



Propriétés vibrationnelles du bore alpha et du carbure de bore

Nathalie Vast

► **To cite this version:**

Nathalie Vast. Propriétés vibrationnelles du bore alpha et du carbure de bore. Matière Condensée [cond-mat]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1998. Français. <tel-00297278>

HAL Id: tel-00297278

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00297278>

Submitted on 15 Jul 2008

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.

**Université Pierre et Marie CURIE
(PARIS VI)**

THESE

Présentée par

Nathalie VAST

pour obtenir le titre de
DOCTEUR de l'Université PARIS VI,
Spécialité : Sciences des Matériaux

**PROPRIETES VIBRATIONNELLES
DU BORE α ET DU CARBURE DE BORE.**

Soutenue le 6 Novembre 1998 devant le jury composé de :

S. BARONI

J.M. BESSON

M. CARDONA

Rapporteur

K. KUNC

Rapporteur

B. SILVI

Président

G. ZERAH

Thèse préparée au CEA-Bruyères Le Châtel
au sein du Service de Physique de la Matière Condensée

Mais si tost que j'eus achevé tout ce cours d'estudes, au bout duquel on a coustume d'estre receu au rang des doctes, je changeay entièrement d'opinion, car je me trouvois embarrassé de tant de doutes et d'erreurs, qu'il me sembloit n'avoir fait d'autre profit en taschant de m'instruire, sinon que j'avois découvert de plus en plus mon ignorance.

René Descartes

Sur le chemin d'amour qui va
de Jacqueline à Samuel et à Caroline
à toutes celles et à tous ceux que j'ai rencontrés et aimés.

Remerciements

La présente étude a été demandée par la Direction des Applications Militaires du Commissariat à l’Energie Atomique et, pour la mener à bien, deux voies ont été suivies sous la direction scientifique de Jean-Michel BESSON^a : l’une en physique expérimentale, menée à Jussieu au Laboratoire de Physique des Milieux Condensés^a, la seconde en physique numérique, menée au Département de Physique Théorique et Appliquée^b dirigé par Jean LACHKAR.

- Les résultats de physique numérique ont été obtenus à l’aide des programmes de calcul de structure électronique et de dynamique de réseau par ondes planes, principalement écrits par Stefano BARONI^{cd}, Paolo GIANNOZZI^e et Stefano de GIRONCOLI^c. Les effets nécessaires à l’étude infrarouge y ont été inclus en collaboration avec Andrea dal CORSO^f.
- Les résultats numériques de diffusion Raman sur le bore α ont été discutés en collaboration avec Gilles ZERAH^b. Les résultats numériques sur le carbure de bore ont été effectués par Rémi LAZZARI^g lors de son stage militaire au Centre d’Etudes de Limeil-Valenton.
- Les expériences sur le bore α ont été effectués sur des cristaux synthétisés par Terry ASELAGÉ^h. L’étude en pression des raies de diffusion Raman du bore α a été menée à Argonne et à Paris par Alain POLIAN^a, M. GRIMSDITCHⁱ et Jean-Claude CHERVIN^a. Jean-Claude CHERVIN et Philippe PRUZAN^a ont obtenus les résultats de l’étude en pression des raies d’absorption infrarouge du bore α .
- Le calcul *ab initio* des effets du désordre isotopique a été mené en collaboration avec Stefano BARONI.

D’autre part, ce travail a bénéficié de discussions sur l’élargissement anharmonique avec Alberto DEBERNARDI, Max-Planck Institut, Stuttgart ; sur le carbure de bore et les défauts de maclage avec L. ZUPPIROLI de l’EPFL Lausanne ainsi qu’avec D. SIMEONE et DAMIEN de la Direction des Réacteurs nucléaires du C.E.A Saclay qui ont fourni le spectre de la figure (4.13b). La modélisation des effets isotopiques a bénéficiée de discussions avec Manuel CARDONA et T. RUF, Max-Planck Institut, Stuttgart, qui ont communiqué leurs résultats [202, 210] de façon anticipée.

^aPhysique des Milieux Condensés, UMR 7206,

CNRS, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu, 75252 Paris, France.

^bCEA – Centre d’Etudes de Bruyères Le Châtel, BP12, 91680 Bruyères Le Châtel.

^cSISSA – Scuola Internazionale Superiore di Studi Avanzati,

Via Beirut 2-4, 34014 Trieste, Italie.

^dCECAM – Centre Européen de Calcul Atomique et Moléculaire,

ENS-Lyon, 46 Allée d’Italie, 69007 Lyon, France.

^eSNS – Scuola Normale Superiore, Piazza Dei Cavalieri, Pisa, Italie.

^fIRRMA – Institut Romand de Recherche Numérique en Physique des Matériaux,

EPFL, Ecublens, 1015 Lausanne, Suisse.

^gCNRS - Saint Gobain Recherche, Surface du verre et interfaces, BP135, 93303 Aubervilliers.

^hSandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico 87185-142, USA.

ⁱArgonne National Laboratories, Argonne, IL 60439, USA.

Remerciements

Le présent manuscrit est donc le fruit du travail de toutes ces personnes, au premier plan desquelles Jean-Michel BESSON, que je remercie pour avoir accepté la direction de cette thèse. Sa conception du travail scientifique et son soutien permanent, particulièrement pendant le travail de rédaction, ont été autant de rayons de soleil favorables au murissement de cette étude. Je remercie Stefano BARONI pour avoir toujours mesuré les résultats de ce travail à l'aune de sa propre rigueur scientifique et numérique et pour m'avoir enseigné l'essence du travail scientifique et numérique. Enfin, je remercie Gilles ZERAH du soutien théorique apporté dans la phase initiale de ce travail. J'aime ce travail au quotidien et remercie Rémi LAZZARI de l'avoir partagé avec moi pendant une année.

C'est un grand honneur que Manuel CARDONA, Karel KUNC et Bernard SILVI aient accepté d'être membres du jury. Je remercie Manuel CARDONA pour les remarques et précisions qui ont enrichi ce manuscrit.

Je remercie François JOLLET et Anne VIVIANI pour la lecture attentive du manuscrit.

Sommaire

1	Introduction	7
2	Méthodes de calcul <i>ab initio</i> des propriétés vibrationnelles des solides.	12
2.1	Introduction.	12
2.2	Description microscopique des constantes de force.	17
2.3	Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité.	21
2.3.1	La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)	21
2.3.2	La Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.P.T.)	23
2.4	Les approximations de la méthode de calcul.	25
2.5	Possibilités et limites de la D.F.T. - D.F.P.T.	33
2.6	Conclusion.	38
3	Equation d'état du bore α et du carbure de bore B_4C.	39
3.1	Le diagramme de phase du bore élémentaire.	40
3.1.1	Le bore β rhomboédrique.	40
3.1.2	Le bore α rhomboédrique.	41
3.2	Le diagramme de phase du carbure de bore.	42
3.2.1	Composition du carbure de bore	42
3.2.2	Structure atomique du carbure de bore.	43
3.3	Compressibilité de la maille - Compressibilité de l'icosaèdre.	45
3.4	Equation d'état théorique du bore α et du carbure de bore B_4C .	47
3.4.1	Le bore α théorique.	47
3.4.2	Le carbure de bore théorique.	48
3.4.3	Compressibilité théorique du bore α et du carbure de bore B_4C .	50
3.5	Conclusion.	56
4	Diffusion Raman sur les solides riches en bore.	58
4.1	Description de l'effet Raman.	58
4.1.1	L'interaction lumière-matière.	58
4.1.2	La diffusion de la lumière.	60
4.1.3	L'approximation dipolaire.	63
4.1.4	La polarisabilité électronique.	64
4.1.5	Conclusion.	65
4.2	La diffusion Raman sous pression.	66
4.3	Synthèse des résultats théoriques.	68
4.4	Diffusion Raman sur le bore α .	71
4.4.1	Comportement sous pression des fréquences Raman.	78
4.4.2	Analyse du mode de libration de l'icosaèdre.	81
4.5	Diffusion Raman sur le carbure de bore.	83

4.5.1	Effet Raman et structure atomique du carbure de bore.	84
4.5.2	Modes acoustiques activés par le désordre.	89
4.6	Conclusion.	91
5	L'absorption infrarouge dans les solides riches en bore.	92
5.1	L'absorption infrarouge.	92
5.1.1	Moment dipolaire retardé.	93
5.1.2	Lien entre les quantités théoriques et expérimentales.	94
5.2	Absorption infrarouge du carbure de bore.	95
5.3	Absorption infrarouge du bore α	105
5.3.1	Etude expérimentale et théorique sous pression.	105
5.3.2	Analyse de la forme des raies d'absorption.	110
5.4	Conclusion.	117
6	Conclusion	118
A	Modélisation <i>ab initio</i> de l'effet du désordre isotopique sur les raies Raman : application au diamant et au germanium.	121
A.1	Introduction.	121
A.2	Résultats expérimentaux.	122
A.2.1	Le diamant.	123
A.2.2	Le germanium.	123
A.3	Résultats théoriques.	124
A.4	Traitement <i>ab initio</i> du désordre isotopique.	125
A.4.1	Section efficace de diffusion Raman et fonction de Green.	125
A.4.2	Méthode de récursion.	126
A.4.3	Application numérique.	127
A.4.4	Résultats.	127
A.5	Conclusion.	130

Chapitre 1

Introduction

“ Propriétés vibrationnelles du bore α B_{12}
et du carbure de bore $B_{12}C_3$ “

ou

“ Comment, pour les matériaux complexes, les calculs *ab initio*
permettent d’interpréter correctement les expériences...”

Le bore fait partie de la triade d’éléments lithium, béryllium et bore, dont les noyaux sont très instables lors des nucléosynthèses qui ont lieu dans les étoiles, et qui, pour cela, constitue une infime partie de la matière du système solaire en général, de la croûte terrestre en particulier [4, 5].

Présent dans de nombreux composés, le bore a été isolé par Gay-Lussac en 1808, en réduisant de l’acide borique H_3BO_3 par du potassium, tandis que le premier monocristal de la phase α a été synthétisé par Decker et Kasper en 1959, par dissociation thermique de l’iodure BI_3 [6].

Le bore pur présente de nombreuses phases allotropiques et la majorité d’entre elles est formée d’icosaèdres déformés B_{12} (figure 1.1 ; cf. également figure 2.1). La question est ouverte de savoir si les icosaèdres sont également présents dans les phases désordonnées liquide et amorphe. En revanche, l’agrégat B_{12} n’existe pas comme structure stable d’un point de vue théorique [7].

Chaque icosaèdre est creux, au sens où il ne contient pas d’atomes. Si les liaisons entre les icosaèdres sont des liaisons covalentes “classiques”, similaires à celles que l’on trouve dans le diamant, les liaisons entre les atomes d’un même icosaèdre sont spécifiques et uniques dans le tableau de Mendéléïev [8].

La densité électronique est en effet délocalisée dans chacun des 20 triangles qui forment la surface icosaédrique et les liaisons se font entre trois atomes (figure 1.2). Ainsi, on peut se représenter les liaisons intraicosaédriques comme une couronne sphérique de densité électronique (figure 1.3). La configuration électronique d’un atome est $1s^2 2s^2 2p^1$ et chaque atome possède 3 électrons de valence. Pourtant, les liaisons intraicosaédriques à 3 centres permettent à chaque atome une coordination moyenne de 6 voisins : 5 voisins du même icosaèdre et 1 ou 2 voisins d’un autre icosaèdre.

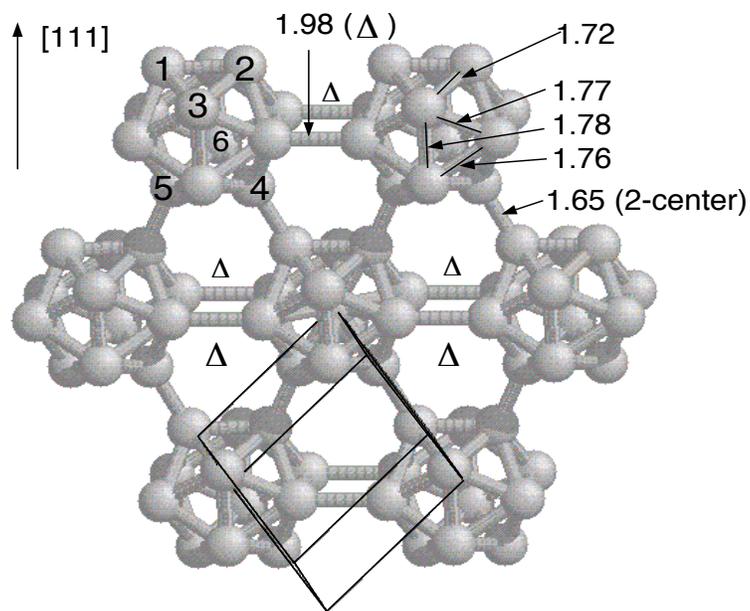


FIG. 1.1 – La structure cristallographique du bore α rhomboédrique. Les distances sont en Å.

Cette délocalisation électronique a été comparée à la délocalisation des électrons dans un métal. Associée à la déficience d'électrons des liaisons intraicosaédriques par rapport aux liaisons covalentes classiques à deux électrons, elle est supposée engendrer des forces de liaisons plus faibles : la notion de **compression moléculaire inverse** a été formulée, selon laquelle les blocs icosaédriques seraient plus mous que les liaisons qui les relient, inversement à ce qui se produit dans les composés moléculaires, dans lesquelles les forces intermoléculaires sont de type van der Waals et très peu liantes [9].

Le bore α est un matériau modèle : formé d'un seul icosaèdre par maille élémentaire, il est le plus simple des solides riches en bore. Son réseau de Bravais est rhomboédrique et son groupe d'espace est $R\bar{3}m$. Le cristal de B_{12} peut être approximé par un assemblage cubique à faces centrées d'icosaèdres. La cristallogénèse en est difficile [46] et seuls des microcristaux sont obtenus.

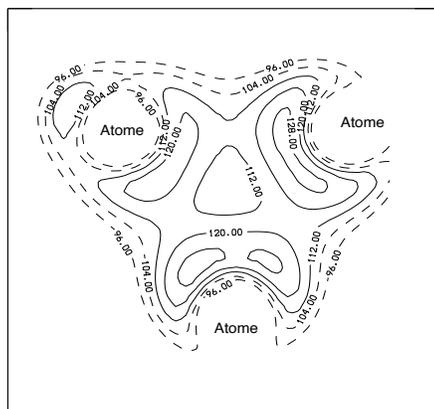


FIG. 1.2 – Bore α : isocontours de densité électronique dans une liaison intraicosaédrique à 3 centres (milliélectron par a_0^3). Dans le formalisme DFT-LDA-Pseudopotentiels-Ondes Planes, les noyaux et les électrons de coeur ne sont pas modélisés et forment des trous de densité.

La maille élémentaire du carbure de bore $B_{12}C_3$ et celle des autres composés tels que $B_{12}As_2$, $B_{12}P_2$ et $B_{12}O_2$, contiennent un icosaèdre B_{12} ou $B_{11}C$ un peu plus déformé que celui du bore α et deux ou trois atomes supplémentaires qui forment des chaînes le long de l'axe rhomboédrique (111) (cf. figure 2.2). Le carbure de bore est synthétisé facilement, soit en monocristal, soit sous forme de céramique polycristalline obtenue par pressage à chaud et sous charge de quelques MPa, de poudre de bore β et de poudre de carbone graphite. Les polycristaux obtenus par pressage à chaud ont de nombreux défauts de structure, sous forme de micromacles (cf. Chapitre 4).

Le carbure de bore est, quant à lui, un matériau industriel aux multiples usages, pour diverses raisons :

- Il n'est rayable que par le diamant et le nitrure de bore cubique cBN : il est largement utilisé comme abrasif et comme blindage.
- C'est un semiconducteur réfractaire, à haut point de fusion et il a été étudié comme composant de l'électronique en milieu hostile, à la place du silicium [10]. Son haut

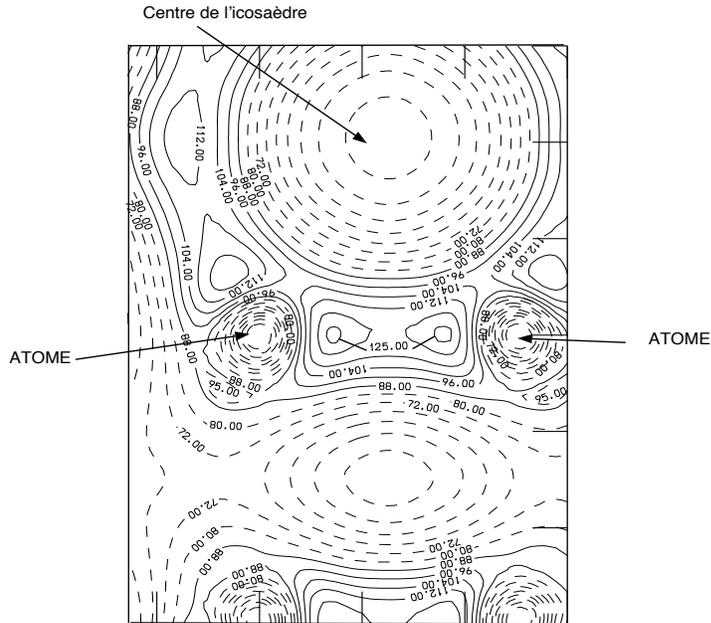


FIG. 1.3 – Bore α : coupe de l'icosaèdre dans un plan perpendiculaire à l'axe rhomboédrique qui montre la délocalisation de la densité électronique à la surface de l'icosaèdre (milliélectron par a_0^3).

pouvoir thermoélectrique a, de plus, permis d'envisager une utilisation comme capteur en milieu hostile[11].

- Le bore naturel contient 20% d'isotope ^{10}B qui est un des plus puissants absorbeurs de neutrons, et l'icosaèdre a des propriétés remarquables de stabilité sous irradiation. Des céramiques de carbure de bore enrichies en bore ^{11}B sont utilisées comme barre de contrôle des réacteurs nucléaires.
- Sa faible conductivité thermique a permis d'envisager son utilisation comme paroi interne de la chambre du laser mégajoule.
- Il a été utilisé comme paroi interne des réacteurs nucléaires à fusion de type Tokamak, car il relâche moins les impuretés, et permet ainsi de limiter la pollution du plasma [12, 13].

La complexité de la maille élémentaire et des liaisons électroniques dans les cristaux de bore et de carbure de bore, en font des matériaux difficiles à modéliser : nous verrons, au cours de cette étude, dans les chapitres 3 à 5, comment des modèles trop simples ont failli à reproduire la physique fondamentale de ces matériaux. En particulier, les notions de propriétés de compressibilité antimoléculaire et de constantes des forces intericosaédriques plus fortes que les liaisons intraicosaédriques, sont inexactes.

A cette difficulté fondamentale s'ajoute, pour le carbure de bore, la présence de désordre à plusieurs niveaux et particulièrement du désordre substitutionnel (cf. chapitre 3) qui rend difficile l'interprétation des expériences. En particulier sa structure atomique n'a pas été déterminée de façon indiscutable.

Nous avons obtenu une modélisation de la structure du carbure de bore qui s'affranchit du désordre substitutionnel et qui rend compte de toutes les observations expérimentales de structure atomique et de vibration de réseau sauf une : l'observation de la compression moléculaire inverse, dont nous discutons les résultats (chapitre 3). Sur cette base, nous pouvons proposer une structure atomique *ab initio* du car-

bure de bore.

Cette compréhension théorique des propriétés fondamentales des composés borés a été obtenue par la Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité [14] qui est une méthode bien établie pour l'étude *ab initio* de la dynamique de réseau des solides [15, 16]. Elle donne accès à l'ensemble des propriétés vibrationnelles des solides et particulièrement aux les propriétés thermodynamiques, ainsi qu'à l'étude des transitions de phases solide-solide induites par des mécanismes non diffusifs.

La D.F.T.P. s'est montrée particulièrement adéquate dans le cas des solides riches en bore, en restituant la dynamique de réseau en centre de zone de Brillouin à quelques % près. En particulier, le bon accord entre les paramètres de Grüneisen théoriques et expérimentaux, a permis de valider les pseudopotentiels utilisés.

Les résultats essentiels de ce travail sont :

- L'équation d'état à température nulle du bore et du carbure de bore et la remise en cause du concept de compression moléculaire inverse dans les solides riches en bore (chapitre 3).
- L'interprétation des spectres de diffusion Raman du bore α et du carbure de bore (chapitre 4). En particulier, le mode de libration de l'icosaèdre a été identifié; son absence d'élargissement par des effets anharmoniques, isotopiques et par les défauts de microstructure a été discuté. Dans le carbure de bore, la densité d'états des modes acoustiques, levée par le désordre, a été identifiée.
- Pour la première fois, le spectre d'absorption infrarouge complet du bore α est interprété, et la forme des raies observée de façon expérimentale. Une modélisation des effets physiques au delà de l'approximation harmonique permet d'expliquer la forme de chaque raie (chapitre 5).
- Dans le carbure de bore, la détermination de la structure atomique est démontrée par comparaison des vibrations de réseau théorique et expérimentale (chapitre 4 et 5).

Après que soit décrit le cadre théorique du calcul des constantes de force d'un cristal, ainsi que la D.F.P.T. (chapitre 2), les équations d'état (chapitre 3), le spectre de diffusion Raman (chapitre 4) et le spectre d'absorption infrarouge (chapitre 5) sont successivement étudiés, pour le bore α et le carbure de bore B_4C .

Cette étude passionnante et fructueuse n'aurait pu avoir lieu sans la collaboration directe de nombreuses personnes, sur le plan théorique et expérimental : Stefano Baroni, Jean-Michel Besson, Jean-Claude Chervin, Alain Polian, Philippe Pruzan et Gilles Zerah. En particulier, les calculs sur le carbure de bore ont été menés par Rémi Lazzari [148].

Chapitre 2

Méthodes de calcul *ab initio* des propriétés vibrationnelles des solides.

2.1 Introduction.

Dans cette partie, on se propose d'introduire les notions nécessaires au calcul des propriétés vibrationnelles d'un cristal parfait infini. Les deux hypothèses qui sous-tendent nos calculs, les approximations adiabatique et harmonique, sont formulées dans le cadre de la mécanique quantique pour les dynamiques atomique et électronique d'un système quelconque. Puis la dynamique des noyaux dans un cristal est traitée de façon classique, la matrice des constantes de force et la matrice dynamique sont définies, ainsi que leurs propriétés de symétrie. Enfin, l'approximation de l'énergie potentielle du système atomique par différents modèles phénoménologiques ajustés aux résultats expérimentaux est décrite.

Dans le cristal parfait ou dans une molécule, chacun des N noyaux atomiques, de masse M_L , a un déplacement $\vec{u}_L = \vec{R}_L - \vec{R}_L^0$ autour de sa position d'équilibre statique \vec{R}_L^0 . Le cortège des n électrons en mouvement, de masse m , forme les liaisons chimiques caractérisées par la densité électronique $\rho(R_I, r_e)$, où R_I et r_e représentent respectivement les $3N$ et $3n$ degrés de liberté des systèmes atomique et électronique : $R_I = \{\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_N\}$ et $r_e = \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n\}$. Le Hamiltonien du système s'écrit en fonction des opérateurs d'énergie cinétique des noyaux T_I , d'énergie cinétique des électrons T_e et du potentiel $U(R_I, r_e)$ constitué des interactions coulombiennes internucléaire U_I , nucléaire-électronique U_{Ie} et interélectronique U_e ($e^2 = 1, \hbar = 1, m = \frac{1}{2}$, on suppose la dégénérescence de spin) :

$$(H - E^k) \Psi^k(R_I, r_e) = 0, \quad (2.1)$$

$$H = T_I + T_e + U(R_I, r_e), \quad (2.2)$$

$$U(R_I, r_e) = U_I + U_{Ie} + U_e =$$

$$\frac{1}{2} \sum'_{LM} \frac{Z_L Z_M}{|\vec{R}_L - \vec{R}_M|} - \sum_{iL} \frac{Z_L}{|\vec{r}_i - \vec{R}_L|} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.3)$$

L'indice ' dans les somme indique l'exclusion des termes pour lesquels les deux indices L, M ou i, j sont identiques. La première des approximations consiste à dissocier le

mouvement quantique des noyaux de celui des électrons : $\Psi = \psi(R_I) \phi_e(R_I, r_e)$ [17]. Le rapport entre la masse d'un proton et celle d'un électron étant de 1836, les électrons répondent de façon instantanée aux variations du potentiel causées par le mouvement plus lent des noyaux et la fonction d'onde ϕ_e^k du $k^{ième}$ état électronique est calculée comme si ces derniers étaient figés dans leurs positions instantanées R_I :

$$(H_e - E_e^k) \phi_e^k(r_e) = 0 \quad (2.4)$$

$$H_e = T_e + U(R_I, r_e), \text{ } R_I \text{ fixes.} \quad (2.5)$$

D'autre part, la réponse des électrons au mouvement nucléaire est considérée comme adiabatique : la fonction d'onde électronique ϕ_e dépend implicitement des positions nucléaires et est déformée progressivement lors de leur variation, sans que le couplage avec ces dernières puisse provoquer de transition vers un autre état électronique. Lors du mouvement des noyaux, les électrons restent dans leur état fondamental et se meuvent sur la surface d'énergie potentielle dite de Born-Oppenheimer $E_e(R_I) = E_e^0(R_I) = \langle \phi_e^0 | H_e | \phi_e^0 \rangle$.

Pour déterminer la fonction d'onde vibrationnelle $\psi(R_I)$ telle que :

$$(H_I - E_I) \psi_I = 0, \quad (2.6)$$

$$H_I = T_I + E_e(R_I), \quad (2.7)$$

la seconde approximation consiste à faire l'hypothèse que le mouvement des noyaux reste confiné au voisinage de leur position d'équilibre R_I^0 . Alors l'énergie E_e du système électronique peut être développée au second ordre en fonction des composantes cartésiennes des déplacements atomiques $u_{L\alpha}$:

$$E_e = E_e^{(0)} + E_e^{(1)} + E_e^{(2)}, \quad (2.8)$$

$$E_e^{(0)} = E_e(R_I^0), \quad (2.9)$$

$$E_e^{(1)} = \sum_{L\alpha} \left[\frac{\partial E_e}{\partial u_{L\alpha}} \right]_{R_I=R_I^0} u_{L\alpha}, \quad (2.10)$$

$$E_e^{(2)} = \frac{1}{2} \sum_{L\alpha M\beta} u_{L\alpha} \left[\frac{\partial^2 E_e}{\partial u_{L\alpha} \partial u_{M\beta}} \right]_{R_I=R_I^0} u_{M\beta}. \quad (2.11)$$

L'équilibre microscopique du système requiert l'annulation de la force (2.10) qui s'exerce sur chaque atome :

$$F_{L\alpha} = \left[\frac{\partial E_e}{\partial u_{L\alpha}} \right]_{R_I=R_I^0} = 0. \quad (2.12)$$

En l'absence de force interatomique, la partie quadratique du développement (2.11) correspond au potentiel effectif dans lequel se meuvent les noyaux : le mouvement est un mouvement de vibration, dans lequel chaque noyau est en moyenne sur sa position d'équilibre \vec{R}_L^0 , et est gouverné par la matrice des constantes de force qui décrit la force de rappel $C_{\alpha\beta}^{LM}$ qui s'exerce sur un ion L dans la direction α lorsqu'est déplacé l'ion M dans la direction β :

$$C_{\alpha\beta}^{LM} = \left[\frac{\partial^2 E_e}{\partial u_{L\alpha} \partial u_{M\beta}} \right]_{R_I=R_I^0}. \quad (2.13)$$

A la question de savoir jusqu'à quel ordre dans le développement de E_e , le formalisme simple des approximations harmonique et adiabatique est maintenu, il a été montré que, formellement, il est possible d'écrire que les noyaux se meuvent dans un potentiel effectif et que les propriétés électroniques sont calculées à noyaux fixes, en développant E_e au quatrième ordre par rapport aux déplacements atomiques. Au-delà, un potentiel effectif ne peut plus être déterminé comme précédemment, car l'hypothèse du découplage des fonctions d'onde électronique et nucléaire doit être réexaminée [17].

Sur le plan théorique, l'approximation adiabatique se limite strictement à l'étude des isolants, pour lesquels l'existence d'un gap dans la structure électronique sépare la dynamique ionique de la dynamique électronique [18]. Dans les métaux, en revanche, la fréquence plasma peut devenir comparable à la fréquence des phonons et le couplage des degrés de liberté atomiques et électroniques peut conduire à des effets de retard et d'amortissement dans la dynamique des ions. En pratique, ces effets sont numériquement négligeables dans les métaux simples [19].

D'autre part, l'approximation harmonique précédente exclut de décrire le solide à haute température, c'est à dire près de son point de fusion. Sont également exclus les solides quantiques tels que ${}^4\text{He}$ et ${}^3\text{He}$ dont l'amplitude du mouvement de point zéro est importante.

Enfin, les propriétés vibrationnelles décrites précédemment sont indépendantes de la température. Cependant, le formalisme précédent a été généralisé à l'énergie libre du système et conduit à l'approximation quasi-harmonique [19].

A l'ordre deux du développement (2.8), le mouvement atomique est un mouvement de $3N$ oscillateurs harmoniques, indépendants i.e. sans interaction, classiques ou quantiques suivant le traitement adopté pour la dynamique des noyaux. On suppose connu le potentiel effectif $\Phi = E_e(R_I)$, et on introduit maintenant la dynamique de réseau classique pour un cristal parfait. Les propriétés de symétrie sont rappelées et la matrice dynamique est définie.

Les énergies cinétique T_I et potentielle Φ du mouvement des ions s'écrivent en fonction des déplacements atomiques u_α^L et de leur moment conjugué $p_\alpha^L = \frac{du_\alpha^L}{dt} = \dot{u}_\alpha^L$:

$$T_I = \frac{1}{2} \sum_L \sum_\alpha \frac{(p_\alpha^L)^2}{M_L}, \quad (2.14)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{LM} \sum_{\alpha,\beta} u_\alpha^L C_{\alpha\beta}^{LM} u_\beta^M, \quad (2.15)$$

$$C_{\alpha\beta}^{LM} = \left[\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\alpha^L \partial u_\beta^M} \right]_{R=R^0}. \quad (2.16)$$

Les équations du mouvement des $3N$ degrés de liberté sont alors :

$$M_L \ddot{u}_\alpha^L = - \sum_{M\beta} C_{\alpha\beta}^{LM} u_\beta^M. \quad (2.17)$$

Le cristal est défini par la répétition périodique suivant le réseau de Bravais ($\vec{a}_p, p = 1, 3$) d'une maille élémentaire, contenant un motif de s atomes invariant sous les opérations du groupe d'espace du cristal. L'énergie potentielle du cristal doit donc être invariante, d'une part sous l'action du groupe des translations de réseau,

d'autre part sous l'action d'une opération de symétrie du groupe d'espace. Cela permet de définir le sous-ensemble des constantes de force qui sont indépendantes entre elles [20].

Pour décrire les relations entre les constantes de force, on associe à chaque atome L du cristal le double indice (\vec{R}, l) , où \vec{R} est le vecteur position de la maille et l repère l'atome dans la maille élémentaire. On remarque d'abord que, par définition, la matrice des constantes de force est symétrique :

$$C_{\alpha\beta}^{LM} = C_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{R}, \vec{R}l) = C_{\beta\alpha}^{ml}(\vec{R}l, \vec{R}). \quad (2.18)$$

A cause de la périodicité de translation de réseau, la force de rappel dépend simplement de la distance relative entre les deux mailles du cristal :

$$C_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{R}, \vec{R}l) = C_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{R} - \vec{R}l). \quad (2.19)$$

D'autre part, si S est une opération du groupe d'espace qui transforme les atomes l, m en des atomes équivalents $l' = S^{-1}l, m' = S^{-1}m$, la distance relative de leurs mailles \vec{R} en $\vec{R}l' = S^{-1}\vec{R}$, et qui agit sur les coordonnées cartésiennes par la matrice $S_{\mu\nu}$, on a la relation [20] :

$$C_{\alpha\beta}^{l'm'}(\vec{R}l') = \sum_{\mu\nu} S_{\alpha\mu} C_{\mu\nu}^{lm}(\vec{R}) S_{\nu\beta}^{-1}. \quad (2.20)$$

Enfin, l'énergie potentielle Φ du cristal est également invariante sous l'action d'une rotation ou d'une translation infinitésimale de l'ensemble du cristal [17]. Dans ce dernier cas, la relation :

$$\sum_{m, \vec{R}} C_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{R}) = 0, \quad (2.21)$$

conduit à l'annulation des fréquences acoustiques en centre de zone de Brillouin.

Par ailleurs, pour décrire le caractère infini du cristal, on utilise les conditions aux limites cycliques de Born-von Karman : L_p mailles élémentaires sont répétées dans chaque direction p du cristal et la périodicité des déplacements atomiques est imposée : $\vec{u}(l, \vec{R} + L_p \vec{a}_p) = \vec{u}(l, \vec{R}), p = 1, 3$. On définit l'espace de Fourier dont la densité en vecteurs d'onde \vec{q} dans chaque direction est donnée par la relation $e^{iL_p \vec{q} \cdot \vec{a}_p} = 1, p = 1, 3$.

La transformée de Fourier de la matrice des constantes de force s'écrit alors en fonction de la matrice dynamique $D_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{q})$:

$$C_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{R}) = \sum_{\vec{q}} \sqrt{M_l M_m} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}} D_{\alpha\beta}^{lm}(\vec{q}). \quad (2.22)$$

La solution des équations du mouvement (2.17) est recherchée sous la forme d'une fonction de Bloch : $u_{\alpha}^l(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{L_1 L_2 L_3}} u_{\alpha}^l(\vec{q}) e^{i(\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega t)}$, ce qui amène à résoudre pour chaque vecteur d'onde \vec{q} , l'équation aux valeurs propres suivant, dans lequel \hat{I} est la matrice unité de dimension $3N \times 3N$:

$$\omega^2(\vec{q}) \hat{I} u(\vec{q}) = D(\vec{q}) u(\vec{q}). \quad (2.23)$$

On se tourne maintenant vers le problème de la modélisation de l'énergie potentielle Φ (équation 2.15). En premier lieu, les solides sont classés suivant le type de liaison chimique qui les constituent : solide à couche électronique fermée (solide ionique ou de Van der Waals), cristal covalent ou liaison métallique. Un modèle de forces de rappel est alors construit, dont les paramètres sont ajustés sur les données expérimentales, particulièrement sur les courbes de dispersion phononique obtenues par diffusion de neutrons. Le modèle doit conserver les relations de symétrie entre les constantes de force (2.18) à (2.21).

Parmi les modèles employés, **le potentiel central de Lennard-Jones**, à deux corps, a été largement utilisé pour modéliser la dynamique des solides de type van der Waals.

Pour les solides covalents dont les liaisons sont fortement directionnelles, **le modèle de Keating** modélise la liaison entre les atomes L et M par deux constantes de force k et A : la première est associée au mouvement central d'élongation, la seconde modélise le terme non central de flexion angulaire par rapport à la direction d'équilibre $R_{LM}^0 = \vec{R}_L^0 - \vec{R}_M^0$:

$$\Phi_{LM} \propto k_{LM}(R_{LM} - R_{LM}^0)^2 + A_{LM}(R_{LM} - R_{LM}^0) \cdot R_{LM}^0. \quad (2.24)$$

Les interactions sont à deux corps, comme dans le potentiel de Lennard-Jones. Elles peuvent être étendues aux seconds voisins.

Pour les cristaux ioniques, **le modèle d'ion rigide** fait intervenir, en plus des interactions à courte portée du modèle précédent, l'interaction coulombienne à longue portée des ions considérés comme des charges ponctuelles [21].

Nous nous attachons maintenant à décrire deux modèles utilisés pour étudier les composés borés : **le modèle à couche** (shell model) [22] et **le modèle de champ de force de valence** (valence force field model) [23].

Ce dernier généralise à trois corps la modélisation angulaire introduite dans le modèle de Keating. Il calcule l'énergie de déformation causée par les variations de tous les paramètres internes, longueurs et angles, des liaisons covalentes. Le potentiel se décompose en des termes Φ_{JL} et Φ_{JLM} d'interaction à deux et trois corps :

$$\Phi_{JL} = \frac{1}{2}k_{JL}(R_{JL} - R_{JL}^0)^2, \quad (2.25)$$

$$\Phi_{JLM} = \frac{1}{2}A_{JLM}(\theta_{JLM} - \theta_{JLM}^0)^2. \quad (2.26)$$

A la loi de Hooke entre deux atomes J, L séparés par une distance relative d'équilibre R_{JL}^0 , s'ajoutent les termes d'interaction angulaire causée par la déformation de l'angle θ_{JLM} des liaisons entre les atomes JL et LM par rapport à la valeur d'équilibre θ_{JLM}^0 .

Les expressions (2.25) et (2.26) ont été utilisées pour le bore et l'équation (2.26) ne prend en compte qu'une partie des termes à trois corps. Une description complète de ces derniers pour les semiconducteurs de structure cubique est donnée dans [21]. Pour le bore, les paramètres k_{JL} et A_{JLM} sont déduits de l'ajustement des résultats du modèle avec les fréquences expérimentales mesurées en diffusion Raman et en absorption infrarouge.

Le modèle à couche est, quant à lui, utilisé pour décrire les matériaux polaires, qu'ils soient ioniques ou covalents [24]. A l'interaction directe ion-ion des modèles précédents s'ajoute la notion d'interaction indirecte ion-électron-ion, ou polarisation électronique.

Le modèle à couche permet d'introduire la notion de dipôle en décrivant les degrés de liberté d'un coeur ionique non polarisable de charge électrique Z , auxquels s'ajoutent les degrés de liberté supplémentaires qui reproduisent les électrons de valence sous la forme d'une couronne sphérique de masse donnée et de charge opposée. Les interactions entre voisins sont décomposées en termes d'interaction coeur-coeur, coeur-couche et couche-couche.

A l'échelle de chaque atome, le déplacement relatif de la couche par rapport à l'ion produit un dipôle et permet le calcul du tenseur des charges effectives et, par là, celui du décalage en fréquence entre les modes optiques longitudinaux et transverses en centre de zone de Brillouin.

Les limites des modèles de force sont atteintes précisément lorsque, comme dans le modèle à couche, on souhaite tenir compte des effets de polarisation électronique dans la description des vibrations atomiques. Il est alors nécessaire de passer à une description **microscopique** des constantes de force (2.13) dans le cadre de la mécanique quantique, rendue possible par le développement des méthodes *ab initio*. C'est l'objet de la partie suivante, où sont rappelées deux approches concurrentes pour le calcul de la dynamique de réseau, le traitement en perturbation et l'approche directe.

2.2 Description microscopique des constantes de force.

On introduit d'abord les techniques de perturbation et on rappelle que la dérivée **seconde** de l'énergie propre E_e par rapport aux déplacements atomiques peut s'exprimer en fonction de la dérivée **première** de la densité ρ . Dans un second temps, la méthode de la réponse linéaire est décrite, qui s'appuie sur le traitement en perturbation et exprime la réponse électronique en terme de matrice diélectrique : elle a permis le premier calcul *ab initio* de dynamique de réseau [25]. Enfin, l'approche directe ou méthode du phonon gelé (frozen phonon), est évoquée. Elle consiste en un calcul de l'énergie totale E_e du cristal avec et sans phonon. La variation d'énergie inclut les effets anharmoniques et prend en compte les effets de polarisation électronique à tous les ordres de perturbation.

Dans la prochaine partie, nous décrirons en détail la méthode *ab initio* utilisée pour le calcul de structure électronique. Pour le moment, on considère connues la fonction propre $|\phi_e\rangle = |\phi_e^{k=0}\rangle$, la densité $\rho = |\phi_e\rangle\langle\phi_e|$ et l'énergie propre $E_e^{k=0} = \langle\phi_e|H_e|\phi_e\rangle = \langle\phi_e|T_e + U_{Ie} + U_e|\phi_e\rangle + U_I$ de l'état fondamental du Hamiltonien à n corps H_e (équation 2.4, avec $k = 0$).

Dans l'approximation adiabatique, le phonon est une perturbation statique pour les électrons. Quand les noyaux sont déplacés de leurs positions d'équilibre, la variation de l'énergie totale a plusieurs sources [26] :

- la variation de l'énergie d'interaction internucléaire U_I . Dans l'expression de E_e , U_I est un terme constant n'incluant pas les coordonnées électroniques. Sa dérivée seconde par rapport aux déplacements atomiques représente la contribution ionique C^{ion} aux constantes de force.

- La contribution électronique C^{elec} aux constantes de force provient, d'une part de la variation de l'énergie d'interaction noyau-électron directement provoquée par le déplacement des noyaux dans U_{Ie} , éq. (2.3), d'autre part de la polarisation électronique, *id est* la variation de la densité électronique en réponse à ce déplacement, puisque la fonction d'onde ϕ_e dépend, de façon implicite, des coordonnées atomiques.

Pour calculer cette seconde contribution, on réécrit l'interaction électron-noyau sous la forme :

$$\langle \phi_e | U_{Ie} | \phi_e \rangle = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}), \quad (2.27)$$

$$v_{ext}(\vec{r}) = \sum_L \frac{Z_L}{|\vec{r} - \vec{R}_L|}, \quad (2.28)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i). \quad (2.29)$$

Le potentiel ressenti en \vec{r} est local et dépend de façon continue de paramètres $\lambda = \{\lambda_1, \dots, \lambda_N\}$. Quand la perturbation est un phonon, les paramètres sont les coordonnées des déplacements nucléaires $\lambda_L = u_{I\alpha}$ et la variation de potentiel est donnée par :

$$\delta v_{ext}(\vec{r}) = \sum_L \frac{Z_L}{|\vec{r} - \vec{R}_L^0 - \vec{u}_L|} - \sum_L \frac{Z_L}{|\vec{r} - \vec{R}_L^0|}. \quad (2.30)$$

Le théorème d'Hellmann-Feynman établit que la force associée à la variation du paramètre λ_L est donnée par la valeur moyenne dans l'état fondamental de la dérivée du potentiel par rapport à ce paramètre :

$$F_{\lambda_L} = -\frac{\partial E_e^\lambda}{\partial \lambda_L} = -\int \rho^\lambda(\vec{r}) \frac{\partial v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L} d\vec{r} - \frac{\partial U_I}{\partial \lambda_L}. \quad (2.31)$$

E_e^λ et ρ^λ sont les énergie et densité électronique de l'état fondamental pour une valeur donnée des paramètres λ [27].

Le développement en perturbation à l'ordre linéaire de $\rho(\vec{r})$ et de $v_{ext}(\vec{r})$ dans l'intégrale de l'équation (2.31) conduit à l'égalité [15, 16] :

$$\begin{aligned} \int \rho^\lambda(\vec{r}) \frac{\partial v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L} d\vec{r} = & \quad (2.32) \\ \int [\rho^0(\vec{r}) \frac{\partial v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L} + \sum_M \lambda_M \frac{\partial \rho^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_M} \frac{\partial v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L} + \rho^0(\vec{r}) \sum_M \lambda_M \frac{\partial^2 v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L \partial \lambda_M}] d\vec{r} + \mathcal{O}(\lambda^2), \end{aligned}$$

où toutes les dérivées sont maintenant calculées à perturbation nulle : $\lambda = 0$.

Dans le membre de droite de l'équation précédente apparaît la dérivée seconde de l'énergie, approximée au premier ordre par rapport à la perturbation λ . Elle s'exprime en fonction de la densité non perturbée et de sa dérivée première, ainsi que des dérivées première et seconde du potentiel :

$$C_{LM}^{elec} = \int \left[\frac{\partial \rho^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_M} \frac{\partial v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L} + \rho^0(\vec{r}) \frac{\partial^2 v_{ext}^\lambda(\vec{r})}{\partial \lambda_L \partial \lambda_M} \right] d\vec{r} + \mathcal{O}(\lambda). \quad (2.33)$$

Le potentiel externe et ses dérivées étant généralement connus, le traitement en perturbation permet donc l'expression de la contribution électronique aux constantes de force en fonction de la densité non perturbée et de sa dérivée première. Cela constitue le fondement de la D.F.P.T. qui sera détaillée dans la prochaine partie.

Pour mémoire, les constantes de force totales s'écrivent :

$$C_{LM} = \frac{\partial^2 E_e^\lambda}{\partial \lambda_L \partial \lambda_M} = C_{LM}^{elec} + C_{LM}^{ion} \quad (2.34)$$

$$C_{LM}^{ion} = \frac{\partial^2 U_I}{\partial \lambda_L \partial \lambda_M} \quad (2.35)$$

On décrit maintenant la méthode de la réponse linéaire qui évalue la réponse électronique en introduisant la notion de matrice diélectrique microscopique. On se place dans les approximations adiabatique et harmonique. Dans le cristal, lorsque la perturbation locale du potentiel $\delta v_{ext}(\vec{r})$ est introduite, la variation du potentiel δv sentie en un point \vec{r}' est écrantée par la polarisation du système électronique. Cette polarisation n'est pas homogène et fluctue à l'échelle interatomique, ce qui cause un écrantage non-local [26].

La réponse linéaire repose sur l'hypothèse suivante : si la perturbation δv_{ext} est petite, δv est linéaire en δv_{ext} et la fonction de réponse non-locale est l'inverse de la matrice diélectrique $\epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}')$:

$$\delta v(\vec{r}) = \int \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') \delta v_{ext}(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.36)$$

La variation de la densité de charge est, quant à elle, linéaire par rapport au potentiel induit δv , et la fonction de réponse χ est la matrice de polarisabilité électronique :

$$\delta \rho(\vec{r}) = \int \chi(\vec{r}, \vec{r}') \delta v(\vec{r}') d\vec{r}'. \quad (2.37)$$

La fonction de réponse ϵ^{-1} est reliée à la matrice de polarisabilité χ , par l'intermédiaire du potentiel induit δv qui dépend du modèle physique considéré.

En utilisant les propriétés d'équilibre microscopique (2.12), les propriétés de symétrie (2.18) à (2.21), la matrice des constantes de force de l'équation (2.34) s'écrit sous la forme simple [19] :

$$C_{\alpha\beta}^{LM} = \bar{C}_{\alpha\beta}^{LM} - \delta_{LM} \sum_K \bar{C}_{\alpha\beta}^{LK}, \quad (2.38)$$

$$\bar{C}_{\alpha\beta}^{LM} = \left[\frac{\partial}{\partial u_{L\alpha} \partial u_{M\beta}} \int \epsilon^{-1}(\vec{R}_L, \vec{r}) \frac{Z_L Z_M}{|\vec{r} - \vec{R}_M|} d\vec{r} \right]_{R_I=R_I^0}, \quad (2.39)$$

dans laquelle l'interaction internucléaire apparaît écrantée par l'inverse de la fonction diélectrique totale des électrons, incluant les électrons de coeur et ceux de valence.

La transformation de Fourier de (2.39) nécessite le calcul de $\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') [19]$:

$$\epsilon^{-1}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') = \frac{1}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \int d\vec{r} d\vec{r}' \epsilon^{-1}(\vec{r}, \vec{r}') e^{i[-(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r} + (\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}']}, \quad (2.40)$$

où Ω est le volume d'une maille élémentaire et \vec{G} et \vec{G}' sont des vecteurs du réseau réciproque. Les équations (2.22) et (2.39) définissent le système (2.23) qui est ensuite

résolu.

Se pose enfin le problème du calcul des fonctions de réponse ϵ^{-1} et χ . Il requiert la connaissance de tous les vecteurs et valeurs propres du Hamiltonien électronique (2.5). En pratique, la polarisabilité électronique est donc calculée dans l'approximation monoélectronique [28]. Elle est donnée par la règle de somme de Fermi [29, 30, 31] :

$$\chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') = - \quad (2.41)$$

$$\frac{2}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \sum_{v, c, \vec{k}} \frac{\langle \vec{k} + \vec{q}, c | e^{i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | \vec{k}, v \rangle \langle \vec{k}, v | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}') \cdot \vec{r}} | \vec{k} + \vec{q}, c \rangle}{E_c(\vec{k} + \vec{q}) - E_v(\vec{k})},$$

où $|\vec{k}, v\rangle$ (resp. $|\vec{k} + \vec{q}, c\rangle$) et $E_v(\vec{q})$ (resp. $E_c(\vec{k} + \vec{q})$) sont les états et énergies propres monoélectroniques de valence (resp. de conduction). La somme sur les états de valence représente la contribution de tous les électrons à la réponse, et la somme sur les états de conduction indique que, sous l'action de la perturbation de vecteur d'onde \vec{q} , la polarisabilité du système provient de l'excitation potentielle de tous les électrons de quasi-moment \vec{k} vers chacun des états de conduction de quasi-moment $\vec{k} + \vec{q}$. Dans le cas d'un métal, le numérateur de l'expression précédente doit être pondéré par la différence $\frac{1}{2}(f_c(\vec{k} + \vec{q}) - f_v(\vec{k}))$ entre les occupations statistiques des niveaux entre lesquels se fait la transition.

L'expression de ϵ^{-1} dépend de l'approximation utilisée. Dans la Random Phase Approximation [32], les effets d'échange et de corrélation électronique sont négligés et la dépendance est donnée directement par [26, 31] :

$$\epsilon_{RPA}(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}') = \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} - \frac{\chi(\vec{q} + \vec{G}, \vec{q} + \vec{G}')}{|\vec{q} + \vec{G}|^2}. \quad (2.42)$$

L'inversion de ϵ permet le calcul des constantes de force (2.38).

L'alternative à la réponse linéaire est la méthode du phonon gelé qui repose seulement sur l'hypothèse adiabatique [33]. Dans cette approche, on considère un cristal avec des déplacements atomiques connus $u_I = \{\vec{u}_1, \dots, \vec{u}_N\}$. L'énergie totale E_e du système électronique est calculée avec et sans les déplacements u_I : $E_e(R_I^0 + u_I)$ et $E_e(R_I^0)$. En comparant ces dernières, la réponse électronique complète est connue et les effets anharmoniques sont contenus dans la réponse. Lorsque les déplacements du phonon sont connus, en jouant sur la parité des termes harmoniques par rapport aux termes du troisième ordre, on extrait la partie harmonique en calculant les énergies du même phonon gelé au moyen de différentes amplitudes (u, -u et 2u) [21]. La fréquence de vibration du phonon considéré est alors obtenue par différence finie de l'énergie totale, ou de la force [34], par rapport à l'amplitude de déplacement imposé.

Contrairement à la méthode précédente, dans laquelle la connaissance de ϵ^{-1} permet la connaissance de la réponse à n'importe quelle perturbation, la méthode du phonon gelé s'applique aux perturbations de longueur d'onde commensurable à la longueur de la maille élémentaire et nécessite le calcul de l'énergie totale d'une supermaille : pour cela, elle est limitée aux perturbations dont la longueur d'onde n'excède pas quelques paramètres de réseau. Enfin, la recherche de différence d'énergie petite devant l'énergie totale requiert une convergence importante des calculs. Pour cela, elle n'est pas envisageable pour un cristal complexe comme le bore.

2.3 Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité.

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité est une approximation très puissante au problème à n corps posé en (2.4), pour les systèmes dans lesquels le grand nombre de degrés de liberté rend infaisable un calcul quantique "exact". Les bases théoriques en sont rappelées dans cette partie. Couplée à l'approximation de densité locale, elle permet de prédire les propriétés de l'état fondamental : paramètre de maille, module de volume, avec une erreur de quelques % par rapport à l'expérience. Les techniques de perturbation, esquissées dans la partie précédente, ont été introduites dans la D.F.T. avec succès, et permettent le calcul des dérivées de l'énergie, en particulier des constantes de force, avec la même précision. Le cadre théorique de la D.F.P.T. est rappelé dans un second temps.

2.3.1 La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.T.)

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité simplifie le problème de la recherche de l'état fondamental $\phi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ du système constitué par les n électrons en interaction, défini par l'équation de Schrödinger à $3n$ variables donnée en (2.4) [35, 36]. A la place, elle considère un seul électron se mouvant dans un potentiel effectif, ou champ moyen v_{eff} , rendant compte des interactions à n corps par le biais de la densité électronique à une particule $\rho(\vec{r})$ définie en chaque point \vec{r} de l'espace considéré :

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\rho(\vec{r})) - \varepsilon^k\right]\phi_e^k(\rho(\vec{r})) = 0.$$

Elle se base sur deux théorèmes formulés respectivement par Hohenberg et Kohn [37] et Kohn et Sham [38].

Considérons le système des n électrons en interaction dans l'état fondamental associé au potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$ qui représente l'effet au point \vec{r} de l'interaction coulombienne électron-noyau (équation (2.28)). Le premier théorème répond par l'affirmative à la question suivante : "la connaissance en tout point \vec{r} de l'espace de la densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ de l'état fondamental définit-elle de façon univoque le potentiel v_{ext} qui la cause?". Comme la connaissance de v_{ext} permet celle du Hamiltonien complet, la conséquence du théorème est que la densité $\rho_0(\vec{r})$ détermine toutes les propriétés de l'état fondamental. En particulier, la fonction d'onde $\phi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ et l'énergie totale E_e sont chacune une fonctionnelle unique de $\rho_0(r)$: $\phi_e(\rho_0(\vec{r}))$ et $E_e(\rho_0(\vec{r}))$.

Le second théorème précise la forme fonctionnelle de l'énergie totale $E_e(\rho)$ et établit un principe variationnel . On définit d'abord la fonctionnelle $F(\rho)$ universelle, c'est à dire ne dépendant ni du système étudié, ni du potentiel externe, définie pour toute densité d'état fondamental $\rho(\vec{r})$, telle que :

$$F(\rho(\vec{r})) = \langle \phi_\rho | T_e + U_e | \phi_\rho \rangle, \quad (2.43)$$

où T_e et U_e sont les opérateurs d'énergie cinétique et d'interaction coulombienne électronique précédemment définies et ϕ_ρ est la fonction d'onde de l'état fondamental associé à ρ . L'énergie d'interaction coulombienne entre les noyaux U_I étant indépendante des coordonnées électroniques, la forme fonctionnelle de $E_e(\rho(\vec{r}))$ est alors :

$$E_e^{KS}[V_{ext}, \rho] = \int d\vec{r} v_{ext}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) + F(\rho) + U_I, \quad (2.44)$$

et le principe variationnel de Rayleigh-Ritz s'applique pour la fonctionnelle E_e par rapport à la variable ρ : E_e a un minimum unique quand la densité est en tout point celle de l'état fondamental $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$. Cela permet d'écrire l'équation d'Euler-Lagrange associée à ce principe variationnel, sous la contrainte de conservation du nombre n de particules :

$$v_{ext}(\vec{r}) + \left[\frac{\partial F(\rho)}{\partial \rho} \right]_{\rho=\rho_0} = \mu, \quad (2.45)$$

où μ est le coefficient de Lagrange de la contrainte donné par $\int \rho(\vec{r}) dr = n$. La signification physique de μ est celle de potentiel chimique du système électronique, ou niveau de Fermi.

Sur le plan théorique, les deux théorèmes souffrent de limitations : d'une part, toute densité $\rho(\vec{r})$ n'est pas représentable par un potentiel $v_{ext}(\vec{r})$ [39], d'autre part ils n'ont été démontrés *stricto sensu* que pour un potentiel externe v_{ext} local. Sur le plan pratique cependant, la D.F.T. est utilisée dans un cadre plus général sans difficulté. En particulier, le potentiel externe utilisé dans la méthode des ondes planes est un pseudopotentiel non-local.

La D.F.T. et en particulier l'équation (2.45), serait inutilisable sans la forme calculable de la fonctionnelle $F(\rho)$ (2.43) qui repose sur l'Approximation de Densité Locale (L.D.A.). On procède en deux étapes, en suivant d'abord le formalisme de Hartree : l'énergie cinétique est approximée par celle du gaz d'électrons sans interaction T_e^0 , l'énergie coulombienne U_{Ie} par l'interaction classique d'un gaz d'électrons de densité ρ , et tous les effets à n corps d'échange et de corrélation entre les électrons sont contenus dans la fonctionnelle restante E_{xc} :

$$E_{xc}(\rho) = F(\rho) - T_e^0 - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.46)$$

La seconde étape consiste à faire l'Approximation de Densité Locale : les effets à n corps sont approximés par une simple fonction ε_{xc} locale dans l'espace, c'est à dire qui, au point \vec{r} , dépend de la seule densité ρ en ce même point :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

En chaque point \vec{r} , de densité $\rho(\vec{r}) = \rho$, ε_{xc} est celle du gaz d'électrons en interaction, uniforme et de même densité ρ . Elle a été déterminée par une simulation Monte-Carlo quantique qui a fourni l'énergie de l'état fondamental du gaz d'électrons pour différentes densités [40], et plusieurs paramètres sont donnés dans la littérature.

Dans le formalisme précédemment évoqué, une description exacte de l'énergie cinétique des électrons sans interaction T_e^0 ne peut se formuler en fonction de la seule densité ρ . Les fonctions d'onde monoélectroniques sont généralement nécessaires et le principe variationnel précédent, appliqué cette fois aux variables ϕ^k , permet d'écrire, à l'aide des fonctions d'onde, l'équation de Kohn et Sham (2.48) équivalente à (2.45), résolue de façon autocohérente, qui constitue la base de tout calcul en D.F.T. par les méthodes traditionnelles :

$$[H^{KS} - \varepsilon^k]\phi^k(\vec{r}) = \left[-\frac{\nabla^2}{2} + v_{eff}(\rho(\vec{r})) - \varepsilon^k \right] \phi^k(\vec{r}) = 0, \quad (2.48)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1,n} \phi^{k*}(\vec{r})\phi^k(\vec{r}), \quad (2.49)$$

$$v_{eff}(\rho(\vec{r})) = v_{ext}(\vec{r}) + v_h(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.50)$$

$$v_h(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.51)$$

$$v_{xc}(\vec{r}) = \left[\frac{\partial E_{xc}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho} \right]_{\rho=\rho(\vec{r})}. \quad (2.52)$$

L'équation d'Euler-Lagrange (2.48) s'apparente à une équation de Schrödinger monoélectronique. Les ε^k sont cependant des coefficients de Lagrange associés à la contrainte d'orthonormalisation de chaque ϕ^k , $\int \phi^{k*}(\vec{r})\phi^k(\vec{r})d\vec{r} = 1$, et n'ont pas d'autre signification physique.

Formellement, **lorsque l'interaction électron-électron est nulle** dans le problème initial à n corps, l'équation (2.1) se sépare en un ensemble d'équations monoélectroniques qui représentent les équations de Kohn et Sham. L'état propre de (2.1) est alors un déterminant de Slater contenant les $\frac{n}{2}$ plus basses solutions de l'équation de Kohn et Sham. Chacun des n électrons occupe alors chaque état de Kohn et Sham avec la probabilité $\frac{2}{n}$. Malgré leur apparence, les équations de la D.F.T. ne modélisent donc pas un électron dans le champ des $(n-1)$ particules restantes [41]. Pour cela, l'étude des états excités relève d'un autre formalisme.

En résumé, les grandeurs physiques sur lesquelles se base la D.F.T. sont la densité et l'énergie totale de l'état fondamental : la première est obtenue par les équations (2.44) à (2.46) et permet ensuite le calcul de la seconde donnée par les relations (2.44), (2.46) et (2.47).

2.3.2 La Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité (D.F.P.T.)

Dans le cadre de la D.F.T., toutes les propriétés de l'état fondamental s'expriment en fonction de la densité électronique et en particulier, les fonctions de réponse du système face à une perturbation dans l'approximation adiabatique, telles que la matrice diélectrique ϵ qui permet l'évaluation des constantes de force microscopiques. Il a été montré que cette dernière s'écrit de façon exacte [42] :

$$\epsilon_{LDA} = 1 - v_h \chi_{LDA} (1 - f_{xc} \chi_{LDA})^{-1}, \quad (2.53)$$

$$f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}') = \left[\frac{\delta v_{xc}(\vec{r})}{\delta \rho(\vec{r}')} \right]_{\rho=\rho^0} = \left[\frac{\delta^2 E_{xc}}{\delta \rho(\vec{r}) \delta \rho(\vec{r}')} \right]_{\rho=\rho^0}, \quad (2.54)$$

où la dérivée fonctionnelle du potentiel d'échange et corrélation f_{xc} est évaluée pour la densité de l'état fondamental non perturbé. La matrice de polarisabilité χ_{LDA} est donnée par l'équation (2.41), dans laquelle les états et énergies propres monoélectroniques sont maintenant les solutions de l'équation de Kohn et Sham (2.48).

Ce formalisme a de sévères limitations [43] :

- La matrice de polarisabilité χ requiert le calcul du spectre complet du Hamiltonien de Kohn et Sham H^{KS} , y compris les états de conduction non occupés, ce qui constitue en soi un calcul très lourd. Les effets excitoniques devraient également être pris en compte.
- Il est ensuite nécessaire de procéder à l'inversion de la matrice ϵ .

- Enfin, on ne sait pas calculer la règle d’or de Fermi (2.41) pour un potentiel non-local, alors que l’utilisation de pseudopotentiels non-locaux devient la norme dans les calculs actuels [31].

L’introduction des techniques de perturbation en D.F.T. [14] a permis de pallier ces inconvénients d’une façon décisive. En particulier, le calcul de la réponse linéaire à une perturbation est devenu un calcul comparable à la résolution des équations de Kohn et Sham pour connaître l’état fondamental et nous en détaillons maintenant le contenu [44].

Nous appliquons les résultats de la partie précédente au Hamiltonien H^{KS} , et exprimons les constantes de force, dérivées secondes de l’énergie de Kohn et Sham E_e^{KS} , en fonction de la dérivée première de la densité $\rho(\vec{r})$ (équation 2.33). La Théorie de la Perturbation de la Fonctionnelle de la Densité a pour objet le calcul de la variation au premier ordre de la densité de charge $\delta\rho$, donnée par l’équation (2.37).

La transformée de $\delta\rho$ dans l’espace de Fourier s’écrit [16] :

$$\delta\rho(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \sum_{v,c,\vec{k}} \frac{\langle \phi_{\vec{k},v} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | \phi_{\vec{k} + \vec{q},c} \rangle \langle \phi_{\vec{k} + \vec{q},c} | \delta v^{\vec{q}} | \phi_{\vec{k},v} \rangle}{\varepsilon_c(\vec{k} + \vec{q}) - \varepsilon_v(\vec{k})}, \quad (2.55)$$

où $\delta v^{\vec{q}}$ est la variation de potentiel induite dans le cristal par la vibration du réseau, de la forme : $u_{L\alpha}(\vec{R}) = u_{L\alpha}(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}}$. Au premier ordre, $\delta v^{\vec{q}}$ couple l’état de vecteur d’onde \vec{k} à celui de vecteur d’onde $\vec{k} + \vec{q}$. ϕ et ε sont les états propres et énergies propres de Kohn et Sham du système non perturbé.

La variation de potentiel $\delta v^{\vec{q}}$ provient de la variation du potentiel externe (2.28), ainsi que de la variation de la densité de charge. Elle est obtenue en linéarisant chaque contribution au potentiel autocohérent de l’équation (2.46) :

$$\delta v^{\vec{q}}(\vec{r}) = \delta v_{ext}(\vec{r}) + \delta v_h(\vec{r}) + \delta v_{xc}(\vec{r}), \quad (2.56)$$

$$\delta v_h(\vec{r}) = \int \frac{\delta\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.57)$$

$$\delta v_{xc}(\vec{r}) = \delta\rho(\vec{r}) f_{xc}(\vec{r}, \vec{r}'), \quad (2.58)$$

où f_{xc} est donné par l’équation (2.50).

La connaissance de $\delta\rho$ permettant celle de $\delta v^{\vec{q}}$, les équations (2.55) à (2.58) forment un système autocohérent, dont la résolution nécessite toujours l’évaluation du spectre complet de H^{KS} .

Pour s’en affranchir, on note d’abord que la somme sur les états de conduction dans (2.55) s’exprime en fonction de la fonction de Green G du système non perturbé, projetée sur les états de conduction à l’aide du projecteur P_c :

$$\delta\rho(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \sum_{v,\vec{k}} \langle \phi_{\vec{k},v} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} | P_c G(\varepsilon_v, \vec{q}) P_c | \delta v^{\vec{q}} | \phi_{\vec{k},v} \rangle, \quad (2.59)$$

$$G(\varepsilon, \vec{k}) = [\varepsilon - H^{KS}]^{-1} = \sum_{\nu \in \{v,c\}} \frac{|\phi_{\nu,\vec{k}}\rangle \langle \phi_{\nu,\vec{k}}|}{\varepsilon - \varepsilon_\nu(\vec{k})}, \quad (2.60)$$

$$P_c = \sum_c |\phi_{c,\vec{k}}\rangle \langle \phi_{c,\vec{k}}| = 1 - \sum_v |\phi_{v,\vec{k}}\rangle \langle \phi_{v,\vec{k}}| \quad (2.61)$$

Finalement, on écrit la variation de charge sous la forme (2.62), dans laquelle seuls les états de valence apparaissent :

$$\delta\rho(\vec{q} + \vec{G}) = \frac{4}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \sum_{v, \vec{k}} \langle \phi_{\vec{k}, v} | e^{-i(\vec{q} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} P_c | \delta\phi_{\vec{k}, v} \rangle. \quad (2.62)$$

La variation au premier ordre de la fonction d'onde $|\delta\phi_{\vec{k}, v}\rangle$ est solution du système linéaire non homogène :

$$[\varepsilon_{\vec{k}, v} - H^{KS}] |\delta\phi_{\vec{k}, v}\rangle = P_c \delta v \vec{q} |\phi_{\vec{k}, v}\rangle. \quad (2.63)$$

H^{KS} , $\phi_{\vec{k}, v}$ et $\varepsilon_{\vec{k}, v}$ sont respectivement le hamiltonien, les vecteur et valeur propres du cristal non perturbé. La variation au premier ordre de la densité de charge s'écrit également :

$$\delta\rho = \sum_{v, \vec{k}} |\delta\phi_{\vec{k}, v}\rangle \langle \phi_{\vec{k}, v} | + c.c. \quad (2.64)$$

Les équations (2.56), (2.63) et (2.64) forment le système autocohérent de la D.F.P.T. à résoudre. Les constantes de force (2.34) sont ensuite évaluées [16, 45].

2.4 Les approximations de la méthode de calcul.

Dans cette quatrième partie, nous décrivons les approximations de la méthode de calcul par ordre d'importance décroissante. L'approximation majeure consiste à négliger le désordre substitutionnel présent dans le carbure de bore. Pour cela, toute étude s'appuyant sur des comparaisons d'énergie totale est sujette à caution. Nous montrerons dans le chapitre 5 que les spectres vibrationnels théoriques obtenus valident *a posteriori* cette approximation et permettent de s'affranchir des comparaisons d'énergie totale. Puis, sont évoquées les approximations plus traditionnelles : pseudopotentiel, approximation de densité locale, taille de la base d'ondes planes et échantillonnage de la zone de Brillouin.

La description du désordre substitutionnel nécessite maintenant une brève introduction à la structure du cristal. Les composés borés qui nous intéressent dans la présente étude ont un réseau de Bravais rhomboédrique et se sont vu attribuer le groupe d'espace $R\bar{3}m$ [46]. Les 12 atomes de la maille sont situés à la surface d'un icosaèdre vide. Dans le champ cristallin, l'icosaèdre se déforme et perd ses axes de symétrie d'ordre 5 : les atomes se répartissent sur 2 sites cristallographiques distincts, contenant chacun 6 atomes équivalents (Figure 2.1).

Dans chaque site, les atomes sont reliés 2 à 2 par la symétrie centrale, dont le point invariant est le centre de l'icosaèdre. Le cristal est orienté par l'axe rhomboédrique [111] et on peut ainsi définir les pôles de l'icosaèdre. Le premier site cristallographique est dit polaire parce que 3 atomes forment un triangle près de chaque pôle de l'icosaèdre. Dans le second site, les 6 atomes sont quasiment équatoriaux (coordonnée le long de l'axe [111] : $z = \pm 0.0245 \text{ \AA}$ au lieu de $z=0$ dans l'icosaèdre parfait [6]) et forment un hexagone légèrement déformé.

Dans le carbure de bore, 3 atomes de carbone supplémentaires se placent dans l'espace intericosaédrique (figure 2.2). Si les 3 atomes forment une chaîne C-C-C le long de l'axe rhomboédrique [111], le groupe ponctuel théorique de la maille élémentaire reste identique à celle du bore α : D_{3d} .

Il semble exclu que l'icosaèdre puisse accommoder 2 atomes de carbone mais, s'il devient énergétiquement favorable qu'un atome de carbone se substitue dans l'icosaèdre $B_{11}C$, tandis qu'un atome de bore participe à la chaîne intericosaédrique C-B-C, le groupe d'espace théorique devient moins symétrique. En particulier, il est facile de se convaincre que la symétrie centrale n'existe plus. Le réseau de Bravais devient alors monoclinique et le groupe ponctuel est C_s : sur les 12 opérations de symétrie, seules subsistent l'identité et la symétrie miroir dont le plan contient l'axe (111) et passe par l'atome de carbone substitué sur l'icosaèdre.

L'observation expérimentale porte, quant à elle, sur un cristal où le carbone est substitué aléatoirement sur l'une des 6 positions du site, ce qui cause l'observation en moyenne de la symétrie rhomboédrique. Formellement, le désordre substitutionnel pourrait être traité dans le cadre d'une supermaille : c'est impraticable dans le cas présent. L'absence de prise en compte du désordre substitutionnel dans le carbure de bore est une approximation majeure qui, cependant, restitue correctement les spectres de vibration expérimentaux, et permet de trancher définitivement sur le site de substitution du carbone : le carbone se place sur le site polaire (cf. Chapitre 5). La déformation monoclinique du réseau de Bravais est petite, comme le montrent les résultats théoriques du prochain chapitre.

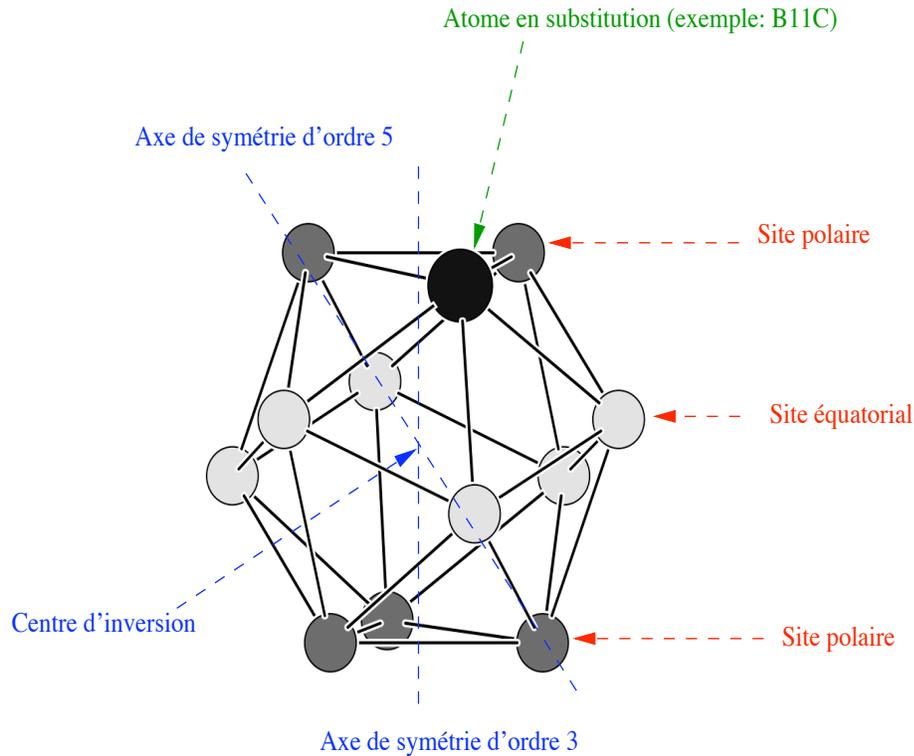


FIG. 2.1 – Les sites cristallographiques du bore α . L'axe rhomboédrique [111] est l'axe d'ordre 3 indiqué sur la figure.

La seconde approximation consiste à modéliser l'interaction électron-noyau de l'équation (2.28) par un pseudopotentiel. En partant du constat que, seuls les électrons de valence participent aux liaisons chimiques, les électrons de coeur sont gelés dans leur configuration atomique (Frozen Core approximation). On modélise alors l'interaction d'un électron de valence avec l'ion formé par l'ensemble noyau et électrons de coeur. Toute relaxation des orbitales de coeur est par la suite interdite, contrairement à ce qui se passe dans un calcul *all electron*.

La construction d'un pseudopotentiel à conservation de norme consiste en 3 étapes [47, 48] :

- Une configuration de référence est d'abord choisie pour l'atome, ainsi que l'extension spatiale de la région de coeur, donnée par un rayon de coupure. Les valeurs et états propres de la configuration atomique sont déterminés par un calcul D.F.T./L.D.A. all-electrons. Chaque état propre est caractérisé par un nombre quantique, pour simplifier, par un moment cinétique.
- Dans un second temps, on construit un à un, un pseudopotentiel pour chaque moment cinétique. On suppose une forme paramétrique du pseudopotentiel qui enlève la singularité en $\vec{r} = \vec{0}$, et qui est ajustée pour reproduire la valeur propre atomique. On obtient une première fonction d'onde. La forme de cette dernière est modifiée de façon que sa norme soit égale à celle de la fonction d'onde *all electron* dans la région de valence, ce qui préserve la densité de charge de la région de valence.
- Enfin, connaissant la fonction d'onde et la valeur propre, l'équation de Schrödinger est inversée, ce qui donne le pseudopotentiel final. Ce pseudopotentiel est ensuite désécranté par les potentiels de Hartree et d'échange-corrélation de l'atome (équations 2.51 et 2.52), et peut ensuite être introduit dans le solide.

Le pseudopotentiel final de l'atome L s'écrit alors sous la forme $v_{ps}^L(\vec{r} - \vec{R}_L) = v^{l=l_{oc}}(\vec{r} - \vec{R}_L) + \sum_{l \neq l_{oc}} v^l(\vec{r} - \vec{R}_L) P_l$, où $P_l = \sum_m |Y_{lm}\rangle \langle Y_{lm}|$ est le projecteur sur le moment cinétique l . Le pseudopotentiel ainsi construit est non-local dans sa partie angulaire. Le pseudopotentiel (2.28) devient : $v_{ext} = \sum_L v_{ps}^L(\vec{r} - \vec{R}_L)$.

Le rayon de coupure détermine les propriétés de transférabilité du pseudopotentiel, ainsi que sa profondeur : plus il est petit, plus le pseudopotentiel est profond, mieux il est adapté à de grandes modifications d'environnement. Il résulte ainsi d'un compromis entre l'adéquation au problème physique dans le solide et la taille de la base d'ondes planes que l'on souhaite utiliser, car un grand nombre de coefficients de Fourier est nécessaire pour reproduire la localisation du potentiel en cas de petit rayon de coupure.

Les configurations atomiques du bore et du carbone sont respectivement : $1s^2 2s^2 2p^1$ et $1s^2 2s^2 2p^2$. Construire le pseudopotentiel revient à inclure les états $1s$ dans le coeur et à considérer les états $2s$ et $2p$ comme des états de valence. Les états d n'ont pas été pris en compte. L'absence d'état de coeur de moment cinétique p pour les atomes de la première ligne non triviale du tableau périodique a constitué un obstacle dans la construction de pseudopotentiel *ab initio*, en particulier pour l'oxygène : l'interaction coulombienne entre le noyau et l'électron n'est pas écrantée par un état de coeur de même moment angulaire et le pseudopotentiel de Bachelet-Haman-Schlüter est trop profond.

Deux choix sont alors possibles : le premier consiste à abandonner le formalisme simple de la construction précédente et à utiliser un pseudopotentiel *ultra doux* de Vanderbilt [49], plus complexe à implanter numériquement. Cette méthode est nécessaire dans les supermailles qui modélisent les surfaces métalliques avec des

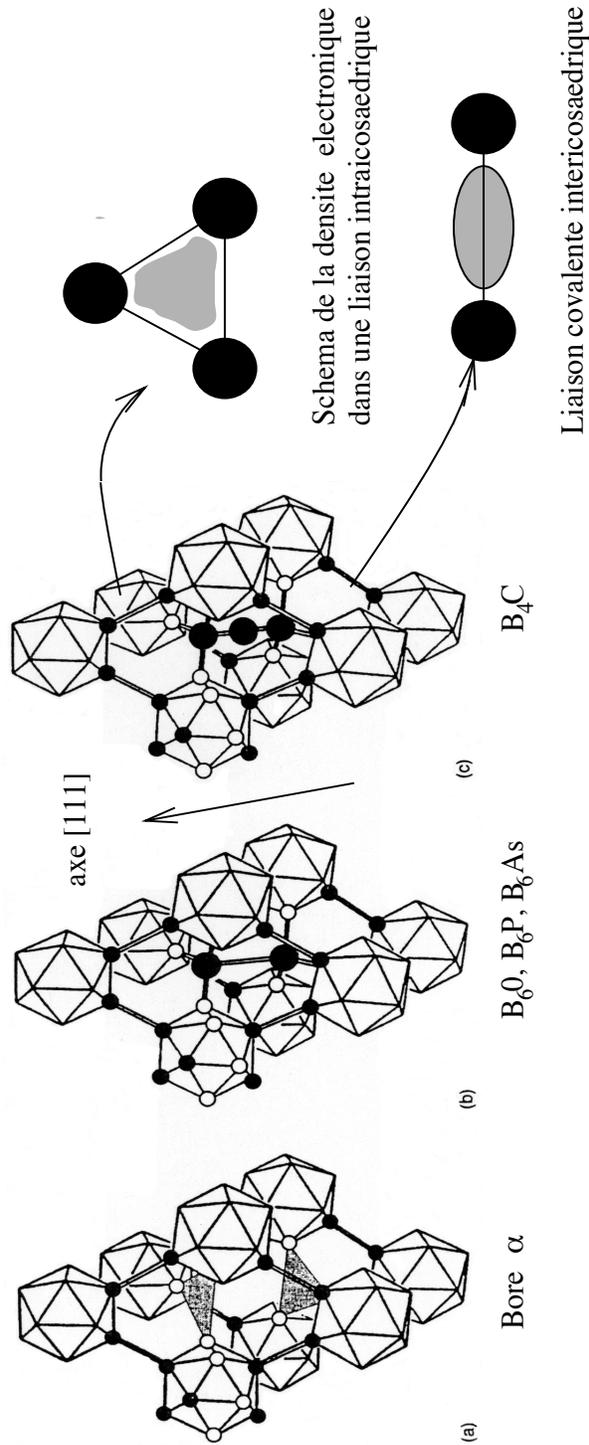


FIG. 2.2 – Structure comparée du bore α , du carbure de bore et des composés B_6O , B_6As et B_6P .

TAB. 2.1 – Paramètres des pseudopotentiels du bore et du carbone [50]. Les rayons de coupure sont donnés en Å.

	Configuration	r_c^{2s}	r_c^{2p}	l_{loc}	Référence
bore	$2s^2 2p^1$	0.98	0.98	s	[54]
carbone	$2s^2 2p^2$	0.79	0.81	s	[50]

électrons d [51].

L’alternative est d’utiliser un pseudopotentiel traditionnel, en augmentant le rayon de coupure de la région de coeur, et en imposant que la courbure du potentiel soit nulle à l’origine, ce qui constitue un critère empirique de profondeur raisonnable du pseudopotentiel : c’est le formalisme de Troullier-Martins adopté dans la présente étude [50].

L’approximation qui consiste à étendre spatialement la région de coeur doit être sévèrement comparée à la longueur typique sur laquelle s’opère le transfert de charge dans le solide. Ainsi, dans un oxyde tel que MgO, l’emploi d’un pseudopotentiel de Troullier-Martins pour l’oxygène est incompatible avec un pseudopotentiel du même type pour le magnésium, parce que les régions de coeur conjointes ne permettent pas de décrire correctement le transfert de charge d’un ion à l’autre dans le solide [52]. Il est nécessaire d’utiliser un pseudopotentiel standard pour l’atome de magnésium.

Les paramètres utilisés pour le bore et le carbone sont résumés dans le tableau (2.1). Dans le bore, l’énergie totale de la maille est convergée de façon identique pour le pseudopotentiel de Troullier-Martins utilisé avec une énergie de cutoff de 35 Ryd, ou pour le pseudopotentiel classique de Bachelet-Hamann-Schlüter employé avec 50 Ryd, ce qui permet de gagner un facteur 1.7 sur le nombre d’ondes planes utilisées [53]. Le pseudopotentiel du carbone a été testé sur le diamant. Les deux pseudopotentiels de Troullier-Martins ont permis une modélisation appropriée des liaisons intracosaédriques, dont la longueur est de 1.7 Å. Les rayons de coupure sont compatibles avec la plus petite longueur intracosaédrique C-B-C de 1.4 Å dans le carbure de bore.

La troisième approximation sur laquelle repose cette étude est l’approximation de densité locale déjà évoquée dans la partie précédente. La L.D.A. modélise les effets non-locaux, à n corps, par une forme locale du potentiel d’échange et de corrélation électronique. Par construction, elle est exacte pour un système homogène, et suffisamment précise pour un système dans lequel la densité varie lentement en fonction de \vec{r} . Dans une molécule ou un solide, cette dernière hypothèse n’est pas valable : pourtant, la L.D.A. donne des résultats de structure atomique précis au pourcentage près comparés à l’expérience.

Afin que la D.F.T. puisse un jour concurrencer en précision les calculs de chimie quantique, une grande activité est poursuivie pour introduire des corrections de gradient de densité (Generalized Gradient Approximation) : $\varepsilon_{xc}(\vec{r})$ est remplacé par $\varepsilon_{xc}(\rho, \nabla\vec{r}\rho)$ dans l’équation 2.47, ce qui permet d’améliorer les énergies de cohésion de certaines molécules. Cependant, la D.F.T.-G.G.A. doit encore être testée au cas par cas et la compréhension théorique est en cours de développement.

Lorsque les électrons du solide ne sont pas “fortement corrélé”, la L.D.A. constitue

TAB. 2.2 – Constantes diélectriques **haute-fréquence** théoriques déterminées par D.F.T.P. dans ce travail. L’anisotropie des constantes diélectriques expérimentales n’a pas été déterminée. Pour indication, dans le bore β , les constantes diélectriques expérimentales sont $\epsilon_{\infty}^{\parallel[111]} = 8.4$ et $\epsilon_{\infty}^{\perp[111]} = 9.12$ [57]. Dans le carbure de bore, la contribution des vibrations de réseau à la constante diélectrique a été évaluée à 2 [59]. Elle est de l’ordre de 2 dans le bore β [57].

	$\epsilon_{\infty}^{\parallel[111]}$	$\epsilon_{\infty}^{\perp[111]}$	Exp : ϵ_{∞}	Th : ϵ_{∞}
B_{12}	7.4	10.3	6.5 ^a	7.31 ^c
B_4C	7.3	6.6	6.7 \pm 0.3 ^b	6.35 ^d

^aSpectroscopie de perte d’énergie d’électron EELS [58].

^bMesure sur toute la gamme de fréquence, par impédance complexe, mesures microondes et optiques [59].

^cDFT-LDA-OLCAO, Random Phase Approximation [217].

^dDFT-LDA-OLCAO, Kubo-Greenwood [60].

une approximation suffisante et en particulier reproduit l’état métallique ou isolant du solide. Cependant, la D.F.T.-L.D.A. ne permet pas de s’intéresser avec précision aux propriétés électroniques suivantes : tenseur diélectrique électronique ϵ_{∞} , largeur de bande interdite E_g , ce pour des raisons différentes dans les deux cas :

1. Le tenseur diélectrique ϵ_{∞} mesure la variation de polarisation macroscopique induite dans le solide en présence d’un champ électrique macroscopique, de fréquence supérieure à celle des vibrations de réseau et **inférieure à celle des transitions électroniques interbande**. Elle est donnée par l’inverse de la limite à grande longueur d’onde de la fonction de réponse (2.40) $\epsilon^{-1}(\vec{G}+\vec{q}, \vec{G}'+\vec{q})$ pour $\vec{G} = \vec{G}' = \vec{0}$ (fonction de réponse macroscopique) [19, 31] :

$$\epsilon_{\infty} = \frac{1}{\lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \epsilon^{-1}(\vec{q}, \vec{q})}. \quad (2.65)$$

En l’absence de **courant électrique** dans le matériau, l’état fondamental du système avec et sans champ électrique peut être déterminé dans le cadre de la D.F.T. et de l’approximation adiabatique. ϵ_{∞} peut donc être calculée dans le cadre de la D.F.P.T. (cf. section suivante).

Or, la L.D.A. est basée sur une modélisation des propriétés d’un gaz d’électrons en interaction : elle est appropriée dans les métaux simples mais elle majore systématiquement l’écrantage électronique dans les semi-conducteurs, ce qui conduit à une surestimation de la constante diélectrique de plus de 10% dans le silicium [31] et de 8 % dans le quartz α [55]. Cet effet peut parfois être compensé par d’autres approximations, causées par exemple par le choix de la configuration atomique du pseudopotentiel - voir la référence [56] pour une discussion détaillée -.

Dans le tableau (2.2) sont données les valeurs des constantes diélectriques du bore et du carbure de bore évaluées dans le cadre de la D.F.P.T. aux paramètres de maille d’équilibre théorique. Dans le bore α , la constante diélectrique théorique est très anisotrope et l’écart à l’expérience est de 14 et 48 % selon la direction, parallèle ou perpendiculaire à l’axe rhomboédrique. Cependant les mesures expérimentales sont une moyenne sur les directions de polarisation et

il n'est pas fait état d'une telle anisotropie de la constante diélectrique. Il serait intéressant de la vérifier expérimentalement afin de faire une comparaison directe. La densité des bore α et β sont respectivement 2.46 et 2.36 gcm^{-3} . La moyenne théorique de 9.3 pour le bore α est comparable à la valeur expérimentale de 8.9 dans le bore β .

Dans le carbure de bore, le tenseur diélectrique théorique est isotrope à 10% près et l'écart de la valeur moyennée dans les trois directions, par rapport à l'expérience, est de seulement 2 %. Cet accord est explicable : les mesures sont faites sur des échantillons qui n'ont pas complètement la stoechiométrie B_4C [59] et tendent elles aussi à surestimer la constante diélectrique qui est plus forte lorsque baisse la composition en carbone (plus d'électrons susceptibles d'écranter) [59].

Dans le bore [217], la fonction de réponse $\sigma(\omega)$ à un champ alternatif a été calculée en Random Phase Approximation. Dans le carbure de bore [60], elle a été calculée à l'aide de la formule de Kubo-Greenwood [32]. La partie réelle de la fonction diélectrique a ensuite été obtenue par la relation de Kramers-Kronig. Cependant, la méthode de combinaisons linéaires orthogonalisées d'orbitales atomiques ne permet pas d'effectuer un calcul totalement relaxé : l'angle rhomboédrique et les positions atomiques sont expérimentales. Les niveaux monoélectroniques sont très sensibles à ces paramètres : en D.F.T., seule l'énergie totale (et ses dérivées secondes [61]) est variationnelle, les niveaux électroniques ne le sont pas. Dans ce travail, l'anisotropie de la constante diélectrique n'a pas été étudiée.

2. Le second problème est celui de la reproduction correcte de la bande interdite des semi-conducteurs. Il ne concerne pas directement la L.D.A. mais la D.F.T. dans le formalisme de Kohn-Sham. En l'absence d'effets excitoniques, la bande interdite est la différence entre l'énergie à fournir pour retirer un électron de la bande de valence et l'énergie pour mettre un électron dans la bande de conduction :

$$E_g = (E_{n+1,e}^{KS} - E_{n,e}^{KS}) - (E_{n,e}^{KS} - E_{n-1,e}^{KS}) \quad (2.66)$$

En D.F.T., l'orbitale occupée la plus haute en énergie est bien l'énergie d'ionisation du système, et il faudrait calculer l'état fondamental de deux systèmes ayant respectivement $N+1$ et N électrons :

$$E_g = \varepsilon_{N+1}^{KS,N+1} - \varepsilon_N^{KS,N} \quad (2.67)$$

Or on calcule généralement la différence entre l'énergie de l'orbitale occupée la plus haute en énergie, et celle de l'orbitale vide la plus basse en énergie (état excité) pour un système à N électrons :

$$E_g \varepsilon_{N+1}^{KS,N} - \varepsilon_N^{KS,N} \quad (2.68)$$

Le gap ainsi calculé est de 50 à 100 % trop petit, puisque la fonction d'onde de la D.F.T. ne décrit pas un électron dans le champ moyen des $(n-1)$ autres particules et qu'elle est une théorie de l'état fondamental.

Le problème initial à n corps peut être simplifié dans l'approximation GW [62], où la réponse des $(n-1)$ particules à la transition électronique est effectivement prise en considération et calculée éventuellement à l'aide des états monoélectroniques de Kohn et Sham préalablement déterminés [63].

TAB. 2.3 – Bande interdite électronique du bore α (eV).

	Expérimentale	Théorique	
		indirecte Z - Γ	directe Γ
B_{12}	2 ^a	1.427 ^e	1.780 ^e
	2.4 ^b	1.7 ^e	2.17 ^f
	1.63 et 2.06 ^c		

^aMesure de conductivité [64].

^bSpectroscopie de perte d'énergie EELS [58].

^cMesure d'absorption optique [65]

^dLe front d'absorption peut également être modélisé par une transition à 1.49 eV d'un niveau profond vers la bande de valence.

^eDFT-LDA-Pseudopotentiel (équilibre théorique) [66].

^fDFT-LDA-OLCAO [67].

Pour cette raison, le problème de l'évaluation théorique de la bande interdite n'est pas abordé dans la présente étude. Le tableau (2.3) résume les données de la littérature, expérimentales et théoriques, sur la bande interdite du bore α . Le tableau (2.4) résume les données théoriques sur le carbure de bore : il n'y a pas eu de détermination expérimentale. Dans tous nos calculs, le bore et le carbure de bore sont restitués semi-conducteurs par la D.F.T.-L.D.A.

Les bandes interdites théoriques des composés borés dont la structure est dérivée de celle du bore α sont toutes indirectes. Entre le bore α et les composés borés, l'introduction d'atomes le long de l'axe [111] modifie les points de haute symétrie entre lesquels se font la transition.

Dans le carbure de bore, la différence entre les résultats théoriques s'explique comme suit : d'une part, la remarque du paragraphe précédent sur l'extrême dépendance des niveaux monoélectroniques par rapport à la relaxation de tous les degrés de liberté de la structure s'applique ; d'autre part, les bandes de Kohn et Sham sont extrêmement plates le long de certaines directions de haute symétrie dans la zone de Brillouin [68], ce qui rend difficile la détermination des points de transition.

TAB. 2.4 – Bande interdite électronique théorique du carbure de bore (eV).

	indirecte		directe		
	B_4C	2.781 (B-A)	2.803 (B-Z) ^a	3.05 (A)	3.17 (B)
		3.04 (Z-A) ^b	3.55 (Z)	3.56 (A)	3.70 (X, D) ^b

^aDFT-LDA-Pseudopotentiel (équilibre théorique) [68].

^bDFT-LDA-OLCAO [60].

La dernière des approximations de cette partie concerne l'échantillonnage en points \vec{k} de la zone de Brillouin, ainsi que la taille de la base d'ondes planes sur laquelle sont développées les orbitales de Kohn et Sham :

$$\phi_{\vec{k}}^j(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}^j(\vec{r}) \quad (2.69)$$

$$= \sum_{\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} C_{\vec{k}+\vec{G}}^j, \quad (2.70)$$

TAB. 2.5 – Paramètres du calcul : nombre de points $N_{\vec{k}}$ dans la zone irréductible de Brillouin et nombre moyen d’ondes planes par atome N_{PW} .

	Symétrie	E_{cut} (Ryd)	N_{PW}	$N_{\vec{k}}$ (structure)	$N_{\vec{k}}$ (phonons)
B_{12}	D_{3d}	55	340	10	10
B_4C	C_s	60	370	20	3

où \vec{G} est un vecteur du réseau réciproque.

Les coefficients de Fourier $C_{\vec{k}+\vec{G}}^j$ de la relation (2.66) sont solution des équations de Kohn et Sham dans l’espace dual [69] :

$$\sum_{\vec{G}'} [\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + v_h(\vec{G} - \vec{G}') + v_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') + v_{ext}(\vec{k} + \vec{G}, \vec{k} + \vec{G}')] C_{\vec{k}+\vec{G}}^j = \varepsilon_{\vec{k}}^j C_{\vec{k}+\vec{G}}^j \quad (2.71)$$

où apparaissent les facteurs de forme des potentiels de Hartree, d’échange-corrélation et du pseudopotentiel non-local. Ce dernier est factorisé sous la forme de Kleinman-Bylander [70, 71].

La précision du calcul dépend du nombre $N_{\vec{k}}$ de points \vec{k} dans la portion de la zone de Brillouin irréductible par symétrie, qui correspond au nombre de mailles élémentaires répétées périodiquement dans l’espace réel. Pour améliorer la précision, des points spéciaux ont été choisis [72]. D’autre part, le nombre d’ondes planes $N_{PW}(\vec{k})$ utilisées dans le développement (2.62) est limité par une énergie de coupure E_{cut} qui borne l’énergie cinétique de l’onde plane : $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \leq E_{cut}$.

Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le tableau (2.3). Dans le bore α , elles correspondent à une précision supérieure au meV sur l’énergie totale, ainsi que sur chaque niveau monoélectronique de Kohn et Sham. Dans le carbure de bore, l’étude des propriétés de compressibilité a été faite avec le même degré de précision. Le spectre vibrationnel a été déterminé avec un nombre de points \vec{k} moindre : ce degré de précision a été suffisant pour comparer aux données expérimentales, fortement élargies par les défauts de structure et le désordre substitutionnel.

2.5 Possibilités et limites de la D.F.T. - D.F.P.T.

La dernière partie de ce chapitre recense les grandeurs physiques accessibles dans le cadre de la théorie. Elles sont données par ordre de difficulté croissante de calcul.

Parmi les propriétés standard des solides figurent l’énergie totale et la densité de l’état fondamental [69]. Ces dernières sont calculées à l’équilibre théorique, *id est* pour une relaxation complète de tous les degrés de liberté, ceux des atomes (forces atomiques nulles [69]) et ceux de la maille (tenseur des contraintes nul [34]). Les études sous pression sont menées à tenseur des contraintes hydrostatique scalaire. La pression est connue *a posteriori*, le calcul étant mené à volume fixé.

Lorsque les propriétés de l’état fondamental sont correctes à quelques % près, on peut envisager l’étude des fonctions de réponse linéaire en D.F.T.P. [16, 15] :

1. la matrice dynamique $D(\vec{q})$, en centre de zone ou à longueur d'onde finie :

$$D_{\alpha\beta}^{LM}(\vec{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_L M_M}} C_{\alpha\beta}^{LM}(\vec{q}), \quad (2.72)$$

$$C_{\alpha\beta}^{LM}(\vec{q}) = \int d\vec{r} \left[\frac{\partial \rho(\vec{r})}{\partial u_{L\alpha}^{\vec{q}}} \right]^* \frac{\partial v_{ext}(\vec{r})}{\partial u_{M\beta}^{\vec{q}}} + \delta_{IJ} \int d\vec{r} \rho_0(\vec{r}) \frac{\partial^2 v_{ext}(\vec{r})}{\partial u_{L\alpha}^{\vec{q}=0} \partial u_{M\beta}^{\vec{q}=0}} + \frac{\partial^2 U_I}{\partial u_{L\alpha}^{\vec{q}} \partial u_{M\beta}^{\vec{q}}}. \quad (2.73)$$

La diagonalisation du système $(M\omega^2 - D)|\xi\rangle = 0$ donne les $3N$ fréquences de vibration $\omega_\nu(\vec{q})$, ainsi que les déplacements atomiques associés $\xi_\nu^{L\alpha}(\vec{q})$, où L indice les atomes de la maille élémentaire et α les directions cartésiennes. Les déplacements atomiques ξ sont normés dans la maille élémentaire :

$$\sum_{L\alpha} |\sqrt{M_L} \xi_\nu^{L\alpha}(\vec{q})|^2 = 1.$$

Dans un métal ou un semi-conducteur non polaire, les constantes de force interatomique $C_{\alpha\beta}^{LM}(\vec{R} - \vec{R}')$ s'annulent rapidement lorsque la distance relative $\vec{R} - \vec{R}'$ entre les mailles considérées augmente. Dans les matériaux polaires cependant, les atomes ont des états de charge différents et forment des sous-réseaux chargés positivement et négativement. Lorsque les déplacements relatifs de ces sous-réseau par un phonon est de longueur d'onde finie, la polarisation du matériau est bien décrite par la relation (2.70). Cependant, à cause des forces coulombiennes à très longue portée, certaines vibrations de très grande longueur d'onde - les vibrations longitudinales de centre de zone - peuvent polariser le solide sur une très grande région : dans la limite de longueur d'onde infinie, un champ électrique macroscopique apparaît dans le solide, auquel se couplent certains phonons de centre de zone - les phonons transverses.

2 Pour prendre en compte cet effet de polarisation macroscopique longitudinale \vec{P} , aux contributions de l'équation (2.69), calculées à champ électrique nul, s'ajoute la contribution non-analytique, en présence d'un champ homogène \vec{E}^0 [73] :

$$C_{\alpha\beta}^{LM} = \frac{4\pi e^2}{\Omega} \frac{\sum_\nu Z_{\nu\alpha}^{*L} q_\nu \sum_\nu Z_{\nu\beta}^{*M} q_\nu}{\sum_{\nu\mu} q_\nu \epsilon_{\nu\mu}^\infty q_\mu}. \quad (2.74)$$

Le tenseur diélectrique macroscopique $\epsilon_{\nu\mu}^\infty$ représente l'écrantage macroscopique du champ : $\vec{E}^0 = \epsilon_\infty \vec{E}$ et $\vec{E} = \vec{E}^0 - 4\pi \vec{P}$. Le tenseur de charge effective de Born $Z_{\nu\alpha}^{*L}$ pour l'atome L mesure la polarisation macroscopique induite linéairement par le déplacement relatif des sous-réseaux dans un champ électrique nul. Il contient les effets d'écrantage microscopique (éq. (2.36)) [19].

L'une et l'autre quantités sont reliées à la variation de polarisation macroscopique du système, la première en présence d'un champ électrique, la seconde en présence d'un phonon de centre de zone. Les deux perturbations sont traitées de la même façon :

$$\epsilon_\infty^{\alpha\beta} = 1 + 4\pi \frac{\partial P_\alpha}{\partial E_\beta}, \quad \delta v_{ext} = -e \vec{E} \cdot \vec{r}, \quad (2.75)$$

$$Z_{\nu\alpha}^{*L} = Z^L + \frac{\Omega}{e} \frac{\partial P_\alpha}{\partial u_{L\beta}^{\vec{q}=0}}, \quad \delta v_{ext} = \sum_L v_{ps}^L (\vec{r} - \vec{R}_L^0 - \vec{u}_L) - v_{ps}^L (\vec{r} - \vec{R}_L^0), \quad (2.76)$$

où, \vec{P} est la polarisation longitudinale, $u_{L\beta}^{\vec{q}=0}$ le déplacement induit par une vibration transverse et Z_L la charge de valence de l'atome. La relation entre la variation de

polarisation et la variation de densité de charge étant [74, 16] :

$$\delta\vec{P} = e \int \vec{r} \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.77)$$

l'équation (2.55) devient, pour la polarisation :

$$\delta P_\alpha = \frac{4e}{L_1 L_2 L_3 \Omega} \sum_{v,c,\vec{k}} \frac{\langle \phi_{\vec{k},v} | r_\alpha | \phi_{\vec{k},c} \rangle \langle \phi_{\vec{k},c} | \delta v | \phi_{\vec{k},v} \rangle}{\varepsilon_c(\vec{k}) - \varepsilon_v(\vec{k})}. \quad (2.78)$$

$|\delta\phi_{\vec{k},v}\rangle = \delta v |\phi_{\vec{k},v}\rangle$ est solution de l'équation (2.63). La variation du potentiel auto-cohérent δv est donnée par l'équation (2.56), dans laquelle, selon la grandeur calculée, la variation du potentiel externe δv_{ext} est donnée soit par (2.72), ou par (2.73).

L'expression (2.75) fait intervenir les éléments de matrice $\langle \phi_{\vec{k},v} | r_\alpha | \phi_{\vec{k},c} \rangle$ dans lesquels intervient l'opérateur position dont l'intégrale est mal définie dans un solide décrit avec des conditions aux limites périodiques. On utilise alors l'égalité [16] :

$$\langle \phi_{\vec{k},v} | r_\alpha | \phi_{\vec{k},c} \rangle = \frac{\langle \phi_{\vec{k},v} | [H^{KS}, r_\alpha] | \phi_{\vec{k},c} \rangle}{\varepsilon_c(\vec{k}) - \varepsilon_v(\vec{k})}, \quad (2.79)$$

avec

$$\langle \phi_{\vec{k},v} | [H^{KS}, r_\alpha] | \phi_{\vec{k},c} \rangle = \frac{i\hbar}{m} p_\alpha + [v_{ext}, r_\alpha], \quad (2.80)$$

où \vec{p} est l'opérateur d'impulsion et le commutateur $[v_{ext}, r_\alpha]$ est non nul pour la partie non locale du pseudopotentiel. L'égalité (2.76) est exacte pour un système fini. L'intégrale du membre de gauche n'est pas définie quand des conditions aux limites périodiques sont utilisées, tandis que le membre de droite l'est [16]. Une méthode différente pour traiter le champ électrique est la méthode des longues ondes [75].

La connaissance du tenseur de charges effectives et des déplacements propres du phonon permet le calcul de la force d'oscillateur du mode ν [76, 77] :

$$f_\nu(\omega) = \left| \sum_{L\alpha} Z_{\nu\alpha}^* \xi_\nu^{L\alpha}(\vec{q} = \vec{0}) \right|^2, \quad (2.81)$$

ainsi que celui de la partie imaginaire de la constante diélectrique [76] :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{\Omega} \sum_\nu \frac{1}{2\omega_\nu} \left| \sum_{L\alpha} Z_{\nu\alpha}^* \xi_\nu^{L\alpha}(\vec{q} = \vec{0}) \right|^2 \delta(\omega - \omega_\nu(\vec{q} = \vec{0})). \quad (2.82)$$

La D.F.P.T. est applicable quelle que soit la longueur d'onde de la perturbation, elle permet de déterminer des propriétés de polarisation macroscopique. Un autre exemple de ce type est la détermination du tenseur piézoélectrique des matériaux [80].

La densité d'états de phonons nécessite l'intégration de toutes les fréquences dans la zone de Brillouin. Dans les matériaux non polaires, le fait que les constantes de force soient à courte portée permet d'opérer l'interpolation suivante : les matrices dynamiques sont calculées sur une grille grossière de la zone de Brillouin. Puis les constantes de force sont obtenues dans l'espace réel par transformation de Fourier. Comme les constantes de force sont nulles au delà d'une certaine distance, on peut alors facilement doubler le nombre de mailles dans l'espace réel et obtenir ainsi les

matrices dynamiques sur une grille très fine dans l'espace réciproque [15, 81].

Les propriétés thermodynamiques sont calculées dans l'approximation quasi-harmonique. La dépendance en température est prise en compte par le biais de la dépendance par rapport au volume des constantes de force. L'énergie libre de Helmholtz a été déterminée dans des cristaux simples [83, 84, 45]. L'équation d'état "chaude" d'un solide est donnée par [82] :

$$P = -\frac{\partial}{\partial \Omega} [E + \sum_{\nu} \frac{1}{2} \bar{h} \omega_{\nu}(\vec{q})] + \sum_{\vec{q}\nu} \left(-\frac{\partial}{\partial \Omega} (\bar{h} \omega_{\nu}(\vec{q})) \right) \frac{1}{e^{\beta \bar{h} \omega_{\nu}(\vec{q})} - 1}, \quad \beta = \frac{1}{kT}. \quad (2.83)$$

Déterminer la pression P représente un ordre de grandeur de difficulté supplémentaire, en ce sens que son calcul nécessite les fréquences et leur paramètres de Grüneisen dans toute la zone de Brillouin [84]. Eventuellement, la dynamique moléculaire *ab initio* traite les propriétés anharmoniques du cristal et permet de s'affranchir de la détermination du spectre de phonons [85].

Enfin, des développements récents permettent le calcul des coefficients de troisième ordre : le théorème (2n+1) stipule en effet que la connaissance de l'énergie et de la fonction d'onde à l'ordre pair 2n, permet la connaissance de l'énergie à l'ordre impair 2n+1 du développement en perturbation [61]. Formellement, le terme d'ordre 3 de l'énergie est donc une simple grandeur dérivée du calcul à l'ordre 2 tel qu'il est mené en D.F.P.T. Cela a récemment été appliqué à la détermination des temps de vie des phonons [86, 88].

La section de diffusion Raman de premier ordre est, elle aussi, un calcul de troisième ordre, car elle fait intervenir la dérivée de la matrice polarisabilité par rapport aux mode normaux des phonons. En effet, la section efficace (quantique [87]) de diffusion Raman, indépendante du volume de l'échantillon, est donnée pour la transition Stokes par [87] :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{eff}}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{\omega_i \omega_f^3}{c^4} \sum_{\nu} |\hat{\epsilon}_f^* \frac{\partial \chi}{\partial Q_{\nu}} \hat{\epsilon}_i|^2 \langle QQ^{\dagger} \rangle \delta(\omega - \omega_{\nu}) \quad (2.84)$$

où $\bar{\Omega}$ est l'angle solide de diffusion, c la vitesse de la lumière, $\hat{\epsilon}_{i,f}$ et $\omega_{i,f}$ sont respectivement les vecteurs polarisation et fréquences des photons incident et diffusé, et $Q_{\nu} = Q_{\nu}(\vec{q} = \vec{0})$ et ω_{ν} sont le mode normal ν et sa fréquence associée.

Le facteur statistique $\langle QQ^{\dagger} \rangle$ représente la moyenne thermodynamique de QQ^{\dagger} dans l'état fondamental du système. Elle dépend du nombre de phonons n par la relation [87] :

$$\langle QQ^{\dagger} \rangle = \frac{\bar{h}}{2\omega_{\nu}} (n + 1) \quad (2.85)$$

D'autre part, la relation entre un mode normal Q_{ν} de la branche de phonon ν et la composante cartésienne α du déplacement atomique $u_L(\vec{R})$ de l'atome L de la maille \vec{R} est [87] :

$$u_{\alpha}^L(\vec{R}) = \frac{1}{\sqrt{NM_L}} \sum_{\vec{q}\nu} \xi_{\alpha}^L(\vec{q}\nu) Q(\vec{q}\nu) e^{i\vec{q} \cdot \vec{R} - \omega_{\nu} t} \quad (2.86)$$

où N est le nombre de mailles élémentaires. La dérivée de la matrice de polarisabilité se réécrit :

$$\frac{\partial \chi}{\partial Q_{\nu}} = \sum_{L,\alpha} \left(\frac{\partial \chi}{\partial u_{L\alpha}(\vec{q} = \vec{0})} \right) \left(\frac{\partial u_{L\alpha}(\vec{q} = \vec{0})}{\partial Q_{\nu}} \right) = \sum_{L,\alpha} \left(\frac{\partial \chi}{\partial u_{L\alpha}} \right) \xi_{L\alpha}^{\nu}. \quad (2.87)$$

Calculer la variation de polarisabilité $\frac{\partial\chi}{\partial u_{L\alpha}}$ par rapport aux déplacements atomiques peut être fait en combinant D.F.P.T et frozen phonon : la polarisabilité est calculée pour différents déplacements et sa dérivée obtenue par différence finie [78, 45].

Dans les semiconducteurs à structure diamant, la dérivée de la polarisabilité s'exprime simplement et la procédure couplée ci-dessus peut alors permettre d'obtenir l'allure du spectre Raman de second ordre [79].

Dans la présente étude sur les composés borés, seules les propriétés (2.69) à (2.77) ont été étudiées. La complexité de la structure des cristaux a permis l'étude en centre de zone, comparée aux données expérimentales avec succès.

2.6 Conclusion.

La D.F.T.-D.F.P.T. a permis l'étude *ab initio* des propriétés vibrationnelles du bore α et de B_4C . Les approximations harmonique et adiabatique, ainsi qu'une description standard de l'interaction électron-ion, permettent la reproduction des données vibrationnelles expérimentales avec un accord remarquable.

Deux problèmes restent ouverts et peuvent être évoqués à l'issue de ce chapitre :

- D'une part, la modélisation des composés borés telle qu'elle a été décrite dans ce chapitre semble atteindre ses limites lorsque la teneur en carbone dans le carbure de bore décroît. A 13 % en carbone, $B_{13}C_2$ est expérimentalement semiconducteur [89]. La D.F.T.-L.D.A. le reproduit métallique [90], ce que nous avons vérifié. Cependant, l'extrême platitude des bandes électroniques pourrait favoriser une distorsion de réseau rendant ce carbure de bore semiconducteur, non prise en compte dans la modélisation. Par ailleurs, nous verrons dans le chapitre suivant que la baisse de la teneur en carbone est accompagnée d'un accroissement du désordre structural et la composition $B_{13}C_2$ seraient intermédiaire entre des phases à haute teneur en carbone cristallines et des phases à haute teneur en bore dans lesquelles le désordre prédomine. Ainsi, il a été récemment montré que lorsque la concentration en carbone est minimale (10%, B_9C) les vibrations de réseau ne sont plus de type cristallin mais amorphe [91]. Il semble cependant que $B_{13}C_2$ ait encore une structure de type cristalline [92].
- D'autre part, la conduction électronique dans les carbures de bore a été interprétée à l'aide d'un modèle de polarons qui s'appliquerait même au carbure le plus ordonné B_4C à cause du désordre substitutionnel [93, 94]. Dans B_4C , une modélisation "classique" D.F.T./L.D.A. rend compte du caractère semiconducteur et de toutes les observations expérimentales sur les vibrations de réseau, comme nous le verrons dans les chapitres suivants. Les effets polaroniques semblent ne pas être significatifs pour cette teneur en carbone.

Dans les chapitres suivants, les propriétés d'absorption infrarouge et la polarité des solides ont été évaluées, ce qui constitue une avancée très forte par rapport au modèle de couche utilisé jusqu'à présent (chapitre 5). Sur la base des données théoriques, le spectre de diffusion Raman a été réinterprété (chapitre 4). Enfin, la compréhension théorique de la compressibilité de la structure icosaédrique remet en cause l'interprétation actuellement acceptée (chapitre 3).

Chapitre 3

Equation d'état du bore α et du carbure de bore B_4C .

Parmi les matériaux très durs utilisés dans l'industrie, le carbure de bore B_4C figure en troisième place après le diamant et le nitrure de bore cubique. Le plus remarquable est que B_4C maintient sa dureté au delà de 1000 °C et passe par exemple, de 4800 à 2200 kg/mm^2 sur l'échelle de Vickers entre 20 et 900 °C [46]. A cette dernière température, le diamant se transforme en graphite [95] et le carbure de bore prend la première place dans l'échelle de dureté. On situe son seuil de plasticité vers 1500 °C [96]. La dureté est une propriété plus phénoménologique que fondamentale et met en jeu la résistance à la compression et au cisaillement. Nous nous intéressons ici à l'origine de la faible compressibilité des structures icosaédriques.

Dans ce chapitre, les compressibilités du bore et du carbure de bore sont étudiées en régime hydrostatique. Les résultats théoriques sont en opposition avec l'interprétation courante des données expérimentales : bien que le module de volume mesuré soit restitué correctement par la théorie, nous montrons que l'icosaèdre $B_{11}C$ est **moins** compressible que le reste de la maille et confère aux composés icosaédriques leur faible compressibilité.

Cela pose au lecteur le problème de la validation de ce calcul : cette dernière est reportée dans les deux chapitres suivants. Nous y montrerons que la dynamique de réseau caractérisée par diffusion Raman et absorption infrarouge est parfaitement reproduite par le calcul à pression ambiante dans le bore α et le carbure de bore. Nous y montrerons également que les paramètres de Grüneisen du bore α mesurés et calculés sont en très bon accord.

Dans un souci de cohérence, nous anticipons donc les résultats des deux prochains chapitres qui nous permettent d'affirmer dès maintenant que les interactions interatomique sont bien décrites aux densités considérées et que la variation des distances interatomique sous pression l'est aussi. Par conséquent, les compressibilités théoriques inter et intra icosaédriques infirment l'existence d'une compression moléculaire inverse dans le bore α et le carbure de bore B_4C .

Si le diamant doit sa dureté à la coordination tétraédrique et à l'hybridation sp^3 des orbitales électroniques de sa structure, le carbure de bore doit la sienne à une coordination de 6 permise par les liaisons particulières à trois centres de l'icosaèdre. Cette compréhension théorique balise la voie dans la recherche de matériaux superdurs à haute température : à l'ambiante, la structure cristallographique du diamant donne

lieu à un module de volume maximal de 450 GPa , la structure icosaédrique, quant à elle, donne un module de volume maximal de 250 GPa .

3.1 Le diagramme de phase du bore élémentaire.

Le diagramme de phase du bore est mal connu [97]. 16 variétés de phases cristallines ont été répertoriées, la plupart avec des informations très partielles [99]. Les propriétés des cinq phases cristallines principales sont résumées dans le tableau (3.1). Il n'est pas certain que les phases quadratiques soient du bore pur. Toutes sont métastables, à l'exception du bore β , mais leur stabilité thermodynamique relative n'a pas été étudiée en détail. Dans cette partie, nous nous restreignons aux propriétés des phases rhomboédriques.

Tous les polymorphes du bore sont difficiles à préparer à l'état pur, excepté le bore β [46], et aucun ne donne lieu à des macrocristaux [98]. A l'exception de la phase cubique [99], elles sont toutes basées sur un assemblage d'icosaèdres. Les polymorphes à grand nombre d'atomes comme le bore β rhomboédrique, ou les phases quadratiques, présentent de nombreux sites potentiels, inoccupés ou partiellement occupés et sont stabilisés par la présence d'impuretés. Ce dernier point explique la relative facilité des applications industrielles : par exemple, les fibres de bore sont formées à partir de la phase quadratique, ou de mélange de bore α rhomboédrique et quadratique [100], alors que chacune de ces phases est difficile à préparer à l'état pur.

Enfin, on peut remarquer que le bore doit ses propriétés semiconductrices à l'arrangement spécifique en icosaèdres. Toutes les phases théoriques à structure plus simples sont prédites métalliques par la D.F.T./L.D.A. [105]. La phase quadratique α est également prédite métallique par la D.F.T./L.D.A. [67]. Qu'elle soit ou non stabilisée par la présence d'autres éléments qui, en complétant la valence du bore, modifieraient ses propriétés de conduction électrique et donc que la phase tétragonale α soit ou non une phase de bore pur, est une question ouverte.

3.1.1 Le bore β rhomboédrique.

La phase β rhomboédrique est la seule phase thermodynamiquement stable entre les basses températures et le point de fusion. Toutefois, une modification dans les propriétés optiques est observée à 180 K [97, 101]. Le point de fusion est de $T_f = 2360 \pm 10K$ [102] et la densité du bore diminue très peu à la fusion [97]. Cependant la courbe de fusion n'a pas été mesurée.

Des calculs de dynamique moléculaire *ab initio* montrent que les icosaèdres sont absents en phase liquide [53]. Les facteurs de structure théorique et expérimental seraient en accord pour les longueurs d'onde accessibles par dynamique moléculaire. Mais la présence de pic au troisième et quatrième voisins dans le facteur de structure expérimental pourrait être interprétée par la rémanence des icosaèdres [103].

L'application de hautes pressions statiques sur le bore β jusqu'à 25 GPa et dynamiques jusque 110 GPa , ne mettent pas en évidence de transition de phase [97]. Cependant, une phase orthorhombique, métastable aux conditions de température et de pression ambiantes, vient d'être synthétisée à une pression et température $P=17 GPa$, $T=4600K$ [104].

TAB. 3.1 – Les principales phases solides du bore élémentaire : rhomb. = rhomboédrique, quad. = quadratique. Sont précisés le groupe d'espace, la densité ρ (g/cm^3), le nombre d'atomes par maille élémentaire N_{at} et le nombre de coordination moyen Z . Les paramètres de maille sont en Angstroem (\AA) ou en degré ($^\circ$). Dans les remarques, SC signifie semiconducteur et l'éventuelle stabilisation par des impuretés est précisée. Quand la référence n'est pas explicitement spécifiée, les données sont tirées de [46].

Phase	Symétrie	ρ	N_{at}	Z	a	α ou c	Remarques
α rhomb.	$R\bar{3}m$	2.45	12	6.5	5.57	58.06°	SC, cristaux rouges
β rhomb. ^a	idem	2.35	105	6.6	10.14	65.2°	SC, cristaux noir
α quad. ^a	$P4_2/nnm$	2.31	50	6.1 ^b	8.73	5.03 \AA	Stab. par des impuretés?
β quad.	$P4_122$	2.36	190		10.16	14.28 \AA	Stab. par des impuretés ^b
cubique	$Pn\bar{3}n$	2.37	1708		23.47		SC
amorphe ^c	-	2.34		6.4			SC

^aRef. [99].

^bRef. [106].

^cRef. [107].

3.1.2 Le bore α rhomboédrique.

La phase α rhomboédrique est la plus compacte (table 3.1). Elle est produite en microcristaux de taille insuffisante pour en envisager l'étude par diffusion élastique de neutrons. Toutes les caractérisations structurales du bore α sont faites par diffraction de rayons X.

La phase α est métastable et se transforme en phase β entre 1370 et 1640 °C. La transition a été observée au microscope électronique et se fait en 3 étapes [46] :

- A 1370 °C une transformation martensitique coopérative double la taille de la maille rhomboédrique dans chaque direction et comprime la structure suivant l'axe [111]. Une phase β' apparaît.
- A 1590 °C les liaisons intericosaédriques à trois centres se cassent et permettent une rotation de la maille de 48.5° autour de l'axe [110] : la phase intermédiaire β'' apparaît.
- Enfin à 1640 °C, la diffusion d'atomes permet la condensation de certains icosaèdres en unités B_{28} , ce qui achève la stabilisation de la phase β .

La métallisation du bore α a été étudiée par des calculs *ab initio* à température nulle. Ils prédisent [105] :

- Une transition à 210 *GPa* vers une phase quadratique centrée.
- Une transition à 360 *GPa* vers une phase cubique face centrée.

Cependant, les phases postulées sont les phases traditionnelles, contenant un petit nombre d'atomes : hexagonale compacte, cubique à faces centrées, cubique simple, quadratique centrée, diamant. Il n'est pas exclu qu'une structure intermédiaire plus complexe puisse apparaître. Si c'était le cas, la température aurait sans doute un rôle non négligeable pour briser les liaisons intericosaédriques. D'autre part, l'angle rhomboédrique n'a pas été relaxé dans ces calculs et le bore α théorique ainsi modélisé dans [105] est moins compressible (table 3.3) : en l'absence de phase intermédiaire, les pressions annoncées constitueraient une limite supérieure pour la transition de métallisation.

Pour résumer, la structure icosaédrique est extrêmement stable en température et pression : la température joue un rôle essentiel dans les transitions du bore α , en facilitant la brisure de liaisons intericosaédriques à trois centres.

3.2 Le diagramme de phase du carbure de bore.

3.2.1 Composition du carbure de bore

Le diagramme de phase du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone a donné lieu à un nombre considérable d'études dans les années soixante [46]. La principale difficulté est l'évaluation correcte de la composition. Le diagramme maintenant admis est précisé figure (3.1) et a été obtenu pour des échantillons synthétisés par pressage à chaud :

- Un premier domaine biphasé bore + carbure de bore existe entre 0 et 8.8 at.% en carbone.
- Le domaine monophasé du carbure de bore s'étend entre les teneurs en carbone de 8.8 et 20 at.%, avec une fusion congruente pour la teneur à 13.3 at.%. Cependant, une récente étude sur des échantillons pressés à chaud diminuerait la limite supérieure de 20 à 18.8 at.% [108].
- Un domaine biphasé graphite + carbure de bore existe pour les teneurs supérieures à 20 at.%, avec un point eutectique à environ 30 at.%.

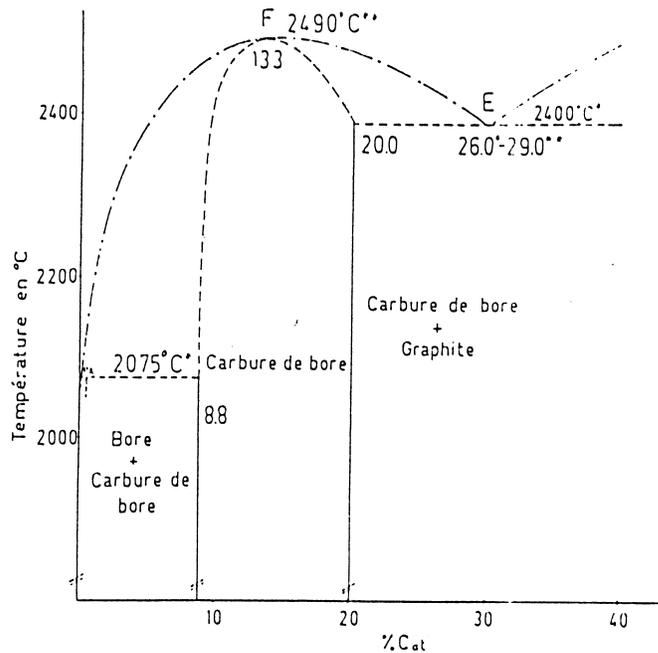


FIG. 3.1 – Le diagramme de phase du carbure de bore [109].

Un carbure de bore présente au moins quatre niveaux de désordre [96] :

- Le désordre substitutionnel, comme nous l'avons vu au chapitre 2 : les mailles contiennent le même nombre d'atomes, le site de substitution du carbone peut

TAB. 3.2 – Composition des carbures de bore. La composition en carbone x_C est en at.% et la densité ρ en $g\text{ cm}^{-3}$. Le nombre d’atomes total dans la maille élémentaire N_{at} , ainsi que le nombre d’atomes de carbone N_{at}^C sont précisés.

	x_C	ρ	N_{at}	N_{at}^C
B_9C	8.8	2.465	15.297	1.346
	11.2	2.479	15.264	1.71
$\approx B_{13}C_2$	13.4	2.486	15.196	2.036
	16.2	2.502	15.157	2.455
	16.8	2.505	15.141	2.544
	17.4	2.508	15.130	2.633
B_4C	20.	2.52	15.081	3.016

changer.

- Le désordre stoechiométrique pour les compositions différentes de B_4C (et peut être de $B_{13}C_2$) : les mailles n’ont pas toutes la même composition.
- Le désordre de structure, sous forme de micromacles. Ce désordre est particulièrement fort dans les échantillons obtenus par pressage à chaud : dans ces derniers, les macles peuvent être rapprochées de quelques paramètres de maille [12, 110].
- Le désordre des grains de la céramique industrielle : leur taille varie entre 1 et 100 microns.

L’étude structurale de monocristaux n’existe que pour les composés B_4C , $B_{13}C_2$ et B_9C . La dispersion des différentes mesures est aussi grande que celle des mesures sur poudre [111]. Ces dernières ont permis la caractérisation structurale sur le domaine monophasé entier. La composition des phases solides a été soigneusement déterminée et est résumée dans le tableau (3.2). Les poudres ont été étudiées en détail par diffraction X et absorption infrarouge [112]. Elles ont toutes la structure du bore α ($R_{\bar{3}m}$). Le volume de la maille rhomboédrique croît de façon linéaire lorsque la teneur en carbone diminue et une discontinuité des paramètres a et α apparaît à 13.3 at.% [112]. Cette discontinuité, absente dans les mesures antérieures, a été confirmée [113]. Pour les teneurs inférieures à 13.3 %, les paramètres de maille restent constants [111].

Pour conclure cette partie sur le diagramme de phase du carbure de bore B_4C , il est utile de préciser que la littérature ne contient pas de données sur d’éventuelles transitions de phase sous pression. La température de fusion est supérieure à celle du bore β : 2623 K [46]. Le seuil de plasticité est de 1500 ° C : précisément la température à laquelle a lieu la transition $\alpha \rightarrow \beta$ dans le bore pur.

3.2.2 Structure atomique du carbure de bore.

Le fait que la structure du bore α puisse rester stable sur une large gamme de teneur en carbone a donné lieu à un vaste débat sur les positions respectives du carbone et du bore dans la maille. Nous en résumons maintenant le contenu qui distingue les teneurs supérieures à 13.3 at.%, de celles inférieures à cette limite. Les composés stoechiométriques situés de part et d’autre de la discontinuité des paramètres de maille, $B_{13}C_2$ et $B_{12}C_3=B_4C$ (resp. 13.3 et 20 at.% de carbone, cf. table (3.2)) sont d’abord décrits.

Le modèle proposé en 1943 sur la base d’expériences de rayons X contient une chaîne

intericosaédrique C-C-C et un icosaèdre B_{12} pour le composé B_4C [114]. Dans les composés plus riches en bore, les atomes de bore seraient en position interstitielle dans les sites inoccupés de la structure. Ce modèle n'explique pas la stabilité de la structure sur la large gamme de composition. Le modèle maintenant accepté pour la limite riche en carbone B_4C est une substitution du carbone dans l'icosaèdre, $B_{11}C$ et une chaîne C-B-C. Ce modèle est confirmé par la présente étude.

Il a été proposé qu'à 13.3 % en carbone, la structure est un icosaèdre B_{12} et une chaîne C-B-C [115, 120]. Les calculs de structure électronique ont confirmé cette structure [116]. Cependant, comme nous l'avons vu, ils ne modélisent pas les propriétés de conduction correctement, ce qui conduit à penser que toute la physique appropriée n'est certainement pas introduite dans le modèle. Le problème de la structure de $B_{13}C_2$ est donc actuellement ouvert.

La façon dont s'opèrent les substitutions pour les compositions intermédiaires entre B_4C et $B_{13}C_2$ est débattue par deux modèles concurrents. Le modèle **1** est un calcul d'énergie libre dont l'entropie prend en compte les deux premiers niveaux de désordre, substitutionnel et stoechiométrique [117]. Le modèle **2** consiste en un modèle pour la seule chaîne intericosaédrique : il approxime la vibration d'élongation de la chaîne triatomique par celle d'une molécule XY_2 . Le modèle de force est la superposition des vibrations de chaînes C-B-C et C-B-B et est fittée sur le mode infrarouge à 1580 cm^{-1} du carbure de bore à différentes concentrations [118]. Ce mode est reconnu, à juste titre, comme mode d'élongation de la chaîne (cf. chapitre 5). La différence entre les résultats du modèle et l'expérience est attribuée aux mailles sans chaîne, de type bore α . Les résultats des deux modèles qui se récussent l'un l'autre, sont maintenant énoncés :

- Dans le premier modèle, entre 13.3 et 20 at.%, l'icosaèdre contiendrait toujours du carbone et resterait $B_{11}C$. La chaîne se modifierait, et passerait de C-B-C à 20 % et à C-B-B près de 13.3 % [117]. $B_{13}C_2$ aurait pour structure $(B_{11}C)BBC$. Sous cette composition s'opérerait la substitution brutale du bore dans l'icosaèdre $B_{11}C$, ce qui rendrait compte de la discontinuité observée dans les paramètres de maille.
- Selon le second modèle, une structure homogène ne serait pas énergétiquement favorable dans le carbure de bore : à 18.8 at.%, $B_{4.3}C$ serait composé d'icosaèdres $B_{11}C$, de 80 % de chaînes C-B-C et de 20 % de chaînes C-C-B. Lorsque la concentration en bore augmente, le nombre de mailles sans chaîne augmenterait et, à 13.3 %, le carbure de bore serait à son maximum de désordre structural, avec autant d'icosaèdres B_{12} et $B_{11}C$ [118, 119].

On peut enfin noter que la majorité des données de diffraction a été interprétée sur le fait qu'entre 20 et 13.3 %, les icosaèdres $B_{11}C$ sont remplacés progressivement par des icosaèdre B_{12} , ce que **les deux modèles s'accordent à disputer** [128].

Pour des compositions inférieures à 13.3 %, selon le modèle 1, la chaîne C-B-C serait remplacée par d'autres structures : chaîne C-B-B [128] ou 4 atomes interstitiels B_4 [121]. Selon le modèle 2, la proportion de mailles sans chaîne du tout pourrait atteindre 50 % [118].

L'origine des difficultés dans la détermination de la structure du carbure de bore est une conjonction de plusieurs facteurs :

- La proximité des atomes de bore et de carbone dans la table périodique rend difficile, voire impossible, leur distinction par la diffraction de rayons X qui reste la meilleure façon d'explorer cette structure de façon non destructive.
- Les mesures de diffusion de neutrons sont opérées sur des échantillons enrichis en

^{11}B . Cependant, même une faible quantité de ^{10}B absorbe fortement les neutrons, suivant la réaction [96] :



en créant quelques milliers de paires de Frenkel par neutron absorbé. Il est connu que les lacunes et intersitiels se recombinaient facilement dans le carbure de bore, et que l'icosaèdre a la propriété de rester stable sous irradiation [123, 124].

- Enfin, les études par résonance magnétique nucléaire semblent difficiles à interpréter. Le modèle structural déduit de ces mesures dépend fortement des temps de relaxation spin-spin de ^{11}B et peut conduire soit incorrectement à $B_{12}(\text{CCC})$ [126], soit à $B_{11}\text{C}(\text{CBC})$ [125, 127].

Si la littérature plus ancienne fait état de substitution du carbone en site équatorial de l'icosaèdre [46], les résultats expérimentaux actuels sont les suivants :

- Rayons X [111] : un atome de carbone est distribué statistiquement sur les deux sites polaires et équatoriaux de l'icosaèdre comme dans un vrai alliage : $(\text{B}_x\text{C}_{1-x})_6^{\text{pol}}(\text{B}_y\text{C}_{1-y})_6^{\text{eq}}$, avec une légère prédominance sur le site polaire : $x \approx 0.8 - 0.9$ et $y \approx 0.7$ [111].
- Neutrons [128] : les mesures ne permettent pas de conclure sur le site de substitution.

Dans les deux études, les facteurs thermiques des atomes de la chaîne sont élevés, ce qui a conduit à approfondir l'étude structurale de la chaîne :

- Rayons X [113] : l'étude détaillée des facteurs thermiques issus de l'ajustage des pics de diffraction, montre que le facteur thermique de l'atome central de la chaîne est beaucoup plus élevé dans les 4 études sur monocristal, particulièrement dans le plan de base perpendiculaire à l'axe rhomboédrique, où sa valeur est multipliée par deux à toute composition. L'interprétation est que l'atome de bore de la chaîne centrale est faiblement lié dans B_4C .
- Neutron : la structure est affinée en supposant que l'icosaèdre est B_{12} . Sur des poudres obtenues par pressage à chaud, un taux de 25 % de lacunes est observé dans la position centrale de la chaîne intericosaédrique [128]. L'interprétation a été que la réaction avec les neutrons provoquerait l'apparition de lacunes, ce qui paraît contestable avec des neutrons thermiques. Depuis, des expériences sur monocristal [129] montrent que les lacunes en sont absentes : elles proviennent donc de la fabrication des poudres. La mesure sur monocristal montre, de plus, un désordre sur l'atome de bout de chaîne : cette dernière serait parfois C-B-B à la place de C-B-C. Nous reviendrons sur ce point lors de la comparaison théorie-expérience.

Pour toutes les raisons citées précédemment, le site de substitution du carbone dans l'icosaèdre est difficilement identifiable. Il est maintenant admis que le carbone se situe en site polaire [120], sans preuve expérimentale directe [119]. Nos calculs théoriques confirment de façon définitive cette localisation, comme nous le verrons par la suite.

3.3 Compressibilité de la maille - Compressibilité de l'icosaèdre.

Les composés qui ont la structure du bore α sont des matériaux superdurs en régime hydrostatique, comme en témoignent leurs compressibilités théoriques et expérimentales (table 3.3). La structure est faite d'un icosaèdre et d'une chaîne diatomique X-X ($B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$), ou triatomique X-Y-X (B_4C), le long de l'axe rhomboédrique [111]. L'étude aux rayons X sur le bore α a montré l'isotropie de la compression hydrostatique [138]. Dans le carbure de bore B_4C , on peut constater la grande dispersion des mesures de neutrons ($\approx -20\%$, $+32\%$) par rapport aux autres déterminations expérimentales d'une part, aux résultats théoriques d'autre part, qui modélisent de façon remarquable les propriétés de compression. Nous expliquerons

TAB. 3.3 – Compressibilité expérimentale et théorique des principaux matériaux superdurs (GPa). La plupart des données ont été collectées dans la référence [130].

	Expérience	Théorie
Structure zinc-blende		
Diamant	440 ^a	435 ^b
BN	368 ^c	367 ^d
Structure bore α		
B_4C	245 ^e - 247 ^f - 199 ^g - 332 ^h	234 ^l -
bore rh- α	224 - 213 ⁱ	207 ^l - 249 ⁿ
B_6O	228 ^j - 186 ^k	222 ^l
$B_{13}C_2$	231 ^f	217 ^m
$B_{12}As_2$	-	182 ^l
$B_{12}P_2$	180 ⁿ	-
Autre structure		
bore rh- β	185 ⁱ	-

^aRef. [131].

^bRef. [132].

^cRef. [133].

^dRef. [134].

^eRef. [135]. Rayons X.

^fRef. [136]. Mesures des vitesses ultrasoniques.

^gRef. [144]. Neutrons.

^hRef. [137]. Neutrons.

ⁱRef. [138]. Bore α : Rayons X. Bore β : neutrons.

^jRef. [139].

^kRef [141]. Neutrons.

^lRef. [140] D.F.T. / L.D.A. / Pseudopotentiels.

^mRef. [140] Idem. Métallique en D.F.T./L.D.A.

ⁿRef. [105] Idem. Paramètre de maille α non relaxé.

ce résultat ultérieurement.

Nous résumons maintenant le contenu de la littérature sur la compressibilité de l'icosaèdre. Ce dernier a été pensé comme la partie la plus compressible de la structure pour les raisons suivantes :

- Les liaisons intericosaédriques sont généralement des liaisons covalentes classiques, à deux centres. Les liaisons intraicosaédriques à trois centres ont un déficit d'électrons et seraient moins dures que les précédentes. Ces composés ont pour cela été appelés “antimoléculaires” [9], par opposition aux forces respectives des liaisons intra et inter moléculaires dans les cristaux moléculaires.

Ce qui pourrait être exact du point de vue d'une liaison isolée, ne l'est pas pour la structure icosaédrique envisagée dans son ensemble (vingt liaisons à trois centres), comme nous le verrons dans la prochaine partie.

- Les mesures de conductivité électrique montrent que cette dernière est de type p et augmente avec la température, comme le fait une conduction par saut dans les semi-conducteurs, et une loi d'Arrhénius peut être tracée [142]. Des mesures sous pression jusqu'à 2.5 *GPa* montrent cependant que la conductivité décroît en

augmentant la pression, contrairement à ce qui est attendu.

Dans le modèle proposé, un bipolaron, *i.e.* une paire d'électrons de spins opposés, serait localisé sur l'icosaèdre $B_{11}C$ et y serait piégé par le couplage électron-phonon. Le transport se ferait par saut assisté par les phonons, d'icosaèdre à icosaèdre et l'interaction électron-phonon dépendrait inversement de la taille caractéristique de l'icosaèdre [143].

Si l'icosaèdre était plus compressible que le reste de la maille, la longueur du saut décroîtrait moins vite en fonction de la pression, que ne le ferait l'interaction électron-phonon [143]. C'est dans ce modèle que le concept de compression moléculaire inverse a été exprimé pour la première fois.

- La compression antimoléculaire aurait été observée jusqu'à ≈ 10 *GPa* sur des poudres de B_4C [144] par diffusion élastique de neutrons. Les modules de compressibilité de la maille, de l'espace intericosaédrique, et de l'icosaèdre approximé par une ellipsoïde, ont été déterminés. Dans B_4C [144] le module de volume de l'icosaèdre est 23 % plus petit que le module de volume de l'espace intericosaédrique.

D'autre part, l'icosaèdre B_{12} est considéré comme plus compressible que l'icosaèdre $B_{11}C$:

- Les vitesses du son longitudinale et transverse ont été mesurées dans le carbure de bore à différentes compositions [136]. Constantes lorsque la teneur en carbone décroît, elles chutent toutes deux brutalement pour des compositions inférieures à 13.3 %. Par conséquent, le module de volume déduit est constant entre les compositions B_4C et $B_{13}C_2$ (247 à 231 *GPa*), baisse de façon discontinue à cette dernière composition et reste constant au delà (183 à 178 *GPa*).

Ce résultat a été interprété dans le modèle de structure 1 décrit dans la partie précédente [117]. Comme pour les faibles teneurs en carbone, l'icosaèdre $B_{11}C$ serait remplacé par un icosaèdre B_{12} et les mesures de vitesse du son montreraient la plus faible compressibilité de ce dernier [113].

3.4 Equation d'état théorique du bore α et du carbure de bore B_4C .

Dans cette partie, nous présentons le calcul théorique des compressibilités respectives de la maille et de l'icosaèdre. Après avoir reporté les résultats structuraux dans le bore α et le carbure de bore B_4C , nous présentons les résultats de compressibilité. Si l'absence de compression moléculaire inverse a d'abord été calculée dans le bore α [147], il était nécessaire de la confirmer sur le matériau dans lequel elle a été reportée [144].

3.4.1 Le bore α théorique.

Les paramètres de maille a et α pour le bore α à l'équilibre théorique, en compression à 12 *GPa* et en détente à 10 *GPa* sont résumés dans la table 3.4 et les distances d'équilibre sont reportées sur la figure (3.2). La structure rhomboédrique peut s'exprimer dans une maille hexagonale qui la contient 3 fois. On passe à la description hexagonale par les formules : $a_h = 2a \sin(\alpha/2)$ et $c_h = \sqrt{3}a\sqrt{1 + 2 \cos(\alpha)}$.

La première remarque est que les distances expérimentales sont approximativement

TAB. 3.4 – Paramètres de maille et distances théoriques et expérimentales dans le bore α . $\langle r_{ico} \rangle$ est le rayon moyen de l’icosaèdre. d_i sont les longueurs des liaisons entre les icosaèdres en Å : d_1 est la longueur de la liaison intericosaédrique covalente à deux centres. d_2 est la liaison intericosaédrique à trois centres. r_{ij} sont les distances intraicosaédriques en Å. Les indices 1 et 1’ se rapportent à deux atomes du site polaire, 2 et 2’ à deux atomes du site équatorial.

	a (Å)	α (deg)	$\langle r_{ico} \rangle$	d_1	d_2	$r_{11'}$	r_{12}	$r_{12'}$	$r_{22'}$
Expt. ^a	5.06	58.2	1.69	–	–	–	–	–	–
Expt. ^b	5.07	58.0	1.70	1.67	2.00	1.75	1.80	1.81	1.79
Ce travail :									
-10 <i>GPa</i>	5.06	58.2	1.70	1.68	2.04	1.74	1.79	1.80	1.77
Equilibre	4.98	58.2	1.68	1.65	1.98	1.72	1.77	1.78	1.76
+ 12 <i>GPa</i>	4.91	58.0	1.65	1.62	1.93	1.70	1.75	1.75	1.74

^aRef. [149]. Pression ambiante

^bRef. [137]. Enclume diamant 0.5 *GPa*.

égales aux distances théoriques en détente à 10 *GPa*. Cela fixe l’ordre de grandeur de la précision de la L.D.A. pour le bore α : l’équilibre théorique correspond à un cristal comprimé à 10 *GPa*. La seconde remarque est que la structure théorique est bien comprimée de façon isotrope, comme trouvé expérimentalement [138].

3.4.2 Le carbure de bore théorique.

Dans l’étude théorique de B_4C se posait alors le problème de l’emplacement du carbone dans la structure et de la prise en compte du désordre dans les comparaisons énergétiques. Les trois configurations débattues dans la littérature ont été étudiées pour B_4C : configuration de chaîne $B_{12}(CCC)$, substitution polaire $B_{11}C_{pol}(CBC)$, ou équatoriale $B_{11}C_{eq.}(CBC)$. Pour s’affranchir de la prise en compte du désordre substitutionnel, la stratégie a consisté à comparer les spectres vibrationnels théoriques et expérimentaux. Les spectres Raman et surtout infrarouge seront reportés dans les chapitres suivants : l’accord remarquable dans une des configurations et la présence de désaccords dans les deux autres cas envisagés, ont permis de conclure quant à la structure du carbure de bore B_4C : le carbone est en site polaire. Nous rappelons que le réseau de Bravais est alors monoclinique (cf. chapitre 2). Dans ce chapitre, nous présentons essentiellement les résultats pour cette configuration. Tous les détails peuvent être trouvés dans [148].

Les paramètres de maille a et α pour les trois configurations théoriques étudiées sont résumés table (3.5). On remarque la très faible amplitude de la distorsion monoclinique dans les configurations où un atome de carbone est substitué. Enfin, on remarque également la très faible différence d’énergie entre les structures, au maximum 0.07 eV / atome.

Les distances dans la structure sont reportées figure (3.3). L’erreur maximale est de 2.8 %, excepté dans la description de la chaîne. Pour cette dernière en effet, on remarque les points suivants :

- L’examen de la distance intrachaîne (figure 3.3) permet d’exclure la configuration de chaîne comme possible dans le carbure de bore : en effet, elle est trop courte

TAB. 3.5 – Paramètres de maille théoriques et expérimentaux pour le carbure de bore B_4C . a est le paramètre de la maille, α est l’angle entre les vecteurs du réseau de Bravais. Dans les configurations théoriques polaire et équatoriale (cf. texte), a et α sont moyennés sur les 3 valeurs des paramètres de la maille monoclinique à base centrée et la dispersion par rapport à cette moyenne est donnée en %. ε_a et ε_α sont les erreurs sur a et α par rapport à la moyenne des valeurs expérimentales obtenues par rayons X et neutrons. ΔE_{tot} est la différence sur **l’énergie totale de la maille** par rapport à la configuration polaire prise comme référence (**eV / maille**) .

		a (Å)	α (degrees)	ε_a	ε_α	ΔE_{tot}
Ce travail	Chaîne	5.123	65.921	0.7%	0.4%	+1.09
	Polaire	$5.095 \pm 1.8\%$	$65.794 \pm 1.0\%$	1.2%	0.1%	0. (Ref.)
	Equatoriale	$5.129 \pm 0.5\%$	$64.877 \pm 0.1\%$	0.6%	1.3%	+0.58
Expt.	Rayons X ^a	5.163	65.732			
	Neutrons ^b	5.155	65.679			

^aRef.[150].

^bRef. [128].

de plus de 10 % par rapport à l’expérience.

Pour les configurations polaires et équatoriale, cette distance est bien décrite à 1.2% près, au maximum.

- La seconde distance qui concerne la chaîne est la distance chaîne-icosaèdre. Elle est plus grande de 5% dans les deux configurations polaire et équatoriale. Nous avons vu dans la partie précédente que les études sur monocristal [129] tendent à montrer qu’un désordre de site existe sur l’atome en bout de chaîne, ce qui explique l’écart théorie-expérience pour cette distance chaîne-icosaèdre.

À l’origine de ces calculs, le désordre substitutionnel sur la chaîne semblait de moindre importance et n’a pas été pris en compte dans les calculs. Depuis nos résultats, une étude de la substitution sur la chaîne par la méthode F.L.A.P.W. a été reportée [146]. La détermination théorique du gradient de champ électrique a été comparée à l’expérience. Le gradient de champ électrique est un tenseur défini comme la dérivée seconde du potentiel coulombien par rapport aux déplacements atomiques, évalué à la position d’équilibre atomique :

$$(\nabla E)_{\alpha\beta}^I = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \frac{\partial^2 V_{ext}(\vec{r})}{\partial u_{I\alpha} \partial u_{I\beta}}, \quad (3.2)$$

où ρ est la densité de charge à l’équilibre. Il a été déterminé pour les 3 atomes intericosaedriques pour toutes les configurations possibles de la chaîne, en conservant cependant l’icosaèdre B_{12} et la symétrie rhomboédrique : $B_{12}(BBC)$, $B_{12}(BCB)$, $B_{12}(CBC)$, $B_{12}(CCB)$, $B_{12}(CCC)$. Le gradient de champ électrique, remarquablement fort, observé pour l’atome central est seulement reproduit pour la configuration $B_{12}(CBC)$, ce qui amène à penser que seule cette chaîne est présente dans B_4C . D’autre part, l’effet sur le gradient de champ électrique de la substitution du carbone sur l’icosaèdre devrait être faible lorsque ce dernier est en site polaire, puisque l’atome central est lié aux atomes équatoriaux. Cette hypothèse n’a cependant pas été vérifiée.

En résumé de l’étude structurale du carbure de bore, deux points sont à souligner : d’une part, les résultats structuraux, ainsi que les considérations énergétiques, sont

ici insuffisantes pour distinguer le site de substitution de l'icosaèdre mais permettent d'exclure la configuration de chaîne. D'autre part, dans la modélisation théorique, les positions des atomes intericosaédriques sont moins contraints par la symétrie monoclinique que dans le fit des pics des rayons X ou des neutrons. Excepté pour la distance chaîne-icosaèdre, l'erreur par rapport à l'expérience (2.8 %) est cependant de l'ordre de grandeur de l'erreur habituel DFT-LDA. Pour la distance chaîne-icosaèdre, l'erreur est de 5% : la comparaison de nos calculs à l'expérience semblent confirmer le désordre sur l'atome en bout de chaîne.

3.4.3 Compressibilité théorique du bore α et du carbure de bore B_4C .

Les compressibilités de la maille et de l'icosaèdre ont été étudiées dans le carbure de bore en relaxant la structure à 5 volumes différents. Les variations relatives de volume de la maille et de l'icosaèdre sont reportées figure 3.4. Comme dans le bore α (figure 3.5), l'icosaèdre est trouvé moins compressible que le reste de la maille. Les données théoriques ont été ajustées dans le carbure de bore avec la loi de Murnaghan :

$$\frac{V}{V_0} = \left(1 + P \frac{B'_0}{B_0}\right)^{\frac{-1}{B'_0}}, \quad (3.3)$$

$$B_0(V) = -V_0 \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_{T, P=0}, \quad (3.4)$$

$$B(P) = B_0 + B'_0 P + \dots, \quad (3.5)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \Big|_{T, P=0} \quad (3.6)$$

Le résultat du fit est donné table 3.6. Pour comparer les compressibilités respectives des icosaèdres B_{12} et $B_{11}C$, les données structurales du bore à trois pressions différentes ont été fittées en maintenant la dérivée du module de volume par rapport à la pression $B'_0 = 3.5$, égale à celle trouvée dans le carbure de bore.

Dans la table (3.6) sont reportés également les résultats expérimentaux de la littérature. On peut noter que, lorsque les mesures sont peu nombreuses, un ajustage linéaire donne uniquement une indication d'ordre de grandeur. En effet, on a toujours $B'_0 \geq 2$ dans les solides [152], car il existe une relation entre B'_0 et le potentiel interatomique V [153] :

$$V = -\frac{1}{r^m} + \frac{b}{r^n}, \quad (3.7)$$

$$B'_0 = \frac{\partial B}{\partial P} \Big|_{P=0} = \frac{1}{3}(m + n + 6), \quad (3.8)$$

où r est la distance interatomique. B'_0 varie alors de 2.33 pour un potentiel coulombien, à 8 pour un solide de van der Waals. $B'_0 = 0$ n'est pas relié à un potentiel interatomique connu.

Dans le bore α et le carbure de bore, l'écart théorie-expérience sur le module de volume est respectivement de 4% et de 1.5 % pour les mesures acoustiques et par rayons X. La relative mollesse du bore α par rapport à celle du carbure de bore est explicable par l'absence d'atomes intericosaédriques : l'introduction de carbone dans la structure renforce globalement sa compressibilité.

Dans le carbure de bore, l'écart théorie-expérience devient $\pm 25\%$ par rapport aux mesures de neutrons. Nous discutons maintenant l'écart avec les résultats expérimentaux

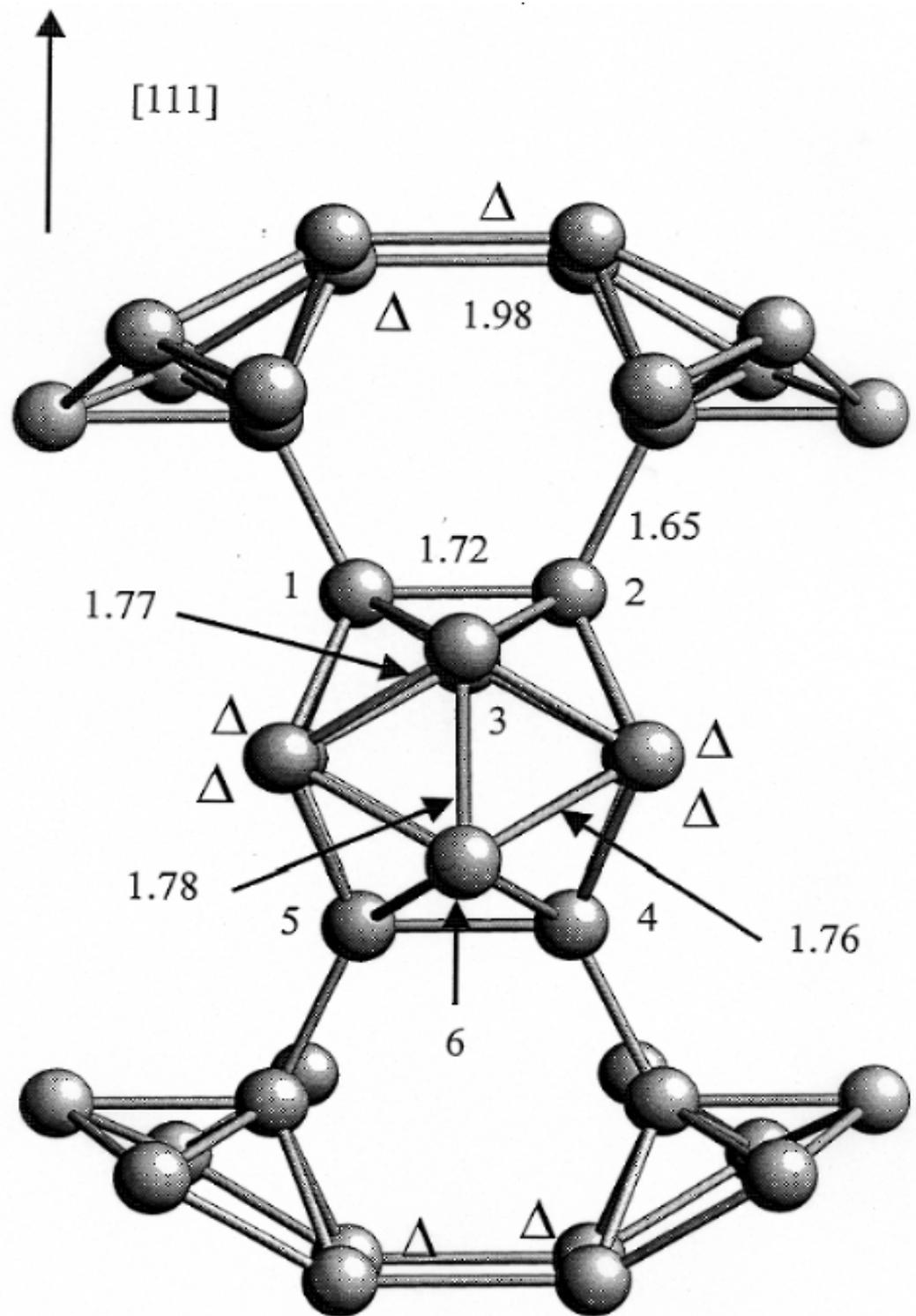


FIG. 3.2 – Bore α : distances à l'équilibre théorique en Å.

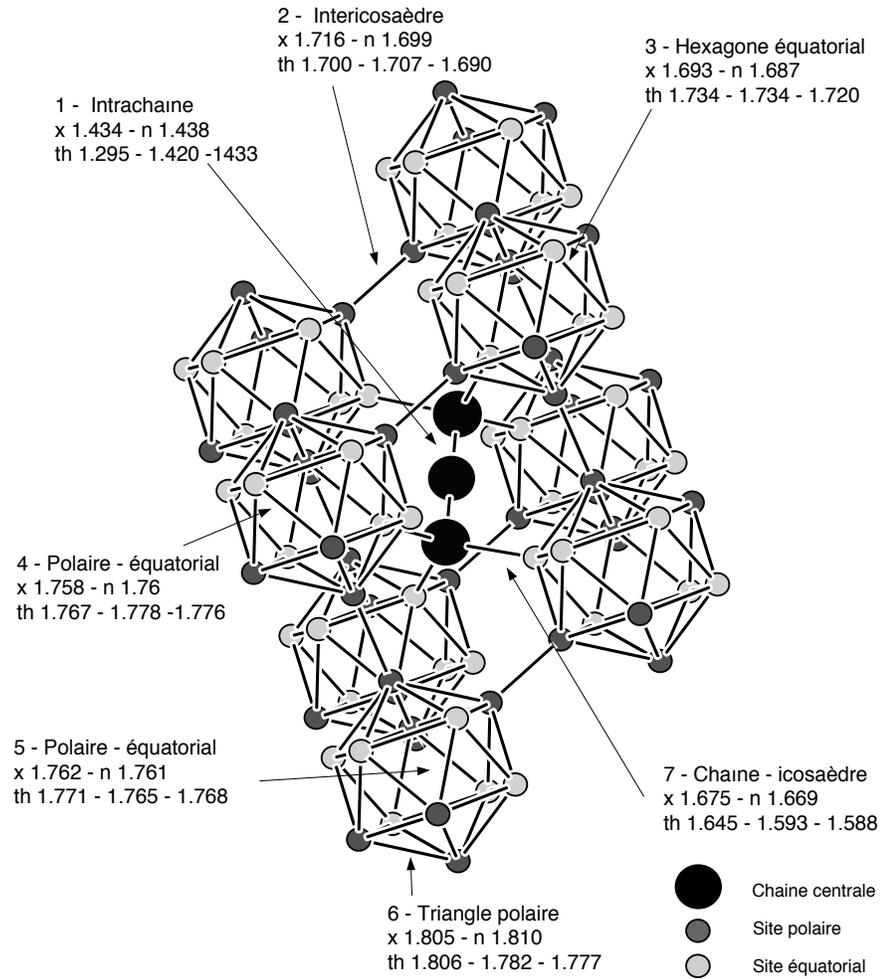


FIG. 3.3 – B_4C : distances d'équilibre théoriques et expérimentales. x= rayons X [150]. n=neutrons [128]. th= théorie pour les 3 positions de substitution du carbone : dans l'ordre, configuration de chaîne, polaire et équatoriale.

TAB. 3.6 – Modules de volume théoriques et expérimentaux de la maille et de l’icosaèdre dans le bore α et dans le carbure de bore B_4C (GPa). Le rayon moyen de l’icosaèdre est précisé (Å).

	Maille		Icosaèdre		
	B_0	B'_0	B_0	B'_0	r_{ico}
Bore α^a	224	0	-	-	
	213	4	-	-	
Théorie ^b	222	3.5	297	3.5	1.675
B_4C	245 ^c	-	-	-	
	247 ^d	-	-	-	
	332 ^e	0	-	-	1.69
	199 ^f	1	169	0	
Théorie	248	3.5	274	3.5	1.68

^aRef. [138]. Rayons X.

^b B'_0 imposé dans le fit.

^cRef. [135]. Rayons X.

^dRef. [136] Mesures des vitesses ultrasoniques.

^eRef. [137]. Neutrons.

^fRef. [144]. Neutrons.

de diffusion de neutrons [144]. Les expériences ont été faites sur poudre de B_4C , avec une poudre de $NaCl$ comme milieu transmetteur de pression. Pour estimer la pression, elle a été supposée homogène, hydrostatique et transmise à l’échantillon avec les conditions de Reuss. Ce dernier point signifie que la contrainte σ_{app} appliquée par l’enclume à $NaCl$ est répercutée sur B_4C : $\sigma = \sigma_{app}$. La condition de Reuss donne une borne inférieure à la pression réelle [151]. Pour une même pression appliquée, une borne supérieure de la pression sur B_4C est donnée par la condition de Voigt : c’est la déformation et non la contrainte qui est transmise de $NaCl$ à B_4C . La situation intermédiaire à ces deux cas de figure peut être donnée par un modèle de milieu effectif.

Or, à même déformation, la pression σ_{reelle} sur B_4C est beaucoup plus forte que la pression sur $NaCl$ à cause de la différence de leur constantes élastiques. Dans le mélange de poudres, la condition de Voigt est prédominante aux joints de grains. Le fait de prendre alors $\sigma = \sigma_{app}$ sousestime le module de volume mesuré, ce qui explique l’écart théorie-expérience sur le volume de la maille. Des récentes mesures de module de volume par diffraction X, non publiées, confirment ce point [135].

Les résultats théoriques de la table 3.6 indiquent également que l’icosaèdre est moins compressible que le reste de la maille en compression hydrostatique. Or, même sous-estimée, la pression devrait être la même pour l’icosaèdre et pour la maille. On peut alors formuler quelques hypothèses : ce sont les intensités des pics de diffraction qui permettent de déterminer par affinement les positions des atomes dans la maille. Or, sous pression, ces pics sont très fortement élargis, ce qui constitue une importante source d’erreur [141]. D’autre part, un gradient de pression existe dans l’enclume. Enfin, à haute pression, la microstructure, et particulièrement les macles, peut jouer un rôle dans la répartition non homogène de la pression.

L’hypothèse de non hydrostaticité a été vérifiée de façon théorique : le carbure de bore a été soumis à différentes contraintes non hydrostatiques. Aucune compressibi-

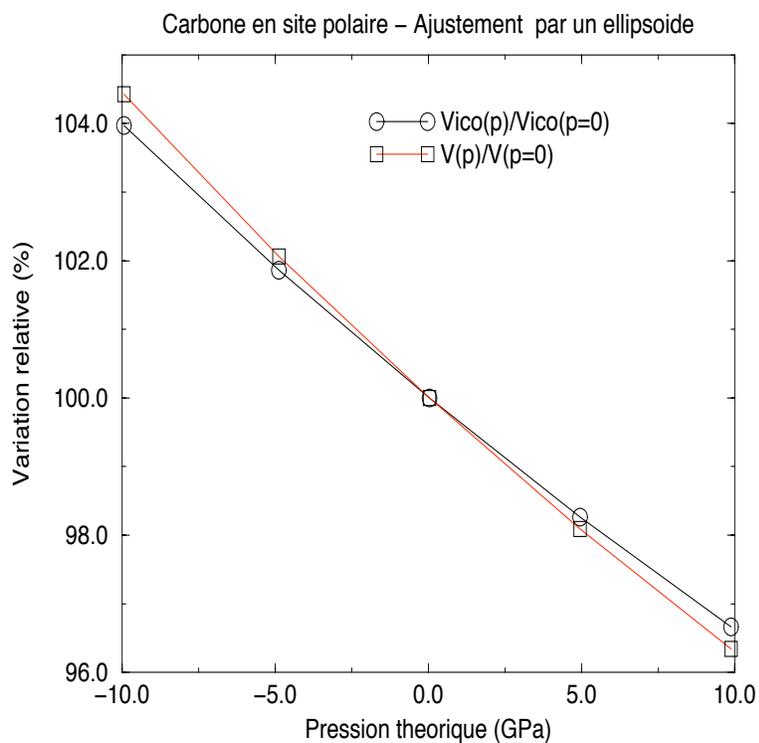


FIG. 3.4 – B_4C : Variation relative des volumes de la maille et de l'icosaèdre en fonction de la pression.

lité plus forte de l'icosaèdre n'a pu être mise en évidence.

Enfin, les résultats théoriques n'indiquent en aucune manière que l'icosaèdre B_{12} est plus compressible que l'icosaèdre $B_{11}C$: la compressibilité a été étudiée pour les trois configurations théoriques (table 3.7). Les configurations polaires et équatoriales ont des modules de volume identiques. Dans la configuration de chaîne, en revanche, le module de volume de la maille baisse de 5%, tandis que celui de l'icosaèdre B_{12} reste identique à celui de l'icosaèdre $B_{11}C$.

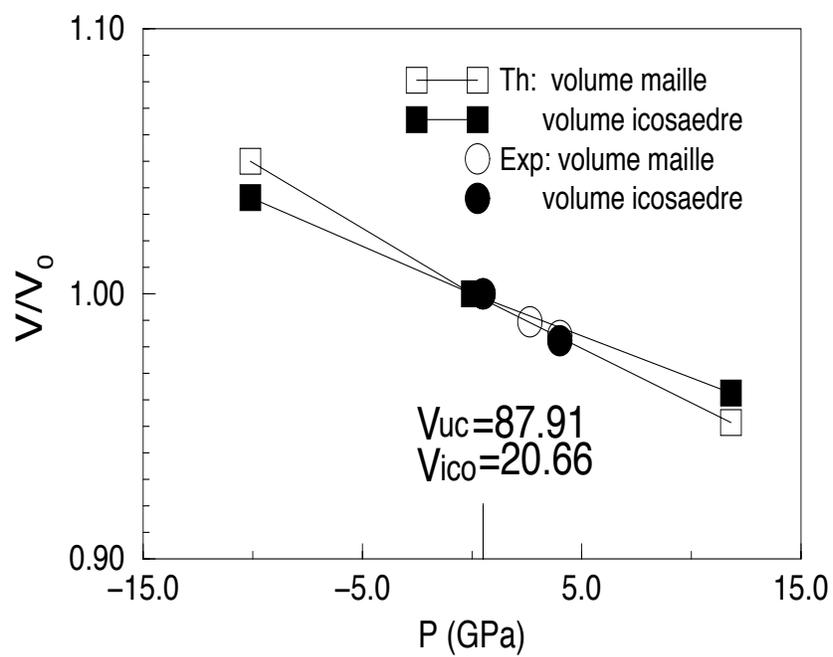


FIG. 3.5 – Bore α : Variation relative des volumes de la maille et de l'icosaèdre en fonction de la pression.

TAB. 3.7 – Modules de volume théoriques de la maille et de l’icosaèdre dans les 3 configurations théoriques du carbone dans B_4C (GPa). Le rayon moyen de l’icosaèdre est également précisé (\AA).

	Maille		Icosaèdre			
	B	B'	B	B'	r_{ico}	
Bore α	222	3.5	B_{12}	297	3.5	1.680
B_4C polaire	248	3.5	$B_{11}C$	274	3.5	1.677
équatorial	249	3.4	$B_{11}C$	276	3.5	1.681
chaîne	235	3.6	B_{12}	271	3.4	1.675

3.5 Conclusion.

Obtenir une équation d’état correcte fait partie intégrante de l’état de l’art en matière de calcul *ab initio*. Cependant, c’est une condition nécessaire et non suffisante pour un modèle théorique. A lui seul, ce résultat ne nous autoriserait pas à contester les résultats expérimentaux sur l’observation de la compression, moléculaire inverse. Ce sont les résultats des chapitres suivants qui nous permettent d’affirmer la validité de la modélisation des interactions interatomique dans les composés borés.

L’icosaèdre est donc bien la partie la plus dure de la maille dans les deux solides. C’est cet arrangement spécifique qui confère aux composés riches en bore leur résistance en température et sous pression. Suivant les résultats théoriques, cet arrangement limite le module de volume à $250 GPa$ (table 3.6).

Ce résultat balise la voie dans les matériaux superdurs à haute température. Jusqu’ici, le carbure de bore est le matériau qui présente le plus fort module de volume à haute température. Il serait très intéressant d’étudier le nitrure de bore en phase icosaédrique B_6N : son icosaèdre est en bore pur B_{12} comme dans le bore α , et deux atomes d’azote renforcent la compressibilité intericosaédrique comme dans le carbure de bore, ce qui peut autoriser un module de volume plus élevé que celui de B_4C . Bien sûr, le module de volume ne devrait pas atteindre celui des solides de la structure diamant, puisque la compressibilité maximale de l’icosaèdre semble être $290 GPa$. B_6N a été mentionné deux fois dans la littérature [155, 156], il ne semble pas avoir été caractérisé en compressibilité, à fortiori en température. La première étude peut être du ressort d’étude théorique et pourra constituer une des suites de cette étude.

Les résultats de compressibilité des icosaèdres B_{12} et $B_{11}C$ réfutent le modèle proposé pour expliquer la chute de la vitesse du son dans les carbures de bore. A 13.3%, il semble qu’une transition ordre “cristal-like” – – \triangleright désordre “glass-like” se produise pour les faibles teneurs en carbone [91, 113]. La structure semblent néanmoins pouvoir encore être ajustée en moyenne sur la structure du bore α . Le désordre est manifeste dans le spectre Raman, comme nous le verrons ultérieurement.

Enfin, les solides riches en bore et leur structure ne présentent pas d’analogie avec les fullerènes, comme on peut le lire de nombreuses fois dans la littérature [154]. D’une part les liaisons à 3 centres du bore sont différente des liaisons à hybridation sp^2 des fullerènes, d’autre part les solides riches en bore ne sont pas des cristaux moléculaires ou moléculaires inversés, mais forment une classe spécifique de matériaux covalents.

Nous abordons maintenant les calculs de vibrations de réseau.

Chapitre 4

Diffusion Raman sur les solides riches en bore.

Dans ce chapitre est décrit le processus par lequel la diffusion inélastique de la lumière par le cristal conduit à l'excitation de phonons. Prédit de façon théorique en 1923, et observé en 1928, l'effet Raman se manifeste par une différence d'énergie de la lumière diffusée [157]. Il se produit pour une lumière dont l'énergie est bien supérieure à celle des vibrations du réseau : c'est donc par l'intermédiaire des électrons que se produit l'émission ou l'absorption des phonons. Les couplages lumière-électron et électron-phonon, dans lequel l'agitation thermique des phonons modifie la polarisabilité électronique du cristal, permettent l'absorption d'un photon, l'émission ou l'absorption d'un phonon et celle d'un second photon. Dans ce processus, l'énergie de la lumière est inférieure à celle des transitions interbandes, de sorte que l'approximation adiabatique reste valable pour les électrons.

Dans un premier temps, le cadre théorique de l'effet Raman est rappelé. Puis le principe de son observation sous pression est décrit. La partie 3 est une synthèse des fréquences de toutes les vibrations du bore α et du carbure de bore et servira de référence pour les chapitres présent et suivant. Enfin, les quatrième et cinquième parties contiennent l'interprétation des spectres de diffusion Raman respectivement du bore et du carbure de bore.

4.1 Description de l'effet Raman.

On décrit d'abord le couplage d'une onde électromagnétique classique avec un système de particules décrit de façon quantique, en définissant le Hamiltonien d'interaction. Puis la diffusion de la lumière est décrite avec les opérateurs de seconde quantification pour l'onde électromagnétique. L'effet Raman est ensuite décrit dans l'approximation dipolaire. Par un changement de jauge approprié, ce traitement est identique à l'approximation dipolaire semi-classique pour le couplage lumière-matière. Enfin, le tenseur de polarisabilité électronique est introduit dans l'approximation de Placzek.

4.1.1 L'interaction lumière-matière.

Le Hamiltonien non relativiste du système lumière + matière s'écrit en fonction du Hamiltonien de l'onde électromagnétique H_l et de celui du cristal en interaction avec la lumière H_m [159, 160] :

$$H_{tot} = H_l + H_m. \quad (4.1)$$

Pour simplifier, les propriétés diélectriques du cristal sont caractérisées par la constante diélectrique ϵ [157, 158] :

$$H_l = \frac{1}{8\pi} \int d^3r (\epsilon \vec{E}^2 + \vec{B}^2), \quad (4.2)$$

$$H_m = T_I(\vec{A}) + T_e(\vec{A}) + U(R_I, r_e) + \Phi(R_I, r_e). \quad (4.3)$$

$U(R_I, r_e)$ est donné par l'équation (2.3). Le potentiel électrique Φ s'écrit en fonction du potentiel scalaire de l'onde électromagnétique $\varphi(\vec{r}, t)$ et les opérateurs d'énergie cinétique s'écrivent maintenant en fonction du potentiel vecteur de l'onde électromagnétique externe $\vec{A}(\vec{r}, t)$, de sa vitesse c , de la charge $-e$ des électrons, et de la charge $+Z_L e$ sur chaque ion :

$$T_I(\vec{A}) = \sum_L \frac{1}{2M_L} (\vec{P}_L - \frac{Z_L e}{c} \vec{A}(\vec{R}_L, t))^2, \quad (4.4)$$

$$T_e(\vec{A}) = \frac{1}{2m} \sum_i (\vec{p}_i + \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}_i, t))^2, \quad (4.5)$$

$$\Phi(R_I, r_e) = \sum_L Z_L e \varphi(\vec{R}_L, t) - \sum_i e \varphi(\vec{r}_i, t). \quad (4.6)$$

On suppose le champ établi de façon adiabatique au temps $t = -\infty$. Dans les conditions expérimentales courantes, l'onde électromagnétique est faible : on réécrit alors $H_m = H + H_{int}$, en fonction du Hamiltonien H non perturbé donné par l'équation (2.2) et de la perturbation dépendante du temps H_{int} :

$$\begin{aligned} H_{int} = & \sum_i \frac{e}{2mc} (\vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}_i, t) + \vec{A}(\vec{r}_i, t) \cdot \vec{p}_i) + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2(\vec{r}_i, t) - e \varphi(\vec{r}_i, t) \\ & + \sum_L -\frac{Z_L e}{2M_L c} (\vec{P}_L \cdot \vec{A}(\vec{R}_L, t) + \vec{A}(\vec{R}_L, t) \cdot \vec{P}_L) + \frac{Z_L^2 e^2}{2M_L c^2} \vec{A}^2(\vec{R}_L, t) + Z_L e \varphi(\vec{R}_L, t). \end{aligned} \quad (4.7)$$

A ce point, on introduit les opérateurs densité d'électrons $\rho = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$, d'ions $\rho_I = \sum_L \delta(\vec{r} - \vec{R}_L)$, de densité de charge ρ_c et de densité de courant paramagnétique de particules \vec{j} :

$$\rho_c(\vec{r}) = -\sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \sum_L Z_L \delta(\vec{r} - \vec{R}_L), \quad (4.8)$$

$$\begin{aligned} \vec{j}(\vec{r}) = & \\ & -\frac{1}{2} \sum_L \frac{Z_L}{M_L} (\vec{P}_L \delta(\vec{r} - \vec{R}_L) + \delta(\vec{r} - \vec{R}_L) \vec{P}_L) + \frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \vec{p}_i. \end{aligned} \quad (4.9)$$

L'évolution en temps des différents opérateurs est donné par $\vec{j}(\vec{r}, t) = e^{iHt/\hbar} \vec{j}(\vec{r}) e^{-iHt/\hbar}$. Le Hamiltonien d'interaction s'écrit, pour des ions de même masse et charge :

$$H_{int} = \quad (4.10)$$

$$\int d^3\vec{r} \frac{e}{c} \vec{j}(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}, t) \quad (4.11)$$

$$+ \int d^3\vec{r} \frac{e^2}{2mc^2} \rho(\vec{r}) \vec{A}^2(\vec{r}, t) \quad (4.12)$$

$$+ \int d^3\vec{r} \frac{e^2 Z_L^2}{2M_L c^2} \rho_I(\vec{r}) \vec{A}^2(\vec{r}, t) \quad (4.13)$$

$$+ \int d^3\vec{r} e \rho_c(\vec{r}) \varphi(\vec{r}, t). \quad (4.14)$$

Jusqu'ici le traitement est exact. Il n'a pas été fait de choix de jauge particulier et les expressions sont invariantes sous l'effet d'une transformation telle que :

$$\vec{A}'(\vec{r}, t) = \vec{A}(\vec{r}, t) + \vec{\nabla}\chi(\vec{r}, t), \quad (4.15)$$

$$\varphi'(\vec{r}, t) = \varphi(\vec{r}, t) - \frac{1}{c} \frac{\partial\chi(\vec{r}, t)}{\partial t}. \quad (4.16)$$

On passe au traitement quantique pour l'onde électromagnétique dans le cristal en remplaçant le potentiel vecteur par l'opérateur quantique correspondant [160] :

$$\vec{A}^{op}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{Q}, p} [A_{\vec{Q}, p}^{op} \vec{e}_p e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r} - i\omega t} + A_{\vec{Q}, p}^{op\dagger} \vec{e}_{p^*} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{r} + i\omega t}], \quad (4.17)$$

où \vec{e}_p est la polarisation de l'onde électromagnétique telle que $\vec{e}_p \cdot \vec{Q} = 0$, Ω est le volume du cristal, et $A_{\vec{Q}, p}^{op}$ et $A_{\vec{Q}, p}^{op\dagger}$ sont, à un facteur $\sqrt{2\pi\hbar c^2/\epsilon\omega}$ près, les opérateurs de destruction et de création d'un photon :

$$A_{\vec{Q}, p}^{op} |N_{\vec{Q}_{1p_1}}, \dots, N_{\vec{Q}_p}\rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\epsilon\omega}} \sqrt{N_{\vec{Q}_p}} |N_{\vec{Q}_{1p_1}}; \dots; N_{\vec{Q}_p} - 1\rangle, \quad (4.18)$$

$$A_{\vec{Q}, p}^{op\dagger} |N_{\vec{Q}_{1p_1}}, \dots, N_{\vec{Q}_p}\rangle = \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\epsilon\omega}} \sqrt{N_{\vec{Q}_p} + 1} |N_{\vec{Q}_{1p_1}}; \dots; N_{\vec{Q}_p} + 1\rangle, \quad (4.19)$$

où $N_{\vec{Q}_p}$ est le nombre de photons de vecteur d'onde \vec{Q} et de polarisation \vec{e}_p .

4.1.2 La diffusion de la lumière.

Pour décrire la diffusion de la lumière, on appelle $|i\rangle$ et $|f\rangle$ les fonctions d'onde du système électrons + ions associées aux énergies E_i et E_f (eq. 2.1) ; (\vec{Q}, \vec{e}_p) et $(\vec{Q}', \vec{e}_{p'})$ caractérisent la direction de propagation et la polarisation des ondes incidente et diffusée, et ω et ω' leurs fréquences.

Dans la diffusion spontanée de la lumière, le système total passe de l'état $|i; N_{\vec{Q}_p}; N_{\vec{Q}'p'} = 0\rangle$ à l'état $|f; N_{\vec{Q}_p} - 1; N_{\vec{Q}'p'} = 1\rangle$. On néglige la diffusion induite telle que $N_{\vec{Q}'p'} \neq 0$ dans l'état de départ [157]. En outre, la fréquence de l'onde électromagnétique incidente est supposée bien supérieure à celles des vibrations atomiques et inférieure à celle des transitions interbandes. On examine les différentes contributions de (4.10) à la diffusion [160] :

– Le choix de la jauge de Lorentz (ou jauge transverse) annule le potentiel scalaire et le terme (4.14) :

$$\varphi = 0, \vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \Rightarrow \vec{p}_i \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{p}_i, \vec{P}_L \cdot \vec{A} = \vec{A} \cdot \vec{P}_L. \quad (4.20)$$

– Les termes (4.12) et (4.13) représentent la diffusion de l'onde électromagnétique par la fluctuation des densités de particules ρ et ρ_I [160]. A cause du rapport des masses électroniques et ioniques, la diffusion (4.13) par les noyaux peut être négligée.

Seuls restent les termes (4.11) et (4.12), respectivement en \vec{A}^{op} et \vec{A}^{op2} . Or l'opérateur $\vec{A}^{op}(\vec{r}, t)$ ne peut créer ou détruire qu'un seul photon à la fois. C'est pourquoi en l'absence d'excitation des degrés de liberté internes du système, seul le terme (4.12)

diffuse la lumière. Lorsque l'excitation de degrés de liberté internes est possible, le terme (4.11) s'ajoute au second ordre en perturbation dépendante du temps. Le calcul des amplitudes de transition se fait par la règle d'or de Fermi [160]. Pour un temps t tel que $t \gg \frac{2\pi}{\omega - \omega'}$, on a :

– Au premier ordre en perturbation, l'élément de matrice de (4.12) est :

$$\begin{aligned} A_{if}^{(1)}(\omega, \omega') &= \langle f; N_{\vec{Q}_p} - 1; N_{\vec{Q}'_p} = 1 | H_{int} | i; N_{\vec{Q}_p}; N_{\vec{Q}'_p} = 0 \rangle \quad (4.21) \\ &= \frac{e^2}{mc^2} \frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega} \sqrt{\frac{N_{\vec{Q}_p}}{\epsilon^2 \omega \omega'}} \vec{e}_p \cdot \vec{e}_{p'}^* \langle f | \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) e^{i(\vec{Q} - \vec{Q}') \cdot \vec{r}} | i \rangle \end{aligned}$$

Les conservations de l'énergie et de l'impulsion impliquent

$E_i + \hbar\omega = E_f + \hbar\omega'$, et $\vec{q} = \vec{Q} - \vec{Q}'$, où \vec{q} est l'impulsion échangée par le système électrons + ions.

– L'élément de matrice de second ordre pour la transition induite par (4.11) s'écrit :

$$\begin{aligned} &\sum_m \frac{\langle f; N_{\vec{Q}_p} - 1, 1 | H_{int} | m; N_{\vec{Q}_p} - 1, 0 \rangle \langle m; N_{\vec{Q}_p} - 1, 0 | H_{int} | i; N_{\vec{Q}_p}, 0 \rangle}{(E_i + N_{\vec{Q}_p} \hbar\omega) - (E_m + (N_{\vec{Q}_p} - 1) \hbar\omega) + i\eta} \quad (4.22) \\ &= \frac{e^2}{c^2} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2 N_{\vec{Q}_p}}{\Omega \epsilon \omega}} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\Omega \epsilon \omega'}} \sum_m \frac{\langle f | \vec{j}_{\vec{Q}'} \cdot \vec{e}_{p'}^* | m \rangle \langle m | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar\omega + i\eta}, \end{aligned}$$

où apparaît l'état intermédiaire ($|m\rangle$, E_m) du système électrons+ions et où $\vec{j}_{\vec{Q}} = \int d^3\vec{r} \vec{j}(\vec{r}) e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}}$.

Lors de la destruction d'un photon (\vec{Q}, \vec{e}_p), le système passe dans l'état virtuel $|m\rangle$ intermédiaire à $|i\rangle$ et $|f\rangle$ (figure 4.1b). Le passage de $|m\rangle$ à $|n\rangle$ se fait avec émission du photon ($\vec{Q}', \vec{e}_{p'}$). Le processus est instantané et l'état $|m\rangle$ est virtuel car, par exemple, la transition ne conserve pas l'énergie. Il représente un état non stationnaire dans lequel la fonction d'onde est une combinaison linéaire des fonctions d'onde de l'état fondamental avec des coefficients qui dépendent du temps. La transition électronique n'est pas une transition interbande [76].

Le processus inverse selon lequel le photon ($\vec{Q}', \vec{e}_{p'}$) est émis lors du passage de $|i\rangle$ à $|m\rangle$ et le photon (\vec{Q}, \vec{e}_p) est absorbé, est également probable (figure 4.1c) et les deux processus s'ajoutent de façon cohérente :

$$\begin{aligned} A_{on}^{(2)}(\omega, \omega') &= \quad (4.23) \\ &\frac{2\pi\hbar e^2}{\Omega} \sqrt{\frac{N_{\vec{Q}_p}}{\epsilon^2 \omega \omega'}} \sum_m \frac{\langle f | \vec{j}_{\vec{Q}'} \cdot \vec{e}_{p'}^* | m \rangle \langle m | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar\omega + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | m \rangle \langle m | \vec{j}_{\vec{Q}'} \cdot \vec{e}_{p'}^* | i \rangle}{E_i - E_m - \hbar\omega' + i\eta}. \end{aligned}$$

La conservation de l'énergie impose $E_i + \hbar\omega = E_f + \hbar\omega'$ et la quantité de mouvement communiquée au système électrons+ions est $\vec{q} = \pm(\vec{Q} - \vec{Q}')$.

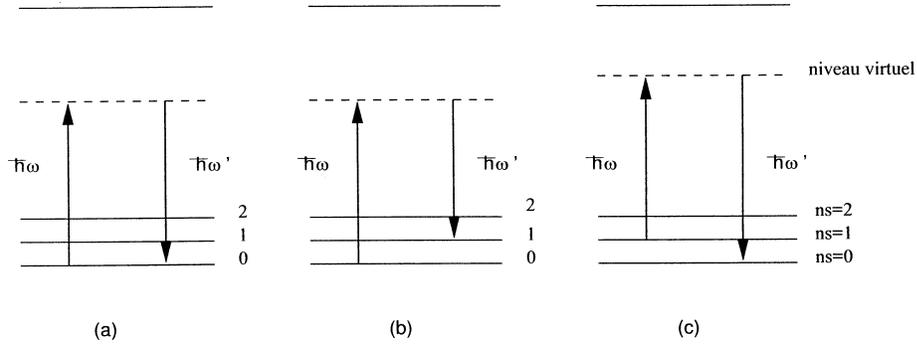


FIG. 4.1 – Transitions pour (a) la diffusion Rayleigh, (b) la diffusion Stokes, (c) la diffusion anti-Stokes.

Le taux de transition total est donné par la règle d'or de Fermi :

$$\Gamma_{\vec{Q}, \vec{e}_p \rightarrow \vec{Q}', \vec{e}_{p'}}^{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} \delta(E_i + \hbar\omega - E_f - \hbar\omega') |A_{if}^{(1)}(\omega, \omega') + A_{if}^{(2)}(\omega, \omega')|^2, \quad (4.24)$$

et la section de diffusion différentielle est donnée par :

$$\frac{d\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega'} = \frac{\Omega}{N_{\vec{Q}_p} c} \int d\omega' \Gamma_{\vec{Q}, \vec{e}_p \rightarrow \vec{Q}', \vec{e}_{p'}}^{i \rightarrow f}, = \frac{\Omega 2\pi}{N_{\vec{Q}_p} c \hbar} \omega'^2 |A_{if}^{(1)}(\omega, \omega') + A_{if}^{(2)}(\omega, \omega')|^2, \quad (4.25)$$

où $d\Omega'$ est l'unité d'angle solide de la lumière diffusée pour les directions \vec{Q}_p et $N_{\vec{Q}_p} c / \Omega$ le flux de photons incidents.

Pour un électron libre non relativiste, la diffusion de la lumière se fait principalement par le terme de premier ordre : le terme de second-ordre est, en effet, plus petit dans un rapport v/c , où v est la vitesse de l'électron [157, 160]. L'intensité diffusée est donnée par la section efficace de Thomson :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_p \cdot \vec{e}_{p'}^*|^2. \quad (4.26)$$

Pour un atome ou une molécule, en l'absence de degrés de liberté interne, la diffusion se fait toujours par le terme de premier ordre et l'intensité diffusée par les n électrons est cohérente [160] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega'} = n^2 \frac{e^4}{m^2 c^4} \frac{\omega'}{\omega} |\vec{e}_p \cdot \vec{e}_{p'}^*|^2. \quad (4.27)$$

Pour un système cristallin, en revanche, les matrices de transition sont évaluées dans l'approximation dipolaire qui fait l'objet de la prochaine partie. Dans cette dernière, la diffusion du premier ordre (4.21) s'annule avec certains termes du second ordre dans (4.23) [160] : seuls subsistent alors les termes Stokes et anti-Stokes caractéristiques de l'effet Raman.

4.1.3 L'approximation dipolaire.

On considère maintenant que chaque électron est localisé sur un site atomique L , ce qui permet de définir l'opérateur moment dipolaire [161] :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}^{elec} + \mu^{ion} = \sum_L -e \sum_i \vec{r}_L^i + Z_L e \vec{R}_L, \quad (4.28)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{\mu} = \frac{1}{i\hbar} [\vec{\mu}, H], \quad (4.29)$$

$$\frac{d}{dt} \vec{\mu} = \sum_L \frac{-e}{m} \sum_i \vec{p}_L^i + \frac{Z_L e}{M_L} \vec{P}_L = -e \vec{j}, \quad (4.30)$$

où \vec{j} est le courant paramagnétique défini par (4.9) et i indice tous les électrons du site L . On réécrit les intégrales en fonction du moment dipolaire :

$$\langle f | \vec{j}_{\vec{Q}} | i \rangle = \int d^3 \vec{r} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \langle f | \vec{j}(\vec{r}) | i \rangle = \langle f | \sum_L [\sum_i e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_L^i} \frac{\vec{p}_L^i}{m}] + e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L} Z_L \frac{\vec{P}_L}{M_L} | i \rangle. \quad (4.31)$$

Les matrices de transition deviennent [161] :

$$\langle f | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle = \frac{1}{i\hbar e} (E_f - E_i) \langle f | \vec{\mu}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle. \quad (4.32)$$

Par des arguments de rapport des masses électroniques et ioniques, l'expression du tenseur de diffusion Raman est souvent donnée en considérant seulement les électrons dans l'opérateur moment dipolaire [162, 76]. On suppose, de plus, la longueur d'onde de la lumière grande devant l'extension spatiale des orbitales électroniques, ce qui permet dans (4.31) de développer l'exponentielle autour de la position R_L de chaque noyau.

Dans l'approximation dipolaire, on retient seulement l'ordre 0 du développement [157, 160] :

$$\langle f | \vec{\mu}_{\vec{Q}}^{elec} | i \rangle \approx \langle f | \vec{\mu}^{elec} | i \rangle. \quad (4.33)$$

Les transitions de premier et second ordre deviennent, après un peu d'algèbre pour les termes de second ordre [160] :

$$A_{if}^{(1)}(\omega, \omega') = \frac{e^2}{mc^2} \frac{2\pi \hbar c^2}{\Omega} \sqrt{\frac{N_{\vec{Q}_p}}{\epsilon^2 \omega \omega'}} \vec{e}_p \cdot \vec{e}_{p'}^* \langle f | \rho_{\vec{0}} | i \rangle, \quad (4.34)$$

$$A_{if}^{(2)}(\omega, \omega') = \frac{2\pi \hbar e^2}{\Omega} \sqrt{\frac{N_{\vec{Q}_p}}{\epsilon^2 \omega \omega'}} \left[-\frac{1}{i\hbar e} \langle f | [\vec{j}_{\vec{0}} \cdot \vec{e}_{p'}^*, \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_p] | i \rangle \right. \quad (4.35)$$

$$\left. + \frac{\omega \omega'}{e^2} \sum_m \frac{\langle f | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_{p'^*} | m \rangle \langle m | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_p | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar \omega + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_p | m \rangle \langle m | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_{p'^*} | i \rangle}{E_i - E_m - \hbar \omega' + i\eta} \right]. \quad (4.36)$$

Dans (4.35), l'élément de matrice du commutateur se réécrit :

$$i\hbar (\vec{e}_{p'}^* \cdot \vec{e}_p) \langle f | \sum_L \left(\frac{e}{m} \right) | i \rangle. \quad (4.37)$$

Ainsi à l'ordre 0 (**approximation dipolaire**), (4.37) introduite dans (4.35) permet d'annuler (4.34) où $\rho_{\vec{Q}=\vec{0}} = \int \rho(\vec{r}) d^3 \vec{r}$ est simplement le nombre d'électrons n .

Dans la somme des éléments de transition du premier et second ordre, seuls restent les termes de second ordre caractéristiques de l'effet Raman :

$$A_{if}^{tot}(\omega, \omega') = A_{if}^{(1)} + A_{if}^{(2)} = \quad (4.38)$$

$$\frac{2\pi\hbar e^2}{\epsilon\Omega} \sqrt{N_{\vec{Q}p}} \sum_m \frac{\langle f | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_{p^*} | m \rangle \langle m | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_p | i \rangle}{E_i - E_m + \hbar\omega + i\eta} + \frac{\langle f | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_p | m \rangle \langle m | \vec{\mu}^{elec} \cdot \vec{e}_{p'^*} | i \rangle}{E_i - E_m - \hbar\omega' + i\eta}.$$

Le terme de droite caractérise la transition de Stokes, dans laquelle un phonon est créé, et le photon perd de l'énergie. Celui de gauche caractérise la transition anti-Stokes, dans laquelle un phonon est détruit et le photon gagne de l'énergie.

Si les photons incidents n'excitent pas le système électrons + ions, la diffusion de la lumière est élastique. Dans (4.38), on a alors $|f\rangle = |i\rangle$ et $\omega = \omega'$ (figure 4.1a). C'est la diffusion Rayleigh, dont la section efficace de diffusion se comporte en ω^4 à basse fréquence [160].

Avec une probabilité beaucoup plus faible, le photon échange de l'énergie avec le système : ce dernier retombe alors dans un état stationnaire tel que $|f\rangle \neq |i\rangle$, dans lequel un phonon d'énergie $\hbar(\omega - \omega')$ a été émis ou absorbé.

Finalement, on peut noter qu'un autre choix de jauge permet de retrouver ce résultat. Dans la jauge de dipôle :

$$\chi(\vec{r}, t) = -\vec{r} \cdot \vec{A}(\vec{r}, t), \quad (4.39)$$

$$A'_\alpha(\vec{r}, t) = -\sum_\beta r_\beta \nabla_\alpha A_\beta(\vec{r}, t), \quad (4.40)$$

$$\varphi'(\vec{r}, t) = -\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t), \quad (4.41)$$

le Hamiltonien d'interaction devient :

$$H_{int} = -\int d^3\vec{r} e\vec{r} \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) \rho_c(\vec{r}) + \int d^3\vec{r} \left[\frac{e}{c} j_{p\alpha} r_\beta \nabla_\alpha A_\beta(\vec{r}, t) \right] \quad (4.42)$$

$$+ \frac{e^2}{2mc^2} \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) [r_\beta \nabla_\alpha A_\beta(\vec{r}, t)]^2 + \frac{e^2 Z_L^2}{2M_L c^2} \int d^3\vec{r} \rho_I(\vec{r}) [r_\beta \nabla_\alpha A_\beta(\vec{r}, t)]^2.$$

On voit apparaître successivement l'interaction électrique dipolaire, l'interaction électrique quadrupolaire, et les termes d'ordre supérieur. L'approximation dipolaire prend en compte seulement le premier terme du membre de droite de l'équation (4.42), et se ramène à l'approximation semi-classique dans la limite des ondes longues, pour laquelle $\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{0}, t)$.

4.1.4 La polarisabilité électronique.

Dans l'expression (4.38), on découple maintenant les états vibrationnels des états électroniques. On considère les processus de diffusion à l'issue desquels l'état électronique n'est pas modifié, et on fait maintenant l'approximation de Placzek [76] : l'intensité de la lumière diffusée par un système ayant des vibrations atomiques, est égale, pour chaque configuration atomique instantanée R_I , à l'intensité diffusée par un système dont les noyaux sont fixes dans la configuration R_I . Cela est vérifié sous les 3 conditions suivantes : l'état fondamental électronique doit être non dégénéré, l'approximation adiabatique valide et la fréquence de la lumière incidente supérieure à celle des ions et inférieure à celle des transitions électroniques [76].

Dans (4.38), on fait l'approximation adiabatique, $|m\rangle = \psi_{m',\mu}(R_I) \phi_{m'}(R_I, r_e)$. De plus, dans les états $|i\rangle = |\psi_{0,\nu} \phi_0\rangle$ et $|f\rangle = |\psi_{0,\nu'} \phi_0\rangle$, la partie électronique est dans

l'état fondamental, et seul l'état vibrationnel est modifié. D'autre part, on néglige l'énergie du phonon par rapport à l'énergie électronique ε dans les dénominateurs : $E_i \approx \varepsilon_i$, $E_m \approx \varepsilon_m$. Enfin, on utilise le fait que les fonctions d'onde vibrationnelles forment une base complète : $\sum_{\nu'} |\phi_{0\nu'}(\vec{R})\rangle \langle \phi_{0\nu'}(\vec{R}')| = \delta(\vec{R} - \vec{R}')$. La transition devient [161, 162] :

$$A_{if}^{tot}(\omega, \omega') = \frac{2\pi\hbar}{\Omega\varepsilon} \sqrt{N_{\vec{Q}_p}} \omega \omega' \langle \psi_{0,\nu'} | \vec{e}_{p'*} \chi \vec{e}_p | \psi_{0,\nu} \rangle, \quad (4.43)$$

dans laquelle $\vec{e}_{p'*} \chi \vec{e}_p = \sum_{\alpha\beta} e_{p'*\alpha} P_{\alpha\beta} e_{p\beta}$ et le tenseur de polarisabilité électronique $\chi_{\alpha\beta}$ est donné par :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega, \omega') = \sum_{m'} \frac{\langle \phi_0 | \mu_{\alpha}^{elec} | \phi_{m'} \rangle \langle \phi_{m'} | \mu_{\beta}^{elec} | \phi_0 \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_m + \hbar\omega + i\eta} + \frac{\langle \phi_0 | \mu_{\beta}^{elec} | \phi_{m'} \rangle \langle \phi_{m'} | \mu_{\alpha}^{elec} | \phi_0 \rangle}{\varepsilon_i - \varepsilon_m - \hbar\omega' + i\eta}. \quad (4.44)$$

Le tenseur de polarisabilité électronique dépend des coordonnées nucléaires par la dépendance des fonctions d'onde électroniques ϕ . Dans son développement en fonction d'un mode normal Q_{ν}^0 :

$$\chi_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta}^{(0)} + \sum_{\nu} \chi_{\alpha\beta,\nu}^{(1)} |_{Q_{\nu}=Q_{\nu}^0} (Q_{\nu} - Q_{\nu}^0) + \frac{1}{2} \sum_{\nu\nu'} \chi_{\alpha\beta,\nu\nu'}^{(2)} |_{Q_{\nu}=Q_{\nu}^0}^{Q_{\nu'}=Q_{\nu'}^0} (Q_{\nu} - Q_{\nu}^0)(Q_{\nu'} - Q_{\nu'}^0) + \dots, \quad (4.45)$$

apparaissent successivement les termes à l'origine de la diffusion Rayleigh, de la diffusion Raman de premier ordre et de la diffusion Raman de second ordre.

La section efficace de diffusion Raman est :

$$\frac{d\sigma_{i \rightarrow f}}{d\Omega} = \frac{\omega\omega'^3}{c^4} |\langle \psi_{0,\nu'} | \vec{e}_{p'*} \chi \vec{e}_p | \psi_{0,\nu} \rangle|^2. \quad (4.46)$$

Au premier ordre, elle est donnée par les équations (2.84) à (2.87). La fonction d'onde vibrationnelle $|\psi_{0,\nu}\rangle$ est utilisée pour calculer le facteur statistique (2.82).

4.1.5 Conclusion.

Dans un cristal, l'effet Raman non résonant est un effet de second ordre dans le couplage lumière-matière. La petitesse de cet effet par rapport à la diffusion élastique de Rayleigh et la difficulté de sa mise en évidence, ont constitué un handicap pour son étude jusqu'à l'apparition de la lumière des lasers comme source de couplage. La diffusion Raman constitue maintenant un outil très précis pour l'étude des vibrations atomiques. Le principal inconvénient de la diffusion Raman est que, à cause de la très grande longueur d'onde de l'onde électromagnétique par rapport aux dimensions de la maille du cristal, elle ne permet d'étudier les phonons que dans une partie très limitée de la zone de Brillouin : le centre de zone, ainsi que les combinaisons de bord de zone.

4.2 La diffusion Raman sous pression.

Nous avons vu au chapitre 3 que le bore α figure parmi les matériaux les plus durs. Le spectre de diffusion Raman de premier ordre et le spectre d'absorption infrarouge ont été étudiés de façon expérimentale sous pression et les paramètres de Grüneisen des différents modes mesurés. Le principe expérimental de la mesure est décrit.

Une presse à enclume en diamant a été utilisée pour atteindre les hautes pressions nécessaires à la compression du bore. La cellule à enclume en diamant à membrane est représentée sur la figure (4.2) et son fonctionnement expliqué en détail dans [163]. Chaque diamant de l'enclume est fixée sur une des demi-sphères (J) et (E). (J) est fixe, tandis que (E) est en contact avec le piston mobile (D). La force est transmise au piston par un système hydraulique : le gonflement à l'hélium d'une membrane fixée sur la partie (B).

La taille de l'espace réservé pour l'échantillon et le milieu transmetteur de pression est de $10^{-4}mm^3$. Ce dernier est dans l'état gazeux ou liquide pour générer une pression hydrostatique ou quasi-hydrostatique sur l'échantillon. Du néon a été utilisé dans les expériences sur le bore α . Il est chargé dans la cellule sous forme de gaz et se liquéfie puis se solidifie lors de la montée sous pression.

La pression au sein de la cellule est déduite de la mesure de l'évolution de la ligne de luminescence de plusieurs rubis disposés au hasard de part et d'autre de l'échantillon lors du chargement. L'homogénéité de la pression dans la cellule peut ainsi être évaluée.

Dans certaines conditions, les plus hautes pression accessibles en cellule à enclume de diamant sont de l'ordre de 100 à 200 *GPa* [166]. Dans les études menées sur le bore α , les pressions maximales ont été de 30 *GPa* dans l'expérience de diffusion Raman, et de 10 *GPa* dans l'expérience d'absorption infrarouge.

Les diamants de l'enclume sont optiquement transparents dans une grande gamme de longueur d'onde et permettent ainsi les caractérisations optiques de l'échantillon sous pression : rayons X [164], diffusion Raman et Brillouin, absorption infrarouge [165]. La petite taille de l'échantillon exigée par le dispositif ne permet pas l'étude des vibrations de réseau sous pression par diffusion inélastique de neutrons qui nécessite un cristal de l'ordre de quelques mm^3 . Dans le bore α , la lumière laser non polarisée de la ligne à 5145 Å de l'argon a été utilisée comme source d'excitation pour la diffusion Raman.

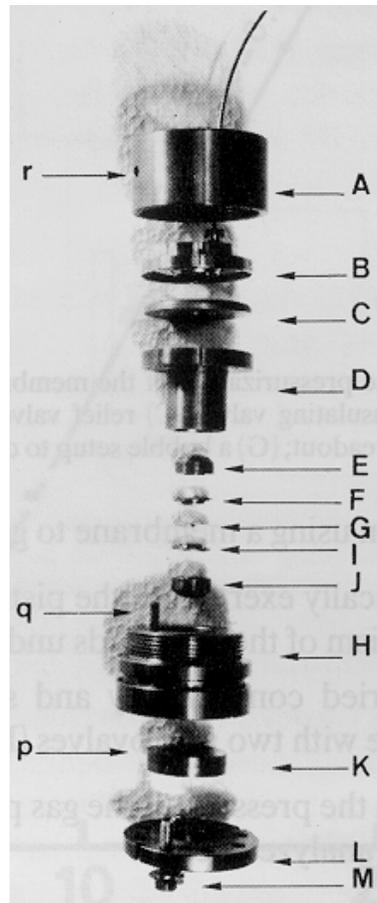
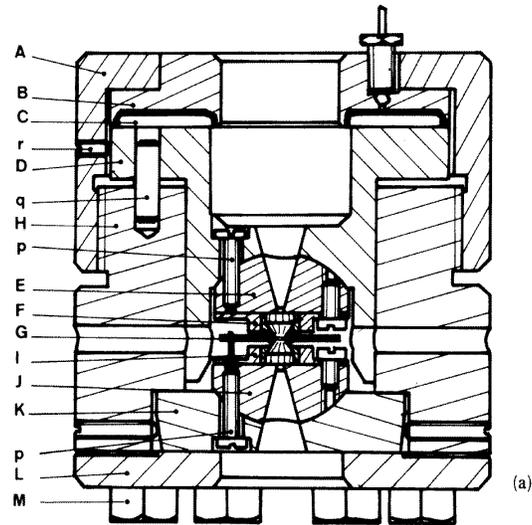


FIG. 4.2 – (Haut) Plan de la cellule à enclume en diamant à membrane. (Bas) Photographie de ses différentes parties [163]. (E) et (J) sont les hémisphères qui maintiennent les diamants. (F) sont les pièces en cuivre dans lesquelles sont insérés les diamants. (B) est la pièce sur laquelle est fixée la membrane, qui appuie sur la pièce (C). Cette dernière transmet la force au piston (D). (M), (P) et (r) sont des écrous de maintien et (q) est un dispositif de blocage.

4.3 Synthèse des résultats théoriques.

Dans cette partie sont réunis les différents résultats dont l'analyse sera faite au cours de ce chapitre et du chapitre suivant.

Le tableau (4.1) résume les résultats de la théorie des groupes pour l'activité optique des modes de vibrations dans le bore α [167] et le carbure de bore [168]. La présence du centre d'inversion (figure 2.1) entraîne l'exclusion mutuelle des activités Raman et infrarouge : la règle de sélection pour un tenseur de second rang comme le tenseur Raman autorise seulement les transitions entre états de même parité, à l'inverse de celle pour l'émission ou l'absorption [169].

Dans les calculs de vibration de réseau, les masses du bore naturel (10.81 a.m.u.) et du carbone naturel (12.011 a.m.u.) ont été considérées. Le bore naturel contient en effet 20 % de bore ^{10}B et 80 % de bore ^{11}B . Le carbone naturel contient, quant à lui, 1.1 % de carbone ^{13}C . Les calculs ont été menés en centre de zone de Brillouin et aux paramètres d'équilibre théoriques. Pour le bore α , les coefficients de pression ont été déterminés aux volumes indiqués dans le chapitre précédent.

Le tableau (4.2) rassemble les fréquences, symétries et activités des modes de vibration optiques par ordre croissant de fréquence. Dans le tableau (4.2), seules les fréquences de la partie analytique (2.69) de la matrice dynamique à $\vec{q} = \vec{0}$ sont données. Dans le bore α , l'existence de deux sites cristallographiques permet l'activité infrarouge. La polarité est cependant faible et le décalage en fréquence causé par la contribution (2.71) est quasiment inexistant (inférieur au cm^{-1}). Dans le carbure de bore, le splitting infra rouge est de l'ordre du % : il est compris entre 1 et 5 cm^{-1} pour tous les modes excepté le mode d'élongation de la chaîne centrale à 1606 cm^{-1} , pour lequel le splitting infrarouge est de 20 cm^{-1} .

Comme expliqué au chapitre 2, la modélisation de B_4C avec le carbone en site polaire abaisse le nombre de symétries du groupe ponctuel : de D_{3d} il devient C_s . En particulier, le centre d'inversion est perdu. Chaque mode est non dégénéré et potentiellement actif en Raman et en infrarouge. La levée de dégénérescence $\Delta\omega/\omega$ a été évaluée chaque mode de symétrie E et est en moyenne de 4%.

TAB. 4.1 – Activité optique des modes de vibration dans le bore α et le carbure de bore (groupe ponctuel D_{3d}).

Activité	Symétrie	Nombre de modes	
		B_{12}	B_4C
Silencieux		4	4
dont	A_{1u}	2	2
	A_{2g}	2	2
Raman		10	12
dont	A_{1g}	4	5
	E_g	6	7
Infrarouge		8	12
dont	A_{2u}	3	5
	E_u	5	7

Pour le carbure de bore en configuration polaire, afin d'évaluer la symétrie préférentielle

de chaque mode, les vecteurs propres ont été projetés sur ceux obtenus pour $B_{12}(CCC)$ en symétrie D_{3d} , lorsque les 3 atomes de carbone forment la chaîne intericosédrique. Pour les fréquences inférieures à 840 cm^{-1} , chaque vecteur propre C_s se projette majoritairement sur un seul des vecteurs propres D_{3d} et la correspondance est univoque entre les vecteurs propres C_s et les vecteurs propres D_{3d} . Pour certains modes de haute fréquence, l'assignation d'une symétrie est plus ambiguë. La comparaison des intensités en polarisation A_{2u} et E_u permet de lever les ambiguïtés. La levée de dégénérescence des modes E induite par la symétrie C_s est en moyenne de 5 %, avec un maximum à 12 % sur le mode E_u de plus basse fréquence et un minimum à 1 % sur les modes E autour de 800 cm^{-1} .

Les vecteurs propres du bore α sont données dans les figures (4.3) à (4.8). La figure (4.3) rassemble les modes de libration et les modes silencieux. Les figures (4.4) et (4.5) représentent les modes actifs en Raman, et les figures (4.6) et (4.7) représentent les modes actifs en infrarouge.

Les deux premiers dessins de la figure (4.3) représentent deux des 3 modes de libration, respectivement autour des axes perpendiculaire et parallèle à l'axe rhomboédrique. Le premier est dégénéré et Raman actif, le second est silencieux. Les trois dessins restants sont des modes de torsion de l'icosaèdre. Ils sont silencieux.

- Dans le premier mode de torsion, les atomes équatoriaux sont quasiment fixes et la torsion de l'icosaèdre vient de la rotation autour de l'axe rhomboédrique et en sens inversé des atomes des deux triangles polaires.
- Dans le second mode de torsion, la torsion de l'icosaèdre vient de la rotation en sens inversé des 6 atomes polaires et des 6 atomes équatoriaux.
- Dans le troisième mode de torsion, les atomes polaires sont fixes, et la torsion de l'icosaèdre vient de la rotation en sens inversé des trois atomes équatoriaux situés légèrement au dessus du plan équatorial, par rapport aux 3 atomes équatoriaux situés au dessous de ce plan.

Les figures (4.4) et (4.5) représentent les modes actifs en Raman par ordre de fréquence croissante à l'exception du mode de libration. Les modes A_{1g} sont des modes de respiration de l'icosaèdre, dans lesquels les vecteurs déplacements sont parallèles au vecteur position de l'atome (fig. (2.5)).

Les modes E_g sont plus difficiles à interpréter. Dans les modes à 608 et 1138 cm^{-1} , 4 atomes d'un même site sont principalement en mouvement : étirement suivant un diamètre de l'icosaèdre et contraction suivant un autre diamètre. Le mode de basse fréquence concerne 4 atomes équatoriaux, celui de haute fréquence, 4 atomes polaires.

TAB. 4.2 – Fréquence en cm^{-1} et activité théoriques des modes de vibration optiques du bore α (groupe ponctuel D_{3d}) et du carbure de bore $B_{11}C_{pol}(CBC)$ dans l'approximation monoclinique (groupe ponctuel C_s) ou en symétrisant la matrice dynamique (groupe ponctuel D_{3d}). Pour le bore α , les coefficients de pression $\gamma_{th} = \frac{\partial\omega_{th}}{\partial P}$ en $cm^{-1}GPa^{-1}$. Pour le carbure de bore, la levée de dégénérescence $\Delta\omega/\omega$ sur les modes E est estimée en %.

Bore α B_{12}				Carbure de bore B_4C				
D_{3d}				C_s				D_{3d}
Symétrie	Activité	ω_{th}	γ_{th}	Symétrie	Activité	ω_{th}	$\Delta\omega/\omega$	ω_{th}
A_{1u}	Silencieux	492	0.85	E_u	IR	360-402	12	396
A_{2g}	Silencieux	508	0.04	A_{2u}	IR	438		436
E_g	Raman	529	0.18	E_g	Raman	479-489	4	499
E_u	IR	571	2.7	A_{2g}	Silencieux	493		495
E_g	Raman	608	3.3	E_g	Raman	532-545	2	543
E_u	IR	612	2.1	E_u	IR	511-535	5	519
A_{1g}	Raman	708	2.8	A_{1u}	Silencieux	573		576
E_u	IR	721	2.7	E_u	IR	598-628	5	616
E_g	Raman	729	3.5	A_{1g}	Raman	702		729
A_{2g}	Silencieux	739	0.77	E_u	IR	702 :728	4	714
E_g	Raman	790	2.3	A_{1g}	Raman	711		707
A_{1u}	Silencieux	802	0.66	A_{2u}	IR	735		720
E_u	IR	808	4.1	E_g	Raman	737-767	4	749
A_{2u}	IR	814	3.7	E_u	IR	725-788	9	761
A_{1g}	Raman	815	4.2	A_{2g}	Silencieux	803		794
E_u	IR	819	3.8	E_g	Raman	810-819	1	812
A_{2u}	IR	829	4.8	E_u	IR	845-863	2	857
E_g	Raman	890	3.3	E_g	Raman	845-855	1	848
A_{1g}	Raman	947	5.2	A_{2u}	IR	878		877
A_{2u}	IR	947	3.9	A_{1u}	Silencieux	881		878
E_g	Raman	1138	5.5	A_{2u}	IR	970		972
A_{1g}	Raman	1192	5.6	A_{1g}	Raman	1000		999
				E_g	Raman	1043-1049	1	1054
				E_g	Raman	1101-1139	4	1116
				E_u	IR	1082-1118	3	1103
				A_{1g}	Raman	1069		1060
				A_{1g}	Raman	1100		1093
				A_{2u}	IR	1606		1605

TAB. 4.3 – Résultats théoriques et expérimentaux des fréquences Raman du bore α . Les fréquences sont en cm^{-1} . La symétrie des modes expérimentaux a été attribuée sur la base du présent travail. L’analyse des résultats s’appuie sur les deux colonnes de droite.

Sym.	Expérience					Théorie				Ce travail		
	ω_{exp}^a	ω_{exp}^b	ω_{exp}^c	ω_{exp}^d	ω_{exp}^e	ω_{th}^d	ω_{th}^e	ω_{th}^f	ω_{th}^g	ω_{th}^h	ω_{exp}	ω_{th}
E_g	524	215	175			148	170	179	181		525	529
E_g	587	524	525			614	540	511	616		586	608
A_{1g}	693	586	587			698	671	667	798		692	708
E_g	710	691	692			727	693	672	806		708	729
E_g	776	710	710			775	800	776	873		774	790
A_{1g}	796	774	776			748	769	750	857		793	815
E_g	872	793	795			886	873	845	918		870	890
A_{1g}	931	870	872			976	955	912	965		925	947
E_g	1125	930	933			1210	1097	1155	1157		1122	1138
A_{1g}	1185	1125	1123	1157		1112	1178	1184	1151		1186	1192

^aRef. [170].

^bRef. [171].

^cRef. [172].

^dModèle de champ de force à 3 paramètres [167].

^eModèle de champ de force à 5 paramètres [23].

^fModèle à couche à 14 paramètres. 2 ajustements différents [22].

4.4 Diffusion Raman sur le bore α .

Dans le tableau (4.3) sont résumés les différents résultats expérimentaux de l’activité Raman du bore α . 10 modes sont attendus par la théorie des groupes (table (4.1)) alors que plus de 10 pics sont observés dans les expériences. Les résultats de deux modèles de champ de force de valence (équation 2.25 et 2.26) sont également reportés. Le premier modèle a été fitté sur les modes Raman [167], le second sur les modes Raman et infrarouge [23]. Les résultats d’un modèle à couche à 14 paramètres prenant en compte la polarité du bore α , sont également indiqués [22].

Sur la base des résultats des modèles de champ de force, les modes de vibration du bore α ont été classés de la façon suivante [167] :

- les modes **intericosaédriques** ont une fréquence supérieure à 1000 cm^{-1} ;
- les modes **intraicosaédriques** ont une fréquence plus basse, comprise entre 950 et 551 cm^{-1} ;
- les modes de **libration** font vibrer des icosaèdres de 12 atomes et ont une fréquence plus basse, vers 100 ou 200 cm^{-1} .

On peut faire deux remarques sur la classification proposée. D’une part, elle conforte le caractère **moléculaire inverse** supposé du bore α , dont nous avons montré au chapitre précédent qu’il est erroné. D’autre part, elle ne tient pas compte d’un mode très fin à 525 cm^{-1} , pour les raisons suivantes :

- Sa largeur à mi-hauteur mesurée est de 0.8 cm^{-1} [172]. A cette fréquence, remplacer un atome de ^{11}B par un atome ^{10}B entraîne un décalage en fréquence de l’ordre de 20 cm^{-1} sur une liaison $B - B$ et de plus d’un cm^{-1} sur un oscillateur

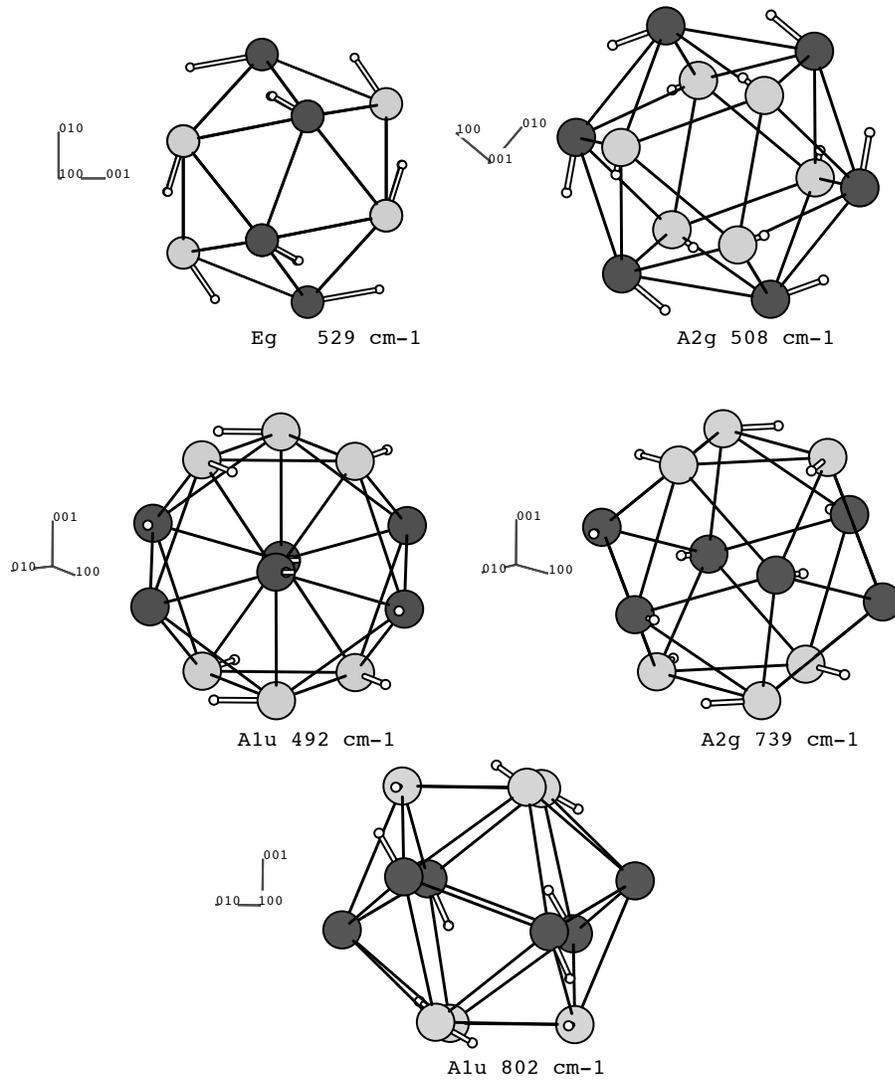


FIG. 4.3 – Bore α : vecteurs propres de la matrice dynamique des modes de libration et silencieux. Les atomes clairs forment les triangles polaires, les atomes foncés sont équatoriaux. L'axe cartésien [001] est l'axe rhomboédrique. Les deux premiers modes sont les modes de libration autour des axes perpendiculaire et parallèle à [111]. Les trois autres modes sont silencieux et constituent des modes de torsion de l'icosaèdre.

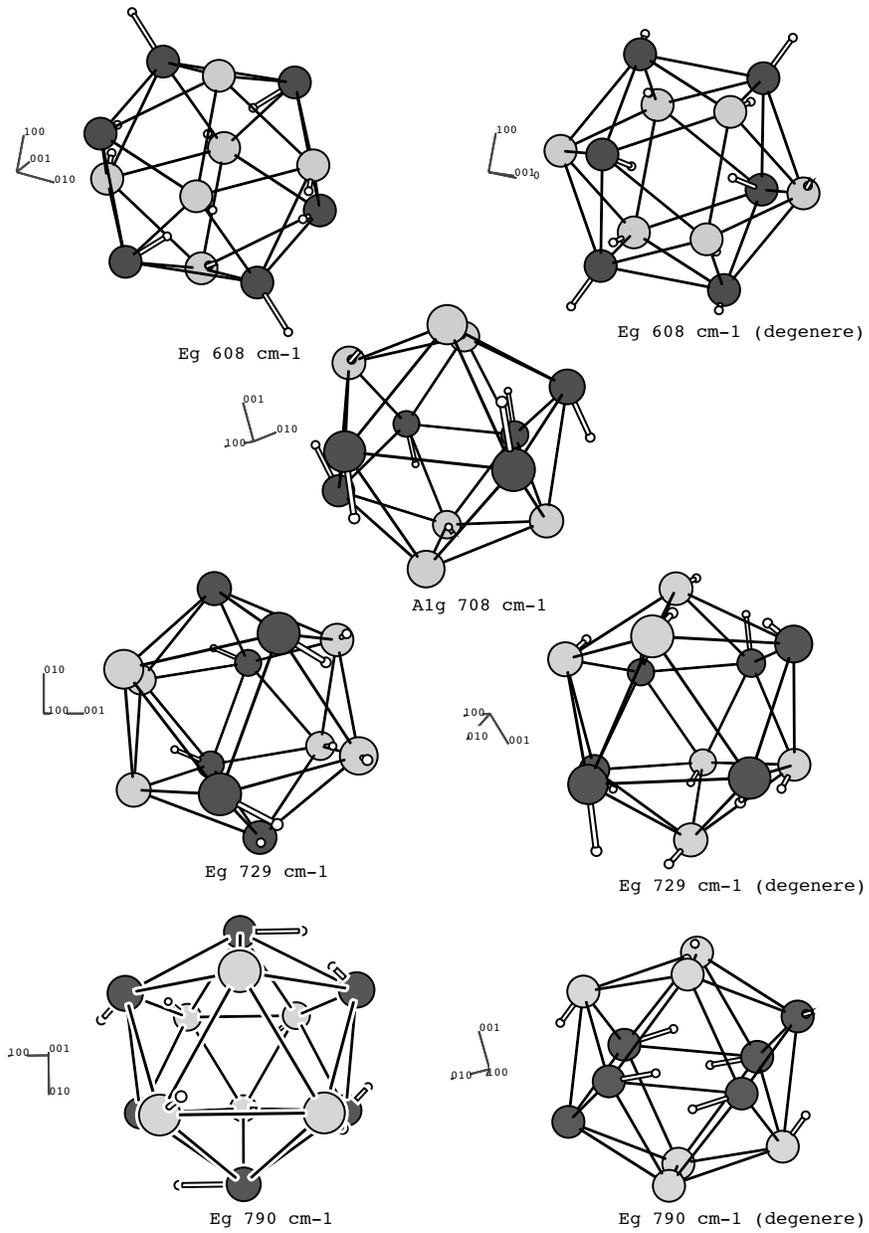


FIG. 4.4 – Bore α : vecteurs propres de la matrice dynamique des modes actifs en Raman. Les atomes clairs forment les triangles polaires, les atomes foncés sont équatoriaux. L'axe cartésien [001] est l'axe rhomboédrique.

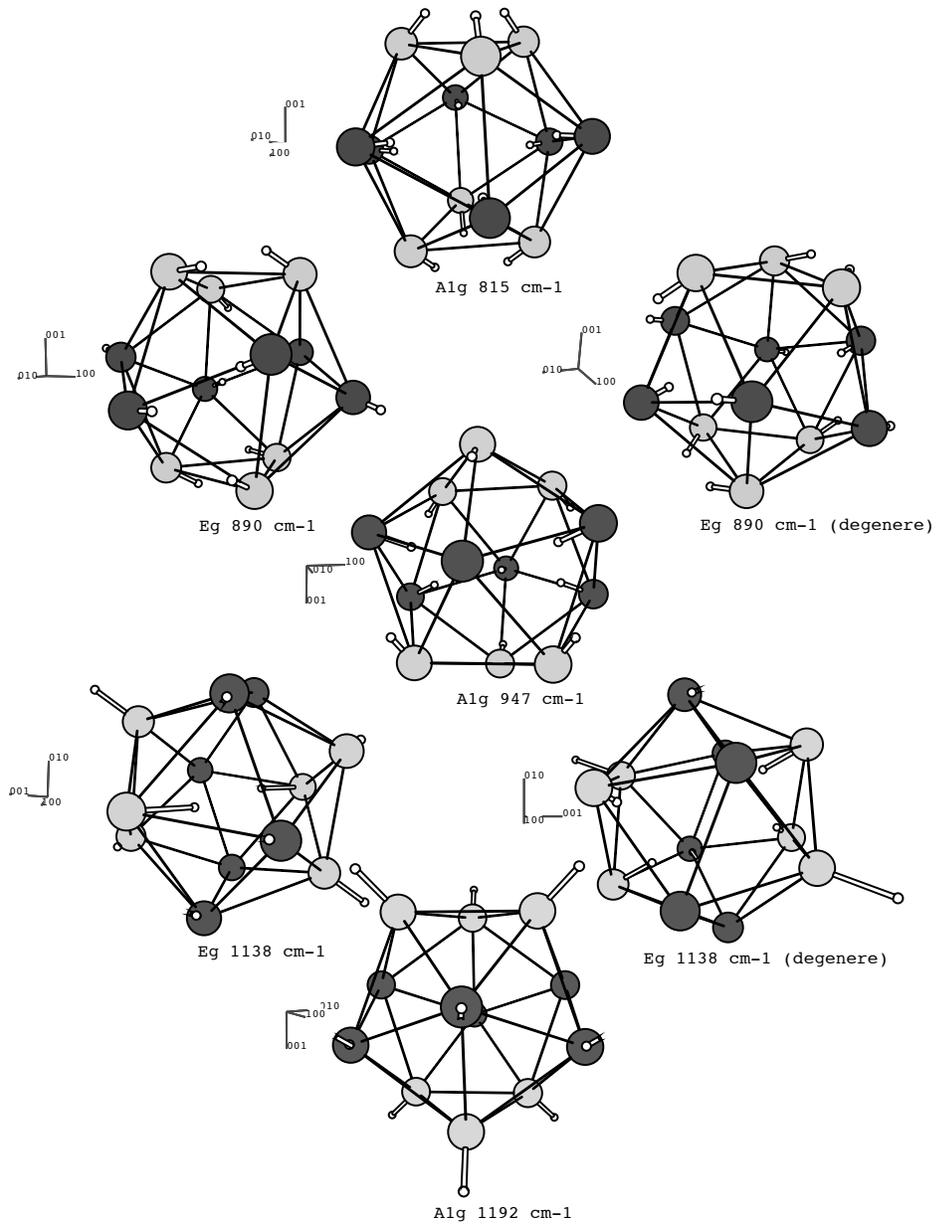


FIG. 4.5 – Bore α : vecteurs propres de la matrice dynamique des modes actifs en Raman. Les atomes clairs forment les triangles polaires, les atomes foncés sont équatoriaux. L'axe cartésien [001] est l'axe rhomboédrique.

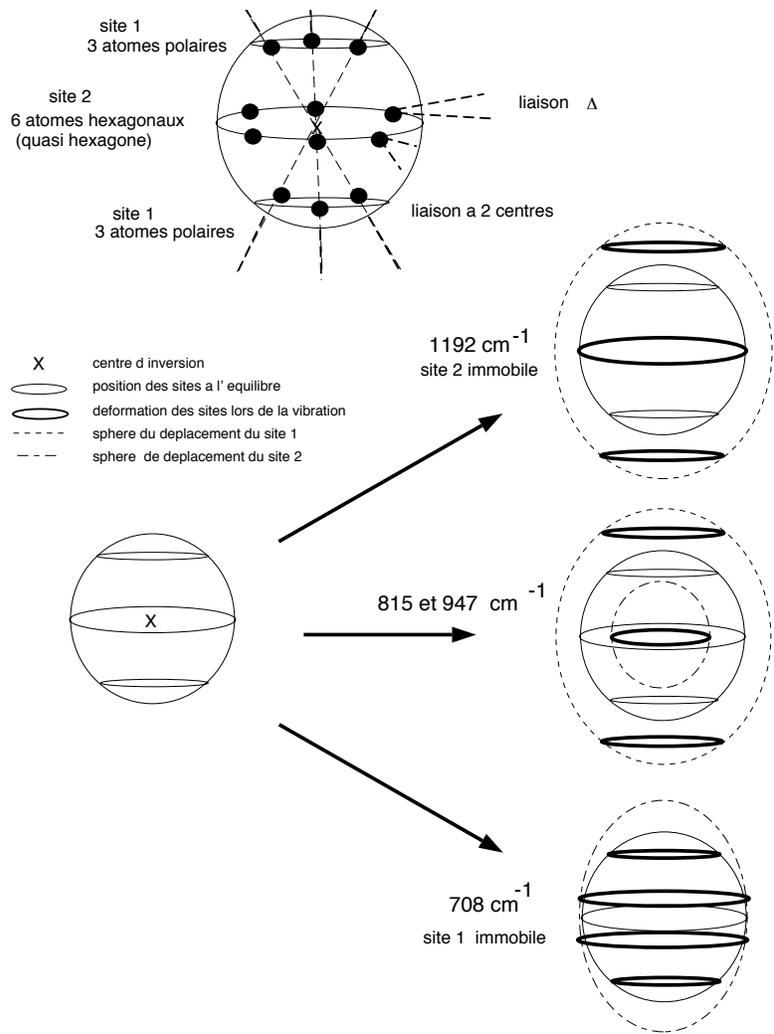


FIG. 4.6 – Bore α : description des modes A_{1g} .

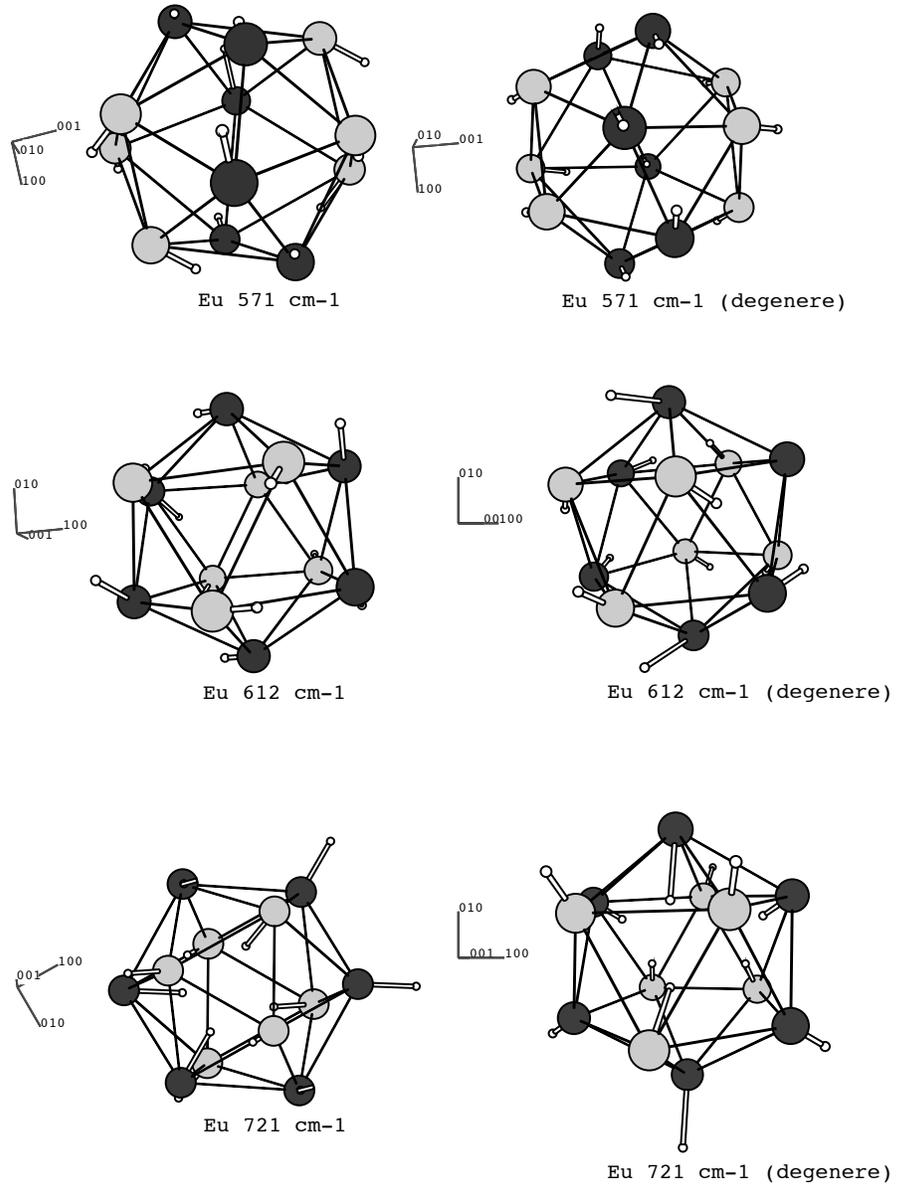


FIG. 4.7 – Bore α : vecteurs propres de la matrice dynamique des modes actifs en infrarouge. Les atomes clairs forment les triangles polaires, les atomes foncés sont équatoriaux. L'axe cartésien [001] est l'axe rhomboédrique.

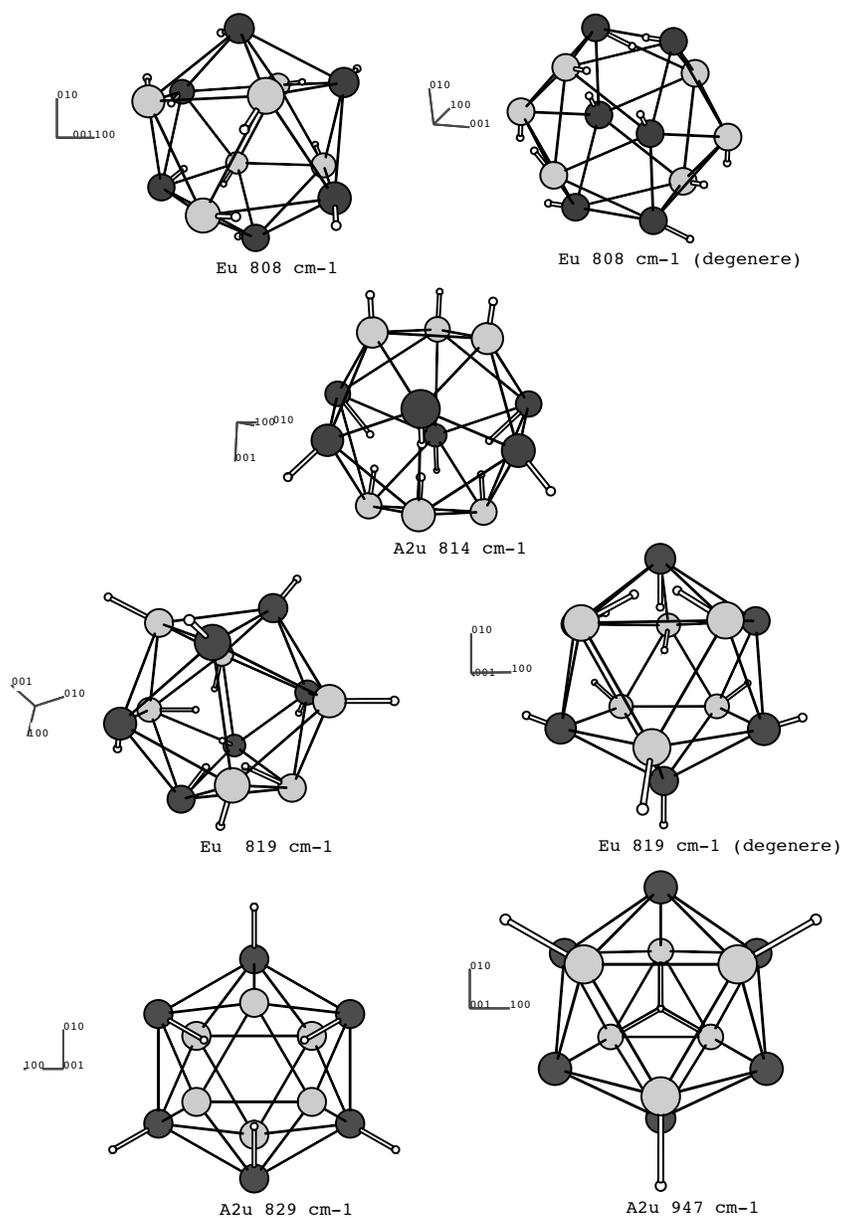


FIG. 4.8 – Bore α : vecteurs propres de la matrice dynamique des modes actifs en infrarouge. Les atomes clairs forment les triangles polaires, les atomes foncés sont équatoriaux. L'axe cartésien $[001]$ est l'axe rhomboédrique.

- ayant une masse équivalent à 12 atomes [65]. Si le mode était une vibration de réseau, les effets isotopiques devraient l'élargir de façon plus importante.
- Il a une intensité anormalement élevée par rapport aux autres modes [167]. Ce motif est équivalent au précédent, puisque c'est l'intensité intégrée qui doit être prise en compte dans ce type de comparaison et elle est faible.
 - D'autre part, il a été observé sur un cristal orienté à la fois dans la géométrie $Y(ZX)Y$ qui active seulement les modes de symétries E_g et dans la géométrie $Y(ZZ)Y$, dans laquelle seuls les modes A_{1g} sont visibles [173]. Cependant, un examen attentif des expériences permet de vérifier que l'intensité observée en géométrie $Y(ZZ)Y$ est à peine 1% de celle des autres modes A_{1g} , alors que dans l'autre géométrie son intensité est identique aux modes E_g . Dans cette expérience, nous supposons donc une polarisation imparfaite de la lumière ou une déviation aux règles de sélection générée par un désordre quelconque. Ce mode n'apparaît pas en absorption infrarouge.
 - Le modèle de champ de force de valence, simple, à 3 paramètres, restitue étonnamment bien tous les modes, sauf le mode à 525 cm^{-1} . Inclure ce mode dans les ajustements sans au détriment du mode à 710 cm^{-1} modifie peu la précision du calcul [23]. En particulier le mode de libration est toujours trouvé autour de 170 cm^{-1} .
- Bien qu'il soit présent quel que soit le mode de synthèse du cristal, le mode à 525 cm^{-1} a donc été exclu des modes de réseau du bore α [167, 23, 22]. Des hypothèses variées ont été émises sur son origine, parmi lesquelles ont été cités un effet d'impureté tel que la vibration d'un agrégat de silicium ou celle de Cl_2 ou un effet Raman électronique entre deux niveaux électroniques superficiels éloignés de 65 meV [23]. Pour en préciser l'origine, son comportement sous pression a été observé. Comme nous allons le voir, ce dernier est différent de celui des autres modes et son interprétation a nécessité le calcul *ab initio* des modes de réseau et de leur paramètres de Grüneisen.

4.4.1 Comportement sous pression des fréquences Raman.

La figure (4.9) représente un spectre expérimental à pression ambiante, dans lequel le mode à 525 cm^{-1} est fortement élargi par la résolution du spectromètre ($\approx 2\text{ cm}^{-1}$). On voit que son comportement sous pression est remarquable par rapport aux autres modes : sa pente à l'origine est 10 fois plus petite (table 4.4). La figure (4.10) indique cependant une faible croissance de la fréquence qui redescend au delà de 15 GPa .

La table (4.4) rassemble les fréquences théoriques et expérimentales. L'erreur moyenne sur les modes est inférieure à 2.5 % et l'erreur maximale est de 4% sur le mode E_g observé à 585 cm^{-1} . La fréquence harmonique théorique est systématiquement supérieure à la fréquence expérimentale, alors qu'elle est inférieure dans les semiconducteurs à structure diamant C, Si, Ge [88]. Cet écart a au moins trois origines :

- Le volume d'équilibre théorique qui est sous estimé dans la D.F.T.-L.D.A. (cf. chapitre 2). Il correspond à une pression de 10 GPa , ce qui conduit à une élévation des fréquences de l'ordre de 36 cm^{-1} , puisque le coefficient de pression est en moyenne de $3.6\text{ cm}^{-1}\text{GPa}^{-1}$.
 - Le décalage causé par les effets anharmoniques [175].
 - Le décalage produit par les effets isotopiques [176, 177].
- Ces effets agissent différemment suivant chaque mode.

Dans le calcul théorique, un mode à 529 cm^{-1} est très proche en fréquence du mode expérimental à 525 cm^{-1} . Les déplacements atomiques associés sont reportés figure (4.3), et montrent qu'il s'agit d'un mode de libration autour des axes perpendicu-

TAB. 4.4 – Fréquences Raman théoriques et expérimentales à pression ambiante ω (cm^{-1}), et leurs coefficients de pression, $\gamma_P = (\partial\omega/\partial P)_{P=0}$ ($cm^{-1}GPa^{-1}$). ε est l'écart relatif théorie-expérience en %. Quand elle est mesurable, la largeur à mi-hauteur est également précisée (cm^{-1}). Celle du mode de libration est tirée de [172].

	E_g	E_g	A_{1g}	E_g	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}	E_g	A_{1g}
ω_{th}	529	608	708	729	790	815	890	947	1138	1192
ω_{expt}	525	586	692	708	774	793	870	925	1122	1186
ε	0.8	3.8	2.3	3	2.1	2.7	2.3	2.4	1.4	0.5
FWHM	0.8		5		7	11	8	22	15	24
γ_P^{th}	0.18	3.3	2.8	3.5	2.3	4.2	3.3	5.2	5.5	5.6
γ_P^{expt}	0.3	3.3	3.0	3.6	2.6	4.2	3.5	5.4	5.2	5.0

laire à l'axe rhomboédrique. Il est donc dégénéré E_g .

Les coefficients de pression théoriques et expérimentaux sont également reportés table (4.4). Ils sont déterminés par la pente à l'origine des résultats expérimentaux et par différence finie dans le calcul théorique. L'erreur relative est de l'ordre de 10 %, ce qui paraît raisonnable étant donnée l'imprécision des déterminations théorique et expérimentale. Le point remarquable est que les calculs reproduisent **l'écart d'un ordre de grandeur** entre le mode à 529 cm^{-1} et les autres modes Raman, ce qui permet d'attribuer sans ambiguïté le mode observé à la libration des icosaèdres. Aucun mode théorique n'est trouvé à une fréquence inférieure à 490 cm^{-1} (table 4.2). Aucun autre mode n'a un coefficient de pression aussi faible, hormis le mode de libration silencieux à 508 cm^{-1} .

Le mode de libration est prédit à la bonne fréquence par la théorie : l'absence d'élargissement expérimental de la raie confirme qu'il n'est affecté ni par le désordre isotopique, ni par l'anharmonicité. D'autre part son coefficient de pression est très faible et l'écart entre volume d'équilibre théorique et expérimental ne joue pas. Le mode Raman de respiration de plus haute fréquence est, lui aussi, très bien prédit par la théorie harmonique. Or, il est très élargi et sa forme de raie peut être expliquée par les différentes répartitions de masse sur les six atomes de l'oscillateur. Dans ce cas précis, les décalages en fréquence isotopiques et anharmoniques et les effets de pression, semblent se compenser.

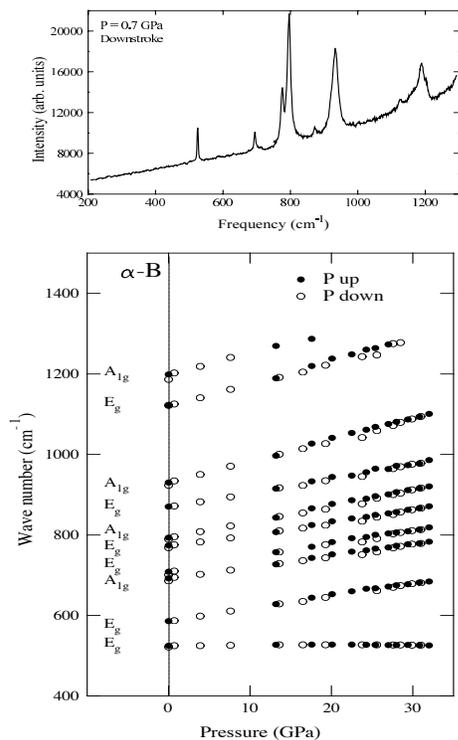


FIG. 4.9 – Bore α : (Haut) Spectre de diffusion Raman à pression ambiante. (Bas) Dépendance en pression des fréquences Raman expérimentales : les cercles pleins (resp. vides) donnent la fréquence lors de la montée (resp. descente) en pression.

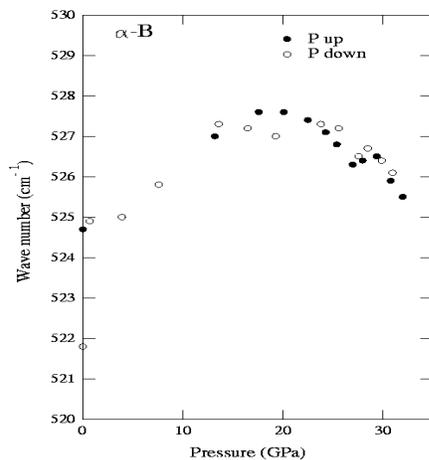


FIG. 4.10 – Bore α : Dépendance en pression du mode à 525 cm^{-1} .

4.4.2 Analyse du mode de libration de l'icosaèdre.

Le mode de libration n'est affecté ni par les termes anharmoniques, ni par le désordre isotopique. N'étant pas élargi, il a une forte intensité par rapport aux autres modes de vibrations. Nous examinons les arguments qui ont conduit à son exclusion des modes de réseau.

- La libration met en mouvement équivalente une masse de 12 atomes et il est attendu que la fréquence de sa vibration est la plus faible. C'est oublier que la **nature angulaire** des forces de rappel est très différente de celle des autres modes qui, dans les modèles de force, sont bien reproduits par des forces centrales. Dans le bore α , l'icosaèdre a 12 liaisons avec son environnement. Ce dernier agit comme un milieu isotrope pour un déplacement angulaire, comme l'indique la proximité en fréquence du mode silencieux de libration autour de l'axe rhomboédrique (508 cm^{-1} , écart de 5%). Pour avoir négligé un trop grand nombre de forces angulaires, les modèles ont ainsi failli à la restitution de la libration [174].
- La largeur à mi-hauteur indique que le mode de libration est harmonique et que son temps de vie est grand comparé aux autres modes. Cela est possible si les éléments de matrice d'ordre 3 s'annulent ou si la densité d'état de double phonon est trop faible pour que le mode puisse se décomposer en deux autres vibrations de longueur d'onde finie. La seule possibilité est ici une décomposition en deux modes acoustiques. En l'absence d'un calcul complet des vibrations dans la zone de Brillouin pour obtenir la densité d'états de double phonon, cette dernière hypothèse ne peut être exclue. Cependant, trois remarques doivent être faites :
 - Nous verrons dans la prochaine partie que le désordre structural dans certains échantillons du carbure de bore permet d'activer les modes acoustiques qui ont une forte densité d'état entre 200 et 350 cm^{-1} . L'analogie des comportements vibrationnels des deux matériaux permet de supposer que la densité d'états acoustiques dans le bore α devrait permettre la décomposition du mode de libration.
 - Les fréquences théoriques et expérimentales coïncident à 0.8% . Le décalage en fréquence causé par l'anharmonicité est donc lui aussi très faible. Il ne dépend pas de la densité d'états de double phonon mais uniquement de la matrice d'ordre 3 [175]. On a donc bien l'indication que ce terme de troisième ordre est faible.
 - La première hypothèse d'annulation des termes de troisième ordre est de plus comptatible avec l'absence de dépendance en pression de la fréquence, puisque cette absence de dépendance est la conséquence du modèle harmonique. On retrouve cette absence de dépendance sur le mode de libration silencieux, dont le coefficient de pression est inférieur à 0.1 cm^{-1} .
- Le mode de libration n'est pas non plus élargi par le désordre isotopique. L'élargissement isotopique est proportionnel à la densité d'états vibrationnels autour du mode optique considéré [176, 161]. La densité d'états vibrationnels doit donc être très faible autour de 525 cm^{-1} . Effectivement, le mode de libration est probablement situé dans un gap de densité : dans le carbure de bore, la densité d'états des modes acoustiques est conséquente jusque $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ et le mode de libration est un des premiers des modes optiques (table 4.2).

D'autre part, un élargissement isotopique de moins de 0.5 cm^{-1} implique un très petit décalage isotopique sur la fréquence de vibration, ce qui peut être modélisé en répartissant les masses isotopiques sur environ 50 icosaèdres, soit 4 icosaèdres dans chaque direction de la maille. La libration doit donc concerner au moins 4 mailles.

Il serait très intéressant de reproduire cette absence d'effet isotopique par un calcul *ab initio*, par contraste avec le comportements de certains modes haute fréquence :

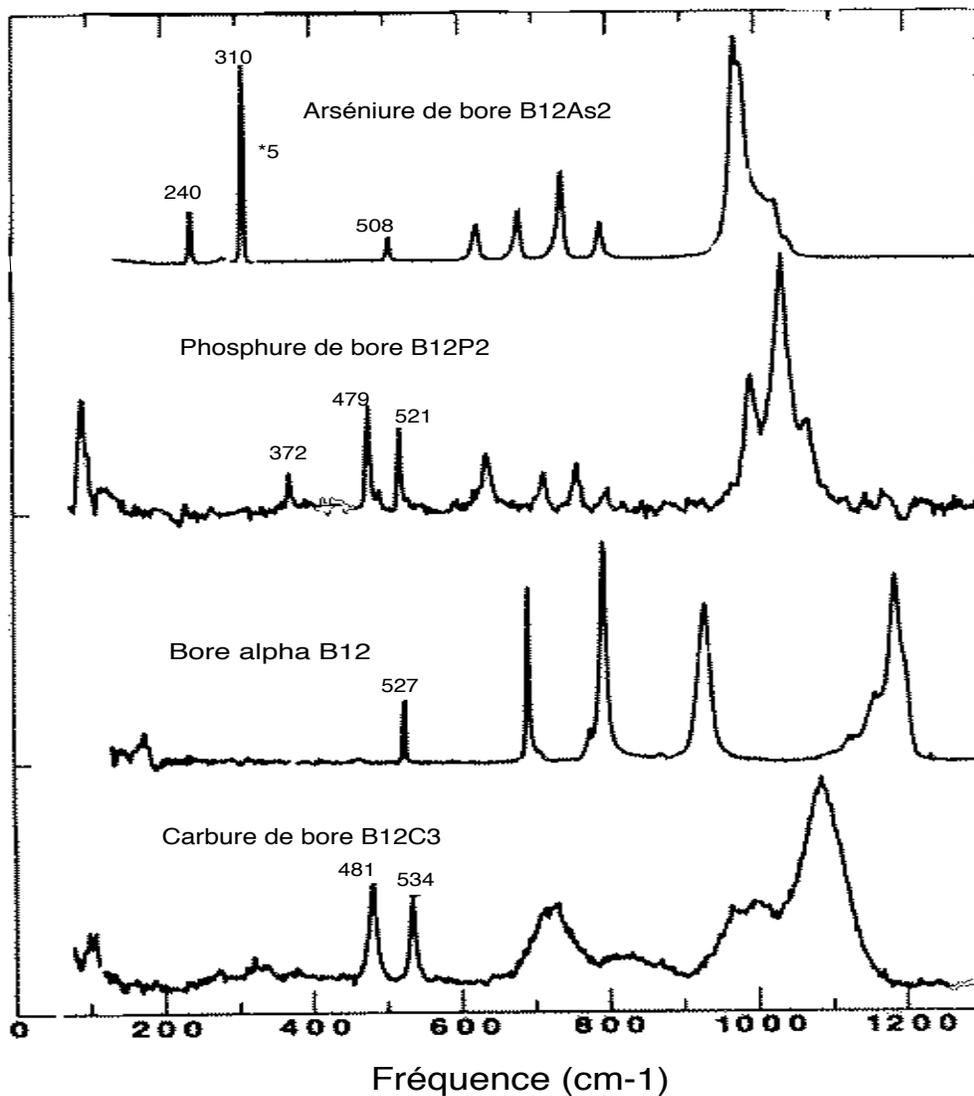


FIG. 4.11 – Spectre Raman du bore et de 3 composés borés [172]. Le mode de libration apparaît à 508, 521, 527 et 534 cm^{-1} . Dans l'arséniure de bore, l'amplitude du mode à 310 cm^{-1} a été multipliée par 5 [172].

une méthode *ab initio* a été développée et testée à cet effet sur le germanium et le diamant (annexe).

Pour toutes ces raisons, le mode à 525 cm^{-1} est le mode de libration de l'icosaèdre. Son comportement sous pression est inhabituel (figure 4.10). Que sa fréquence décroisse au delà de 15 GPa peut provenir d'une interférence avec un mode silencieux. Les coefficients de pression de la table (4.2) extrapolés à 15 GPa n'en donnent pas d'indication mais sont insuffisants à prédire le comportement à haute pression. Ce pourrait être également un début d'amollissement indicateur d'une transition de phase à très haute pression. Il serait, à cet égard, intéressant d'étudier de façon théorique la structure au delà de 50 GPa .

Enfin, les pics Raman observés dans certaines expériences à 215 [171] ou 175 cm^{-1} [172] ne sont pas des modes de réseau. Ils ne sont d'ailleurs observés ni dans [170], ni dans les résultats présentés ici. Les résultats théoriques ne les restituent pas. Ils sont probablement causés par les impuretés et différents précipités que l'on peut voir au microscope dans les cristaux de bore α .

Pour conclure cette partie, le mode de libration a, effectivement, un comportement différent de tous les autres modes. Son interprétation permet la connaissance complète de la diffusion Raman dans le bore α . C'est important d'un point de vue fondamental. Mieux encore, notre hypothèse est qu'il est présent dans tous les spectres Raman des composés ayant la même structure : $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, B_4C (figure 4.11) et qu'il est la signature de la présence de l'icosaèdre dans la structure.

Nous avons vu, dans le chapitre précédent, la difficulté expérimentale à caractériser la structure atomique de B_4C . Dans la prochaine partie, nous allons voir que le mode de libration est un des seuls modes caractéristiques du spectre Raman expérimental du carbure de bore. Là encore, il est moins affecté par le désordre que les autres modes, ce qui va nous permettre de déterminer sa structure atomique.

4.5 Diffusion Raman sur le carbure de bore.

Dans le troisième chapitre, nous avons vu que le carbure de bore est un matériau désordonné à différentes échelles de longueur. Cependant, les règles de sélection restent celles de la symétrie D_{3d} et les modes sont actifs, soit en Raman, soit en infrarouge.

Pour l'effet Raman, la situation expérimentale peut être résumée par les spectres reportés sur les figures (4.12) et (4.13), obtenus respectivement sur un monocristal de B_4C [172] et sur une céramique obtenue par pressage à chaud [172, 178]. Le spectre du monocristal (fig. 4.12) est constitué de deux lignes à 481 et 534 cm^{-1} et de 4 bandes très élargies pour les fréquences supérieures à 600 cm^{-1} . La largeur à mi-hauteur du mode à 534 cm^{-1} est de 6 cm^{-1} [172]. Pour les échantillons obtenus par pressage à chaud (fig. 4.13) [172, 178], les bandes sont encore plus élargies, et une double bande supplémentaire apparaît à basse fréquence, entre 200 et 400 cm^{-1} . Elle a été attribuée aux vibrations de chaîne [172]. Dans un troisième résultat expérimental, seule cette double bande apparaît de façon majoritaire et le reste du spectre est très différent [179] : nous le considérons comme non représentatif du carbure de bore et attribuons ses particularités à un effet de désordre trop important dans l'échantillon étudié.

Dans le carbure de bore, la situation expérimentale rend difficile le processus d'ajustement de modèles : celui utilisé dans le bore α a été appliqué au carbure de bore

[180] mais le résultat de l'ajustement n'est pas détaillé.

Dans le monocristal, le résultat contrasté entre les deux modes à 481 et 534 cm^{-1} et le reste du spectre, a été interprété de la façon suivante [172] : l'élargissement provient du désordre substitutionnel, lorsque le carbone se répartit parmi les sites polaires et équatoriaux. Les deux seuls modes vraiment caractéristiques d'un cristal seraient donc des modes de chaîne non affectés par le désordre substitutionnel. Leur évolution en fonction de la composition en carbone permettrait de supporter le modèle structural **1** expliqué au chapitre 3.

4.5.1 Effet Raman et structure atomique du carbure de bore.

Sur la figure (4.12), les résultats théoriques sont reportés sous le spectre expérimental du monocristal pour les 3 configurations de chaîne, polaire et équatoriale. Dans ces deux dernières configurations, les fréquences présentées ont été obtenues en re-symétrisant la matrice dynamique avec les opérations de symétrie qui déplacent un atome du site polaire sur les 6 positions possibles dans le site. Ceci permet de tenir compte du désordre substitutionnel et de retrouver la symétrie D_{3d} . Les 3 configurations théoriques sont en accord avec les massifs observés au delà de 600 cm^{-1} (fig. 4.12). Les modes observés à 481 et 534 cm^{-1} sont restitués respectivement à 489 et 517 (chaîne), 499-543 (polaire symétrisée) et 516-539 cm^{-1} (équatoriale symétrisée). En absence de symétrisation de la matrice dynamique, les modes théoriques E_g ne sont plus dégénérés (symétrie C_s), et les modes observés à 481 et 534 cm^{-1} sont restitués respectivement à 479-489 et 532-545 (polaire) et 510-512 et 519-545 cm^{-1} (équatoriale).

Les lignes peu affectées par le désordre sont, toutes les deux, des modes de rotation (figures 4.14 et 4.15) : celle à 535 cm^{-1} est le mode de libration, comme nous l'avons anticipé. Dans ce mouvement la chaîne reste au repos. Le mode à 481 cm^{-1} est une rotation des deux atomes de la chaîne autour d'un axe passant par l'atome central de la chaîne. Dans ce mouvement, les atomes équatoriaux de l'icosaèdre subissent l'élongation de leur liaison intericosaèdre et sont légèrement déplacés. Ces résultats sont donc en opposition avec l'interprétation qui en avait été donnée [172].

L'écart en fréquence observé entre les deux modes est de 54 cm^{-1} . Dans les trois configurations théoriques, les écarts calculés sont respectivement de 28 (chaîne), 44 (polaire symétrisée) et 23 cm^{-1} (équatoriale symétrisée). En l'absence de symétrisation l'écart calculé est 53-56 (polaire) et 9-33 (équatoriale) cm^{-1} . Nous rappelons que la configuration de chaîne a été exclue sur la base des résultats structuraux obtenus au chapitre 3. Nous en donnons les spectres vibrationnels pour comparaison. On voit donc ici que la seule configuration atomique envisageable pour le carbure de bore qui puisse restituer les données, pourtant parcimonieuses, des spectres expérimentaux est la configuration polaire. Le calcul restitue les fréquences des deux modes à 4% près, ce qui est l'erreur caractéristique obtenue dans le bore α . L'écart entre les deux modes est restitué à quelques cm^{-1} près. Les deux modes ont des fréquences très proches et, dans les deux cas, les vecteurs propres mettent en jeu des déplacements angulaires. Expérimentalement, on observe le même élargissement pour les deux modes. Tout indique que le potentiel interatomique effectif est semblable dans ces deux types de vibration.

L'élargissement identique observable des deux modes de rotation, ainsi que l'écart en fréquence parfaitement restitué par la théorie, permettent de supposer que les

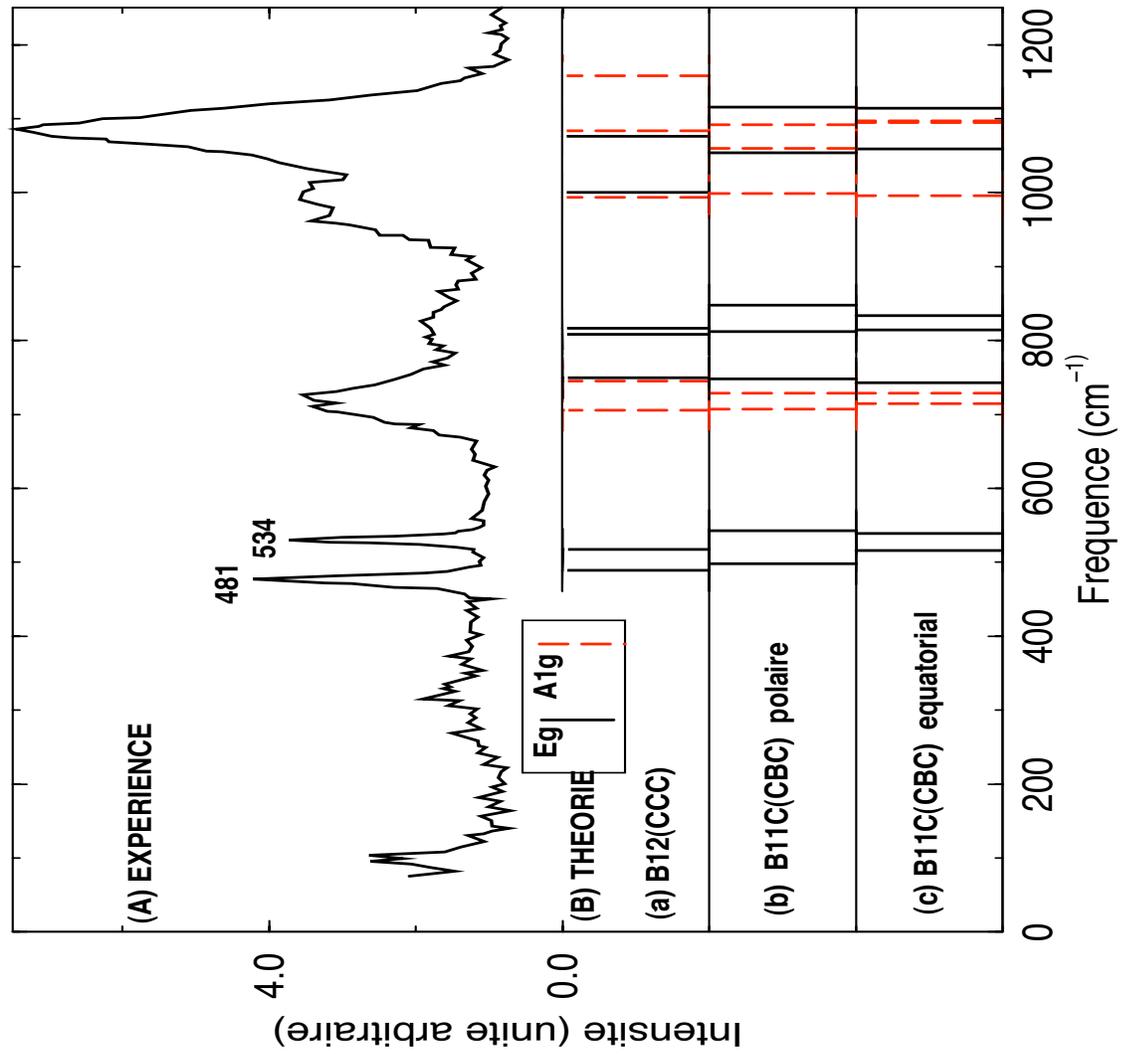


FIG. 4.12 – Carbure de bore : (haut) Spectre de diffusion Raman à pression ambiante sur monocristal. (bas) Fréquences théoriques dans les trois configurations chaîne, polaire et équatoriale.

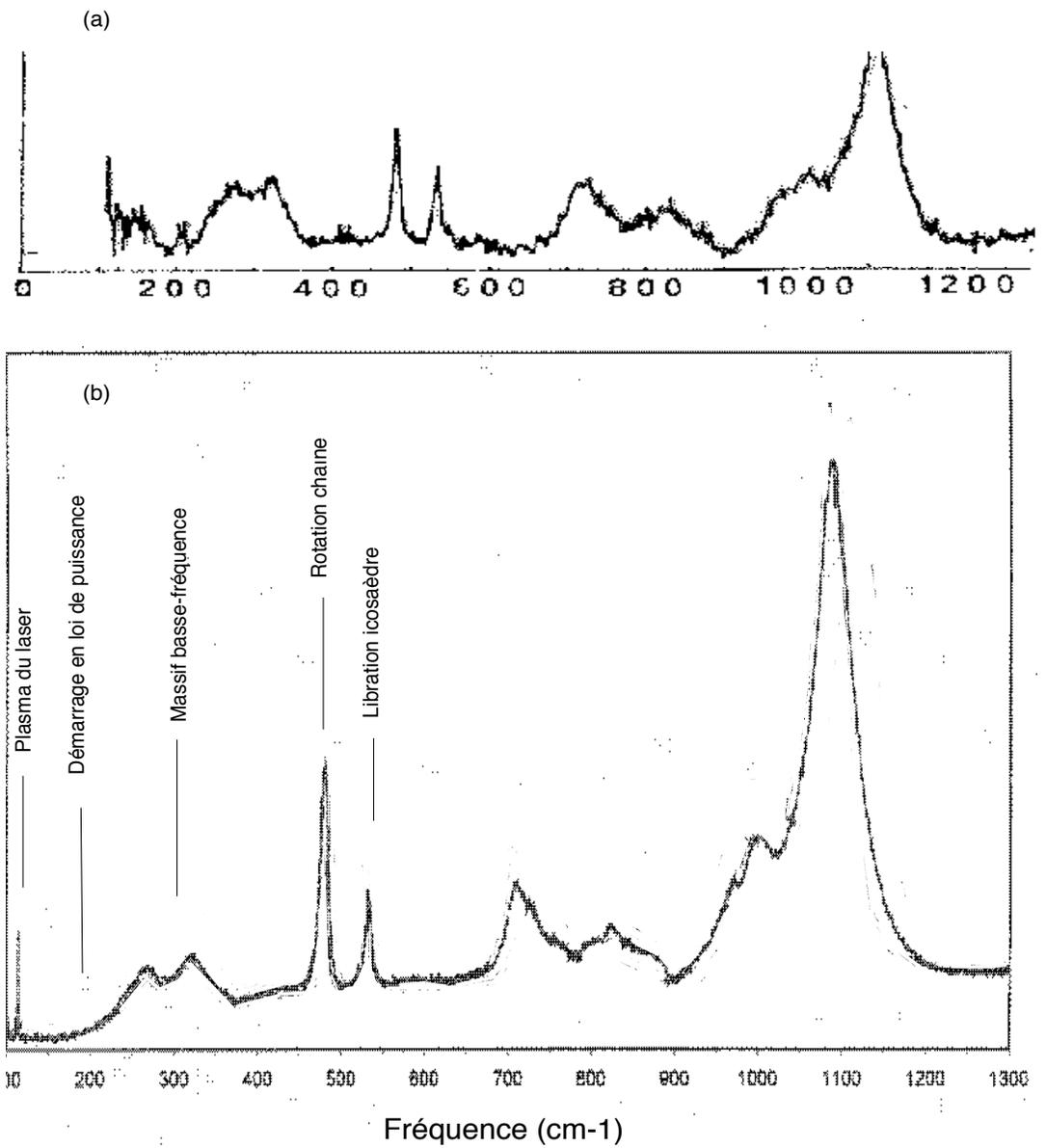


FIG. 4.13 – Carbure de bore : spectre expérimental sur des échantillons synthétisés par pressage à chaud. (a) référence [172]; (b) référence [178].

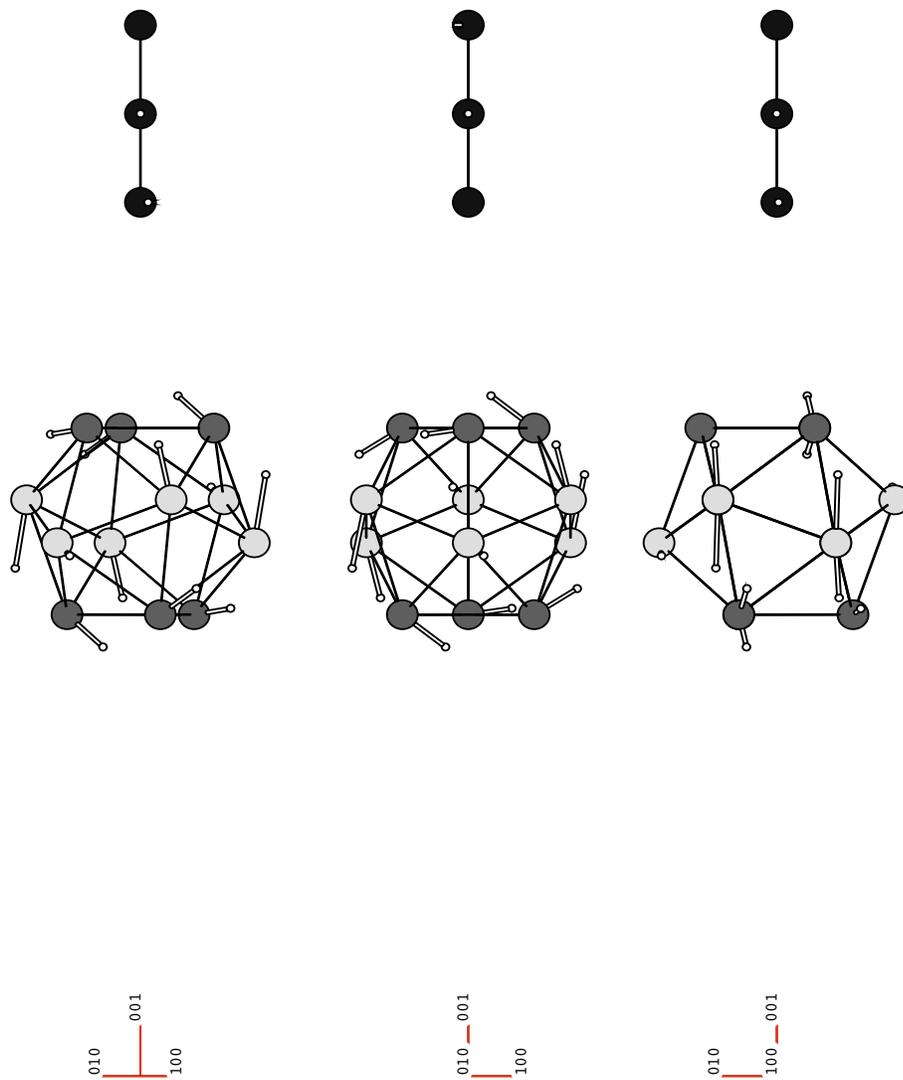


FIG. 4.14 – Carbure de bore : modes de libration de l'icosaèdre.

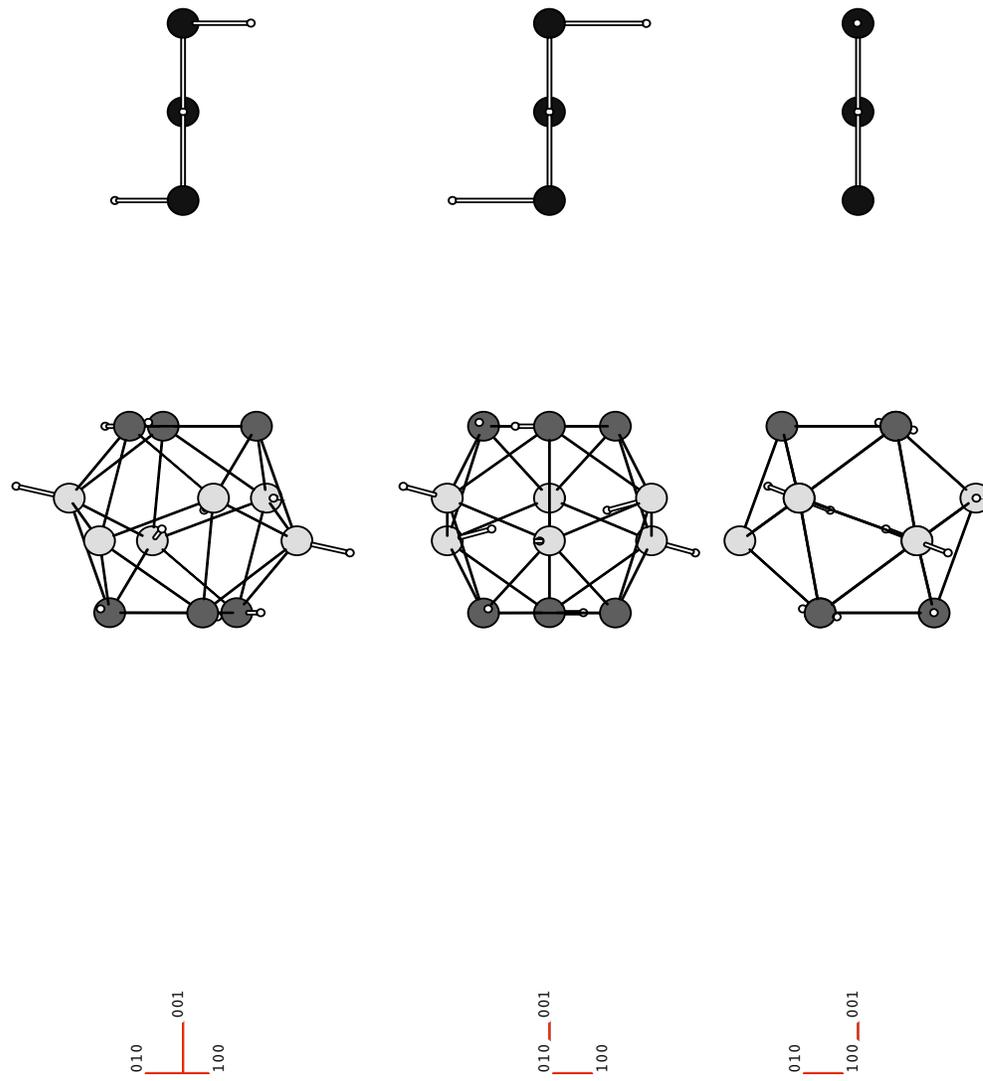


FIG. 4.15 – Carbure de bore : mode de rotation de la chaîne.

effets isotopique et anharmonique, ainsi que l'effet de désordre de substitution du carbone parmi les 6 positions du site polaire, affectent les deux modes faiblement et de la même façon. L'absence des deux premiers effets dans le bore α a été discuté et les arguments sont les mêmes dans le carbure de bore : matrice de troisième ordre nulle pour la décomposition en deux phonons, absence de densité d'état permettant un élargissement isotopique. De par les mouvements de vibration, on comprend également l'absence d'élargissement causé par le désordre de substitution, soit que les atomes polaires sont au quasi repos (le mouvement concerne les atomes de chaîne et les atomes équatoriaux qui leur sont liés), soit qu'ils bougent de la même façon dans le mouvement de libration quel que soit le site de substitution.

Dans le chapitre suivant, nous aurons la confirmation que la configuration atomique du carbure de bore est très probablement la configuration polaire.

4.5.2 Modes acoustiques activés par le désordre.

Dans nos calculs, il n'apparaît pas de mode de fréquence inférieure à 360 cm^{-1} (table 4.2). Ces derniers n'expliquent donc pas l'origine de la bande à $200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ qui apparaît dans le spectre Raman des échantillons pressés à chaud (figure 4.13, [172, 178] et qui n'est pas observée directement en absorption infrarouge.

L'activation de modes acoustiques par le désordre a récemment été mise en évidence dans les phases VII et VIII de la glace [181]. Dans le carbure de bore, les modes démarrent vers 200 cm^{-1} avec une loi de puissance en ω^4 , ce qui indique fortement leur origine acoustique. Ils n'apparaissent pas sur le spectre sur monocristal et ne sont donc pas des modes de centre de zone. Leur largeur également ne correspond pas à celle des modes propres. Ces modes sont donc très probablement activés par le désordre de structure inhérent à la céramique.

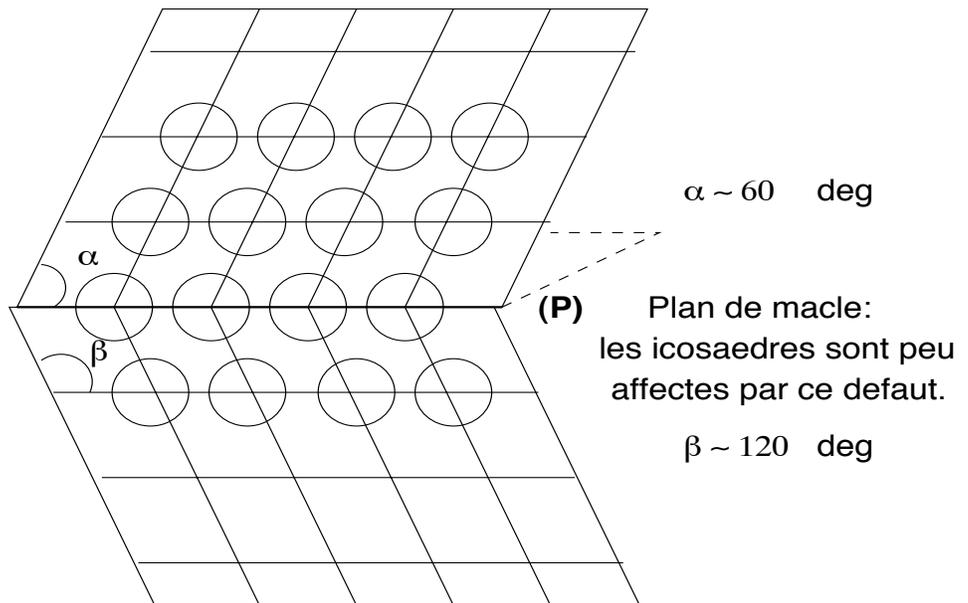


FIG. 4.16 – Défaut de microstructure dans les solides riches en bore : schéma d’une macle. Les cercles représentent les icosaedres.

Le défaut de microstructure omniprésent dans les composés borés est le défaut de macle représenté figure 4.16. Dans les échantillons synthétisés par pressage à chaud, sa densité est telle que les macles sont éloignées de seulement quelques paramètres de maille [12, 110]. Ces macles conservent la symétrie du cristal. La macrosymétrie du cristal maclé peut même être renforcée, par exemple, par le plan de la macle comme nouveau plan de symétrie [182]. Dans les composés borés, les macles aident la structure à relaxer les contraintes, notamment sur les plans de maclage [12, 110]. Le maclage du matériau préserve les règles de sélection Raman et infrarouge.

Le point essentiel est que l’icosaedre n’est pas affecté par le maclage [12]. Comme les axes de rotation sont également conservés, le mouvement de libration peut continuer à s’effectuer, ce qui explique le peu de sensibilité du mode au désordre structural.

Ainsi, la double bande à basse fréquence provient très certainement de modes acoustiques à $\vec{q} \neq \vec{0}$ activés par le désordre de microstructure très particulier, qui n’affecte ni la symétrie, ni un mode de rotation tel que la libration des icosaedres.

Le spectre Raman donne l’image de la densité d’états de phonons acoustiques qui peuvent assister la conductivité électronique statique : une déviation à la loi d’Arrhénius est reportée dans le carbure de bore, précisément à la température à laquelle ces phonons sont thermiquement graduellement désactivés [143].

4.6 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons montré que le cadre théorique D.F.T.-L.D.A. permet de reproduire toutes les données expérimentales sur les vibrations de réseau actives en Raman du bore α et du carbure de bore B_4C . En particulier la possibilité de reproduire les constantes de force interatomique et leur évolution sous pression est complètement démontrée.

Cela a permis l'interprétation du spectre Raman du bore α et du carbure de bore B_4C . Dans le premier, le calcul a permis la réinterprétation de l'expérience et l'explication de l'origine de la ligne à 525 cm^{-1} . Dans le dernier, la distinction a été faite entre les modes de réseau proprement dit et les modes activés par le désordre.

Le mode de libration possède la particularité de n'être élargi ni par anharmonicité, ni par effet isotopique, ni par le désordre substitutionnel ou de microstructure. A ce titre, il est vraiment la signature de la présence de l'icosaèdre dans la structure et se retrouvera dans tous les composés borés de structure similaire.

Enfin, le spectre de vibration théorique permet de distinguer, parmi les différentes structures atomiques possibles, celle qui est la probable, dans le sens où elle ne contredit aucune des données expérimentales : le carbone est sur l'une des 6 positions du site polaire de l'icosaèdre et la chaîne est $C - B - C$.

Chapitre 5

L'absorption infrarouge dans les solides riches en bore.

Après avoir rappelé les principes de l'absorption de la lumière dans les solides, nous présentons les résultats obtenus sur le bore α sous pression et sur le carbure de bore à pression ambiante. Dans ce dernier, les spectres théoriques des différentes configurations atomiques seront comparés aux observations expérimentales de la littérature : là encore, les résultats confirment la substitution en site polaire d'un atome de carbone.

Dans le bore α , la théorie des groupes prédit 8 modes actifs en infrarouge, alors que 4 pics principaux sont reportés dans la littérature. Nous analysons les résultats de mesure de spectre d'absorption infrarouge sous pression, pour lesquelles la résolution du spectromètre permet de détecter deux fréquences supplémentaires. De plus, le calcul *ab initio* permet de réconcilier l'observation et la prédiction théorique, en prédisant une intensité nulle pour l'un des 8 modes et, pour 2 modes, un écart en fréquence plus faible que la résolution expérimentale pourtant améliorée.

Cependant, l'intensité relative des raies expérimentales et leur forme, dépassent le cadre de l'approximation harmonique utilisée jusqu'ici : nous examinerons alors la forme des différentes raies à l'aide de modèles faisant intervenir les effets anharmoniques ou isotopiques, qui nous permettront une interprétation convaincante, sinon exclusive, du spectre infrarouge du bore α .

5.1 L'absorption infrarouge.

Pour décrire l'absorption de la lumière par le cristal, nous réexaminons maintenant l'expression de l'interaction lumière-matière donnée en (4.10).

Comme dans le chapitre précédent, on fait le choix de la jauge transverse (4.20). D'autre part, nous avons vu que l'effet Raman est un effet de second ordre. L'absorption de la lumière par les vibrations atomiques est, quant à lui, un effet de premier ordre, dans lequel le système total passe de l'état $|i; N_{\vec{Q}_p}\rangle$ à l'état $|f; N_{\vec{Q}_p} - 1\rangle$. Nous considérons donc seulement le terme (4.11) linéaire par rapport à l'opérateur de l'onde électromagnétique \vec{A}^{op} .

De plus, on néglige l'émission spontanée de la lumière par le cristal : dans l'expression de \vec{A}^{op} (4.17), on prend en compte uniquement le premier terme du membre de droite

responsable de la destruction d'un photon :

$$\vec{A}^{op}(\vec{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{Q}, p} A_{\vec{Q}, p}^{op} \vec{e}_p e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r} - i\omega t}. \quad (5.1)$$

L'élément de matrice du couplage s'écrit [160] :

$$\langle f; N_{\vec{Q}p} - 1 | H_{int} | i; N_{\vec{Q}p} \rangle = \frac{e}{c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \sqrt{N_{\vec{Q}p}} \langle f | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle, \quad (5.2)$$

et la section efficace d'absorption est :

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi^2 e^2}{\omega c} \sum_f |\langle f | \vec{j}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega). \quad (5.3)$$

5.1.1 Moment dipolaire retardé.

On introduit maintenant dans (5.2) l'opérateur moment dipolaire $\vec{\mu}$ (4.27) à l'aide de la relation (4.31) :

$$\langle f; N_{\vec{Q}p} - 1 | H_{int} | i; N_{\vec{Q}p} \rangle = \frac{1}{i\hbar c} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{\omega\Omega}} \sqrt{N_{\vec{Q}p}} (E_f - E_i) \langle f | \vec{\mu}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle. \quad (5.4)$$

Le moment dipolaire électrique non permanent qui intervient dans l'absorption infrarouge est essentiellement causé par les vibrations des atomes et est augmenté d'une contribution due au réarrangement de la couche électronique. Pour la contribution atomique au moment dipolaire, on ne peut pas faire l'approximation dipolaire (4.32), car la taille du cristal est grande par rapport à la longueur d'onde de la lumière. On garde donc le retard de phase $e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L}$ pour chaque atome dans l'expression de l'opérateur moment dipolaire [76].

On évalue enfin l'élément de matrice (5.4) dans l'approximation adiabatique (cf. 4.1.4). On considère que l'état électronique n'est pas modifié lors du processus d'absorption et reste dans son état fondamental :

$$\langle f | \vec{\mu}_{-\vec{Q}} \cdot \vec{e}_p | i \rangle = \langle \psi_{0, \nu} | \vec{M}(-\vec{Q}) \cdot \vec{e}_p | \psi_{0, \nu'} \rangle, \quad (5.5)$$

$$\vec{M}(\vec{Q}) = \sum_L e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_L} \langle \phi_0 | \vec{M}_L | \phi_0 \rangle, \quad (5.6)$$

$$\vec{M}_L = -e \sum_i \vec{r}_L^i + Z_L e \vec{R}_L. \quad (5.7)$$

$\vec{M}(\vec{Q})$ est le moment dipolaire retardé qui provoque la transition entre les états vibrationnels ϕ_ν et $\phi_{\nu'}$. On introduit dans (5.7) le déplacement des électrons ρ_i relativement à la position d'équilibre atomique \vec{R}_L^0 , ainsi que les déplacements atomiques \vec{u}_L :

$$\vec{r}_L^i = \vec{\rho}_L^i + \vec{R}_L^0 + \vec{u}_L, \quad \vec{R}_L = \vec{u}_L + \vec{R}_L^0. \quad (5.8)$$

On a alors :

$$\vec{M}_L = (Z_L - n)e\vec{R}_L^0 + (Z_L - n)e\vec{u}_L - e \sum_i (\vec{\rho}_L^i), \quad (5.9)$$

et l'on voit apparaître le moment permanent et les contributions ioniques et électroniques au moment dipolaire électrique causées par les vibrations atomiques.

Le moment dipolaire retardé dépend explicitement des coordonnées atomiques et implicitement par la dépendance des fonctions d'onde électroniques $|\phi_0\rangle$ qui mesure la déformabilité des couches électroniques par le phonon [161] :

$$\vec{M}(\vec{Q}) = \quad (5.10)$$

$$\sum_L e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_L} [(Z_L - n)e\vec{R}_L^0 + (Z_L - n)e\vec{u}_L] - e \sum_i \langle \phi_0 | \vec{p}_L^i | \phi_0 \rangle, \quad (5.11)$$

Le moment dipolaire peut se développer en fonction des déplacements atomiques [76] :

$$M_\alpha(\vec{Q}) = \quad (5.12)$$

$$M^{(0)} + \sum_{L\beta} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_L} Z_{\alpha L\beta}^* u_{L\beta} + \sum_{L\beta L'\beta'} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_L} Z_{\alpha L\beta L'\beta'}^* u_{L\beta} u_{L'\beta'} + \dots$$

où l'on voit apparaître l'éventuel dipole permanent et les termes responsables de l'absorption infrarouge de premier et second ordre, dans lesquels interviennent les tenseurs de charge effective Z^* au premier et second ordre (cf. section 2.5).

L'approximation dipolaire faite jusqu'ici (cf. section 4.1.3) dans les sections efficaces de diffusion Raman et d'absorption infrarouge repose sur l'approximation de charges électroniques localisées. Dans un solide covalent, la charge électronique est délocalisée et la polarisation par unité de volume n'est pas une propriété de volume [183] :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Omega} [e \sum_L Z_L \vec{R}_L + \int d^3\vec{r} \vec{r} \rho(\vec{r})], \quad (5.13)$$

où $-e$ est la charge de l'électron.

Expérimentalement, seules les variations de polarisation sont mesurées :

$$\Delta\vec{P} = \Delta\vec{P}_{ion} + \Delta\vec{P}_{elec}, \quad (5.14)$$

$$\Delta\vec{P}_{elec} = \frac{1}{\Omega} \int d^3\vec{r} \Delta\vec{r} \rho(\vec{r}). \quad (5.15)$$

Dans le cas spécifique de l'absorption infrarouge, on mesure la variation de polarisation induite par un phonon.

Les calculs *ab initio* de la variation de polarisation reposent sur différentes approches [183] : l'alternative à la D.F.P.T. (équations 2.74 à 2.80) est l'approche dans laquelle la variation de polarisation est reconnue comme une phase géométrique quantique, ou phase de Berry [184]. Les deux approches donnent des résultats comparables [43].

5.1.2 Lien entre les quantités théoriques et expérimentales.

Si $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$ est le nombre d'onde et $\tilde{n} = n + ik$ et $\varepsilon = \tilde{n}^2 = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ sont respectivement l'indice de réfraction et la fonction diélectrique complexe, alors le coefficient d'absorption est donné par :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} = \frac{2\pi\tilde{\nu}\varepsilon_2(\omega)}{n}. \quad (5.16)$$

Expérimentalement, on mesure la transmittance ou la réflectance; dans ce dernier cas on accède au coefficient d'absorption par la relation de Kramers-Kronig. On peut

aussi écrire $\tilde{n} = n(1 - iK)$, où K est l'indice d'absorption. La relation entre coefficient et indice d'absorption est :

$$\alpha = \frac{4\pi nK}{\lambda}, \quad (5.17)$$

et passer de l'un à l'autre requiert la connaissance de la partie réelle de l'indice de réfraction n , dont nous ne connaissons pas la variation en fonction du nombre d'onde dans le carbure de bore.

Le coefficient d'absorption est lié à la partie imaginaire de la fonction diélectrique :

$$\alpha = \frac{2\pi\tilde{\nu}\varepsilon_2(\omega)}{n} \quad (5.18)$$

Cette dernière s'exprime à l'aide des forces d'oscillateurs f_ν (eq. 2.82). De façon théorique, on accède aux forces d'oscillateurs théoriques à un facteur de normalisation près (forces d'oscillateur relatives).

Les quantités théoriques et expérimentales sont alors reliées par :

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{cn\Omega} \sum_{\nu} f_{\nu} \delta(\omega - \omega_{\nu}), \quad (5.19)$$

où f_{ν} est donnée par (2.81).

5.2 Absorption infrarouge du carbure de bore.

La littérature fait état de deux mesures de spectre de réflectivité sur des poudres obtenues par pressage à chaud [118, 186]. Dans la seconde étude, les expériences ont été menées en fonction de la teneur en carbone du carbure de bore. Il n'y a pas eu de mesure sur monocristal. Nous comparons les données théoriques avec le spectre de réflectivité de la référence [118] pour lequel le spectre de l'indice d'absorption a été déduit par la relation de Kramers-Kronig (figure 5.1) [118].

Nous avons vu, au chapitre précédent, que les spectres Raman obtenus sur polycristaux contiennent une large bande de modes acoustiques induite par les défauts de microstructure. Les bandes de réflexion infrarouge sont également très élargies par ce désordre. A basse fréquence, les modes acoustiques à $\vec{q} \neq \vec{0}$ observés en Raman pourraient être noyés dans le continuum des porteurs libres.

D'autre part, il n'existe pas de données théoriques sur l'activité infrarouge du carbure de bore. La dynamique de réseau de $B_{13}C_2$ a été déterminée par un modèle de force [188] mais pas celle de B_4C . La référence [180] précise uniquement les constantes de force, sans donner le résultat de l'ajustement. Ces modèles souffrent d'une mauvaise prise en compte des contributions angulaires, comme nous l'avons vu au chapitre précédent et comme nous le verrons dans le bore α .

Dans le chapitre 3, nous avons vu que la structure atomique du carbure de bore n'est pas connue avec certitude : c'est pourquoi différents sites de substitution du carbone ont été étudiés. La configuration de chaîne a été éliminée au chapitre 3 sur la base des distances interatomique et la configuration équatoriale sur la base de l'analyse des spectres Raman (chapitre 4).

Sur la figure (5.1) sont reportées les fréquences théoriques dans les trois configuration de chaîne, polaire symétrisée et équatoriale symétrisée en dessous du spectre

expérimental de **l'indice d'absorption**. Les fréquences théoriques de la configuration polaire ont été récapitulées dans le tableau (4.2) du chapitre précédent.

Sur la figure (5.2), les spectres d'absorption infrarouge théoriques et expérimentaux ont été superposés. L'obtention de ces spectres n'est pas directe et plusieurs commentaires sont à faire :

- les données expérimentales donnent seulement le comportement en fréquence de l'indice d'absorption. Celui de la partie réelle de l'indice de réfraction n'est pas donné. Pour relier les quantités théoriques et expérimentales (cf. section précédente), nous avons calculé $n = 2.7$ à la fréquence du milieu du spectre de l'indice d'absorption. Le coefficient d'absorption a été calculé en gardant $n = 2.7$ à toutes les fréquences. Les valeurs du coefficient d'absorption ne constituent donc qu'un ordre de grandeur, à 10 ou 20 % près.
- Les spectres des configurations polaire et équatoriale ont été obtenus en resymétrisant la matrice dynamique avec les opérations de symétrie qui déplacent un atome du site polaire sur les 6 positions possibles dans le site. Ceci permet de tenir compte du désordre substitutionnel et de retrouver la symétrie D_{3d} .
- Dans les spectres théoriques des trois configurations, une moyenne des polarisations a été faite, et à chaque mode a été attribué une largeur de 10 cm^{-1} . Comme nous l'avons vu au chapitre 2, nous ne pouvons pas calculer l'élargissement théorique des modes. Les forces d'oscillateurs théoriques nous renseignent sur **l'intensité intégrée** $I_\nu^{th} = f_\nu$ de chaque mode ν . Cette intensité intégrée doit être conservée lors d'un élargissement lorentzien arbitraire de largeur totale à mi-hauteur 2Γ . On a alors une forme de raie telle que :

$$I_\nu(\omega) = \frac{I_\nu^{th}}{\Gamma_\nu \pi} \frac{\Gamma_\nu^2}{(\omega - \omega_\nu)^2 + \Gamma_\nu^2}, \quad (5.20)$$

dont l'intensité maximale est $\frac{I_\nu^{th}}{\Gamma_\nu \pi}$ et l'intensité intégrée est I_ν^{th} . La valeur de Γ_ν est alors ajustée pour chaque mode de façon à correspondre à la valeur expérimentale, **en conservant l'intensité intégrée théorique**.

- Le bon accord sur la position des pics théoriques et expérimentaux, en particulier sur la configuration polaire, confirme la validité des approximations du calcul.

Nous avons vu au chapitre 3 que, dans la configuration de chaîne, la distance intrachaine théorique est sous évaluée de 10 %. En conséquence, le mode d'élongation observé à 1560 cm^{-1} est décalé de +10 % : $\omega_{th}^{chaîne} = 1723 \text{ cm}^{-1}$ (figure 5.1). Ce mode est le mode de vibration de fréquence la plus élevée dans le carbure de bore (figure 5.4).

Sur la figure (5.2), l'accord théorie-expérience est meilleur en configuration polaire. Une différence essentielle entre les configurations polaire et équatoriale apparaît à basse fréquence, sur le mode observé à 407 cm^{-1} qui est un mode de torsion de la chaîne (figure 5.5) et ce mode est directement affecté par la présence d'un atome de carbone dans le site équatorial lié à la chaîne. Dans la configuration équatoriale, la fréquence théorique est en désaccord de 13% par rapport à la fréquence observée.

Pour analyser l'écart entre théorie et expérience sur les forces d'oscillateurs, on constate qu'on ne connaît pas la polarisation du spectre expérimentale avec lequel on fait la comparaison : on ajuste alors la proportion des contributions E_u et A_{2u} du spectre théorique en conservant les intensités relatives des modes ayant la même symétrie. On ajuste ensuite la largeur de chaque mode, en conservant l'intensité intégrée à sa valeur théorique. Les élargissements utilisés sont résumés dans la table (5.1), et le résultat est reporté sur la figure (5.3). L'accord théorie-expérience permet maintenant d'assigner la symétrie de tous les pics observés, sauf un, proche de la

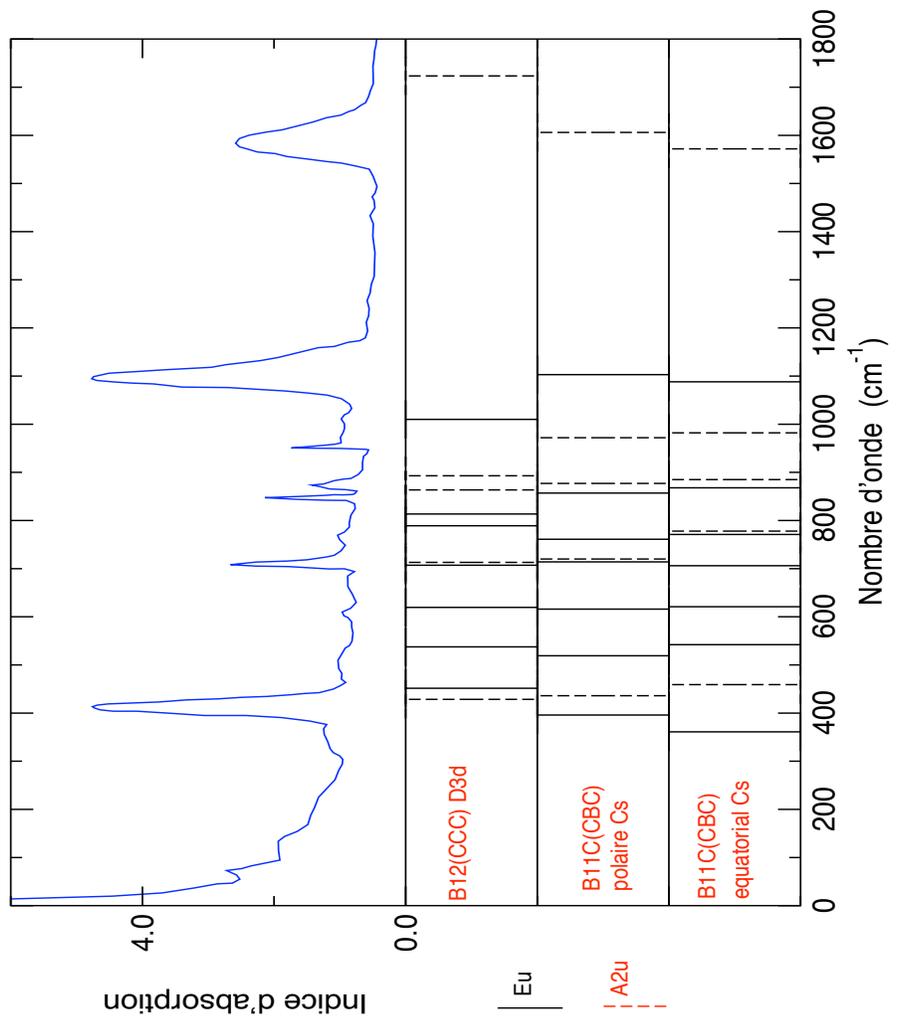


FIG. 5.1 – Carbure de bore : activité infrarouge. (haut) Indice d'absorption expérimental déduit du spectre de réflectivité par la relation de Kramers-Kronig (cm^{-1}) [118]. (bas) Fréquences théoriques (cm^{-1}) dans les trois configurations chaîne, polaire symétrisée et équatoriale symétrisée (symétrie D_{3d}).

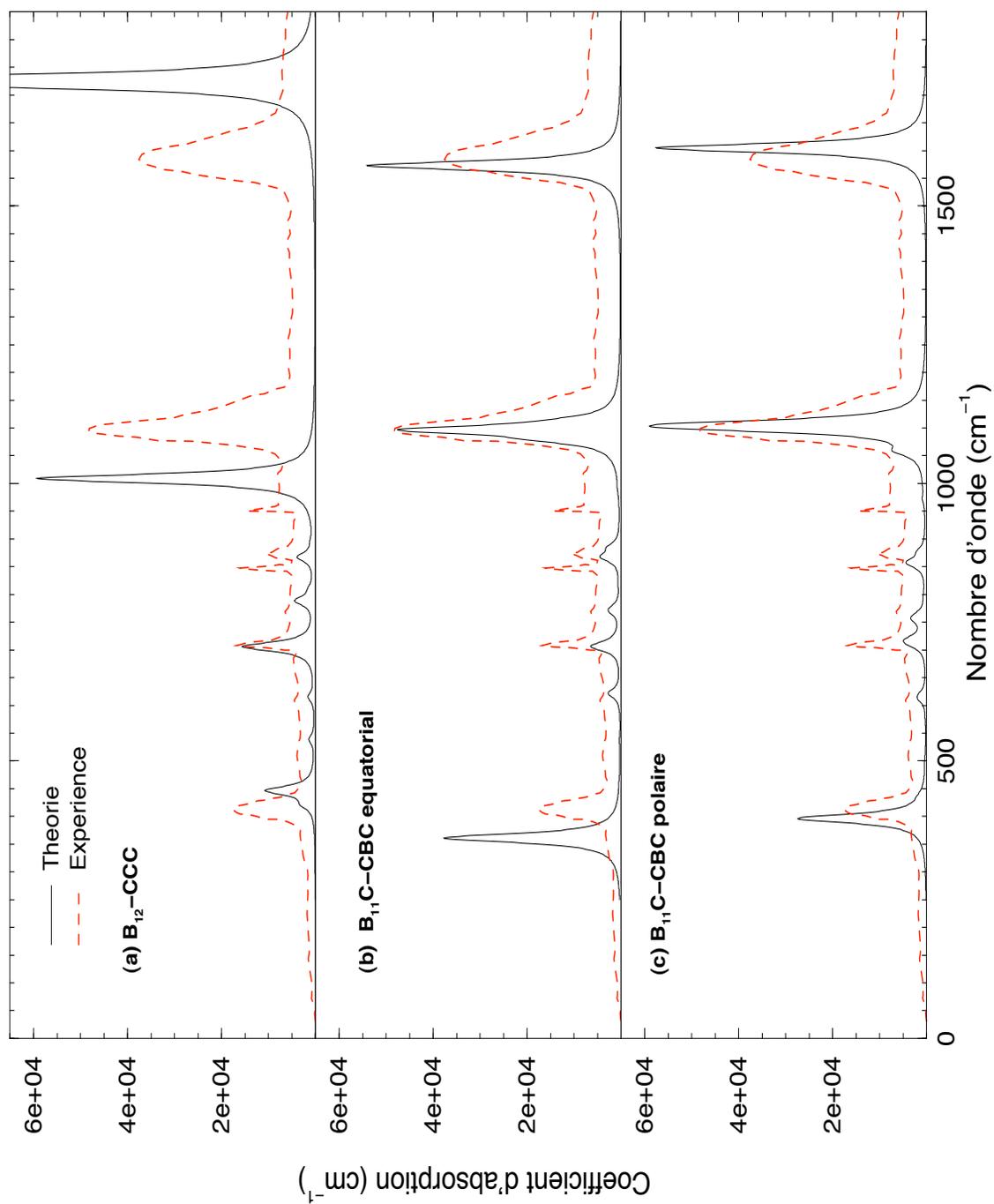


FIG. 5.2 – Carbure de bore : superposition des coefficients d'absorption expérimental et théorique pour trois configurations théoriques (a) chaîne, (b) polaire symétrisée et (c) équatoriale symétrisée. Le spectre d'absorption expérimental a été déduit de la figure (5.1) en supposant un indice de réfraction constant $n = 2.7$ (cf. texte). Les pics théoriques sont tous arbitrairement élargis de 10 cm^{-1} (cf. texte).

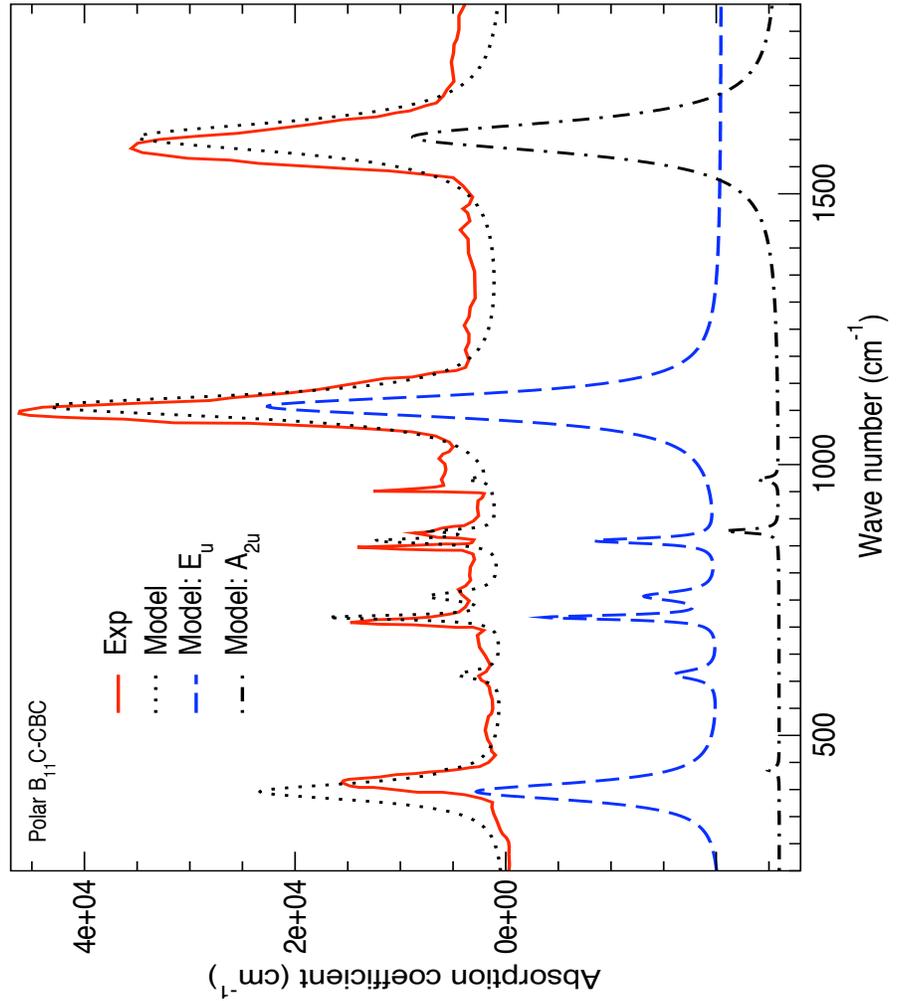


FIG. 5.3 – Symétrie des pics du coefficient d'absorption infrarouge expérimental et théorique du carbure de bore. La courbe en tirets est la courbe expérimentale. La courbe pleine est la courbe théorique. Les contributions A_{2u} et E_u ont été décalées et apparaissent respectivement en pointillés et tiretés. Les intensités intégrées relatives et les élargissements utilisés dans ce modèle sont précisés dans la table 5.1.

TAB. 5.1 – B_4C : intensité infrarouge relative théorique des fréquences actives en infrarouge pour la configuration polaire symétrisée. La plus haute intensité de chaque symétrie a été normée à 10. Γ_{modele} est l'élargissement utilisé dans la figure 5.3 (cm^{-1}). La largeur totale à mi hauteur est $2\Gamma_{modele}$.

	E_u	E_u	E_u	E_u	E_u	E_u	E_u
ω_{th}	396	519	616	714	761	857	1103
I_{th}	4.1	$\approx 0.$	0.3	0.6	0.4	0.6	10.
Γ_{modele}	15.	5.	10.	5.	10.	3.	20.
	A_{2u}	A_{2u}	A_{2u}	A_{2u}	A_{2u}		
ω_{th}	436	720	877	972	1605		
I_{th}	0.1	$\approx 0.$	0.2	0.1	10.		
Γ_{modele}	4.	4.	4.	4.	30.		

flèche sur la figure (5.3). Nous en discutons maintenant l'assignation.

Dans le spectre expérimental, un massif situé à 950 cm^{-1} n'est pas restitué par le calcul (figure 5.3). Sa forme observée est inhabituelle et est constituée d'un continuum et d'un pic, dont la forme semble indiquer une résonance. Un mode A_{2u} apparaît à la fréquence de 972 cm^{-1} (figure 5.1 et table 5.1) mais sa force d'oscillateur théorique est faible dans l'approximation harmonique. Ce mode est une vibration antisymétrique de tous les atomes de l'icosaèdre (figure 5.6). Sa position en fréquence est indiquée par la flèche sur la figure (5.3).

Expérimentalement, ce mode correspond à un pic d'absorption dissymétrique avec un flanc de haute énergie continu, à la différence des autres modes observés par réflectivité, où l'inversion de Kramers-Kronig donne des pics simples et symétriques pour le coefficient d'extinction [118]. D'autre part, son intensité observée par réflectivité ou par transmittance, semble variable d'un échantillon à l'autre [186], jusqu'à disparaître presque complètement dans certains échantillons. Enfin, son intensité évaluée par des mesures d'absorption sur des pastilles diluées dans KBr ne correspond pas à l'intensité des maxima de réflectivité mesurés sur des échantillons massifs obtenus par frittage. Enfin, il n'apparaît pas dans les spectres où la polarisation E_u est prédominante [118], ce qui confirme son caractère A_{2u} .

Ce mode à 950 cm^{-1} a également été observé en fonction de la concentration en carbone, cette dernière variant entre 10 et 20 % [186]. Il apparaît à toute concentration. La faiblesse de pénétration du rayonnement infrarouge dans le carbure de bore, inférieure au micron, permet de supposer que la présence de la surface modifie la répartition des charges effectives et que ce mode est ainsi activé dans les expériences.

Lorsque la concentration en carbone diminue, la fréquence du mode à 950 cm^{-1} augmente de façon moins significative que les autres fréquences observées [186]. Le spectre infrarouge a également été observé sous enrichissement isotopique en ^{11}B et ^{13}C et la fréquence varie peu dans les spectres de $^{11}B_4^{12}C$, $^{10}B_4^{12}C$ et $^{11}B_4^{13}C$. Ces résultats indiqueraient que l'oscillateur à 950 cm^{-1} implique les atomes de bore, mais pas de carbone [186].

Le résultat théorique nous indique au contraire que tous les atomes du site polaire sont mis en mouvement dans cet oscillateur et, donc, que le carbone y intervient.

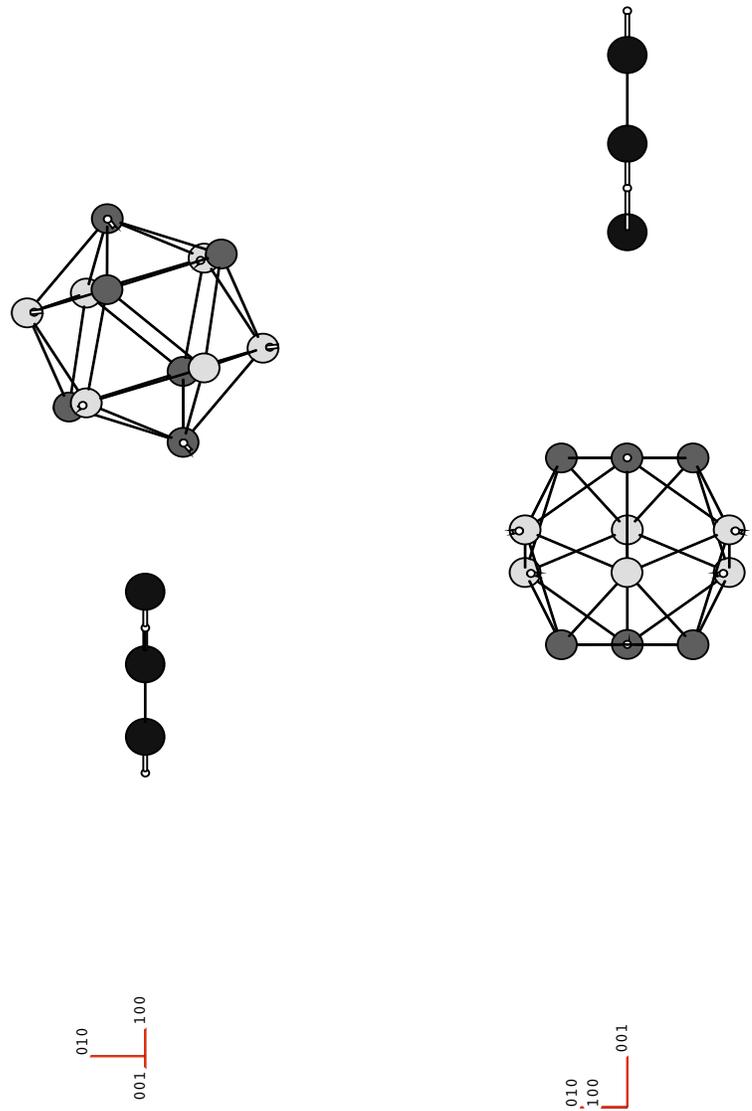


FIG. 5.4 – Carbure de bore : mode d'élongation de la chaîne. C'est le mode optique de plus haute fréquence.

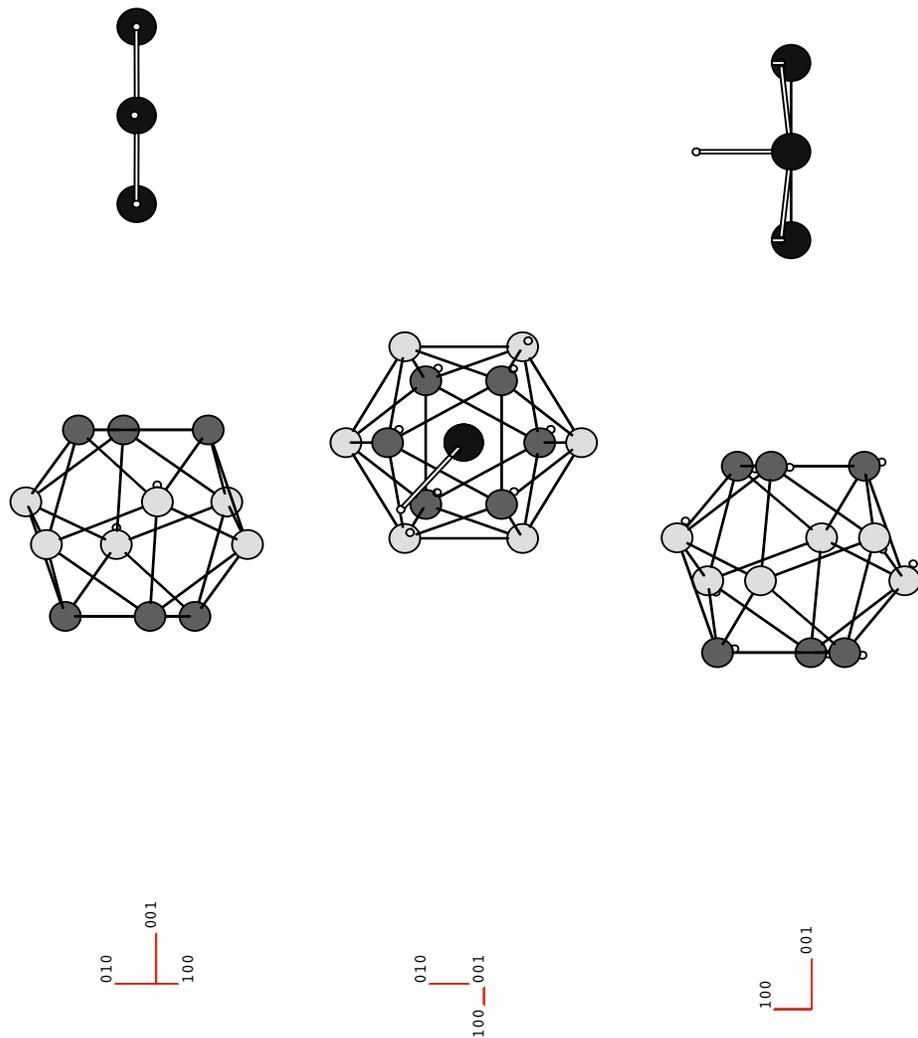


FIG. 5.5 – Carbure de bore : mode de torsion de chaîne. C'est le mode optique de plus basse fréquence observé.

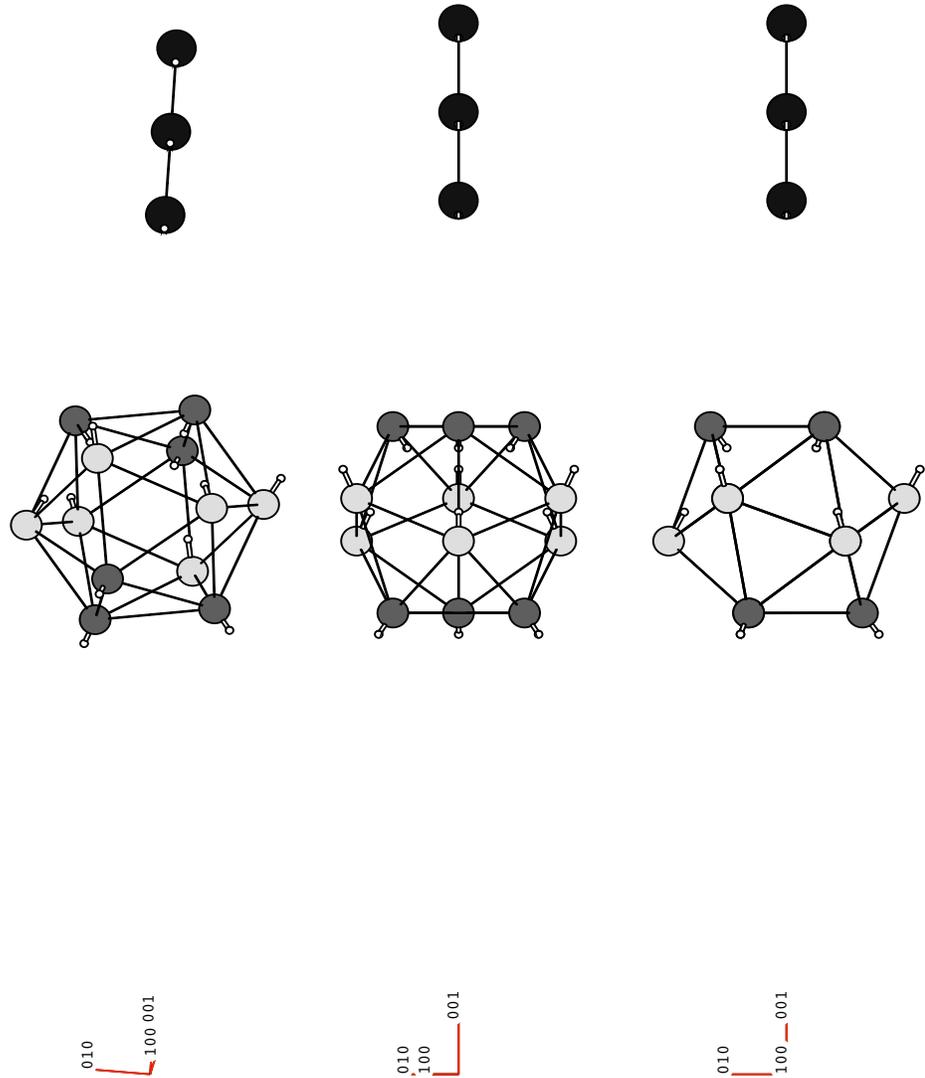


FIG. 5.6 – Carbure de bore : mode observé à 950 cm^{-1} , alors que sa force d'oscillateur théorique est très faible.

Ce résultat théorique infirme l'interprétation de l'expérience. L'enrichissement isotopique (^{13}C à la place de ^{12}C) et l'abaissement de la teneur en carbone (^{11}B à la place de ^{12}C) sont deux phénomènes du même ordre de grandeur dans B_4C . Leur faible effet sur la fréquence du mode laisse penser que la masse de l'oscillateur équivalente contient un grand nombre d'atomes, ce qu'indique la représentation figure (5.6).

Pour conclure, l'identification des modes d'élongation (1606 cm^{-1}) et de torsion de la chaîne (402 cm^{-1}) et du mode à 950 cm^{-1} sera très précieuse pour départager les modèles de structure atomique dans le carbure de bore à faible teneur en carbone (cf. chapitre 3). Le mode d'élongation de la chaîne est encore observé dans B_9C [186] et on peut en déduire que la chaîne intericosaédrique est encore présente à faible teneur en carbone. Malheureusement, l'étude en fonction de la composition [186] ne donne pas le spectre de réflectance pour des fréquences inférieures à 500 cm^{-1} , ce qui ne permet pas de confirmer la présence du mode de torsion dans B_9C . Enfin, le fait que ce mode à 950 cm^{-1} soit observé à toutes concentrations indique la persistance de la structure icosaédrique à faible concentration en carbone, même si l'intensité observée du mode de libration s'élargit.

Là encore, la configuration avec l'atome de carbone en site polaire et une chaîne intericosaédrique $C-B-C$ permet seule de reproduire le spectre expérimental. Ce modèle structural pour le carbure de bore ne contredit aucune des données expérimentales connues.

5.3 Absorption infrarouge du bore α .

Le bore α est un semiconducteur homopolaire à 12 atomes par maille. Zallen a montré que l'activité infrarouge est possible dans les semiconducteurs homopolaires au delà de 2 atomes par maille [185]. L'existence de 2 sites cristallographiques différents dans le bore α autorise des charges effectives Z^* différentes sur les deux sites et, par là, l'activité infrarouge (cf. table 5.2).

Cependant, la polarité du bore α est beaucoup plus faible que celle du carbure de bore et le coefficient d'absorption du bore α est environ cent fois plus petit que celui du carbure de bore (figure 5.7).

TAB. 5.2 – Bore α : tenseur de charges effectives calculées dans un repère cartésien tel que l'axe z est l'axe rhomboédrique.

Les atomes équivalents par la symétrie centrale ont le même tenseur. Les atomes B_1 à B_3 forment un triangle polaire, les atomes B_7 à B_9 sont situés sur le quasi hexagone (cf. chapitre 2). Les composantes tensorielles sont indiquées par Z_{x-}^* et Z_{-x}^* .

		Site polaire			Site équatorial			
		Z_{-x}^*	Z_{-y}^*	Z_{-z}^*				
B_1	Z_{x-}^*	-0.27	0.03	-0.015	B_7	0.44	0.32	0.04
	Z_{y-}^*	0.03	-0.31	-0.01		0.32	0.07	0.02
	Z_{z-}^*	-0.25	-0.15	0.03		-0.05	-0.03	-0.02
B_2		-0.27	-0.03	0.015	B_8	0.44	-0.32	-0.04
		-0.03	-0.31	-0.01		-0.32	0.07	0.02
		0.25	-0.15	0.03		0.05	-0.03	-0.02
B_3		-0.33	0.	0.	B_9	-0.11	0.	0.
		0.	-0.25	0.02		0.	0.63	-0.04
		0.	0.29	0.03		0.	0.05	-0.02

Le tableau (5.3) résume les données expérimentales et théoriques de la littérature. 4 massifs sont observés en absorption infrarouge, sur les 8 attendus, aux fréquences 548, 705, 806 et 920 cm^{-1} . D'autre part, les modèles de force donnent des résultats fortement en désaccord avec les résultats *ab-initio*. Le désaccord porte sur l'attribution même de la symétrie des modes infrarouges : le mode à 705 cm^{-1} est restitué A_{2u} [23], alors que nous le trouvons E_u (table 5.3).

5.3.1 Etude expérimentale et théorique sous pression.

La figure (5.7) rassemble 2 spectres expérimentaux, obtenus sur des monocristaux de bore α en lumière non polarisée, dans les conditions ambiantes de température et de pression, sur un spectromètre Perkin Elmer, avec un microscope de Cassegrain, donc en lumière non polarisée. Les monocristaux de bore α ont été utilisés tels quels et l'axe rhomboédrique est variable selon les échantillons, ce qui explique les différences d'intensité relative des pics d'absorption d'un échantillon à l'autre (figure 5.7). Le premier spectre a été obtenu à l'air libre, le spectre du bas a été pris dans l'enclume diamant et suivi en pression (figure 5.8). 3 massifs sont observés à 706, 803 et 925 cm^{-1} . Les conditions de mesure à l'air libre permettent d'observer la fréquence à

TAB. 5.3 – Fréquences théoriques et expérimentales actives en infrarouge du bore α . Les fréquences sont en cm^{-1} . La symétrie des modes expérimentaux a été attribuée sur la base du présent travail. L’analyse des résultats s’appuie sur les deux colonnes de droite.

Sym.	Expérience	Théorie			Ce travail	
	ω_{exp} ^a	ω_{th} ^b	ω_{th} ^c		ω_{exp}	ω_{th}
E_u	548	449	461	591	551	571
E_u	-	531	514	669	-	612
E_u	705	594	567	670	706	721
E_u	-	884	870	892	783	808
A_{2u}	-	727	710	786	803	814
E_u	806	909	887	989	(803)	819
A_{2u}	-	864	863	901	814	829
A_{2u}	920	913	908	1005	925	947

^aRef. [187].

^bModèle de champ de force à 5 paramètres [23].

^cModèle à couche à 14 paramètres. 2 ajustements différents [22].

$551cm^{-1}$ qui n’apparaît pas à pression ambiante lorsque l’échantillon est dans l’enclume diamant, où le domaine spectral est limité à $570 cm^{-1}$.

Par rapport à l’unique spectre de la littérature [187], la plus haute résolution du spectromètre permet d’observer la forme des raies. L’intensité des raies est variable d’un spectre à l’autre, à cause des conditions de polarisation différentes. Dans le massif à $814 cm^{-1}$, on identifie un doublement du pic principal à 803 et $814 cm^{-1}$ et un épaulement à $783 cm^{-1}$, ce qui porte à 6 le nombre de fréquences observées, sur les 8 attendues. Nous verrons que le calcul prédit deux vibrations de réseau de symétrie différente à la même fréquence de $803 cm^{-1}$ et une force d’oscillateur nulle pour le huitième mode : la figure (5.7) rassemble pour la première fois tous les modes actifs en infrarouge observables.

La figure (5.8) montre l’évolution en pression des lignes d’absorption du spectre du bas de la figure (5.7). La fréquence à $551 cm^{-1}$ apparaît sous pression vers $571 cm^{-1}$. La forme des autres massifs évolue peu sous pression. Cependant, l’épaulement à $783 cm^{-1}$ à pression ambiante est réintégré dans le massif à $830 cm^{-1}$ à la pression de $7.3 GPa$ et ne se voit plus. Son coefficient de pression n’est pas mesurable (table 5.4).

Des franges d’interférence sont observables sur 3 des spectres de la figure (5.8), entre 1100 et $1400 cm^{-1}$. A la pression de $7.3 GPa$, elles ont une périodicité d’environ $\Delta\tilde{\nu} \approx 100cm^{-1}$. Elles sont causées par l’interaction du rayonnement réfléchi par la première surface de l’échantillon, avec le rayonnement diffracté dans l’échantillon puis réfléchi par la deuxième surface de l’échantillon. Elles permettent ainsi d’estimer l’épaisseur d de l’échantillon : la différence de marche entre les deux faisceaux est $2nd$, où l’indice de réfraction est tel que $n \approx 2.5$. La condition d’interférence donne alors $d \approx (2n\Delta\nu)^{-1} \approx 25\mu m$.

La connaissance de l’épaisseur de l’échantillon permet une estimation du coefficient d’absorption α . La transmittance sous incidence normale d’un film à faces parallèles d’épaisseur d est donnée par $T = \frac{I_T}{I_0} = e^{-\alpha d}$, où I_0 et I_T sont respectivement les

intensités incidente et transmise [76]. Dans les expériences présentées sur les figures (5.7) et (5.8), la quantité mesurée est la **densité optique**, soit $\log_{10}(\frac{I_0}{I_T})$. Le coefficient d'absorption est alors $\alpha \approx 460 \text{ cm}^{-1}$ pour une densité optique de 0.5.

Dans la table (5.4) sont rassemblées les fréquences théoriques et expérimentales. L'écart maximal est de 4% sur le mode de plus basse fréquence. Le calcul permet d'expliquer les 4 massifs observés :

- A 551 et 706 cm^{-1} , on trouve un seul mode de vibration.
- A 925 cm^{-1} , on trouve un seul mode malgré la largeur observée supérieure à 40 cm^{-1} .
- Un mode théorique est prédit à 612 cm^{-1} , dont la force d'oscillateur théorique est nulle.
- Enfin, le calcul restitue 4 fréquences dans un intervalle de 21 cm^{-1} entre les valeurs théoriques de 808 et 829 cm^{-1} : 2 modes E_u et 2 modes A_{2u} s'y trouvent.
 - Le gros du massif est E_u et culmine à la fréquence expérimentale de 803 cm^{-1} (th : 819 cm^{-1}).
 - L'épaule à 783 cm^{-1} est E_u (th : 808 cm^{-1}).
 - Deux modes A_{2u} se superposent et forment le double pic à 803 et 814 cm^{-1} caractéristique de ce massif (th : 814 et 829 cm^{-1}).

Le pic à 803 cm^{-1} contient donc deux modes : un mode E_u et un mode A_{2u} . Ils ne sont pas distinguables à pression ambiante mais on peut effectivement observer l'apparition d'un épaulement sous pression (figure 5.8). Les coefficients de pression théoriques sont très proches (table 5.4) : cela confirme que l'on ne dissociera pas les deux modes aux pressions étudiées.

TAB. 5.4 – Fréquences infrarouges théoriques et expérimentales à pression ambiante ω (cm^{-1}), et leurs coefficients de pression, $\gamma_P = (\partial\omega/\partial P)_{P=0}$ ($\text{ cm}^{-1}\text{ GPa}^{-1}$). ε est l'écart relatif théorie-expérience en %. I_{th} est la force d'oscillateur théorique relative. L'abréviation "N. obs." signifie "non observé". La même fréquence expérimentale de 803 cm^{-1} a été attribuée à deux vibrations différentes (cf. texte) : ses propriétés sont reportées entre parenthèses.

	E_u	E_u	E_u	E_u	A_{2u}	E_u	A_{2u}	A_{2u}
I_{th}	0.07	≈ 0	1.	0.11	0.04	0.56	0.03	0.47
ω_{th}	571	612	721	808	814	819	829	947
ω_{expt}	551	N. obs.	706	783	803	(803)	814	925
ε	3.6		2.2	3.2	1.4	(2.)	1.9	2.4
γ_P^{th}	2.7	2.1	2.7	4.1	3.7	3.8	4.8	3.9
γ_P^{expt}	2.8	N. obs.	2.8	N. obs.	3.4	(3.4)	5.7	4.1
ε	4.		4.		9.	(12.)	16.	5.

Les coefficients de pression théoriques et expérimentaux sont également rassemblés dans la table (5.4). L'accord est exceptionnel pour les 3 modes qui sont isolés en fréquence. L'erreur est notablement accrue sur les modes du massif autour de 803 cm^{-1} : il est difficile d'extraire le comportement particulier des 4 fréquences de vibration situées dans l'intervalle de 31 cm^{-1} .

On a donc ici, pour la première fois, la caractérisation de toutes les fréquences ac-

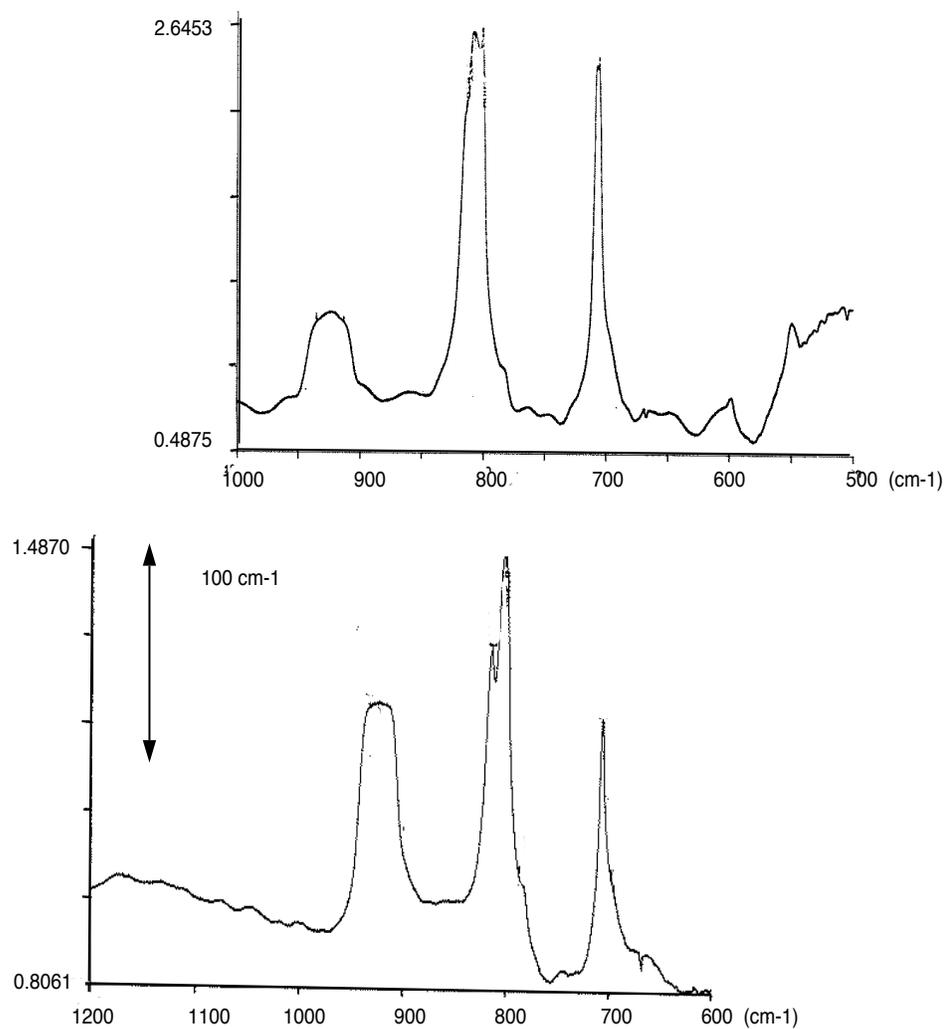


FIG. 5.7 – Bore α : densité optique $\log_{10}(\frac{I_0}{I})$ à pression ambiante. Echelle des ordonnées en densité optique pour un cristal d'épaisseur $25 \mu\text{m}$. L'échelle d'absorption correspondante est précisée par une flèche.
Haut : échantillon à l'air libre.
Bas : échantillon dans la cellule à enclume diamant qui a été soumis à une pression (figure 5.8).

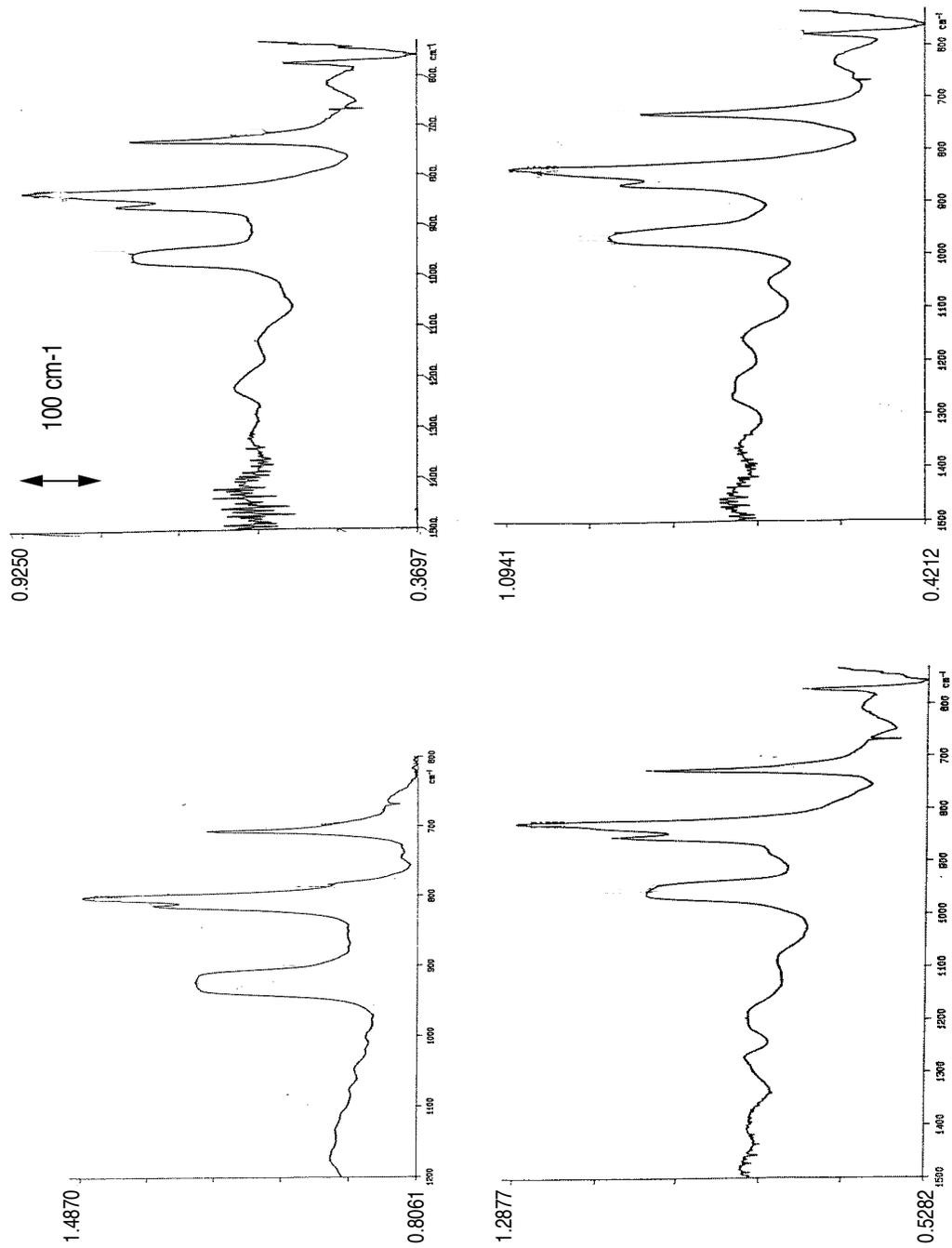


FIG. 5.8 – Bore α : évolution de la densité optique transmise $\log_{10}(\frac{I_0}{I_T})$ sous pression. A gauche, Haut : P ambiante ; Bas : P=7.3 GPa. A droite, Haut : P=8.1 GPa ; Bas : P=8.7 à 8.8 GPa. Echelle des ordonnées en densité optique pour un cristal d'épaisseur 25 μm . L'échelle d'absorption correspondante est précisée par une flèche.

tives en infrarouge dans le bore α . Le très bon accord jusqu'ici démontré entre les fréquences théoriques et expérimentales actives en Raman ou infrarouge et leur comportement sous pression théorique et observé, nous incite à nous intéresser aux formes particulières des massifs observés en infrarouge.

5.3.2 Analyse de la forme des raies d'absorption.

Pour étudier la forme des raies d'absorption du bore α à pression ambiante, le spectre du bas de la figure (5.7) a été traité comme indiqué sur le schéma (5.9). La ligne de base (trait pointillé) lui a été soustraite. Elle peut provenir d'une contribution de double phonon mais plus probablement d'impuretés, puisque la ligne de base est différente suivant les spectres (figure 5.7). Le pic à 551 cm^{-1} est celui obtenu à la pression de 8.8 GPa (figure 5.8) et décalé à pression ambiante avec le coefficient de pression.

Pour comparer le spectre expérimental à un spectre théorique, les intensités relatives théoriques de la table (5.4) qui correspondent aux intensités intégrées expérimentales (cf. section précédente sur le carbure de bore), ont toutes été arbitrairement convoluées avec une lorentzienne de largeur totale à mi-hauteur de 6 cm^{-1} . Une moyenne des polarisations E_u et A_{2u} a été effectuée. Le résultat (figure 5.10) a été globalement décalé de -11 cm^{-1} . Contrairement à l'accord obtenu sur la position des raies, le désaccord entre les forces d'oscillateur théoriques et celles observées est manifeste, la plus grande force d'oscillateur est prédite par la théorie sur le mode à 706 cm^{-1} , en désaccord avec l'observation expérimentale d'une intensité intégrée très forte sur les massifs à 803 et 925 cm^{-1} .

Pour comprendre l'origine de la forme des raies, on modélise maintenant différents effets : premièrement, on traite les deux polarisations E_u et A_{2u} de façon indépendante et on les ajuste à la polarisation observée, en conservant les intensités intégrées relatives théoriques. Deuxièmement, il est nécessaire d'aller au-delà de l'approximation harmonique *ab initio*, en modélisant les effets isotopiques manifestes sur le mode à 925 cm^{-1} et un effet de résonance avec le continuum de double phonon qui réduit l'intensité observée du mode à 706 cm^{-1} .

- Pour reproduire le mélange des polarisations observé dans le massif à 803 cm^{-1} , on dissocie les contributions respectives des polarisations E_u et A_{2u} , en conservant les écarts relatifs d'intensité intégrée pour chaque polarisation :
 - On fixe à $2\Gamma = 14 \text{ cm}^{-1}$ l'élargissement des modes E_u et à $2\Gamma = 4 \text{ cm}^{-1}$ celui des modes A_{2u} .
 - Pour fixer celle des modes A_{2u} , on ajuste les intensités intégrées théorique et expérimentale du massif à 925 cm^{-1} . La contribution des modes A_{2u} est précisée sur la figure (5.12).
 - Pour fixer la contribution des modes E_u , on ajuste alors les intensités intégrées théorique et expérimentale du massif à 803 cm^{-1} .

La forme du massif à 803 cm^{-1} est alors bien restituée (figure 5.12). La contribution A_{2u} est essentielle pour reproduire le double pic. L'épaulement E_u à 783 cm^{-1} est masqué par l'élargissement du mode E_u principal à 803 cm^{-1} : la théorie donne un écart entre les deux modes E_u de seulement 11 cm^{-1} , contre 20 cm^{-1} dans l'expérience (table 5.4).

- On s'intéresse ensuite à la forme du massif à 925 cm^{-1} , dont la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 40 cm^{-1} et pour lequel on soupçonne un effet isotopique.

Les déplacements atomiques sont représentés figure (5.11). Il s'agit d'un mode de "respiration" antisymétrique A_{2u} de l'icosaèdre. Il existe un mode actif en Raman

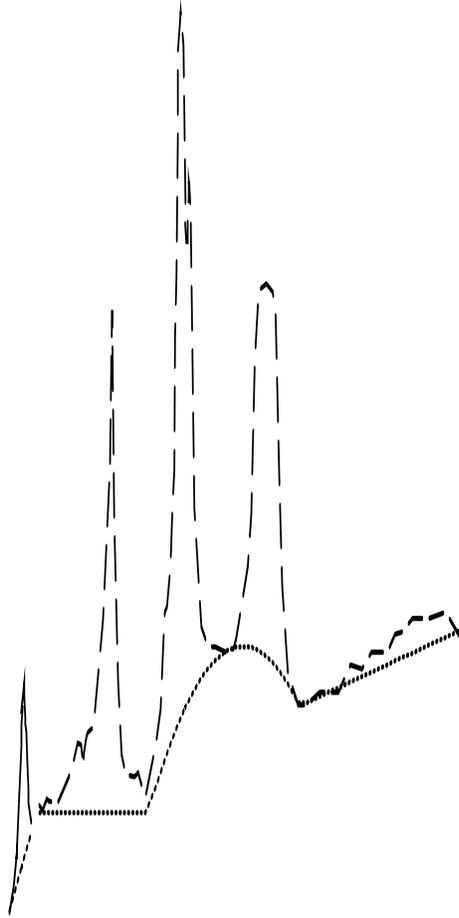


FIG. 5.9 – Bore α : traitement du spectre expérimental (trait tireté) pour l'analyse des formes de raies. Le pic à 575.5 cm^{-1} du spectre à 8.8 GPa , décalé à la pression ambiante, est dessiné en trait plein . La ligne de base qui a été soustraite est indiquée en trait pointillé.

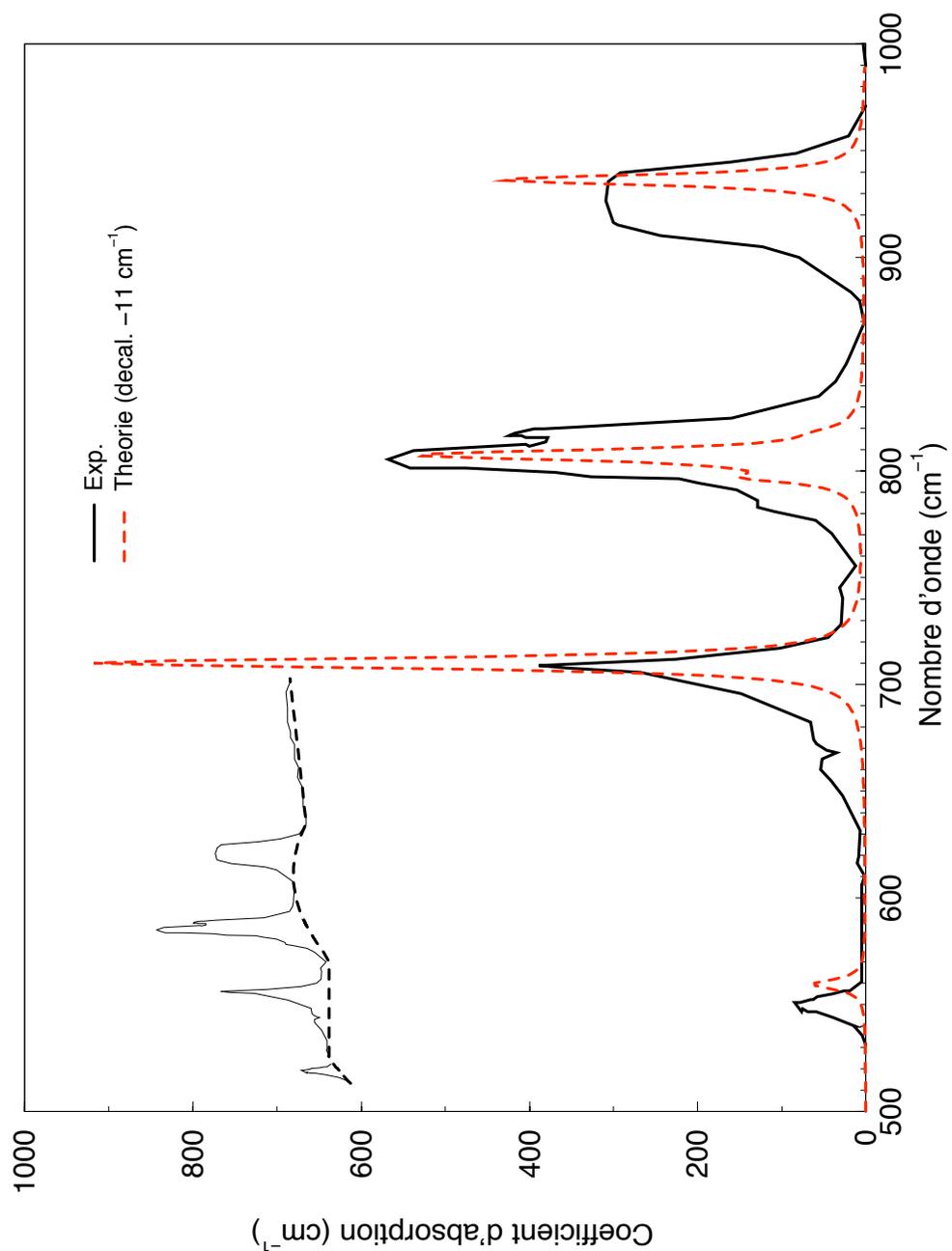


FIG. 5.10 – Bore α : coefficient d'absorption infrarouge théorique et expérimental (cm^{-1}). Le spectre théorique est arbitrairement élargi par une lorentzienne de largeur totale à mi hauteur $2\Gamma = 6cm^{-1}$ et a été décalé de $-11 cm^{-1}$.

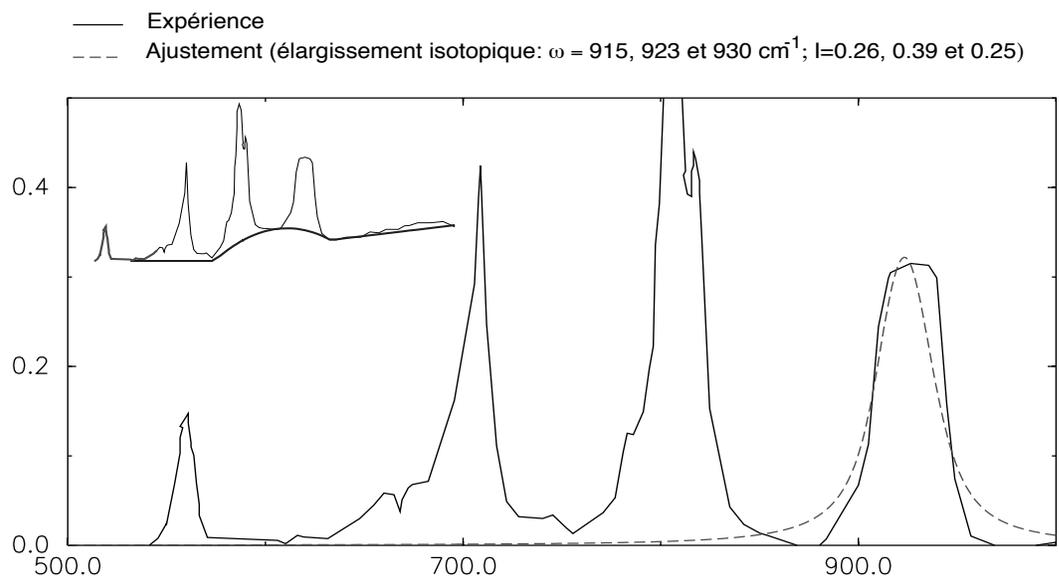
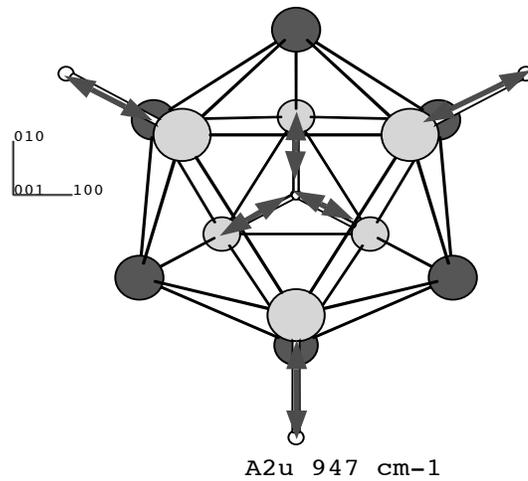


FIG. 5.11 – Bore α : modélisation de l'élargissement isotopique du massif à 925 cm⁻¹.
 Haut : Déplacements atomiques de cet oscillateur; Bas : modélisation de l'élargissement isotopique de la raie expérimentale.

de respiration symétrique A_{1g} , qui ne met également que les atomes polaires en mouvement et qui est également très large (table 4.4). Les fréquences théoriques de ces deux modes sont égales à 947 (A_{2u}) et 1192 (A_{1g}) cm^{-1} .

On peut modéliser ces deux modes avec les oscillateurs suivants, dans lequel m_N et m_S sont les masses équivalentes des 3 atomes des deux triangles polaires appelés Nord et Sud (figure 2.1) et m_i est la masse d'un atome :

- A_{2g} : $1/M = 1/m_N + 1/m_S$, $m_x = \sum_i m_i$, $i=1,3$.
- A_{2u} : $M = m_N + m_S$, $1/m_x = \sum_i 1/m_i$, $i=1,3$.

On suppose dans les deux cas que le temps de vie de ces phonons est tel que la vibration soit localisée sur un seul icosaèdre et on envisage la répartition possible de p atomes de ^{10}B parmi les $n = 6$ atomes constituant la masse M . La probabilité est $P = 0.2^p 0.8^{n-p} \frac{n!}{p!(n-p)!}$, où 0.2 et 0.8 sont les abondances naturelles d'isotopes ^{10}B et ^{11}B .

La fréquence d'un mode comportant p atomes de ^{10}B est décalée de $1/\sqrt{M}$ et son intensité est proportionnelle à la probabilité P . Ce modèle rend compte de façon satisfaisante de la forme du mode A_{2g} .

Pour la raie expérimentale A_{2u} , on trouve que 4 fréquences peuvent contribuer de façon significative au spectre expérimental : 915, 923, 930 et 938 cm^{-1} . Avec un élargissement arbitraire de l'ordre de $2\Gamma = 13cm^{-1}$, la forme de raie obtenue est reportée figure (5.11) et reproduit de façon satisfaisante la forme expérimentale. Sur la figure (5.12), le décalage isotopique est maintenant effectué sur la fréquence théorique.

La largeur à mi-hauteur du mode à 925 cm^{-1} est bien restituée. Le modèle ne rend cependant pas complètement compte de la forme très rectangulaire observée sur les spectres de la figure (5.7). Une mesure à basse température, éventuellement en faisant varier l'orientation de l'échantillon, serait intéressante pour comprendre son origine.

- L'intensité théorique du mode à 706 cm^{-1} est trop importante et une forme lorentzienne ne rend pas compte du caractère asymétrique de la raie expérimentale (figure 5.7). On montre maintenant qu'un modèle d'antirésonance de Fermi restitue correctement la forme du pic. Ce modèle a été utilisé dans *CuCl* pour expliquer la forme du massif du mode TO observé en diffusion Raman [189, 190].

Parmi les effets anharmoniques, on ne retient que le terme cubique de la décroissance d'un phonon (j, \vec{q}) en deux autres (j_1, \vec{q}_1) et (j_2, \vec{q}_2) . Le décalage en fréquence et l'élargissement du phonon (j, \vec{q}) observé s'écrivent [175, 191] :

$$\Delta(\omega) = \tag{5.21}$$

$$\frac{18\pi}{\hbar^2} P \sum_{(j_1, \vec{q}_1); (j_2, \vec{q}_2)} |V^{(3)}(\begin{smallmatrix} j j_1 j_2 \\ \vec{q} \vec{q}_1 \vec{q}_2 \end{smallmatrix})|^2 \frac{(n_1 + n_2 + 1)}{(\omega - \omega_1 - \omega_2)},$$

$$\Gamma(\omega) = \tag{5.22}$$

$$\frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{(j_1, \vec{q}_1); (j_2, \vec{q}_2)} |V^{(3)}(\begin{smallmatrix} j j_1 j_2 \\ \vec{q} \vec{q}_1 \vec{q}_2 \end{smallmatrix})|^2 (n_1 + n_2 + 1) \delta(\omega - \omega_1 - \omega_2)$$

où P indique la partie principale et n_i est le facteur d'occupation thermique de la branche j_i du spectre de phonons.

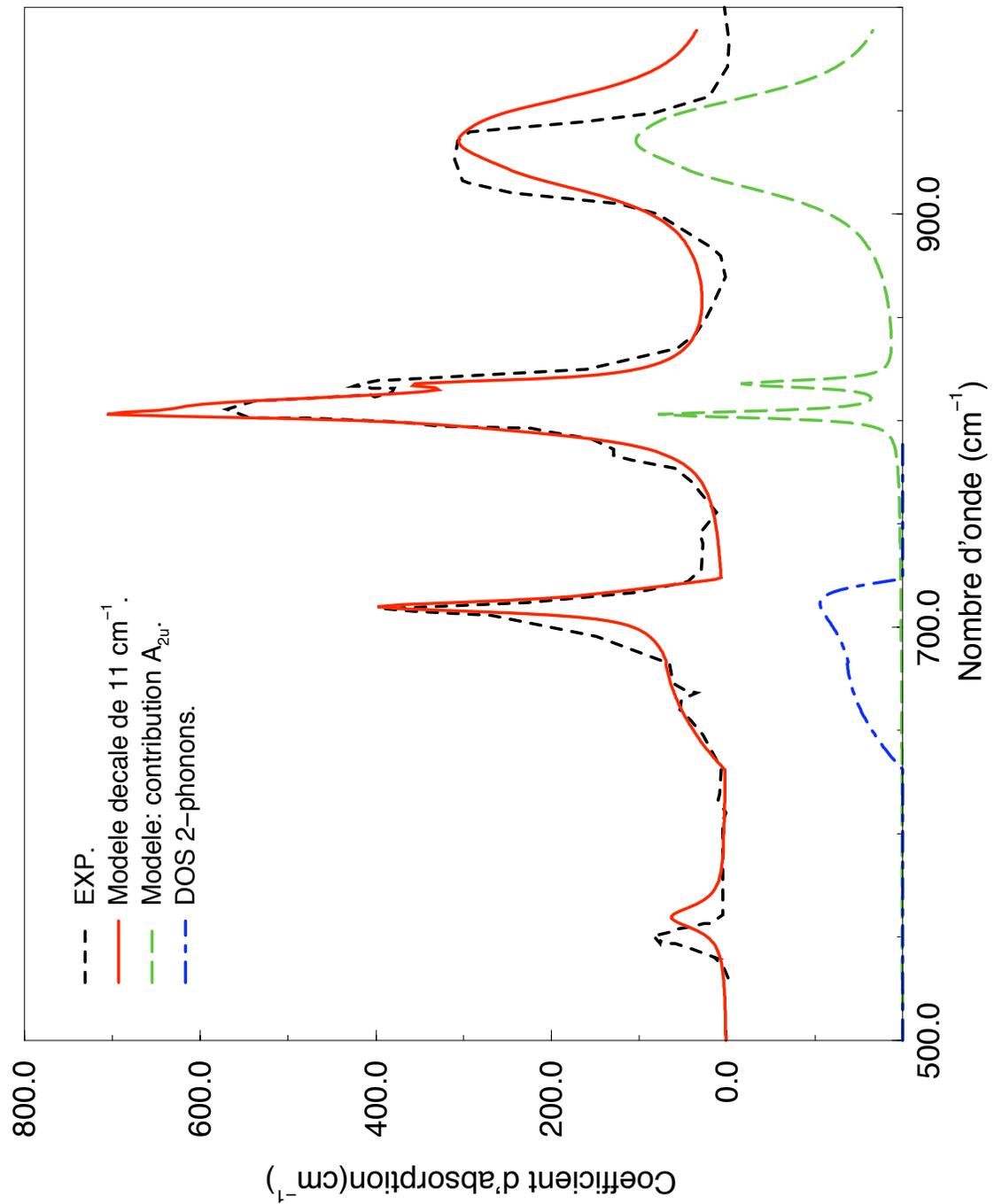


FIG. 5.12 – Bore α : modélisation du coefficient d'absorption infrarouge. 3 corrections ont été introduites (cf. texte) :

- Les intensités intégrées théoriques et expérimentales des massifs à 803 cm^{-1} (E_u) et 925 (A_{2u}) ont été ajustées pour reproduire la polarisation expérimentale non connue ;
- une antirésonance de Fermi a été modélisée et reproduit bien la forme particulière du massif à 706 cm^{-1} ;
- le mode observé à 925 cm^{-1} est modélisé par un décalage isotopique.

Le modèle final, sa contribution A_{2u} et la densité d'état de double phonons ont été décalés globalement de -11 cm^{-1} ($\approx 2\%$, inférieur à l'erreur moyenne).

La forme de la raie du phonon (j, \vec{q}) est donnée par :

$$I(\omega) = I_0 \frac{\Gamma(\omega)}{[\omega_0 - \omega - \Delta(\omega)]^2 + \Gamma^2(\omega)}, \quad (5.23)$$

où I_0 et ω_0 sont respectivement l'intensité et la fréquence du phonon dans l'approximation harmonique.

On fait maintenant les deux hypothèses suivantes :

– Sur ce mode, les fréquences théorique et expérimentale s'accordent à 2% près (table 5.4). Le décalage en fréquence causé par le couplage anharmonique Δ est supposé petit par rapport à l'erreur théorique globale de 11 cm^{-1} (cf. figure 5.10).

– On considère constant l'élément de matrice de troisième ordre : $V^{(3)(\omega)} = 5.5$. L'élargissement est alors proportionnel à la densité d'états de double phonon ρ_2 :

$$\Gamma(\omega) \propto |V^{(3)}|^2 \rho_2(\omega). \quad (5.24)$$

– La densité d'états de double phonon utilisée est donnée sur la figure (5.12). Entre 640 et 720 cm^{-1} , elle suit la ligne de base expérimentale. Un point critique est ajouté à 720 cm^{-1} . Il est déterminant pour l'accord modèle-expérience. Sur la figure (5.12), elle a été décalée de -11 cm^{-1} .

La forme de raie donnée par (5.22) et (5.23) est reportée sur la figure (5.12). Le modèle d'antirésonance de Fermi, augmenté de la contribution de double phonon, restitue bien l'asymétrie du pic. Bien sûr, une modélisation rigoureuse nécessite la connaissance de $\rho_2(\omega)$, issues par exemple d'un modèle de force [190].

La figure (5.12) rassemble le spectre expérimental et le modèle. L'ajustement de ce dernier en conservant les intensités intégrées théoriques permet de reproduire la forme du massif à 803 cm^{-1} . Une interaction avec une densité d'état de double phonon contenant un point critique permet de reproduire le massif à 706 cm^{-1} . Enfin, la largeur à mi-hauteur du massif à 925 cm^{-1} est expliquée par élargissement isotopique.

5.4 Conclusion.

Dans ce chapitre, les activités infrarouges du carbure de bore et du bore α sont étudiées en détail. L'accord théorie-expérience est très satisfaisant sur les fréquences et valide l'approximation harmonique utilisée.

Pour la première fois, la forme des raies a été observée dans le bore α à pression ambiante et sous pression. Les forces d'oscillateurs théoriques déterminées dans l'approximation harmonique par D.F.P.T. sont insuffisantes à rendre compte de la forme des massifs à 706 et 920 cm^{-1} . La modélisation de effets isotopiques et anharmoniques a, alors, permis de restituer qualitativement la forme de ces raies. Pour aller au-delà de ces modélisations, il faudrait reproduire les effets physiques de façon *ab initio*.

Premièrement, les récents développements théoriques sur la polarisation des matériaux ont été implantés dans la dynamique moléculaire de Car-Parrinello et permettent de calculer le spectre d'absorption infrarouge en prenant en compte tous les effets anharmoniques en reliant le coefficient d'absorption macroscopique à la fonction d'autocorrélation de la polarisation microscopique par la théorie de Kubo. Cette méthode a été appliquée au silicium amorphe [192]. Cependant, la résolution envisagée pour le bore α requiert 3 conditions :

- modéliser la maille rhomboédrique ou hexagonale,
- échantillonner la zone de Brillouin avec, au moins, 2 points spéciaux,
- utiliser un temps d'intégration assez long pour obtenir une résolution de l'ordre de 5 cm^{-1} .

Deuxièmement, pour valider la modélisation isotopique, des mesures sur des échantillons isotopiquement pur seraient nécessaires. L'enrichissement de cristaux de bore α serait souhaitable. L'alternative est la modélisation *ab initio* des effets du désordre isotopique, que nous avons entrepris et qui, pour l'instant a été appliquée au germanium et au diamant (annexe).

Chapitre 6

Conclusion

“ Propriétés vibrationnelles du bore α B_{12}
et du carbure de bore $B_{12}C_3$ “

ou

“ Comment, pour les matériaux complexes, les calculs *ab initio*
permettent d’interpréter correctement les expériences...”

La structure du bore et celle du carbure de bore sont en effet complexes, par le nombre d'atomes, comme par les liaisons électroniques atypiques. Nous avons vu qu'une difficulté supplémentaire apparaît dans le carbure de bore, à cause des différents niveaux de désordre du matériau réel. Notre démarche a donc été de partir du matériau modèle, le bore α , pour assurer nos bases théoriques et valider les paramètres de calcul. Cette démarche a été autorisée par une confrontation précise avec des résultats expérimentaux permettant les comparaisons à quelques pour cent près. L'étude du matériau industriel, le carbure de bore, a ensuite nécessité une approximation supplémentaire, l'approximation monoclinique, dont les limitations ont été exposées ici.

Cet effort numérique très important a d'abord débouché sur l'interprétation complète des spectres vibrationnels des deux matériaux. Là encore, les résultats acquis sur le bore α ont permis d'interpréter facilement ceux du carbure de bore. Le résultat selon lequel le mode de libration des structures cristallines analogues à celle du bore α se situe autour de 525 cm^{-1} , n'est pas encore accepté, même par les collègues qui nous ont fourni les échantillons, comme en témoigne un article récent ^a.

C'est que l'impossibilité de déterminer la structure atomique du carbure de bore par des mesures directes de rayons X ou de neutrons de la structure, et même par photoémission et photoabsorption ^b, a donné une grande importance aux spectres vibrationnels : des modèles de structure atomique ont été élaborés en assignant certaines fréquences de vibration à des déplacements atomiques, et en examinant les conséquences de changement de masse ou de composition sur les spectres vibrationnels. Nous avons, en quelque sorte, procédé de la même façon, en supposant les trois modèles atomiques les plus probables et en examinant leurs spectres vibrationnels : une seule des configurations permet de reproduire toutes les données expérimentales, ce qui nous a permis de conclure sur la structure atomique du carbure de bore.

^aT.L. Aselage and D.R. Tallant, Phys. Rev. B 57, 2675 (1998).

^bI. Jiménez, D.G.J. Sutherland, T. van Buuren, J.A. Carlisle, L.J. Terminello and F.J. Himpsel, Phys. Rev. B 57, 13167 (1998).

Enfin, l'accord très précis obtenu sur les paramètres de pression tels que le module de volume et les coefficients de Grüneisen a permis de montrer que l'origine de la faible compressibilité de la structure icosaédrique vient bien des liaisons intraicosaédriques particulières, contrairement à ce qui avait été anticipé et comme c'est le cas dans le diamant.

Les perspectives de ce travail sont nombreuses et nous les avons esquissées en cours de rédaction :

- La composition isotopique du bore nous a conduit à nous intéresser à la modélisation *ab-initio* du désordre isotopique dont les résultats sur le germanium et le diamant sont présentés en annexe. Il serait intéressant de l'appliquer à certains modes vibrationnels du bore α .
- Le comportement en température suscite également l'intérêt : origine de la transition bore $\alpha \rightarrow \beta$, équation d'état en température du bore et du carbure de bore. A cet égard, les techniques numériques développées pour le calcul *ab-initio* des effets du désordre isotopique sont nécessaires à ces calculs : dans les deux cas, un échantillonnage de la zone de Brillouin est nécessaire.
- Enfin, la compréhension de la compressibilité de l'icosaèdre dans un environnement cristallin, permet la recherche d'autres matériaux, tels B_6N de plus faible compressibilité. Une étude à très haute pression du bore α permettrait de conclure sur une éventuelle transition de phase en pression, voire à une métallisation.

Annexe A

Modélisation *ab initio* de l'effet du désordre isotopique sur les raies Raman : application au diamant et au germanium.

A.1 Introduction.

Dans les chapitres précédents, le désordre isotopique inhérent au bore naturel a permis d'expliquer l'élargissement de certaines raies de diffusion Raman ou d'absorption infrarouge du bore α : les raies A_{1g} à 925 et 1186 cm^{-1} et la raie A_{2u} à 925 cm^{-1} . Par contraste, le mode de libration observé en diffusion Raman n'est affecté ni par l'anharmonicité, ni par le désordre isotopique. Au cours des chapitres 4 et 5, l'origine de ces comportements a été examinés en détail.

Les sources d'élargissement ne peuvent pas être reproduites par la méthode de perturbation de la fonctionnelle de la densité qui se place dans l'approximation harmonique pour un cristal parfait. Récemment, l'interaction anharmonique a été traitée de façon *ab initio* dans les semiconducteurs à structure diamant et l'élargissement anharmonique évalué dans le cas où un phonon de centre de zone se décompose en deux phonons de vecteurs d'onde opposés \vec{q} et $-\vec{q}$ [86, 88]. Dans cette annexe, nous traitons une autre limitation de la D.F.P.T. et présentons une méthode *ab initio* qui permet de traiter de façon exacte le désordre isotopique et ses effet sur les raies Raman, infrarouge [194], ou observées par diffusion de neutrons [195].

Dans le diamant et le germanium, la maîtrise technique de la composition isotopique a permis la synthèse et l'étude détaillée d'alliages d'isotopes de germanium et de diamant [177]. La raison pour laquelle l'effet de la composition isotopique est étudié en détail, est que cette dernière peut entraîner une modification importante des propriétés physiques des matériaux : modification des paramètres de maille, des constantes élastiques, de la largeur de la bande interdite [177]. Ces dernières ont un intérêt autant fondamental que technologique [193]. Par exemple, les constantes élastiques du diamant pur en isotope ^{13}C sont plus fortes que celle du diamant naturel de $\approx 0.5\%$, ce qui fait du premier le matériau le plus dur connu actuellement

[176]. Une manifestation spectaculaire de l'effet du désordre isotopique concerne la conductivité thermique à température ambiante : celle du diamant enrichi en carbone ^{12}C est accrue de 50 % par rapport à celle du diamant naturel, dans lequel des "impuretés" ^{13}C sont présents en concentration pourtant extrêmement faible (1.1%) [198]. Le phénomène a aussi été observé dans le germanium ^{74}Ge par rapport au germanium naturel [196] et l'explication théorique est encore à l'étude [197].

L'effet du désordre isotopique est ici examiné sur les raies de diffusion Raman du diamant et du germanium, en fonction de la concentration en isotope. Outre le fait que la fréquence de vibration optique varie en $M^{-\frac{1}{2}}$, où M est la masse isotopique moyenne, le désordre isotopique se manifeste de 3 façons : la raie est décalée en fréquence ; elle est élargie ; enfin, la forme de la raie peut devenir asymétrique [199, 200]. La connaissance de ces modifications des propriétés vibrationnelles, permet par exemple de caractériser facilement et de façon non destructive la composition isotopique d'un échantillon donné et une grande activité est en cours autour de ce thème [197].

D'un point de vue théorique, la classification des différents types de désordre distingue le désordre topologique, dans lequel le réseau cristallin n'est pas conservé, comme dans un liquide ou un amorphe, du désordre substitutionnel ou chimique, dans lequel la nature chimique du composant varie aléatoirement de site en site. Dans cette dernière classe de désordre, le désordre de masse est le plus simple, car la structure électronique et les constantes de force ne sont pas directement modifiées : seule l'invariance par translation est brisée. Ainsi, le désordre isotopique a servi à tester les différents modèles théoriques : traitement en perturbation au second ordre, Coherent Potential Approximation, calculs *ab initio* dans une supermaille [176, 199]. Toutes ces méthodes présentent des limitations dans le nombre de voisins pris en compte : leur interaction est remplacée par celle d'un milieu effectif ou la taille de la supermaille est limitée. Nous présentons ici une méthode *ab initio* qui s'affranchit des limitations des méthodes précédentes : le désordre isotopique est traité de façon exacte, sans approximation de champ moyen. La particularité du désordre de masse de conserver les constantes de force de maille en maille est exploitée et permet de se ramener à un calcul dans la maille élémentaire : un grand nombre de voisins peut alors être traité.

A.2 Résultats expérimentaux.

La composition isotopique du diamant est de 98.9 % de ^{12}C et de 1.1 % de ^{13}C [176]. Celle du germanium est complexe : 22 % de ^{70}Ge , 28 % de ^{72}Ge , 8 % de ^{73}Ge , 35 % de ^{74}Ge et 6 % de ^{76}Ge [177]. La table (A.1) rappelle les caractéristiques de la raie observée en diffusion Raman dans les matériaux naturels. Si la valeur de la fréquence optique en centre de zone de ces matériaux est généralement consensuelle, la détermination de la largeur totale de la raie à mi-hauteur présente une difficulté supplémentaire, du fait de la résolution du spectromètre utilisé [206]. Dans la table (A.1), la largeur totale à mi-hauteur de la raie du diamant contient celle des appareils, alors que celles du germanium ont été obtenues après déconvolution, mise à part la largeur obtenue par diffusion de neutrons [203]. Dans le germanium, une incertitude supplémentaire provient des effets d'absorption de la raie du laser par la surface, mis en évidence récemment [202]. Dans ces dernières mesures, une faible dépendance de la largeur de raie avec la polarisation a été mesurée ($\approx 0.02\text{cm}^{-1}$)[202].

TAB. A.1 – Données expérimentales du diamant et germanium naturels : paramètre de maille a (Å), fréquence optique en centre de zone ω^{opt} et sa largeur totale à mi-hauteur 2Γ (cm^{-1}).

	Diamant			Germanium		
a	3.55 ^a			5.651 ^d		
ω^{opt}	1332.5 ± 0.5^b	1332.5 ^c	304.21 ± 0.67^d	304.5 ^e	304.64 ^f	304.98 ^g
2Γ	1.8 ^b	3.25 ^c	2.3 ^d	0.97 ^e	0.51 ^f	0.64 ^g

^aRef. [197].

^bRaman à T. ambiante. La largeur à mi-hauteur contient celle du spectromètre [205].

^cRaman à T. ambiante. La largeur à mi-hauteur du spectromètre est de 1.8 cm^{-1} [198].

^dNeutrons à 80 K [203].

^eRaman(lignes du laser à 5145 et 5862 Å) : 80 K [204].

^fRaman (ligne du laser à 5145 Å) : 6 K [201].

^gRaman (ligne du laser à 6471 Å) : 10 K ; surface nettoyée [202].

A.2.1 Le diamant.

La table (A.2) résume les données expérimentales sur l'alliage isotopique $^{12}C_{1-x}^{13}C_x$ [205]. L'évolution en fréquence contient deux contributions : la contribution propre au désordre et la contribution propre à l'évolution de la masse moyenne M de l'alliage, donc proportionnelle à $M^{-\frac{1}{2}}$. On évalue cette dernière sur deux cristaux isotopiquement purs ^{12}C et ^{13}C et on la soustrait des données de la table (A.2) [205, 198, 176] : l'effet maximal du désordre isotopique sur la fréquence est obtenu pour la composition de 68 % (figure A.3). La même dépendance est trouvée sur la largeur de la raie du diamant (figure A.4).

TAB. A.2 – Diamant $^{12}C_{1-x}^{13}C_x$: fréquence optique en centre de zone ω^{opt} et largeur totale à mi-hauteur 2Γ (cm^{-1}) pour différentes compositions x [205]. La largeur 2Γ contient la résolution du spectromètre [198].

x	1.1%	15%	36%	68 %	89 %
ω^{opt}	1332.5	1328	1318.6	1303.7	1288.7
2Γ	1.8	3.3	6.1	7.9	5.7

A.2.2 Le germanium.

Les effets de la composition isotopique sur le décalage en fréquence et la largeur de la raie Raman sont beaucoup plus fins que dans le diamant et inférieurs à 1 cm^{-1} . Contrairement au diamant, dans le germanium, l'ordre de grandeur des effets isotopiques devient comparable à celui des effets anharmoniques (table A.3).

Sur l'alliage $^{70}Ge_{0.427}^{76}Ge_{0.480}$ (contenant respectivement 2.1% et 7.2% d'isotopes ^{72}Ge et ^{74}Ge), les résultats sont les suivants [204] :

- par rapport à la loi de masse $\omega = 2595.73M^{-\frac{1}{2}}$, le décalage en fréquence est de 1.06 cm^{-1} ;
- la largeur totale à mi-hauteur s'accroît très peu : $2\Gamma = 0.68cm^{-1}$.

TAB. A.3 – Elargissement anharmonique théorique $2\Gamma_{anh}$ (cm^{-1}) du diamant et du germanium [86].

	Diamant	Germanium
$2\Gamma_{anh}$	1.01	0.67

Parmi les alliages de germanium $^{70}Ge_x^{76}Ge_{1-x}$, les compositions $x \approx 0.33, 0.5$ et 0.66 ont été également étudiées en diffusion Raman [199, 207]. Les décalages en fréquence et élargissement ne sont pas précisés; en particulier, il n'est pas précisé si le même comportement que celui du diamant est observé, à savoir un désordre maximal pour une composition de 68% en isotope le plus lourd.

Mais pour la première fois, des états résonants induits par le désordre ont été observés dans le pied du spectre Raman [208] (figure A.5). L'intensité intégrée de ces états est maximale pour la composition de 70 % en isotope ^{76}Ge [199, 207].

A.3 Résultats théoriques.

L'étude théorique des alliages isotopiquement désordonnés repose sur différentes approximations, que nous conserverons lors de notre calcul *ab-initio* :

- Le désordre isotopique ne modifie pas les propriétés électroniques du solide, telle que la polarisabilité électronique active en diffusion Raman : il est dit "diagonal", les constantes de force ne sont pas modifiées.
- le désordre isotopique est aléatoire : il n'y a pas d'aggrégats d'un isotope donné;
- le désordre isotopique ne modifie pas le comportement anharmonique du matériau; en particulier la désintégration anharmonique spontanée caractérisée par un élargissement anharmonique de la raie Raman reste la même.

Différentes méthodes ont été mises en oeuvre, pour évaluer les trois phénomènes induits par le désordre : le décalage en fréquence, l'élargissement de la raie et l'apparition des états résonants dans le profil de la raie :

- L'approximation de Born autocohérente S.C.B.A. est une méthode perturbative utilisée pour évaluer l'élargissement de la raie quand il est faible [204] :

$$\Gamma_{iso} \approx 3\pi |\langle \vec{q}, j | H_{scatt} | \vec{q}, j \rangle|^2 \text{Re}(\rho(-i(\Gamma_{anh} + \Gamma_{iso}))), \quad (\text{A.1})$$

où ρ est la densité d'états de phonons et l'élément de matrice est proportionnel à l'écart à la masse moyenne du cristal \bar{M} , des masses M_i des différents isotopes en concentration x_i :

$$|\langle \vec{q}, j | H_{scatt} | \vec{q}, j \rangle|^2 = \frac{1}{6} \sum_i x_i (\hbar\omega^{opt})^2 \frac{M_i - \bar{M}}{2M} \quad (\text{A.2})$$

- l'approximation de potentiel cohérent C.P.A. considère le matériau désordonné comme un milieu effectif caractérisé par une *self-energy* complexe $\tilde{\epsilon}(\omega) = \tilde{\epsilon}_1(\omega) + i\tilde{\epsilon}_2(\omega)$ qui dépend de la fréquence du phonon ω . Les parties réelle et imaginaire de cette dernière donnent respectivement le décalage en fréquence et l'élargissement de la raie de diffusion Raman du matériau désordonné [200] :

$$\Delta_{iso}\omega \approx \frac{1}{2}\omega \tilde{\epsilon}_1(\omega); \quad (\text{A.3})$$

$$\Gamma_{iso} = -\omega \tilde{\epsilon}_2(\omega) \quad (\text{A.4})$$

– le calcul microscopique direct en supermaille permet l'étude des structures fines induites par le désordre [209] et en particulier celle des états résonants observés expérimentalement. La section efficace de diffusion Raman est exprimée au moyen du couplage électron-phonon, lui-même évalué par l'intermédiaire du potentiel de déformation [207, 87]. En pratique cette approche a été limitée à ≈ 250 atomes. Les trois méthodes reposent sur l'obtention préalable d'un modèle de force. Dans le diamant, il n'existe pas de le modèle de force qui restitue de façon satisfaisante la densité d'états ; en particulier, le modèle de forces de Tubino, Piseri et Zerbi doit être modifié pour produire un point critiquedans la densité d'états de phonons [198, 176].

Dans le germanium $^{70}\text{Ge}_{0.5}^{76}\text{Ge}_{0.5}$ (table A.4), les méthodes s'accordent sur un décalage en fréquence de l'ordre de 1 cm^{-1} et un effet quasi-nul sur la largeur de raie, car la densité d'état s'annule en centre de zone [177].

TAB. A.4 – Germanium $^{70}\text{Ge}_{0.5}^{76}\text{Ge}_{0.5}$: décalage en fréquence $\delta\omega^{opt}$ (cm^{-1}) et élargissement isotopique théorique $2\Gamma_{iso} - 2\Gamma_{anh}$ (cm^{-1}) prédit par les différentes méthodes.

	S.C.B.A. ^a	C.P.A. ^a	Supermaille ^b
$\delta\omega^{opt}$	1.07	1.2	≈ 1 .
$2\Gamma_{iso} - 2\Gamma_{anh}$	≈ 0	$\langle 0.05$	$\langle 0.05$

A.4 Traitement *ab initio* du désordre isotopique.

A.4.1 Section efficace de diffusion Raman et fonction de Green.

L'expression de la section de diffusion Raman a été rappelée dans les équations (2.81) à (2.84) et le facteur statistique (2.82) est calculé en considérant le système vibrationnel dans son état fondamental à température nul ($n = 0$) :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{eff}}{\partial \bar{\Omega} \partial \omega} = \frac{\omega_i \omega_f^3}{c^4} \sum_{\nu} \left| \sum_{L\alpha} \chi_{L\alpha}^{if} \xi_{L\alpha}^{\nu}(\vec{q} = \vec{0}) \right|^2 \frac{\hbar}{2\omega_{\nu}} \delta(\omega - \omega_{\nu}) \quad (\text{A.5})$$

où $\chi_{L\alpha}^{if} = \langle \hat{\epsilon}_f^* | \frac{\partial \chi}{\partial u_{L\alpha}} | \hat{\epsilon}_i \rangle$, et les composantes du vecteur propre $|\xi^{\nu}\rangle$ sont $\xi_{L\alpha}^{\nu}$. A l'aide des expressions :

$$\frac{\delta(\omega - \omega_{\nu})}{\omega_{\nu}} = 2\delta(\omega^2 - \omega_{\nu}^2), \quad (\text{A.6})$$

$$\delta(\omega^2 - \omega_{\nu}^2) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \frac{1}{\omega^2 - \omega_{\nu}^2}, \quad (\text{A.7})$$

$$(\text{A.8})$$

on fait apparaître la fonction de Green dans l'expression précédente :

$$G = [M\omega^2 - D]^{-1} = \sum_{\nu} \frac{|\xi^{\nu}\rangle \langle \xi^{\nu}|}{\omega^2 - \omega_{\nu}^2}, \quad (\text{A.9})$$

La section de diffusion Raman peut alors se réécrire à l'aide de la partie imaginaire de la fonction de Green vibrationnelle du système (cf. aussi [161]) :

$$\frac{\partial^2 \sigma_{eff}}{\partial \bar{\Omega} \partial \omega} = \frac{\omega_i \omega_f^3 \hbar}{c^4 \pi} \delta(\omega^2 - \omega_{\nu}^2) \text{Im} \langle \chi'_{if} | G(\omega) | \chi'_{if} \rangle \quad (\text{A.10})$$

Dans cette expression, on considère que seule la fonction de Green vibrationnelle est affectée par le désordre isotopique. Les propriétés électroniques sont inchangées. En particulier, la polarisabilité électronique χ (éq. 2.43) n'est pas affectée par le désordre. Dans son développement de Taylor (éq. 2.44), une partie reste périodique (χ'_{if}), tandis que la seule dépendance avec le désordre apparaît par l'intermédiaire de la fonction propre $|\xi\rangle$. On ne calcule pas explicitement χ'_{if} dans la suite.

A.4.2 Méthode de récursion.

Pour calculer la fonction de Green du système désordonné, on utilise la méthode de récursion [211, 212].

Le phonon de départ ξ_0 est tel que :

$$\left(\omega_0^2 - M_0^{-\frac{1}{2}} D M_0^{-\frac{1}{2}}\right) |\xi_0\rangle = 0. \quad (\text{A.11})$$

où M_0 est la matrice de masse du système ordonné.

Une suite d'états vibrationnels $\xi^1 \dots \xi^r$ est construite telle que :

$$M^{-\frac{1}{2}} D M^{-\frac{1}{2}} |\xi^n\rangle = a_n |\xi^n\rangle + b_{n+1} |\xi^{n+1}\rangle + b_n \xi^{n-1}\rangle \quad (\text{A.12})$$

$$a_n = \langle \xi^n | M^{-\frac{1}{2}} D M^{-\frac{1}{2}} | \xi^n \rangle \quad (\text{A.13})$$

$$b_{n+1}^2 = \langle (M^{-\frac{1}{2}} D M^{-\frac{1}{2}} - a_n) \xi^n - b_n \xi^{n-1} | (M^{-\frac{1}{2}} D M^{-\frac{1}{2}} - a_n) \xi^n - b_n \xi^{n-1} \rangle \quad (\text{A.14})$$

où maintenant la matrice de masse M contient le désordre aléatoire, et où les coefficients de chaîne a_n et b_n permettent de construire des états vibrationnels orthogonaux entre eux et à l'état de départ ξ_0 . Ces états intermédiaires ne sont pas états propres des opérateurs $M_0^{-\frac{1}{2}} D M_0^{-\frac{1}{2}}$ ou $M^{-\frac{1}{2}} D M^{-\frac{1}{2}}$.

Le formalisme permet le calcul de la fonction de Green projetée sur l'état de départ :

$$G_0(\omega) = \frac{\sum_\nu \langle \xi_0 | \xi^\nu \rangle \langle \xi^\nu | \xi_0 \rangle}{\omega^2 - \omega_\nu^2}, \quad (\text{A.15})$$

sous la forme d'une fraction continue s'exprimant à l'aide des coefficients de la chaîne de récursion [211] :

$$G(\omega) = 1/(\omega^2 - a_0 - b_1^2/\omega^2 - a_1 - b_2^2/[\omega^2 - a_2 - \dots - b_{r-1}^2/\omega^2 - a_r]). \quad (\text{A.16})$$

où r est le nombre de pas de récursion.

Ainsi, on peut calculer la densité d'états vibrationnels locale pour l'état de départ ξ_0 . Lorsque le système est ordonné ($M = M_0$), une seule résonance apparaît à la fréquence ω_0 . Lorsque le système est désordonné ($M \neq M_0$), plusieurs pôles apparaissent dont l'état vibrationnel a une projection non nulle sur ξ_0 , ce qui résulte de la levée des règles de sélection induite par le désordre.

A.4.3 Application numérique.

La section efficace de diffusion Raman a été calculée dans le germanium et le diamant avec les données suivantes :

- Des pseudopotentiels non relativistes efficaces et bien connus pour le germanium [15] et le diamant [213] ont été utilisés. Les propriétés statiques et vibrationnelles sont identiques à celles de [15] et [213]. En particulier, 10 points \vec{k} ont été utilisés pour le calcul des propriétés électroniques. La base d'ondes planes était limitée par une énergie de cutoff de 16 et 40 Ryd pour le germanium et le diamant.
- La fréquence théorique au point Γ du phonon optique est de 303 et 1308.8 cm^{-1} dans le germanium et le diamant naturels.
- Dans le diamant, le calcul *ab initio* de la dispersion des bandes **prédit** un un *overbending* des bandes dans les directions $\Gamma - L$ et $\Gamma - X$, c'est à dire que certaines fréquences à \vec{q} fini sont plus élevées que la fréquence du phonon optique en centre de zone. Cet *overbending* est l'objet d'une controverse actuellement [214] : l'*overbending* est observé selon $\Gamma - X$, mais peut être pas suivant $\Gamma - L$ [214]. Cet *overbending* génère un point critique dans la densité d'états à la fréquence optique [198].
- Pour les deux matériaux, les matrices dynamiques $D(\vec{q})$ ont été calculées *ab initio* en 512 points de la zone de Brillouin, soit pour 1024 atomes. Les propriétés de symétrie des points \vec{q} ont été exploitées, ce qui a réduit le problème au calcul de 50 matrices dynamiques.
- Les constantes de force ainsi obtenues ont été extrapolées et resymétrisées, dans l'espace réel [15], pour environ 65000 atomes. Cette taille a été fixée pour l'étude des états résonants et elle permet d'affirmer que la largeur de la raie théorique de la figure (A.5) est stabilisée et ne contient pas d'effet de taille finie.
- Les masses ont été réparties de façon aléatoire dans une supermaille d'environ 65000 atomes.
- 600 pas de récursion ont été effectués à chaque fois.
- Les résultats présentés sont des moyenne sur 5 à 10 configurations de désordre, et sur les 3 directions de polarisation équivalentes en symétrie cubique, obtenues en mettant le phonon initial $|\xi_0\rangle$ suivant x, y ou z. Les résultats ne montrent pas de dépendance en fonction de la polarisation et une très faible dépendance sur la configuration de masse.
- L'élargissement anharmonique théorique a été inclus en calculant $G(\omega + i\Gamma_{anh})$. Les valeurs de Γ_{anh} utilisées sont données dans la table (A.3) [86]. Dans le diamant, une correction de relaxation de réseau a été utilisée, comme dans [176], ce qui diminue légèrement l'élargissement jusqu'à $\Gamma_{anh} = 0.966cm^{-1}$ pour la composition $x = 89\%$ en carbone ^{13}C . Dans le germanium, l'élargissement est le même pour les différentes compositions.

A.4.4 Résultats.

Les résultats sont présentés dans les figures (A.1) à (A.7). Pour le diamant, ils sont comparés aux expérience sur les alliages binaires de diamant [205]. Le diamant sert de référence car les données sont accessibles pour toutes les compositions de l'alliage. Pour le germanium, elles sont comparées aux résultats sur l'alliage $^{70}Ge_{0.5} ^{76}Ge_{0.5}$. Les résultats expérimentaux sur le germanium naturel sont également reportés. Les états résonants obtenus expérimentalement (figure A.5, bas) sont ceux de [199, 208].

La figure (A.1) montre la différence de grandeur des effets isotopiques sur le diamant et le germanium et en particulier la difficulté pour les mettre en évidence dans ce dernier matériau. Une erreur dans le calcul des constantes de force du cristal parfait peut avoir des conséquences sur les effets du désordre isotopique. Pour estimer cela,

une erreur aléatoire mais respectant les propriétés de symétrie de 0.5% a été ajoutée sur les composantes des matrices dynamiques. La raie Raman obtenue est indiquée en trait pointillé sur la figure (A.1). Dans le diamant comme dans le germanium, l'effet est important sur la position de la raie Raman (figure A.2), et peu important sur la largeur de la raie (figure A.4).

La figure (A.2) montre l'écart théorie-expérience sur la valeur absolue de la fréquence Raman : cette différence provient pour l'essentiel des approximations faites dans le calcul des constantes de force théoriques du cristal parfait, comme l'indique le calcul fait dans l'approximation du cristal virtuel.

Dans la figure (A.3), les effets de la masse de l'alliage ont été soustraits pour montrer les effets propres au désordre. Ils ont été calculés dans l'approximation du cristal virtuel : le comportement $\omega = \frac{A}{\sqrt{M}}$ avec $A_{Ge} = 2582.5$ et $A_C = 4535.9$, a été soustrait des courbes théoriques de la figure (A.2). La position de la raie est en bon accord avec l'expérience dans les deux matériaux :

- Dans le diamant, la courbe théorique reproduit bien le maximum de décalage de la raie pour une composition de 70 % en isotope ^{13}C .
- Cette asymétrie semble absente dans le germanium : le maximum du décalage est obtenu pour une composition de 50%.
- Dans le diamant, l'accord quantitatif n'est pas atteint et l'erreur croît avec le désordre : à 70 % en isotope ^{13}C , l'écart théorie-expérience est de 50 %, tandis que l'accord est bon dans le germanium : dans le modèle S.C.B.A., le décalage de la raie dépend de la position en valeur absolue de la fréquence optique théorique [215], pour laquelle l'accord est moins bon dans le diamant.
- L'écart théorie-expérience sur le germanium naturel est important, mais il est plus petit que l'erreur estimée de $\pm 0.8 cm^{-1}$ sur la position de la raie dans le germanium.

L'évolution de la largeur de raie est en excellent accord avec l'expérience dans le diamant (figure A.4a), et montre un écart important avec les résultats expérimentaux du germanium (figure A.4b) :

- Dans le diamant, les courbes théorique et expérimentale sont presque parallèles : le décalage entre les deux peut être attribué à la largeur du spectromètre, estimée à $2\Gamma = 1.8 cm^{-1}$ [176]. Or, la largeur de raie est très sensible à la forme de la densité d'états vibrationnels locale, autour de la fréquence optique : sans point critique, à proximité de la fréquence optique, l'élargissement est très faible [198]. La densité d'états locale est très bien reproduites par le calcul *ab initio*, et cela indique que l'*overbending* dans la direction $\Gamma - L$ doit exister.
- un élargissement maximal est prédit dans les deux matériaux pour 70% en isotope le plus lourd.
- dans le germanium, l'effet d'élargissement est très faible, inférieur à $0.2 cm^{-1}$ pour la composition intermédiaire, par rapport à un échantillon isotopiquement pur. Cependant, cet effet n'est pas mesuré dans les expériences.

Les figures (A.5 à A.7) mettent en évidence la présence d'états résonants induits par le désordre. Leur très faible amplitude résulte de la faiblesse de leur projection sur le phonon optique de départ.

- Sur la figure (A.5), la fréquence théorique du germanium a été ajustée à la fréquence expérimentale ($304.5 cm^{-1}$).
- L'accord théorique est remarquable : les deux épaulements observés à 272 et 290 cm^{-1} ont été associés aux points critiques de la densité d'états vibrationnels. Les épaulements sont bien reproduits par le calcul théorique. Les densités d'états théoriques ont été moyennées sur 10 configurations de désordre, et sont tracées

pour indication : la méthode de récursion utilisée pour générer les densités d'état ne peut pas de restituer les points critiques.

- Le pied de la raie théorique est **moins large** que celui de la raie expérimentale. La différence entre les largeurs de raie provient de la résolution spectrale du spectromètre. Cependant, les largeurs annoncées dans les expériences [202] semblent trop faibles pour expliquer la différence : une hypothèse est qu'elles sont sous-estimées, ce qui expliquerait la non détection de l'élargissement isotopique.

Cette restitution par la théorie des états résonants montre la supériorité de l'approche *ab-initio* par rapport à la C.P.A, dont on s'attend à ce qu'elle échoue aux énergies auxquelles la densité d'états est dominée par une résonance ou un état localisé [216].

Les figures (A.6) et (A.7) montrent l'évolution des états résonants en fonction du désordre. Dans les deux cas, leur intensité intégrée est maximale pour la composition de 70% en isotope le plus lourd.

A.5 Conclusion.

Le désordre isotopique a été modélisé pour la première fois de façon *ab initio* dans un cristal harmonique.

Dans le diamant, toutes les données expérimentales sur l'évolution en fonction du désordre sont reproduites. L'écart entre les valeurs absolues théoriques et expérimentales sur la position de la raie peut être attribuée à l'écart sur la valeur absolue de la fréquence optique théorique. La largeur de raie est en très bon accord avec l'expérience. Ceci a une conséquence importante pour le débat en cours sur la forme des courbes de dispersion dans le diamant, car la largeur de raie est une observation indirecte de la densité d'états locale autour de la fréquence optique :

- la largeur est très sensible aux points critiques de la densité d'états ;
- le très bon accord théorie-expérience sur la largeur de raie nous confirme donc la validité de la densité d'états *ab initio* ;
- or le calcul *ab initio* prédit un *overbending* dans la direction $\Gamma - L$.

Dans le germanium, la reproduction des états résonants permet d'affirmer que les courbes de dispersion théoriques reproduisent bien les courbes expérimentales. La densité d'états locale autour de la fréquence optique est bien reproduite dans le pied du spectre. L'écart théorie-expérience sur la largeur de la raie provient peut-être de la trop faible résolution du spectromètre dans les expériences : le calcul théorique prédit un effet isotopique **non négligeable** (de l'ordre de 30%) sur la largeur de raie du germanium.

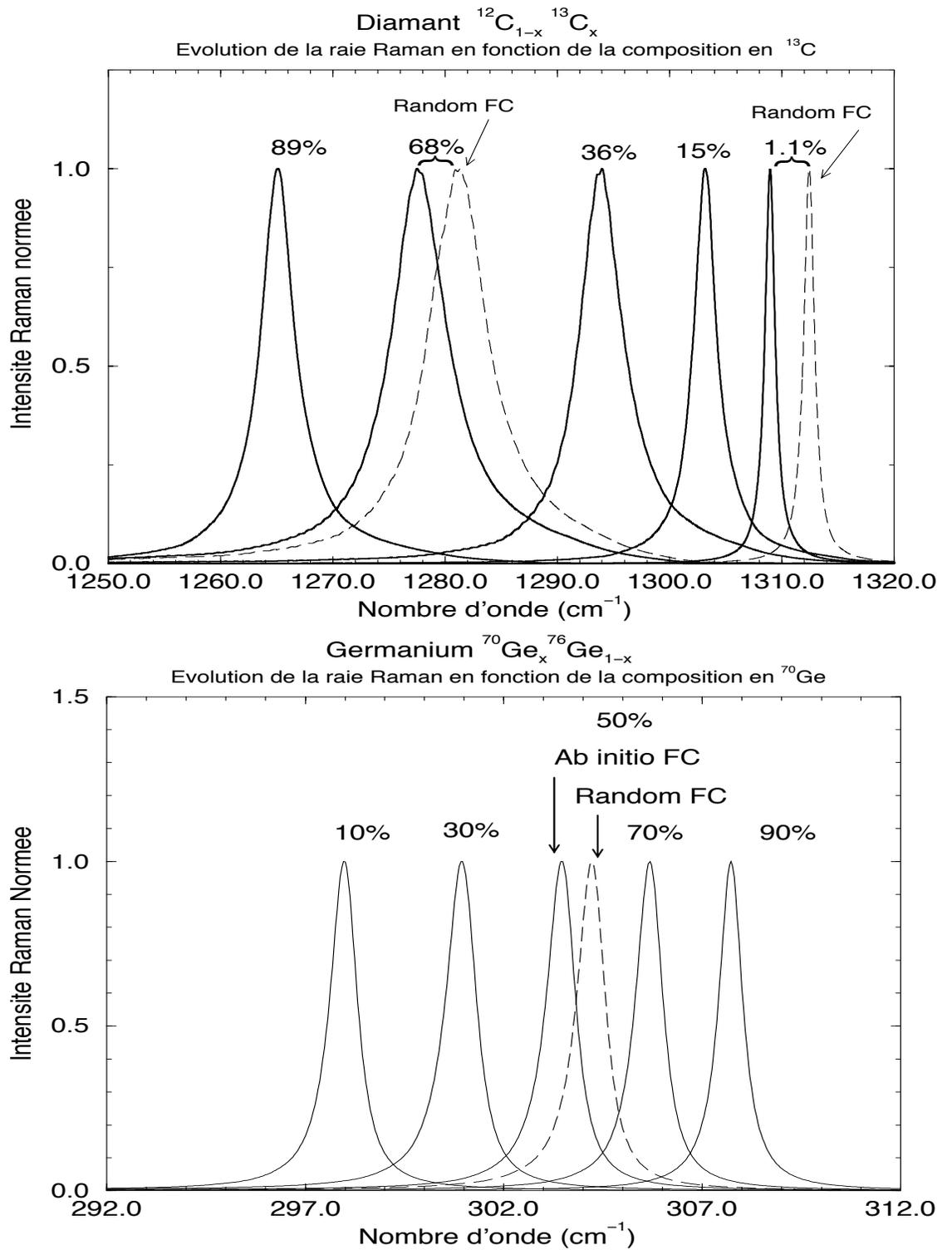


FIG. A.1 – Diamant (haut) et germanium (bas) : évolution théorique de la raie Raman en fonction de la composition de l’alliage binaire. Le diamant naturel a une composition de 1.1 % en isotope ^{13}C . L’effet d’une erreur aléatoire symétrisée de 0.5% sur les constantes de force est indiqué en trait tireté.

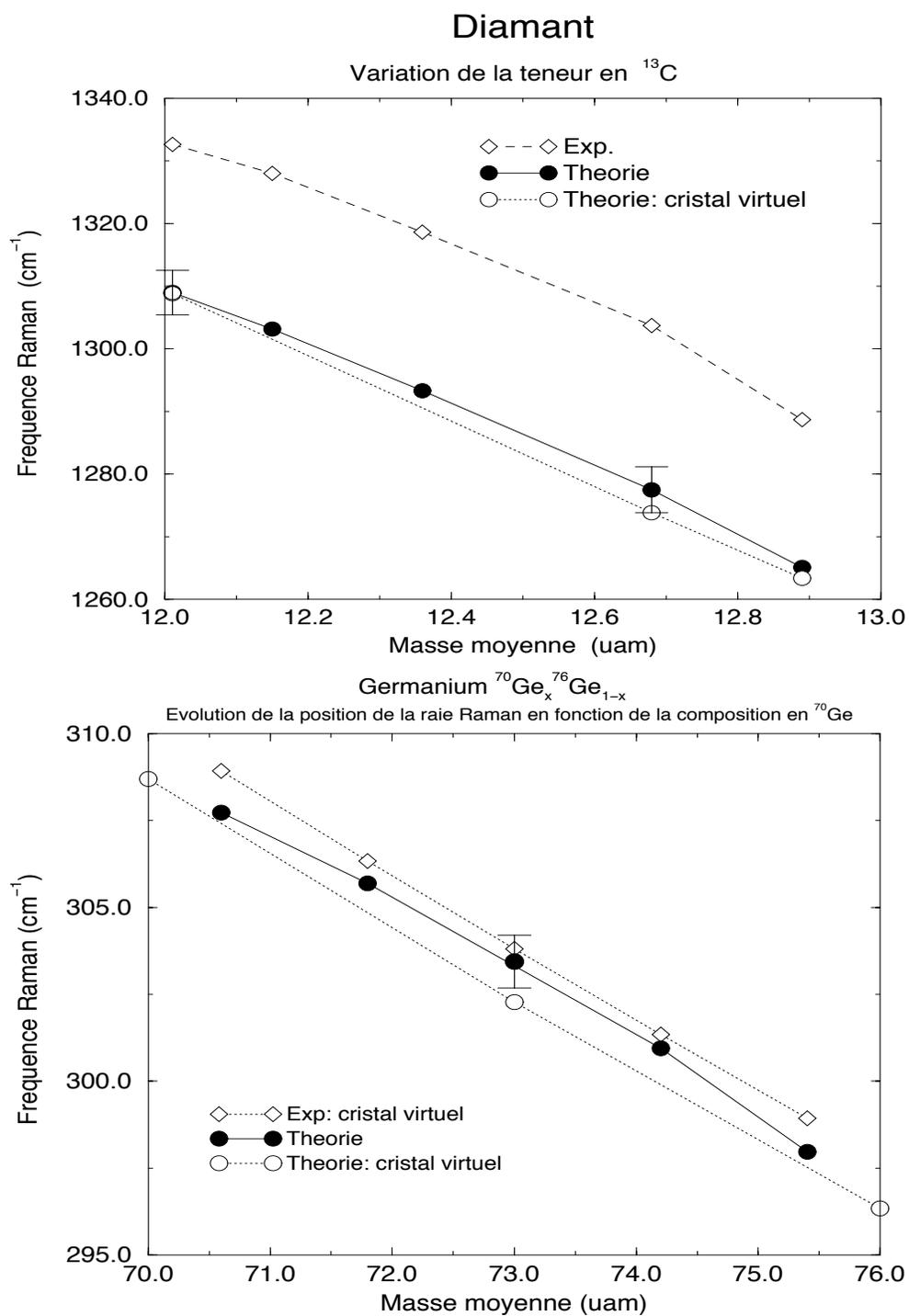


FIG. A.2 – Diamant (haut) et germanium (bas) : évolution de la position de la raie Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) en fonction de la masse moyenne de l'alliage binaire. Pour le diamant, les résultats expérimentaux sont ceux de l'alliage binaire [205]. Pour le germanium, les résultats expérimentaux sont reportés pour indication et sont obtenus sur du germanium **isotopiquement pur** [202]. L'effet d'une erreur aléatoire symétrisée de 0.5% sur les constantes de force est indiqué par la barre d'erreur.

Diamant

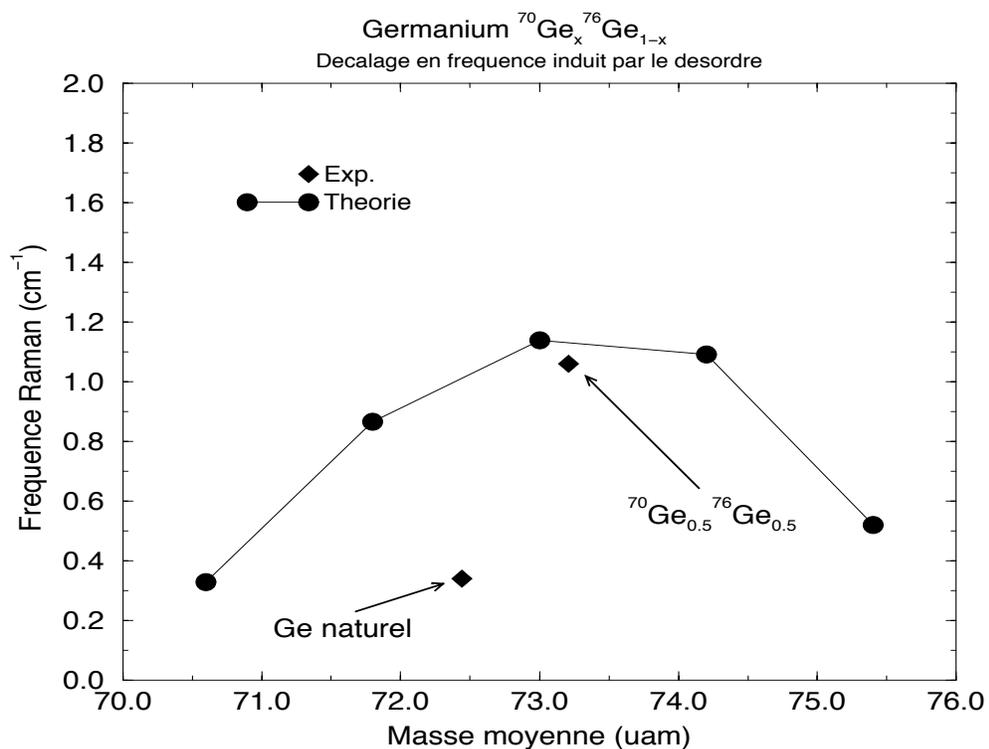
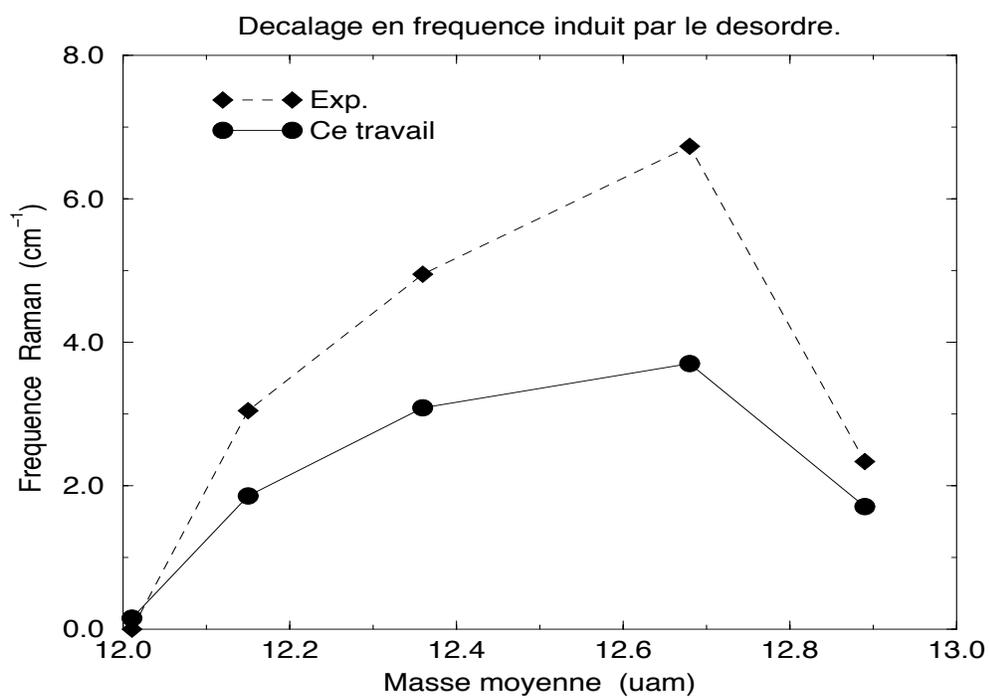


FIG. A.3 – Diamant (haut) et germanium (bas) : évolution de la position de la raie Raman (nombre d'onde en cm^{-1}) en fonction de la masse moyenne de l'alliage binaire. La contribution de masse a été soustraite (cf. texte).

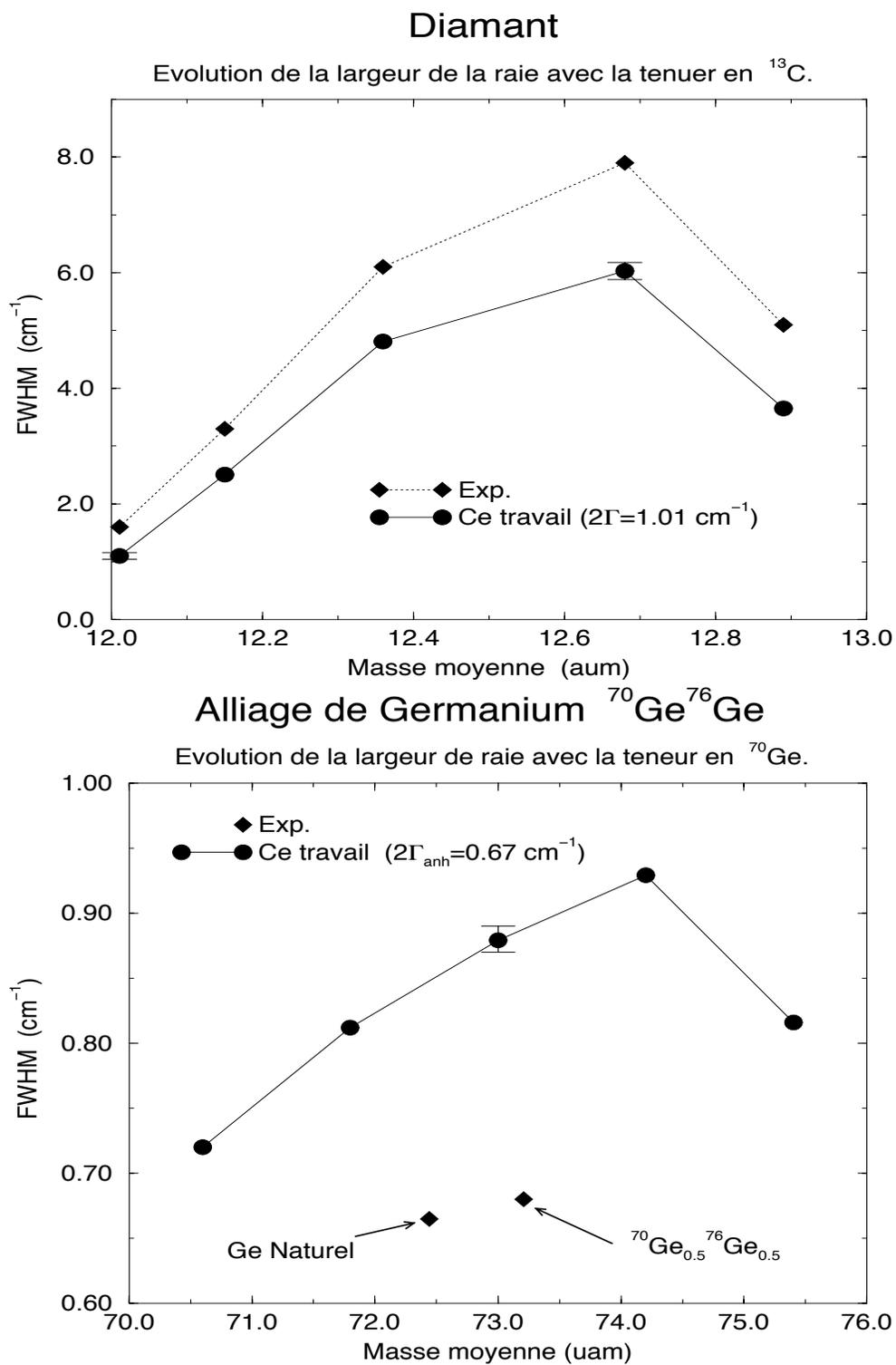


FIG. A.4 – Diamant (haut) et germanium (bas) : évolution de la largeur de la raie Raman (cm^{-1}) en fonction de la masse moyenne de l’alliage binaire. L’effet d’une erreur aléatoire symétrisée de 0.5% sur les constantes de force est indiqué par la barre d’erreur.

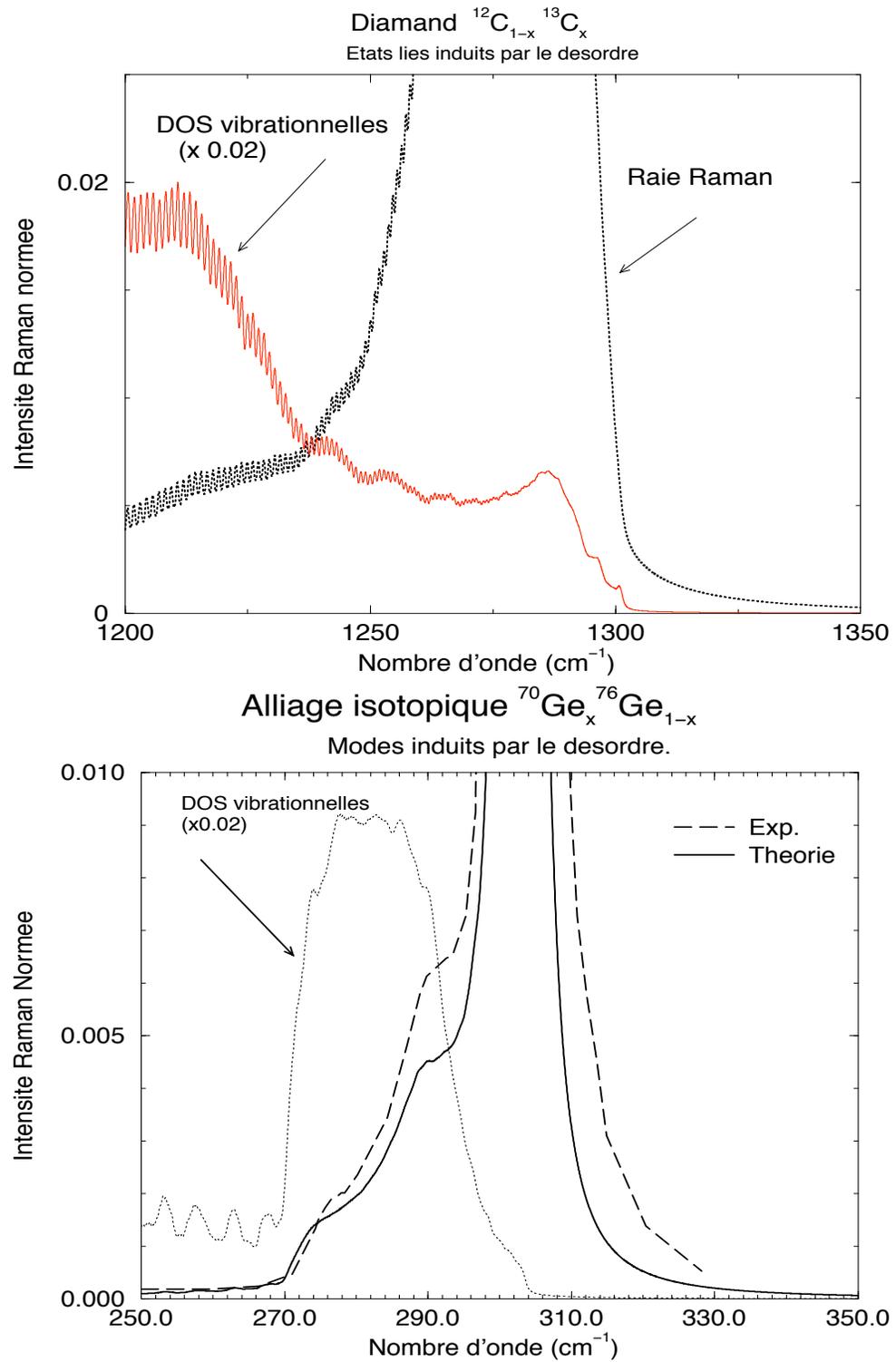


FIG. A.5 – Diamant (haut) et germanium (bas) : états résonants induits par le désordre. Noter la faible intensité (les raies sont normées à 1). Les densités d'états vibrationnelles théoriques sont également reportées (normées à 1/40).

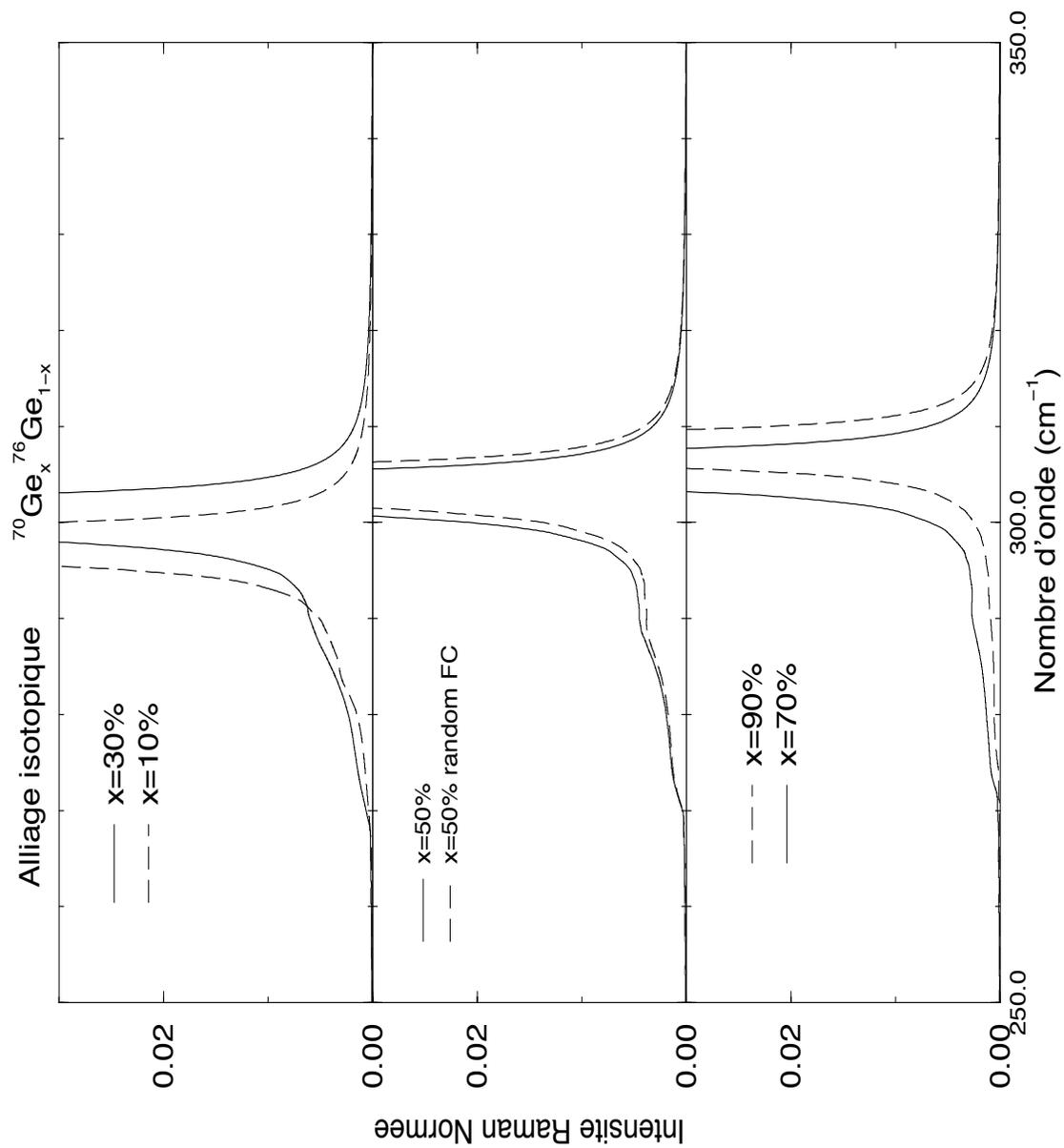


FIG. A.6 – Germanium : évolution des états résonants en fonction de la composition de l’alliage binaire. L’effet d’une erreur aléatoire symétrisée de 0.5% sur les constantes de force est indiqué en trait tireté pour la composition $^{70}\text{Ge}_{0.5}\text{ }^{76}\text{Ge}_{0.5}$

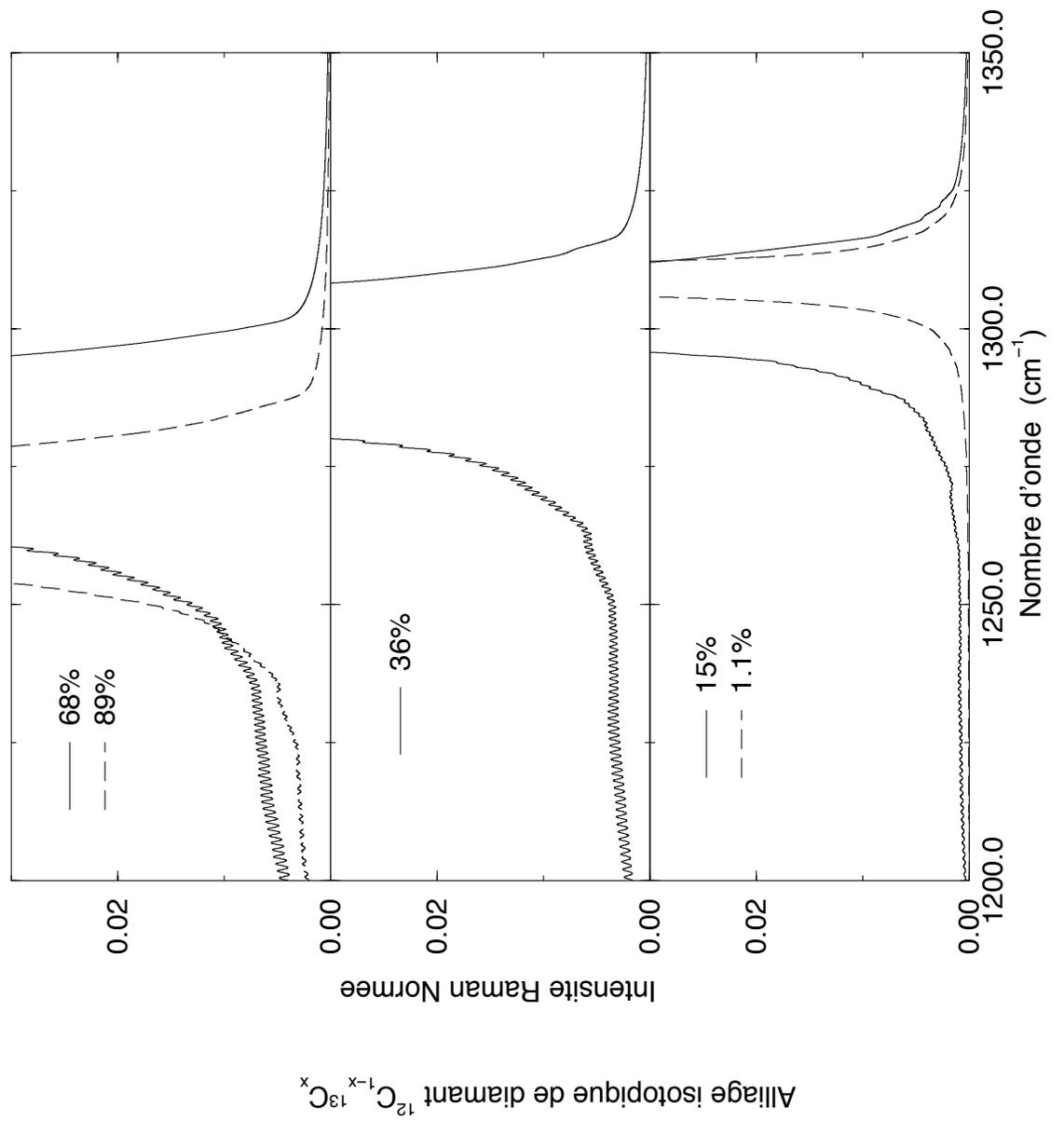


FIG. A.7 – Diamant : évolution des états résonants en fonction de la composition de l'alliage binaire.

Bibliographie

- [1] *Boron Rich Solids. Conf. Proc.* **140**, ed. D. Emin, T. Aselage, C.L. Beckel, I.A. Howard and C. Wood, AIP, New York, (1986).
- [2] *Boron Rich Solids. Conf. Proc.* **231**, ed. D. Emin, T.L. Aselage, A.C. Switendick and C. Beckel, AIP, New York, (1991).
- [3] *Proceedings of the 12th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Baden by Wien, Austria, 1996*, J. Solid State Chem. **133**, (1997).
- [4] A. Chrétien, in *Nouveau traité de chimie minérale*, tome VI, ed. P. Pascal, Paris (1961).
- [5] V.E. Viola, in [2], p. 1.
- [6] F. Decker and S. Kasper, *Acta Cryst.* **12**, 503 (1959).
- [7] I. Boustani, in [3], p. 182.
- [8] H.C. Longuet-Higgins and M.V. de Roberts, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 230**, 110 (1955).
- [9] D. Emin, *Physics Today* **40**, 55 (January 1987).
- [10] R.J. Starks, J.T. Buford and P.E. Grayson, in [1], p. 373.
- [11] C. Wood, in [1], p. 362.
- [12] P. Favia, Thèse de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) (1997).
- [13] S. Veprek, in [2], p. 617.
- [14] S. Baroni, P. Giannozzi and A. Testa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1861 (1987).
- [15] S. Baroni, P. Pavone, P. Giannozzi, S. de Gironcoli and E. Molinari, in *Light Scattering in Semiconductor Structure and Superlattices*, ed. D.J. Lockwood and J.F. Young, NATO Advanced Study Institutes Ser. B, Plenum Press, New York (1990).
- [16] P. Giannozzi P., S. de Gironcoli, P. Pavone and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **43**, 7231 (1991).
- [17] M. Born and K. Huang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Oxford, Clarendon Press (1954).
- [18] G. Pastore, E. Smargiassi and F. Buda, *Phys. Rev. A* **44**, 6334 (1991).
- [19] R.M. Pick, M.H. Cohen and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **1**, 910 (1970).
- [20] A.A. Maradudin and S.H. Vosko, *Symmetry Properties of the Normal Vibrations of a Crystal*, *Rev. Mod. Phys.*, **40** (1968).
- [21] G.P. Srivastava, *The Physics of Phonons*, IOP Publishing Ltd, Adam Hilger (1990).
- [22] K. Shirai and S. Gonda, *Polar Vibrations and the effective charges of the icosahedral boron solid*, *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 109 (1996).
- [23] C. L. Beckel, M. Yousaf, M.Z. Fuka, S.Y. Raja and N. Lu, *Phys. Rev. B* **44**, 2535 (1991).

- [24] W. Cochran, *Theory of the Lattice Vibrations of Germanium*, Proc. Roy. Soc. A **253**, 260 (1959).
- [25] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren and J.T. Devreese, Phys. Rev. Lett. **42**, 1224 (1979).
- [26] A. Baldereschi and R. Resta, *Ab initio Calculation of Phonon Spectra*, p. 1, ed. J.T. Devreese, V.E. Van Doren and P.E. Van Camp, Plenum Press, New York (1983).
- [27] R.P. Feynman, Phys. Rev. **56** 340 (1939).
- [28] S.L. Adler, Phys. Rev. **126**, 413 (1962).
- [29] R.M. Martin and K. Kunc, *Ab initio Calculation of Phonon Spectra*, p. 49, ed. J.T. Devreese, V.E. Van Doren and P.E. Van Camp, Plenum Press, New York, (1983).
- [30] P.E. Van Camp, V.E. Van Doren and J.T. Devreese, *Ab initio Calculation of Phonon Spectra*, p. 25, ed. J.T. Devreese, V.E. Van Doren and P.E. Van Camp, Plenum Press, New York, (1983).
- [31] S. Baroni and R. Resta, Phys. Rev. B **33**, 7017 (1986).
- [32] E.N. Economou, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer-Verlag, Berlin (1983).
- [33] K. Kunc and R.M. Martin, *Ab initio Calculation of Phonon Spectra*, p. 65, ed. J.T. Devreese, V.E. Van Doren and P.E. Van Camp, Plenum Press, New York (1983).
- [34] O.H. Nielsen and R.M. Martin, Phys. Rev. B **32**, 3792 (1985).
- [35] *Density-Functional Theory*, ed. E.K.U. Gross and R.M. Dreizler, NATO ASI Series B, Plenum Press, New York (1995).
- [36] *Recent Developments and Applications of Modern Density-Functional Theory*, ed. J.M. Seminario, Elsevier, Amsterdam, (1996).
- [37] P. Hohenberger and W. Kohn, Phys. Rev. B **136**, 864 (1964).
- [38] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **140**, 1133 (1965).
- [39] R.G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, Oxford, (1989).
- [40] D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).
- [41] L. Fritsche, in [35], p. 119.
- [42] W. Hanke and L.J. Sham, Phys. Rev. B **21**, 4656 (1980).
- [43] A. Dal Corso, *D.F.T. beyond the pseudopotential local density approach : a few cases studies*, Ph.D Thesis, SISSA, Trieste, (1993).
- [44] X. Gonze, Phys. Rev. A **52**, 1096 (1995).
- [45] P. Pavone, *Lattice Dynamics of Semiconductors from D.F.T.P.*, Ph.D Thesis, SISSA, Trieste, (1991).
- [46] K.C. Buschbeck, *Boron Compounds, Elemental Boron and Boron Carbides*, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry **13 Suppl. 2**, Springer, Berlin (1981).
- [47] D.R. Hamann, M. Schlüter and C. Chaing, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).
- [48] G.B. Bachelet, D.R. Hamann and M. Schlüter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).
- [49] D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).
- [50] N. Troullier and J.L. Martins, Phys. Rev. B **43** 1993 (1991).
- [51] A. Dal Corso, A. Pasquarello and A. Baldereschi, Phys. Rev. B **56**, R11369 (1997).

- [52] M.J. Maillavin and N. Vast, non publié.
- [53] N. Vast, S. Bernard and G. Zerah, Phys. Rev. B **52** **II**, 4123 (1995).
- [54] G. Loupiau, R. Wentzcovitch, L. Bellaiche, J. Moscovici and S. Rabii, Phys. Rev. B **49**, 13342 (1994).
- [55] X. Gonze, D.C. Allan and M.P. Teter, Phys. Rev. Lett. **68**, 3603 (1992).
- [56] Ref. [43], p. 64-70.
- [57] in *Semiconductors other than Group IV and III-V Compounds*, ed. O. Madelung, Springer-Verlag, Berlin (1992).
- [58] M. Terauchi, Y. Kawamata, M. Tanaka, M. Takeda and K. Kimura, in [3], p. 156.
- [59] G.A. Samara, H.L. Tardy, E.L. Venturini, T.L. Aselage and D. Emin, Phys. Rev. B **48**, 1468 (1993).
- [60] D. Li and W.Y. Ching, Phys. Rev. B **52**, 17073 (1995).
- [61] X. Gonze and J.P. Vigneron, Phys. Rev. B **39**, 13120 (1989).
- [62] L. Hedin, Phys. Rev. A **139**, 796 (1965).
- [63] M.S. Hybertsen and S.G. Louie, Phys. Rev. B **34**, 5390 (1986).
- [64] F.H. Horn, J. Appl. Phys. **30**, 1611 (1959).
- [65] H. Werheit, U. Kuhlman, N.E. Solovjev, G.P. Tsiskarishvili and G. Tsagareishvili, in [2], p. 350.
- [66] S. Lee, D.M. Bylander and L. Kleinman, Phys. Rev. B **42**, 1316, (1990).
- [67] D. Li, Y.N. Xu and W.Y. Chig, Phys. Rev. B **45**, 5895 (1992).
- [68] D.M. Bylander, L. Kleinman and S. Lee, Phys. Rev. B **42**, 1394, (1990).
- [69] J. Ihm, A. Zunger and M.L. Cohen, J. Phys. C **12**, 4409 (1979).
- [70] W.E. Pickett, Computer Phys. Reports **9**, 115 (1989).
- [71] L. Kleinman and D.M. Bylander, Phys. Rev. Lett. **48**, 1425 (1982).
- [72] H.J. Monkhorst and J.D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [73] W. Cochran and R.A. Cowley, J. Chem. Phys. Solids **23**, 447 (1962).
- [74] P.B. Littlewood, J. Phys. C **13**, 4893 (1980).
- [75] X. Gonze, Phys. Rev. B **55**, 10337 (1997).
- [76] P. Brüesch, *Phonons : Theory and Experiments*, Vol. II, p. 50, Springer Verlag, Berlin (1986).
- [77] P. Giannozzi and S. Baroni, J. Chem. Phys. **100**, 8537 (1994).
- [78] S. Baroni, S. de Gironcoli and P. Giannozzi, Phys. Rev. Lett. **65**, 84 (1990).
- [79] W. Windl, K. Karch, P. Pavone, O. Schütt and D. Strauch, Int. Journ. Quantum Chem. **56**, 787 (1995).
- [80] S. de Gironcoli, S. Baroni and R. Resta, Phys. Rev. Lett. **62**, 2853, (1989).
- [81] S. de Gironcoli, Phys. Rev. B **46**, 2412,(1992).
- [82] N.W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders, Orlando (1976).
- [83] C. Lee and X. Gonze, Phys. Rev. B **51**, 8610 (1995).
- [84] K. Karch, P. Pavone, W. Windl, O. Schütt and D. Strauch, Phys. Rev. B **50**, 17054 (1994).
- [85] F. Buda, R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. B **41**, 1680 (1990).
- [86] A. Debernardi, S. Baroni, and E. Molinari, Phys. Rev. Lett. **75**, 1819 (1995).

- [87] M. Cardona, in *Light Scattering in Solids II*, p.19, Springer-Verlag, Berlin (1982).
- [88] A. Debernardi, Thèse de doctorat, SISSA, Trieste, (1995).
- [89] L. Zuppiroli and L. Forro, Phys. Lett. A **141**, 181 (1989).
- [90] D.M. Bylander and L. Kleinman, Phys. Rev. B **42**, 1487 (1991).
- [91] P.A. Medvick and R. O. Pohl, in ref. [3], p. 44.
- [92] A. Kirfel, A. Gupta and G. Will, Acta Cryst. **B35**, 1052 (1979); **B36**, 1331 (1980).
- [93] C. Wood and D. Emin, Phys. Rev. B, **29**, 4582 (1984).
- [94] D. Emin, Phys. Rev. B **46**, 9419 (1992).
- [95] R.B. Heimann and J. Kleinman, *Shock-Induced Growth of Superhard Materials*, in Crystals : Growth, Properties and Applications **11**, ed. H.C. Freyhardt, Springer-Verlag, Berlin, (1988).
- [96] T. Stoto, *Etude par Microscopie Electronique des Effets d'Irradiation dans le Carbure de Bore*, Thèse de l'Université de Paris Sud (1986).
- [97] D.A. Young , *Phase Diagrams of the Elements*, University of California, Berkeley (1991).
- [98] J.L. Hoard and R.E. Hughes, in *The Chemistry of Boron and Its compounds*, ed. E.L. Muetterties, Wiley, New York (1967).
- [99] J. Donohue, *The Structure of the Elements*, John Wiley and Sons, New York (1974).
- [100] I.J. McCollm, *Ceramic Hardness*, Plenum press, New York (1990).
- [101] H. Werheit and R. Franz, J. Less Comm. Metals **117**, 163 (1986).
- [102] S. Krishnan, P.C. Nordine, J.K.R. Weber and R.A. Schiffman, High Temp. Sci. **31**, 45 (1991).
- [103] S. Krishnan et al., in preparation.
- [104] Y. Ma, H. Mao, R.J. Hemley and C.T. Prewitt, annonce sur poster à la conférence *Materials Research Society Fall meeting*, Boston, (1-5 Décembre 1997), non publié.
- [105] C. Mailhot, J.B. Grant and A.K. McMahan, Phys. Rev. B **42**, 9033 (1990).
- [106] O.A. Golikova, Phys. Stat. Sol. (a) **51**, 11 (1979).
- [107] R.G. Delaplane, T. Lundström, U. Dahlborg and W.S. Howells, in [2], p. 241.
- [108] K.A. Schwetz and J. Hassler, *Jour. Less Comm. Metals* **7** (117) (1986).
- [109] M. Bouchacourt, Thèse de Doctorat d'état, Université de Grenoble (1982).
- [110] P. Favia, T. Stoto, M. Carrard and P.A. Stadelmann, *Micros. Microanal. Microstruc.* **7**, 225 (1996).
- [111] B. Morosin, A.W. Mullendore, D. Emin and G.A. Slack, in ref. [1], p. 70.
- [112] M. Bouchacourt and F. Thévenot, J. Less Comm. Metals **82**, 227 (1981).
- [113] T.L. Aselage and D. Emin, in [2], p. 177.
- [114] H.K. Clark and J.L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. **65**, 2115 (1943).
- [115] G. Will and K.H. Bossobutzki, J. Less Common Metals **47**, 43 (1976).
- [116] L. Kleinman, in [2], p. 13.
- [117] D. Emin D, *Phys. Rev. B* **38**, 6041 (1988).
- [118] U. Kuhlmann, H. Werheit and K.A. Schwetz, *Jour. of Alloys and Compounds* **189** (249-258) (1992).

- [119] H. Werheit, U. Kuhlmann and T. Lundström, *Jour. of Alloys and Compounds* **204** (197-208) (1994).
- [120] A.C. Larson, in [1], p. 109.
- [121] H. Yakel, *Acta Crystallogr.* **31**, 1797 (1975).
- [122] T. Lundström, in [2], p. 186.
- [123] Stoto T., Houssean N., Zuppiroli L., Kryger B.J. *Jour. of Applied Physics* **68** (3198) (1990).
- [124] Carrard M., Emin D., Zuppiroli L. *Phys. Rev. B* **51** (11270) (1995).
- [125] M.N. Alexander, in [2], p. 168.
- [126] T.M. Duncan, in [2], p. 177.
- [127] R.J. Kirkpatrick, T. Aselage, B.L. Phillips and B. Montez, in [2], p. 261.
- [128] B. Morosin B., G.H. Kwei, A.C. Lawson, T.L. Aselage and D. Emin, *Jour. of Alloys and Compounds* **226**, 121-125 (1995).
- [129] G.H. Kwei and B. Morosin, *Journal of Physical Chemistry* **100** 8031 (1996).
- [130] T. Lundström, in [3], P. 88.
- [131] M.H. Grimsditch and A.K. Ramdas, *Phys. Rev. B* **11**, 3139 (1975).
- [132] M.L. Cohen, *Mater. Sci. Eng A* **105/106**, 11 (1988).
- [133] E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz and M.L. Cohen, *Nature* **337**, 346 (1989).
- [134] R.M. Wentzcovitch, K.J. Chang and M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **34**, 1071 (1986).
- [135] J. Loveday, communication personnelle, septembre 1997.
- [136] J.H. Gieske, T.L. Aselage and D.Emin, in [2], p. 377.
- [137] D.C. Allan, Ph.D. thesis, University of Edinburgh (1994), unpublished.
- [138] R.J. Nelmes, J.S. Loveday, D.R. Allan, J.M. Besson, G. Hamel, P. Grima and S. Hull, *Phys. Rev. B* **47**, 7668 (1993).
- [139] M. C. Tushishvili, C.V. Tsagareishvili and D. Sh. Tsagareishvili, *J. Hard. Mater.* **3**, 225 (1992).
- [140] S. Lee, D.M. Bylander and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **45**, 3245 (1992).
- [141] R.J. Nelmes, J.M. Besson, J.S. Loveday, W.G. Marshall, R.M. Wilson, S. Klotz, G. Hamel and S. Hull, ISIS Experimental Report, Rutherford Appleton Laboratory (1995), unpublished.
- [142] C. Wood and D. Emin, *Phys. Rev. B* **29**, 4582 (1984).
- [143] G.A. Samara, D. Emin and C. Wood, *Phys. Rev. B* **32**, 2315 (1985).
- [144] R.J. Nelmes, J.S. Lodevay, R.M. Wilson, W.G. Marshall, J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel, T.L. Aselage T.L. and S. Hull, *Phys. Rev. Lett.* **74-12**, 2268 (1995).
- [145] J.S. Loveday, R.J. Nelmes, W.G. Marshall, J.M. Besson, S. Klotz, G. Hamel and S. Hull, *High Press. Res.* **14**, 303 (1996).
- [146] H. Ripplinger, K. Schwarz and P. Blaha, in [3] p. 51.
- [147] N. Vast, S. Baroni, G. Zerah, J.M. Besson, A. Polian, J.C. Chervin and T. Grimsditch, *Phys. Rev. Lett.* **78** (693) (1996).
- [148] R. Lazzari et N. Vast, Étude Structurale du carbure de Bore B_4C , Évolution en Pression et Spectre de Phonons en Centre de Zone, Rapport C.E.A.-D.A.M. DO-184-97 (1997).
- [149] G. Will, B. Keifer, B. Morosin and G.A. Slack, *Mater. Res. Symp. Proc.* **97**, 151 (1987).

- [150] B. Morosin, T.L. Aselage and S. Feigelson, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **97** 112 (1987)
- [151] T. Mura, in *Micromechanics of Defects in Solids*, M. Nijhoff Publishers, La Haye (1987).
- [152] D.J. Steinberg, *J. Phys. Chem. Solids* **43** 1173 (1982).
- [153] Poirier, in *Introduction to the Physics of the Earth Interior*, Cambridge University Press (1991).
- [154] S. Gunji and H. Kamimura, *Phys. Rev. B* **54**, 13665 (1996).
- [155] J.R. Condon, C.E. Holcombe, D.H. Johnson and L.M. Steckel, *Inorg. Chem.* **15**, 2173 (1976).
- [156] H. Saitoh, K. Yoshida and W. Yarbrough, *J. Mater. Res.* **8**, 8 (1993).
- [157] W. Hayes and R. Loudon, in *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York (1978).
- [158] A. Davydov, in *Théorie du Solide*, Mir, Moscou (1980).
- [159] H. Bilz, *Second Order Phonon Spectra*, in *Correlations Functions and Quasiparticle Interactions in Condensed Matter*, Nato Advanced Study Institutes Series **35**, ed. J. Woods Halley, Plenum Press, New York (1978).
- [160] G. Baym in *Lectures on Quantum Mechanics*, Benjamin, New York (1969).
- [161] H. Böttger, in *Principles of the Theory of Lattice Dynamics*, Physik-verlag, Weinheim (1983).
- [162] H. Poulet et J.P. Mathieu, in *Spectre de Vibration et Symétrie des Cristaux*, Gordon and Breach, Paris (1970).
- [163] R. Letoullec, J.P. Pinceaux and P. Loubeyre, *High Press. Res.* **1**, 77 (1988).
- [164] J.P. Itié, *Phase Transitions* **39**, 81 (1992).
- [165] W.A. Challener and J.D. Thompson, *Applied Spectroscopy* **40**, 298 (1986).
- [166] D.A. Adams and K. Sharma, *Applied Optics* **18**, 594 (1979).
- [167] W. Weber and M.F. Thorpe, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 967 (1975).
- [168] H. Binnenbruck and H. Werheit, *Z. Naturforsch.* **34 a**, 787 (1979).
- [169] L. Landau and E. Lifschitz, in *Physique théorique*, **4**, p. 273, Mir, Moscou (1989).
- [170] W. Richter and K. Ploog, *Phys. Stat. Sol. (b)* **68**, 201 (1975).
- [171] J.A. Shellnut, B. Morosin, D. Emin, A. Mullendore, G. Slack and C. Wood, in [1], p. 312.
- [172] D.R. Tallant, T.L. Aselage, A.N. Campbell and D. Emin, *Phys. Rev. B* **44**, 2535 (1991).
- [173] D.R. Tallant, T.L. Aselage and D. Emin, in [2], p. 301.
- [174] K. Shirai and H. Katayama-Yoshida, communication privée, juin 1997.
- [175] R.A. Cowley, *Anharmonic Crystals*, *Advan. Phys.* **12**, 421 (1963).
- [176] J. Spitzer, P. Etchegoin, M. Cardona, T.R. Anthony and W.F. Banholzer, *Solid States Communications* **88**, 509 (1993).
- [177] M. Cardona, P. Etchegoin, H.D. Fuchs and P. Molinas-Mata, *J. Phys. C* **5**, A61 (1993).
- [178] D. Simeone, communication privée, mars 1997.
- [179] U. Kuhlmann and H. Werheit, *Phys. Stat. Sol (b)* **175**, 85 (1993).
- [180] C.L. Beckel and M. Yousaf, in [2], p. 312.

- [181] J.M. Besson, M. Kobayashi, T. Nakai, S. Endo and Ph. Pruzan, Phys. Rev. B **55**, 11191 (1997).
- [182] M.V. Klassen-Neklyudova, *Mechanical Twinning of Crystals*, Consultant Bureau Enterprises (1964).
- [183] R. Resta, Rev. Modern Physics **66**, 899 (1994).
- [184] D.R. King-Smith and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **47** 1651 (1993).
- [185] R. Zallen, Phys. Rev. **173** , 824 (1968).
- [186] H. Stein, T.L. Aselage and D. Emin , in [2], p. 322.
- [187] H. Werheit, U. Kuhlmann, N.E. Solov'ev, G.P. Tsiskarishvili and G. Tsagareishvili, in [2], p. 350.
- [188] K. Shirai and S. Emura, J. Phys. Condens. Matter **8**, 10919 (1996).
- [189] M. Krauzman, R.M. Pick, H. Poulet and G. Hamel, Phys. Rev. Lett. **33** 528 (1974).
- [190] C. Ulrich, Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Universität Stuttgart, (1997).
- [191] A.S. Pine and P.E. Tannenwald, Phys. Rev. **178**, 1424 (1969).
- [192] A. Debernardi, M. Bernasconi, M. Cardona and M. Parrinello, Appl. Phys. Lett. **71**, 2692(1997).
- [193] Hyunjung Kim, R. Vogelgesang, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch and T.R. Anthony, Phys. Rev. Lett. **79**, 1706 (1997).
- [194] H.D. Fuchs, C.H. Grein, M. Bauer and M. Cardona, Phys. Rev. B **45**, 4065 (1992).
- [195] A. Göbel, D.T. Wang, M. Cardona, L. Pintschovius, W. Reichardt, J. Kulda, N. Pyka, E.E. Haller and K. Itoh, submitted to Phys. Rev B (1997).
- [196] T.H. Geballe and G.W. Hull, Phys. Rev. **110**, 773 (1958).
- [197] R. Vogelgesang, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch and T.R. Anthony, Phys. Rev **54**, 3989 (1996).
- [198] K.C. Hass, M.A. Tamor, T.R. Anthony and W.F. Banholzer, Phys. Rev. **45**, 7171 (1992).
- [199] P.G. Etchegoin, Dissertation, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Universität Stuttgart, (1994).
- [200] P. Etchegoin, H.D. Fuchs, J. Weber, M. Cardona, L. Pintschovius, N. Pika, K. Itoh and E.E. Haller, Phys. Rev. B **48** (1993).
- [201] C. Ulrich, E. Anastassakis, K. Syassen, A. Debernardi and M. Cardona, Phys. Rev. Lett. **78**, 7 (1997).
- [202] J.M. Zhang, M. Giehler, A. Göbel, T. Ruf, M. Cardona, E.E. Haller and K. Itoh, Phys. Rev B **57**, 1 (1998).
- [203] G. Nilsson and G. Nelin, Phys. Rev. B **3**, 364 (1971).
- [204] H.D. Fuchs, C.H. Grein, C. Thomsen, M. Cardona, W.L. Hansen, E.E. Haller and K. Itoh, Phys. Rev. B **43**, 4835 (1991).
- [205] R.M. Chrenko, J. Appl. Phys. **63**, 5873 (1988).
- [206] J. Menendez and M. Cardona, Phys. Rev. B **29**, 2051 (1984).
- [207] P. Etchegoin, H.D. Fuchs, C.H. Grein, K. Itoh, E.E. Haller and M. Cardona, proceedings, (199).
- [208] H.D. Fuchs, P. Etchegoin, M. Cardona, K. Itoh and E.E. Haller, Phys. Rev. Lett. **70**, 1715 (1993).

- [209] C.H. Grein and M. Cardona, Phys. Rev. B **45**, 8328 (1992).
- [210] A. Göbel, D.T. Wang, M. Cardona, L. Pintschovius, W. Reichardt, J. Kulda, N. Pylka, E.E. Haller and K. Itoh, submitted to Phys. Rev B.
- [211] R. Haydock, in *Solid State Physics* **35**, p. 215, Academic Press, (1980).
- [212] R. Haydock, V. Heine and M.J. Kelly, J. Phys. C **8**, 193 (1975).
- [213] K. Mäder and S. Baroni, Phys. Rev. B **55**, 9649 (1997).
- [214] M. Schwoerer-Böhning, A.T. Macrander and D.Arms, Phys. Rev. Lett **80**, (1998).
- [215] H.D. Fuchs, C.H. Grein, R.I. Devlen, J. Kuhl and M. Cardona, Phys. Rev. B **44**, 8633 (1991).
- [216] E. Economou, in ref. [32], p. 143.
- [217] D. Li, Y.N. Xu and W.Y. Ching, Phys. Rev. B **45**, 5895 (1992).