carbure de bore à l'autre, nous allons dans cette section chercher à les identifier grâce à ce qu'elles ont d'à peu près semblable : leur vecteur propre. En fait cette identification a essentiellement pour but de pouvoir attribuer une symétrie aux modes propres des matériaux dont l'icosaèdre a été substitué. En effet, la maille élémentaire du carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C cristallise dans un réseau monoclinique base centré (groupe d'espace numéro 8 (Cm) et groupe ponctuel C_s). La maille utilisée dans les calculs possède donc une légère baisse de symétrie par rapport aux mailles avec des icosaèdres (B_{12}). C'est-à-dire que contrairement au carbure de bore (B_{12})C-C-C de système cristallin rhomboédrique (groupe d'espace numéro 166 ($R\bar{3}m$) et groupe ponctuel D_{3d}) où les 45 modes de vibration sont $5A_{1g}+ 2A_{1u}+ 2A_{2g}+ 6A_2u+ 7\times2E_g+ 8\times2E_u$, notre calcul dans un système monoclinique nous donnera 45 modes qui seront donc 19A′+26A″. Ceci pose un problème car les modes A′ et A″ sont à la fois actifs en Raman et en infrarouge [274]. Les expériences fournissant clairement des modes purement Raman actifs (A_{1g} et E_g), purement infrarouge (A_{2u} et E_u) ou purement silencieux (A_{1u} et A_{2g}), nous devons comprendre à quelle réalité physique correspondent les modes A′ et A″ calculés. Pour cela, nous allons utiliser le fait que les vecteurs propres varient peu entre deux structures. Ainsi nous pouvons prendre les modes propres de la maille de haute symétrie $R\bar{3}m$ (B_{12})C-C-C comme références pour identifier la symétrie des modes de plus basse symétrie C_s. Nous pourrons ainsi savoir si les modes A′ et A″ obtenus dans les calculs C_s sont censés être actifs plutôt en diffusion Raman ou plutôt en absorption infrarouge.

A.13.2 Méthode

Nous partons donc de (B_{12})C-C-C qui est de symétrie rhomboédrique et pour lequel nous connaissons la symétrie de chaque mode et leur activité en Raman ou en infrarouge. Nous attribuons un nom à chacun de ces modes. Ils sont donnés Tab. 2.7 et Tab. 2.7 et serviront de noms de référence. L'identification des modes d'une autre phase de carbure

de bore et leur attribution au bon nom de référence et ainsi à la bonne symétrie peut alors se faire de deux manières :

— Soit visuellement avec un logiciel d'affichage des vibrations des phonons (comme GMOLDEN par exemple) si les modes propres sont très simples. Cela est le cas lorsque les déplacements n'impliquent que peu d'atomes ou qu'ils sont facilement identifiables. On nomme alors le mode du carbure de bore par le nom du mode de référence qui lui ressemble le plus.

— Soit on réalise une projection des vecteurs propres. Cela est utile lorsqu'il pourrait y avoir litige entre certaines attributions. Afin de savoir à quel mode u_i de la structure de référence correspond le mode u_j de la nouvelle structure, on réalise le produit scalaire du mode u_j avec tous les modes u_i que l'on divise par la norme de u_i. Le résultat le plus proche de 1 nous donnera le bon vecteur u_i qui correspond à u_j. On itère cette opération pour tous les u_j de la nouvelle structure. On peut résumer ces étapes dans l'algorithme :

$$\forall j \in [1, n_p] \min_{i \in [1, n_r]} \left(|1 - \frac{< u_{ri} | u_{pj} >}{< u_{ri} | u_{pi} >}| \right) \tag{A.75}$$

où n_r et n_p sont respectivement le nombre de phonons dans les structures de référence et à projeter, et $|u_{ri}>$ et $|u_{pj}>$ le vecteur propre des phonons de référence et à projeter. Afin de maximiser l'efficacité de cet algorithme, il est judicieux de ne pas choisir des structures trop différentes pour faire les projections. Les structures choisies dans cette étude comme base de projection sont données Fig. A.11. Les structures encadrées, sont les plus simples et avec le plus de symétrie, elles servent donc de référence initiale. Cette méthode est appropriée et tous les modes de toutes les structures ont ainsi pu être identifiés et nommés.

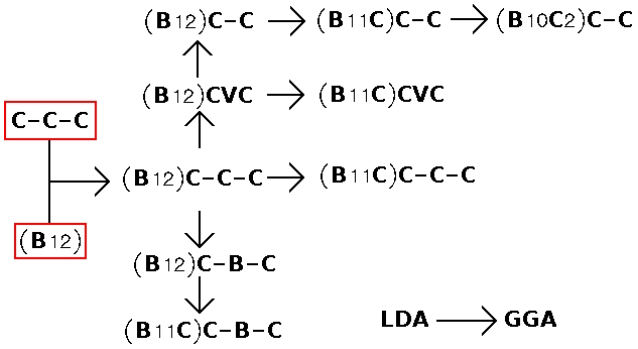


FIGURE A.11 – Schéma expliquant les références utilisées pour réaliser les projections. Début des flèches pour la référence, fin des flèches pour la maille dont les vecteurs propres de la matrice dynamique doivent être projetés. Les structures encadrées sont les références initiales.

Lors des identifications des modes d'une symétrie C_s par rapport aux modes de références rhomboédriques, on obtient que :

— Tous les modes A_{1g} et A_{2u} proviennent d'un mode A''.

— Tous les modes A_{1u} et A_{2g} proviennent d'un mode A'.

— Tous les modes E_u et E_g proviennent exactement d'un A' et d'un A''.

A cause de la légère distorsion de l'icosaèdre, les modes dégénérés (E_u et E_g) dans la symétrie D_{3d} ne le sont plus en symétrie C_s. Une petite différence en énergie vient séparer les fréquences des modes A' et A'' censées être égales. Cette levée de dégénérescence est généralement assez faible.

Pour les mailles dont l'icosaèdre est deux fois substitué, comme $(B_{10}C^p{}_2)$C-C par exemple, cette méthode est plus difficile à appliquer car les vecteurs propres varient beaucoup par rapport à la maillle de référence (B_{12})C-C-C. Cela est particulièrement vrai pour les vecteurs propres des modes purement icosaédriques, les autres modes sont identifiables.

A.14 Dédoublement de Rabi

La méthode expliquée dans cette section suit la référence de Seyrania [296] en la précisant par des applications mathématiques et par l'application réalisée sect. 4.4.

Le phénomène d'anti-croisement peut apparaître dans de nombreux domaines de la physique nécessitant la résolution d'une équation aux valeurs propres, dans laquelle un paramètre varie. En général, les valeurs propres d'une matrice sont des nombres complexes. La variation d'un paramètre x va donc modifier la partie imaginaire Im et la partie réelle Re de chaque valeur propre λ_i. Lorsque cette modification est différente pour plusieurs valeurs propres, il peut exister des points pour lesquels les courbes $\lambda_i(x)$ se rapprochent et se croisent. On parle alors de croisements de surfaces de valeurs propres. Certaines fois par contre, les courbes $\lambda_i(x)$ se rapprochent et se « repoussent ». On parle alors d'anticroisement de surfaces de valeurs propres.

Pour comprendre mathématiquement ce phénomène, limitons-nous au cas le plus simple des matrices Hermitiennes, dont la partie imaginaire des valeurs propres est nulle. Voyons sous quelles conditions peuvent se croiser deux valeurs propres.

A.14.1 Théorie

Soit un endomorphisme Hermitien M de dimension 2. Les valeurs propres λ_1 et λ_2 de M sont réelles et il existe une base orthonormée $\{|\psi_1>, |\psi_2>\}$ pour laquelle M=$\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix}$. Soit une famille $x = \{x_1, ..., x_n\}$ de n paramètres qui fait varier l'endomorphisme initial de $\Delta M(x)$ en conservant la symétrie Hermitienne avec $\Delta M(x) = \begin{pmatrix}a_1(x) & f(x)\\ f(x) & a_2(x)\end{pmatrix}$. Les termes hors diagonaux $f(x)$ sont égaux pour conserver la symétrie Hermitienne Alors les deux nouvelles valeurs propres $\lambda\pm$ sont définies par la résolution l'équation au déterminant :

$$\left|\begin{pmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}a_1(x) & f(x)\\ f(x) & a_2(x)\end{pmatrix} - \lambda\begin{pmatrix}1 & 0\\ 0 & 1\end{pmatrix}\right| = 0 \tag{A.76}$$

dont les deux solutions sont $\lambda_\pm = \lambda_m \pm \sqrt{\Delta\lambda^2 + f(x)^2}$ avec

$$\lambda_m = \frac{\lambda_1 + a_1(x) + \lambda_2 + a_2(x)}{2} \quad \text{et} \quad \Delta\lambda = \frac{\lambda_1 + a_1(x) - \lambda_2 - a_2(x)}{2} \tag{A.77}$$

et les nouveaux vecteurs propres associés sont :

$$\begin{cases} |\phi_+> = \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|\psi_1> + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|\psi_2> \\ |\phi_+> = -\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)|\psi_1> + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right)|\psi_2> \end{cases} \quad \text{avec} \quad \tan(\theta) = \frac{2f(x)}{\lambda_1 + a_1(x) - \lambda_2 - a_1(x)} \tag{A.78}$$

Ainsi, sans les termes hors diagonaux ($f(x)$=0) dans la matrice $\Delta M(x)$, on aurait $\lambda_+ = \lambda_1 + a_1(x)$ et $\lambda_- = \lambda_2 + a_2(x)$ avec $|\phi_+ >= |\psi_1 >$ et $|\phi_+ >= |\psi_2 >$. C'est à dire que les vecteurs propres sont constants et les valeurs propres se croisent en des points I_i appelés points diaboliques (ou point exceptionnel si $|\psi_1 >= |\psi_2 >$ [296]) La condition $a_1(x) \neq a_2(x)$ doit être remplie sinon les valeurs propres varient de la même manière et n'ont donc aucune raison de se croiser. Avec les termes diagonaux $f(x)$, les valeurs propres décrivent aux environs de I des hyperboles centrées en I. Dans le voisinage de I, les vecteurs propres $|\phi_+ >$ et $|\phi_- >$ sont donc une combinaison linéaire des vecteurs propres $|\psi_1 >$ et $|\psi_2 >$ des asymptotes comme indiqué Equ. A.78. Les vecteurs propres associés aux valeurs propres à l'asymptote d'une hyperbole deviennent ceux de l'asymptote de l'autre. C'est le phénomène d'anti-croisement des valeurs propres introduit pour la première fois par Von Neumann en 1929 [297]. Sur la figure Fig. A.12 sont montrés quelques exemples simples de croisements avec leur anti-croisement pour illustrer le passage continu d'un vecteur propre d'une courbe à celui de l'autre. Loin du croisement I, les courbes croisées et non croisées ont les mêmes valeurs propres et les mêmes vecteurs propres.

Le phénomène d'anti-croisement des valeurs propres est aussi appelé dédoublement de Rabi, point diabolique ou encore croisement empêché ou repoussé. Il ne peut apparaître que pour des vecteurs propres de même symétrie.

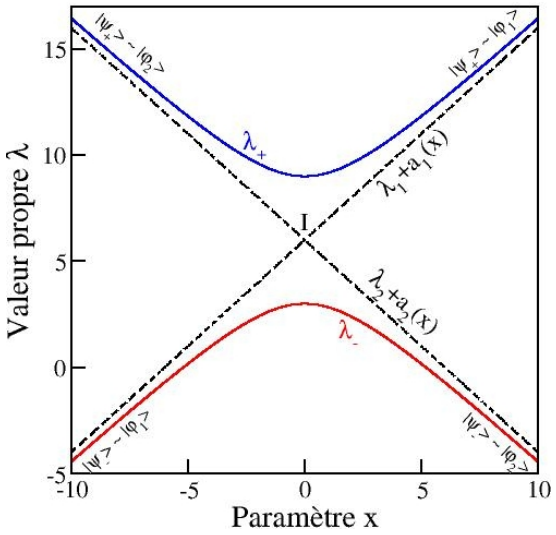
A.14.2 Application

Dans le cas étudié section 4.4, la matrice initiale est la matrice dynamique dont chaque terme vaut $\frac{\partial^2 E}{\partial u_x^I \partial u_y^J} \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}}$, où E est l'énergie électronique du système, u_x^I le déplacement de l'atome I dans la direction x par rapport à sa position d'équilibre, et M_I sa masse. Les valeurs propres λ_1 et λ_2 sont les fréquences de vibration. Les vecteurs propres associés $|\psi_1 >$ et $|\psi_2 >$ sont les modes propres des phonons. Le paramètre variant est la pression.

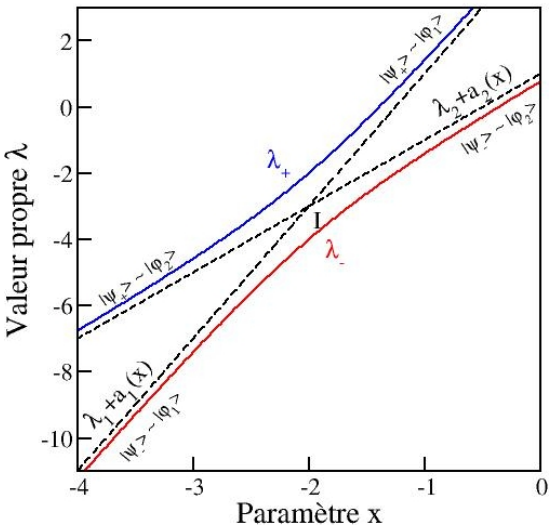
Dans les calculs présentés, seule la pression hydrostatique P est indiquée comme paramètre variable. L'algorithme de relaxation va modifier les positions atomiques et paramètres de maille afin que la force $\mathbf{F_I}$ totale exercée sur chaque atome soit nulle et le tenseur des contraintes $\overline{\overline{\sigma}}$ soit diagonal de la valeur de la pression demandée. Ainsi, on a l'impression d'avoir un seul paramètre P, mais on a en fait une famille de paramètres. La famille de paramètres est $\{\mathbf{R_I}, a_1, a_2, a_3\}$ où les $\mathbf{R_I}$ sont les coordonnées atomiques des N atomes et les a_i sont les trois vecteurs de Bravais. Leur variation va modifier les termes $\frac{\partial^2 E}{\partial u_x^I \partial u_y^J}$ de la matrice dynamique et donc faire varier les fréquences propres.

Les possibilités de croisements dépendent alors de la symétrie de la matrice dynamique :

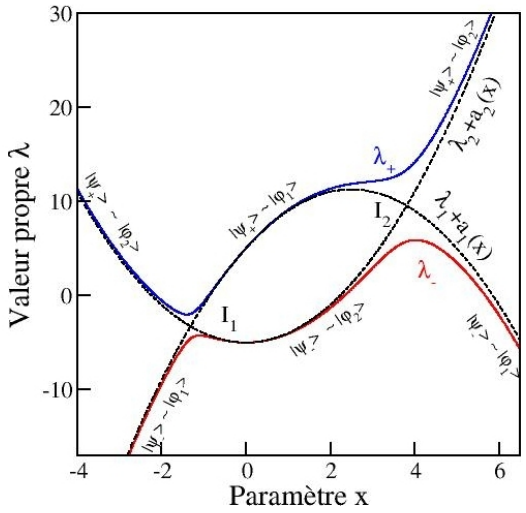
— Les matrices dynamiques dans le système rhomboédrique $\overline{3}m$ sont toutes semblables à une matrice par blocs. Dans ces matrices, un bloc représente les modes



(a) $a(x) = 2\,;\, b(x) = 4\,;\, f(x) = x$



(b) $a(x) = 2x\,;\, b(x) = 4x\,;\, f(x) = 1$



(c) $a(x) = x^2 - 6\,;\, b(x) = -x^2 + 5x\,;\, f(x) = x$

FIGURE A.12 – Exemples d'anti-croisements des valeurs propres pour les valeurs λ_1=1 et λ_2=5 avec différentes valeurs des fonctions $a(x)$, $b(x)$ et $f(x)$. Le cas où le croisement est possible ($f(x) = 0$) est noté en traits tiretés. Ces courbes ont été réalisées dans ce travail avec des valeurs arbitraires ne correspondant pas à un résultat de calcul.

d'une même symétrie. Les matrices ont donc la forme :

cas rhomboédrique :

$$\left(\begin{array}{c|c|c|c|c|c} A_{1g} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & A_{2g} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & A_{1u} & 0 & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & A_{2u} & 0 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & E_u & 0 \\ \hline 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & E_g \end{array}\right) \tag{A.79}$$

Dans le cas du carbure de bore (B_{12})C-B-C par exemple, le bloc A_{1g} est une matrice 5×5.

— Les matrices dynamiques dans un système monoclinique C_s sont toutes semblables à une matrice par bloc du type :

$$\text{cas monoclinique :} \quad \left(\begin{array}{c|c} A' & 0 \\ \hline O & A'' \end{array}\right) \tag{A.80}$$

Dans le cas du carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C par exemple, le bloc A′ est une matrice 19×19.

En faisant varier des paramètres dans la matrice sans changer la symétrie, c'est à dire en conservant cette forme en blocs, seuls les modes d'un même bloc peuvent réaliser un anti-croisement (exemple Fig. 4.11 où deux modes de symétrie A′ anti-croisent). En effet, ce sont les seuls pour lesquels vont apparaître des termes hors diagonaux (les termes $f(x)$ de Equ.A.76). Les modes de symétrie différente pourront se croiser sans problème.

On voit que dans les deux cas (rhomboédrique et monoclinique), des anti-croisements peuvent se produire. Cependant, dans le cas d'une matrice dynamique d'un matériau monoclinique, le nombre de modes de même symétrie est beaucoup plus important. Le nombre de possibilités d'anti-croisement est donc aussi beaucoup plus important.

Dans les calculs, la variation des fréquences propres en fonction de la pression va donc donner des graphiques assez compliqués car il y aura de nombreux anti-croisements. Pour cette raison, afin de comparer les résultats obtenus avec l'expérience, les fréquences ont été divisées en 4 domaines ; les très basses, les basses, les moyennes et les hautes fréquences (voir sect. 4.4).

Annexe B

Données théoriques utiles

B.1 Paramètres de mailles et coordonnées atomiques

Paramètres de maille

Coordonnées atomiques

TABLE B.1 – Groupe d'espace, normes et angles des paramètres de maille selon la fonctionnelle d'échange et correlation utilisée pour les carbures de bores stables étudiés dans cette thèse. Le regroupement est fait selon le type de maille. Les mailles rhomboédriques sont toutes du 166^{e} groupe d'espace ($R\bar{3}m$), les mailles monocliniques base-centrée du 8^{e} (Cm) et les mailles trigonales du 1er($P1$) dans les tables internationales de cristallographie [283].

Matériau	Méth	Maille primitive								Mailles conventionnelle					
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	Moy (Å)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)	Moy ($^\circ$)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
		Maille rhomboédrique								Maille hexagonale					
(B_{12})C-C-C	GGA	5,200	=a	=a	5,200	65,91	=α	=α	65,91	5,657	=a	12,137	90	90	120
	LDA	5,126	=a	=a	5,126	65,92	=α	=α	65,92	5,577	=a	11,964	90	90	120
(B_{12})C-B-C	GGA	5,206	=a	=a	5,206	65,96	=α	=α	65,96	5,668	=a	12,148	90	90	120
	LDA	5,129	=a	=a	5,129	66,10	=α	=α	66,10	5,594	=a	11,954	90	90	120
(B_{12})C□C	GGA	5,200	=a	=a	5,200	64,67	=α	=α	64,67	5,563	=a	12,269	90	90	120
	LDA	5,121	=a	=a	5,121	64,82	=α	=α	64,82	5,470	=a	12,068	90	90	120
(B_{12})C-C	GGA	4,918	=a	=a	4,918	70,13	=α	=α	70,13	5,648	=a	11,056	90	90	120
	LDA	4,844	=a	=a	4,844	70,17	=α	=α	70,17	5,569	=a	10,870	90	90	120
		Maille monoclinique base-centrée								Maille monoclinique					
(B_{11}C)C-B-C	GGA	5,219	5,076	=a	5,170	65,98	64,45	=α	65,47	8,793	5,562	5,076	90	118,89	90
	LDA	5,145	4,997	=a	5,096	66,09	64,41	=α	65,53	8,670	5,544	4,997	90	118,76	90
(B_{11}C)C□C	GGA	5,135	5,011	=a	5,093	66,20	64,87	=α	65,76	8,636	5,557	5,011	90	118,67	90
	LDA	5,055	4,930	=a	5,013	66,37	65,05	=α	65,95	8,493	5,485	4,930	90	118,47	90
(B_{11}C)C-C	GGA	4,920	4,902	=a	4,914	68,93	68,86	=α	68,91	8,113	5,570	4,902	90	115,85	90
	LDA	4,845	4,827	=a	4,839	69,00	68,97	=α	68,99	7,984	5,492	4,827	90	115,78	90
($B_{10}C_2^p$)$_{cot}$C-C	GGA	4,884	4,952	=a	4,906	68,14	69,07	=α	68,45	8,061	5,515	4,912	90	116,82	90
	LDA	4,808	4,882	=a	4,832	68,21	69,01	=α	68,47	7,940	5,423	4,882	90	116,72	90
($B_{10}C_2^p$)$_{ap}$C-C	GGA	4,959	4,779	=a	4,899	68,55	66,99	=α	68,03	8,229	5,536	4,780	90	116,15	90
	LDA	4,886	4,706	=a	4,826	68,58	67,06	=α	68,08	8,103	5,461	4,706	90	116,13	90
($B_{10}C^pC^e$)$_{vf}$C-C	GGA	4,946	4,865	=a	4,919	67,63	67,76	=α	67,67	8,194	5,541	4,865	90	117,36	90
	LDA	4,867	4,793	=a	4,842	67,72	67,93	=α	67,79	8,056	5,463	4,793	90	117,26	90
		Maille triclinique								Pas d'autre maille					
($B_{10}C_2^p$)$_{dif}$C-C	GGA	4,867	4,867	4,956	4,897	68,18	68,18	68,57	68,31						
	LDA	4,795	4,795	4,883	4,825	68,23	68,23	68,58	68,35						
($B_{10}C^pC^e$)$_f$C-C	GGA	4,946	4,855	4,954	4,918	67,61	66,79	68,44	67,61						
	LDA	4,869	4,779	4,881	4,843	67,67	66,89	68,53	67,70						

TABLE B.2 – Positions atomiques en coordonnées cristallines dans la maille élémentaire donnée Tab. B.1.

Matériau	site de Wyckoff	atome nom	GGA a	GGA b	GGA c	LDA a	LDA b	LDA c
$(B_{11}C^p)$C-B-C	1*a*	B^c	0,50074	0,50712	=x	0,50052	0,50855	=x
	1*a*	C^c 1	0,38006	0,39250	=x	0,37928	0,39271	=x
	1*a*	C^c 2	-0,37644	-0,38430	=x	-0,37515	-0,38412	=x
	1*a*	C^p	0,00351	0,32327	=x	0,00383	0,32206	=x
	1*a*	B^p 1	-0,00774	-0,33993	=x	-0,00788	-0,34033	=x
	2*b*	B^p 2	0,00291	0,01151	0,32576	0,00274	0,01226	0,32486
	2*b*	B^p 3	-0,00605	-0,00732	-0,33093	-0,00592	-0,00812	-0,33034
	1*a*	B^e 1	0,19050	-0,31449	=x	0,18999	-0,31428	=x
	1*a*	B^e 2	-0,19357	0,31652	=x	-0,19299	0,31593	=x
	2*b*	B^e 3	0,19619	0,19731	-0,31750	0,196126	0,19761	-0,31703
	2*b*	B^e 4	-0,19603	-0,19723	0,31208	-0,19622	-0,19742	0,31166
$(B_{11}C^p)$C-B-C	1*b*	B^c	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
moyenne	3*c*	C^c	0,38160	=x	=x		=x	
rhomboédrique	6*h*	B^p	0,00650	=x	0,32940		=x	
	6*h*	B^e	0,19510	=x	-0,31500		=x	
(B_{12})C-B-C	1*b*	B^c	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	3*c*	C^c	0,38138	=x	=x	0,38067	=x	=x
	6*h*	B^p	0,00786	=x	0,32445	0,00824	=x	0,32343
	6*h*	B^e	0,19626	=x	-0,31850	0,19624	=x	-0,31797
(B_{12})C-C-C	1*b*	C^c	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	3*c*	C^c	0,38991	=x	=x	0,38933	=x	=x
	6*h*	B^p	0,00597	=x	0,33024	0,00601	=x	0,32961
	6*h*	B^e	0,19332	=x	-0,30838	0,19335	=x	0,30864

TABLE B.3 – Positions atomiques en coordonnées cristallines non conventionnelles (hexagonale ou monoclinique) selon les repères cristallins de Tab. B.1 pour les matériaux à chaînes triatomiques.

Matériau	site de Wyckoff	atome nom	GGA a	GGA b	GGA c	LDA a	LDA b	LDA c
$(B_{11}C^{p})$C-B-C	2*a*	B^{c}	0	0	0	0	0	0
	2*a*	C^{c} 1	0,87719	0	0,10858	0,87567	0	0,10733
	2*a*	C^{c} 2	0,12068	0	0,88538	0,12124	0	0,88416
	2*a*	C^{p}	0,49724	0	0,81611	0,49669	0	0,81351
	2*a*	B^{p} 1	0,50848	0	0,15295	0,50840	0	0,15112
	4*b*	B^{p} 2	0,16923	0,33756	0,48556	0,16865	0,33789	0,48333
	4*b*	B^{p} 3	0,83641	0,66143	0,50438	0,83672	0,66106	0,50371
	2*a*	B^{e} 1	0,31024	0	0,17839	0,31054	0	0,17718
	2*a*	B^{e} 2	0,69431	0	0,80940	0,69351	0	0,80738
	4*b*	B^{e} 3	0,06140	0,24316	0,69019	0,06098	0,24342	0,68906
	4*b*	B^{e} 4	0,94272	0,75405	0,29565	0,94280	0,75393	0,29404
(B_{12})C-B-C	3*a*	B^{c}	0	0	0	0	0	0
	6*c*	C^{c}	0	0	0,11866	0	0	0,11940
	18*h*	B^{p}	0,22789	0,77212	0,27999	0,10513	0,89487	0,38667
	18*h*	B^{e}	0,16179	0,83821	0,14196	0,17143	0,82857	0,52487
(B_{12})C-C-C	3*a*	C^{c}	0	0	0	0	0	0
	6*c*	C^{c}	0	0	0,11009	0	0	0,11067
	18*h*	B^{p}	0,22524	0,77476	0,28072	0,22547	0,77453	0,28055
	18*h*	B^{e}	0,16610	0,83390	0,14058	0,16600	0,83400	0,14065

TABLE B.4 – Positions atomiques dans la maille cristalline élémentaire.

Matériau	site de	atome	GGA			LDA		
	Wyckoff	nom	a	b	c	a	b	c
$(B_{11}C^{p})C\square C$	1*a*	C^{c} 1	0,37644	0,38350	=x	0,37797	0,38517	=x
	1*a*	C^{c} 2	-0,37588	-0,37404	=x	-0,37747	-0,37563	=x
	1*a*	C^{p}	0,00042	0,32676	=x	0,00086	0,32554	=x
	1*a*	B^{p} 1	-0,00408	-0,34534	=x	-0,00428	-0,34525	=x
	2*b*	B^{p} 2	0,00025	0,00592	0,33164	-0,00367	-0,00389	=x
	2*b*	B^{p} 3	-0,00330	-0,00343	-0,33405	0,00060	0,00678	0,33044
	1*a*	B^{e} 1	0,19737	-0,31871	=x	0,19732	-0,31821	=x
	1*a*	B^{e} 2	-0,19940	0,32120	=x	-0,19928	0,32072	=x
	2*b*	B^{e} 3	0,20099	0,20394	-0,31971	0,20063	0,20431	-0,31882
	2*b*	B^{e} 4	-0,20180	-0,20279	0,31671	-0,20187	-0,20282	0,31581
$(B_{12})C\square C$	3*c*	C^{c}	0,4199	=x	=x	0,36955	=x	=x
	6*h*	B^{p}	0,9989	=x	0,33705	0,99931	=x	0,33602
	6*h*	B^{e}	0,1991	=x	-0,32086	0,19907	=x	-0,32023
$(B_{11}C^{p})C\text{-}C$	1*a*	C^{c} 1	0,41914	0,42199	=x	0,42101	0,42376	=x
	1*a*	C^{c} 2	-0,42008	-0,41652	=x	-0,42187	-0,41893	=x
	1*a*	C^{p}	-0,00178	0,32961	=x	-0,00046	0,32757	=x
	1*a*	B^{p} 1	-0,00410	-0,34579	=x	-0,00434	-0,34536	=x
	2*b*	B^{p} 2	0,00792	0,00904	0,32046	0,00806	0,01078	0,31901
	2*b*	B^{p} 3	-0,01053	-0,00871	-0,32472	-0,01105	-0,01016	-0,32338
	1*a*	B^{e} 1	0,20922	-0,32021	=x	0,20930	-0,31994	=x
	1*a*	B^{e} 2	-0,21470	0,31985	=x	-0,21423	0,31954	=x
	2*b*	B^{e} 3	0,20894	0,21498	-0,32209	0,20858	0,21441	-0,32273
	2*b*	B^{e} 4	-0,21153	-0,21161	0,31820	-0,21116	-0,21135	0,31872
$(B_{12})C\text{-}C$	3*c*	C^{c}	0,41989	=x	=x	0,42163	=x	=x
	6*h*	B^{p}	0,00865	=x	0,32164	0,00883	=x	0,32172
	6*h*	B^{e}	0,21571	=x	-0,32303	0,21536	=x	-0,32318

TABLE B.5 – Positions atomiques dans la maille cristalline conventionnelle (hexagonale ou monoclinique).

Matériau	site de	atome	GGA			LDA		
	Wyckoff	nom	a	b	c	a	b	c
$(B_{11}C^p)C\square C$	2*a*	C^c 1	0,87588	0	0,12596	0,87747	0	0,12436
	2*a*	C^c 2	0,12356	0	0,88350	0,12203	0	0,88517
	2*a*	C^p	0,49957	0	0,82676	0,49913	0	0,82554
	2*a*	B^p 1	0,50408	0	0,15466	0,50428	0	0,15474
	4*b*	B^p 2	0,16867	0,33463	0,49657	0,16845	0,33522	0,49611
	4*b*	B^p 3	0,83405	0,66570	0,50592	0,83448	0,66492	0,50678
	2*a*	B^e 1	0,30263	0	0,18130	0,30268	0	0,18179
	2*a*	B^e 2	0,69940	0	0,82120	0,69928	0	0,82072
	4*b*	B^e 3	0,05936	0,23965	0,70391	0,05910	0,24028	0,70431
	4*b*	B^e 4	0,94254	0,75926	0,29721	0,94303	0,75884	0,29718
$(B_{12})C\square C$	6*c*	C^c	0	0	0,13102	0	0	0,13045
	18*h*	B^p	0,22051	0,77948	0,27826	0,22109	0,77890	0,27821
	18*h*	B^e	0,16006	0,83994	0,14091	0,16023	0,83976	0,14069
$(B_{11}C^p)C\text{-}C$	2*a*	C^c 1	0,92008	0	0,08347	0,92187	0	0,08106
	2*a*	C^c 2	0,08086	0	0,92199	0,07899	0	0,92376
	2*a*	C^p	0,50178	0	0,82961	0,50046	0	0,82756
	2*a*	B^p 1	0,50410	0	0,15421	0,50434	0	0,15463
	4*b*	B^p 2	0,16763	0,34291	0,49129	0,16722	0,34384	0,48984
	4*b*	B^p 3	0,83581	0,65627	0,50904	0,83646	0,65548	0,51077
	2*a*	B^e 1	0,29078	0	0,17979	0,29070	0	0,18006
	2*a*	B^e 2	0,71470	0	0,81985	0,71423	0	0,81955
	4*b*	B^e 3	0,05658	0,23448	0,71498	0,05708	0,23435	0,71441
	4*b*	B^e 4	0,94667	0,76487	0,28839	0,94622	0,76494	0,28865
$(B_{12})C\text{-}C$	6*c*	C^c	0	0	0,08018	0	0	0,07837
	18*h*	B^p	0,22848	0,77152	0,27962	0,22904	0,77096	0,27979
	18*h*	B^e	0,15379	0,84680	0,13041	0,15382	0,84618	0,13082

TABLE B.6 – Positions atomiques des matériaux trigonaux dans la maille cristalline.

Matériau	site de Wyckoff	atome nom	GGA a	GGA b	GGA c	LDA a	LDA b	LDA c
$(Bi_{10}C^{p}{}_{2})_{dif}$C-C	$1a$	B^{p}	-0,0065	-0,0061	-0,3310	-0,0078	-0,0065	-0,3297
	$1a$	B^{p}	-0,0039	-0,3419	-0,0063	-0,0049	-0,3411	-0,0064
	$1a$	C^{p}	-0,3295	0,0020	-0,0026	-0,3280	0,0009	-0,0031
	$1a$	B^{p}	0,0059	0,0063	0,3290	0,0063	0,0076	0,3278
	$1a$	C^{p}	-0,0023	0,3293	0,0006	-0,0010	0,3278	0,0012
	$1a$	B^{p}	0,3417	0,0037	0,0044	0,3409	0,0048	0,0044
	$1a$	B^{e}	0,2068	0,2114	-0,3156	0,2068	0,2112	-0,3159
	$1a$	B^{e}	0,2081	-0,3179	0,2053	0,2080	-0,3178	0,2052
	$1a$	B^{e}	-0,3206	0,2138	0,2102	-0,3209	0,2135	0,2095
	$1a$	B^{e}	-0,2116	-0,2070	0,3137	-0,2114	-0,2070	0,3139
	$1a$	B^{e}	-0,2139	0,3204	-0,2122	-0,2137	0,3207	-0,2115
	$1a$	B^{e}	0,3177	-0,2082	-0,2072	0,3176	-0,2082	-0,2071
	$1a$	C^{c}	0,4154	0,4211	0,4194	0,4170	0,4225	0,4208
	$1a$	C^{c}	-0,4213	-0,4156	-0,4214	-0,4227	-0,4172	-0,4228
$(B_{10}C^{p}C^{e})_{f}$C-C	$1a$	B^{p}	-0,0093	-0,0081	-0,3281	-0,0091	-0,0081	-0,3277
	$1a$	B^{p}	-0,0041	-0,3456	-0,0010	-0,0045	-0,3452	-0,0013
	$1a$	B^{p}	-0,3367	-0,0032	-0,0003	-0,3355	-0,0043	-0,0009
	$1a$	B^{p}	-0,0009	-0,0012	0,3350	-0,0010	0,0001	0,3339
	$1a$	C^{p}	-0,0004	0,3238	0,0055	-0,0001	0,3228	0,0055
	$1a$	B^{p}	0,3247	0,0077	0,0089	0,3238	0,0085	0,0087
	$1a$	C^{e}	-0,2026	-0,2042	0,3041	-0,2026	-0,2044	0,3037
	$1a$	B^{e}	-0,2066	0,3214	-0,2134	-0,2066	0,3217	-0,2128
	$1a$	B^{e}	0,3161	-0,2039	-0,2104	0,3163	-0,2044	-0,2100
	$1a$	B^{e}	0,2063	0,2120	-0,3175	0,2066	0,2124	-0,3178
	$1a$	B^{e}	0,2123	-0,3237	0,2062	0,2115	-0,3239	0,2071
	$1a$	B^{e}	-0,3231	0,2187	0,2051	-0,3236	0,2176	0,2061
	$1a$	C^{c}	0,4197	0,4225	0,4179	0,4223	0,4252	0,4200
	$1a$	C^{c}	-0,4094	-0,4050	-0,4258	-0,4110	-0,4069	-0,4283

TABLE B.7 – Positions atomiques dans la maille cristalline élementaire monoclinique base-centrée.

Matériau	site de	atome	GGA			LDA		
	Wyckoff	nom	a	b	c	a	b	c
$(B_{10}C^{p}{}_{2})_{cot}$C-C	1*a*	C^{c} 1	0,4132	0,4205	0,4132	0,4134	0,4207	0,4134
	1*a*	C^{c} 2	-0,4223	-0,4286	-0,4223	-0,4230	-0,4284	-0,4230
	1*a*	B^{p} 1	-0,0149	-0,3201	-0,0149	-0,0156	-0,3193	-0,0156
	1*a*	B^{p} 2	-0,0001	0,3359	-0,0001	0,0014	0,3347	0,0014
	2*b*	C^{p}	0,0241	0,0011	-0,3468	0,0200	0,0001	-0,3435
	2*b*	B^{p} 3	0,0095	0,0073	0,3345	0,0093	0,0071	0,3354
	1*a*	B^{e} 1	0,2042	-0,3148	0,2042	0,2039	-0,3138	0,2039
	1*a*	B^{e} 2	-0,2136	0,3035	-0,2136	-0,2132	0,3040	-0,2132
	2*b*	B^{e} 3	-0,2140	-0,2103	0,3215	-0,2135	-0,2097	0,3207
	2*b*	B^{e} 4	0,2126	0,2093	-0,3218	0,2118	0,2091	-0,3208
$(B_{10}C^{p}{}_{2})_{op}$C-C	1*a*	C^{c} 1	0,4188	0,4180	0,4188	0,4192	0,4187	0,4192
	1*a*	C^{c} 2	-0,4208	-0,4164	-0,4208	-0,4211	-0,4171	-0,4211
	1*a*	C^{p} 1	-0,0014	-0,3378	-0,0014	-0,0019	-0,3374	-0,0019
	1*a*	C^{p} 2	-0,0006	0,3394	-0,0006	-0,0001	0,3390	-0,0001
	2*b*	B^{p} 1	0,0054	0,0054	0,3298	0,0059	0,0076	0,3285
	2*b*	B^{p} 2	-0,0073	-0,0038	-0,3318	-0,0079	-0,0060	-0,3305
	1*a*	B^{e} 1	0,2091	-0,3219	0,2091	0,2085	-0,3210	0,2085
	1*a*	B^{e} 2	-0,2110	0,3235	-0,2110	-0,2104	0,3225	-0,2104
	2*b*	B^{e} 3	-0,2072	-0,2122	0,3147	-0,2070	-0,2115	0,3140
	2*b*	B^{e} 4	0,2052	0,2137	-0,3167	0,2050	0,2131	-0,3160
$(B_{10}C^{p}C^{e})_{f}$C-C	1*a*	C^{c} 1	0,4101	0,4278	0,4101	0,4109	0,4296	0,4109
	1*a*	C^{c} 2	-0,4182	-0,4117	-0,4182	-0,4198	-0,4128	-0,4198
	1*a*	C^{p} 1	0,0056	0,3235	0,0056	0,0051	0,3236	0,0051
	1*a*	B^{p} 1	-0,0002	-0,3452	-0,0002	-0,0006	-0,3451	-0,0006
	2*b*	B^{p} 2	-0,0057	-0,0077	-0,3278	-0,0063	-0,0085	-0,3270
	2*b*	B^{p} 2	0,0049	0,0022	0,3338	0,0057	0,0033	0,3329
	1*a*	C^{e} 1	0,2022	-0,3072	0,2022	0,2023	-0,3061	0,2023
	1*a*	B^{e} 1	-0,2103	0,3193	-0,2103	-0,2100	0,3190	-0,2100
	2*b*	B^{e} 2	0,2028	0,2148	-0,3183	0,2031	0,2144	-0,3178
	2*b*	B^{e} 3	-0,2123	-0,2071	0,3194	-0,2112	-0,2076	0,3189

TABLE B.8 – Distances inter-atomiques (Å) obtenues par DFT-LDA pour les différents matériaux.

Matériau	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6	b_7
($B_{11}C$)C-B-C	1,42	1,69	1,74	1,76	1,78	1,78	1,59
(B_{12})C-B-C	1,43	1,74	1,76	1,79	1,78	1,77	1,59
(B_{12})C-C-C	1,32	1,70	1,73	1,77	1,77	1,80	1,64
($B_{11}C^p$)C□C	2,84	1,65	1,77	1,75	1,75	1,80	1,53
(B_{12})C□C	3,15	1,69	1,76	1,77	1,76	1,85	1,53
($B_{11}C^p$)C-C	1,73	1,63	1,84	1,72	1,74	1,75	1,60
(B_{12})C-C	1,70	1,67	1,90	1,73	1,76	1,74	1,59

B.2 Constantes élastiques dans le repère standard

TABLE B.9 – Constantes élastiques (GPa) calculées dans le repère standard pour le carbure de bore $(B_{11}C^p)$C-B-C et les matériaux hypothétiques. Les indices dif, cot, op, f et vf sont expliqués sect. 3.1.2.

Tricliniques DFT-GGA

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{14}	C_{15}
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	594	588	616	72	61	98	280	260	287	-5	-5
$(B_{10}C_2^p)_f$C-C	545	572	632	69	55	92	288	252	274	9	11
	C_{16}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{45}	C_{46}	C_{56}	
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	-15	-9	6	2	-1	-1	7	26	-4	-7	
$(B_{10}C_2^p)_f$C-C	-30	-5	0	-6	-5	7	4	25	4	-5	

Tricliniques DFT-LDA

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{14}	C_{15}
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	642	625	651	85	73	107	295	276	302	-5	-8
$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	610	611	668	88	67	100	304	267	293	8	6
	C_{16}	C_{24}	C_{25}	C_{26}	C_{34}	C_{35}	C_{36}	C_{45}	C_{46}	C_{56}	
$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C	-16	-10	7	5	-3	-3	11	29	-5	-6	
$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C	-20	-8	0	0	-8	5	10	28	3	-5	

Monocliniques DFT-GGA

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}
$(B_{11}C^p)$C-B-C	491	539	534	88	92	84	204	183	192	32	-33	-43	-32
$(B_{11}C^p)$C-C	474	540	61	103	81	76	263	145	251	-37	23	50	17
$(B_{11}C^p)$C□C	392	501	580	102	53	109	217	147	205	-2	-64	-18	-24
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	511	607	600	62	62	95	286	246	289	-30	-17	3	21
$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	565	594	628	72	74	82	285	255	294	-6	8	-2	32
$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C	628	579	528	73	38	120	274	261	277	-29	-6	0	18

Monocliniques DFT-LDA

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	C_{16}	C_{26}	C_{36}	C_{45}
$(B_{11}C^p)$C-B-C	512	571	561	100	105	95	208	189	197	35	-36	-53	-36
$(B_{11}C^p)$C-C	530	589	586	110	104	91	270	160	262	-52	42	60	20
$(B_{11}C^p)$C□C	383	519	611	112	61	130	226	149	214	-2	-68	-22	-25
$(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C	585	642	633	81	78	105	302	262	308	-23	-6	16	23
$(B_{10}C_2^p)_{ap}$C-C	610	635	662	85	86	91	300	269	310	-8	12	0	36
$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C	640	608	645	59	72	100	285	274	300	-13	15	12	32

TABLE B.10 – Constantes élastiques (GPa) calculées en DFT-LDA pour le carbure de bore ($B_{11}C^p$)C-B-C et pour les phases hypothétiques. Les tenseurs sont tous exprimés dans le repère rhomboédrique. C_{33} correspond au module de Young en réponse à une traction selon l'axe de la chaîne z. Entre parenthèses est indiquée la valeur $\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$ qui serait obtenue pour C_{66} si la maille était rhomboédrique.

Matériau	C_{11}	C_{22}	C_{33}	C_{44}	C_{55}	C_{66}	$\frac{C_{11}-C_{12}}{2}$	C_{12}	C_{13}	C_{23}	C_{14}	C_{24}	C_{65}	C_{43}
(B_{12})C-C	569	C_{11}	441	192	C_{44}	240	(C_{66})	85	109	C_{13}	28	$-C_{14}$	C_{14}	=0
(B_{12})C□C	566	C_{11}	357	84	C_{44}	225	(C_{66})	115	81	C_{13}	9	$-C_{14}$	C_{14}	=0
($B_{11}C^p$)C-B-C	561	588	544	173	167	230	(214)	132	67	76	42	-19	20	0
($B_{11}C^p$)C-C	611	560	505	289	192	238	(281)	49	145	137	36	-14	54	29
($B_{11}C^p$)C□C	611	602	407	160	142	233	(236)	135	55	58	8	-26	8	22
($B_{10}C_2{}^p$)$_{ap}$C-C	662	639	628	299	298	270	(285)	91	87	74	2	-15	36	26
($B_{10}C^pC^e$)$_{vf}$C-C	633	667	586	296	284	280	(272)	89	93	68	21	-21	31	21
($B_{10}C_2{}^p$)$_{cot}$C-C	645	608	632	305	299	259	(279)	87	85	64	18	-15	26	4
($B_{10}C_2{}^p$)$_{dif}$C-C	651	639	635	298	299	271	(279)	94	86	81	20	-21	27	7
($B_{10}C^pC^e$)$_f$C-C	668	631	601	287	292	278	(290)	89	80	81	18	-22	33	9

Matériau	C_{15}	C_{16}	C_{25}	C_{26}	C_{35}	C_{36}	C_{45}	C_{46}
($B_{10}C_2{}^p$)$_{dif}$C-C	4	2	-7	9	13	4	1	6
($B_{10}C^pC^e$)$_f$C-C	-1	9	-1	9	-4	-7	7	1

TABLE B.11 – Valeurs moyennes des propriétés élastiques des carbures de bores (GPa) calculées en DFT-LDA. Module d'incompressibilité B, module de cisaillement G, module d'Young E, coefficient de Poisson ν selon Voigt (V.) et Reuss (R.) calculés en DFT-LDA.

Matériau	B		G		E		ν	
	R.	V.	R.	V.	R.	V.	R.	V.
($B_{11}C^p$)C-B-C	248	249	200	208	472	489	0.18	0.17
(B_{12})C□C	215	227	129	159	323	388	0.25	0.22
($B_{11}C^p$)C□C	225	237	187	199	440	466	0.17	0.17
(B_{12})C-C	241	243	204	210	477	489	0.17	0.16
($B_{11}C^p$)C-C	256	257	217	231	507	534	0.17	0.15
($B_{10}C_2{}^p$)$_{dif}$C-C	272	272	282	285	629	633	0.11	0.11
($B_{10}C_2{}^p$)$_{ap}$C-C	270	270	282	285	628	633	0.11	0.11
($B_{10}C_2{}^p$)$_{cot}$C-C	260	262	279	283	617	624	0.10	0.10
($B_{10}C^pC^e$)$_{vf}$C-C	264	265	278	281	618	623	0.11	0.11
($B_{10}C^pC^e$)$_f$C-C	266	267	279	282	620	625	0.11	0.11

B.3 Angles et intensités des rayons X

Correspondance des plans

TABLE B.12 – Correspondance entre les plans hkl équivalents pour une maille rhomboédrique, hexagonale et pour une maille monoclinique. Pour réaliser cette table, la maille (B_{12})C-C-C a été conçue pour dans ces trois types de réseaux.

Rhombo,	Hexa,	Monoclinique	Rhombo,	Hexa,	Monoclinique
1 0 0	1 0 1	0 0 1 / 1 1 0	3 2 0	1 2 5	-2 2 3 / -3 3 2 / 5 1 0
1 1 1	0 0 3	-2 0 1	3 3 2	0 1 8	-5 1 3 / -6 0 2
1 1 0	0 1 2	-1 1 1 / 2 0 0	2 -2 0	2 2 0	0 4 0 / 2 2 2
1 -1 0	1 1 0	0 2 0 / 1 1 1	3 3 1	0 2 7	-4 2 3 / -6 0 1
2 1 1	1 0 4	-2 0 2 / -3 1 1	2 -2 1	1 3 1	0 4 1 / 1 3 2 / 3 1 2
1 -1 1	0 2 1	0 2 1 / 2 0 1	3 3 3	0 0 9	-6 0 3
2 1 0	1 1 3	-1 1 2 / -2 2 1 / 3 1 0	3 -1 1	2 2 3	-2 4 1 / 0 2 3 / 4 2 1
2 0 0	2 0 2	2 2 0 / 0 0 2	3 -1 0	3 1 2	2 4 0 / 1 1 3 / 3 3 1
2 2 1	0 1 5	-4 0 1 / -3 1 2	4 2 2	2 0 8	-4 0 4 / -6 2 2
2 2 2	0 0 6	-4 0 2	4 1 1	3 0 6	-3 3 3 / -2 0 4
2 2 0	0 2 4	4 0 0 / -2 2 2	3 3 0	0 3 6	-5 3 1 / 6 0 0
2 -1 0	2 1 1	1 3 0 / 1 1 2 / 2 2 1	4 2 1	2 1 7	-3 1 4 / -5 3 2 / -6 2 1
2 -1 1	1 2 2	-1 3 1 / 0 2 2 / 3 1 1	3 2 -1	1 3 4	-2 4 2 / -1 3 3 / 5 1 1
3 1 1	2 0 5	-2 0 3 / -4 2 1	3 -1 -1	4 0 1	2 4 1 / 2 0 3
3 2 1	1 1 6	-3 1 3 / -4 2 2 / -5 1 1	4 3 2	1 1 9	-5 1 4 / -6 2 3 / -7 1 2
2 -1 -1	3 0 0	1 3 1 / 2 0 2	2 -2 2	0 4 2	0 4 2 / 4 0 2
3 2 2	1 0 7	-4 0 3 / -5 1 2	4 1 0	3 1 5	-1 1 4 / -4 4 1 / 5 3 0
3 1 0	2 1 4	-1 1 3 / -3 3 1 / 4 2 0	4 3 3	1 0 10	-6 0 4 / -7 1 3
2 2 -1	3 0 3	-1 3 2 / 0 0 3	4 3 1	1 2 8	-4 2 4 / -5 3 3 / -7 1 1
3 0 0	0 3 3	3 3 0 / 4 0 1	4 2 0	2 2 6	-2 2 4 / -4 4 2 / 6 2 0

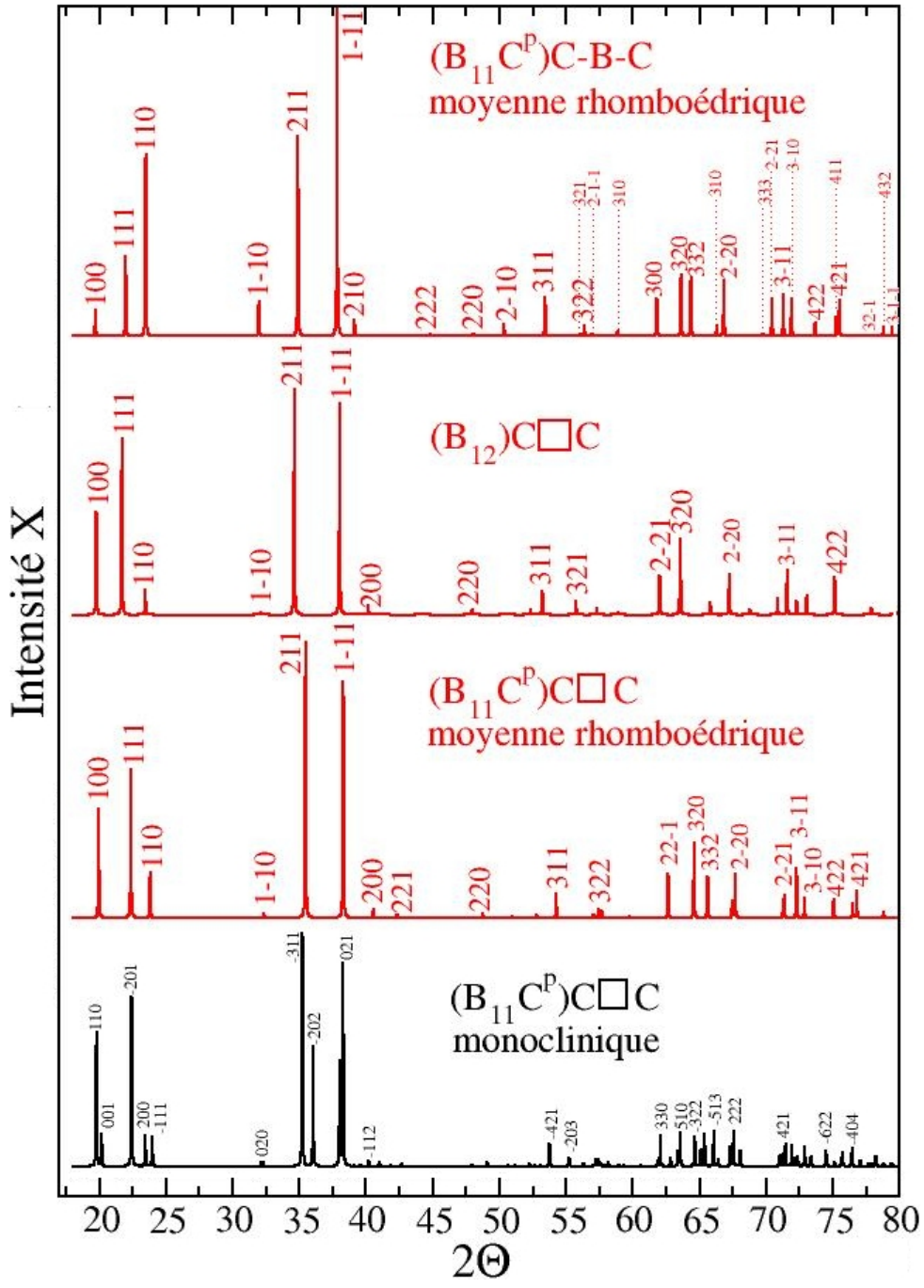


FIGURE B.1 – Spectres de diffraction des rayons X du carbure de bore et des matériaux concurrents à arrangements C□C $(B_{12})C\square C$ et $(B_{11}C^p)C\square C$ ainsi que de sa moyenn rhomboédrique. Les valeurs des angles et des intensités sont données Tab. B.13.

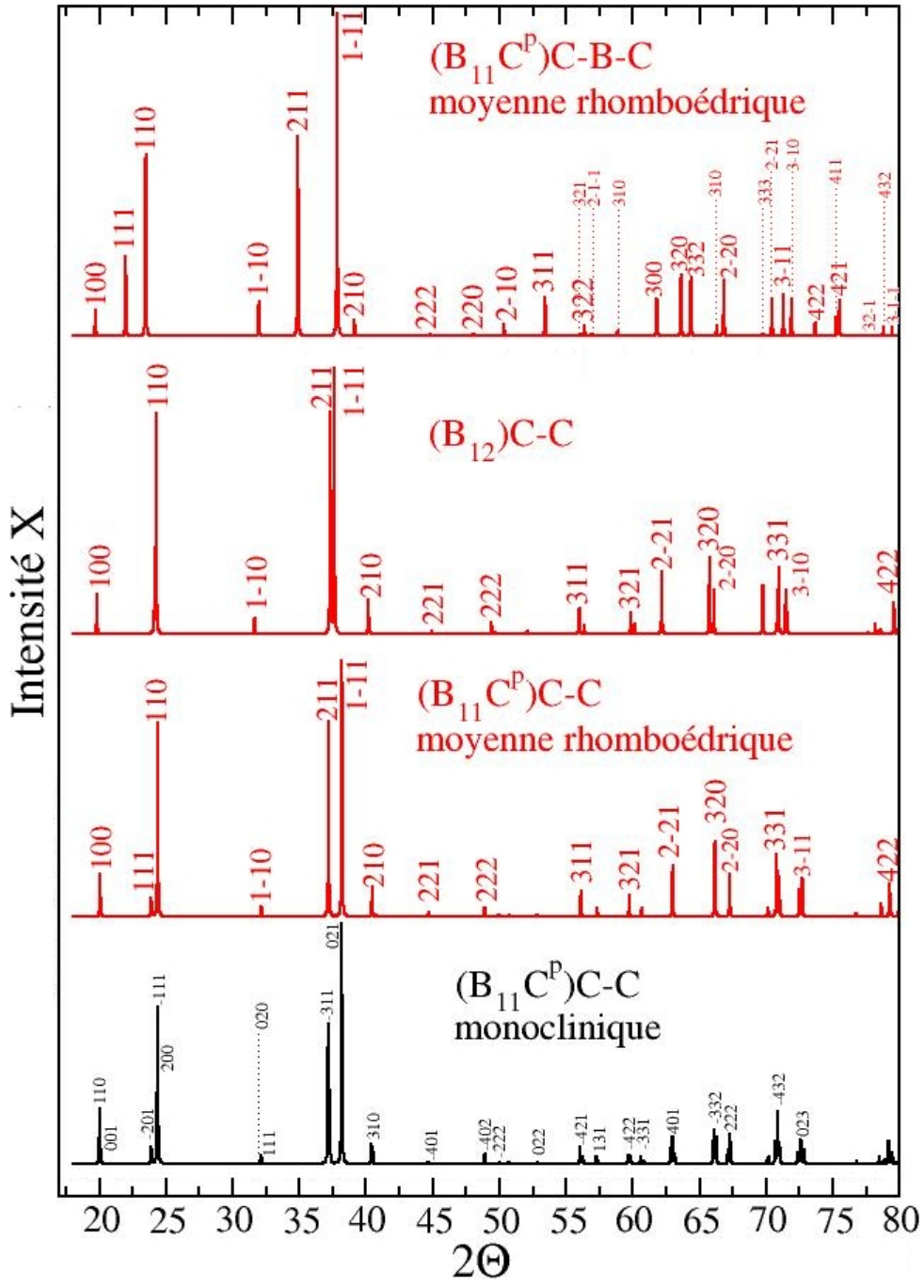


FIGURE B.2 – Spectre de diffraction aux rayons X du carbure de bore B_4C et des matériaux à chaînes diatomiques (B_{12})C-C et $(B_{11}C^p)$C-C ainsi que sa moyenne rhomboédrique. Les valeurs des angles et des intensités sont données Tab. B.13.

TABLE B.13 – Valeur des positions et des intensités X en fonction du plan hkl.

hkl		$(B_{11}C^{p})$C-B-C Moy				(B_{12})C-C		$(B_{11}C^{p})$C-C Moy				(B_{12})C□C		$(B_{11}C^{p})$C□C Moy			
$R\bar{3}m$	Cm	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
1 0 0	1 1 0	19,72	8	19,53	17	19,82	15	20,06	17	20,03	31	19,78	49	19,96	46	19,79	66
	0 0 1			19,96	2					20,11	5					20,17	16
1 1 1	-2 0 1	21,98	24	22,04	31	24,12	7	23,89	7	23,89	10	21,70	84	22,38	63	22,43	84
1 1 0	2 0 0	23,49	55	23,08	35	24,27	83	24,39	76	24,36	47	23,45	12	23,82	19	23,45	15
	-1 1 1			23,66	46					24,40	68					23,97	14
1 -1 0	0 2 0	31,97	11	31,79	7	31,65	6	32,16	4	32,10	4	32,14	1	32,34	2	32,18	2
	1 1 1			31,90	9					32,17	3					32,28	2
2 1 1	-3 1 1	34,89	61	34,63	61	37,32	84	37,20	77	37,16	79	34,63	107	35,47	116	35,23	115
	-2 0 2			35,53	31					37,28	39					36,04	59
1 -1 1	2 0 1	37,84	100	37,54	48	37,62	100	38,19	100	38,20	54	38,03	100	38,30	100	38,03	51
	0 2 1			37,82	100					38,17	100					38,28	100
2 1 0	3 1 0	39,14	5	38,52	1	40,18	13	40,46	12	40,40	4	39,12	1	39,68	0	39,13	0
	-2 2 1			39,02	3					40,41	8					39,58	0
	-1 1 2			39,71	3					40,54	6					40,20	0
2 0 0	2 2 0	40,05	0	39,65	0	40,28	1	40,77	1	40,70	0	40,17	4	40,56	4	40,20	2
	0 0 2			40,55	0					40,87	0					41,01	2
2 2 1	-4 0 1	41,62	0	41,08	0	44,93	1	44,69	2	44,64	1	41,24	0	42,34	1	41,86	1
	-3 1 2			42,00	0					44,73	1					42,67	1
2 2 2	-4 0 2	44,83	1	44,96	1	49,40	5	48,90	3	48,92	6	44,24	0	45,67	0	45,78	0
2 2 0	4 0 0	48,04	0	47,17	0	49,72	1	49,97	1	49,91	0	47,97	2	48,75	2	47,97	1
	-2 2 2			48,41	0					50,00	0					49,08	2
2 -1 0	2 2 1	50,35	4	49,99	2	49,96	0	50,76	1	50,73	1	50,62	0	50,97	0	50,65	0
	1 3 0			50,03	1					50,67	0					50,68	0
	1 1 2			50,55	2					50,84	0					51,16	0
2 -1 1	3 1 1	52,13	0	51,54	0	52,10	1	52,85	1	52,82	0	52,35	2	52,80	1	52,27	1
	-1 3 1			51,98	0					52,78	0					52,66	1
	0 2 2			52,42	0					52,89	1					53,06	0
3 1 1	-4 2 1	53,42	12	52,86	13	56,00	10	56,12	10	56,04	10	53,22	11	54,26	10	53,76	11
	-2 0 3			54,51	5					56,27	4					55,24	4
3 2 1	-5 1 1	56,11	1	55,27	1	59,86	8	59,74	8	59,66	4	55,73	0	57,06	1	56,31	1
	-4 2 2			56,11	0					59,72	5					57,06	1
	-3 1 3			57,08	0					59,86	4					57,93	1
3 2 2	-4 0 3	56,38	3	57,22	1	61,63	0	61,15	0	61,25	0	55,74	6	57,43	4	58,18	2
	-5 1 2			56,15	3					61,12	0					57,22	4
2 -1 -1	1 3 1	56,97	1	56,71	1	56,36	4	57,33	3	57,27	4	57,31	3	57,68	3	57,44	3
	2 0 2			56,92	0					57,40	1					57,63	1
3 1 0	4 2 0	58,87	1	58,00	1	60,14	4	60,68	3	60,58	2	58,92	1	59,72	0	58,94	0
	-3 3 1			58,48	1					60,58	2					59,36	0
	-1 1 3			59,83	1					60,83	2					60,58	0
2 2 -1	-1 3 2	61,81	7	62,01	5	62,18	13	62,99	11	62,99	10	62,02	15	62,65	4	62,83	4
	0 0 3			62,63	3					63,16	5					63,40	7
3 0 0	3 3 0	61,81	5	61,16	7	62,18	11	62,99	9	62,89	10	62,02	4	62,65	15	62,07	15
	4 0 1			60,93	2					62,96	7					61,86	2
3 2 0	5 1 0	63,63	19	62,46	9	65,76	29	66,17	30	66,07	15	63,55	27	64,60	31	63,56	16
	-3 3 2			63,70	9					66,13	14					64,66	14
	-2 2 3			64,50	10					66,28	15					65,38	16
3 3 2	-6 0 2	64,37	18	63,80	8	70,76	4	70,14	4	70,08	2	63,59	17	65,61	18	65,10	8
	-5 1 3			64,89	17					70,20	4					66,08	17
3 3 1	-6 0 1	66,29	3	65,13	1	70,95	25	70,79	24	70,68	12	65,82	5	67,46	7	66,42	3
	-4 2 3			66,96	3					70,85	24					68,06	7
2 -2 0	0 4 0	66,83	17	66,43	9	66,09	16	67,27	17	67,14	8	67,24	19	67,69	19	67,33	9
	2 2 2			66,68	16					67,30	17					67,56	17
3 3 3	-6 0 3	69,77	1	69,99	1	77,63	1	76,76	1	76,78	2	68,78	3	71,19	1	71,39	2
2 -2 1	3 1 2	70,44	11	70,04	5	69,76	18	70,99	15	71,03	7		0		0	71,01	4
	0 4 1			70,13	6					70,88	9					71,09	5
	1 3 2			70,41	6		0		0	70,99	7	70,86	7	71,37	9	71,34	5
3 -1 1	4 2 1	71,29	13	70,37	7	71,46	10	72,50	10	72,44	4	71,58	21	72,28	21	71,46	11
	-2 4 1			70,93	6					72,38	5					71,95	10
	0 2 3			71,96	6					72,62	6					72,89	10
3 -1 0	3 3 1	71,91	12	71,22	5	71,53	15	72,72	15	72,63	6	72,29	7	72,88	9	72,26	4
	2 4 0			71,35	6					72,58	8					72,37	5
	1 1 3			72,44	7					72,86	8					73,36	5
4 2 2	-6 2 2	73,69	4	73,06	4	79,58	12	79,26	13	79,18	13	73,05	9	75,06	8	74,49	8
	-4 0 4			75,22	2					79,47	6					76,44	3
4 1 1	-3 3 3	75,27	2	75,91	3	78,19	3	78,63	4	78,68	1	75,13	2	76,50	3	77,07	3
	-2 0 4			76,86	1					78,88	2					77,94	1
3 3 0	-5 3 1	75,27	3	74,36	2	78,19	0	78,63	0	78,50	4	75,13	4	76,50	3	75,67	3
	6 0 0			73,75	2					78,52	0					75,14	2
4 2 1	-5 3 2	75,50	11	75,11	5	79,76	1	79,88	2	79,80	1	75,15	12	76,81	11	76,46	5
	-6 2 1			74,30	7					79,75	0					75,73	6
	-3 1 4			77,07	4						0					78,23	5
3 2 -1	5 1 1	77,67	0	76,42	0	78,43	1	79,46	1	79,39	1	77,90	3	78,81	3	77,69	1
	-2 4 2			77,66	0					79,39	0					78,81	2
	-1 3 3			78,31	0					79,54	0					79,40	1
4 3 2	-6 2 3	78,81	3	78,92	1		0		0		0	77,96	1		0		0
	-7 1 2			77,83	2						0					79,49	1
3 -1 -1	2 4 1	79,45	3	78,88	3	78,62	2		0	79,96	2		0		0		0
	2 0 3			79,71	1						0						0

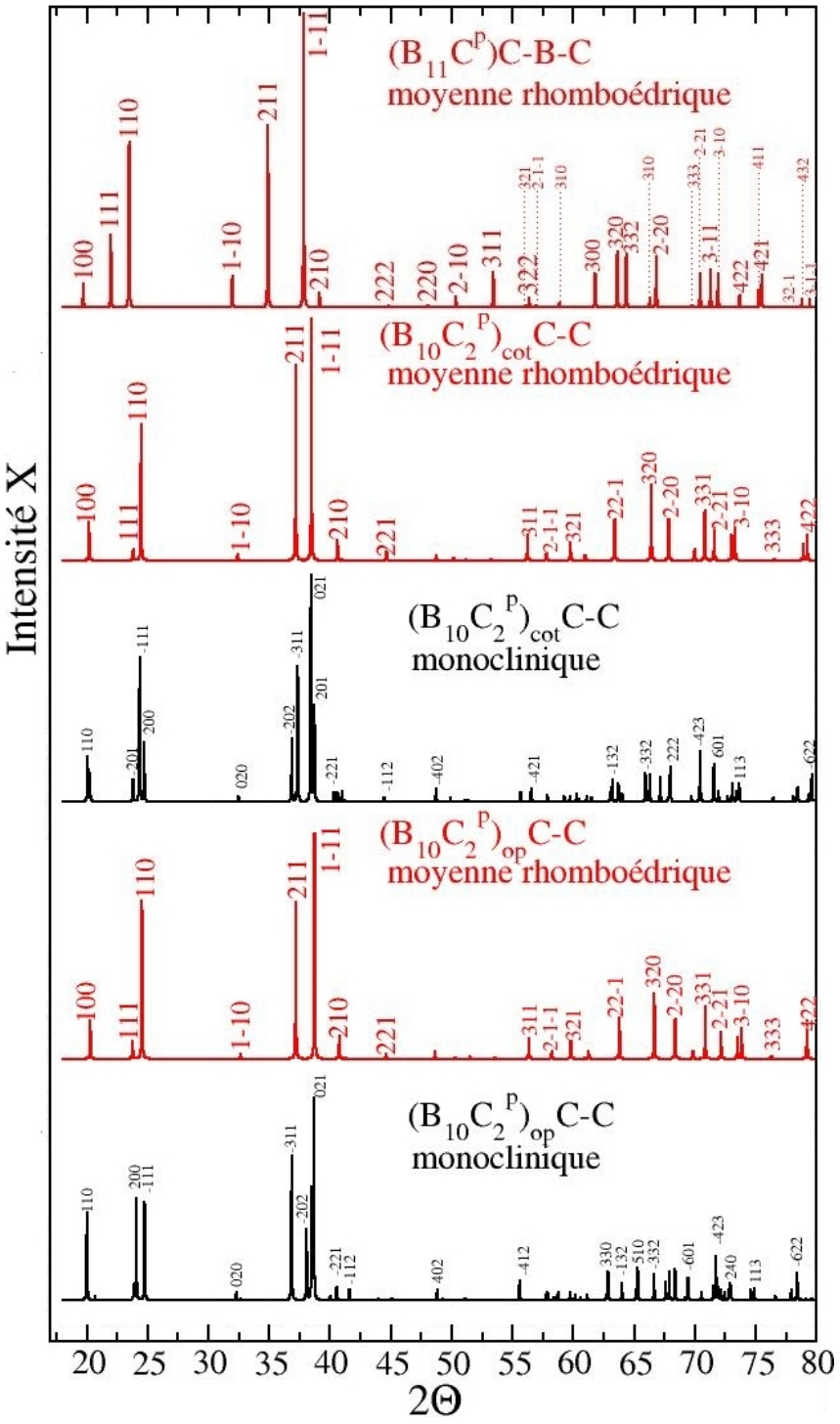


FIGURE B.3 – Spectres de diffraction des rayons X du carbure de bore B_4C et des matériaux monocliniques $(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C et $(B_{10}C_2^p)_{op}$C-C ainsi que leur moyenne rhomboédrique. Les valeurs des angles et des intensités sont données Tab. B.14.

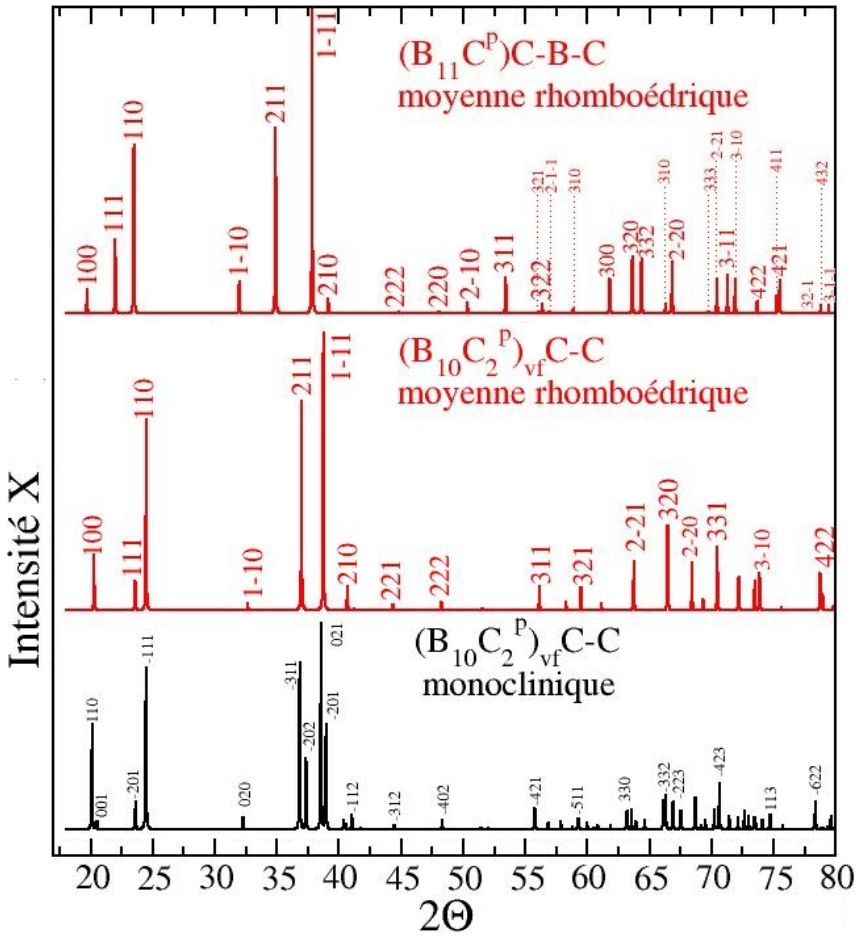


FIGURE B.4 – Spectres de diffraction des rayons X du carbure de bore B_4C et du matériau monoclinique $(B_{10}C^pC^e)_{vf}$C-C ainsi que sa moyenne rhomboédrique. Les valeurs des angles et des intensités sont données Tab. B.14.

TABLE B.14 – Valeur des positions et des intensités X en fonction du plan hkl.

hkl		$(B_{10}C_2^p)_{cot}$C-C				$(B_{10}C_2^p)_{op}$C-C				$(B_{10}C_2^p)_{vf}$C-C			
		Moy				Moy				Moy			
$R\overline{3}m$	Cm	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
1 0 0	1 1 0	20,18	16	20,26	12	20,29	17	20,02	44	20,28	20	20,12	51
	0 0 1			20,07	20			20,68	2			20,53	4
1 1 1	-2 0 1	23,82	5	23,80	9	23,76	8	23,85	7	23,59	11	23,62	13
1 1 0	2 0 0	24,46	57	24,72	26	24,54	70	24,07	52	24,47	69	24,43	38
	-1 1 1			24,35	64			24,75	49			24,48	59
1 -1 0	0 2 0	32,41	3	32,43	0	32,64	2	32,30	4	32,66	3	32,27	6
	1 1 1			32,47	3			32,63	1			32,77	0
2 1 1	-3 1 1	37,19	81	37,34	59	37,19	70	36,85	72	36,99	75	36,84	81
	-2 0 2			36,86	28			38,07	35			37,34	35
1 -1 1	2 0 1	38,47	100	38,71	42	38,73	100	38,49	55	38,74	100	38,96	51
	0 2 1			38,43	100			38,66	100			38,55	100
2 1 0	3 1 0	40,62	8	40,99	4	40,77	10	40,03	2	40,68	9	40,55	2
	-2 2 1			40,62	4			40,55	7			40,38	5
	-1 1 2			40,31	4			41,60	5			41,04	7
2 0 0	2 2 0	41,02	0	41,20	1	41,25	0	40,68	0	41,23	0	40,89	0
	0 0 2			40,79	0			42,08	0			41,76	1
2 2 1	-4 0 1	44,65	3	44,98	0	44,61	2	43,96	1	44,34	2	44,20	0
	-3 1 2			44,45	2			45,10	1			44,46	2
2 2 2	-4 0 2	48,76	2	48,72	5	48,63	3	48,82	5	48,25	3	48,32	5
2 2 0	4 0 0	50,14	1	50,70	0	50,30	1	49,29	1	50,16	0	50,08	0
	-2 2 2			49,90	2			50,76	0			50,17	0
2 -1 0	2 2 1	51,16	1	51,36	1	51,52	1	51,10	1	51,55	1	51,45	1
	1 3 0			51,23	0			50,94	0			50,95	0
	1 1 2			51,11	1			51,98	0		0	52,00	1
2 -1 1	3 1 1	53,22	0	53,62	0	53,56	0	52,96	0	53,56	0	53,67	0
	-1 3 1			53,19	0			53,23	0			53,04	0
	0 2 2			53,05	0			54,02	0			53,74	0
3 1 1	-4 2 1	56,24	11	56,54	6	56,36	9	55,60	10	56,14	9	55,78	10
	-2 0 3			55,68	4			57,92	3			56,85	4
3 2 1	-5 1 1	59,77	8	60,28	4	59,80	8	58,77	4	59,49	8	59,24	5
	-4 2 2			59,75	2			59,76	4			59,30	4
	-3 1 3			59,25	2			61,14	3			59,99	3
3 2 2	-4 0 3	61,04	1	60,61	0	60,94	0	62,09	0	60,50	0	60,92	0
	-5 1 2			61,19	0			60,65	0			60,38	0
2 -1 -1	1 3 1	57,81	3	57,87	3	58,24	3	57,81	4	58,28	3	57,87	4
	2 0 2			57,94	2			58,44	1			58,82	1
3 1 0	4 2 0	60,98	2	61,48	2	61,26	3	60,16	2	61,14	3	60,84	2
	-3 3 1			61,11	2			60,61	1			60,57	1
	-1 1 3			60,49	1			62,70	2			61,88	2
2 2 -1	-1 3 2	63,41	8	63,21	10	63,80	9	64,00	9	63,75	9	63,56	9
	0 0 3			63,03	4			65,16	5			64,63	5
3 0 0	3 3 0	78,93	0	63,71	8	63,80	9	62,86	9	63,75	9	63,20	9
	4 0 1			64,02	4			62,88	6			63,92	4
3 2 0	5 1 0	66,42	32	67,16	11	66,67	29	65,29	16	66,48	31	66,32	17
	-3 3 2			66,30	12			66,65	13			66,12	14
	-2 2 3			65,93	12			67,89	14			66,90	14
3 3 2	-6 0 2	69,98	5	70,36	2	69,85	3	69,16	1	69,31	4	69,16	2
	-5 1 3			69,72	2			70,56	4			69,52	5
3 3 1	-6 0 1	70,82	21	71,56	9	70,86	23	69,45	11	70,46	23	70,22	10
	-4 2 3			70,44	22			71,73	22			70,63	23
2 -2 0	0 4 0	67,85	17	67,90	8	68,38	17	67,60	9	68,43	17	67,54	9
	2 2 2			67,98	15			68,37	15			68,70	16
3 3 3	-6 0 3	76,51	1	76,44	2	76,29	1	76,62	2	75,63	1	75,75	2
2 -2 1	3 1 2	71,60	13	71,95	4	72,16	12	71,93	6	72,20	12	72,67	5
	0 4 1			71,61	3			71,54	7			71,42	7
	1 3 2			71,58	7			72,16	5			72,14	6
3 -1 1	4 2 1	73,03	10	73,62	5	73,52	9	72,47	4	73,49	11	73,43	5
	-2 4 1			73,07	3			72,80	5			72,64	5
	0 2 3			72,69	2			74,61	5			74,10	5
3 -1 0	3 3 1	73,30	14	73,67	5	73,85	13	72,97	6	73,87	13	73,53	5
	2 4 0			73,46	5			72,90	8			72,99	7
	1 1 3			73,11	6			74,89	6			74,73	7
4 2 2	-6 2 2	79,25	10	79,62	12	79,25	14	78,41	14	78,75	14	78,38	13
	-4 0 4			78,44	6			81,43	6			79,62	6
4 1 1	-3 3 3	78,93	6	78,50	1	79,21	5	80,03	1	78,95	5	78,97	1
	-2 0 4			78,11	2			81,61	2			80,12	2
3 3 0	-5 3 1	78,93	0	79,40	3	79,21	1	77,94	5	78,95	1	78,32	5
	6 0 0			79,92	0			77,43	0			78,82	0
4 2 1	-5 3 2	80,05	2	80,21	0	80,21	2	79,59	1	79,84	2	79,33	1
	-6 2 1			80,77	1			78,68	1			79,40	1
	-3 1 4			79,21	1			82,50	1			80,82	1
3 2 -1	5 1 1	79,8	1	80,84	0	80,50	1	79,12	1	80,42	1	80,51	1
	-2 4 2			79,84	1			80,31	1			79,80	1
	-1 3 3			79,59	1			81,42	0			80,65	0
4 3 2	-6 2 3	85,55	0	85,49	0	85,47	0	85,60	0	84,83	0	84,74	0
	-7 1 2			86,18	0			84,23	0			84,52	0
3 -1 -1	2 4 1	80,80	2	80,99	2	81,46	2	80,58	2	81,51	2	80,81	2
	2 0 3			80,80	1			82,23	1			82,48	1

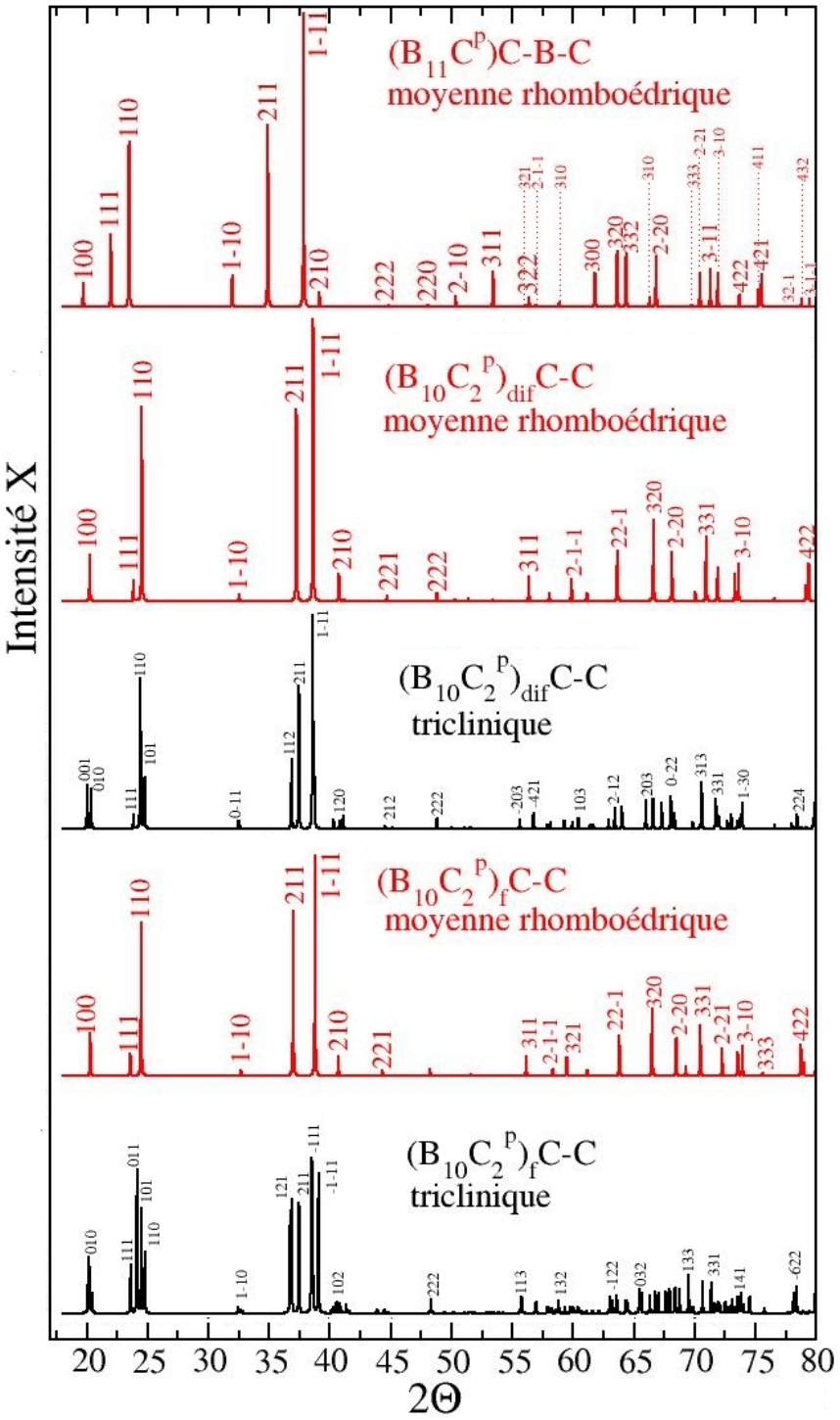


FIGURE B.5 – Spectres de diffraction des rayons X du carbure de bore B_4C et des matériaux tricliniques $(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C et $(B_{10}C^pC^e)_f$C-C ainsi que leur moyenne rhomboédrique. Les valeurs des angles et des intensités sont données Tab. B.15.

TABLE B.15 – Valeur des positions et des intensités X en fonction du plan hkl.

hkl		$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C				$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C				hkl		$(B_{10}C_2^p)_{dif}$C-C				$(B_{10}C^pC^e)_f$C-C			
		Moy				Moy				Moy		Moy				Moy			
$R\bar{3}m$	Cm	2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I			2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
1 0 0	0 0 1	20,24	17	20,04	42	20,29	19	20,22	29	3 1 0	1 0 3	61,17	3	60,43	2	61,18	3	60,88	1
	0 1 0			20,35	19			20,13	37		0 1 3			60,43	2			60,65	2
	1 0 0			20,35	19			20,45	13		0 3 1			61,42	2			60,36	2
1 1 1	1 1 1	23,84	7	23,84	14	23,58	10	23,62	32		3 1 0			61,67	2			62,12	2
1 1 0	0 1 1	24,52	69	24,41	72	24,48	69	24,14	98		3 0 1			61,42	2			61,63	2
	1 1 0			24,76	49			24,78	42		1 3 0			61,67	2			61,09	1
	1 0 1			24,41	72			24,49	71	2 2 -1	2 -1 2	63,64	9	63,44	10	63,80	9	63,60	9
1 -1 0	1 -1 0	32,53	2	32,62	2	32,69	2	32,45	4		-1 2 2			63,44	10			63,02	11
	-1 0 1			32,49	4			32,79	1		-2 -2 1			64,05	8			64,52	7
	0 -1 1			32,49	4			32,64	2	3 0 0	3 0 0	63,64	8	64,01	9	63,80	9	64,37	9
2 1 1	2 1 1	37,25	68	37,45	68	36,98	74	37,45	75		0 3 0			64,01	9			63,23	9
	1 1 2			36,85	67			36,74	66		0 0 3			62,92	9			63,54	8
	1 2 1			37,45	68			36,84	74	3 2 0	3 2 0	66,61	29	67,29	13	66,51	31	67,63	15
1 -1 1	-1 1 1	38,62	100	38,58	100	38,78	100	38,48	100		2 3 0			67,29	13			67,02	14
	1 -1 1			38,58	100			38,58	97		0 3 2			66,58	14			65,46	16
	-1 -1 1			38,70	94			39,07	96		2 0 3			65,99	14			66,32	12
2 1 0	1 2 0	40,73	10	41,09	6	40,70	9	40,82	6		0 2 3			65,99	14			65,63	14
	2 0 1			40,81	4			40,92	4		3 0 2			66,58	14			66,77	15
	1 0 2			40,31	4			40,54	8	3 3 2	3 3 2	70,06	3	70,53	4	69,29	4	69,85	4
	0 1 2			40,31	4			40,28	4		3 2 3			69,84	3			69,53	5
	2 1 0			41,09	6			41,34	6		2 3 3			69,84	3			68,83	4
	0 2 1			40,81	4			40,13	2	3 3 1	3 3 1	70,95	23	71,73	20	70,46	23	71,37	20
2 0 0	2 0 0	41,16	0	41,38	0	41,26	0	41,60	1		3 1 3			70,58	21			70,66	22
	0 0 2			40,72	0			41,10	0		1 3 3			70,58	21			69,51	22
	0 2 0			41,38	0			40,91	0	2 -2 0	-2 0 2	68,13	17	68,04	16	68,49	17	68,74	16
2 2 1	1 2 2	44,70	2	44,52	2	44,33	2	43,89	3		0 -2 2			68,04	16			68,38	17
	2 1 2			44,52	2			44,47	2		2 -2 0			68,34	15			67,95	16
	2 2 1			45,09	1			44,77	1	3 3 3	3 3 3	76,57	1	76,59	3	75,60	1	75,75	3
2 2 2	2 2 2	48,79	3	48,80	10	48,23	3	48,32	9	2 -2 1	-2 2 1	71,90	12	72,03	5	72,27	12	71,64	6
2 2 0	2 0 2	50,27	1	50,03	1	50,17	0	50,19	0		-1 -2 2			71,93	6			72,54	5
	0 2 2			50,03	1			49,44	1		-2 -1 2			71,93	6			72,84	4
	2 2 0			50,78	0			50,83	0		1 -2 2			71,77	6			71,90	7
2 -1 0	0 -1 2	51,36	1	51,07	0	51,59	1	51,53	0		2 -2 1			72,03	5			71,77	5
	-1 0 2			51,07	0			51,60	1		-2 1 2			71,77	6			72,07	6
	2 -1 0			51,53	1			51,48	0	3 -1 1	3 -1 1	73,31	9	73,52	4	73,55	10	73,57	5
	0 -2 1			51,49	0			51,41	0		-1 3 1			73,75	5			72,50	5
	-2 0 1			51,49	0			51,92	0		-1 1 3			72,70	4			73,09	4
	1 -2 0			51,53	1			51,05	1		1 -1 3			72,70	4			73,27	4
2 -1 1	-2 -1 1	53,42	0	53,48	0	53,60	0	54,23	0		-1 -3 1			73,75	5			73,65	6
	1 -1 2			53,12	0			53,39	0		-3 -1 1			73,52	4			74,53	6
	-1 2 1			53,48	0			52,93	0	3 -1 0	-1 0 3	73,61	13	73,02	7	73,94	13	73,84	7
	2 -1 1			53,66	0			53,47	0		3 -1 0			73,91	6			74,01	6
	-1 1 2			53,12	0			53,24	0		-3 0 1			73,92	7			74,52	5
	-1 -2 1			53,66	0			53,84	1		0 -3 1			73,92	7			73,55	6
3 1 1	1 3 1	56,37	9	56,75	7	56,15	9	55,79	9		0 -1 3			73,02	7			73,81	8
	1 1 3			55,62	9			55,72	10		1 -3 0			73,91	6			73,06	5
	3 1 1			56,75	7			56,95	7	4 2 2	4 2 2	79,38	13	79,89	12	78,74	14	79,90	12
3 2 1	2 1 3	59,87	8	59,27	4	59,49	8	59,32	4		2 4 2			79,89	12			78,39	13
	1 3 2			59,94	3			58,82	4		2 2 4			78,42	13			78,15	13
	3 1 2			59,94	3			60,01	4	4 1 1	4 1 1	79,16	5	79,76	4	78,99	5	80,16	4
	1 2 3			59,27	4			58,82	4		1 4 1			79,76	4			78,35	5
	3 2 1			60,44	3			60,43	4		1 1 4			77,99	5			78,35	5
	2 3 1			60,44	4			59,74	4	3 3 0	3 3 0	79,16	1	80,06	1	78,99	1	80,39	0
3 2 2	2 2 3	61,10	0	60,65	0	60,48	0	60,21	0		3 0 3			78,73	1			79,02	1
	2 3 2			61,35	0			60,39	0		0 3 3			78,73	1			77,70	1
	3 2 2			61,35	0			61,10	0	4 2 1	2 1 4	80,24	2	79,17	1	79,86	2	79,88	1
2 -1 -1	-1 -1 2	58,04	3	57,88	3	58,34	3	58,56	3		1 2 4			79,17	1			78,95	1
	1 -2 1			58,13	3			57,91	4		4 1 2			80,56	1			80,79	1
	-2 1 1			58,13	3			58,20	3										

B.4 Fréquences de vibrations

B.4.1 Modes silencieux

Les modes silencieux, n'apparaissent ni en diffusion Raman ni en absorption infrarouge. Ce sont les modes A_{1u} et A_{2g} dans la symétrie $\bar{3}m$ rhomboédrique, ils sont A″ dans la symétrie C_s monoclinique.

TABLE B.16 – Valeurs calculées par DFPT-LDA des fréquences des modes silencieux (cm^{-1}) pour différents carbures de bore.

Matériaux Rhomboédriques					Matériaux monocliniques				
Matériau	Ico3 A_{1u}	Ico4 A_{2g}	Ico12 A_{2g}	Ico14 A_{1u}	Matériau	Ico3 A"	Ico4 A"	Ico12 A"	Ico14 A"
α-B_{12}	492	507	737	802	$(B_{11}C)$C-B-C	570	492	801	866
α-B_{12}[a]	492	508	739	802	$(B_{11}C)$C-B-C[a]	570	492	801	866
(B_{12})C-C-C	585	483	820	868	$(B_{11}C)$C-C	511	457	816	782
(B_{12})C-C-C[b]	584	486	821	882	$(B_{11}C)$C□C	559	470	805	827
(B_{12})C-B-C	561	459	726	808					
(B_{12})C-C	443	415	743	784					
(B_{12})C□C	518	465	753	831					

[a]DFPT, Vast et al. Réf. [261]
[b]DFPT, Lazzari et al. Réf. [4]

Les valeurs des fréquences de vibration obtenues par DFPT pour ces types de modes sont fournies Tab. B.16. Ils sont portés par les modes de vibration de l'icosaèdre et pas par la chaîne (voir Tab. 2.7 et Tab. 2.8).

Pour que le i-ème mode propre $|\psi_i>$ soit silencieux, il faut que sa vibration n'induise pas de changement du moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$ ni du tenseur de polarisabilité $\overline{\overline{\chi}}$ du cristal. La règle de sélection s'ecrit donc :

$$i \quad \text{est silencieuse} \qquad \Leftrightarrow \qquad \forall (j,k) \in \{x,y,z\}^2 \qquad \frac{\partial \mu_j}{\partial u_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \chi_{jk}}{\partial u_i} = 0 \qquad \text{(B.1)}$$

où u_i est le déplacement des atomes par rapport à leurs positions d'équilibre induit par le vecteur propre $|\psi_i>$ et j et k sont les indices sur les directions cartésiennes.

Il est toutefois possible de les observer près du centre de zone par la diffusion inélastique des rayons X, ou encore sur toute la zone de Brillouin si on a un monocristal par diffusion inélastique de neutrons, avec un spectromètre trois axes (inventé par Brockhouse et décrit en Réf. [298]). Ces modes peuvent aussi intervenir dans l'échange entre les phonons, donc dans la densité d'état de double phonons. Ils n'ont pas encore été observés pour le carbure de bore.

B.4.2 Fréquences de vibration des matériaux à icosaèdres ($B_{10}C_2$)

TABLE B.17 – DFPT-LDA : Fréquences des modes propres des matériaux ($B_{10}C_2$)C-C selon la configuration des atomes de carbone dans l'icosaèdre. Les fréquences identifiées sont montrées dans les spectres de la section 4.3.

dif	*cot*	*op*	*f*	*vf*
429	282	423	452	446
493	485	463	467	467
508	489	485	497	500
527	535	507	507	505
538	540	522	530	524
552	548	543	548	543
562	559	545	551	546
568	572	566	572	572
581	577	594	592	600
603	609	596	620	603
622	634	626	629	644
630	637	645	638	646
643	646	668	678	671
702	701	699	697	703
717	703	701	718	716
724	726	733	727	729
767	745	748	733	733
769	746	767	759	765
800	794	784	795	789
809	798	801	812	810
832	818	823	833	833
842	827	839	848	847
861	877	864	873	863
882	880	886	877	881
891	884	890	898	899
904	903	902	903	905
919	930	927	924	907
939	934	937	937	943
939	935	939	948	966
975	983	957	982	978
1031	1017	1034	1026	1011
1053	1050	1052	1049	1056
1080	1050	1082	1076	1071
1093	1089	1097	1081	1079
1118	1116	1113	1122	1141
1138	1135	1143	1137	1151
1204	1211	1176	1219	1210
1225	1227	1220	1230	1232
1233	1234	1259	1257	1264

B.5 Distorsion monoclinique dans les phonons

Le but de cette annexe est de comparer l'amplitude de la levée de dégénérescence dans les fréquences des phonons. Seules les mailles monocliniques ($B_{11}C^p$)C-C, ($B_{11}C^p$)C□C et ($B_{11}C^p$)C-B-C sont étudiées.

Lors de la projection des modes de symétrie A′ et A″ (monocliniques) sur les modes de la maille de référence rhomboédrique, on voit que :

- Tous les modes A_{1g} ($Ch5$, $Ico9$, $Ico17$, $Ico21$ et $Ico24$) proviennent de modes A''.
- Tous les modes A_{2u} ($Ch1$, $Ch6$, $Ico16$, $Ico19$ et $Ico22$) proviennent de modes A''.
- Tous les modes A_{1u} ($Ico3$ et $Ico14$) proviennent de modes A'.
- Tous les modes A_{2g} ($Ico4$ et $Ico12$) proviennent de modes A'.
- Tous les modes E_u ($Ch2$, $Ch4$, $Ico2$, $Ico6$, $Ico8$, $Ico10$, $Ico15$ et $Ico18$) proviennent d'un A' et d'un A".
- Tous les modes E_g ($Ch3$, $Ico5$, $Ico7$, $Ico11$, $Ico13$, $Ico20$ et $Ico23$) proviennent d'un A' et d'un A".

A cause de la faible baisse de symétrie, les modes qui sont dégénérés pour les mailles rhomboédriques (E_u et E_g) ne le sont plus pour les mailles monocliniques. Une petite différence en énergie vient séparer les fréquences censées être égales. Les valeurs de ces levées de dégénérescence sont montrées Tab. B.18.

Seules les mailles monocliniques ($B_{11}C^p$)C-C, ($B_{11}C^p$)C□C et ($B_{11}C^p$)C-B-C sont étudiées. En effet, pour les mailles dont l'icosaèdre est substitué deux fois ($B_{10}C_2$), la différenciation entre les différents modes E_u et E_g n'a pas été possible.

Lorsque la distorsion monoclinique est plus grande, la levée de dégénérescence des modes E_g et E_u n'est pas forcément plus prononcée. En effet les degrés de liberté interne (les positions atomiques et la densité électronique associée) sont les facteurs déterminant les fréquences des phonons. Par exemple la maille ($B_{11}C^p$)C-C a une distorsion monoclinique moins importante que la maille ($B_{11}C^p$)C-B-C (Voir Tab. B.1), mais la fréquence de vibration correspondant à la vibration inter-icosaèdres en antiphase a une perte de dégénérescence de 4 cm^{-1} pour ($B_{11}C^p$)C-B-C et de 293 cm^{-1} pour ($B_{11}C^p$)C-C. L'absence de dégénérescence est due au carbone polaire qui rompt les règles de symétries attendues dans l'icosaèdre. Cela est dû à la liaison inter-icosaèdres C^p - B^p qui est beaucoup moins différente que les liaisons inter-icosaèdres B^p-B^p dans ($B_{11}C^p$)C-B-C (1.71 Å et 1.67 Å) que dans ($B_{11}C^p$)C-C (1.67 Å et 1.57 Å).

TABLE B.18 – Étude de la levée de dégénérescence des phonons en centre de zone pour les mailles monocliniques.

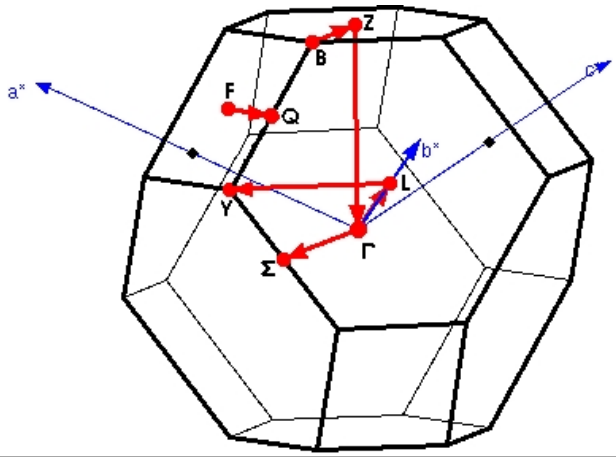
D_{3d} mode	E_u						E_g					
	LDA			GGA			LDA			GGA		
C_s mode	A'	A"	Δ	A'	A"	Δ	A'	A"	Δ	A'	A"	Δ
$(B_{11}C^p)$C-B-C	0	0	0	0	0	0	479	488	9	448	475	27
	368	407	39	380	416	36	536	549	13	521	539	27
	512	536	24	498	507	9	737	768	31	707	735	28
	593	624	31	569	600	31	840	841	1	807	808	1
	701	727	26	674	700	26	808	815	7	776	782	6
	723	783	60	693	747	51	1098	1139	41	1057	1094	37
	849	861	12	825	839	14	1052	1056	4	1005	1019	14
	1081	1119	38	1040	1075	35						
$(B_{11}C^p)$C-C	0	0	0	0	0	0	621	593	28	540	597	47
	488	520	38	439	498	59	491	410	81	430	443	13
	540	563	23	520	567	47	770	726	46	709	687	22
	667	646	21	628	661	33	708	692	16	679	670	9
	843	828	15	798	813	15	918	876	42	884	885	1
	892	854	38	826	909	83	1048	1059	11	1022	1039	17
	1024	1026	2	995	999	4	1183	885	298	1147	845	302
$(B_{11}C^p)$C□C	0	0	0	0	0	0	529	533	4	512	515	3
	538	511	27	404	489	85	481	488	7	464	478	14
	561	597	36	547	570	23	730	754	24	700	723	23
	701	723	22	679	702	23	819	831	12	787	792	5
	737	807	70	692	767	75	801	827	26	767	788	21
	876	877	1	855	858	3	1096	1108	10	1065	1066	1
	1196	1206	10	1159	1170	11	1217	1223	5	1181	1187	6

B.6 Zone de Brillouin

Dans ce manuscrit, les dispersions de phonons et structures de bandes sont présentées le long des directions de haute symétrie. Les directions dans la zone de Brillouin ont été choisies de telle sorte à correspondre à celles de Calandra *et al.* [220]. Ce sont les mêmes directions pour toutes les structures, rhomboédriques, monocliniques bases-centrées et tricliniques. En effet, comme les mailles monocliniques bases-centrées et tricliniques ressemblent fortement à la maille rhomboédrique, il en va de même pour leur zone de Brillouin. On peut donc identifier les points de haute symétrie équivalents dans les trois types de zone de Brillouin. Le chemin utilisé pour faire varier le vecteur d'onde **k** dans la première zone de Brillouin est indiqué Fig. B.19 ainsi que les coordonées des points de haute symétrie. Pour les mailles tricliniques, les mêmes formules que pour les mailles rhomboédriques ont été utilisées [1], générant une erreur de mois de 2% sur la symétrie des

1. en prenant la maille triclinique moyennée pour être rhomboédrique Tab. B.1

coordonnées des points Y, Σ et Q.



	Maille rhomboédrique			Maille monoclinique		
	a*	**b***	**c***	**a***	**b***	**c***
Γ	0	0	0	0	0	0
L	0	1/2	0	0	1/2	0
Y	$1-\eta$	1/2	$\eta-1$	$1-\phi$	1/2	$\phi-1$
B	1/2	η	$1-\eta$	$-\mu$	η	$2\zeta+\mu$
Z	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
Γ	0	0	0	0	0	0
Σ	0	ν	$-\nu$	$(-2\zeta-\mu+1-\phi)/2$	$3/4-\eta/2$	$(\mu+\phi-1)/2$
F	1/2	1/2	0	1/2	1/2	0
Q	ν	$1-\nu$	0	$(1-\phi-\mu)/2$	1/4+η/2	$(\phi-1+2\zeta+\mu)/2$
	$\eta=(1+4\cos\alpha)/(2+4\cos\alpha)$ $\nu=3/4-\eta/2$			$\zeta=(2-b\cos\alpha/c)/(4\sin^2\alpha)$ $\eta=1/2+2c\zeta\cos\alpha/b$ $\psi=3/4-a^2/(4b^2\sin^2\alpha)$ $\phi=\psi+(3/4-\psi)b\cos\alpha/c$		

TABLE B.19 – Schéma du haut : première zone de Brillouin du carbure de bore rhomboédrique. Le chemin reliant les points de hautes symétries qui a été utilisé dant ce manuscrit est noté en rouge. Tableau du bas : coordonnées des points de haute symétrie. Le repère est composé des trois vecteurs du réseau réciproque **a***, **b*** et **c***. La valeur des paramètres a été calculée par Setyawan *et al.* Réf. [290] pour une maille rhomboédrique type RHL1 et MCLC1. a, b, c α, β et γ sont respectivement les normes et angles des vecteurs de Bravais donnés Tab. B.1.

Annexe C

Élaboration de la méthode de synthèse

Le but de cette annexe est de proposer une méthode théorique permettant la synthèse des phases de carbure de bore à chaînes diatomiques. J'y présente les différentes idées du brevet que nous avons déposé avec mes co-auteurs.

D'après le calcul des énergies de formation sect. 3.1.2, les phases de carbure de bore à chaînes diatomiques sont métastables par rapport au carbure de bore B_4C. Les tentatives de synthèse de phases métastables ne sont pas pour autant vouées à l'échec. Par exemple, le diamant est métastable par rapport au graphite mais peut être formé sous pression et température.

Dans le cas des matériaux (B_{12})C-C, $(B_{11}C)$C-C et $(B_{10}C_2)$C-C, la synthèse semble aussi possible à la vue des composés déjà existants. En effet, certains composés possédant également des icosaèdres de bore et deux atomes dans l'espace intericosaèdre ont déjà été synthétisés. On peut citer par exemple :

- $(B_{12})As_2$
- $(B_{12})P_2$
- $(B_{12})O_2$,
- γB_{28} [159],
- $(B_{12})_2(CBC)(C_2)Mg_{1.42}$ [299]
- (B_{12})C-C/Mg [65] dont les chaînes sont alternativement C-C ou des atomes de magnésium isolés.

De plus, la stœchiométrie $B_{3.6}C$, qui est la stœchiométrie du solide $(B_{11}C)$C-C, a déjà été obtenue grâce à la magnésiothermie par Beauvy [300] par Bougoin [137] et par Ridgway [191].

Si la stœchiométrie $B_{3.6}C$ est atteinte, c'est pourtant la phase $(B_{11}C)C\square C$ qui est créée et non la phase $(B_{11}C)$C-C (voir énergies de formation en GGA sect. 3.1.2). Les arrangements C□C sont d'ailleurs très présents dans le carbure de bore B_4C en tant que défaut [130] alors que les chaînes C-C n'ont à ce jour jamais été observées (voir sect. 2.1.2). Or ce défaut ne soutient pas la pression [6]. Une synthèse par magnésiothermie accompagnée d'une haute pression devrait donc permettre de remplacer les arrangements C□C par des chaînes C-C. Dans ce chapitre, nous supposons que la phase créée par

Beauvy était $(B_{11}C)C\square C$ mais n'avais pas été caractérisée à l'époque[1]. Je vais donc utiliser la magnésiothermie et la pression comme moyens de synthèses théoriques de la phase $(B_{11}C)$C-C. Le moyen de synthèse de (B_{12})C-C et $(B_{10}C_2)$C-C n'a pas été étudié.

Dans la première section, les équations bilans pouvant se produire lors de la synthèse seront présentées. Dans la seconde section, les spectres Raman et X de matériaux pouvant être formés lors de la synthèse seront analysés, car ces spectres peuvent être confondus avec ceux de $(B_{11}C)$C-C.

C.1 Création d'une équation bilan

C.1.1 Variation de la stœchiométrie nécessaire mais non suffisante

Pour créer un produit de stœchiométrie $B_{3.6}C$, la solution la plus simple est de partir de réactifs dans cette stœchiométrie. A partir des éléments par exemple, on peut penser changer l'équation [176] :

$$12\text{B} + 3\text{C} \xrightarrow{2050\,^{\circ}\text{C}} (\text{B}_{11}\text{C})\text{C-B-C} \tag{C.1}$$

en l'équation :

$$11B + 3C \xrightarrow{2050\,^{\circ}\text{C}} (\text{B}_{11}\text{C})\text{C-C} \tag{C.2}$$

Mais $(B_{11}C)$C-B-C est tellement plus bas en énergie par rapport à $(B_{11}C)$C-C que ce sera toujours la phase $(B_{11}C)$C-B-C qui sera créée. L'excédent de carbone ne conduira qu'à un résidu de graphite aux joints de grains pouvant prendre la forme d'aiguilles montrées Fig. C.1. Quel que soit l'excédent de carbone, l'équation obtenue expérimentalement sera

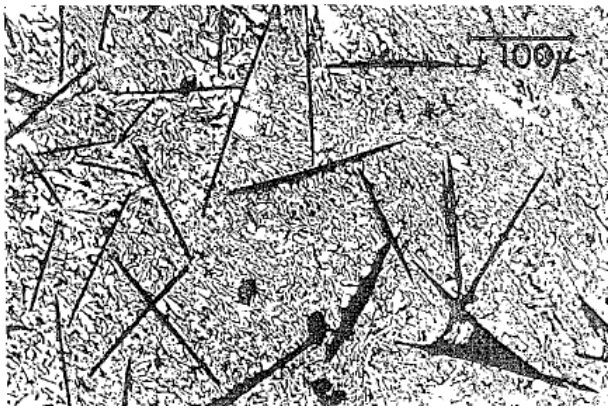


FIGURE C.1 – Aiguilles de graphite pro eutectique dans une matrice eutectique carbure de bore graphite d'après Réf. [132]
.

donc :

$$12\text{B} + (4+n)\text{C} \xrightarrow{2050\,^{\circ}\text{C}} (\text{B}_{11}\text{C})\text{C-B-C} + n\text{C} \tag{C.3}$$

Ce n'est donc pas la bonne solution.

1. Peut-être avait-il fait une erreur d'analyse

Remarque :

La température de 2050 ° C a été prise de Réf. [176]. La température permettant de dépasser la barrière énergétique autorisant la diffusion solide-solide du mélange carbone-bore est toujours la même quelle que soit l'expérience. En revanche la température permettant une cinétique de réaction suffisamment rapide pour être visible peut varier énormément selon la méthode de chauffe ou l'état des réactifs. C'est cette deuxième température qui est référencée dans les expériences, c'est pourquoi elle varie beaucoup dans la littérature [226, 227, 132, 301, 228, 230, 229, 179, 231, 187, 302, 144, 154, 303, 175, 176].

C.1.2 Équivalence dans l'utilisation de bore ou d'oxyde de bore

Afin d'éviter la formation de la phase thermodynamiquement la plus stable ($B_{11}C$)C-B-C, il faut donc réaliser la synthèse hors équilibre thermodynamique, par exemple en ajoutant un catalyseur. Le rôle du catalyseur est ici de réduire la stœchiométrie locale en bore dans l'échantillon. Il faut donc un catalyseur réagissant fortement avec le bore comme le magnésium Mg [2]. Cette réaction entre le catalyseur et le bore est appelée réaction parasite. Elle est toutefois nécessaire pour éviter de ne former que ($B_{11}C$)C-B-C. Dans cette thèse, nous avons choisi d'étudier l'effet théorique que peut avoir le magnésium sur la synthèse du carbure de bore. Ce choix est basé sur les nombreuses études déjà réalisées sur les systèmes binaires Mg-B, Mg-C et Mg-B_2O_3 qui nous ont permis de valider les différentes étapes de formation de l'équation bilan. De plus la synthèse par magnésiothermie a plusieurs fois permis d'atteindre une stœchiométrie supérieure à 20% en atomes de carbone [300, 137].

Dans ce paragraphe, les équations que l'on désire obtenir sont présentées selon que les réactifs initiaux soient de l'oxyde de bore (B_2O_3) ou du bore. Le but est de démontrer que les équations sont équivalentes.

Équations idéalement voulues à partir de B_2O_3-C-Mg

L'objectif premier de la magnésiothermie était d'abaisser la température de synthèse du carbure de bore en créant le composé MgO dont la synthèse est très exothermique. Il faut donc partir de B_2O_3 contenant de l'oxygène et non de bore pur.

L'ajout de magnésium permet de passer de l'équation [3] [174, 175, 176],

$$6B_2O_3 + 21C \xrightarrow{1333\,^\circ C} (B_{11}C)C\text{-}B\text{-}C + 18CO \tag{C.4}$$

à l'équation [234] :

$$6B_2O_3 + 18Mg + 3C \longrightarrow (B_{11}C)C\text{-}B\text{-}C + 18MgO \tag{C.5}$$

La température d'initiation de cette réaction se situe entre 900 et 1200 ° C selon la littérature. Pour la réaliser, le magnésium est inséré dans les proportions stœchiométriques avec

2. le calcium Ca ou tout autre élément de la 2ème colonne du tableau périodique réagissant aussi avec le bore. Seul le magnésium a été retenu pour le brevet.

3. tous les coefficients ont été multipliés par trois afin de faire ressortir le fait que B_4C=($B_{11}C^p$)C-B-C. L'équation généralement présentée est $2B_2O_3 + 7C \xrightarrow{1500K} B_4C + 6CO$

l'oxygène. Le magnésium est très réactif avec l'oxygène et réagit bien avant le carbone. Pour cette raison, il n'est pas nécessaire de mettre autant de carbone que dans Equ. C.4. En effet, le magnésium s'oxyde à l'air à température ambiante[4]. De plus le magnésium devient liquide au-delà de 650 ° C ce qui le rend plus réactif avec l'oxygène que le carbone qui reste solide jusqu'à plus de 3500 ° C.

D'après la littérature, on sait que lors de cette magnésiothermie, le matériau $(B_{11}C^p)C\square C$ est probablement aussi créé en parallèle de $(B_{11}C^p)$C-B-C, ou bien il apparaît sous forme de défauts en forte concentration dans $(B_{11}C^p)$C-B-C. Dans le but de créer les lacunes en plus grand nombre, nous proposons de jouer sur la concentration du catalyseur. D'après les chapitres précédents, une pression supérieure à 6 GPa lors de la synthèse devrait suffire à éviter les arrangements C□C et obtenir les chaînes C-C.

Une concentration sous-stœchiométrique de magnésium ne permet pas d'utiliser tout l'oxygène qui va donc réagir avec le carbone selon Equ. C.4. Du carbone doit alors être ajouté afin de combler le manque de magnésium. L'équation est [304] :

$$6B_2O_3 + (18-x)Mg + (3+x)C \longrightarrow (B_{11}C)\text{C-B-C} + (18-x)MgO + xCO \tag{C.6}$$

et ne permet pas de réaction supplémentaire entre le bore et le catalyseur.

Une concentration sur-stœchiométrique de magnésium permet d'utiliser tout l'oxygène et d'aboutir à un surplus de magnésium selon l'équation [304] :

$$6B_2O_3 + (18+x)Mg + 3C \longrightarrow (B_{11}C)\text{C-B-C} + 18MgO + xMg \tag{C.7}$$

La réaction entre le magnésium et l'oxygène est beaucoup plus rapide (réaction liquide-solide) que la réaction entre le bore provenant de la dissociation du B_2O_3 et le carbone (réaction solide-solide). On s'attend donc à ce que le magnésium en excès réagisse avec le carbone et le bore qui n'ont pas encore réagi ensemble.

C'est en effet ce qui est observé par Yaghoubi [304] qui note l'apparition du composé MgB_2. Les composés de type Mg_xC_y (MgC_2, Mg_2C_3, Mg_2C) ne sont pas attendus car s'ils sont créés, ils sont détruits par la température [305, 306, 307]. L'auteur en déduit que l'équation se déroule en deux étapes :

Étape 1 :

$$6B_2O_3 + (18+x)Mg + 3C \longrightarrow 12B + 18MgO + xMg + 3C \tag{C.8}$$

Étape 2 :

$$2B + Mg \longrightarrow MgB_2 \tag{C.9}$$

$$12B + 3C \longrightarrow (B_{11}C)\text{C-B-C} \tag{C.10}$$

Thermodynamiquement, l'énergie libre de Gibbs de la réaction Equ. C.9 est plus négative que celle de la réaction Equ. C.10. La réaction de formation de MgB_2 directement entre B et Mg est donc plus favorable et exothermique. De plus, la formation de MgB_2 plutôt que de B_4C peut aussi être due au plus grand taux de magnésium en contact avec le bore suite à l'étape de magnésiothermie Equ. C.8 [304] et à sa forme liquide.

4. Pour cette raison, le magnésium non oxydé est généralement conservé dans un environnement inerte comme de l'argon

L'idée du brevet est d'augmenter suffisamment rapidement la température, pour que les deux équations de l'étape 2 se fassent simultanément. Afin d'égaliser leur cinétique, on peut aussi penser à augmenter suffisamment la pression pour que le magnésium ne se liquéfie pas aux températures de synthèse (les deux réactions seraient de type solide-solide). Il est alors possible que la sous-stœchiométrie en bore due à la concurrence des deux réactions génère une plus grande quantité de $(B_{11}C)C\text{-}C$ (si la pression est appliquée) que celle naturellement présente aux côtés de $(B_{11}C)C\text{-}B\text{-}C$. L'équation que l'on désire obtenir est alors : Étape 2' :

$$2B + Mg \longrightarrow MgB_2 \tag{C.11}$$

$$11B + 3C \longrightarrow (B_{11}C)C\text{-}C \tag{C.12}$$

pour une équation bilan idéale :

$$6B_2O_3 + 18,5Mg + 3C \longrightarrow (B_{11}C)C\text{-}C + 18MgO + 0,5MgB_2 \tag{C.13}$$

Ici, le composé MgB_2 a été placé en produit parasite, mais nous verrons plus loin que d'autres composés peuvent être formés.

Équations idéalement voulues à partir de B-C-Mg

Sans la présence de l'oxygène, il n'est pas nécessaire de mettre autant de magnésium. De la même manière que précédemment, on peut utiliser la concurrence des cinétiques de l'étape 2' pour une équation bilan idéale plus simple :

$$12B + 0,5Mg + 3C \longrightarrow (B_{11}C)C\text{-}C + 0,5MgB_2 \tag{C.14}$$

Cependant, même si le bilan est identique lorsque l'on utilise des réactifs non oxygénés, la réactivité du bore issu de la décomposition du B_2O_3 est bien plus importante (le bore est sous forme radicalaire) que celle du bore β (le bore est sous forme cristalline). De plus, la réaction de séparation du B_2O_3 par le magnésium est très exothermique ce qui facilite grandement les réactions de l'étape 2'. La cinétique des réactions de l'étape 2' est donc beaucoup plus lente si l'étape 1 n'a pas lieu.

Conclusion sur le choix des réactifs

Les mécanismes voulus étant les mêmes, il est préférable de simplifier au maximum le système étudié et donc de se limiter à l'étude d'un diagramme ternaire Mg-B-C. Le diagramme quaternaire Mg-B-C-O est beaucoup plus compliqué. Il fait notamment intervenir les réactions après la formation de MgO :

$$2MgO + B_2O_3 \xrightarrow{800\,^\circ C} Mg_2B_2O_5 \quad \text{Suanite} \tag{C.15}$$

$$3MgO + B_2O_3 \xrightarrow{800\,^\circ C} Mg_3(BO_3)_2 \quad \text{Kotoite} \tag{C.16}$$

qui sont des composés pouvant encore réagir avec le carbone ou le bore.

Cependant, même si le bilan est identique lorsque l'on utilise des réactifs non oxygénés, la réactivité du bore issus de la décomposition du B_2O_3 est bien plus importante et

exothermique que celle du bore β ce qui facilite grandement les réactions de l'étape 2'. De plus, l'oxyde de bore coûte moins cher et les "déchets MgO et $Mg_3(BO_3)_2$" créées sont facilement lavables à l'acide sans attaquer le carbure de bore [227].

$$MgO + 2H^+ \longrightarrow Mg^{2+} + H_2O \tag{C.17}$$

Dans l'optique de synthétiser et d'identifier les nouveaux matériaux à chaînes diatomiques en laboratoire, il sera donc préférable d'utiliser du bore comme réactif. Dans l'optique d'une production rapide et peu onéreuse, il sera préférable d'utiliser de l'oxyde de bore.

C.1.3 Variations possibles des équations bilans avec la pression

Comme les matériaux à chaînes diatomiques sont métastables par rapport à $(B_{11}C^p)$C-B-C, on ne s'attend pas à obtenir exactement les équations bilan idéales présentées précédemment. On s'attend plutôt à obtenir comme produit un mélange de $(B_{11}C^p)$C□C et $(B_{11}C^p)$C-B-C si la synthèse est réalisée à pression ambiante, et un mélange de $(B_{11}C^p)$C-C et $(B_{11}C^p)$C-B-C si la synthèse est réalisée au-dessus de 6 GPa.

On sait d'après la littérature que plusieurs types de composés MgB_x existent comme MgB_2 [308], MgB_4 [309] [5], MgB_7 [310], MgB_{12} [311], MgB_{20} [312] et Mg_2B_{25} [313] par exemple. La réaction parasite entre le catalyseur et le bore ne fournira donc pas forcément du MgB_2, mais un ensemble de tous ces composés. Il peut aussi y avoir formation de composés type MgB_xC_y comme MgB_2C_2[314], $Mg_2B_{24}C$[315], $MgB_{12}C_2$[65] et $Mg_3B_{50}C_8$[316]. La synthèse devant se dérouler sous pression on peut s'attendre à une montée globale de toutes les températures d'initiation des réactions. Comme on ne dispose pas des données thermodynamiques sous pression, cela rend compliquée la spéculation pré-expérimentale sur le ratio des quantités produites. Pour l'équation bilan finale, les coefficients stœchiométriques sont donc remplacés par α, β, γ et δ. En ajoutant les phases que l'on pourrait théoriquement trouver en plus des phases idéalement produites, on obtient l'équation bilan :

$$12B + 3C + 0,5Mg \xrightarrow{HPHT} \alpha(B_{11}C)\text{C-C} + \beta(B_{11}C)\text{C-B-C} + \gamma MgB_x + \delta MgB_xC_y \tag{C.18}$$

Il est aussi possible d'obtenir dans les produits des formes de bore et le carbone pur qui n'auraient pas réagi. Ils peuvent aussi avoir changé de phase à cause de la pression et être sous leur forme diamant, bore-α, bore-ϵ, bore-δ, bore-γ ou bore-β recristallisé[317].

C.1.4 Recherche de la température de synthèse

Le matériau $(B_{11}C^p)$C-C étant métastable par rapport à B_4C, s'il est créé, une élévation suffisante de la température devrait permettre de passer la barrière énergétique de stabilité et d'obtenir du carbure de bore B_4C [6].

Dans la phase à 21,5% en atomes de carbone ($\sim B_{3.7}C$) de Bougoin [137] obtenue par magnésiothermie, un recuit sous vide au-delà de 1600 °C permet de retrouver la

5. La présence de se composé n'est pas attendue car il se décompose en d'autres composés MgB_x
6. Le diamant par exemple, redevient du graphite s'il est chauffé à pression ambiante.

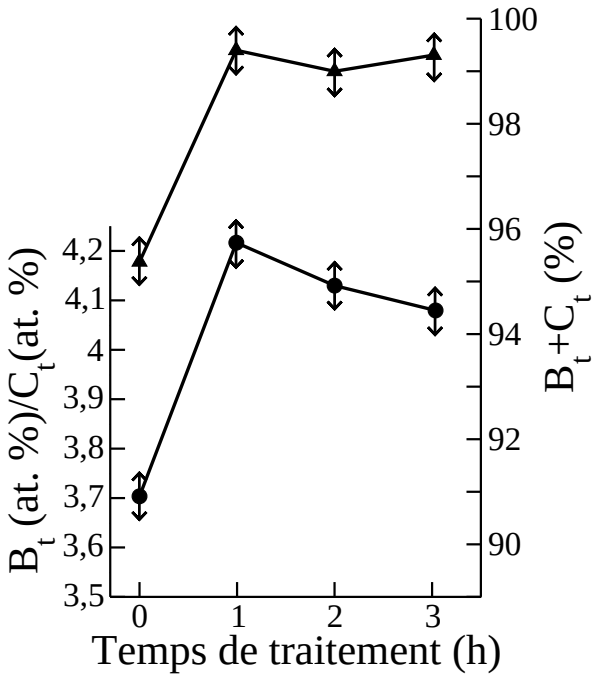


FIGURE C.2 – Évolution de la concentration totale en carbone lors d'un recuit sous vide à 1600 ° C d'après Réf. [137]. La poudre initiale est du carbure de bore acheté dans le commerce et fabriqué par magnésiothermie.

concentration 20% ($\sim B_4C$). L'évolution de la concentration en carbone dans ce carbure de bore est présentée Fig. C.2. L'auteur émet l'hypothèse que cette étape « permet de retirer le carbone libre, l'azote, le magnésium ainsi qu'une grande partie de l'oxygène (B_2O_3) contenus dans la poudre ». Une autre hypothèse est que le recuit des défauts forme le matériau B_4C.

Cette autre hypothèse est aussi appuyée par la connaissance que les lacunes sont très présentes dans le carbure de bore, pouvant avoisiner les 15% dans B_4C [130]. Afin de confirmer le rôle du recuit, Anselmi [144] a étudié l'évolution du spectre de diffraction des rayons X du carbure de bore B_4C avec la température. Ses résultats sont présentés Fig. C.3. On s'aperçoit que les spectres du carbure de bore synthétisés à base température possèdent des pics supplémentaires. Ces pics sont les mêmes que ceux présentés Fig. 2.6. L'auteur attribue ces pics à la présence de défauts et leur disparition à la bonne cristallisation du B_4C. On sait maintenant qu'ils peuvent correspondre à la présence de la phase $(B_{11}C^p)$C-B-C monoclinique (pas de moyenne rhomboédrique) ou à la présence de lacunes dans les chaînes : C□C. La disparition de ces pics lors d'un recuit tend à confirmer la deuxième hypothèse énoncée précédemment : la température permet de combler les lacunes C□C en chaînes C-B-C. Afin de conserver les arrangements C□C, une borne supérieure de température est donc de 1600 ° C et a été indiquée dans notre brevet.

De la même manière, pour synthétiser le matériau dans lequel les liaisons de chaîne sont formées, on s'attend à avoir une borne supérieure de température à ne pas dépasser. Comme la synthèse doit se faire sous pression, on s'attend à ce que cette limite soit légèrement supérieure à celle que l'on obtiendrait à pression ambiante.

Il est donc important de réaliser la descente en température lorsque la pression est encore appliquée sur les produits de réaction.

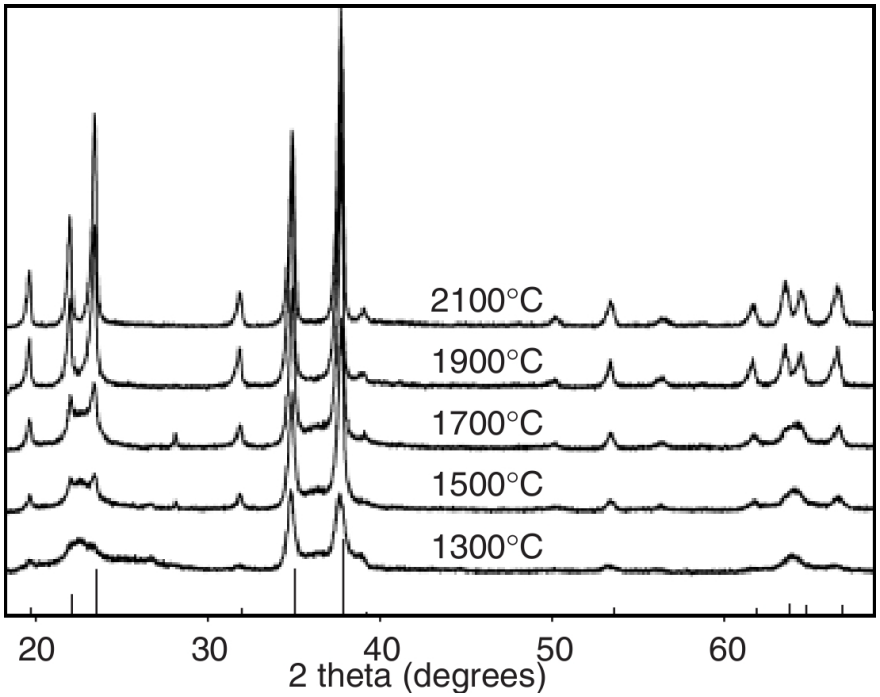


FIGURE C.3 – Évolution du spectre de diffraction des rayons X de B_4C lors d'un recuit dans un four à vide d'après Réf. [144]. La poudre de carbure de bore initiale a été synthétisée par SPS (Spark Plasma Sintering) à 1300 ° C. Les paliers d'augmentation de température sont d'une demi-heure.

C.2 Spectres Raman des matériaux issus des réactions parasites

Comme il a été démontré dans le chapitre 4, la diffusion Raman est un bon moyen permettant de savoir si des chaînes C-C ont été créées dans l'expérience. Afin d'éviter la confusion entre les spectres de diffusion Raman obtenus pour les matériaux à chaînes diatomiques et ceux des matériaux issus des réactions parasites, il est important de bien connaître les éléments permettant de les différencier. Dans les produits des réactions parasites, il est possible d'obtenir MgB_2, MgB_7, MgB_{12}, MgB_{20}, Mg_2B_{25}, et MgB_2C_2. Dans ces composés, MgB_2 a déjà été étudié en diffusion Raman. Son spectre caractéristique ne montre pas de pics qui peuvent porter à confusion. Les composés MgB_{12}, MgB_{20}, Mg_2B_{25}, et et MgB_2C_2, sont des composés dont la structure est la même que celle du bore β, mais pour laquelle certains sites sont partiellement occupés par du magnésium. On s'attend donc à obtenir un spectre Raman similaire à celui du bore β avec quelques pics supplémentaires aux basses fréquences[7]. Seuls les composés MgB_7 et MgB_2C_2 peuvent

7. La masse M d'un atome de magnésium est de 24.305 u.a, supérieure à celle du bore. Le pic qu'il va générer en vibrant aura pour fréquence $\omega \sim \sqrt{\frac{K}{M}}$ qui sera donc inférieure à celle produite par un atome de bore.

donc être confondus avec les matériaux à chaînes C-C. Ce sont en effet les composés qui ont été repérés dans les premiers essais de synthèse. Les autres matériaux MgB_xC_y comme $Mg_2B_{24}C$[315], $MgB_{12}C_2$[65] et $Mg_3B_50C_8$[316] n'ont pas été repérés.

Dans cette section, le spectre Raman du composé MgB_7 est présenté dans le premier paragraphe. et le spectre Raman du composé MgB_2C_2 est présenté dans le deuxième paragraphe afin d'éviter de les confondre avec les matériaux à chaînes C-C.

C.2.1 MgB_7

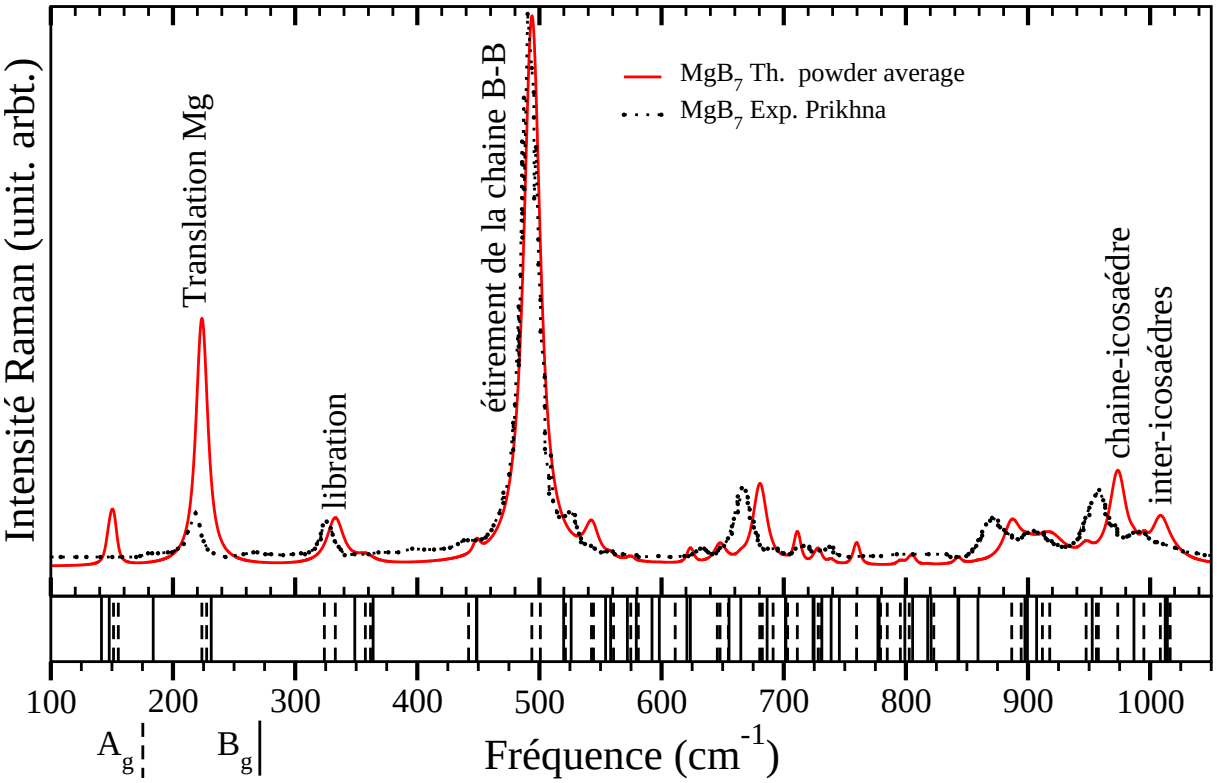


FIGURE C.4 – Spectre Raman théorique (trait plein) et expérimental (pointillés [318]) de MgB_7.

Le composé MgB_7 est aussi composé d'icosaèdres et de chaînes. Les chaînes sont alternativement composées de deux atomes de bore formant une liaison chimique B-B ou composées uniquement d'un atome de magnésium isolé. Ce composé est parfois noté de manière ionique $(Mg^2+)_2(B_{12})^{2-}$(B-B)$^{2-}$ [319]. La comparaison du spectre obtenu théoriquement avec le spectre expérimental [318] est donnée Fig. C.4. Il est composé de 46 pics A_g et 44 pics B_g mais peu ont une intensité élevée.

Le spectre calculé représente bien celui obtenu expérimentalement. Il est dominé par un pic extrêmement intense calculé à 494 cm^{-1} et mesuré à 490 cm^{-1}. La visualisation du vecteur propre montre que ce pic est dû à l'étirement des chaînes B-B $(Ch5)$ [8]

8. Cela est cohérent avec les résultats trouvés dans les chapitres précédents dans lesquels l'intensité

Le deuxième pic le plus important correspond au mouvement de translation de l'atome de magnésium ($Ch5$). Il est calculé à 224 cm^{-1} et mesuré à 219 cm^{-1}. Sa masse étant plus importante que celle des atomes de bore, sa fréquence de vibration est beaucoup plus basse. Son intensité est plus importante que celle mesurée, probablement parce que l'occupation de ce site par un atome de magnésium est partielle. On retrouve aussi les caractéristiques des solides riches en bore ayant des icosaèdres. La libration est calculée à 333 cm^{-1} et mesurée à 326 cm^{-1}. Les modes d'élongations inter-icosaèdres et chaîne-icosaèdre sont bien aux hautes fréquences et très élargis. La différence entre les fréquences expérimentales et théoriques n'excède pas les 10 cm^{-1}, et sur la centaine de pics actifs en diffusion Raman, seuls quelques uns (~ 20) ont une intensité calculée importante.

C.2.2 MgB_2C_2

Le composé MgB_2C_2 est composé de feuillets de type graphène composés de bore et de carbone. Entre ces feuillets sont intercalés des atomes de magnésium.

Le spectre expérimental de MgB_2C_2 a été compliqué à reconnaître car il n'est pas présenté dans la littérature. De plus la présence de mono-cristaux et non de poudres dans l'expérience a rendu difficile la recherche d'un angle permettant de sélectionner les deux types de modes A_g et B_g. Le spectre théorique est présenté Fig. C.5. Il est composé de 64 pics A_g et 56 pics B_g mais peu ont une intensité élevée.

Le spectre calculé représente bien celui obtenu expérimentalement. Il est caractéristique car il possède trois zones bien distinctes : les basses fréquences (<450 cm^{-1}), les moyennes fréquences (650-850 cm^{-1}) et les hautes fréquences (1000-1250 cm^{-1}). Ces zones sont séparées par des zones vierges de pics tant dans les calculs que dans l'expérience. La partie des hautes fréquences domine le spectre par quatre pics d'intensités croissantes. Chacun de ces quatre pics est un pic multiple superposant des modes A_g et B_g, c'est pourquoi il m'a été impossible de les éteindre en faisant varier la position du cristal et la polarisation du laser (voir explication sect. A.12) La partie des moyennes fréquences est aussi composée de quatre pics mesurés à 670,735,767 et 823 cm^{-1} et calculés à 674,739,767 et 832 cm^{-1}. La partie des basses fréquences est composée de sept pics principaux qui ne sont pas multiples et dont l'intensité peut donc varier avec l'orientation du mono-cristal. Ils sont calculés à 127, 194, 210, 223, 267, 231 et 403 cm^{-1} Seuls six pics sont visibles expérimentalement car les données s'arrêtent en dessous de 150 cm^{-1}. Ils sont observés à 188, 208, 219, 260, 318 et 391 cm^{-1}. La différence entre les fréquences expérimentales et théoriques n'excède pas les 10 cm^{-1}, et sur la centaine de pics actifs en diffusion Raman, seuls quelques uns ont une intensité calculée importante.

Raman du mode $Ch5$ est très importante.

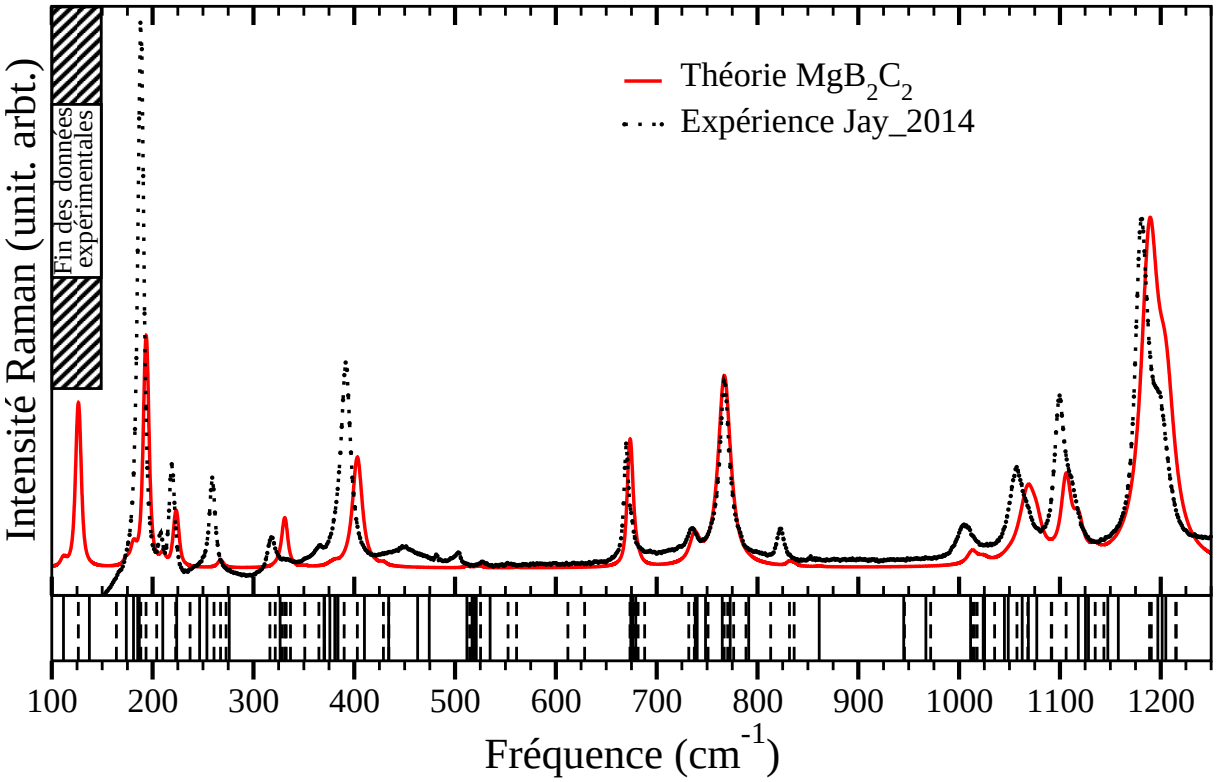


FIGURE C.5 – Spectre Raman théorique (traits pleins) expérimental (pointillés) de MgB_2C_2.

C.3 Conclusion

Une méthode théorique a été donnée afin de créer le matériau $(B_{11}C)C$-C. Elle est basée sur l'hypothèse que $(B_{11}C)C\square C$ est déjà fortement formé lors d'une synthèse de B_4C par magnésiothermie. L'excès de magnésium devrait permettre de réduire la stœchiométrie en bore et former le composé $(B_{11}C)C$-C si la température est élevée rapidement et la pression lors de la synthèse supérieure à 6 GPa. Les spectres Raman théoriques des composés à chaînes diatomiques ont été calculés au chapitre précédent, et ceux des matériaux MgB_7 et MgB_2C_2, pouvant apparaître lors de la synthèse, et qui leur ressemblent fortement, ont été différenciés.

Bibliographie

[1] C. de la Vaissière, J. Laberrigue-Frolow, Y. Sacquin., F. Hubaut, and G. Audi, 2014. Site internet laradioactivite.com.

[2] Site internet irfm.cea.fr.

[3] D. Bylander, L. Kleinman, and S. Lee, "Self-consistent calculation of the energy bands and bonding properties of $B_{12}C_3$," Phys. Rev. B, vol. 42, p. 1394, 1990.

[4] R. Lazzari, N. Vast, J. Besson, S. Baroni, and A. D. Corso, "Structural and vibrational properties of icosahedral B_4C boron carbide," Phys. Rev. Lett., vol. 83, p. 3230, 1999.

[5] F. Mauri, N. Vast, and C. Pickard, "Atomic structure of icosahedral B_4C boron carbide from a *first-principles* analysis of NMR spectra," Phys. Rev. Lett., vol. 87, p. 085506, 2001.

[6] R. Raucoules, N. Vast, E. Betranhandy, and J. Sjakste, "Mechanical properties of icosahedral boron carbide explained from *first principles*," Phys. Rev. B, vol. 84, p. 014112, 2011.

[7] Expérience réalisée par Manghnani *et al.*. Communication à N. Vast.

[8] Le synchrotron SOLEIL est situé sur le plateau de Saclay. Il permet de réaliser de la spectrosopie aux rayons X avec des intensités 10 000 fois plus puissantes que celles utilisées en laboratoire.

[9] www.isis.stfc.ac.uk.

[10] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, "Quantum espresso : a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 21, no. 39, p. 395502 (19pp), 2009.

[11] M. Fuchs and M. Scheffler, "Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory," Computer Phy. Commun., vol. 119, pp. 67–98, 1999.

[12] A. Kokalj, "Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale," Comp. Mater. Sci., vol. 28, pp. 155–168, 2003. DOI :10.1016/S0927-0256(03)00104-6.

[13] G.Schaftenaar and J. Noordik, "Molden : a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures," J. Comput.-Aided Mol. Design, vol. 14, pp. 123–134, 2000. DOI :0.1023/A%3A1008193805436.

[14] R. Golesorkhtabar, P. Pavone, J. Spitaler, P. Puschnig, and C. Draxl, "ElaStic : A tool for calculating second-order elastic constants from first principles," Comp. Phys. Comm., vol. 184, pp. 1861–1873, 2013.

[15] W. Kraus and G. Nolze, "Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns," J. Appl. Cryst, vol. 29, p. 301, 1996.

[16] Maple^{TM} 16. Maplesoft, a division of Waterloo Maple Inc., Waterloo, Ontario.

[17] MATLAB and Statistics Toolbox Release 2012b, The MathWorks, Inc., Natick, Massachusetts, United States.

[18] PGI Fortran Compiler group, Auteur initial : J. Backus.

[19] Python Software Foundation. Python Language Reference, version 2.6.6. Available at python.org.

[20] Site internet genci.fr.

[21] G. Fantozzi, J. Niepce, and G. Bonnefont, eds., Les céramiques industrielles : Propriétés, mise en forme et applications. Paris : Dunot, 2013.

[22] Site Ceramic Tile Institute of America.

[23] J. Lynch, C. Ruderer, and W. Duckworth, Engineering Properties of Selected Ceramic Materials. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1966.

[24] K. Schwetz and A.Lipp, "Boron carbide, boron nitride, and metal borides," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. A4, p. 295, 1985.

[25] P. Robert, Dictionnaire le petit Robert. 107 avenue Parmentier Paris-XI : Le Robert, 1989.

[26] J. Nye, Propriétés Physiques des Cristaux. Paris : Edition Dunod, 1961.

[27] H. McSkimin1, P. A. Jr., and P. Glynn, "The elastic stiffness moduli of diamond," J. Appl. Phys., vol. 43, p. 985, 1972. Doi :10.1063/1.1661318.

[28] S. Dodd, M. Cankurtaran, and B. James, "Ultrasonic determination of the elastic and nonlinear acoustic properties of transition-metal carbide ceramics : TiC and TaC," J. Mater. Sc., vol. 38, p. 1107, 2003.

[29] X. Jiang, J. Zhao, A. Wu, Y. Bai, and X. Jiang, "Mechanical and electronic properties of B_{12}-based ternary crystals of orthorhombic phase," Condens. Matter, vol. 22, p. 315503, 2010.

[30] X. Jiang, J. Philip, W. Zhang, P. Hess, and S. Matsumoto, "Hardness and Young modulus of high-quality cubic boron nitride films grown by chemical vapor deposition," J. Appl. Phys., vol. 93, p. 1515, 2003. DOI :10.1063/1.1534625.

[31] Z. Ding, S. Zhou, and Y. Zhao, "Hardness and fracture toughness of brittle materials : A density functional theory study," Phys. Rev. B, vol. 70, p. 184117, 2004.

[32] J. Gieske, T. Aselage, and D. Emin, "Elastic properties of boron carbides," Boron Rich Solids Conf. Proc., vol. 231, p. 376, 1991.

[33] M. Asmani, C.Kermel, A.Leriche, and M.Ourak, "Inflence of porosity on Young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 21, p. 1081, 2001.

[34] D. Suetin, I. Shein, and A. L. Ivanovskii, "Elastic and electronic properties of hexagonal and cubic polymorphs of tungsten monocarbide WC and mononitride WN from first-principles calculations," Phys. Stat. Sol. B, vol. 245, p. 1590, 2008.

[35] H. Ozisik, E. Deligoz, K. Colakoglu, and E. Ateser, "The first principles studies of the MgB_7 compound : Hard material," Intermetallics, vol. 39, p. 84, 2013.

[36] R. Bruls, H. Hintzen, G. de Wtih, and R. Metselaar, "Temperature dependance of the Young's modulus of $MgSiN_2$, AlN and Si_3N_4," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 21, pp. 263–268, 2001.

[37] X.-L. Qi and S.-C. Zhang, "Is rhenium diboride a superhard material ?," Adv. Mater., vol. 20, p. 4780, 2008.

[38] W. Lambrecht, B. Segall, M. Methfessel, and M. van Schilfgaarde, "Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC," Phys. Rev. B, vol. 44, p. 3685, 1991. DOI :10.1103/PhysRevB.44.3685.

[39] X. Hao, Y. Xu, and F. Gao, "Electronic and elastic properties of new semiconducting oP12-type RuB_2 and OsB_2," J. Phys. : Condens. Mater., vol. 23, pp. 1–5, 2011. DOI :10.1088/0953-8984/23/12/125501.

[40] W. Qiu, S. Chowdhury, R. Hammer, N. Velisavljevic, P. Baker, and Y. Vohra, "Physical and mechanical properties of C_{60} under high pressures and high temperatures," High. Press. Research, vol. 26, p. 175, 2006.

[41] R. Hertzberg, R. Vinci, and J. Hertzberg, Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials. Canada : John Wiley and Sons, 2012.

[42] F. Nabarro, Theory of dislocations. Oxford : Clarendon Press, 1967.

[43] O. M. Braun and Y. S. Kivshar, "Nonlinear dynamics of the Frenkel-Kontorova model," Phys. Rep., vol. 306, p. 1, 1998.

[44] B. Joòs, Q. Ren, and M. Duesbery, "Peierls-Nabarro model of dislocations in silicon with generalized stacking-fault restoring forces," Phys. Rev. B, vol. 50, p. 5890, 1994.

[45] F. Nabarro, "Theoretical and experimental estimates of the Peierls stress," Phyl. Mag. A, vol. 75, p. 703, 1997.

[46] Y. Quéré, Physique des matériaux. Ellipses, 1997.

[47] J. Marian, W. Cai, and V. Bulatov, "Dunamic transition from smooth to rough to twinning in dislocation motion," Nat. Mater., vol. 3, pp. 158–163, 2004. DOI :10.1038/nmat1072.

[48] A. Krell and O. Bakun, "Hight temperature hardness of Al_2O_2-base ceramics.," Acta Metall., vol. 34, pp. 1315–1319, 1986.

[49] J. Frenkel, "Zur Theorie der Elastizitatsgrenze und der Festigkeit kristallinisher Koper," Z. Phys, vol. 37, p. 572, 1926.

[50] A. Paxton, P. Gumbsch, and M. Methfessel, "A quantum mechanical calculation of the theoretical strength of metals," Phil. Mag. Lett., vol. 63, p. 267, 1991.

[51] F. Gao, J. He, E. Wu, S. Liu, D. Yu, D. Li, S. Zhang, and Y. Tian, "Hardness of covalent crystals," Phys. Rev. Lett., vol. 2003, p. 015502, 2003. DOI :10.1103/PhysRevLett.91.015502.

[52] F. Gao, "Theoretical model of intrinsic hardness," Phys. Rev. B, vol. 73, p. 132104, 2006. DOI :10.1103/PhysRevB.73.132104.

[53] J. Gilman, "Flow of covalent solids at low temperatures," J. Appl. Phys., vol. 46, p. 5110, 1975. DOI :10.1063/1.321567.

[54] Created by Friedrich Mohs in 1812.

[55] Echelle inventée par Brinell en 1900.

[56] H. Cynn, J. Klepeis, C. Yoo, and D. Young, "Osmium has the lowest experimentally determined compressibility," J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, pp. 135701–1, 2002.

[57] J. Shackelford, CRC Handbook of Materials Science and Engineering. FL : J.F. Shackelford, W. Alexander, Boca Raton ed., 2001.

[58] D. He, Y. Zhao, L. Daemen, J. Qian, and T. Shen, "Boron suboxide : As hard as cubic boron nitride," Appl. Phys. Lett., vol. 81, p. 643, 2002.

[59] V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, "Ultrahard and superhard phases of fullerite C_{60} :comparison with diamond on hardness and wear," Diamond and Rel. Mater., vol. 7, p. 427, 1998.

[60] P. Karvankovaa, M. Veprek-Heijmana, O. Zindulkab, A. Bergmaierc, and S. Veprek, "Superhard nc-TiNya-BN and nc-TiNya-TiBx ya-BN coatings prepared by plasma CVD and PVD : a comparative study of their properties," Surf. Coatings Tech., vol. 163, p. 149, 2003.

[61] A. Beaber, L. Qi, J. Hafiz, P. McMurry, J. Heberlein, W. Gerberich, and S. Girshick, "Nanostructured SiC by chemical vapor deposition and nanoparticle impaction," Surf. Coating. Techn., vol. 202, p. 871, 2007.

[62] M. Popov, M. Kyotani, and Y. Koga, "Superhard phase of single wall carbon nanotube : comparison with fullerite C_{60} and diamond," Diamond and Rel. Mater., vol. 12, p. 833, 2003.

[63] J. Jiang, F. Kragh, D. Frost, K. Stahl, and H. Lindelov, "Hardness and thermal stability of cubic silicon nitride," J. Phys. : Condens. Matter., vol. 13, pp. L515–L520, 2001. DOI :10.1088/0953-8984/13/22/111.

[64] A. Krell, "Vickers hardness and microfracture of single and polycrystalline Al_2O_2," Krist. und Techn., vol. 15, pp. 1467–1474, 1980.

[65] V. Adasch, K. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, and H. Hillebrecht, "Synthesis, crystal structure and propeties of two modifications of $MgB_{12}C_2$," Chem. Eur. J., vol. 13, p. 3450, 2007.

[66] P. Lazar and R. Podloucky, "Mechanical properties of superhard BC_5," App. Phys. Lett., vol. 94, p. 251904, 2009.

[67] E. Yun, Y. Kim, S. Lee, and N. Kim, "Correlation of microstructure with hardness and wear resistance in (TiC, SiC)/stainless steel surface composites fabricated by high-energy electron-beam irradiation," Metall. and Mater. Transac. A, vol. 35, p. 1029, 2004.

[68] J. Cha, S. Hwang, and E. Lee, "Evaluation of Y_2O_3 surface machinability using ultra-precision lapping process with IED," J. Mech. Sc. Tech., vol. 23, pp. 1194–1201, 2009.

[69] Y. Zhang, H. Sun, and C. Chen, "Superhard cubic BC_2N compared to diamond," Phys. Rev. Lett., vol. 93, p. 195504, 2004.

[70] J. Rau, A. Latini, R. Teghil, A. DeBonis, M. Fosca, R. Caminiti, and V. Albertini, "Superhard tungsten tetraboride films prepared by pulsed laser deposition method.," Appl Mater. Interf., vol. 3, p. 3738, 2011.

[71] I. Parka, S. Choia, J. Suhb, C. Parkb, and K. Kim, "Deposition and mechanical evaluation of superhard Ti-Al-Si-N nanocomposite films by a hybrid coating system," Thin Sol. Films, vol. 447, p. 443, 2004.

[72] A. L. J. Rau, R. Teghil, A. Generosi, and V. Albertini, "Superhard properties of rhodium and iridium boride films.," Appl. Mater. Interfaces, vol. 2, p. 581, 2010.

[73] H. Lee and R. F. Speyer, "Hardness and fracture toughness of pressureless-sintered boron carbide B_4C," J. Am. Ceram. Soc., vol. 85, p. 1291, 2002.

[74] V. Solozhenko, O. Kurakevych, and A. Oganov, "On the hardness of a new boron phase, orthorhombic γ-B_{28}," J. Superhard Mater., vol. 30, p. 428, 2008.

[75] S. Luo, T. Germann, T. Desai, D. Tonks, and Q. An, "Anisotropic shock response of columnar nanocrystalline Cu," J. Appl. Phys., vol. 107, p. 123507, 2010.

[76] M. Chen, J. McCauley, D. Dandekar, and N. Borune, "Dynamic plasticity and failure of high-purity alumina under shock loading," Nature Materials, vol. 5, p. 614, 2006.

[77] J. Cagnoux, "Analyse d'échantillons d'Al_2O_3, TiB_2 et SiC récupérés après des chocs allant jusqu'à 20 GPa," J. de Physique IV, vol. 4, pp. c8–257, 1994.

[78] D.Grady, G. Fenton, and T. Vogler, "Equation of state and evidence of enhanced phase transformation for shock compression of distended compounds," Int. J. Imp. Eng., vol. 56, pp. 19–26, 2013. DOI :10.1016/j.ijimpeng.2012.07.006.

[79] J. Schiotz, "Simulations of nanocrystalline metals at the atomic scale. What can we do ? What can we trust ?," Proceeding of the 22^{th} Riso International Symposium on Materials Science : Science of Metastable and Nanocrystalline Alloys, vol. 22, p. 127, 2001.

[80] T. Vogler and L. Chhabildas, "Strength behavior of materials at high pressures," Int. J. Impact Engin., vol. 33, pp. 812–825, 2006.

[81] D. Grady, "Shock-wave compression of brittle solids," Mechanics of Materials, vol. 29, p. 181, 1998.

[82] R. McWilliams, J. Eggert, D. Hicks, D. Bradley, P. M. Celliers, D. Spaulding, T. Boehly, G. Collins, and R. Jeanloz, "Strength effects in diamond under shock compression from 0.1 to 1 TPa," Phys. Rev. B, vol. 81, p. 014111, 2010.

[83] J. Cagnoux and A. Cosculluela, "Influence of grain size on triaxial dynamic behavior of alumina," International Seminar on Dynamic Failure of Materials (Elsevier Applied Science), p. 73, 1991.

[84] X. Liu, K. Ogata, X. Zhou, W. Nellis, T. Sekine, and T. Mashimo, "Anisotropic Hugoniot elastic limit of MgO," J. of Phys. : Conf. Ser., vol. 500, p. 062004, 2014.

[85] A. Nakamura, T. Mashimo, and M. Kodama, "Shock compression of AlN ceramics," Proceeding of the sixth international conference, Kyoto, vol. 35, p. 395, 1992.

[86] T. Mashimo, "Anomalously high Hugoniot elastic limit (35-39 GPa) of Y_2O_3 doped partially stabilized zirconia ceramics," J. Appl. Phys., vol. 63, p. 4747, 1988.

[87] D. Dandekar and D. Grady, "Shock equation of state and dynamic strength of tungsten carbide," Shock Compr. Condens. Matter., vol. 620, p. 783, 2001.

[88] D. Grady, "Shock-wave strength properties of boron carbide and silicon carbide," J. de Phys. III, vol. 4, pp. C8–385, 1994.

[89] Y. Zhang, T. Mashimo, Y. Uemura, M. Uchino, M. Kodama, K. Shibata, K. Fukuoka, M. Kikuchi, T. Kobayashi, and T. Sekine, "Shock compression behaviors of boron carbide B_4C," J. Appl. Phys., vol. 100, p. 113536, 2006.

[90] A. Yamakawa, T. Nishioka, M. Miyake, K. Wakamori, A. Nakamura, and T. Mashimo, "Shock-yielding properties of Si_3N_4 ceramics : correlation with the microstructure and static mechanical strength.," J. Ceram. Soc. Jap., vol. 101, pp. 1358–1362, 1993. DOI :10.2109/jcersj.101.1358.

[91] F. Yuan, V. Prakash, and J. Lewandowski, "Spall strength and Hugoniot elastic limit of a zirconium-based bulk metallic glass under planar shock compression," J. Mater. Research, vol. 22, p. 402, 2007.

[92] S. Research, "Properties of carbon C_{60}." Site internet sesres.com, 2010.

[93] G. Lager, J. Jorgensen, and F. Rotella, "Crystal structure and thermal expansion of α-quartz SiO_2 at low temperature," J. Appl. Phys., vol. 53, pp. 6751–6756, 1983. DOI :10.1063/1.330062.

[94] I. für Arbeitschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, 2014. gestis.itrust.de.

[95] T. Vogler, W. Reinhart, and L. Chhabildas, "Dynamic behavior of boron carbide," J. Appl. Phys., vol. 95, p. 4173, 2004.

[96] M. Kobayashi, I. Higashi, C. Brodhag, and F. Thevenot, "Structure of B_6O Boron-Suboxide by Rietveld Refinement," J. Mat. Sc., vol. 28, pp. 2129–2134, 1993. DOI :10.1007/BF00367573.

[97] W. Jeintschko and R. Hoffmann, eds., Handbook of Ceramics Materials. New York : R. Riedel, Wiley-VCH, 2000.

[98] M. M. Balakrishnarajan, P. D. Pancharatna, and R. Hoffmann, "Structure and bonding in boron carbide : The invincibility of imperfections," New. J. Chem., vol. 31, p. 472, 2007. DOI :10.1039/B618493F.

[99] K. Niihara, A. Nakahira, and T. Hirai, "The effect of stoichiometry on mechanical properties of boron carbide," Communications of the American Ceramic Society, vol. 67, pp. C13–C14, 1984.

[100] J. Scheibert, C. Guerra, F. Célarié, D. Dalmas, and D. Bonamy, "Brittle-quasibrittle transition in dynamic fracture : An energetic signature," Phys. Rev. Lett., vol. 104, p. 045501, 2010.

[101] N. Vast, "Some *ab initio* studies of the physical properties of materials," HDR thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2009.

[102] G. Subhash, D. Gosh, J. Blaber, J. Zheng, V. Halls, and K. Masters, "Characterization of the 3-D amorphized zone beneath a Vickers indentation in boron carbide using Raman spectroscopy," Acta Mater., vol. 61, p. 3888, 2013. DOI :10.1016/j.actamat.2013.03.028.

[103] V. Domnich, Y. Gogotsi, M. Trenary, and T. Tanaka, "Nanoindentation and Raman spectroscopy studies of boron carbide single crystals," App. Phys. Lett, vol. 81, p. 3783, 2002. DOI :10.1063/1.1521580.

[104] D. Ge, V. Domnich, T. Juliano, E. Stach, and Y. Gogotsi, "Structural damage in boron carbide under contact loading," Acta Mater., vol. 52, p. 3921, 2004. DOI :10.1016/j.actamat.2004.05.007.

[105] M. Chen, J. McCauley, and K. Hemker, "Shock-induced localized amorphization in boron carbide," Science, vol. 299, p. 1563, 2003.

[106] M. Chen and J. McCauley, "Mechanical scratching induced phase transitions and reactions of boron carbide," J. Appl. Phys., vol. 100, p. 123517, 2006. DOI :10.1063/1.2405742.

[107] X. Yan, Z. Tang, L. Zhang, J. Guo, C. Jin, Y. Zhang, T. Goto, J. W. McCauley, and M. W. Chen, "Depressurization amorphization of single-crystal boron carbide," Phys. Rev. Lett., vol. 102, p. 075505, 2009.

[108] J. Guo, L. Zhang, T. Fujita, T. Goto, and M. Chen, "Depressurization amorphization of single-crystal boron carbide," Phys. Rev. B, vol. 81, p. 060102(R), 2010.

[109] D. Ghosh, G. Subhash, J. Zheng, and V. Halls, "Influence of stress state and strain rate on structural amorphization in boron carbide," J. App. Phys., vol. 111, p. 063523, 2012. doi :10.1063/1.3696971.

[110] K. Reddy, A. Hirata, P. Liu, T. Fujita, T. Gotob, and M. Chen, "Shear amorphization of boron suboxide," Scripta Mater., vol. 76, pp. 9–12, 2014.

[111] X. Q. Yan, W. J. Li, and M. W. Chen, "Raman spectroscopy of pressure-induced amorphous boron carbide," Appl. Phys. Lett., vol. 88, p. 131905, 2006. DOI :10.1063/1.2189826.

[112] I. Pocsik, M. Hundhausen, M. Koos, and L. Ley, "Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite," J. Non-Cryst. Sol., vol. 227-230 Part2, p. 1083–1086, 1998. DOI :10.1016/S0022-3093(98)00349-4.

[113] V. Ivashchenko, V. Shevchenko, and P. Turki, "*First-principles* study of the atomic and electronic structures of crystalline and amorphous B_4C," Phys. Rev. B, vol. 80, p. 235208, 2009. DOI :10.1103/PhysRevB.80.235208.

[114] Q. An, W. Goddard, and T. Cheng, "Atomistic explanation of shear-induced amorphous band formation in boron carbide," Phys. Rev. Lett, vol. 113, p. 095501, 2014.

[115] S. Aryal, P. Rulis, and W. Ching, "Mechanism for amorphization of boron carbide B_4C under uniaxial compression," Phys. Rev. B, vol. 84, p. 184112, 2011.

[116] E. Betranhandy, N. Vast, and J. Sjakste, "*Ab initio* study of defective chains in icosahedral boron carbide B_4C," Solid State Sciences, vol. 14, p. 1683, 2012.

[117] D. Taylor, T. Wright, and J. McCauley, "First principles calculation of stress induced amorphization in armor ceramics," US Army Research Laboratory, vol. 0779, pp. ARL–MR, 2011.

[118] G. Fanchini, J. McCauley, and M. Chhowalla, "Behavior of disordered boron carbide under stress," Phys. Rev. Lett, vol. 97, p. 035502, 2006.

[119] T. Holmquist and T. Vogler, "The response of silicon carbide and boron carbide subjected to shock-release-reshock plate-impact experiments," 9th International Conference on the Mechanical and Physical Behaviour of Materials under Dynamic Loading, vol. 1, pp. 119–125, 2009.

[120] L. S. Metlov, "Nonequilibrium evolution thermodynamics of vacancies," Phys. Rev. Lett., vol. 106, p. 165506, 2011.

[121] L. Fitzgerald, "The hardness at high temperatures of some refractory carbides and borides," Journal of the less-common metals, vol. 5, p. 356, 1963.

[122] J. Rabier, L. Pizzagalli, and J. Demenet, Dislocations in solids. New York : Elsevier, 2010.

[123] S. Zhou, D. Preston, and F. Louchet, "Investigation of vacancy formation by a jogged dissociated dislocation with large-scale molecular dynamics and dislocation energetics," Acta. Mater., vol. 47, p. 2695, 1999. DOI :10.1016/S1359-6454(99)00127-5.

[124] H. S. Leipner, C. G. Hübner, T. E. M. Staab, M. Haugk, A. Sieck, R. Krause-Rehberg, and T. Frauenheim, "Vacancy clusters in plastically deformed semiconductors," J. Phys. Cond. Matter, vol. 12, p. 10071, 2000.

[125] M. Iyer and V. Gavini, "Energetis and nucleation of point defects in aluminium under extreme tensile hydrostatic stresses," Phys. Rev. B, vol. 89, p. 014108, 2014.

[126] M. Kiritani, Y. Satoh, Y. Kizuka, K. Arakawai, and Y. Ogasawara, "Anomalous production of vacancy clusters and the possibility of plastic deformation of crystalline metals without dislocations," Phil. Mag. Lett., vol. 79, pp. 797–804, 1999. DOI :10.1080/095008399176616.

[127] M. Kiritani, K. Yasunaga, Y. Matsukawa, and M. Komatsu, "Plastic deformation of metal thin films without involving dislocations and anomalous production of point defects," Radiation Effects and Defects in Solids : Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, vol. 157, pp. 3–24, 2002. DOI :10.1080/10420150211405.

[128] S. Gilev and A. Trubachev, "Metallization of monocrystalline silicon under shock compression," Phys. Stat. Sol. (b), vol. 211, p. 379, 1999.

[129] L. Jacobsohn, R. Averitt, C. Wetteland, R.K.Schulze, and M. Nastasi, "Role of intericosahedral chains on the hardness of sputtered boron carbide films," App. Phys. Lett., vol. 84, p. 4173, 2004. DOI :10.1063/1.1755841.

[130] B. Morosin, G. Kwei, A. Lawson, T. Aselage, and D. Emin, "Neutron powder diffraction refinement of boron carbides - nature of intericosahedral chains," Journal of Alloys and Compounds, vol. 226, p. 121, 1995. DOI :10.1016/0925-8388(95)01585-X.

[131] M. Gupta, "Matériaux à gradient fonctionnel et procédès de fabrication associés," US Patent, vol. 09720612, p. WO1999067075 A2, 1999.

[132] M. Bouchacourt, F. Thevenot, and J. Ruste, "Etudes sur le carbure de bore, domaine d'existence de la phase carbure de bore," J. Less. Common. Met., vol. 59, pp. 139–152, 1978.

[133] C. Taylor, J. McCauley, and T. Wright, "The effect of stochiometry on the mechanical properties of icosahedral boron carbide under loading," J. Phys. Condens. Matter, vol. 24, p. 505402, 2012.

[134] G. Baldinozzi, M. Dutheil, D. Simeone, and A. Leithe-Jasper, "Charge density in dosrderer boron carbide : $B_{13}C_2$. an experimental and ab-initio study," Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 730, p. 7.4.1, 2002.

[135] S. Adachi, S. Fukuda, M. Mohri, and T. Yamashin, "Surface compositional changes of TiC, B_4C and SiC at high temperatures," J. Nucl. Mater., vol. 133-134, p. 263, 1985. DOI :10.1016/0022-3115(85)90147-3.

[136] S. Inoue, S. Fukuda, T. Hino, and T. Yamashina, "Change of surface composition of B_4C single crystal due to heat treatment," J. Vac. Technol. A, vol. 5, p. 1279, 1987.

[137] M. Bougoin, F. Thevenot, J. Dubois, and G. Fantozzi, "Synthèse et caractérisation de céramiques denses en carbure de bore," J. Less-Common Met., vol. 114, pp. 257–271, 1985.

[138] C. Nie, J. Gu, J. Liu, and D. Zhang, "Production of boron carbide reinforced 2024 aluminium matrix composites by mechanical alloying.," Jap. Inst. Met., vol. 48, p. 990, 2007. DOI :jim.or.jp/journal/e/pdf3/48/05/990.

[139] V. Kevorkijan and S. Skapin, "Fabrication and characterization of Mg-B_4C composites," Ass. Metl. Engi. Serb., vol. 15, p. 3, 2009.

[140] W. Blumenthal, G. Gray, and T. Claytor, "Response of aluminium-infiltrated boron carbide cermets to shock wave loading," J. Mat. Sc., vol. 29, p. 4567, 1994.

[141] J. Liu and P. Ownby, "Boron carbide reinforced alumina composites," J. Am. Ceram. Soc., vol. 744, pp. 674–677, 1991. DOI :10.1111/j.1151-2916.1991.tb04081.x.

[142] S. Hayun, D. Rittel, N. Frage, and M. Dariel, "Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B_4C-Si composites," Mater. Sc. Eng. A, vol. 487, p. 405, 2008.

[143] R. Telle, "Oxidation behavior of B_4C-SiC composites with various microstructures," AIP Proc., vol. 231, p. 553, 1991. DOI :10.1063/1.40786.

[144] U. Anselmi-Tamburini, Z. Munir, Y. Kodera, T. Imai, and M. Ohyanagi, "Influence of synthesis temperature on the defect structure of boron carbide : Experimental and modeling studies," J. Am. Ceram. Soc., vol. 88, pp. 1382–1387, 2005.

[145] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, and Z. Ding, "Microstructure and mechanical properties of hot-pressed B_4C/(W,Ti)C ceramic composites," Ceramics International, vol. 28, p. 425, 2001.

[146] K. Schwetz and W. Grellner, "The influence of carbon on the microstructure and mechanical properties of sintered boron carbide," J. Less. Comm. Met., vol. 82, p. 37, 1981. DOI :10.1016/0022-5088(81)90195-8.

[147] K. Schwetz and G.Vogt, "Process for the production of dense sintered shaped articles of polycrystalline boron carbide by pressureless sintering," US Patent, p. 4195066, 1980.

[148] M. Toksoy and R. Haber, "Densification and microstructural properties of boron-carbide in spark plasma sintering," Advances in Ceramic Armor VII, vol. 32, p. 81, 2011.

[149] K. Kim, J. Chae, J. Park, J. Ahn, and K. Shim, "Sintering Behavior and Mechanical Properties of B_4C ceramics fabricated by spark plasma sintering," J. Ceram. Proc. Research., vol. 10, pp. 716–720, 2009.

[150] C. Brodhag, M. Bouchacourt, and F. Thevenot, "La cinétique de compression à chaud de céramiques spéciales," Silicates Indutr., vol. Colloque international "New trends in refractory materials", Mar 1980, Bruxelles, Belgium, pp. 91–101, 1991. lien URL.

[151] E. Hall, "The deformation and ageing of mild steel : Iii discussion of results," Proc. Phys. Soc. B, vol. 64, p. 747, 1951. DOI :10.1088/0370-1301/64/9/303.

[152] N. Petch, "The cleavage strength of polycristals," J. Iron Steel Inst., vol. 174, p. 25, 1953.

[153] K. Kumar, H. V. Swygenhoven, and S. Suresh, "Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys," Acta. Mater., vol. 51, pp. 5743–5774, 2003. DOI :10.1016/j.actamat.2003.08.032.

[154] B. Chang, B. Gersten, S. Szewczyk, and J. Adams, "Characterization of boron carbide nanoparticles prepared by a solid state thermal reaction," Applied Physics A, vol. 86, pp. 83–87, 2007.

[155] S. Chen, D. Wan, J. Huang, and Z. Ren, "Synthesis and characterization of boron carbide nanoparticles," Applied Physics A, vol. 79, pp. 1757–1759, 2004.

[156] B. Cordero, V. Gomez, A. E. Platero-Prats, M. Reves, J. Echeverr, E. Cremades, F. Barragan, and S. Alvarez, "Covalent radii revisited," Dalton Transac., p. 2832, 2008. DOI :10.1039/B801115J.

[157] A. Saengdeejing, J. Saal, V. Manga, and Z. Liu, "Defects in boron carbide : *First-principles* calculations and CALPHAD modeling," Acta Mater., vol. 60, p. 7207, 2012.

[158] L. Jacobsohn, M. Nastasi, L. Daemen, Z. Jenei, and P. Asoka-Kumar, "Positron annihilation spectroscopy of sputtered boron carbide films," Dia. Rel. Mater., p. 14201, 2005. DOI :10.1016/j.diamond.2004.11.003.

[159] A. Oganov, V. Solozhenko, C. Gatti, O. Kurakevych, and Y. LeGodec, "The high-pressure phase of boron, γB_{28} : disputes and conclusions of 5 years after discovery.," J. Superhard. Mat., vol. 33, p. 363, 2011.

[160] P. Dera, M. Manghnani, A. Hushur, Y. Hu, and S. Tkachev, "New insights into the enigma of boron carbide inverse molecular behavior," J. Sol. Stat. Chem., vol. 215, p. 85, 2014.

[161] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics. Holt-Saunders, Philadelphia, 1976.

[162] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," Ann. Phys. (Leipzig), vol. 84, p. 457, 1927.

[163] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," Phys. Rev., vol. 136, p. B864, 1964.

[164] W. Kohn and L. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," Phys. Rev., vol. 140, p. A1133, 1965.

[165] W. Pickett, "Pseudopotential methods in condensed matter applications," Comp. Phys. Rep., vol. 9, p. 115, 1989.

[166] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," Phys. Rev. B, vol. 23, p. 5048, 1981.

[167] J. P. Perdew and Y. Wang, "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy," Phys. Rev. B, vol. 45, p. 13244, 1992.

[168] X. G. J.-P. Vigneron, "Density-functional approach to nonlinear-response coefficients of solids," Phys. Rev. B, vol. 39, pp. 1312–13128, 1989. DOI :10.1103/PhysRevB.39.13120.

[169] S. Baroni, S. de Gironcoli, A. D. Corso, and P. Giannozzi, "Phonons and related crystal properties from density-functional perturbation theory," Rev. Mod. Phys., vol. 73, p. 515, 2001.

[170] H. Monkhorst and J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," Phys. Rev. B, vol. 13, p. 5188, 1976.

[171] R. Martin, ed., Electronic Structure : Basic Theory and Practical Methods. Cambridge : Cambridge University Press, 2004.

[172] J. Perdew, A. Ruzsinszky, J. Tao, V. Staroverov, G. Scuseria, and G. Csonka, "Prescription for the design and selection of density functional approximations : More constraint satisfaction with fewer fits," J. Chem. Phys., vol. 123, p. 062201, 2005.

[173] M. Methfessel and A. Paxton, "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals," Phys. Rev. B, vol. 40, p. 3616, 1989. DOI :10.1103/PhysRevB.40.3616.

[174] F. Thevenot, "Boron carbide : A comprehensive review," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 6, pp. 205–225, 1990.

[175] D. Wang, L. Tang, M. Long, and Z. Shuai, "*First-principles* investigation of organic semiconductors for thermoelectric applications," J. Chem. Phys., vol. 131, p. 224704, 2009.

[176] S. Roszeitis, B. Feng, H. Martin, and A. Michaelis, "Reactive sintering process and thermoelectric propoerties of boron rich boron carbides," J. Eur. Ceram. Soc., vol. 34, p. 327, 2013. DOI :10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.013.

[177] H. Werheit, "Present knowledge of electronic properties and charge transport of icosahedral boron-rich solids," J. Phys : Conf Ser. 16th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials, vol. 176, p. 012019, 2009. DOI :10.1088/1742-6596/176/1/012019.

[178] V. Domnich, S. Reynaud, R. Haber, and M. Chhowalla, "Boron carbide : Structure, properties, and stability under stress," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, p. 3605, 2011.

[179] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "Analytical Investigation in the B-C System," J. Less. Common. Met., vol. 82, pp. 227–235, 1981.

[180] F. Glaser, D. Moskowitz, and B. Post, "An investigation of boron carbide," J. App. Phys., vol. 24, p. 731, 1953.

[181] Z. Liu, J. He, J. Yang, X. Guo, H. Sun, H. Wang, E. Wu, and Y. Tian, "Prediction of a sandwichlike conducting superhard boron-carbide : first-principles calculations.," Phys. Rev. B, vol. 73, p. 172101, 2006. DOI :10.1103/PhysRevB.73.172101.

[182] J. Lowther, "Potential super-hard phases and the stability of diamond-like boron-carbon structures," J. Phys. Condens. Matter, vol. 17, p. 3221, 2005. DOI :10.1088/0953-8984/17/21/016.

[183] H. Werheit, U. Kuhlmann, F. Werheit, and G. Krach, "Optical absorption of carbon-doped β-rhombohedral boron and boron carbide in the absorption edge range," AIP Proc., vol. 231, p. 144, 1991. DOI :10.1063/1.40862.

[184] H. Clark and J. Hoard, "The crystal structure of boron carbide," Amer. Chem. Soc., vol. 65, p. 2115, 1943. DOI :10.1021/ja01251a026.

[185] A. Larson, "Comments Concerning the Crystal Structure of B_4C," AIP Conf. Proc., vol. 140, p. 109, 1986.

[186] B. Morosin, T. Aselage, and R. Feigelson, "Novel refractory semiconductors," Mater. Res. Symp. Proc., vol. 97, p. 145, 1987.

[187] T. Aselage and R. Tissot, "Lattice constants of boron carbides," J. Am. Ceram. Soc., vol. 75, p. 2207, 1992.

[188] D. Gosset and M. Colin, "Boron carbides of various compositions : An improved method for X-rays characterisation," J. Nuc. Mat., vol. 183, p. 161, 1991.

[189] G. Kwei and B. Morosin, "Structures of the boron-rich boron carbides from neutron powder diffraction : Implications for the nature of the inter-icosahedral chains," J. Phys. Chem., vol. 100, p. 8031, 1996.

[190] H. Moissan, "Préparation et propriétés du borure de carbone," Acad. Sci., vol. 118, p. 556, 1894. lien.

[191] R. R. Ridgway, "Boron carbide. a new crystalline abrasive and wear-resisting product," Trans. Electrochem. Soc, vol. 66, p. 117, 1934.

[192] A. Silver and P. Bray, "Nuclear magnetic resonance study of boron carbide," J. Chem. Phys., vol. 31, p. 247, 1959. DOI :10.1063/1.1730302.

[193] V. Matkovich, "Interstitial compounds of boron," J. Am. Chem. Soc., vol. 83, p. 1804, 1961. DOI :10.1021/ja01469a008.

[194] D. W. Bullett, "Structure and bonding in crystalline boron and $B_{12}C_3$," Journal of Physics C : Solid State Physics, vol. 15, pp. 415–426, 1982.

[195] D. Bullett, "Electronic structure studies of boron and boron rich borides," AIP Conf. Proc., vol. 140, pp. 249–259, 1985. DOI :10.1063/1.35601.

[196] A. Larson, Boron Rich Solids Conf. Proc., vol. 140. New York : AIP, 1986.

[197] B. Morosin, A. Mellendore, D. Emin, and G. Slack, "Rhombohedral crystal structure of coupounds containing boron-rich icosahedra," AIP Conf. Proc., vol. 140, p. 70, 1986. DOI :10.1063/1.35589.

[198] M. Alexander, "Nuclear magnetic resonance studies of the structure of boron carbides," AIP Conf. Proc., vol. 140, p. 168, 1985. 10.1063/1.35618.

[199] T. Duncan, "The distribution of carbon in boron carbides : ^{13}C nuclear magnetic resonance studies," AIP Conf. Proc., vol. 140, p. 177, 1985. doi :10.1063/1.35592.

[200] R. Kirkpatrick, T. Aselage, B. Phillips, and B. Montez, "^{11}B and ^{13}C nmr spectroscopy of boron carbides," AIP Proc., vol. 231, p. 261, 1991. DOI :10.1063/1.40836.

[201] M. Florence and C. Beckel, "Electronic studies of B_4C," AIP Conf. Proc., vol. 231, p. 65, 1991. DOI :10.1063/1.40855.

[202] J. Saal, S. Shang, and Z.-K. Liu, "The structural evolution of boron carbide via *ab initio* calculations," Appl. Phys. Lett., vol. 91, p. 231915, 2007. DOI :10.1063/1.2818661.

[203] M. Widom and W. Huhn, "Prediction of orientational phase transition in boron carbide.," Sol. St. Sc., vol. 14, p. 1648, 2012. DOI :10.1016/j.solidstatesciences.2012.05.010.

[204] T. Aselage, D. Tallant, and J. Gieske, Preparation and properties of icosahedral borides. NA TO Adv. Res.Workshop (A R W), The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, 190.

[205] D. Tallant, T. Aselage, A. Campbell, and D. Emin, "Boron carbide structure by Raman spectroscopy," Phys. Rev. B, vol. 40, p. 5649, 1989.

[206] D. Tallant, T. Aselage, A. Campbell, and D. Emin, "Boron carbides : evidences for molecular level disorder," Phys. Rev. B, vol. 40, p. 5649, 1988. DOI :10.1016/0022-3093(88)90290-6.

[207] H. Becher and F. Thevenot, "lnfrarotspektroskopische Untersuchung des Borcarbids und seiner isotypen Derivate $B_{12}O_2$, $B_{12}P_2$ und $B_{12}As_2$," Z. anorg. allg. Chem., vol. 410, p. 274, 1974. DOI :10.1002/zaac.19744100307.

[208] U. Kuhlmann and H. Werheit, "On the microstructure of boron carbide," Sol. Stat. Comm., vol. 83, p. 849, 1992.

[209] R. Lazzari, N. Vast, J. Besson, S. Baroni, and A. D. Corso, "Erratum : structural and vibrational properties of icosahedral B_4 boron carbide," Phys. Rev. Lett., vol. 85, p. 4194, 2000.

[210] N. Vast and S. Baroni, "Effects of isotopic disorder on the Raman spectrum of crystals : Theory and *ab initio* calculation on diamond and germanium," Phys. Rev. B, vol. 61, p. 9387, 2000. DOI :10.1016/S0927-0256(00)00009-4.

[211] R. Schmechel and H. Werheit, "Correlation between structural defects and electronic properties of icosahedral boron-rich solids.," J. Phys. Condens. Matter., vol. 11, p. 6803, 1999.

[212] A. Bandyopadhyay, F. Beuneu, and L. Zuppiroli, "The role of free carbon in the transport and magnetic properties of boron carbide," J. Phys. Chem. Sol., vol. 45, p. 207, 1984. DOI :10.1016/0022-3697(84)90120-3.

[213] M. Beauvy and R. Angers, "Methode of determination od free graphite in boron carbide," Journal of the Less Common Metals, vol. 80, p. 227, 1981.

[214] R. D. Allen, "The solid solution series, boron-boron carbide," J. Am. Chem. Soc., vol. 75, p. 3582, 1953. 10.1021/ja01110a501.

[215] D. Emin, "Structure and single-phase regime of boron carbides," Phys. Rev. B, vol. 38, p. 6041, 1988. DOI :10.1103/PhysRevB.38.6041.

[216] G. Will and K. Hossobutzki, "An X-ray diffraction analysis of boron carbide $b_{13}c_2$," J. Less. Comm. Met., vol. 47, pp. 43–48, 1976. DOI :10.1016/0022-5088(76)90072-2.

[217] D. Emin, "Icosaedral boron-rich solids," Phys. Today, vol. 320, no. 1, p. 55, 1987. DOI :10.1063/1.1823579.

[218] B. Morosin, T. Aselage, and D. Emin, "On the crystal structure of boron carbides," AIP Proc., vol. 231, p. 193, 1991. DOI :10.1063/1.40867.

[219] D. Bylander and L. Kleinman, "Structure of $B_{13}C_2$," Phys. Rev. B, vol. 43, p. 1487, 1991.

[220] M. Calandra, N. Vast, and F. Mauri, "Superconductivity from doping boron icosahedra," Phys. Rev. B, vol. 69, p. 224505, 2004.

[221] N. Vast, J. Sjakste, and E. Betranhandy, "Boron carbides from *first principles*," J. Phys. : Conf. Ser., vol. 176, p. 012002, 2009.

[222] K. Schwetz and P. Karduck, "Investigations in the boron-carbon system with aid of electron probe microanalysis," J. Less. Comm. Met., vol. 175, p. 1, 1991. DOI :10.1016/0022-5088(91)90345-5.

[223] U. Kuhlmann, H. Werheit, and K. Schwetz, "Distribution of carbon atoms on the boron carbide structure elements," Journal of Alloys and Compounds, vol. 189, p. 249, 1992. DOI :10.1016/0925-8388(92)90716-M.

[224] H. Werheit, R. Schmechel, S. Shalamberidze, G. Kalandadze, and A. Eristavi, "Ir-active phonons and structure elements of isotope-enriched boron carbide," J. Solid. State Chem., vol. 154, p. 79, 1999. DOI :10.1039/B618493F .

[225] A. Ektarawong, S. Simak, L. Hultman, J. Birch, and B. Alling, "First-principles study of configurational disorder in b$_4$c using a superatom-special quasirandom structure method," Phys. Rev. B, vol. 90, p. 024204, 2014. DOI :10.1103/PhysRevB.90.024204.

[226] S. Benton and R. David, "Methods for preparing boron carbide articles," US PAtent, p. 3914371, 1975. link.

[227] V. Matkovich, "Extension of the boron carbon homogeneity range.," J. Less-Comm. Met., vol. 47, p. 39, 1976. DOI :10.1016/0022-5088(76)90071-0.

[228] L. Ekbom and C. Amundin, Microstructural Evaluations of Sintered Boron Carbides with Different Compositions, vol. 11. Swedish Ceramic Society, Stockholm : Science of Ceramics, Edited by R. Carlsson and S. Karlsson, 1981.

[229] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The properties and structure of the boron carbide phase," J. Less. Common. Met., vol. 82, pp. 227–235, 1981.

[230] R. Angers and M. Beauvy, "Hot-pressing of boron carbide," Ceram. Inter., vol. 10, pp. 49–55, 1983. DOI :10.1016/0272-8842(84)90025-7.

[231] F. Thevenot, "Sintering of boron carbide and boron carbide-silicon carbide two-phase materials and their properties," J. Nucl. Mater., vol. 152, pp. 154–162, 1988. DOI :10.1016/0022-3115(88)90321-2.

[232] W. Huhn and M. Widom, "A free energy model of boron carbide," J. Stat. Phys., vol. 150, p. 432, 2013. DOI :10.1007/s10955-012-0642-3.

[233] P. Lemis-Petropoulos, V. Kapaklis, A. Peikrishvili, and C. Politis, "Characterization of B_4C and LaB_6 by Ultrasonics and X-Rays Diffraction," Int. J. Mod. Phys. B, vol. 17, p. 2781, 2003.

[234] E. Sharifi, F. Karimzadeh, and M. Enayati, "Mechanochemical assisted synthesis of B_4C nanoparticles," Advanced Powder Technology, vol. 22, p. 354, 2001.

[235] F. Deng, H. Xie, and L. Wang, "Synthesis of submicron B_4C by mechanochemical method," Mater. Lett., vol. 60, pp. 1771–1773, 2006. DOI :10.1016/j.matlet.2005.12.016.

[236] Communication personnelle fournie par Munhollon.

[237] H. Werheit, "On the electronic transport properties of boron carbide," The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides, NATO ASI Series, vol. 185, pp. 677–690, 1991.

[238] H. Yakel, "The crystal structure of a boron-rich boron carbide," Acta Cryst. B, vol. 31, p. 1797, 1975.

[239] K. Wade, "Structural and bonding patterns in cluster chemistry," Adv. Inorg. Chem. Radiochem., vol. 18, p. 1, 1976. DOI :10.1016/S0065-2792(08)60027-8.

[240] H. Longuet-Higgins and M. Roberts, "The electronic structure of the borides MgB_6," Proc. R. Soc. London Ser. A, vol. 230, p. 110, 1955.

[241] G. Will, A. Kirfel, and A. Gupta, "Electron density and bonding in $B_{13}C_2$.," J. Less. Comm. Met., vol. 67, p. 19, 1979. DOI :10.1016/0022-5088(79)90070-5.

[242] A. Kirfel, A. Gupta, and G. Will, "The nature of the chemical bonding in boron carbide, $B_{13}C_2$. III. static deformation densities and pictorial representation," Acta Crystallogr., vol. B 36, p. 1331, 1980.

[243] K. Shirai, K. Sakuma, and N. Uemura, "Theoretical study of the structure of boron carbide $B_{13}C_2$," Phys. Rev. B, vol. 90, p. 064109, 2014. DOI :10.1103/PhysRevB.90.064109.

[244] E. D. Jemmis, D. Eluvathingal, M. M. Balakrishnarajan, and P. D. Pancharatna, "A unifying electron-counting rule for macropolyhedral boranes, metallaboranes, and metallocenes," Journal of the American Chemical Society, vol. 123, pp. 4313–4323, 2001. DOI :hrefhttp ://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja003233z10.1021/ja003233z.

[245] E. D. Jemmis, D. Eluvathingal, and M. M. Balakrishnarajan, "Polyhedral boranes and elemental boron : ; direct structural relations and diverse electronic requirements," Journal of the American Chemical Society, vol. 123, pp. 4324–4330, 2001. DOI :10.1021/ja0026962.

[246] A. Kirfel, A. Gupta, and G. Will, "The nature of the chemical bonding in boron carbide $B_{13}C_2$," Acta Crystallogr., vol. B 35, p. 1052, 1979.

[247] R. J. Nelmes, J. S. Loveday, R. M. Wilson, W. G. Marshall, J. M. Besson, S. Klotz, G. Hamel, T. L. Aselage, and S. Hull, "Observation of inverted-molecular compression in boron carbide," Phys. Rev. Lett, vol. 74, p. 2268, 1995. DOI :10.1103/PhysRevLett.74.2268.

[248] J. Economy, V. Matkovich, and R. G. Jr., "Crystal chemistry of alpha-boron derivatives," Zeit. für Kristal., vol. 122, pp. 248–258, 1965. DOI :10.1524/zkri.1965.122.3-4.248.

[249] H. Werheit, "Boron-rich solids : a chance for high-efficiency high-temperature thermoelectric energy conversion," Mat. Sci. Engin., vol. B29, p. 228, 1995. DOI :10.1016/0921-5107(94)04023-W.

[250] J. de Rooy, D. Reefman, D. van der Putten, H. Brom, T. Aselage, and D. Emin, "Low temperature properties of boron carbides," AIP Proc., vol. 231, p. 90, 1991. DOI :10.1063/1.40807.

[251] D. Emin, "Electronic and vibrational hopping transport in boron carbides," AIP Proc., vol. 231, p. 65, 1991. DOI :10.1063/1.40803.

[252] D. Emin and T. Aselage, "A proposed boron-carbide-based solid-state neutron detector," J. Applied Phys., vol. 97, p. 013529, 2005.

[253] S. Lee, D. Bylander, and L. Kleinman, "Elastic moduli of B_{12} and its compounds," Phys. Rev. B, vol. 45, p. 3245, 1992.

[254] K.J.McClellan, F. Chu, J. Roper, and I. Shindo, "Room temperature single crystal elastic constants of boron carbide," J. Mat. Sc., vol. 36, pp. 3403–3407, 2001.

[255] J. Gieske and G. Brasch, "Pressure dependence of elastic constants of single crystalline aluminum oxyde," Physica St. Sol., vol. 29, p. 121, 1968. DOI :10.1002/pssb.19680290113.

[256] S. Dodd, G. Saunders, and B. James, "Temperature and pressure dependences of the elastic properties of ceramic boron carbide B_4C," J. Mater. Sc., vol. 37, p. 2731, 2002. DOI :10.1023/A:1015825318086.

[257] V. Blank, V. Prokhorov, B. Sorokin, G. Kvashin, A. Telichko, and G. Gordeev, "Second-order and third-order elastic conctants of B_4C ceramics," Phys. Sol. Stat., vol. 56, p. 1574, 2014.

[258] M. H. Manghnani, Y. Wang, F. Li, P. Zinin, and W. Rafaniello, Science and Technology of High Pressure. Hyderabad, India : Universities Press, 2000. Elastic and Vibrational Properties of B_4C to 21 GPa.

[259] G. Gogotsi, Y. Groushevsky, O. Dashevskaya, Y. Gogotsi, and V. Lavrenko, "Complex investigation of hot-pressed boron carbide," J. Less. Comm. Met., vol. 117, p. 225, 1986. DOI :10.1016/0022-5088(86)90037-8.

[260] W. Gust and E. Royce, "Dynamic yield strengths of b4c, beo, and al2o3 ceramics," J. Appl. Phys., vol. 42, p. 276, 1971. DOI :10.1063/1.1659584.

[261] N. Vast, "Propriétés vibrationnelles du bore α et du carbure de bore B_4C," Thèse de doctorat. Université Paris VI, France et rapport CEA-R-5842, 1999.

[262] J. Shelnutt, B. Borosin, D. Emin, A. Mullendore, G. Slack, and C. Wood, "Raman spectroscopy of boron carbides and related boron-containing materials.," Am. Inst. Phys., p. 312, 1986. DOI :10.1063/1.35607.

[263] H. Stein, T. Aselage, and D. Emin, "Infrared absorption in boron carbides : Dependence on isotopes and carbon concentration," AIP Proc., vol. 231, p. 322, 1991. DOI :10.1063/1.40844.

[264] M. Cardona and M. Thewalt, "Isotope effects on the optical spectra of semiconductors," Rev. Mod. Phys., vol. 77, p. 1173, 2005.

[265] K. Shirai and S. Emura, "Lattice vibration and the bonding nature of boron carbide," J. Condens. Matter., vol. 8, p. 10919, 1996.

[266] U. Kuhlmann and H. Werheit, "Improved raman effect studies on boron carbide ($b_{4.3}c$)," Phys. Stat. Sol., vol. 175, p. 85, 1993. DOI :10.1002/pssb.2221750106.

[267] H. Binnenbruck, A. Hausen, P. Runow, and H. Werheit, "Uber probenpräparation, oberflächenzustand und kristallbaufehler von einkristallinem β-rhomboedrischen bor," Z. Naturf., vol. 25a, p. 1431, 1970. link.

[268] U. Kuhlmann and H. Werheit, "Raman effect of boron carbide ($B_{4.3}C$ to $B_{10.37}C$).," J. Alloys and Compounds, vol. 205, p. 87, 1994. DOI :10.1016/0925-8388(94)90771-4.

[269] H. Werheit and H. Haupt, "On the interpretation of the phonon spectra of boron carbide and β-rhombohedral boron.," Amer. Inst. of Phys., p. 355, 1991.

[270] N. Vast, Propriétés vibrationnelles du bore α et du carbure de bore B_4C. PhD thesis, Université Paris VI, France, 1998.

[271] D. Sholl and J. Steckel, Density Functional Theory : A Practical Introduction. New Jersey : Wiley, 2009.

[272] V. Trinité, Etude théorique des phases du titane. PhD thesis, Ecole Polytechnique, Palaiseau, France, 2006.

[273] A. Jay, N. Vast, J. Sjakste, and O. H. Duparc, "Carbon-rich icosahedral boron carbide designed from first principles," Appl. Phys. Lett., vol. 105, p. 031914, 2014.

[274] H. Poulet and J. Mathieu, Spectres de vibration et symétrie des cristaux. Paris 14 : Gordon and Breach, 1970.

[275] F. Murnaghan, "The compressibility of media under extreme pressures," Proc. Nat. Acad. Sci. USA, vol. 30, p. 244, 1944.

[276] H. Hyodo, H.Iseki, S. Inoue, K. Soga, and K. Kimura, "Self-compensation property and bonding conversion of V-and-Mg or V-and-Li-codoped β-rhombohedral boron," J. Phys. Soc. Jap., vol. 83, p. 034803, 2014.

[277] E. Betranhandy, N. Vast, and J. Sjakste, "Etude théorique des carbures de bore," Rapport DGA, 2011.

[278] G. Vineyard, "Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes," J. Phys. Chem. Sol., vol. 3, pp. 121–127, 1957.

[279] J. Besson, M. Kobayashi, T. Nakai, S. Endo, and P. Pruzan, "Pressure dependence of raman linewidths in ices vii and viii," Phys. Rev. B, vol. 55, pp. 11191–11201, 1997. DOI :10.1103/PhysRevB.55.11191.

[280] R. Hill, "The elastic behaviour of a crystalline aggregate," Proc. Phys. Soc. Lond., vol. 65, p. 349, 1952.

[281] W. Voigt, Lehrbuch der Kristallphysik. B.G. Teubner, 1928.

[282] A. Reuss, "Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle," Z. Angew. Math. Mech., vol. 9, pp. 49–58, 1929.

[283] T. Hahn, ed., International Tables for Crystallography, Vol.A. Dordrecht/Boston/-London : Kluwer Academic Publishers, 1996.

[284] W. Bond, "The mathematics of the physical properties of crystals.," The Bell Syst. Tech. J., vol. 1, p. 1, 1946.

[285] P. Lucasson, A. Lucasson, C. Budin, and F. Denayrou, "Défauts ponctuels trempés dans le cuivre," J. Phys, vol. 24, p. 508, 1963.

[286] F. Kroger, The Chemistry of Imperfect Crystals. Amsterdam : North-Holland, 1964.

[287] C. Domain, S. Laribi, S. Taunier, and J. Guillemoles, "*Ab initio* calculation of intrinsic point defects in $CuInSe_2$," Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 64, p. 1657, 2003.

[288] E. Christoffel, "Uber die Fortpflanzung von stössen durch elastische Feste Körper," Annali di Matematica Pura ed Applicata, vol. 8, p. 193, 1877.

[289] W. Cady, Piezoelectricity. Mc Graw-Hill Book Compagnie, 1946.

[290] W. Setyawan and S. Curtarolo, "High-throughput electronic band structure calculations : Challenges and tools," Comp. Mat. Sc., vol. 49, pp. 299–312, 2010.

[291] P. Bruesch, ed., Theory and Experiments II. Berlin : Springer, 1986.

[292] E. Spanò and M. Bernasconi, "*Ab initio* study of the vibrational properties of $Mg(AlH_4)_2$," Phys. Rev. B, vol. 71, p. 174301, 2005.

[293] S. Baroni and R. Resta, "*Ab initio* calculation of the macroscopic dielectric constant in silicon," Phys. Rev. B, vol. 33, p. 7017, 1986. DOI :10.1103/PhysRevB.33.7017.

[294] R. Xie and G. Bryant, "Raman scattering in C_{60} and $C_{48}N_{12}$ aza-fullerene : First-principles study," Phys. Rev. B, vol. 67, p. 155404, 2003.

[295] M. Lazzeri and F. Mauri, "First-principles calculation of vibrational Raman spectra in large systems : Signature of small rings in crystalline SiO_2," Phys. Rev. Lett., vol. 90, p. 036401, 2003. DOI :10.1103/PhysRevLett.90.036401.

[296] A. Seyranian, O. Kirillov, and A. Mailybaev, "Coupling of eigenvalues of complex matrices at diabolic and exceptional points," J. Phys. A : Math. Gen., vol. 38, p. 1723, 2005.

[297] J. von Neumann and E. Wigner, "Uber das Verhalten von Eigenwerten bei adiabatischen Prozessen," Phys. Zeit, vol. 30, p. 467, 1929.

[298] B. Hennion, "La diffusion inélastique des neutrons sur monocristal. le spectromètre 3-axes," CollectionSFN, vol. 10, p. 357, 2010.

[299] I. Kovalev, V. Ponomarev, S. Konovalikhin, V. Vershinnikov, and I. Borovinskaya, "SHS of single crystals in the B-C-Mg system : Crystal structure of new modification of $B_{25}C_4Mg_{1.42}$=$[B_{12}]_2[CBC][C_2]Mg_{1.42}$," Intern. J. Self-Prop. High-Temp. Synth., vol. 3, p. 163, 2013.

[300] M. Beauvy, "Stoichiometric limits of carbon-rich boron carbide phases," Journal of the Less Common Metals, vol. 90, p. 169, 1983.

[301] M. Bouchacourt and F. Thevenot, "The melting of boron carbide and the homogeneity range of the boron carbide phase," J. Less. Common. Met., vol. 67, p. 327, 1979.

[302] K. Yamada, "Boron carbide particles formed from an amorphous boron/graphite powder mixture using shock-wave technique," J. Am. Ceram. Soc., vol. 79, pp. 1113–16, 1996. DOI :10.1111/j.1151-2916.1996.tb08557.x.

[303] D. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, vol. 90. CRC Press Inc, 2009.

[304] M. Yaghoubi and O. Torabi, "Effect of the magnesium content on the mechanochemical behavior in ternary system Mg-B_2O_3-C," J. Refractory Metals and Hard Materials, vol. 43, p. 132, 2014.

[305] B. Hajek, P. Karen, and V. Brozek, "Synthesis and thermal decomposition of magnesium dicarbide," Collection Czechoslovak Chem. Commun., vol. 48, pp. 1969–1975, 1983.

[306] U. Ruschewitz, "Binary and ternary carbides of alkali and alkaline-earth metals," Coord. Chem. Rev., vol. 244, p. 115, 2003.

[307] O. Kurakevych, T. Strobel, D. Kim, and G. Cody, "Synthesis of Mg_2C : A magnesium methanide," Angew. Chem., vol. 52, p. 8930, 2013.

[308] V. Russell, R. Hirst, F. Kanda, and A. King, "An X-ray study of the magnesium borides," Acta. Cryst., vol. 6, p. 870, 1953.

[309] M. Naslain, A. Guette, and M. Barret, "Sur le Diborure et le Tétraborure de Magnésium. Considérations Cristallochimiques sur les Tétraborures," J. Sol. St. Chem, vol. 8, p. 68, 1973.

[310] A. Guette, M. Barret, R. Naslain, and P. Hagenmuller, "Crystal structure of magnesium heptaboride Mg_2B_{14}," J. Less. Comm. Met., vol. 82, p. 325, 1981.

[311] V. Adasch, K. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, and H. Hillebrecht, "Synthesis, crystal structure of MgB_{12}," J. Sol. Stat. Chem., vol. 179, p. 2916, 2006.

[312] S. Brutti, M. Colapoetro, G.Bamdicco, M. Barba, P. Manfrinetti, and A. Palenzona, "Synchrotron powder diffraction Rietveld refinement of MgB_{20} crystal structure," Intermetallics, vol. 10, p. 811, 2002.

[313] G. Giunchi, L. Malpezzi, and N. Masciocchi, "A new crystalline phase of the boron-rich metal-boride familly : the Mg_2B_25 species," Sol. Sta. Sc., vol. 8, p. 1202, 2006.

[314] M. Wörle and R. Nesper, "MgB_2C_2, a new graphite related refractory compound," J. Alloys and Comp., vol. 216, p. 75, 1994.

[315] V. Adasch, K. Hess, T. Ludwig, N. Vojteer, and H. Hillebrecht, "Synthesis, crystal structure of $Mg_2B_{24}C$, a new boron-rich boride related to 'tetragonal boron I'," J. Sol. Stat. Chem., vol. 179, p. 2150, 2006.

[316] V. Adasch, M. Schroeder, D. Kotzott, T. Ludwig, N. Vojteer, and H. Hillebrecht, "Synthesis, crystal structure and propeties of $Mg_xB_{50}C_8$ or $Mg_x(B_{12})_4(CBC)_2(C_2)_2$ (x=2.4-4)," J. Am. Cem. Soc., vol. 132, p. 13723, 2010.

[317] G. Parakhonskiy, N. Dubrovinskaia, E. Bykova, R. Wirth, and L. Dubrovinsky, "Experimental pressure-temperature phase diagram of boron : resolving the long-standing enigma," Scientic Reports, vol. 96, p. 1, 2011.

[318] T. Prikhna and all, "Effects of high pressure on the physical properties of MgB_2," J. Supercond. Nov. Magn., vol. 24, p. 137, 2011.

[319] A. Pediaditakis, M. Schroeder, V. Sagawe, T. Ludwig, and H. Hillebrecht, "Binary boron-rich borides of magnesium : Single-crystal investigations and properties of MgB_7 and the new boride Mg_5B_{44}," Inorg. Chem., vol. 49, p. 10882, 2010.

Report on the thesis of Antoine Jay
Referee: Matteo Calandra Buonaura

The thesis of Antoine Jay is a very complete and extended first principle study of the properties of hypothetical new phases of Brorn Carbide.

In the first chapter of the thesis, after a small introduction on the different technological applications of Boron Carbides, the candidate discusses its main elastic, mechanical and plastic properties. The Hugoniot limit and young modulus are presented. The structural presence of defects (vacancy in chains) is discussed in details. I found particularly interesting table 1.6 where it is clearly explained how the presence of a defect affects the hybridization and can lead to hybridizations states ranging from sp3 to sp2. From this chapter the key role of chain defects in reducing the mechanical strength of Boron carbide emerges.

The second chapter illustrates the structural properties or boron rich boron carbides. A very methodical work is carried out to determine the variation of lattice parameters and internal coordinates as a function of the position first for $B_{12}C_3$ and the $B_{13}C_2$ case and the formation energy of defects in B_4C . From the experimental data suggesting that most of the icosahedra (98%) in B_4C have one Carbon in polar sites, the X-ray diffraction spectra for the theoretical monoclinic crystal cell and for the rombohedral crystal cell are calculated and compared with experimental data. The results are discussed in terms of the Wade model in an attempt to identify fingerprints in the XRD spectrum to relate to the different bonds (icosahedral, chain, …). This attempt is lately extended via the interpretation of infrared and Raman spectra. Remarkably, as it can be seen in Fig. 2.11, two peaks in the region between 250 and 350 cm-1, disappear as the energy of the laser light is increased above 2.45 eV. This suggests that resonant Raman scattering is probably present in B_4C. This issue is discussed quickly in chapter 4, mainly under the assumption that the resonant scattering occurs via a defect. However I regret a bit that the discussion on this subject has not been pushed forward. From the calculated band structures, it seems that the gap of $(B_{11}C^p)CBC$ is indeed of this order, so that excitation of electron-hole pairs resonant with the laser light could become possible.

Chapter three is dedicated to new phases with diatomic molecules. Many of the possible case including substitution of polar or equatorial sites with C , replacement of central atom in the chains by a vacancy or by a bond between the two carbons in the chain, etc. etc. are considered. Total energies are calculated and both stability and dynamical stabilities are discussed. I find this part very interesting. I appreciate that the authors discussed the limits of their calculation (cell size and high defect concentration) very clearly. As a minor point, I find the convex hull in Fig. 3.4 not really convex at concentrations of 14%, but this is really a minor point. The outcome of this very beautiful study is that all the C-C and CVC are mechanically stable. The very surprising and non-trivial result is that these phases are also dynamically stable (i. e. no imaginary phonon frequencies are found).

This main result opens the way to the idea that lies behind the full thesis, namely the possibility of improving the mechanical strength in Boron Carbides via creation of new phases forming C-C covalent bonding in the chains. As many CVC states are present in

the samples, the candidate suggests that the application of pressure can eliminate them, by applying pressure. Indeed at approximately 30 GPa the C-C carbon distance is reduced, the vacancies are suppressed and a covalent bond is left.
This idea has been the object of a patent that is now under evaluation.
The rest of the third and mostly the fourth chapter are devoted to the identification of XRD or Raman fingerprints to detect this new phase. It is particularly promising that when the chains are formed by three, two or CVC atoms, then the Raman spectra differ substantially, opening the way to possible experimental identification.

Overall I find the thesis very well written. I appreciate the fact that many technical details are easily accessible in a large number of short appendices. The thesis has lead to one publication and one patent, that is a very honorable result for a thesis.
As a consequence I authorize Antoine Jay to discuss his thesis without any reserve.

Matteo Calandra Buonaura
CNRS, Directeur de Recherche de deuxième classe
Université P. Et M. Curie

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE
DIPARTIMENTO DI CHIMICA,
FISICA E AMBIENTE

A l'attention de M. Emmanuel Fullenwarth <emmanuel.fullenwarth@polytechnique.edu>
Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau cedex, France

Udine, 1st April 2015

Report on the thesis of Antoine Jay

This thesis work is a thorough and detailed first-principle study of the properties of both realistic and hypothetical phases of Born Carbide, having as final goal the improvement of its mechanical properties, in view of its usage as a shielding material.

The first part: *State of the art*, starts with a very readable introduction (Ch.1) on materials for shielding, on their desirable properties, on why Boron Carbide is an excellent shielding material, and on what are the factors that limit its performances. The role of vacancies in C-B-C chains connecting B_{12} or $B_{11}C$ icosahedra is convincingly demonstrated. The aims of this thesis work and the employed methods are then sketched. Apart from a minor error (Fig. 1.8 does not correspond to its description in the text) this chapter is an excellent introduction to the specific problem and to the goals of this thesis work.

Ch. 2 contains a detailed discussion of the current understanding of Boron Carbide, notably of its Carbon-rich phase B_4C that exhibits the best mechanical properties. The model with a C atom replacing a B at a polar site in B_{12} icosahedral units is shown to reproduce the XRD patterns. The results are rationalized in terms of a simple electron-counting (Wade) model. The discussion and the comparison between theory and experiments is then extended to Raman and IR spectra and to elastic constants, with the aim of finding fingerprints of the various possible structures. The validation of theoretical results is finally discussed. I do not completely agree with the choice of the author to use either LDA or GGA depending upon the specific property under investigation: I would stick to GGA, which gives in my opinion a more consistent overall picture, even if some phonon frequencies are less close to experiments than for LDA. It is anyway very appreciable that such a careful analysis of the validity of the various approximations is carried out.

The second part: *Theoretical results*, examines in Ch.3 a number of candidate structures of sufficiently low energy that are presumably less subject to mechanical failure under high pressure induced by the presence of vacancies (V). These phases are formed by C-C or C-V-C chains connecting B_{12}, $B_{11}C$, or $B_{10}C_2$ icosahedra. Rather unsurprisingly, materials with C-C chains turn out to have better mechanical properties (Young and shear modulus) than those with C-V-C chains. The dynamical stability of the lowest-energy structures is verified by computing phonon dispersions. Rather surprising, all such structures are dynamically stable. The theoretical analysis even includes an estimate of transition probabilities, using Transition State Theory, for the predicted high-pressure phase transition from C-V-C to C-C chains.

The calculation of Raman intensities works only for insulators, so an electron must be added to some of the studied materials. In Ch.3.5.3 the effects of the additional electron are discussed. While the point made is rather clear (no major effects if the additional electron spreads uniformly), the statement at the end of this chapter about the derivatives of the charge density with respect to an atomic displacement being zero doesn't sound right to me: what is zero is the variation of such derivatives after addition of an electron, if I understand correctly.

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI UDINE
DIPARTIMENTO DI CHIMICA,
FISICA E AMBIENTE

In Ch.4 the signatures of the various candidate structures are sought for in both XRD spectra and in Raman and IR spectra. The latter two, including intensities, are computed using Density-Functional Perturbation Theory. The very complete analysis of vibrational spectra shows that it is possible to distinguish between the various chains using some specific modes. Unfortunately the presence of two Raman-active modes in the region between 250 and 350 cm^{-1}, where no modes are found by theory, remains unexplained. Several hypothesis are presented and dismissed. It should be kept in mind that the computed Raman intensities are valid only in the nonresonant regime, while there are signs that some resonant phenomena may play a role.

Finally, the thesis contains an Appendix A on the methodology and on some technical aspects, mostly related to symmetry (crystal structures, classification of phonon modes, projection techniques to classify phonon modes in the studied systems, reference system transformations), to purely computational methods (supercells, formation enthalpies), and to averaging of data in low-symmetry systems. Having these parts in an appendix improves the readability of the thesis. Appendix B contains supplementary data – a good scientific habit. In Appendix C some ideas are sketched on how to actually synthetize the still hypothetical materials with C-C chains between icosahedra and improved mechanical strength.

Overall I found that this thesis contains interesting and valid results. The work is described in much detail and clearly (although sometimes a little bit too lengthy). The thesis has led to a publication in a high-profile journal and to a patent, which is a good result for a theoretical thesis. As a consequence I authorize Antoine Jay to discuss his thesis without any reserve.

Yours sincerely

Prof. Paolo Giannozzi
Dept. of Chemistry, Physics and Environment
University of Udine, Italy
paolo.giannozzi@uniud.it
http://www.fisica.uniud.it/~giannozz

ÉCOLE POLYTECHNIQUE
UNIVERSITÉ PARIS-SACLAY

RAPPORT DE SOUTENANCE
DOCTORAT DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE

Nom : JAY
Prénom : Antoine
Spécialité : Physique

Titre de la thèse : Conception in-silico d'une nouvelle phase de carbure de Bore.

Date de soutenance :

Président du jury : - T. GACOIN
Signature :

Membres du jury : -

Signature : - Michael Widom
Signature :
- Eric LAFONTAINE
- Paolo Giannozzi
- MATTEO CALANDRA
- YANN LE GODEC
- Dominique BOSSET
- Nathalie VAST

Signature :
Signature :
Signature :
Signature :
Signature :
Signature :

Rapport : Merci d'écrire le rapport au verso

DÉCISION DU JURY, MENTION ACCORDÉE :

Honorable

Très honorable

Le conseil de l'Ecole Doctorale a décidé qu'à compter du 1er avril 2007 la mention "très honorable avec félicitations" n'est plus attribuée pour les thèses de l'Ecole Polytechnique

Rapport sur la soutenance de thèse d'Antoine Jay

Antoine Jay a effectué en langue anglaise une très bonne présentation de ses travaux avec un choix pertinent de ses principaux résultats et des supports de qualité. Avec un souci de pédagogie et une très bonne aisance à l'oral, il a su expliquer les résultats acquis dans une démarche très large, dont le jury a beaucoup apprécié qu'elle associe les calculs ab-initio, base de son travail, à des grandeurs mesurables expérimentalement. Les outils mis en place ont par ailleurs conduit A. Jay à proposer, par une approche prédictive, un système cible dont il a lui-même commencé à aborder la synthèse. La bonne maîtrise de son sujet et un certain recul sur ses résultats se sont confirmés lors de la discussion avec le jury et les réponses pertinentes qu'il a su apporter aux nombreuses questions posées. En conclusion, le jury a été unanime pour décider d'attribuer à Antoine Jay le grade de Docteur de l'Ecole Polytechnique avec la mention très honorable.