**Soutenance de thèse**

Vendredi 17 Avril 2015

Amphi Gay Lussac - 14h00

**Antoine JAY**

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

Le but de ce travail est de renforcer le carbure de bore à 20% d’atomes de carbone B4C pour son utilisation pour le blindage. Cette thèse a été consacrée à l’étude théorique d’une nouvelle phase de carbure de bore à l’aide des méthodes ab initio basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en utilisant l’approximation de la densité locale (LDA) et du gradient généralisé (GGA).

Les méthodes employées ont tout d’abord été validées en comparant les résultats calculés aux résultats expérimentaux sur le carbure de bore B4C. Elles ont ensuite été utilisées pour concevoir de nouveaux matériaux. L’idée a été de renforcer les chaînes C-B-C par rapport à la formation de lacunes. Dans le nouveau matériau, (B11Cp)C-C, les chaînes sont C-C. En me basant sur le modèle ionique de Wade, j’ai aussi trouvé qu’augmenter la concentration en carbone sur l’icosaèdre, (B10C2)C-C, forme une deuxième phase métastable. La concentration obtenue (28% en atomes de carbone) sort toutefois du domaine connu d’existence des phases icosaédriques.

Une fois les structures conçues, la deuxième étape a été de vérifier leur (méta)stabilité. Cela a nécessité le calcul de leurs énergies de formation, de leurs constantes élastiques et des courbes de dispersion des phonons. La troisième étape a été de vérifier le renforcement mécanique.

Pour cela, j’ai démontré que ces matériaux sont moins sujets à la formation de lacunes, et que les lacunes qui peuvent se former ne subissent pas de réduction discontinue de volume sous pression hydrostatique contrairement à ce qu’il se passe pour B4C. De plus, les propriétés élastiques calculées ont montré une augmentation du module d’incompressibilité, du module de Young et du module de cisaillement. J’ai montré que différentes méthodes peuvent permettre de différencier les matériaux à chaînes C-C, et plus particulièrement (B11Cp)C-C, de B4 C.

Ces méthodes sont la diffraction des rayons X et la spectroscopie vibrationnelle Raman et infrarouge.

En particulier, j’ai identifié tous les modes propres de (B11Cp)C-C en projetant leurs vecteurs propres sur ceux de B4C et j’ai calculé leur spectre de diffusion Raman en moyenne polycristalline. J’ai aussi étudié le spectre Raman de B4C sous pression et les résultats sont en excellent accord avec l’expérience. Cela m’a permis de valider les identifications des modes réalisées à pression ambiante et de comprendre la différence entre le calcul en symétrie monoclinique et l’expérience en moyenne rhomboédrique.

Dans le but de proposer une méthode de synthèse, j’ai ensuite étudié la transition de phase pouvant se produire sous pression entre le matériau (B11Cp)CVC (V représente une lacune) et le matériau (B11Cp)C-C. Une méthode de synthèse a été élaborée dans le but de réaliser ce matériau. Cette méthode est une magnésiothermie sous haute pression.

**In silico design of a new boron carbide phase**

The goal of this work is to reinforce the boron carbide B4C in its use for shielding. This thesis has been devoted to the theoretical study of new boron carbides using ab initio methods based on the density functional theory (DFT) using the local density approximation (LDA) and generalized gradient approximation (GGA). These have first been validated by comparing the calculated results with the experimental data on the boron carbide B4 C. They were then used to design new materials.

The idea was to reinforce C-B-C chains with respect to vacancies formation. In the new material, (B11 Cp)C-C, chains are C-C. With the help of Wade’s ionic model, I have also found that increasing the carbon concentration in the icosahedra, (B10C2)C-C, forms another metastable phase. The concentration in the latter phase, 28.6 % carbon concentration, is however outside the domain of concentration were icosahedral phases are known to exist.

Once the structures were designed, the second step was to check their (meta)stability. This required the calculation of their formation energies, their elastic constants and of phonons dispersion curves. The third step was to check mechanical strengthening. To this end, I have shown that these materials are less subject to vacancy formation, and that vacancies can withstand a huge hydrostatic pressure without a discontinuous change of volume, at variance with vacancies in B4C. The calculated elastic properties showed a large increase in the bulk modulus, Young modulus and shear modulus. I have shown that different methods can be used to distinguish materials with C-C chains, especially (B11Cp)C-C, from B4C.

These methods are the X-ray diffraction, Raman and infrared vibrational spectroscopy. In particular, I have identified all of the modes of (B11Cp)C-C by projecting their eigenvectors onto those of B4C and I have calculated their Raman scattering spectrum in a polycrystalline average. I have also studied the Raman spectrum of B4C under pressure, and the results are in excellent agreement with experiment. This enables me to confirm the mode identifications made at ambient pressure and to understand the difference between calculations in a monoclinic symmetry and the experimental data which exhibit a rhombohedral average. In order to provide a method of synthesis, I then studied the phase transition that can occur under pressure between the material (B11Cp)CVC (where V represents a vacancy) and the material (B11Cp)C-C. A synthesis method has been elaborated in order to synthesize this last material. This method is magnesiothermic reaction under high pressure.