

**RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université Kasdi Merbah Ouargla**  
**Faculté des Mathématiques et des Sciences de la**  
**Matière**  
**Département de Chimie**



N° d'ordre : .....

Série : .....

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme

**Doctorat en sciences en : Chimie**

**Mention : Chimie Théorique Inorganique**

**Polygones dans les borures et les borocarbures de métaux :  
Relation entre arrangements structuraux, comptes  
électroniques et propriétés physiques**

Présentée par :

**Mme Souheila LASSOUED**

Soutenue publiquement le 20/12/2017

**Devant le jury composé de :**

M. Saidi Mokhtar	Professeur, Université de Ouargla	Président
M. Boutarfaia Ahmed	Professeur, Université de Ouargla	Rapporteur
M. Jean Yves Saillard	Professeur, Université de Rennes1	Examineur
M. Régis Gautier	Professeur, Université de Rennes1	Examineur
M. Zouchoune Bachir	Professeur, Université de Constantine1	Examineur
M. Meftah Tayeb	Professeur, Université de Ouargla	Examineur

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail de recherche a été réalisé dans l'équipe de Chimie Inorganique Théorique à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes au sein de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR 6226 CNRS – Université de Rennes 1 – ENSC Rennes – INSA Rennes).

Mes remerciements les plus vifs s'adressent, en premier lieu, à mon directeur de thèse Monsieur **Jean-François HALET**, Directeur de recherche au CNRS à l'université de Rennes 1, pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche scientifique et fait part de son expérience pendant toute ma formation avec une constante sollicitude. Je le remercie également pour son soutien continu, sa disponibilité exceptionnelle et ses conseils avisés. Je tiens à lui témoigner ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier chaleureusement, mon directeur de thèse en Algérie, Monsieur **Ahmed BOUTARFAIA**, Professeur et Recteur de l'Université de Msila-Algérie. Je lui suis extrêmement redevable de m'avoir permis d'accomplir le travail présenté dans cette thèse à Rennes.

Je remercie également tout particulièrement Monsieur **Régis GAUTIER**, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, pour m'avoir accueillie dans son groupe de recherche, pour avoir suivi mon travail avec intérêt et pour m'avoir initiée aux méthodes de calculs de chimie théorique. Ses grandes qualités humaines et les nombreuses heures de discussion qu'il m'a consacrées ont été essentielles pour la réalisation de cette thèse et ont bien enrichi mes séjours à Rennes. Qu'il me soit permis de lui exprimer toute ma reconnaissance.

Je souhaite également remercier mes Professeurs M. **Jean Yves Saillard**, Professeur émérite à l'université de Rennes 1, M. **Abdou BOUCEKKINE**, Professeur émérite à l'université de Rennes 1, Mme **Samia KAHLAL**, Maître de conférences à l'université de Rennes 1 et M. **Eric FURET** Maître de conférences à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes.

Je remercie également Messieurs (les membres du jury), qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Enfin, je tiens à remercier vivement mes collègues de laboratoire à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, M. *Benoît Boucher* et Mme *Esther Orisakwe*, qui m'ont aidée à résoudre les petits soucis de fin de thèse.

## Sommaire

### Première partie : Les borures de terres-rares

<b>Chapitre I : Introduction à la chimie des borures de terres-rares</b>	<b>10</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>11</b>
<b>I. Les variétés allotropiques du bore.....</b>	<b>12</b>
I.1. Les différentes structures du bore.....	12
I.2. L'icosaèdre B <sub>12</sub> comme motif de base.....	12
I.3. Structure du bore $\alpha$ -rhomboédrique.....	14
I.4. Structure du bore $\beta$ -rhomboédrique.....	15
I.5. Structure du bore quadratique (t-I, t-II).....	16
I.6. Structure du bore $\gamma$ -B <sub>28</sub> .....	18
<b>II. Les borures binaires.....</b>	<b>18</b>
II.1. Les borures de terres-rares.....	18
II.1.1. Structures cristallines de type AlB <sub>2</sub> .....	19
II.1.2. Structures cristallines de type ThB <sub>4</sub> .....	23
II.2. Les borures de métaux de transition.....	24
II.2.1. Structure cristalline de Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub> .....	26
II.2.2. Structure cristalline de FeB et de CrB.....	26
<b>III. Les borures ternaires de terres-rares et de métaux de transition.....</b>	<b>27</b>
III.1. Des exemples particuliers de borures de type YCrB <sub>4</sub> et ThMoB <sub>4</sub> .....	33
III.2. Les borures de type Y <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub> .....	36
III.3. Analyse de la liaison ELF.....	38
III.4. Propriétés thermoélectriques.....	42
Bibliographie.....	47
<b>Chapitre II : Etude théorique des borures de terres-rares de formule MM'B<sub>4</sub></b>	<b>54</b>
<b>I. Etude cristallographique du composé YCrB<sub>4</sub>.....</b>	<b>55</b>
I.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore.....	58
I.2. Etude de la structure électronique du composé YCrB <sub>4</sub> .....	63
I.2.1. Calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue.....	63
I.2.2. Etude DFT.....	67
I.2.2.1. Etude de la structure électronique de YCrB <sub>4</sub> expérimental.....	67

I.2.2.2. Etude de la structure électronique de YCrB <sub>4</sub> optimisé.....	76
<b>II. Etude cristallographique du composé ThMoB<sub>4</sub>.....</b>	<b>80</b>
II.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore.....	83
II.2. Etude DFT.....	88
II.2.1. Etude de la structure électronique de ThMoB <sub>4</sub> expérimental.....	88
II.2.2. Etude de la structure électronique de ThMoB <sub>4</sub> optimisé.....	96
<b>III. Etude cristallographique du composé TmAlB<sub>4</sub>.....</b>	<b>99</b>
III.1. Structure de type $\alpha$ .....	100
III.2. Structure de type $\beta$ .....	103
III.3. Etude DFT.....	104
III.3.1. Etude de la structure électronique de TmAlB <sub>4</sub> expérimental.....	104
III.3.2. Etude de la structure électronique de TmAlB <sub>4</sub> optimisé.....	107
<b>IV. Etude cristallographique du composé LuAlB<sub>4</sub>.....</b>	<b>109</b>
IV.1. Structure de type $\alpha$ .....	109
IV.2. Structure de type $\beta$ .....	110
IV.3. Etude DFT.....	112
IV.3.1. Etude de la structure électronique de LuAlB <sub>4</sub> expérimental.....	112
IV.3.2. Etude de la structure électronique de LuAlB <sub>4</sub> optimisé.....	114
V. Autres composés TRMB <sub>4</sub> .....	116
Conclusion.....	118
Détails des calculs.....	121
Bibliographie.....	122
<b>Chapitre III :Etude théorique des borures de terres-rares de formule M<sub>2</sub>M'B<sub>6</sub></b>	<b>124</b>
<b>I. Etude cristallographique du composé Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub>.....</b>	<b>125</b>
I.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore.....	129
I.2. Etude DFT.....	133
I.2.1. Etude de la structure électronique de Y <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub> expérimental.....	133
I.2.2. Etude de la structure électronique de Y <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub> optimisé.....	140
<b>II. Etude cristallographique du composé Lu<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub>.....</b>	<b>143</b>
II.1. Etude DFT.....	144
II.1.1. Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub> expérimental.....	144
II.1.2. Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub> optimisé.....	147
<b>III. Etude cristallographique du composé Lu<sub>2</sub>FeB<sub>6</sub>.....</b>	<b>149</b>

III.1.	Etude DFT.....	151
III.1.1.	Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> FeB <sub>6</sub> expérimental.....	151
III.1.2.	Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> FeB <sub>6</sub> optimisé.....	154
<b>IV.</b>	<b>Etude cristallographique du composé Lu<sub>2</sub>AlB<sub>6</sub>.....</b>	<b>156</b>
IV.1.	Etude DFT.....	157
IV.1.1.	Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> AlB <sub>6</sub> expérimental.....	157
IV.1.2.	Etude de la structure électronique de Lu <sub>2</sub> AlB <sub>6</sub> optimisé.....	160
	Conclusion.....	162
	Détails des calculs.....	164
	Bibliographie.....	165

## **Deuxième partie : Les borocarbures de terres-rares**

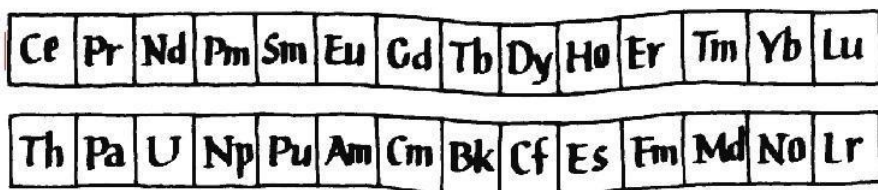
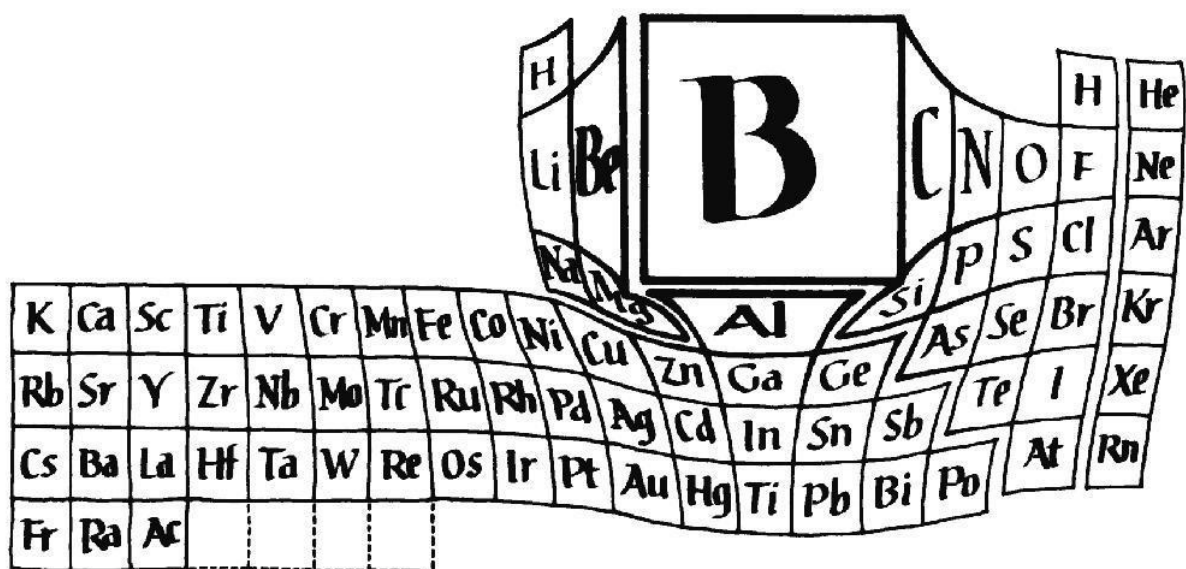
<b>Chapitre I :</b>	<b><i>Introduction à la chimie des borocarbures de terres-rares</i></b>	<b>168</b>
	Introduction générale.....	169
<b>I.</b>	<b>Les phases TR<sub>x</sub>B<sub>y</sub>C<sub>z</sub> à réseaux bore-carbone bidimensionnels.....</b>	<b>173</b>
I.1.	Les phases TRB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> .....	173
I.2.	Les phases TRB <sub>2</sub> C.....	178
	Bibliographie.....	180
<b>Chapitre II :</b>	<b><i>Etude théorique du borocarbure de terre-rare de formule ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub></i></b>	<b>183</b>
<b>I.</b>	<b>Etude cristallographique du composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.....</b>	<b>184</b>
<b>II.</b>	<b>Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.....</b>	<b>186</b>
II.1.	Etude de la structure électronique du sous-réseau anionique (B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) <sup>n-</sup> n = 2 et 3	191
II.2.	Le coloriage atomique dépend-il du degré d'oxydation de l'entité (B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ) <sup>n-</sup> ?....	196
<b>III.</b>	<b>Etude de la structure électronique du composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.....</b>	<b>197</b>
III.1.	Calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue.....	197
III.2.	Etude DFT.....	203
III.2.1.	Etude de la structure électronique de ScB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> expérimental.....	203
III.2.2.	Etude de la structure électronique de ScB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> optimisé.....	211
	Conclusion.....	221
	Détails des calculs.....	222
	Bibliographie.....	223
	<b>Conclusion générale.....</b>	<b>225</b>
	<b>Annexes théoriques.....</b>	<b>228</b>

## *Première partie*

### *Les borures de terres-rares*







© William Lipscomb

# **Chapitre I**

## **Introduction à la chimie des borures de terres-rares**

## **Introduction générale**

Le bore est un métal industriel important même si, pur, il a peu d'applications si ce n'est pour capturer les neutrons, d'être ajouté à certains métaux comme l'aluminium pour accroître leur conductivité, pour faciliter leur affinement ou pour améliorer leur fluidité. Certains borures de métaux conduisent l'électricité plusieurs fois mieux que le métal lui-même et ont des points de fusion très élevés. Les borures de métaux, matériaux très durs, sont utilisés pour fabriquer des pales de turbine, des embouts de fusée, des creusets pour des réactions à haute température ou des électrodes inertes par exemple.

Il existe plus de 200 composés borures binaires, et quelques 800 composés ternaires, qui montrent une grande richesse structurale, beaucoup plus que les carbures par exemple. Ces différentes architectures peuvent se classer en plusieurs grandes familles selon la dimensionnalité du sous-réseau bore qui a tendance à diminuer lorsque la concentration en bore augmente. Ainsi, des atomes de bore isolés, c'est-à-dire complètement environnés d'atomes métalliques, des haltères  $B_2$ , des chaînes linéaires ou en zig-zag, ou des doubles chaînes en zig-zag encapsulés dans des canaux métalliques dominant pour des faibles teneurs en bore. Pour des teneurs plus importantes, des feuilletts bidimensionnels plans ou ondulés et divers arrangements tridimensionnels sont rencontrés. Il est important de noter que quel que soit l'arrangement, les distances B-B varient peu et sont de l'ordre de 1,8 Å.

Quelques borures très riches en bore comme  $YB_{66}$  ressemblent beaucoup au bore lui-même et peuvent être structurellement très compliqués. L'élément bore lui-même présente un ensemble compliqué de variétés allotropiques qu'il est difficile, encore aujourd'hui, d'étudier de façon précise. La chimie de ces borures de l'état solide a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de la richesse de leurs propriétés structurales et physiques. Les propriétés qui caractérisent toutes ces structures sont étroitement liées à la force de liaison entre les métalloïdes qui constituent souvent un édifice très rigide et dont la taille conditionne les éléments métalliques insérés. Cette richesse structurale et l'originalité de ces composés justifient largement les études qui leur sont consacrées. Avant d'aborder l'étude théorique de

certains borures de métaux, nous passons brièvement en revue, les différents arrangements structuraux rencontrés dans la chimie du bore.

## **I. Les variétés allotropiques du bore**

### ***1.1. Les différentes structures du bore***

Dans le domaine de la chimie minérale, les structures cristallines des diverses variétés du bore comptent parmi les plus complexes. La difficulté de préparer ces composés avec un haut degré de pureté est bien souvent à l'origine des controverses suscitées par les nombreux travaux effectués dans ce domaine. C'est ainsi qu'a été attribué au bore un grand nombre de variétés cristallines, souvent stabilisées par la présence de faibles traces d'impuretés difficiles à éliminer, comme le carbone ou l'azote. Cependant, l'obtention de monocristaux de bore très pur a permis, au cours des dernières années, de préciser les structures des variétés rhomboédriques  $\alpha$  et  $\beta$  de cet élément, la phase  $\alpha$ -rhomboédrique étant la phase de basse température, la phase  $\beta$  celle de haute température. La transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est non réversible et s'effectue à la température relativement basse d'environ 700° C.

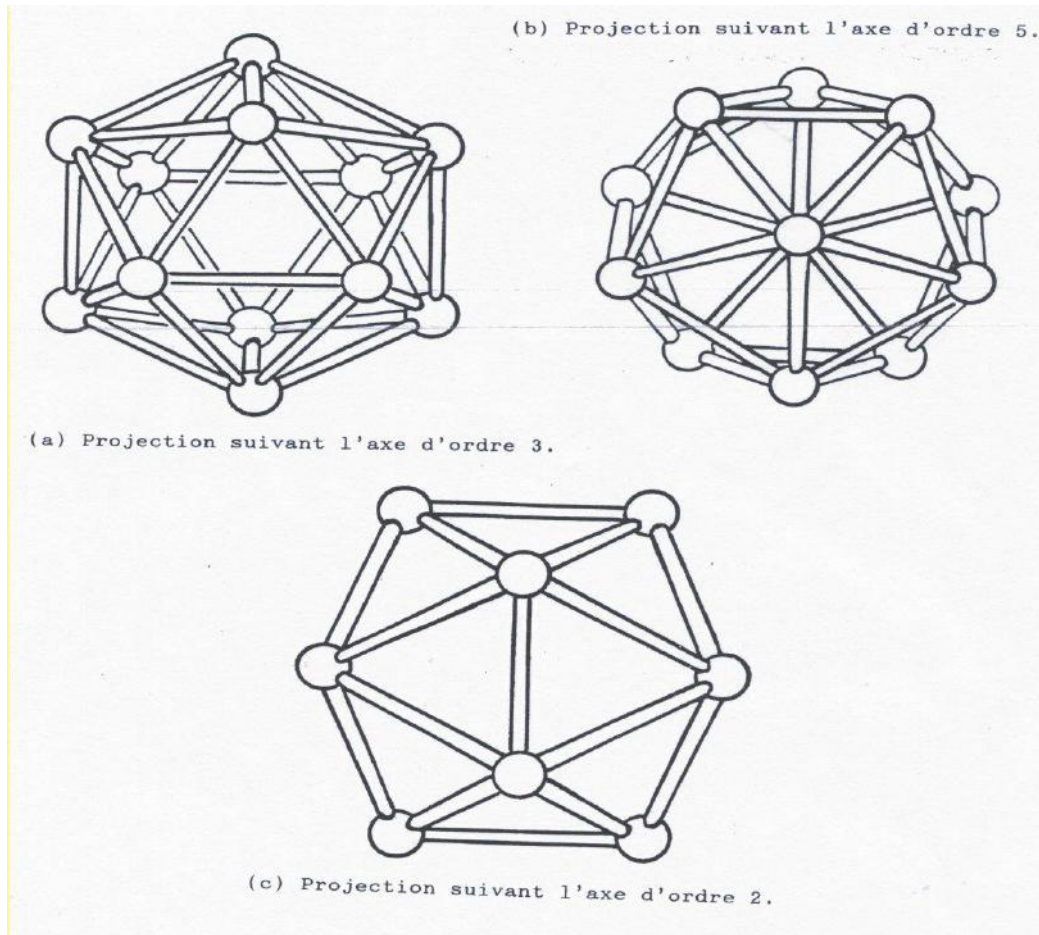
### ***1.2. L'icosaèdre $B_{12}$ comme motif de base***

La structure des deux variétés allotropiques du bore les plus connues – une quinzaine a été rapportée, celle de la plupart des borures riches en bore et celle du carbure de bore  $B_{13}C_2$ , sont caractérisées par la présence d'une entité élémentaire commune  $B_{12}$  dans laquelle les 12 atomes de bore occupent les sommets d'un icosaèdre quasi régulier. Comme le montre la figure 1, cet icosaèdre  $B_{12}$  comporte 12 sommets, 20 faces triangulaires et 30 arêtes. Lorsqu'il est régulier, les éléments de symétrie d'un icosaèdre sont les suivants :

- 1 centre de symétrie,
- 15 axes binaires joignant les milieux de deux arêtes opposées,
- 10 axes ternaires joignant les centres de deux faces opposées,
- 6 axes d'ordre 5 joignant deux sommets opposés,
- 15 plans de symétrie passant par deux arêtes opposées.

La présence d'axes d'ordre 5 soulève quelques remarques. Nous savons qu'il n'est pas possible d'engendrer un réseau bi- ou tridimensionnel à l'aide d'opérations de symétrie

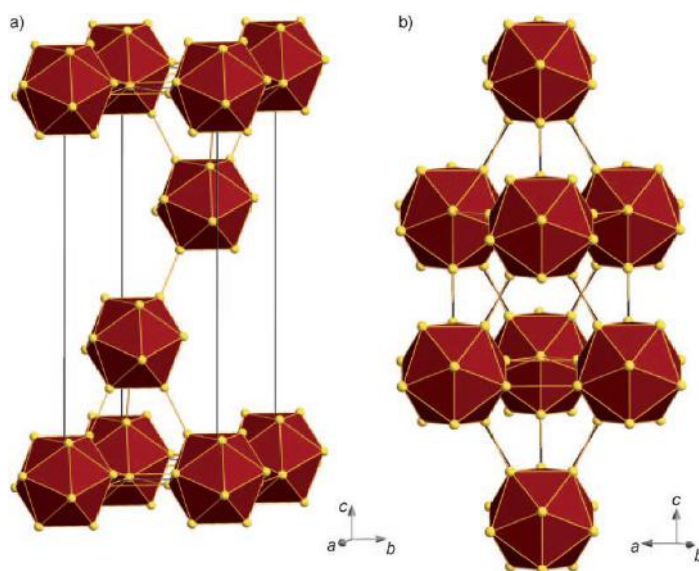
effectuées autour d'un axe  $C_5$ . Un icosaèdre pourra toutefois se répéter dans un réseau, soit grâce à ses autres éléments de symétrie, soit par des translations élémentaires. L'icosaèdre est alors considéré comme une entité asymétrique. A titre d'exemple, les deux structures du bore  $\alpha$  et  $\beta$ -rhomboédriques sont basées sur l'agencement d'icosaèdres  $B_{12}$ .



**Figure 1.** Icosaèdre  $B_{12}$  rencontré dans les structures du bore.

### 1.3. Structure du bore $\alpha$ -rhomboédrique

La structure de la variété de basse température, appelée  $\alpha$ -rh, a été déterminée par Decker et Kasper <sup>[1]</sup>. Elle cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (N° 166). Les centres de gravité des icosaèdres  $B_{12}$  sont situés sur les sommets de la maille élémentaire primitive rhomboédrique ( $a = 5,057 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 58,06^\circ$ ) <sup>[2]</sup>; la figure 2 montre à la fois la maille élémentaire hexagonale (a) et rhomboédrique (b). Dans la description rhomboédrique, la maille élémentaire contient 12 atomes de bore, ce qui explique pourquoi cette modification est parfois appelée  $\alpha$ - $B_{12}$ . Les distances entre les atomes de bore varient entre  $1,70 \text{ \AA}$  et  $1,79 \text{ \AA}$ . L'arrangement icosaédrique dans  $\alpha$ -B peut être comparé à l'image d'un cube; chaque icosaèdre est entouré par 12 autres icosaèdres. L'angle du rhomboèdre, qui est  $60^\circ$  dans le système cubique, est réduit <sup>[3]</sup>.



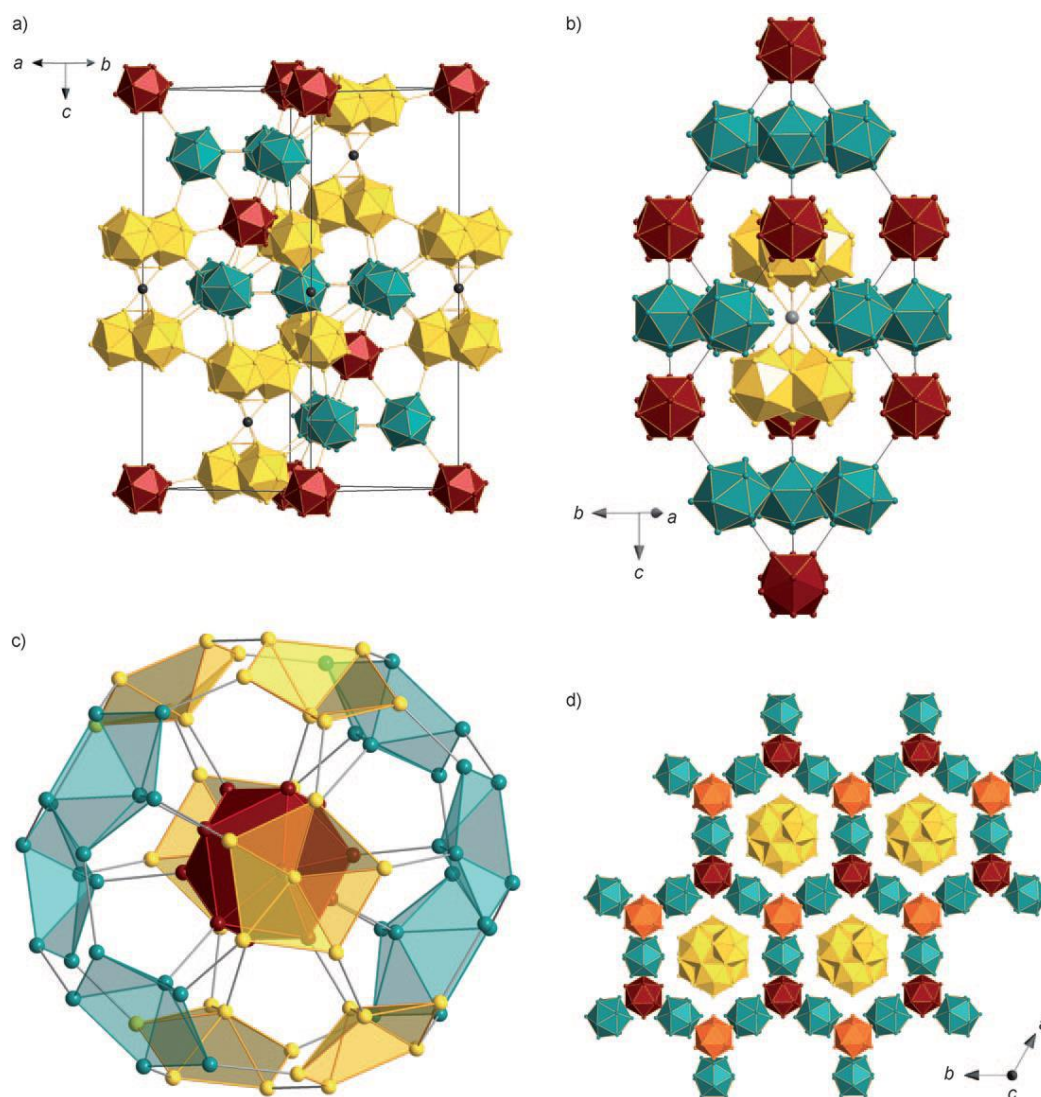
**Figure 2.** La maille élémentaire de  $\alpha$ -B : a) arrangement hexagonal et b) arrangement rhomboédrique.

#### ***I.4. Structure du bore $\beta$ -rhomboédrique***

La structure cristalline de  $\beta$ -B (figure 3a) montre la maille élémentaire dans son arrangement hexagonal). Elle a été décrite de manière superficielle pour la première fois par Kolakowski en 1962 <sup>[4]</sup>, et plus tard, simultanément par Geist et al. Et Hoard et al. <sup>[5, 6]</sup>. Similaire à  $\alpha$ -B, il cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  (N° 166), avec des paramètres de maille élémentaire de  $a = 10,139 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 65,2^\circ$  (voir figure 3b) plus grands que dans la maille élémentaire de  $\alpha$ -B. Initialement, 105 atomes de bore ont été décrits dans 15 <sup>[5]</sup> ou 16 <sup>[6]</sup> positions indépendantes cristallographiquement, avec une position partiellement occupée par un atome de bore dans la Ref. [6], tandis que dans la Ref. [5] cette position est complètement occupée et les 16 sites supplémentaires sont également partiellement occupés. Callmer a affiné la structure de  $\beta$ -B avec 314,7 atomes par maille élémentaire (hexagonale), en utilisant également 16 positions pour les atomes de bore, dont deux partiellement occupées <sup>[7]</sup>. Onze ans plus tard, Slack et al. ont montrés qu'il y a quatre positions interstitielles supplémentaires avec des occupations partielles <sup>[8]</sup>. Ils ont décrit la structure dans l'arrangement hexagonal avec 319-321 atomes dans la maille élémentaire. Les facteurs d'occupation varient d'un exemple à un autre.

Si la maille élémentaire est tracée en un arrangement rhomboédrique (voir figure 3b), il y aura des icosaèdres au niveau des sommets et au milieu des arêtes, à savoir, il y a quatre icosaèdres dans la maille élémentaire, ce qui est équivalent à 48 atomes. Les unités  $B_{84}$  sont également appelées « super-icosaèdres » et selon Matkovich <sup>[9]</sup> les 12 atomes de bore d'icosaèdres centraux, sont liés à 12 demi-icosaèdres de telle sorte à avoir  $(B_{12}(B_6)_{12})$  (voir figure 3c).

Une troisième description de la structure  $\beta$ -B utilise l'image de feuillets de type Kagomé (des feuillets 6.3.6.3) d'icosaèdres (voir figure 3d) qui a un empilement ABC perpendiculaire à l'axe  $c$  <sup>[10]</sup>.



**Figure 3.** La maille élémentaire de  $\beta$ -B : a) arrangement hexagonal, b) arrangement rhomboédrique, c) l'unité  $B_{84}$ , d) réseau Kagomé d'icosaèdres.

### 1.5. Structure du bore quadratique (t-I, t-II)

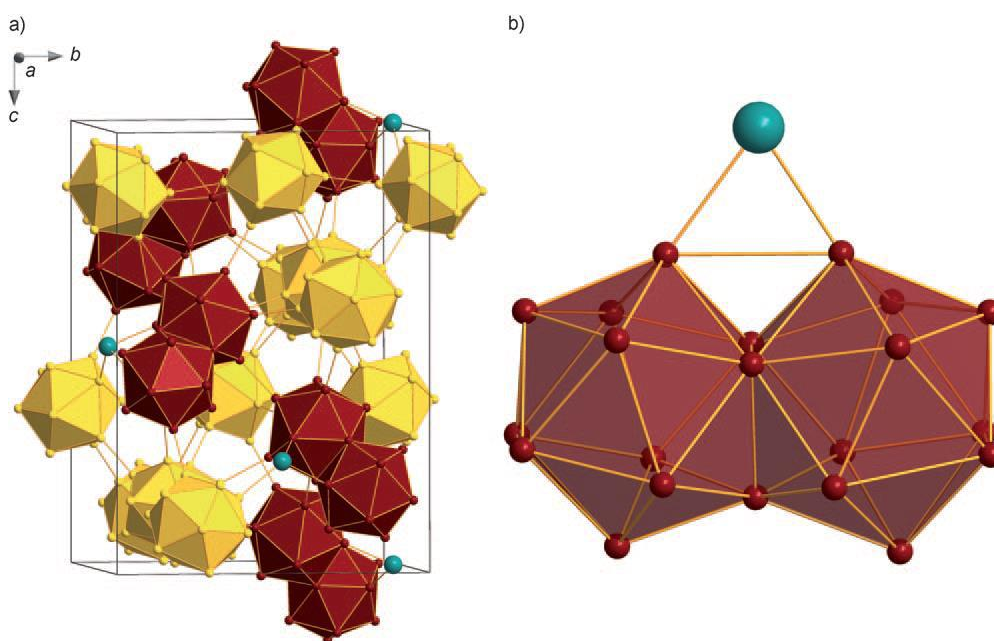
La synthèse et la structure de bore quadratique I (t-I, également appelé bore  $\alpha$ -quadratique) ont été décrites en 1943, 1951 et de nouveau en 1958. Vingt ans plus tard, Amberger <sup>[11, 12]</sup> et Ploog <sup>[13]</sup> ont publié de nouveaux résultats expérimentaux qui ont montré que des résultats sur  $\alpha$ -B et t-II pouvaient être reproduits, mais jamais pour t-I.

La structure t-I cristallise dans le groupe d'espace  $P4_2/nmm$  (N° 134) et affiche une structure icosaédrique. Selon une étude originale, il y a 50 atomes de bore par maille élémentaire qui sont distribués entre quatre icosaèdres et deux positions interstitielles. Les



structures modifiées <sup>[14, 15, 16]</sup> montrent que des atomes occupent les deux positions des atomes de bore isolés, et la structure a été décrite dans plusieurs différents groupes d'espaces ( $P-4n2$ ,  $P4/mnm$ ,  $P4_2/mnm$  ou  $P4nm$ ). Par ailleurs, des atomes de bore partiellement occupés ont été introduits avec deux atomes de bore par maille élémentaire, ce qui entraîne des formules  $(B_{12})_4B_2C_2 = B_{50}C_2$  ou  $(B_{12})_4B_2N_2 = B_{50}N_2$ . Ces phases ont été proposées plus tard comme  $B_{48}C_2 = B_{24}C$  et  $B_{48}N_2 = B_{24}N$ , respectivement <sup>[17, 18]</sup>. La question de la composition réelle et de la structure de la phase bore dite modification I ne peut pas encore être répondue.

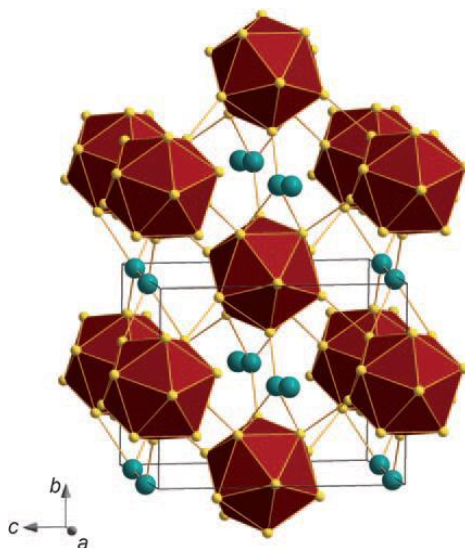
Le bore quadratique II cristallise éventuellement dans l'un des deux groupes d'espaces  $P4_1$  ou  $P4_3$  avec quatre formules par maille, mais d'autres groupes d'espaces ont été également proposés. La structure a d'abord été décrite en 1979 avec une structure monocristalline constituée de  $B_{21}$ ,  $B_{12}$  ( $2 \times$ ) et des unités  $B_{2.5}$  (voir figure 4) avec 190 atomes dans la maille élémentaire <sup>[19, 20]</sup>. Trois des 49 sites étant partiellement occupés, ceci conduit à 189,5 atomes par maille élémentaire. Selon Donohue, il devrait y avoir 192 atomes dans la maille élémentaire <sup>[21]</sup>. C'est pourquoi cette phase est parfois appelée T-192 dans la littérature.



**Figure 4.** Structure de type *t-II* : a) maille élémentaire, b) l'unité  $B_{20}$ .

### ***I.6. Structure du bore $\gamma$ -B<sub>28</sub>***

Oganov et al. ont récemment proposé la structure d'une nouvelle phase appelée  $\gamma$ -B<sub>28</sub> obtenue sous une pression d'environ 20 GPa et 2000 K caractérisée par diffraction-X et spectroscopie infrarouge [22a, b]. C'est possible que cette phase ait été obtenue plus tôt par Wentorf en 1965 [23]. Les icosaèdres dans la structure  $\gamma$ -B<sub>28</sub> présentent des courtes distances (1,659 Å). Les icosaèdres forment des chaînes, chacune entourée de quatre autres chaînes, avec les centres des icosaèdres déplacés les uns des autres par la moitié du diamètre d'un icosaèdre, similaire à la structure t-I (voir figure 5).



**Figure 5.** Arrangement d'icosaèdre et les paires B<sub>2</sub> dans  $\gamma$ -B<sub>28</sub>.

## **II. Les borures binaires**

### ***II.1. Les borures de terres-rares***

Au cours de ces dernières années le domaine de borures de terres-rares a connu un grand essor. De nombreuses variétés ont été découvertes et plusieurs études basées sur des considérations géométriques et électroniques ont été menées dans le but d'interpréter la contribution des atomes de terres-rares dans la stabilisation de la structure de ces borures et la variation de leurs propriétés électriques et magnétiques.

Les formules chimiques générales des borures de terres-rares correspondent à la série suivante :

$TRB_2 \rightarrow TRB_4 \rightarrow TRB_6 \rightarrow TRB_{12} \rightarrow TRB_{\sim 66}$ . Comme le montre le tableau 1, les diborures  $TRB_2$  adoptent une structure de type  $AlB_2$ , tous les autres borures,  $TRB_4$ ,  $TR_2B_5$ ,  $TRB_6$ ,  $TRB_{12}$  et  $TRB_{\sim 66}$  [24, 25], présentent un squelette de bore tridimensionnel. Ces borures de terres rares ont suscité un intérêt particulier à cause de leurs propriétés magnétiques qui s'avèrent être assez complexes [26, 27]. Nous ne commentons ici que les arrangements de type  $AlB_2$  et  $ThB_4$ .

**Tableau 1.** Les différentes familles de borures de terres-rares  $TRB_x$ . La CEV est calculée prenant 3 électrons de valence pour TR.

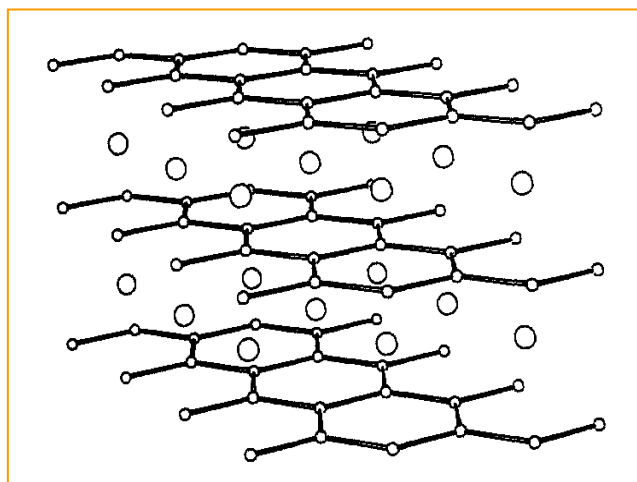
Type structural		CEV <sup>a</sup>	réseau de bore	réf.
<i>Réseau tridimensionnel</i>				
$TRB_{66}$	Y, Nd, Sm, Gd, à Lu	3,05	$3/\infty - (12B (12B)_{12})$	1
$TRB_{12}$	T, Tb à Lu	3,25	$3/\infty - (12B)$	28, 1
$TRB_6$	Y, La, à Nd, Sm à Ho, Yb	3,50	$3/\infty - (6B)$	27,28, 29
$TRB_4$	Y, La, à Nd, Sm à Lu sauf Eu	3,75	$3/\infty - (6B)$	28, 1
$TR_2B_5$	Nd, Sm, Gd	4,20	$3/\infty - (12B).(2B)$	30
<i>Réseau bidimensionnel</i>				
$TRB_2$	Sc, Y, Gd à Tm, Lu	4,50	$2/\infty - (6B)$	24, 26

<sup>a</sup> Concentration électronique de valence (CEV) moyenne par atome de bore.  $CEV = (3+3x)/x$ .

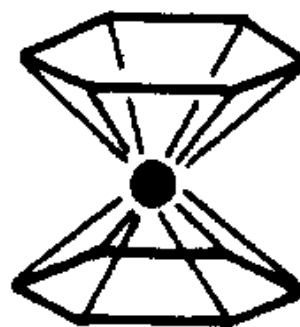
### II.1.1. Structures cristallines de type $AlB_2$

Les diborures de terres-rares, comme  $YB_2$  par exemple adoptent une structure hexagonale de type  $AlB_2$ . Dans cette structure, les atomes de bore forment des couches bidimensionnelles « graphitiques » dans lesquelles l'ordre de grandeur des distances B–B, 1,8 Å, correspond à celui d'une simple liaison. Les atomes métalliques, forment des couches

bidimensionnelles qui s'intercalent entre les feuillets de bore (voir figure 6a). La coordinence de l'atome métallique est illustrée sur la figure 6b.



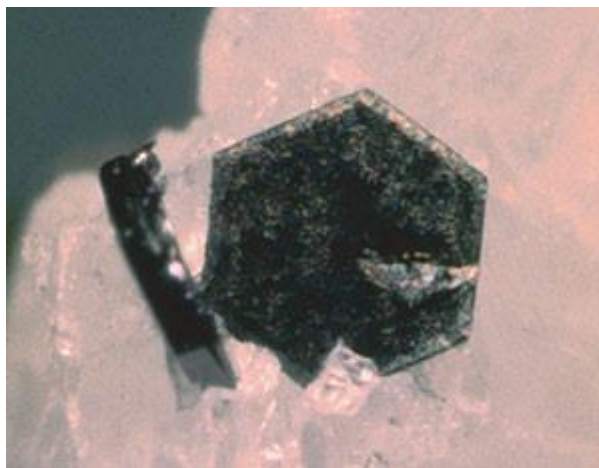
(a)



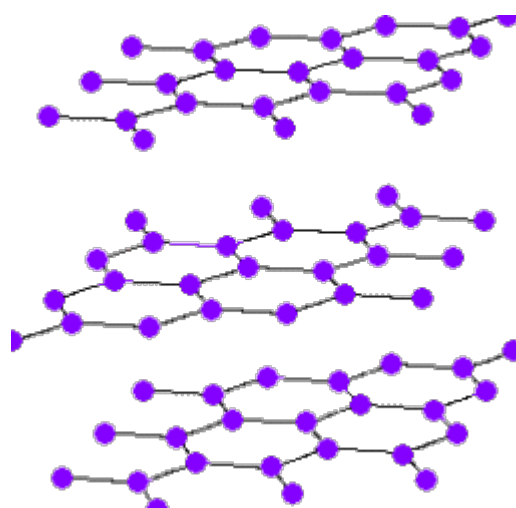
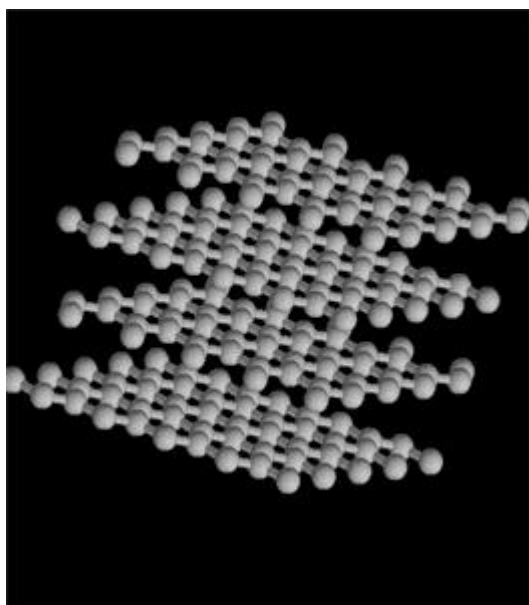
(b)

**Figure 6.** (a) Structure de  $AlB_2$  et (b) coordinence géométrique du métal dans la structure de  $AlB_2$ .

Cependant, la structure de  $AlB_2$ , avec un empilement des couches d'atomes de bore AAA, étudiée théoriquement par Burdett et Canadell <sup>[30]</sup>, diffère de celle du graphite où un empilement des feuillets ABA est observé (figure 7).



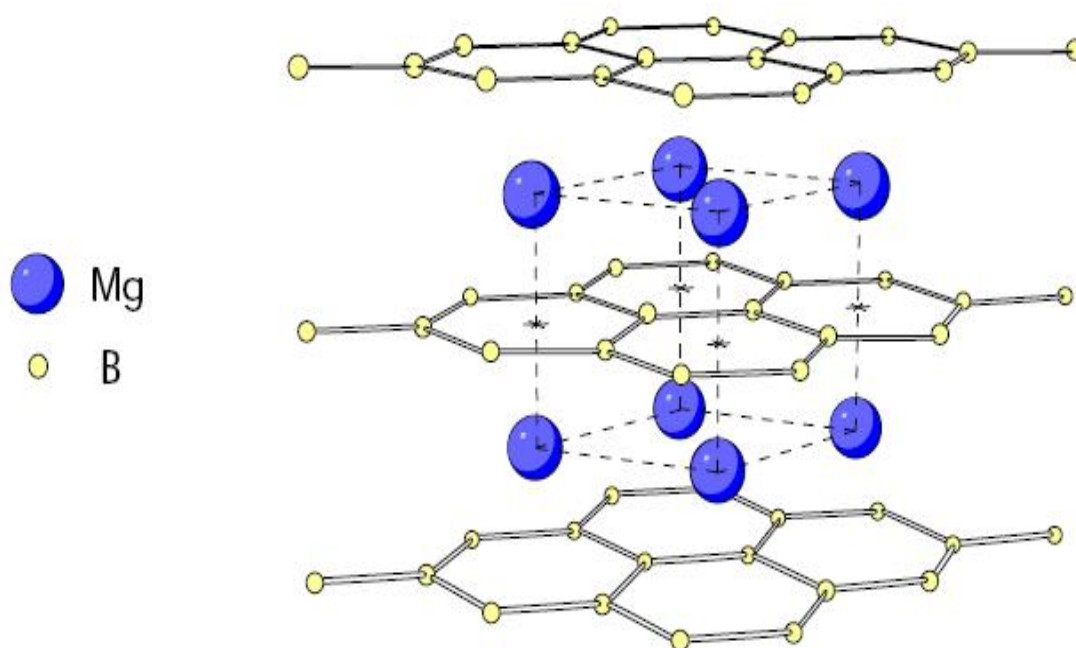
(a)



(b)

**Figure 7.** Cristal (a) et arrangement structural (b) du graphite.

Cet arrangement de type  $AlB_2$  ( $CEV = 4,50$ ) est également rencontré pour  $MgB_2$  moins riche en électrons ( $CEV = 4$ ). En effet, comme pour  $AlB_2$ , le diborure de magnésium est un composé formé de couches alternées de bore et de métal (figure 8). Les atomes de bore s'organisent dans des plans de type graphite superposés AAA, formant des prismes à base hexagonale au centre desquels sont localisés les atomes de magnésium qui constituent un sous-réseau hexagonal.



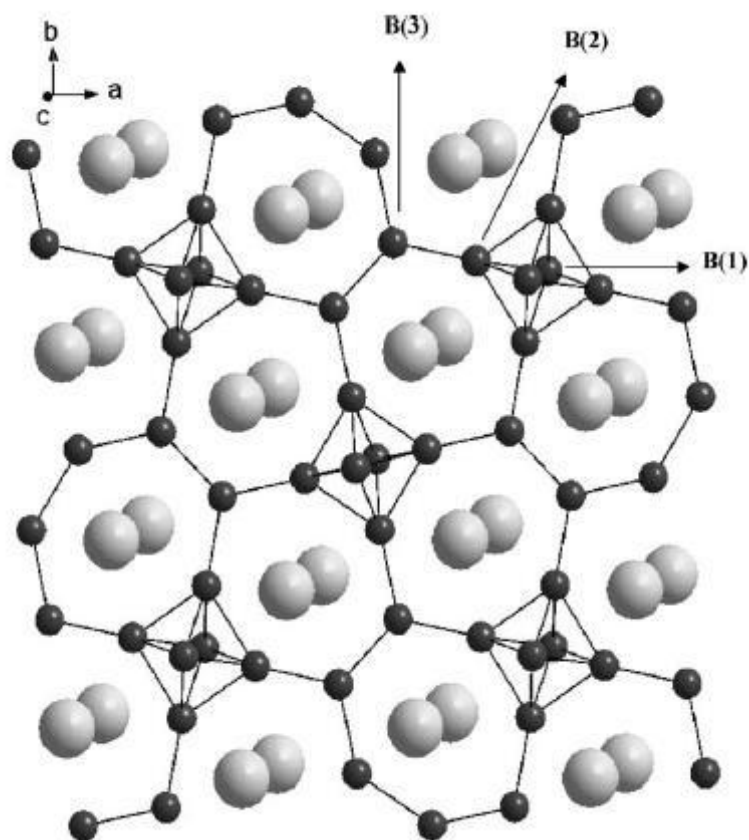
**Figure 8.** Structure cristalline de  $MgB_2$ .

Bien que le diborure de magnésium soit connu depuis les années 50 <sup>[31]</sup>, ce n'est que récemment que sa supraconductivité fut découverte. Ce fut une réelle surprise quand le groupe de J. Akimitsu l'annonça en janvier 2001 lors d'une conférence à Sendai <sup>[32]</sup>. L'étonnement devint d'autant plus grand que  $MgB_2$  se révèle posséder une température critique  $T_c = 39K$  qui est plus élevée que celles des supraconducteurs conventionnels <sup>[33]</sup>. En fait, elle se situe au-dessus de la limite approximative de 30 K communément admise pour la supraconductivité <sup>[34]</sup> avant la découverte des cuprates à haute  $T_c$ . Seuls ces derniers ont à ce jour des températures de transition plus hautes que celle de  $MgB_2$ . Pour cette raison, il est naturel de se demander si la supraconductivité de ce dernier prend naissance dans les interactions électron-phonon ou dans un mécanisme original à l'instar des cuprates. Cette question a conduit rapidement à faire des mesures de l'effet isotope sur les propriétés supraconductrices de  $MgB_2$ . Puisque le bore est l'élément chimique le plus léger dans  $MgB_2$ , il est fort probable qu'il soit responsable de la haute température critique dans un scénario basé sur des interactions électron-phonon.

### II.1.2. Structures cristallines de type $ThB_4$

Les tétraborures de type  $ThB_4$  cristallisent dans le groupe d'espace  $P4/mbm$  de symétrie quadratique [35]. Cette structure-type existe avec l'yttrium et tous les lanthanides  $La \rightarrow Lu$  excepté avec l'euporium. Ce type structural peut être décrit comme résultant de l'intercroissance des deux entités structurales  $TRB_2$  (type  $AlB_2$  [36]) et  $TRB_6$  (type  $CaB_6$  [37]) (voir figure 9) [35, 38]. Les octaèdres  $B_6$  sont liés dans le plan  $ab$  au travers d'haltères  $B_2$ . Chaque unité  $B_2$  relie quatre octaèdres formant ainsi des heptagones de bore. Dans la direction  $c$ , les octaèdres sont directement liés par des liaisons B–B. Les distances B–B s'échelonnent entre 1,6 et 1,8 Å.

Les atomes de terres-rares s'insèrent dans le sous-réseau bore formant des empilements cubiques et trigonaux prismatiques. Les octaèdres  $B_6$  se trouvent positionnés au centre de cubes métalliques alors que les unités  $B_2$  sont dans des bi-prismes trigonaux de terres-rares.



**Figure 9.** Projection dans le plan  $ab$  de l'arrangement structural de  $ThB_4$ .

## II.2. Les borures de métaux de transition

Les borures des métaux de transition (MB) ont attiré l'attention des chimistes par leurs propriétés particulières qui les distinguent des autres borures. Les MB possèdent des hauts points de fusion, une haute conductivité électrique et thermique et sont très durs. Quelques-uns deviennent supraconducteurs à basses températures. Les MB sont d'une grande stabilité thermique, ils ne sont pas attaqués par les acides et bases diluées ou par les acides minéraux concentrés et ne s'oxydent pas à l'air libre. Ces propriétés confèrent aux MB des applications dans la technologie moderne [36, 39].

A présent, les composés binaires, ternaires et autres MB de presque tous les métaux de transition sont caractérisés, sauf pour les éléments de transition des sous-groupes IB et IIB. Le tableau 2 contient les borures binaires actuellement connus [36, 39]. Dans ce type de borures, on trouve une variété de structures avec les atomes de bore qui forment des chaînes, des couches ou des réseaux tridimensionnels.

La stabilité des structures apparentées aux borures de type  $AlB_2$  a été largement traitée dans la littérature [40, 41]. Les propriétés électroniques et structurales des MB ( $M = Sc, Cu$ ) et des composés  $FeB, CrB$ , possédant des chaînes de bore en zig-zag, ont été étudiées [42, 43, 44, 45]. Les monoborures  $OsB$  et  $InB$  de structure WC ont été examinés théoriquement par la méthode  $X\alpha$  utilisant une approche cluster [46].

Passons en revue quelques-uns des arrangements les plus rencontrés. Les borures de métaux de transition constitués d'un arrangement tridimensionnel de bore sont de plus en plus nombreux à être caractérisés. On rencontre des types structuraux tels que  $UB_{12}$  [47] ( $ZrB_{12}$  [48],  $ScB_{12}$  [49]) ou encore  $Cr_5B_3$  [50]. La distribution des liaisons B-B se situe entre 1,70 Å et 1,90 Å. D'autres types structuraux très riches en bore et présentant des icosaèdres de bore ont été découverts ( $FeB_{49}$  [51],  $MnB_{23}$  [52],  $CrB_{41}$  [53]...). Les composés présentant des couches bidimensionnelles d'atomes de bore sont beaucoup plus nombreux. On trouve, entre autres, les structures de type  $AlB_2$  [54] avec des distances B-B régulières de 1,75 Å. Une structure intermédiaire entre celles présentant des couches bidimensionnelles et celles présentant des chaînes unidimensionnelles de bore est celle adoptée par  $Ta_3B_4$ , où des doubles chaînes sont présentes [55].



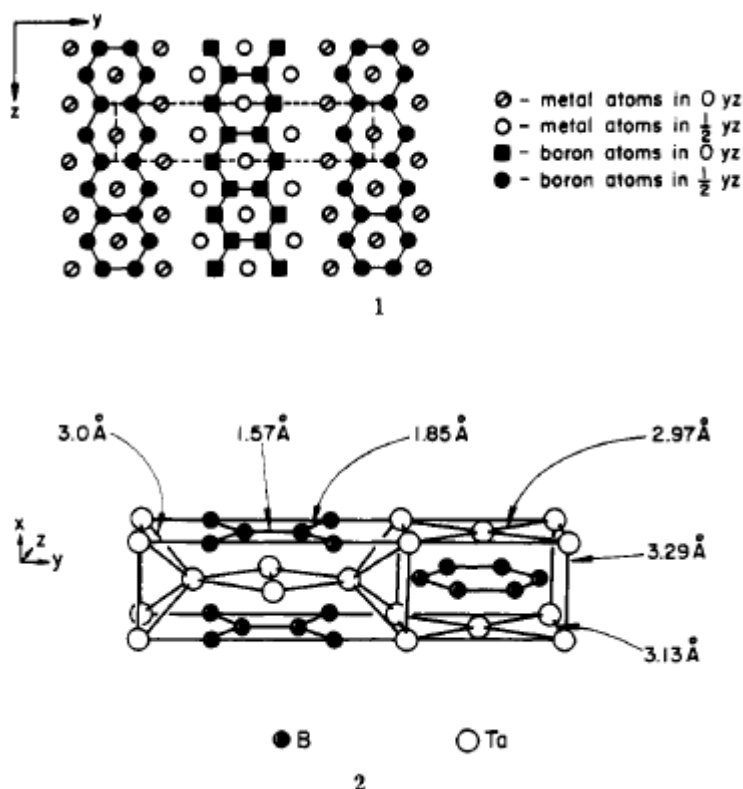
Tableau 2. Différents borures de métal de transition binaires.

ScB <sub>2</sub>	TiB	V <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Cr <sub>4</sub> B	Mn <sub>4</sub> B	Fe <sub>23</sub> B <sub>6</sub>	Co <sub>3</sub> B	Ni <sub>3</sub> B	CuB <sub>23</sub>
ScB <sub>6</sub>	TiB <sub>2</sub>	VB	Cr <sub>2</sub> B <sup>a</sup>	Mn <sub>2</sub> B	Fe <sub>3</sub> B <sup>a</sup>	Co <sub>2</sub> B	Ni <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	CuB <sub>28</sub>
ScB <sub>12</sub>	Ti <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	V <sub>5</sub> B <sub>6</sub>	Cr <sub>5</sub> B <sub>3</sub>	MnB	Fe <sub>2</sub> B	CoB	Ni <sub>2</sub> B	
ScB <sub>6</sub>	Ti <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	V <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	CrB	Mn <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	FeB	CoB <sub>20</sub>	Ni <sub>4</sub> B <sub>3</sub> <sup>a</sup>	
ScB <sub>28</sub>	TiB <sub>20</sub>	V <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	MnB <sub>2</sub>	FeB <sub>29.5</sub>		NiB	
	TiB <sub>25</sub>	VB <sub>2</sub>	CrB <sub>2</sub>	MnB <sub>4</sub> <sup>a</sup>	FeB <sub>49</sub>		NiB <sub>12</sub>	
			CrB <sub>4</sub>	MnB <sub>23</sub>			NiB <sub>20</sub>	
			CrB <sub>6</sub>					
			CrB <sub>41</sub>					
YB <sub>2</sub>	ZrB	Nb <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Mo <sub>2</sub> B	Tc <sub>3</sub> B	Ru <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	Rh <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	Pd <sub>16</sub> B <sub>3</sub>	
YB <sub>3</sub>	ZrB <sub>2</sub>	NbB	Mo <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Tc <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	Ru <sub>11</sub> B <sub>8</sub>	RhB <sub>1.1</sub>	Pd <sub>3</sub> B	
YB <sub>4</sub>	ZrB <sub>12</sub>	Nb <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	MoB <sup>a</sup>	TcB <sub>2</sub>	RuB <sup>a</sup>		Pd <sub>2</sub> B	
YB <sub>6</sub>	ZrB <sub>31</sub>	NbB <sub>2</sub>	MoB <sub>2</sub>		RuB <sub>1.1</sub>			
YB <sub>12</sub>			Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>		Ru <sub>2</sub> B <sub>3</sub>			
YB <sub>66</sub>			MoB <sub>4</sub>		RuB <sub>1.5</sub>			
					RuB <sub>2</sub>			
LaB <sub>4</sub>	HfB <sup>a</sup>	Ta <sub>2</sub> B	W <sub>2</sub> B	Re <sub>3</sub> B	OsB <sub>1.2</sub>	IrB <sub>0.9</sub>	Pt <sub>4</sub> B <sub>3</sub>	
LaB <sub>6</sub>	HfB <sub>2</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	WB <sup>a</sup>	Re <sub>7</sub> B <sub>3</sub>	OsB <sub>1.5</sub>	IrB <sub>1.1</sub>	Pt <sub>3</sub> B	
	HfB <sub>12</sub>	TaB	WB <sub>2</sub>	ReB <sub>2</sub>	Os <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	IrB <sub>1.35</sub>	Pt <sub>2</sub> B	
	HfB <sub>50</sub>	Ta <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	Re <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	OsB <sub>2</sub>	IrB <sup>a</sup>	PtB <sup>a</sup>	
		TaB <sub>2</sub>	WB <sub>2</sub> <sup>a</sup>	ReB		Ir <sub>4</sub> B <sub>5</sub>		
			WB <sub>4</sub>	Re <sub>3</sub> B <sub>7</sub>		Ir <sub>3</sub> B <sub>4</sub>		
			WB <sub>12</sub>	ReB <sub>3</sub>		IrB <sub>50</sub>		
			W <sub>2</sub> B <sub>9</sub>					

<sup>a</sup> Il peut y avoir plus d'une phase de cette composition.

### II.2.1. Structure cristalline de $Ta_3B_4$

La structure du composé  $Ta_3B_4$  appartient au groupe d'espace  $Immm$  [56, 57]. Sa projection dans le plan  $bc$  et la représentation de sa maille élémentaire orthorhombique sont illustrées sur la figure 10.



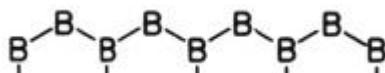
**Figure 10.** Structure cristallographique (1) et maille élémentaire (2) de  $Ta_3B_4$ .

### II.2.2. Structure cristalline de $FeB$ et de $CrB$

De nombreux composés présentent des chaînes de bore unidimensionnelles infinies courant dans des prismes métalliques condensés, comme dans  $Ni_4B_3$  [58], ou dans les composés stœchiométriques MB. Trois types structuraux apparentés ont été caractérisés pour ces derniers :  $CrB$  [59],  $FeB$  [60, 61] et  $MoB$  [62].

Les types structuraux  $FeB$  et  $CrB$  ont été découverts par Telegus [59] et Bjurström [60, 61]. Depuis, une cinquantaine de composés ont été caractérisés présentant soit l'arrangement  $FeB$

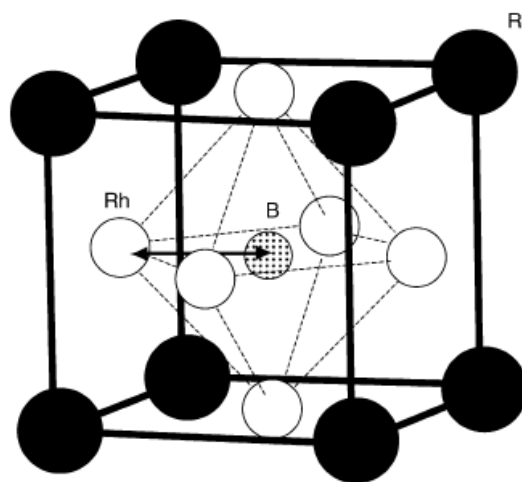
ou CrB, soit les deux à la fois comme dans ZrSi<sup>[63, 64]</sup>. FeB cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Pmna* et CrB dans le groupe orthorhombique *Cmcm* avec une multiplicité de maille de 4 dans les deux cas. On mentionne une unique position du bore et du métal (*4c*) pour chaque structure. Les deux structures sont caractérisées par la présence de chaînes de bore régulières en zig-zag unidimensionnelles et planes (voir figure 11) courant dans des prismes trigonaux métalliques se partageant des faces carrées.



**Figure 11.** Chaîne de bore en zig-zag présente dans les structures MB.

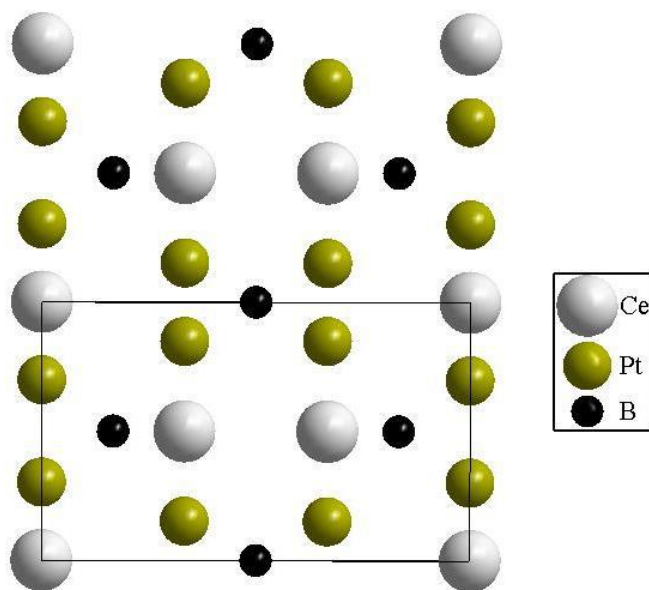
### III. Les borures ternaires de terres-rares et de métaux de transition

Les borures ternaires de terres-rares de métaux de transitions suscitent une attention considérable car ils présentent souvent des propriétés magnétiques et/ou supraconductrices très intéressantes<sup>[65]</sup>. L'étude des systèmes ternaires TR–M–B par Parthé et Chabot<sup>[66]</sup> et Kuz'ma<sup>[67, 68, 69]</sup> ont permis de dégager un grand nombre de composés. A titre d'exemple, les composés TRRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> (TR = La ( $x = 1$ ), Gd ( $0,55 \leq x \leq 1$ ), Lu ( $0,30 \leq x \leq 1$ ), et Sc ( $0 \leq x \leq 1$ )) ont été synthétisés par la méthode du four à arc. Ces borures ont une structure cubique de type perovskite : le groupe d'espace est *Pm3m* et les paramètres de maille pour les composés stœchiométriques TRRh<sub>3</sub>B (TR = La, Gd, Lu, et Sc) sont respectivement de 4,251 Å, 4,183 Å, 4,126 Å et 4,080 Å. L'analyse de la structure de TRRh<sub>3</sub>B<sub>x</sub> montre que les atomes de terres-rares sont positionnés aux sommets d'un cube, que les atomes Rh occupent le centre des faces et que les atomes de bore sont dans le centre du cube. Cette structure est représentée sur la figure 12.



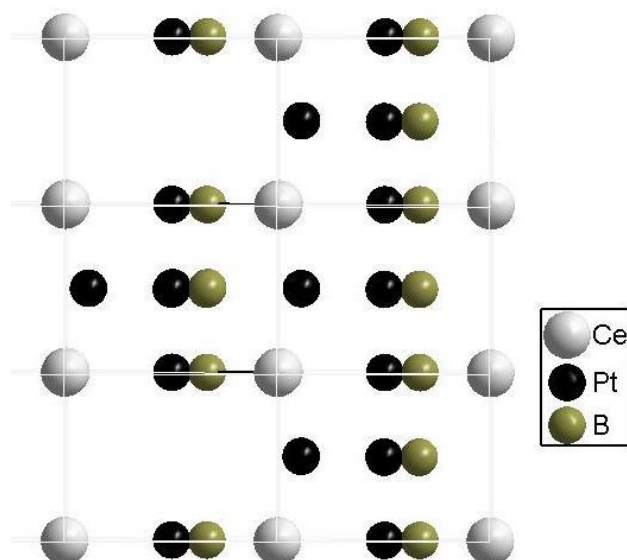
**Figure 12.** Arrangement structural de  $TRRh_3B$  ( $TR = La, Gd, Lu, \text{ et } Sc$ ).

De nouveaux exemples de borures ternaires métal-platine sont dérivés à partir des perovskites  $SnRh_3B_{1-x}$  et  $Sn_4Rh_6B$  [70]. Les borures ternaires  $Li_2Pd_3B$  et  $Li_2Pt_3B$  cristallisent dans un nouveau type de structure contenant des octaèdres  $Pt_6$  distordus. Ces deux composés cristallisent dans le même groupe d'espace cubique,  $P4_232$ , avec des paramètres de maille  $a = 6,753 \text{ \AA}$  et  $6,755 \text{ \AA}$ , respectivement. Un nouveau borure ternaire intermétallique à base de cérium-platine,  $CePt_2B$ , cristallise dans le groupe d'espace  $P6_222$  avec les paramètres de maille  $a = 5,489 \text{ \AA}$  et  $c = 7,886 \text{ \AA}$ . Cette structure est représentée sur la figure 13.



**Figure 13.** Arrangement structural de  $CePt_2B$ .

La structure cristalline d'une nouvelle série de borures ternaires de terres-rares-platine TRPt<sub>3</sub>B (TR = La, Pr et Nd), a été déterminée par rayons X <sup>[71]</sup>. Récemment, le borure ternaire CePt<sub>3</sub>B a été synthétisé, il cristallise dans le groupe d'espace *P4mm*, avec  $a = 4,004 \text{ \AA}$  et  $c = 5,075 \text{ \AA}$ . Les trois composés de la série TRPt<sub>3</sub>B (TR = La, Pr et Nd) ont des propriétés magnétiques et électriques caractéristiques. La structure cristalline de composés CePt<sub>3</sub>B est représentée sur la figure 14.

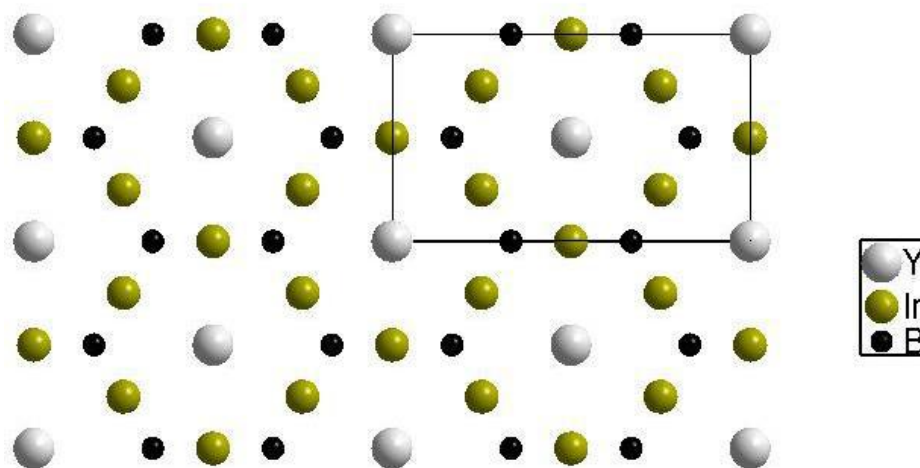


**Figure 14.** Arrangement du composé CePt<sub>3</sub>B.

Il existe d'autres composés dans le système ternaire TR–Rh–B tel que TRRh<sub>3</sub>B <sup>[72]</sup>, TRRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> <sup>[73]</sup> et TRRh<sub>4</sub>B<sub>4</sub> <sup>[74]</sup>. Ces composés présentent des propriétés inhabituelles <sup>[75]</sup>, à savoir la compétition entre supraconductivité et magnétisme <sup>[76]</sup>.

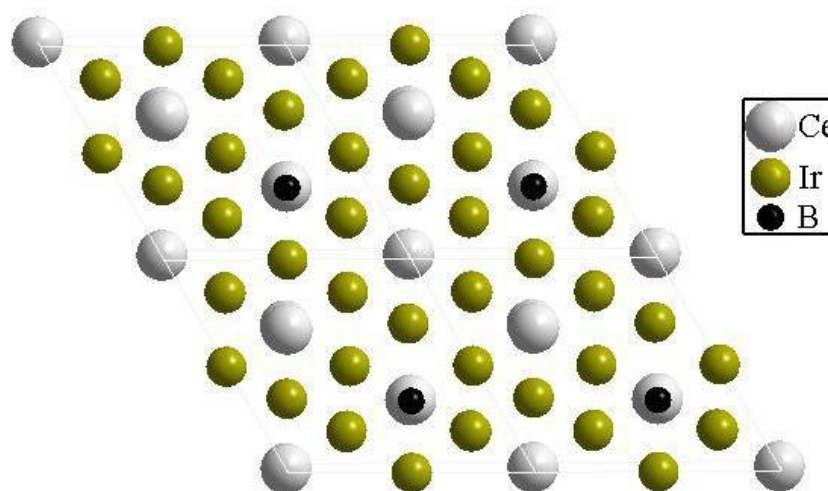
Les composés TRRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (TR = Gd, Er, Tm) sont connus pour leur anisotropie considérable et leurs propriétés ferromagnétiques <sup>[75, 77]</sup>. Leurs propriétés structurales ont été analysées à l'aide de la diffraction des rayons X par Ye et al. <sup>[78]</sup> La série des composés ternaires TRM<sub>3</sub>B<sub>2</sub> a été largement étudiée par Ku et al. <sup>[78, 79]</sup>. Ces composés adoptent l'arrangement de type CeCo<sub>3</sub>B<sub>2</sub> et cristallisent dans le groupe d'espace hexagonal *P6/mmm*. C'est le cas du composé LaIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> et de la série de composés TRRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (TR = La - Gd). Pour les composés TRIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (TR = Ce, Nd, Sm, Gd, Lu, Sc et Y) et TRRh<sub>3</sub>B<sub>2</sub> (R = Tb - Lu), une distorsion monoclinique à base centrée proche de celle du composé ErIr<sub>3</sub>B<sub>2</sub> est observée.

Ils cristallisent dans le groupe d'espace  $C2/m$ . Dans ces composés, les atomes de bore sont isolés comme le montre par exemple le composé  $YIr_3B_2$ , dont l'arrangement structural est représenté sur la figure 15.



**Figure 15.** Arrangement structural de  $YIr_3B_2$ .

Plusieurs études ont été effectuées sur les composés intermétalliques du système cérium–iridium–bore <sup>[68]</sup>. Un exemple est  $Ce_2Ir_5B_2$  qui cristallise dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$  avec les paramètres de maille  $a = 5,477 \text{ \AA}$  et  $c = 31,518 \text{ \AA}$ . Son arrangement structural est représenté sur la figure 16. Là encore, les atomes de bore sont isolés.



**Figure 16.** Arrangement structural de  $Ce_2Ir_5B_2$

Parmi les borures ternaires, la série  $TR_{1+n}M_{5+3n}B_{2n}$  forme une catégorie particulière. En effet, les composés de cette famille tels que  $CeCo_3B_2$ ,  $Ce_3Co_{11}B_4$ ,  $CeCo_4B$ ,  $Ce_2Co_7B_3$ ,  $Nd_3Ni_{13}B_2$ ,  $Lu_5Ni_{19}B_6$  cristallisent dans plusieurs types structuraux. Le composé dont la structure est très fréquente est  $CeCo_4B$  qui cristallise dans le groupe d'espace  $P6/mmm$  [80, 81]. La structure cristalline des composés  $TRNi_4B$  ( $TR = T, Ce$ ) a été analysée pour la première fois par Niihara et al. [82] elle est isotypique de celle de  $CeCo_4B$ . Kuz'ma et Khaburskaya ont confirmé ce type de structure pour de nombreux composés de type  $TRNi_4B$  par les rayons X, tel que le composé  $YNi_4B$  [83].

Un certain nombre de borures ternaires ayant la structure de type  $YCrB_4$ ,  $ThMoB_4$  et  $Y_2ReB_6$  [84, 85], a été caractérisé. Ils contiennent tous des feuillets bidimensionnels. Une liste, non exhaustive, est donnée dans le tableau 3. La topologie de ces feuillets diffère de celle rencontrée dans les borures de type  $AlB_2$ . En effet, alors que l'on a une structure hexagonale graphitique dans  $AlB_2$ , le réseau d'atomes de bore est formé de pentagones et d'heptagones dans  $YCrB_4$  [85] et  $ThMoB_4$  [86]. Le composé  $YCrB_4$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$  [76, 77] ( $a = 5,972 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,658 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,461 \text{ \AA}$ ). Le composé  $ThMoB_4$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Cmmm$  ( $a = 7,481 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,658 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,771 \text{ \AA}$ ). Le composé  $Y_2ReB_6$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$ ,  $a = 9,175 (5) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,55 (1) \text{ \AA}$  et  $c = 3,673 (4) \text{ \AA}$  [88, 89]. Cette fois, les feuillets de bore sont constitués de pentagones, d'hexagones et d'heptagones.

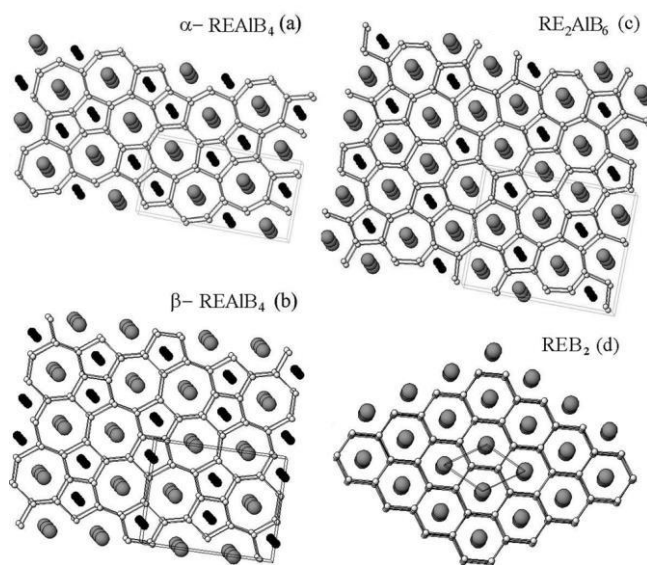
**Tableau 3.** Différents composés ternaires qui cristallisent dans les types structuraux  $YCrB_4$ ,  $ThMoB_4$  et  $Y_2ReB_6$ .

<i>Type structural</i>		<i>Composés</i>		
<b>YCrB<sub>4</sub></b>	YCrB <sub>4</sub>	GdCoB <sub>4</sub>	DyCoB <sub>4</sub>	ErRuB <sub>4</sub>
	YReB <sub>4</sub>	TbVB <sub>4</sub>	DyReB <sub>4</sub>	ErCoB <sub>4</sub>
	YFeB <sub>4</sub>	TbCrB <sub>4</sub>	HoVB <sub>4</sub>	TmCrB <sub>4</sub>
	YRuB <sub>4</sub>	TbMoB <sub>4</sub>	HoCrB <sub>4</sub>	TmAlB <sub>4</sub>
	YCoB <sub>4</sub>	TbWB <sub>4</sub>	HoMoB <sub>4</sub>	TmReB <sub>4</sub>
	CeCrB <sub>4</sub>	TbMnB <sub>4</sub>	HoWB <sub>4</sub>	TmFeB <sub>4</sub>
	CeMnB <sub>4</sub>	TbReB <sub>4</sub>	HoMnB <sub>4</sub>	TmRuB <sub>4</sub>
	CeFeB <sub>4</sub>	TbFeB <sub>4</sub>	HoReB <sub>4</sub>	TmOsB <sub>4</sub>
	PrCrB <sub>4</sub>	TbRuB <sub>4</sub>	HoFeB <sub>4</sub>	TmCoB <sub>4</sub>
	NdCrB <sub>4</sub>	TbOsB <sub>4</sub>	HoRuB <sub>4</sub>	$\alpha$ -YbAlB <sub>4</sub>
	SmCrB <sub>4</sub>	TbCoB <sub>4</sub>	HoOsB <sub>4</sub>	LuCoB <sub>4</sub>
	GdVB <sub>4</sub>	DyVB <sub>4</sub>	HoCoB <sub>4</sub>	$\alpha$ -LuAlB <sub>4</sub>
	GdCrB <sub>4</sub>	DyCrB <sub>4</sub>	ErVB <sub>4</sub>	UVB <sub>4</sub>
	GdMoB <sub>4</sub>	DyMoB <sub>4</sub>	ErCrB <sub>4</sub>	UCrB <sub>4</sub>
	GdWB <sub>4</sub>	DyWB <sub>4</sub>	ErMoB <sub>4</sub>	UMnB <sub>4</sub>
	GdMnB <sub>4</sub>	DyMnB <sub>4</sub>	ErWB <sub>4</sub>	UFeB <sub>4</sub>
	GdReB <sub>4</sub>	DyFeB <sub>4</sub>	ErMnB <sub>4</sub>	UCoB <sub>4</sub>
	GdFeB <sub>4</sub>	DyRuB <sub>4</sub>	ErReB <sub>4</sub>	
	GdRuB <sub>4</sub>	DyOsB <sub>4</sub>	ErFeB <sub>4</sub>	
	<b>ThMoB<sub>4</sub></b>	ThMoB <sub>4</sub>	ThReB <sub>4</sub>	UWB <sub>4</sub>
ThVB <sub>4</sub>		ThWB <sub>4</sub>	UReB <sub>4</sub>	$\beta$ -LuAlB <sub>4</sub>
UMoB <sub>4</sub>				
<b>Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub></b>	Y <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>	Ho <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>	Tm <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>	Lu <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>
	Gd <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>	Er <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>	Yb <sub>2</sub> AlB <sub>6</sub>	Tb <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>
	Dy <sub>2</sub> ReB <sub>6</sub>			



### III.1. Des exemples particuliers de borures de type $YCrB_4$ et $ThMoB_4$

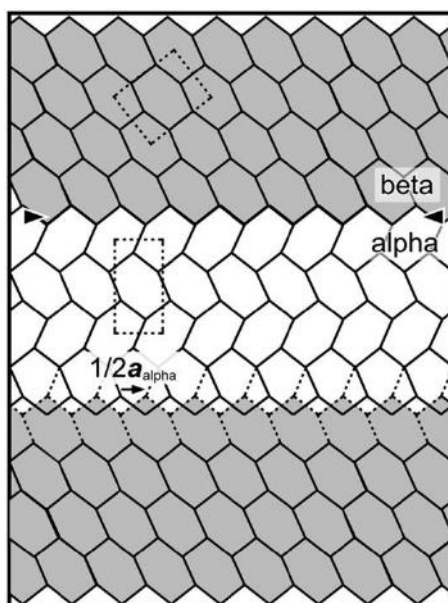
Les aluminoborures de terres rares  $TRAlB_4$  ont attiré l'attention dernièrement <sup>[90, 91]</sup>, en raison de problèmes fondamentaux intéressants dans la physique et la chimie.  $TRAlB_4$  cristallise dans deux types de structure différentes qui sont le type  $YCrB_4$  (groupe d'espace  $Pbam$ ), type- $\alpha$  <sup>[92, 86]</sup>, et le type  $ThMoB_4$  (groupe d'espace  $Cmmm$ ), type- $\beta$  <sup>[93]</sup>. La différence entre les deux structures est dans l'arrangement structural du réseau non métallique où les atomes de bore forment des pentagones et d'heptagones (figure 17 a et b). Dans les composés  $TR_2AlB_6$  on rencontre des couches formées de pentagones, d'hexagones et d'heptagones (figure 17 c). Dans le type  $AlB_2$ , les atomes de bore forment des prismes à base hexagonale (figure 17 d). Par exemple  $TmB_2$  a été récemment rapporté comme un ferromagnétique <sup>[94]</sup>. La synthèse d'une myriade des nouveaux composés de type  $AlB_2$  peut être envisagée <sup>[86]</sup>.



**Figure 17.** Structure cristalline de (a)  $\alpha$ - $TRAlB_4$ , (b)  $\beta$ - $TRAlB_4$ , (c)  $TR_2AlB_6$ , et (d)  $TRB_2$  le long de la direction  $[001]$ , TR (gris) et Al (noir) situés à  $z = 0$ , B (blanc) situé à  $z = 1/2$ .

De multiples transitions magnétiques ont été signalée dans  $\alpha$ - $TmAlB_4$  (groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$ ). A basse température, il est antiferromagnétique  $T_{N1}$  ( $\approx 40$  K) et  $T_{N2}$  (= 5,8 K) <sup>[95, 96]</sup>. Similaire aux systèmes Tm, de multiples transitions antiferromagnétiques ont été trouvées pour  $\beta$ - $ErAlB_4$  à  $T_{N1} \approx 18$  K et  $T_{N2} = 4,3$  K <sup>[97]</sup>. L'absence de faibles anomalies de températures dans les propriétés magnétiques et de chaleur spécifique de  $\beta$ - $ErAlB_4$  inférieures

aux températures de Néel indique que la génération de défauts n'est pas un phénomène général pour les composés de structure cristalline de type  $\alpha$  et  $\beta$  [91]. Récemment, le composé  $\beta$ -YAlB<sub>4</sub> a aussi attiré l'attention de nombreux chercheurs [91]. Les structures des composés TRAlB<sub>4</sub> bien connus dans le type YCrB<sub>4</sub> ( $\alpha$ -type) (groupe d'espace *Cmmm*) [86] et dans le type ThMoB<sub>4</sub> ( $\beta$ -type) (groupe d'espace *Pbam*) [98], peuvent se retrouver au sein d'un même composé comme dans le cas de Tm [96, 99], Y [97, 100] et Lu [97, 101]. Rogl et al. ont montré qu'il est facile d'expliquer la relation entre les deux phases [102] de façon un peu similaire à celle montrée sur la combe indiqué sur la figure 18 pour des réseaux hexagonaux.



**Figure 18.** Un réseau hexagonal déformé dans les structures type  $\alpha$  et  $\beta$ .

Dans le cas de YbAlB<sub>4</sub> l'étude de monocristaux montre des cristaux plats et des cristaux en forme d'aiguille [103]. Les cristaux plats se sont révélés être  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>, tandis que les cristaux en forme d'aiguille ont été identifiés comme la première forme d'YbAlB<sub>4</sub> qui cristallise dans le type YCrB<sub>4</sub> [103, 104]. Le système  $\alpha$ -LnAlB<sub>4</sub> (Ln = Yb, Lu) cristallise dans le groupe d'espace *Pbam*,  $Z = 4$ , avec  $a = 5,9220(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,4730(3) \text{ \AA}$  et  $c = 3,5060(3) \text{ \AA}$  pour  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> et  $a = 5,9050(10) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,4730(3) \text{ \AA}$  et  $c = 3,510(4) \text{ \AA}$  pour  $\alpha$ -LuAlB<sub>4</sub> [103]. Les cristaux de forme plate forment un second polymorphe, où  $\alpha$ -LnAlB<sub>4</sub> (Ln = Yb, Lu) est iso-structural à ThMoB<sub>4</sub> [105]. La structure cristalline de  $\beta$ -LnAlB<sub>4</sub> (Ln = Yb, Lu) est représentée sur la figure 19. Le système LnAlB<sub>4</sub> adopte la structure orthorhombique dans le groupe d'espace *Cmmm*,  $Z = 4$  avec  $a = 7,3080(4) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,3150(5) \text{ \AA}$  et  $c = 3,4980(2) \text{ \AA}$  et

$a = 7,2890(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 9,3150(5) \text{ \AA}$  et  $c = 3,5040(2) \text{ \AA}$  pour respectivement  $\beta\text{-YbAlB}_4$  et  $\beta\text{-LuAlB}_4$ . Les réseaux de bore dans le plan  $ab$  pour  $\alpha$ - et  $\beta\text{-YbAlB}_4$  sont illustrés sur la figure 21.

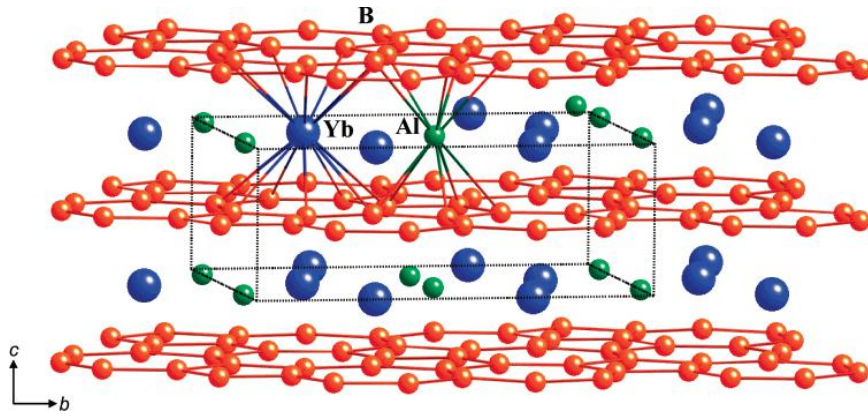


Figure 19. Structure cristalline de  $\beta\text{-YbAlB}_4$ .

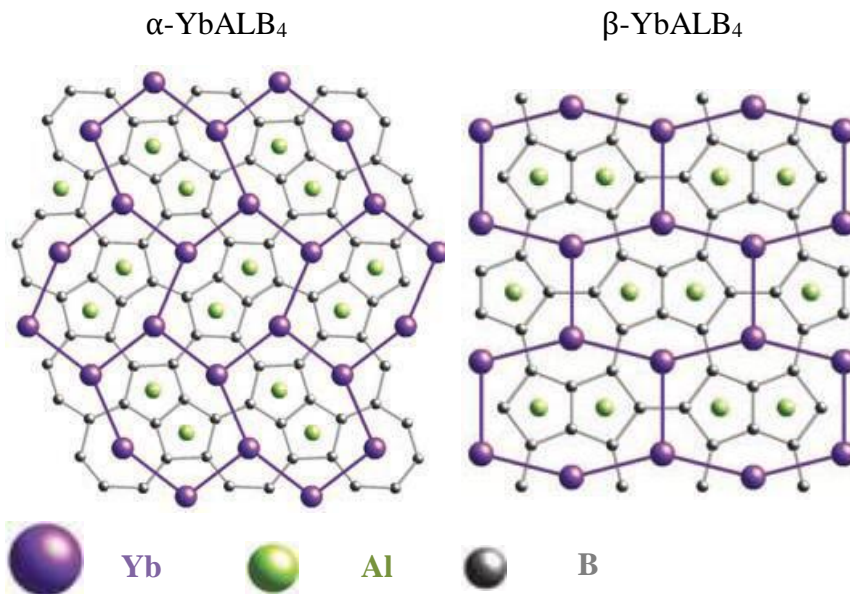
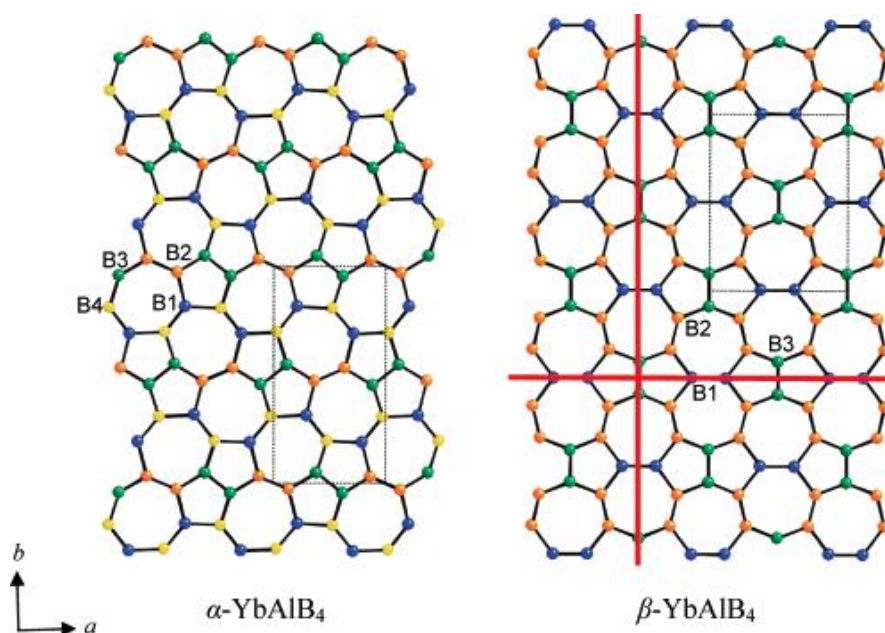


Figure 20. Structure cristalline de  $\beta\text{-YbAlB}_4$  et  $\alpha\text{-YbAlB}_4$ .

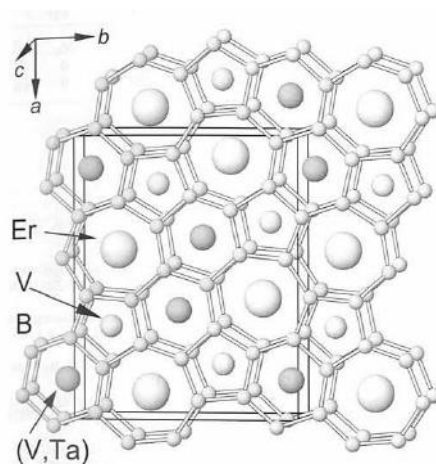


**Figure 21.** Projection du réseau bore dans le plan  $ab$  de  $\alpha$ -YbAlB<sub>4</sub> et  $\beta$ -YbAlB<sub>4</sub>.

### III.2. Les borures de type Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub>

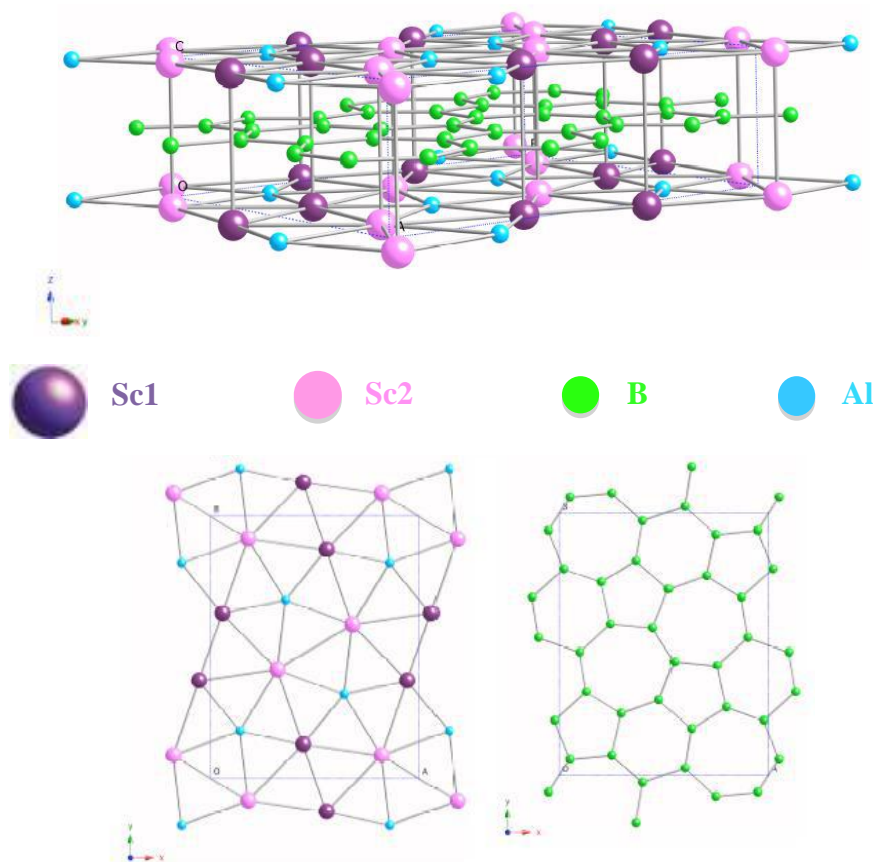
Un certain nombre de borures ternaires adaptant la structure de type Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub>, exemple TR<sub>2</sub>MB<sub>6</sub> (TR = Y, Gd, Tm ; M = Ru, Re, Os), TR<sub>2</sub>MB<sub>6</sub> (TR = Yb, Lu ; M = Ru, Os), Lu<sub>2</sub>FeB<sub>6</sub>, Yb<sub>2</sub>AlB<sub>6</sub>, U<sub>2</sub>MB<sub>6</sub> (M = Mo, W, Re, Os) <sup>[106, 19]</sup> ; Sc<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub> <sup>[108]</sup> ; TR<sub>2</sub>MoB<sub>6</sub> (TR = Er, Tm, Yb, Lu) <sup>[108, 109]</sup> ; Lu<sub>1.3</sub>V<sub>1.66</sub>B<sub>6</sub> <sup>[110]</sup> ; Lu<sub>2</sub>WB<sub>6</sub> <sup>[111]</sup>. Néanmoins, la formation des phases isotypiques n'a pas été détectée pendant la recherche systématique des systèmes ternaires Er–V–B <sup>[85]</sup> et Ta–V–B <sup>[112]</sup>.

Er(V<sub>0.77</sub>Ta<sub>0.23</sub>)VB<sub>6</sub> est le premier représentant quasi-ternaire de type Y<sub>2</sub>ReB<sub>6</sub> et le troisième exemple de structure décrite, où les atomes de métaux de transition présente un environnement hexagonale. Récemment des borures rapportés Zr<sub>2</sub>CrB<sub>6</sub> et ZrCr<sub>2</sub>B<sub>6</sub> <sup>[103]</sup>. Parmi ces borures le composé Er(V<sub>0.77</sub>Ta<sub>0.23</sub>)VB<sub>6</sub> qui cristallise dans le groupe d'espace *Pbam* avec  $a = 11,280(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 8,940(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,390(1) \text{ \AA}$  et  $V = 341,9 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$  voir figure 22.



**Figure 22.** Structure cristalline de  $Er(V_{0.77}Ta_{0.23})VB_6$ .

Il existe d'autres composés dans le système ternaire  $TR_2AlB_6$  ( $TR = Yb$  et  $Lu$ ). Ces composés adoptent également le type structural  $Y_2ReB_6$   $Pbam$  <sup>[112, 100]</sup>, synthétisé par le passé <sup>[113]</sup>. Les propriétés physiques des deux composés iso-électroniques  $Sc_2AlB_6$  et  $Lu_2AlB_6$  ont été étudiés pour leurs propriétés de supraconductivité qui n'a pas été malheureusement observée jusqu'à 1,8 K. La figure 23 présente l'arrangement structural du  $Sc_2AlB_6$ .



**Figure 23.** Structure cristalline de  $Sc_2AlB_6$ .

Le nouveau composé  $Mg_2Rh_{1-x}B_{6+2x}$  cristallise également dans le groupe d'espace  $Pbam$ . Les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 8,795(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 11,060(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 3,5279(5) \text{ \AA}$ ,  $V = 343,2(2) \text{ \AA}^3$  et  $Z = 4$  [113]. La figure 24 montre l'arrangement structural de ce composé.

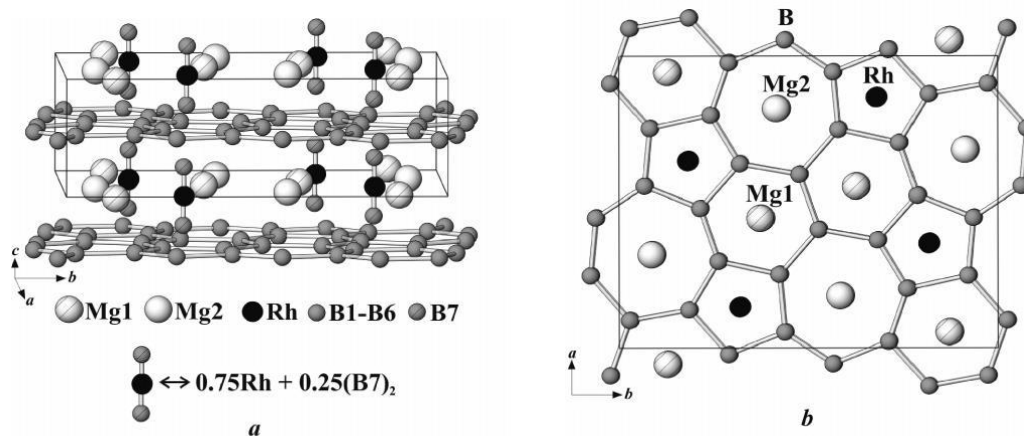
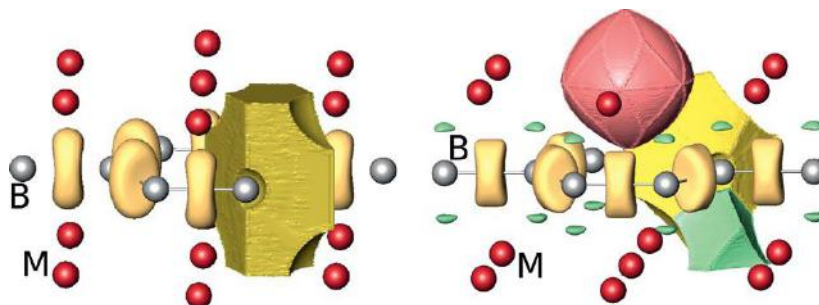


Figure 24. Structure cristalline de  $Mg_2Rh_{1-x}B_{6+2x}$ .

### III.3. Analyse de la liaison ELF

La grande majorité des travaux théoriques relatives à ces composés se sont intéressés à leur structure de bandes, parfois complétées par l'analyse de la densité électronique [114]. La majorité des publications analysant la liaison chimique dans le diborure  $AlB_2$  rapporte que la liaison covalente B-B dans les feuillets de bore est très importante ; la liaison entre le métal et les atomes de bore étant plutôt covalent-ionique, voire d'après certains auteurs principalement ionique (comme dans les diborures de métaux de transition et de magnésium [115, 116]), ou principalement covalente (comme dans certains diborures des métaux de transition [117]). Ravindran *et al.* [8] classe la liaison Mg-B dans  $MgB_2$  comme étant presque purement ionique, alors que dans d'autres publications « un caractère covalent important » est indiqué pour cette liaison [118, 119]. La liaison entre les atomes métalliques dans les diborures du magnésium et les métaux de transition a été prétendue être métallique ou métallique covalente [115, 116, 120]. Récemment, des méthodes d'espace-position comme les méthodes [120] QTAIM (Quantum Theory of Atoms in Molecules) et ELF (Electron Localization Function [121, 122]), ont également été appliquées à  $AlB_2$  [123, 119] et  $MgB_2$  [124, 125]. Pour  $MgB_2$ , l'analyse QTAIM a été appliquée à la fois, par des calculs théoriques, et expérimentalement reconstruite à partir des densités

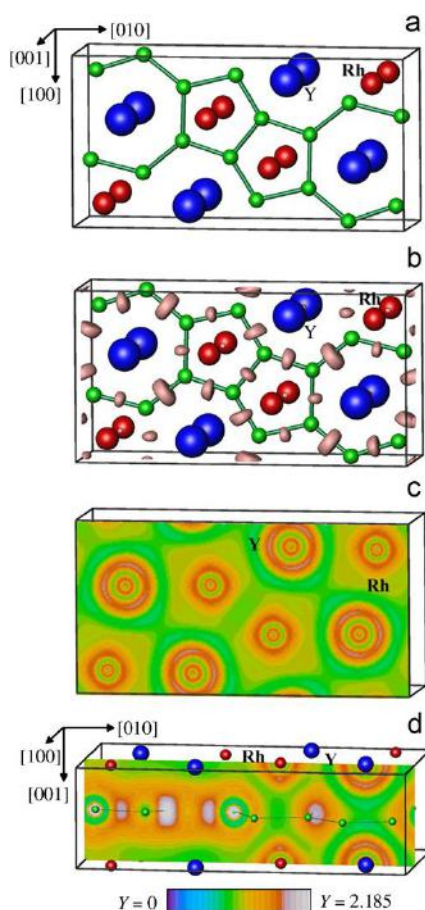
électroniques. La topologie ELI-D montre deux sortes de liaisons autour des bores (voir figure 25).



**Figure 25.** Bassins ELI-D et domaines de localisation dans  $MgB_2$  (à gauche) et  $YB_2$  (à droite).

D'autres composés ayant la stœchiométrie 1 : 1 : 4 sont également largement représentés parmi les borures ternaires de type TR-M-B (TR = Sc, Y, métaux de terres rares, M = Al, métaux de transition) [68, 127]. Un très grand nombre d'entre eux adopte le type structural orthorhombique  $YCrB_4$  [68, 127, 128]. Parmi eux, les composés  $YRhB_4$  et  $ErRhB_4$  ont été rapportés. Afin de comprendre les caractéristiques structurales des composés  $TRRhB_4$ , l'analyse de la liaison chimique dans l'espace réel a été réalisée pour  $YRhB_4$  et  $YbRhB_4$  avec l'utilisation de l'indicateur de localisation électronique, (ELI-D) [129]. La question posée était de savoir quel genre de liaison était responsable de la formation des deux couches de bore, et quel type d'interaction pouvait être trouvé entre le réseau de métaux et celui de bore (voir figure 26 d). ELI-D montre un maximum d'attracteurs situés au voisinage des milieux des contacts B-B, révélant des interactions à deux centres dans la sous-structure de bore formée par trois liaisons d'atomes (voir figure 26 b) [130]. Cette topologie de ELI-D observée pour le réseau de bore dans  $YRhB_4$  et  $YbRhB_4$  est bien en accord avec les résultats obtenus pour  $Mg_2Rh_{1-x}B_{6+2x}$  [131],  $TmAlB_4$  [130],  $Al_{0.9}B_2$  [123] et  $Mg_{0.95}B_2$  [132], où un maximum ELI (ELF) a également été trouvé sont au milieu des contacts B-B ou près d'eux. Dans les composés ci-dessus, les atomes de bore forment des réseaux ayant des cycles à cinq, six et sept. Aucun ELI (ELF) attracteur n'est trouvé entre les réseaux bore et les espèces métalliques dans tous les composés mentionnés, sauf pour  $TmAlB_4$  où des attracteurs ELF sont observés entre les atomes du bore et d'aluminium, proposant ici une liaison covalente [95]. L'intégration de la densité électronique dans les bassins des attracteurs B-B pour  $YRhB_4$  donne un compte d'électrons entre 2,31 et 2,81 électrons par liaison dans  $YRhB_4$  et entre 2,34 et 2,75 électrons

par liaison dans  $\text{YbRhB}_4$  (voir tableau 4). Ceci donne en moyenne 2,60 et 2,66 électrons par liaison dans  $\text{YRhB}_4$  et  $\text{YbRhB}_4$ , respectivement. Des comptes d'électrons similaires sont observés pour la structure  $\text{Mg}_2\text{Rh}_{1-x}\text{B}_{6+2x}$  (2,4-3,2 électrons par liaison) et pour les borures binaires  $\text{Mg}_{0.95}\text{B}_2$  (2,5 électrons par liaison), et pour  $\text{Al}_{0.9}\text{B}_2$  (2,67 électrons par liaison). L'intégration de la densité électronique dans les quatre couches donne un compte d'électron de 43,03 pour rhodium et 36,80 pour l'yttrium dans  $\text{YRhB}_4$  ainsi que 68,02 pour ytterbium (cinq couches) et 42,87 pour le rhodium dans  $\text{YbRhB}_4$  indiquant que le rhodium, l'yttrium et l'ytterbium participent avec environ deux électrons chacun dans les bassins des liaisons dans le réseau bore <sup>[130]</sup>.



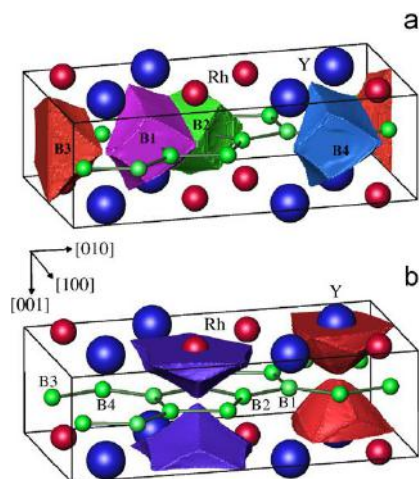
**Figure 26.** Indicateur d'électron de localisation (ELI-D) dans  $\text{YRhB}_4$  : (a) projection dans le plan  $[001]$  ; (b) isosurface ( $Y = 1,73$ ) visualisant les positions des attracteurs ELI-D révélant la liaison à deux centres au sein du réseau de bore ; (c) section ELI-D à  $x=0$  ; et (d) section de ELI-D à travers les positions des atomes d'yttrium et de rhodium.



**Tableau 4.** Distances interatomiques B-B et compte d'électron respectif ( $n$ ) dans les composés  $TRRhB_4$ .

	YRhB <sub>4</sub>		ErRhB <sub>4</sub>	TmRhB <sub>4</sub>	YbRhB <sub>4</sub>	
	d (Å)	n(B-B)	d (Å)	d (Å)	d (Å)	n(B-B)
<b>B1-B2</b>	1,763(7)	2,39	1,76(1)	1,76(1)	1,76(1)	2,42
<b>B1-B4</b>	1,787(8)	2,35	1,79(1)	1,77(1)	1,76(1)	2,38
<b>B1-B4</b>	1,860(8)	2,81	1,86(1)	1,85(1)	1,87(1)	2,75
<b>B2-B2</b>	1,733(8)	2,59	1,73(1)	1,73(1)	1,72(1)	2,56
<b>B2-B3</b>	1,740(8)	2,46	1,73(1)	1,74(1)	1,73(1)	2,47
<b>B2-B1</b>	1,763(7)	2,39	1,76(1)	1,76(1)	1,76(1)	2,42
<b>B3-B2</b>	1,740(8)	2,46	1,73(1)	1,75(1)	1,73(1)	2,47
<b>B3-B3</b>	1,784(8)	2,31	1,77(1)	1,75(1)	1,75(1)	2,34
<b>B3-B4</b>	1,855(7)	2,75	1,83(1)	1,86(1)	1,85(1)	2,70
<b>B4-B1</b>	1,787(8)	2,35	1,79(1)	1,77(1)	1,76(1)	2,38
<b>B4-B3</b>	1,855(7)	2,70	1,83(1)	1,85(1)	1,87(1)	2,70
<b>B4-B1</b>	1,860(8)	2,81	1,86(1)	1,86(1)	1,85(1)	2,75

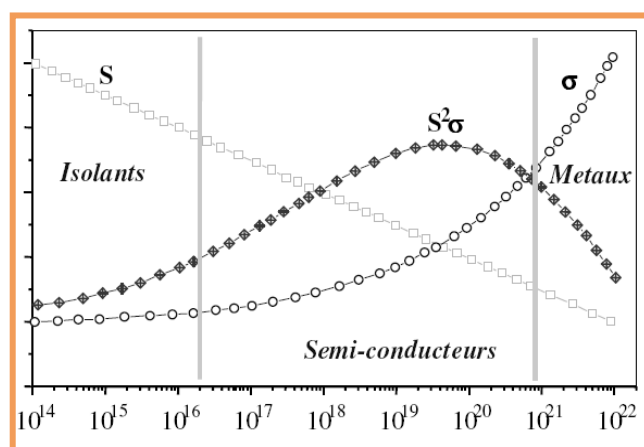
Afin de mettre plus de lumière sur le caractère des interactions entre les sous-structures de bore et de l'espèce métallique dans les structures cristallines des  $YRhB_4$  et  $YbRhB_4$ , les charges pour les atomes QTAIM ont été calculées par l'intégration de la densité électronique totale dans les bassins atomiques obtenus par l'analyse topologique de la densité électronique (voir figure 27). Les charges suivantes sont calculées,  $(Y)^{1.62+}$ ,  $(Rh)^{0.09-}$ ,  $(B1)^{0.44-}$ ,  $(B2)^{0.65-}$ ,  $(B3)^{0.39-}$  et  $(B4)^{0.13-}$  dans  $YRhB_4$  et  $(Yb)^{1.50+}$ ,  $(Rh)^{0.11-}$ ,  $(B1)^{0.34-}$ ,  $(B2)^{0.53-}$ ,  $(B3)^{0.36-}$  et  $(B4)^{0.16-}$  dans  $YbRhB_4$ . Ces résultats révèlent que le transfert de charge des terres rares au réseau de bore est important, mais certainement plus petit que prévu formellement pour  $TR^{3+}$  ou  $TR^{2+}$ . Le transfert de charge du rhodium vers le réseau du bore est proche de zéro, ce qui confirme la liaison covalente dans cette région. Ceci est en accord avec la petite différence d'électronégativité entre le bore et le rhodium.



**Figure 27.** Atomes QTAIM dans  $YRhB_4$  : (a) Atomes de bore et (b) Atomes d'yttrium et de rhodium.

### III.4. Propriétés thermoélectriques

L'effet thermoélectrique est un phénomène physique caractéristique de certains matériaux qui permet soit de transformer directement l'énergie calorique en énergie électrique par effet Seebeck <sup>[133]</sup>, soit inversement l'énergie électrique en énergie calorique par effet Peltier <sup>[134]</sup>. Ses applications potentielles comportent donc les deux volets : création d'un gradient thermique  $\Delta T$  et donc refroidissement d'une extrémité en faisant passer un courant électrique dans le matériau génération d'électricité sous l'effet d'un gradient thermique  $\Delta T$  à partir d'une source de chaleur.



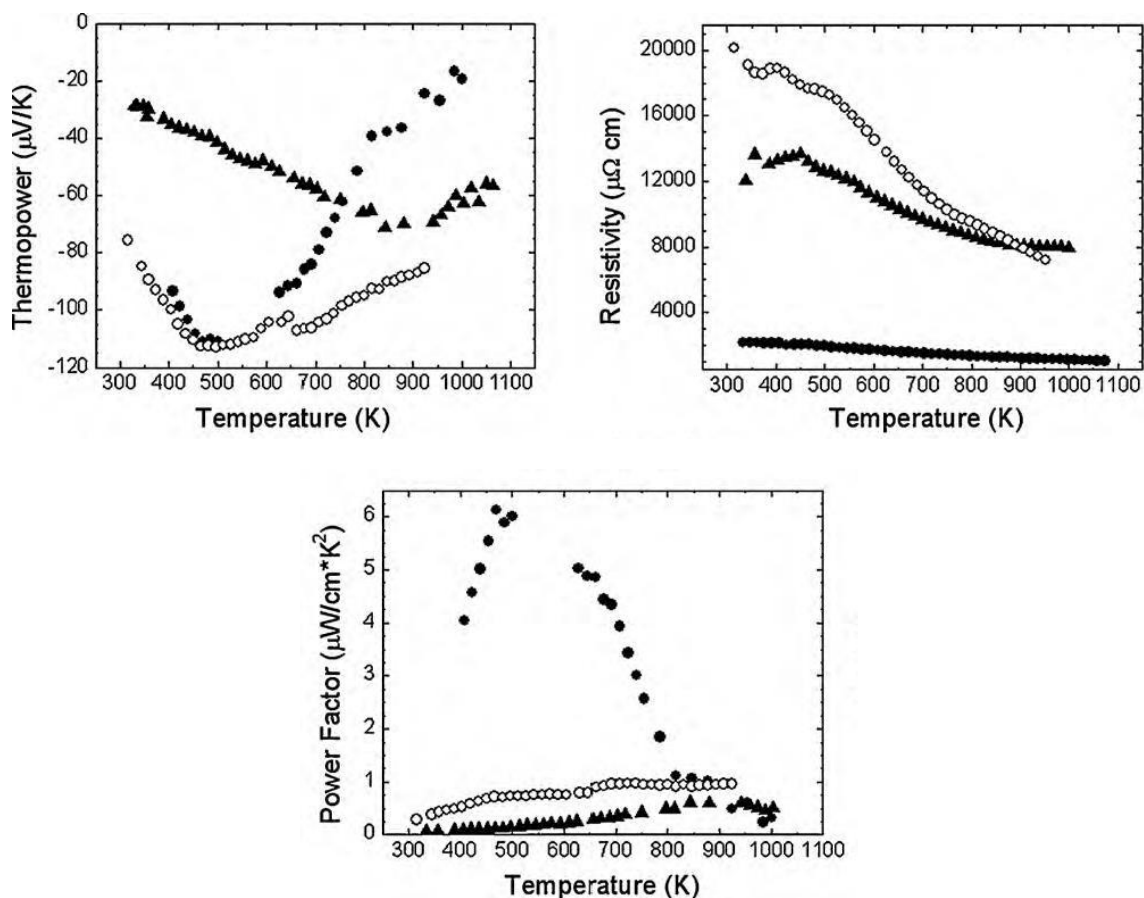
**Figure 28.** Représentation schématique des coefficients  $S$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$  et  $S^2\sigma$  en fonction de la concentration de porteurs de charge à température ambiante.

D'après la figure 28, il en résulte que ni les métaux, ni les isolants ne présentent des figures de mérite  $ZT$  appropriés car, pour les premiers, malgré leur excellente conductivité électrique, le coefficient Seebeck est très faible et la conductivité thermique est très élevée. Les isolants, au contraire, ont des faibles conductivités électriques et des grands coefficients Seebeck, mais ceci ne suffit pas pour compenser leurs trop faibles conductivités électriques. Il apparaît donc clairement que seuls les semi-conducteurs peuvent atteindre des bons facteurs de mérite  $Z$ .

Les borures des métaux de transition sont des matériaux intéressants pour une grande variété des applications, en grande partie en raison de leur dureté exceptionnelle. Les phases riches en bore ont suscité un intérêt comme matériaux potentiels pour des températures très élevées (même jusqu'à 2000 K) pour la production d'énergie thermoélectrique [135, 136]. Immédiatement après la découverte de la supraconductivité à 39 K dans  $MgB_2$  [137] ces dernières années, plusieurs études ont été publiées sur les structures électroniques et les propriétés thermiques de diborures métalliques adoptant la structure  $AlB_2$ , et l'existence d'un pseudo gap a été trouvée [40, 115]. Les diborures de métaux de transition trivalents ont été trouvés pour présenter la plus grande stabilité thermique, ce qui correspond avec la prévision des calculs de la structure électronique que les énergies de Fermi de ces composés sont situées dans ou à proximité du minimum de ce pseudo-gap. La règle du compte d'électrons, qui a été récemment élargie pour étudier les organométalliques moléculaires, boranes et les métallocènes, sont utilisés pour prévoir la formation de semi-conducteurs avec un pseudo-gap dans la densité d'états des solides cristallins près de l'énergie de Fermi. Il est proposé que cette règle peut être exploitée afin découvrir de nouveaux composés intermétalliques éventuellement des matériaux thermoélectriques. Cette règle a été appliquée à plusieurs types de composés borures et borocarbures et ces prévisions ont été comparées à celle des premiers principes de calculs de la structure électronique lorsqu'elles étaient disponibles dans la littérature ou les rapports publiés pour les propriétés du transport. La règle a été utilisée pour prédire les propriétés de plusieurs matériaux dans la structure électronique et les propriétés n'ont pas jusqu'à présent été rapportées. Conformément à ces prévisions les borures ternaires dans les deux types de structure  $YCrB_4$  et  $Er_3CrB_7$  ont été synthétisés [138]. La résistivité électrique et les coefficients Seebeck de ces alliages ont été mesurés à partir de la température ambiante jusqu'à 1100 K. Les alliages des composés  $TRMB_4$  ( $TR = Y, Gd, Ho$  ;  $M = Cr, Mo, W$ ) se sont révélés être des semi-conducteurs de type-n avec un facteur thermique jusqu'à  $\approx 70-115 \mu V/K$ . La largeur du gap a été estimée entre 0,17 et 0,28 eV, selon le composé.  $YCrB_4$

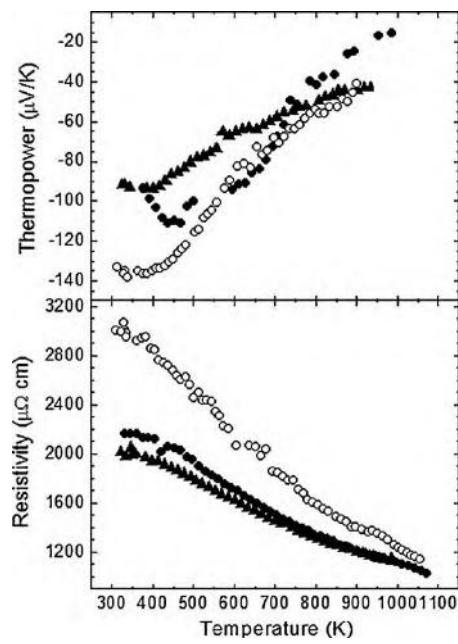
non dopé a été mesuré pour avoir un facteur de puissance maximal de  $6,0 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$  à 500 K et Fe-dopé  $\text{YMoB}_4$  de  $2,4 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$  près de 1000 K.

Comme mentionné précédemment, il y a eu beaucoup de travaux publiés sur les borures de métal de transition, qui pour certains ont suggéré quelque potentiel thermoélectrique. Considérons par exemple les composés de type  $\text{YCrB}_4$  qui comme dit précédemment sont constitués de couches alternées de métal et de pentagones et d'heptagones <sup>[84]</sup> et qui présentent plus de 100 composés différents <sup>[129]</sup>. Des calculs LMTO sur le borure  $\text{YCrB}_4$  montre un semi-conducteur avec une bande interdite étroite de 0,05 eV, avec des états Cr *d* proches du niveau de Fermi <sup>[139, 140]</sup>. Plus récemment, des alliages avec la structure  $\text{YCrB}_4$  ont été étudiés pour leurs propriétés physiques et magnétiques intéressantes <sup>[129, 141]</sup>. De plus, un type de structure quelque peu relié a reçu moins d'attention. La structure  $\text{Er}_3\text{CrB}_7$ , d'abord synthétisée par le même groupe, possède des couches de bore ondulées et des polygones irréguliers <sup>[141]</sup>. En conséquence, la thermoélectricité et la résistivité électrique des alliages de ces deux structures ont mesurées à la température ambiante jusqu'à 1100 K. Le composé  $\text{YB}_6$ , iso-structural au semi-conducteur  $\text{CaB}_6$ , est métallique et supraconducteur au-dessous 8,4 K <sup>[142]</sup>. Les calculs de la densité d'états effectués sur  $\text{YB}_2$ ,  $\text{VB}_2$  et  $\text{CrB}_2$  tous iso-structuraux à  $\text{TiB}_2$  révèlent un niveau de Fermi, soit au-dessus, soit au-dessous du pseudo gap selon que le nombre des électrons de valences diminue ou augmente <sup>[115]</sup>. Le composé  $\text{YB}_2\text{C}_2$ , iso-structural au semi-conducteur  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , est métallique et supraconducteur au-dessous de 2,2 K <sup>[143]</sup>. Conformément à la prévision,  $\text{YCrB}_4$  est un semi-conducteur <sup>[139, 140]</sup>. Les alliages de ce type ont été sélectionnés pour la synthèse et la caractérisation de leurs propriétés thermoélectriques. La figure 29 montre les mesures du facteur thermique, de la résistivité électrique et du facteur de puissance de  $\text{YMB}_4$  où  $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$  en fonction de la température ambiante. Le composé  $\text{YCrB}_4$  a été estimé avoir une largeur de gap de 0,17 eV, significativement plus élevé que la valeur DFT calculée de 0,05 eV <sup>[139]</sup>. Un écart de 0,28 eV est obtenu pour  $\text{YMoB}_4$ . En plus, le facteur thermique dans  $\text{YCrB}_4$  est situé près de 900 k, beaucoup plus élevé que dans les deux autres composés. Les résultats des calculs de facteur de puissance des alliages  $\text{YMB}_4$  non dopé sont raisonnables mais la résistivité électrique est relativement élevée pour ces composés. Le facteur de puissance de  $\text{YCrB}_4$  atteint  $6,0 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$  à 500 K. De plus, des tentatives ont été faites pour étudier les effets de la taille de l'élément de terre rare dans la structure  $\text{YCrB}_4$  sur les propriétés de transport.



**Figure 29.** Facteur thermique à haute température, résistivité électrique et facteur de puissance de  $YMB_4$  ( $M = Cr, Mo, W$ ). Les cercles noirs représentent  $YCrB_4$ , les cercles blancs  $YMoB_4$  et les triangles noirs  $YWB_4$ .

La figure 30 montre les courbes du facteur thermique et de la résistivité électrique de  $TRCrB_4$  pour  $TR = Y, Gd$  et  $Ho$ . Il est clair sur la figure 30 que la substitution des éléments de terres rares sur le site d'yttrium ne produit que des changements dans les propriétés électroniques. En particulier, à la fois la résistivité électrique et les mesures thermoélectriques des différents composés se rapprochent pour converger à des températures élevées. Soit la différence de la taille entre  $Y, Gd$  et  $Ho$  est trop petite pour produire un effet remarquable à ces températures, ou une diminution systématique de la taille de l'élément de terre rare n'a rien à voir avec la structure électronique près de l'écart.



**Figure 30.** Facteur thermique à haute température et les mesures de la résistivité électrique du  $\text{TRCrB}_4$  ( $\text{TR} = \text{Y}, \text{Gd}, \text{Ho}$ ). Les cercles noirs représentent  $\text{YCrB}_4$ , les cercles blancs  $\text{GdCrB}_4$  et les triangles noirs  $\text{HoCrB}_4$ .

## Bibliographie

- [1] (a) S. M. Richards, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr. Sect. B* 25, **1969**, 237. (b) J. Etourneau, Thèse Université Bordeaux, **1970**. (c) R. Naslain, "*Crystal. Chemistry of Boron and Some Boron-Rich Phases; Preparation of Boron Modifications in boron and Refractory Borides*", Ed. V. I. Matkovich, Springer Verlag, New York **1977**, 139. (d) M. Lahrech, Thèse de l'Université de Rennes 1, octobre **1990**.
- [2] B. F. Decker, J. S. Kasper, *Acta Crystallogr.* 12, **1959**, 503-506.
- [3] B. Albet, H. Hillebrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, **2009**, 864-8668.
- [4] B. Kolakowski, *Acta Phys. Pol.* 22, **1962**, 439-440.
- [5] D. Geist, R. Kloss, H. Follner, *Acta Crystallogr. Sect. B* 26, **1970**, 1800-1802.
- [6] J. L. Hoard, D. B. Sullenger, C. H. L. Kennard, R. E. Hughes, *J. Solid State Chem.* 1, **1970**, 268-277.
- [7] B. Callmer, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33, **1977**, 1951-1954.
- [8] G. A. Slack, C. I. Hejna, M. F. Garbaskas, J. S. Kasper, *J. Solid State Chem.* 76, **1988**, 52-63.
- [9] J. Economy in Boron and Refractory Borides, (Ed: V. I. Matkovich), *Springer, Berlin*, **1977**, pp. 78-95.
- [10] R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* 99, **1977**, 5507.
- [11] A. W. Laubengayer, D. T. Hurd, A. E. Newkirk, J. L. Hoard, *J. Am. Chem. Soc.* 73, **1951**, 1924-1934.
- [12] J. L. Hoard, R. E. Hughes, D. E. Sands, *J. Am. Chem. Soc.* 80, **1958**, 4507-4515.
- [13] a) E. Amberger, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* 23, **1971**, 21-31; b) K. Ploog, E. Amberger, *J. Less-Common Met.* 23, **1971**, 33-42.
- [14] K. Ploog, H. Schmidt, E. Amberger, G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* 29, **1972**, 161-169.
- [15] G. Will, K. Ploog, *Nature* 251, **1974**, 406-408.
- [16] G. Will, K. H. Kossobutzki, *J. Less-Common Met.* 47, **1976**, 33-38.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102 nd ed. Walter de Gruyter, Berlin, **2007**, pp. 1044-1047.
- [18] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chimie des Elements*, 1 st ed., VCH, Weinheim, **1988**.

- [19] M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Solid State Chem.* 28, **1979**, 289-301.
- [20] M. Vlasse, R. Naslain, J. S. Kasper, K. Ploog, *J. Less-Common Met.* 67, **1979**, 1-6.
- [21] J. Donohue, *The structures of the elements*, Wiley, New York, **1974**, pp. 48 – 82.
- [22] a) A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* 457, **2009**, 863-867 ; b) V. L. Solozhenko, O. O. Kurakevych, A. R. Oganov, *J. Superhard Mater.* 30, **2008**, 428-429 ; c) A. R. Oganov, J. Chen, C. Gatti, Y. Ma, Y. Ma, C. W. Glass, Z. Liu, T. Yu, O. O. Kurakevych, V. L. Solozhenko, *Nature* 460, **2009**, 292.
- [23] R. H. Wentorf, *Science* 147, **1965**, 49-50.
- [24] B. T. Matthias, T. H. Geballe, K. Andres, E. Corenzwit, G. W. Hull, J. P. Maita, *Science* 159, **1986**, 530.
- [25] O. Moze, dans : *Handbook of Magnetic Materials*, Ed. K. H. J. Buschows, Elsevier, New York 11, **1998**, 493.
- [26] A. Schenck, F. N. Gygax, G. Solt, O. Zaharako, S. Kunii, *Phys. Rev. Lett.* 93, **2004**, 257601.
- [27] K. Siemensmeyer, K. Flachbart, S. Gabani, S. Matfas, Y. Paderno, N. Shitsevalova, *J. Solid State Chem.* 179, **2006**, 2748.
- [28] a) A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press Oxford **1975**, 26 ; b) N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of Elements*, Pergamon Press, Oxford **1984**.
- [29] M. M. Korsukova, T. Lundström, V. N. Gurin, L. E. Tegenius, *Z. Kristallografiya.* 168, **1984**, 209.
- [30] J. H. Blanks, *Thèse de Pen State University* **1978**.
- [31] V. Russell, R. Hirst, F. A. Kanda, A. J. King, *Acta Crystallogr.* 6, **1953**, 870.
- [32] J. Akimitsu, *Symposium on Transition Metal Oxides, Sendai Japan* **2001**.
- [33] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature* 63, **2001**, 410.
- [34] M. I. Cohen, P. W. Anderson, *Superconductivity in d- and f-Metals*, Ed. D. H. Douglas, AIP, New York **1972**, 17.
- [35] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* 6, **1953**, 269.
- [36] P. Schwarzkopf, R. Kieffer, W. Leazynski, K. Beneaovskiy, *Refractory Hard Metals, Borides, Carbides, Nitrides, and Silicides*, Mac-Millan Company: New York **1953**.
- [37] P. Blum, F. Bertaut, *Acta Crystallogr.* 7, **1954**, 81.



- [38] J. Etourneau, J. P. Mercurio, A. Berrada, P. Hagenmuller, *J. Less-Common Met.* 67, **1979**, 531.
- [39] T. P. Fehlner, *The Metallic Face of Boron*, *Inorg. Chem.* 35, **1990**, 199.
- [40] J. K Burdet, E. Canadell, G. J. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 6561.
- [41] S. H. Liu, L. Kopp, W. B. England, H. W. Myron, *Phys. Rev. B* 11, **1975**, 3463.
- [42] P. Mohn, D. G. Pettifor, *J. Solid State Phys. C* 21, **1988**, 2829.
- [43] D. G. Pettifor, R. Podloucky, *J. Solid State Phys. C* 19, **1986**, 315.
- [44] D. R. Armstrong, P. G. Perkins, V. E. Centina, *Theor. Chem. Acta.* 64, **1983**, 41.
- [45] P. G. Perkins, A. V. J. Sweeney, *J. Less-Common. Met.* 47, **1976**, 165.
- [46] D. L. Novikov, A. L. Ivanovskii, V. A. Gubanov, *Zh. Neorg. Khim.* 33, **1988**, 2673.
- [47] F. Bertaut, P. Blum, *C. R. Acad. Sci. (Paris)* 229, **1949**, 666.
- [48] B. Post, F. W. Glaser, *J. Met.* 4, **1952**, 631.
- [49] V. A. Bruskov, L. V. Zavalii, Yu. B. Kuz'ma, *Neorg. Mater.* 24, **1988**, 506.
- [50] F. Bertaut, P. Blum, *C. R. Acad. Sci.(Paris)* 236, **1953**, 1055.
- [51] B. Callmer, T. Lundstrom, *J. Solid State Chem.* 17, **1976**, 165.
- [52] S. Andersson, B. Callmer, *J. Solid State Chem.* 10, **1974**, 219.
- [53] S. Andersson, T. Lundstrom, *J. Solid State Chem.* 2, **1970**, 603.
- [54] W. Hofmann, W. Janiche, *Z. Phys. Chem.* 31, **1936**, 214.
- [55] R. M. Minyaev, R. Hoffmann, *Chem. Mater.* 3, **1991**, 547.
- [56] *International Tables for Crystallography*; Ed. Hahn, D. Reidel, Company, Boston, A, **1983**.
- [57] R. G. Fenish, *Trans. Met. Soc. AIME* 236, **1966**, 804.
- [58] S. Rundavist, S. Pramatus, *Acta Chem. Scand.* 21, **1967**, 191.
- [59] V. S. Telegus, Yu. B. Kuz'ma, T. K. Stefanishina, *Porosh. Metall.* 2, **1969**, 64.
- [60] T. Bjurström, H. Arnfeld, *Z. Phys. Chem. B* 4, **1929**, 469.
- [61] T. Bjurström, *Ark. Chem. Min. Geol.* 12, **1958**, 658.
- [62] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* 80, **1979**, 187.
- [63] O. G. Karpinskii, V. F. Shamrai, *Met.* 46, **1969**, 411.
- [64] H. Schachner, H. Nowotny, H. Kudielka, *Monatsh. Chem.* 85, **1954**, 1140.
- [65] D. C. Johnston, H. F. Braun, *Systematics of Superconductivity in Ternary Compounds*, Springer, Berlin, 2, **1980**.
- [66] E. Parthé, B. Chabot, dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. A. Gschneidner, L. Eyring, Amsterdam 113, **1984**, 6.

- [67] Yu. B. Kuz'ma, dans: *Crystal Chemistry of Borides*, Vyscha Shkola Press, Lvov, **1983**.
- [68] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, dans : *Binary and Ternary Systems Containing Boron, Metall.* Moscow **1990**.
- [69] P. Rogl, dans : *Handbook on Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. Gschneidner, L. Eyring, *J. Less-Common Met.* 13, **1967**, 385.
- [70] W. Klünter, W. Jung, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 622, **1996**, 2099.
- [71] P. Salamakha, O. Sologub, C. Godart, *J. Alloys Comp.* 299, **2000**, 189.
- [72] T. Takei, T. Shishido, *J. Less-Common Met.* 97, **1984**, 223.
- [73] H. C. Ku, G. P. Meisner, *J. Less-Common Met.* 78, **1981**, 99.
- [74] T. Takei, T. Shishido, H. Iwasaki, *J. Appl. Phys.* 22, **1983**, 1463.
- [75] S. A. Shaheen, J. S. Schilling, R. N. Shelton, *Phys. Rev. B* 31, **1985**, 656.
- [76] W. A. Fertig, D. C. Johnston, L. E. DeLong, R. W. Mc- Callum, M. B. Maple, B. T. Matthias, *Phys. Rev. Lett.* 38, **1977**, 987.
- [77] J. Bernhard, I. Higashi, P. Granberg, L. E. Tergenius, T. Lundström, T. Shishido, A. Ruokolainen, H. Takei, T. Fukuda, *J. Alloys Comps.* 193, **1993**, 295.
- [78] J. Ye, T. Shishido, T. Fukuda, K. Nakajima, *J. Crystallogr. Growth* 229, **2001**, 521.
- [79] H. C. Ku, G. P. Meisner, F. Acker, D. C. Johnston, *Solid State Commun* 35, **1980**, 91.
- [80] Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, *Sov. Phys. Crystallogr.* 18, **1974**, 447.
- [81] Yu. B. Kuz'ma, N. S. Bilonizhko, N. F. Chaban, G. V. Chernyak, *J. Less-Common Met.* 90, **1983**, 217.
- [82] K. Niihara, Y. Katayama, S. Yajima, *Chem. Lett.* 6, **1973**, 613.
- [83] Yu. B. Kuz'ma, M. P. Khaburskaya, *Inorg. Mater.* 10, **1975**, 1625.
- [84] Yu. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* 15, **1970**, 372.
- [85] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* 17, **1972**, 658.
- [86] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 105, **1974**, 1082.
- [87] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* 17, **1972**, 569.
- [88] S. I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, A. S. Sobolev, *Sov. Powder Metall. Met Ceram.* 16, **1977**, 36.

- [89] T. Mori, K. A. Gschneidner Jr, J. -C. Bunzli, V. Pecharsky, *Eds., Chap. 238*, **2008**, p.105.
- [90] K. Yubuta, T. Mori, S. Okada, Y. Prots, H. Borrmann, Y. Grin, T. Shishido, *Philol. Magaz. 93*, **2013**, 1054-1064.
- [91] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau, P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull. 11*, **1976**, 947.
- [92] T. Mori, I. K. -Lanchuk, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, Y. Grin, *J. Appl. Phys. 111*, **2012**, 07E127.
- [93] T. Mori, T. Takimoto, A. L. -Jasper, R. C. -Gil, W. Schnelle, G. Auffermann, H. Rosner, Yu. Grin, *Phys. Rev. B 79*, **2009**, 104418.
- [94] T. Mori, S. Okada, K. Kudou, *J. Appl. Phys. 97*, **2005**, p. 10A910.
- [95] T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. L. -Jasper, U. Burkhard, Yu. Grin, *Phys. Rev. B 76*, **2007**, p. 064404.
- [96] T. Mori, R. C. -Gil, A. L. -Jasper, W. Schnelle, H. Borrmann, Yu. Grin, *J. Appl. Phys. 103*, **2008**, p. 07B730.
- [97] Y. Kuz'ma, *Sov. Phys. Crystallogr. 15*, **1970**, p. 312.
- [98] S. Okada, K. Kudou, Y. Yu, T. Lundström, *Jpn. J. Appl. Phys. 33*, **1994**, p. 2663.
- [99] S. Okada, T. Shishido, T. Mori, K. Kudou, K. Iizumi, T. Lundström, K. Nakajima, *J. Alloy Comp. 408-412*, **2006**, p. 547.
- [100] S. Okada, Y. Yu, T. Lundström, K. Kudou, T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys. 35*, **1996**, p. 4718.
- [101] P. Rogl, P. E. Potter, H. R. Haines, *J. Nucl. Mater. 160*, **1988**, p. 107.
- [102] R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk, J. Y. Chan, *Chem. Mater. 19*, **2007**, 1918-1922.
- [103] S. I. Mikhalenko, Y. B. Kuz'ma, M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater. 16*, **1980**, 1941-1944.
- [104] P. Rogl, H. Nowotny, *Monath. Chem. 105*, **1974**, 1082-1098.
- [105] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, *Metallurgiya Moscow*, **1972**, p. 317.
- [106] Yu. B. Kuz'ma, Yu. Prots, Yu. Grin, *Kristallogr. NCS, 218*, **2003**, 159-160.
- [107] S. I. Mikhalenko, N. F. Chaban, Yu. B. Kuz'ma, *Met. Ceram. 37*, **1998**, 99-106.
- [108] N. F. Chaban, S. I. Mykhailenko, Yu. B. Kuz'ma, *Powder Metall. Met. Ceram. 37*, **1998**, 635-637.
- [109] N. F. Chaban, S. I. Mykhailenko, V. M. Davydov, Yu. B. Kuz'ma, *Powder Metall. Met. Ceram. 41*, **2002**, 162-168.

- [110] Yu. B. Kuz'ma, M. A. Marko, M. V. Petrovskaya, *Visnyk L'viv. Univ., Ser. Khim.* 13, **1972**, 3-8.
- [111] H. Hillebrecht, K. Gebhard, *Kristallogr. Suppl.* 18, **2001**, 156.
- [112] S. Okada, T. Mori, K. Kudou, T. Shishido, T. Tanaka, *J. Phys.* 176, **2009**, 012008.
- [113] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, P. S. Chizhov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* 46, **2007**, 7378-7386.
- [114] F. R. Wagner, A. I. Baranov, Yu. Grin, M. Kohout, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 639, **2013**, 2025.
- [115] P. Vajeeston, P. Ravindran, C. Ravi, R. Asokamani, *Phys. Rev. B* 63, **2001**, 045115.
- [116] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B* 64, **2001**, 224509.
- [117] X. -B. Wang, D. -C. Tian, L. -L. Wang, *J. Phys. Cond. Mat.* 6, **1994**, 10185.
- [118] S. Deng, A. Simon, J. Köhler, A. B. -Holder, *J. Supercond.* 16, **2003**, 919.
- [119] S. F. Matar, *Z. Naturforsch.* 63 b, **2008**, 673.
- [120] Y. Han, Y. Dai, D. Shu, J. Wang, B. Sun, *J. Alloys Compd.* 438, **2007**, 327.
- [121] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92, **1990**, 5397.
- [122] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. Von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31, **1992**, 187.
- [123] U. Burkhardt, V. Gurin, F. Haarmann, H. Borrmann, W. Schnelle, A. Yaresko, Yu. Grin, *J. Solid State Chem.* 177, **2004**, 389.
- [124] V. Tsirelson, A. Stash, M. Kohout, H. Rosner, H. Mori, S. Sato, S. Lee, A. Yamamoto, S. Tajima, Yu. Grin, *Acta Crystallogr., Sect. B* 59, **2003**, 575.
- [125] J. Schmidt, W. Schnelle, Yu. Grin, R. Kniep, *Solid State Sci.* 5, **2003**, 535.
- [126] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [127] P. Rogl, In: K. A. Gschmeidner, L. Eying (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, vol. 6, **1984**, pp. 335.
- [128] N. F. Chaban, S. I. Mykhalenko, Yu. B. Kuzma, *Neorg. Mater.* 32, **1996**, 44.
- [129] I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Solid State Chem.* 181, **2008**, 1983.
- [130] M. Kohout, F. R. Wagner, Yu. Grin, *Theor. Chem. Acc.* 108, **2002**, 150.
- [131] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, P. S. Chizhov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* 46, **2007**, 7378.

- [132] J. Schmidt, W. Schnelle, Yu. Grin, R. Kniep, *Solid State Sci.* 5, **2003**, 535.
- [133] T. J. Seebeck, Abhandlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, **1823**, p. 265.
- [134] J. Peltier, *Annales de chimie*, 1, **1834**, 371.
- [135] K. Yagasaki, S. Notsu, Y. Shimoji, T. Nakama, R. Kaji, T. Yokoo, *J. Akimitsu, M. Hedo, Y. Uwatoko, Physica B* 329-333, **2003**, 1259–1260.
- [136] T. Mori, T. Nishimura, *Proc. Int. Conf. Thermoelect.* **2006**, 164–167.
- [137] J. Nagamatsu, N. Nakagawa, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature (London)* 410, **2001**, 63.
- [138] J. W. Simonson, S. J. Poon, *J. Alloy. Comp.* 504, **2010**, 265-173.
- [139] N. I. Medvedeva, E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* 383, **2001**, 75–77.
- [140] S. Lassoued, R. Gautier, A. Boutarfaia, J. F. Halet, *J. Org. Chem.* 11, **2009**, 037.
- [141] B. Kuz'ma Yu, S. I. Mykhaleiko, L. G. Akselrud, *J. Less Common Metals* 117, **1986**, 29–35.
- [142] R. Lortz, Y. Wang, U. Tutsch, S. Abe, C. Meingast, P. Popovich, W. Knafo, N. Shitsevalova, B. Paderno Yu, A. Junod, *Phys. Rev. B* 73, **2006**, 024512.
- [143] X. Rocquefelte, S. E. Boufelfel, M. B. Yahia, J. Bauer, J. Y. Saillard, J. F. Halet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, **2005**, 7542–7545.

## **Chapitre II**

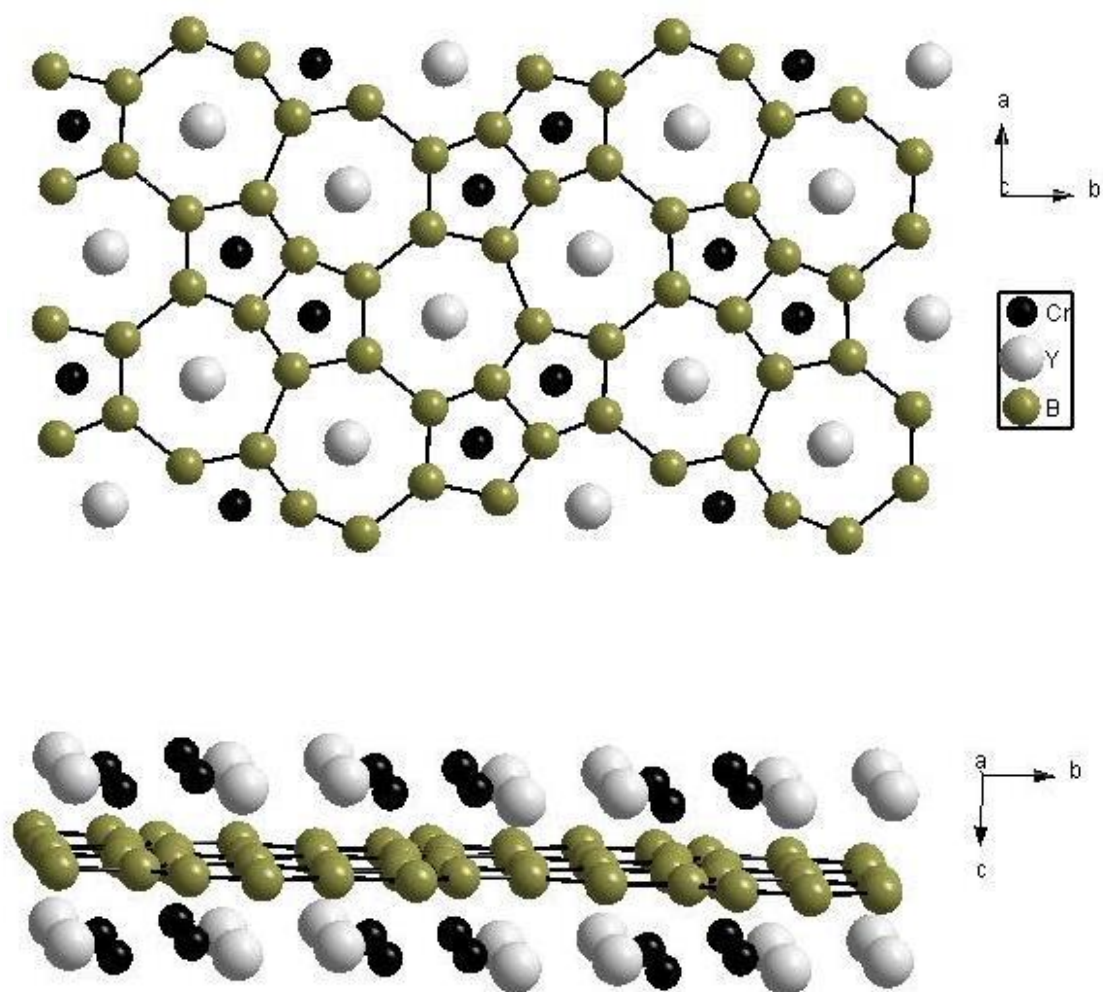
### **Etude théorique des borures de terres-rares de formule $MM'B_4$**

## I. Etude cristallographique du composé $YCrB_4$

Comme dit précédemment, un certain nombre de borures ternaires ayant la structure de type  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$  ont été caractérisés [1, 2, 3, 4]. Ils contiennent tous des feuillets bidimensionnels formés d'atomes de bore (voir chapitre précédent).

L'arrangement structural de  $YCrB_4$  présente une symétrie orthorhombique  $Pbam$  [5, 6], les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 5,972 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,460 \text{ \AA}$  et  $c = 3,461 \text{ \AA}$ . Une projection de la structure dans les plans  $ab$  et  $bc$  est montrée sur la figure 1. Cet arrangement peut être décrit comme l'alternance de couches métalliques d'yttrium et de chrome et de plans bidimensionnels de bore constitués de pentagones et d'heptagones [1]. Les atomes d'yttrium sont situés entre les heptagones, tandis que les atomes de chrome sont positionnés entre les pentagones. Les atomes de bore sont tri-coordonnés. La maille élémentaire montrée sur la figure 2 avec la numérotation des atomes de bore, contient deux atomes métalliques en position 4g, et tous les atomes de bore occupent la même position 4h. Dans cet arrangement, les pentagones sont liés deux à deux par deux atomes B3. Les distances B–B varient entre 1,756 et 1,789  $\text{\AA}$ , sauf les liaisons B2–B2 et B2–B3 qui sont de 2,073 et 1,660  $\text{\AA}$ , respectivement. Les contacts Y–B et Cr–B varient dans l'intervalle 2,213 et 2,780  $\text{\AA}$ . Les contacts Y–Cr sont de 2,976 et 3,083  $\text{\AA}$ . On note également que les séparations Cr–Cr et Y–Y sont respectivement d'environ 2,382-3,461 et 3,461-3,764  $\text{\AA}$ . (voir tableau 1).

Nous allons dans ce chapitre nous intéresser tout d'abord à ce type structural, afin d'appréhender son mode de liaison. Notre but est de comprendre sa structure et les propriétés électroniques qui en découlent.



**Figure 1.** Projections dans les plans  $ab$  (haut) et  $bc$  (bas) de l'arrangement structural de  $YCrB_4$ .



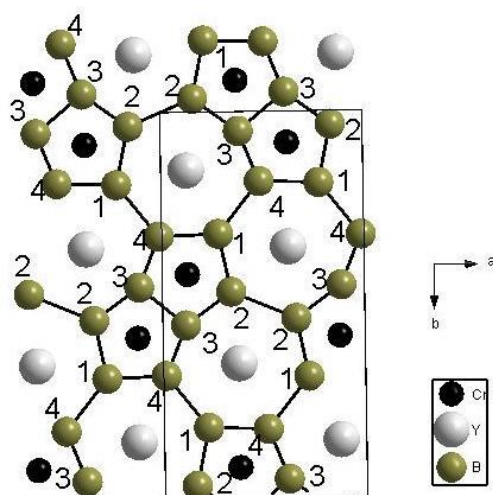


Figure 2. Projection de la structure de  $YCrB_4$ . Les traits fins représentent la maille élémentaire.

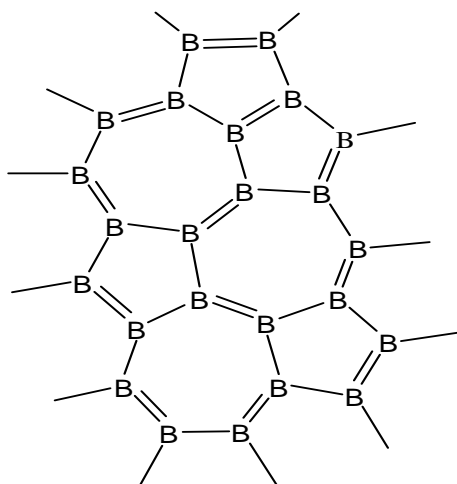
Tableau 1. Principales distances interatomiques (Å) mesurées dans le composé ternaire  $YCrB_4$ .

YCrB <sub>4</sub>					
Cr–	B1	2,296	B1–	B2	1,756
	B2	2,218		B4	1,763
	B3	2,274-2,291			1,973
	B4	2,213	B2–	B2	2,073
	Cr	2,382-3,461		B3	1,660
	Y	2,976-2,998-3,083	B3–	B3	1,789
Y–	B1	2,718-2,689		B4	1,605
	B2	2,700-2,744			
	B3	2,578			
	B4	2,780-2,698			
	Y	3,461-3,764			

### ***1.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore***

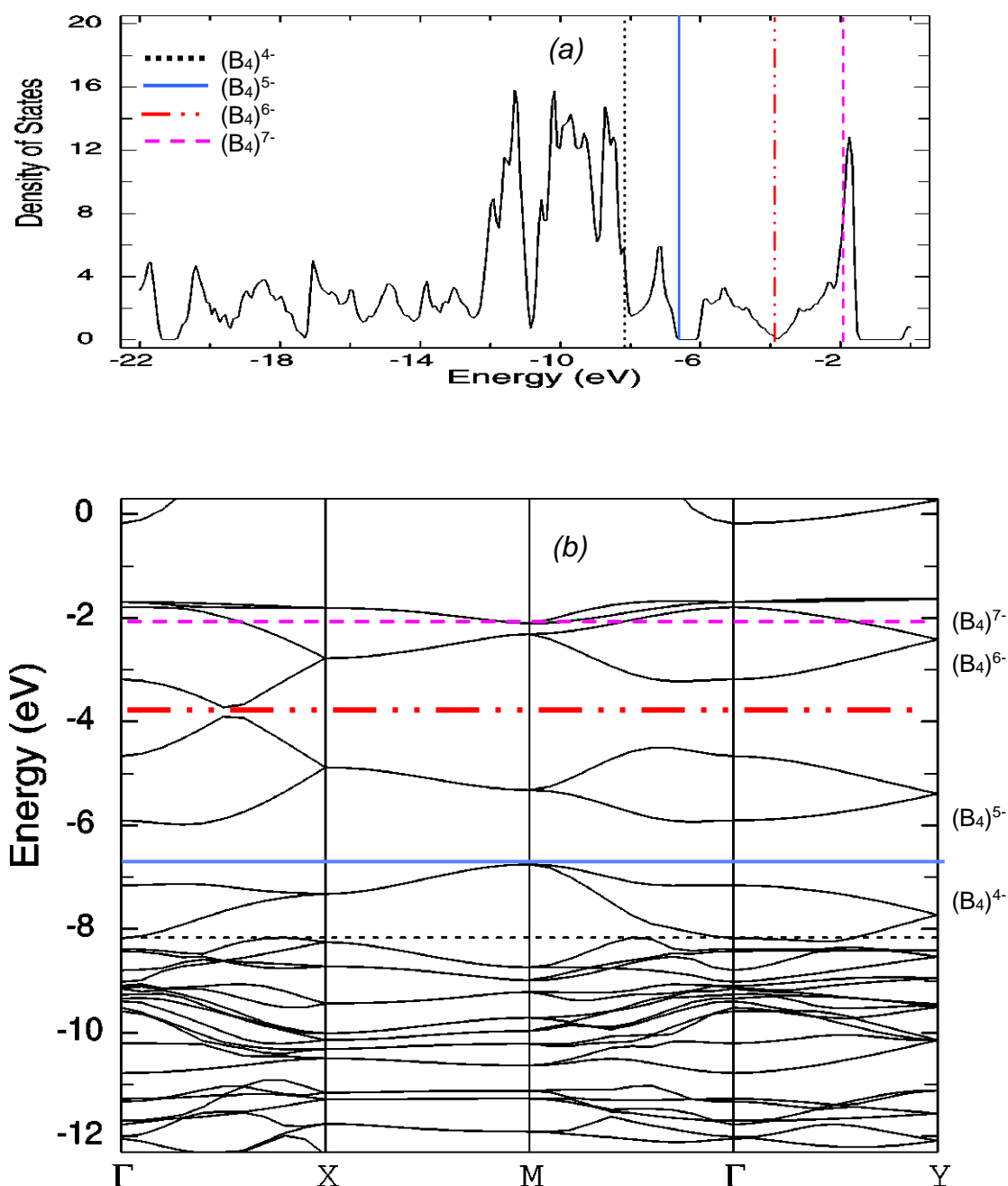
Nous avons tout d'abord effectué une analyse du réseau bore seul pour mieux comprendre son arrangement. Dans un deuxième temps, nous considérerons l'interaction entre les réseaux métallique et non métallique à l'aide de calculs basés sur les méthodes de Hückel étendue et de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Si l'on considère tout d'abord un mode de liaison purement ionique entre les atomes métalliques et le réseau bidimensionnel d'atomes légers, la première question qui se pose concerne les charges atomiques formelles. L'état d'oxydation le plus courant pour les terres-rares est +3 [11]. Nous pouvons alors proposer une distribution des charges  $(Y^{3+})(Cr^{x+})(B_4^{n-})$  où  $n = -(x+3)$ . Plusieurs états d'oxydation du chrome sont stables. Les états d'oxydation les plus communs sont +2, +3 et +6 ; +3 étant le plus stable, rencontré par exemple dans  $Cr_2O_3$ . Les états +4 et +5 sont rares. Il est donc possible d'avoir plusieurs attributions de charge pour le motif de base  $(B_4)^{n-}$ . Lorsque  $n = 4$  on a  $(B_4)^{4-}$  (c'est-à-dire 16 électrons de valence par motif) conduisant au schéma ionique  $(Y^{3+})(Cr^{1+})(B_4^{4-})$ , avec un degré d'oxydation de chrome de +1 jamais rencontré. Il est à noter que les atomes de bore peuvent suivre la règle de l'octet pour la charge  $(B_4)^{4-}$  en considérant que les contacts B–B correspondent à des liaisons simples et doubles (schéma 1). Avec  $n = 5$ , on a  $(B_4)^{5-}$  (17 électrons de valence par motif) induisant la formule  $(Y^{3+})(Cr^{2+})(B_4^{5-})$ , avec un degré d'oxydation de Cr plus habituel de +2. Une charge formelle  $(B_4)^{6-}$  pourrait aussi être envisagée avec un degré +3 pour Cr, conduisant à  $(Y^{3+})(Cr^{3+})(B_4^{6-})$ .



**Schéma 1.** *Un exemple de formule de Lewis pour le réseau  $(B_4)^{4-}$ .*

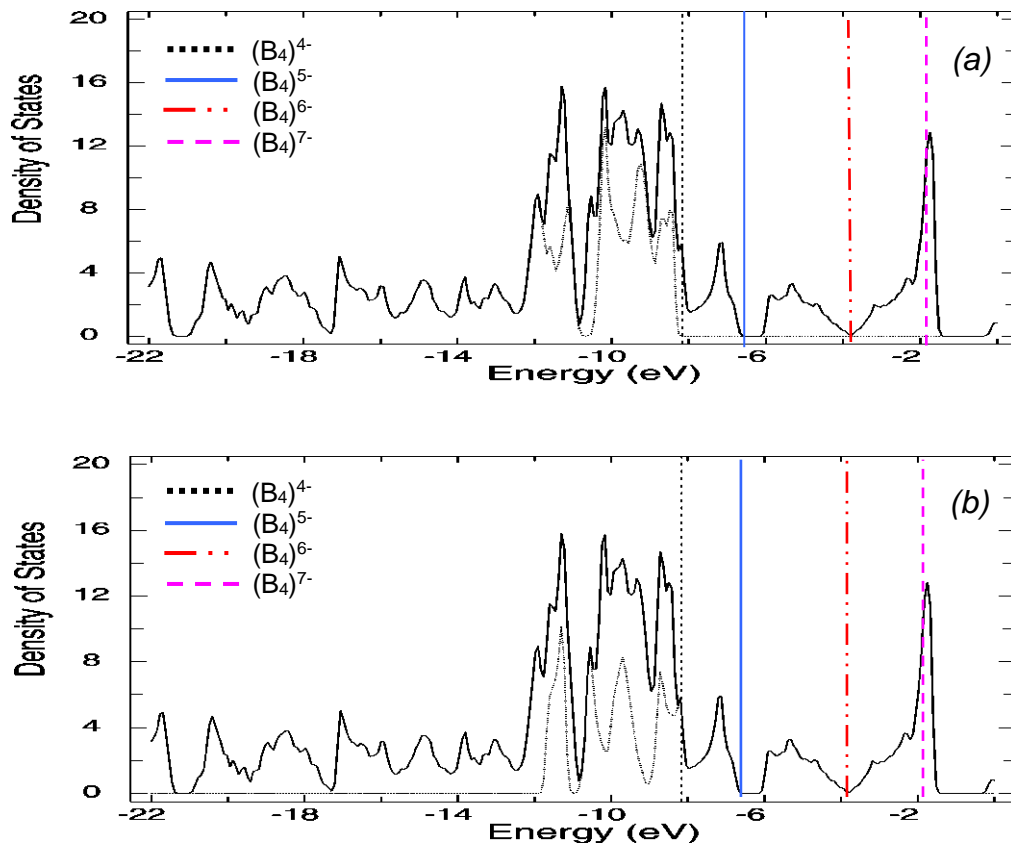
Nous nous sommes contentés dans un premier temps d'effectuer des calculs sur le réseau non métallique pour les deux charges proposées  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4$  à  $7$ ) en méthode de Hückel étendue dans l'approximation des liaisons fortes (EH-TB) en utilisant le programme CAESAR. La courbe de densité d'états (DOS : Density of States) totale et la structure de bandes de ce réseau d'atomes légers sont représentées sur la figure 3.



**Figure 3.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes du réseau bidimensionnel  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4 - 7$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

La forme de la DOS totale montre l'existence pour le réseau hypothétique  $(B_4)^{5-}$  d'une bande interdite de 0,7 eV, au-dessus du niveau de Fermi positionné à -6,74 eV. Cela décrit une situation de semi-conducteur. La structure de bandes confirme ce résultat. Pour une charge  $(B_4)^{4-}$ , la DOS du sous-réseau de bore ne montre aucun fossé énergétique, avec un niveau de Fermi (-8,16 eV) positionné à un endroit où la DOS est importante, indiquant un caractère métallique. La DOS s'annule à nouveau pour la charge de 6-, puis redevient importante pour la charge de 7-.

Les projections sur les orbitales des atomes de bore, représentées sur la figure 4, montrent une forte contribution des états s,  $p_x$ ,  $p_y$  au-dessous du niveau de Fermi pour le compte électronique considéré de 4-, pour ensuite s'annuler dans la bande de conduction. Les états  $p_z$  (perpendiculaires au plan) interagissent fortement et s'étalent dans un large domaine d'énergie de part et d'autre du niveau de Fermi ( $\approx -11,9$  eV à  $-1,7$  eV). Il est intéressant de noter qu'au delà de -8,16 eV, niveau de Fermi pour la charge de 4-, les états  $p_z$  constituent 100% de la DOS totale.



**Figure 4.** DOS totale (trait plein) et projections (trait pointillé) sur les états (a) s,  $p_x$ ,  $p_y$  et (b)  $p_z$  des atomes de bore pour le sous-réseau  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4 - 7$ ).

Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

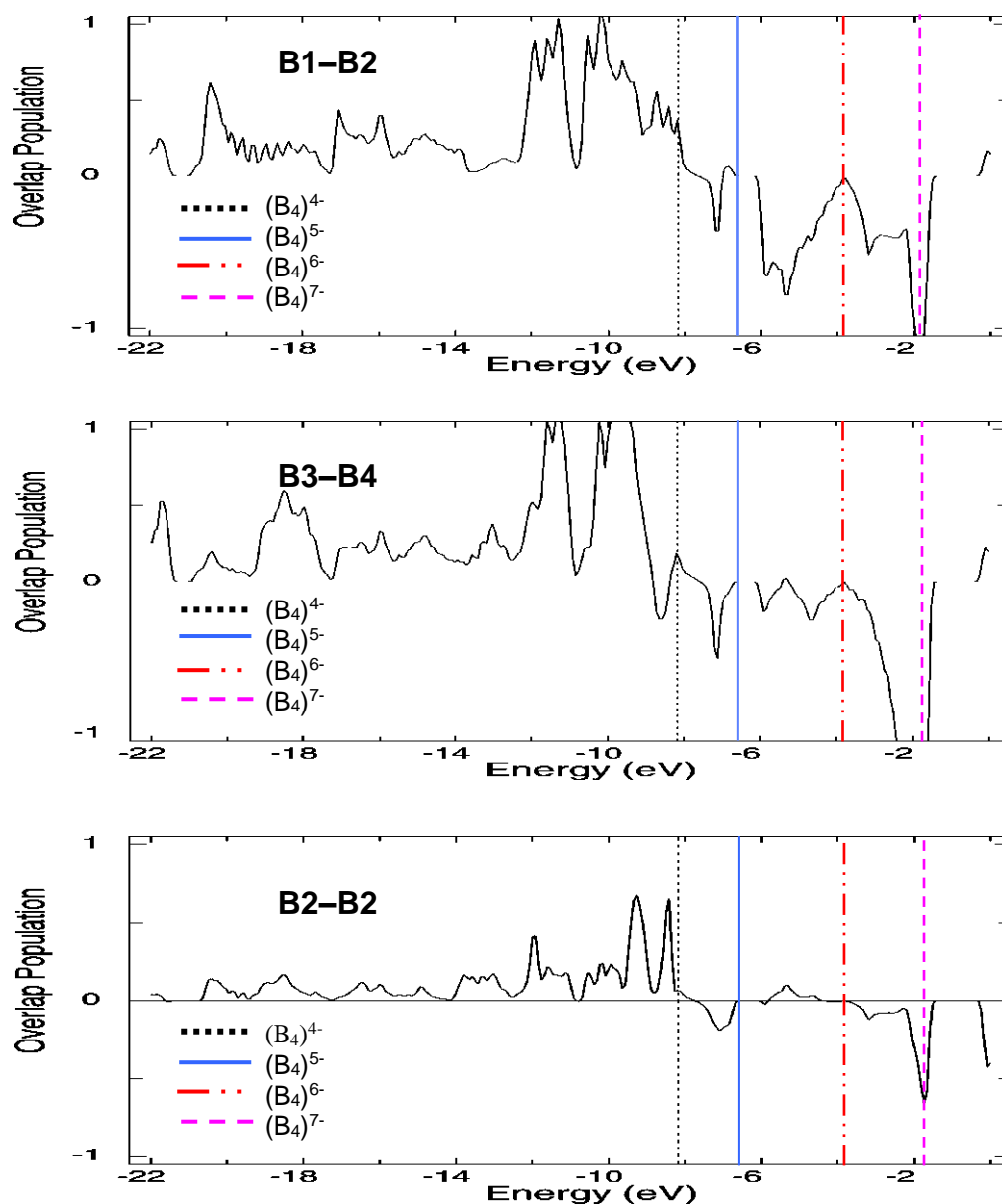
Quelques caractéristiques calculées pour les comptes électroniques  $(B_4)^{4-}$  et  $(B_4)^{5-}$  sont rassemblées dans le tableau 2. On note que les atomes B1 et B3 sont quelque peu chargés plus négativement que les atomes B2 et B4 pour la charge de 4- par motif. L'ajout d'un électron par motif conduit à un nivellement des charges.

**Tableau 2.** Caractéristiques calculées avec différents comptes électroniques de valence pour le réseau bidimensionnel  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ).

	$n = 4$	$n = 5$	$n = 6$	$n = 7$	
<b>Compte électronique</b>	16	17	18	19	
<b>Energie totale (eV)</b>	-823,049	-852,699	-873,406	-8883,678	
<b>Niveau de Fermi (eV)</b>	-8,16	-6,74	-3,90	-1,96	
<b>Populations de recouvrement</b>					<b>Distance (Å)</b>
B2–B2	0,772	0,723	0,749	0,677	2,073
B1–B2	1,087	1,079	0,849	0,681	1,756
B1–B4	0,926	0,915	0,838	0,708	1,763-1,973
B2–B3	1,037	1,105	1,030	0,805	1,660
B3–B4	1,181	1,153	1,097	0,827	1,605
<b>Populations de recouvrement <sup>a</sup></b>					
B–B	0,984	0,985	0,916	0,739	
<b>Charges atomiques nettes</b>					
B1	-1,08	-1,29	-1,68	-1,89	
B2	-0,96	-1,30	-1,56	-1,79	
B3	-1,04	-1,16	-1,30	-1,62	
B4	-0,89	-1,23	-1,43	-1,68	

<sup>a</sup> moyennées.

Les populations de recouvrement des liaisons B–B moyennées sont du même ordre de grandeur pour les deux charges 4- et 5-. Elles s'affaiblissent pour les charges 6- et 7- (voir tableau 2). La seule courbe de population de recouvrement d'orbitales cristallines (COOP : Crystal Orbital Overlap Population) qui change son caractère liant en antiliant exactement pour  $(B_4)^{4-}$  correspond aux liaisons B1–B2 (figure 5). Les courbes des liaisons B1–B2 et B3–B4 sont largement liantes et déjà un peu antiliantes au-dessous de  $\varepsilon_F$  pour  $(B_4)^{5-}$ . Pour B2–B2, les états liants sont tous occupés et un petit pic antiliant est occupé au-dessus  $\varepsilon_F$  de  $(B_4)^{5-}$  (voir figure 5).



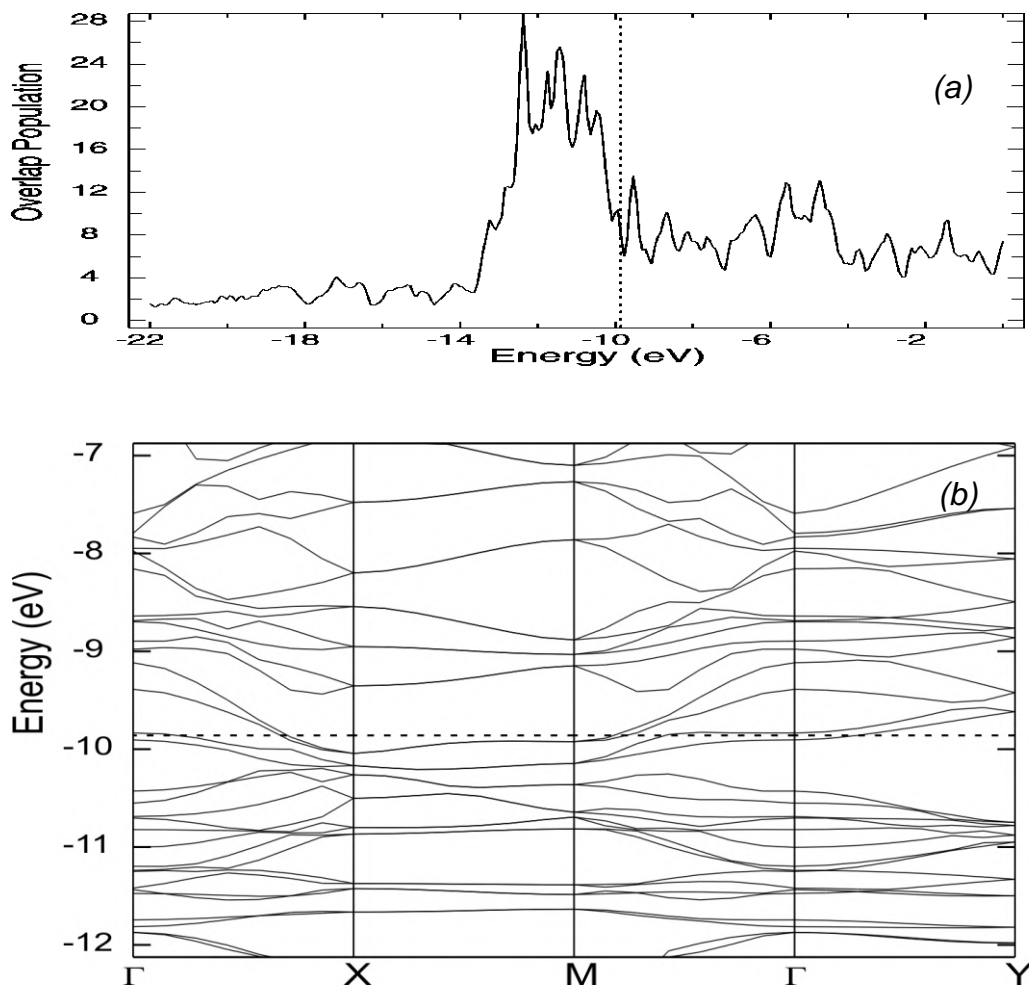
**Figure 5.** COOP correspondant aux liaisons B–B dans le réseau bidimensionnel de  $YCrB_4$   $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

## 1.2. Etude de la structure électronique du composé $YCrB_4$

Nous présentons tout d'abord les résultats d'une étude préliminaire effectuée par la méthode de Hückel étendue sur le composé ternaire. Ensuite, nous rapporterons les résultats obtenus en méthode DFT.

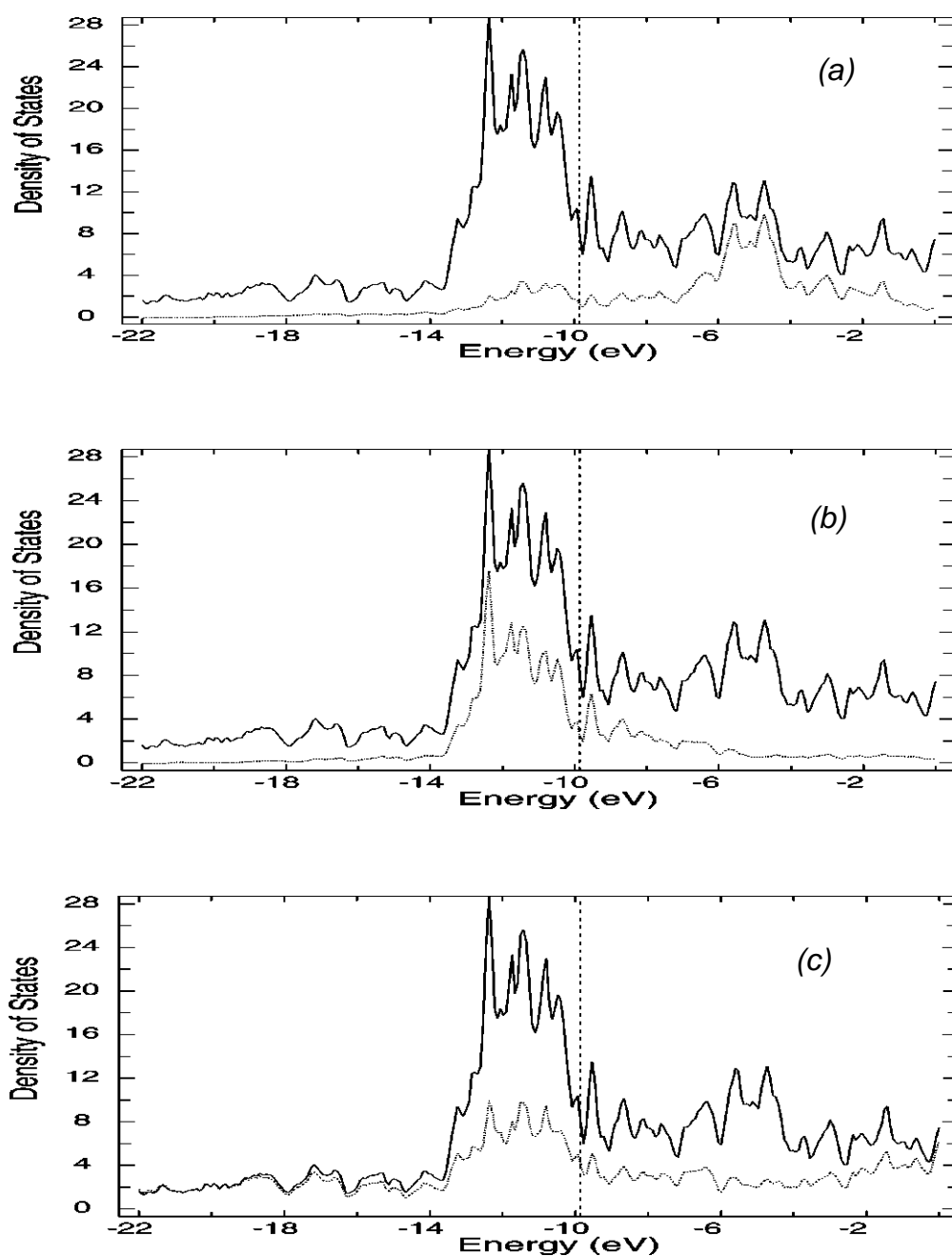
### 1.2.1. Calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue

Commençons par l'analyse des interactions entre les couches d'atomes métalliques et d'atomes légers. La courbe de DOS totale et la structure de bandes sont montrées sur la figure 6. Le niveau de Fermi à  $-9,85$  eV se situe dans un pic de densité d'états relativement important révélant un comportement de conducteur électrique pour  $YCrB_4$ . Un caractère de conductivité quelque peu anisotrope est observé d'après la structure de bandes.



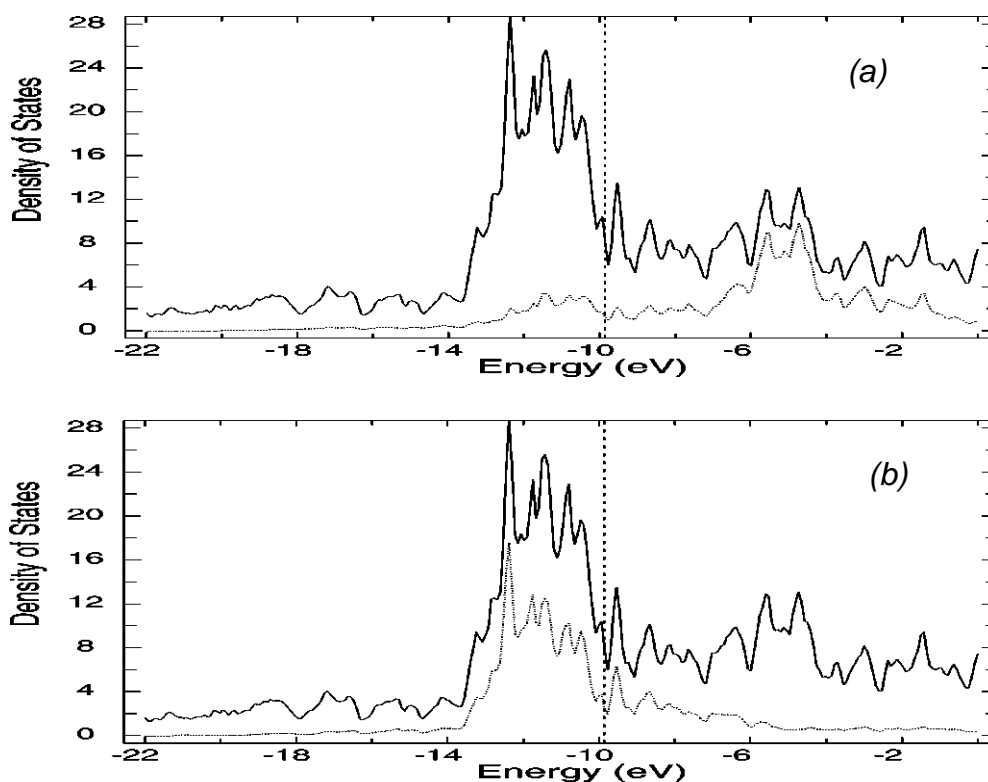
**Figure 6.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $YCrB_4$

L'analyse des projections de densité d'états sur les différents atomes (figure 7) indiquent une forte participation des orbitales du chrome et du bore au-dessous du niveau de Fermi, avec un pic intense (centré de  $\approx -11,8$  eV) correspondant aux états 3d de Cr (voir figure 8). Par contre, la bande de conduction située au-dessus du niveau de Fermi dérive presque exclusivement des états des atomes non métalliques et des niveaux 4d des atomes d'yttrium, avec une forte contribution de ces derniers entre -6 et -4 eV.



**Figure 7.** DOS totale (trait plein) avec projections (trait pointillé) sur les atomes de (a) Y, (b) Cr et (c) B dans  $YCrB_4$ .





**Figure 8.** DOS totale (trait plein) avec projections (trait pointillé) des états (a) 4d de Y et (b) 3d de Cr dans  $YCrB_4$ .

Le mélange important entre les états métalliques et non métalliques tout au long de l'échelle énergétique reflète un caractère covalent important entre les couches métalliques et celles d'atomes du groupe principal. La figure 9 montre l'allure des courbes COOP moyennées des différents contacts. L'inspection de courbes Y–B et Cr–B indique que les interactions covalentes Cr–B sont plus importantes que les interactions Y–B. Les états liants Cr–B sont totalement occupés et les états antiliants sont totalement vacants. Ce n'est pas le cas pour la courbe COOP Y–B où quelques états liants sont vacants. Les populations de recouvrement moyennées calculées pour Y–B et Cr–B sont respectivement égales à 0,123 et 0,199 (voir tableau 3).

Les distances Y–Cr sont relativement longues, variant de 2,976 Å à 3,083 Å. Les courbes COOP correspondantes montrent des interactions M–M' faibles, avec une population de recouvrement moyennée de 0,094 au niveau de Fermi. La courbe COOP pour les liaisons B–B indique une part significative de caractère liant au-dessous de  $\epsilon_F$ . C'est le résultat du mélange d'états liants dans les orbitales métalliques vides. La conséquence directe est la diminution de la population de recouvrement B–B (0,984 avant et 0,337 après interaction).

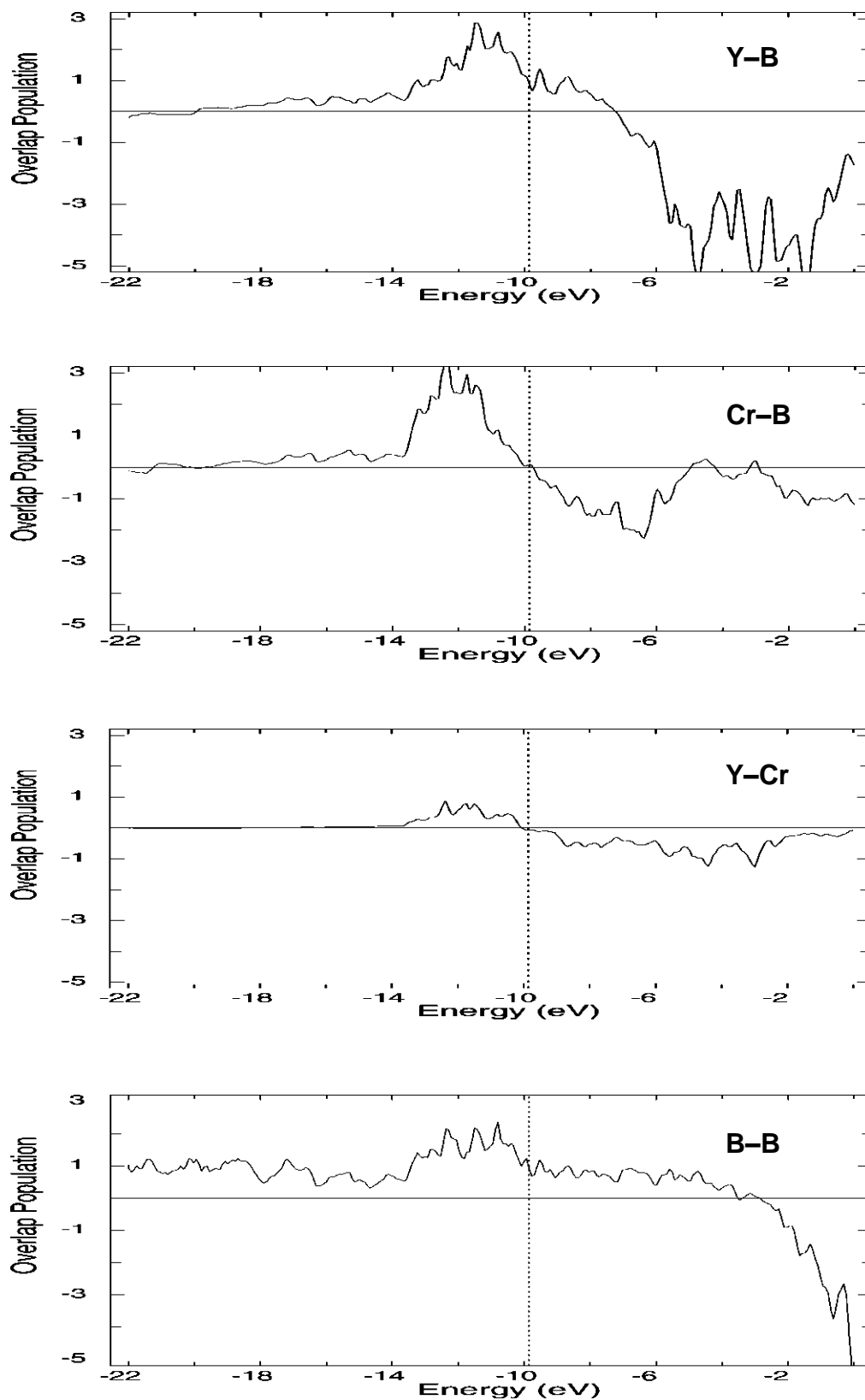


Figure 9. COOP (EH-TB) correspondant aux liaisons Y-B, Cr-B, Y-Cr et B-B dans  $YCrB_4$ .

**Tableau 3.** *Caractéristiques calculées pour le composé YCrB<sub>4</sub>.*

<i>Energie totale (eV)</i>	-1127,169	
<i>Niveau de Fermi (eV)</i>	-9,85	
<i>Populations de recouvrement <sup>a</sup></i>	<i>Distance (Å)</i>	
Y–B	0,123	2,578-2,780
Cr–B	0,199	2,218-2,296
Y–Cr	0,094	2,976-3,083
B–B	0,337	1,660-2,073
<i>Charges atomiques nettes</i>		
B1	+0,12	
B2	+0,16	
B3	+0,27	
B4	+0,14	
Y	+1,00	
Cr	-1,71	

<sup>a</sup> moyennées.

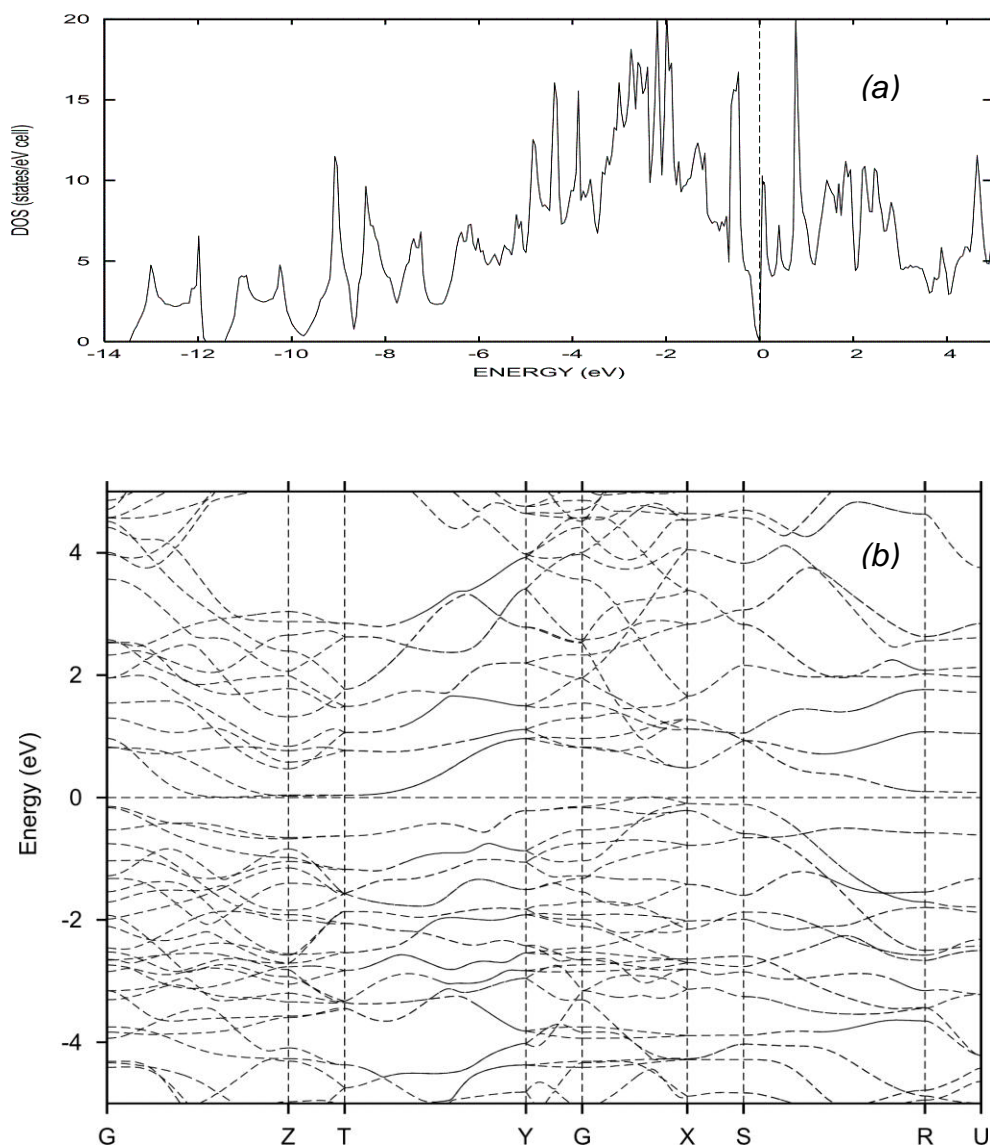
### ***1.2.2. Etude DFT***

Afin d'obtenir des résultats plus quantitatifs, une étude à l'aide de calculs DFT, a été réalisée sur le composé YCrB<sub>4</sub> avec les logiciels TB-LMTO-ASA, WIEN2k et Castep. Les détails des calculs sont fournis à la fin du chapitre.

#### ***1.2.2.1. Etude de la structure électronique de YCrB<sub>4</sub> expérimental***

Les calculs effectués avec la méthode de Hückel étendue ont montré un caractère métallique possible pour le composé YCrB<sub>4</sub>. Les calculs DFT montrent au contraire que le niveau de Fermi se situe dans un creux de densité d'états (voir figure 10). Ceci avait déjà été

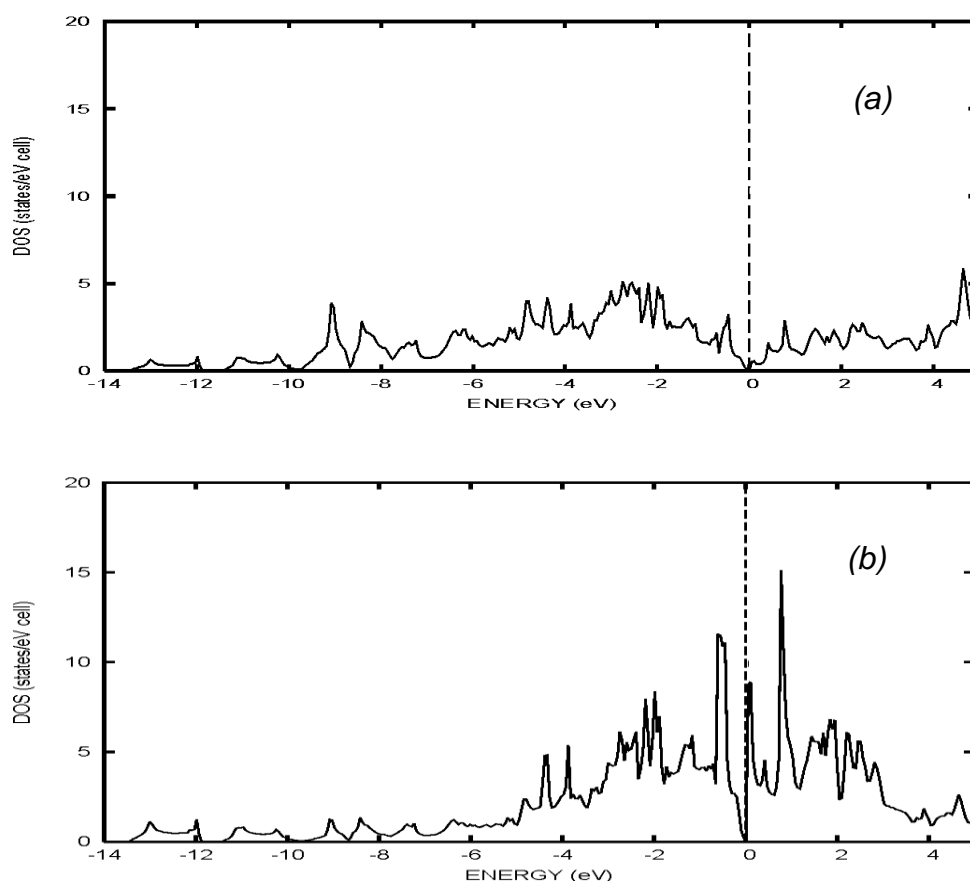
montré à l'aide de calculs DFT effectués en méthode LMTO FLMTO <sup>[1, 7, 8]</sup> par Ivanovskii et collaborateurs <sup>[7, 10]</sup>. Aucune mesure de la conductivité électrique n'a été effectuée expérimentalement sur  $YCrB_4$  pour confirmer ou infirmer nos résultats. Les états occupés s'étendent sur une largeur totale de près de 14 eV avec une bande interdite de 0,05 eV entre les bandes de conduction et de valence. Ce caractère semi-conducteur est également montré par la structure de bandes où le niveau de Fermi ne coupe aucune bande.



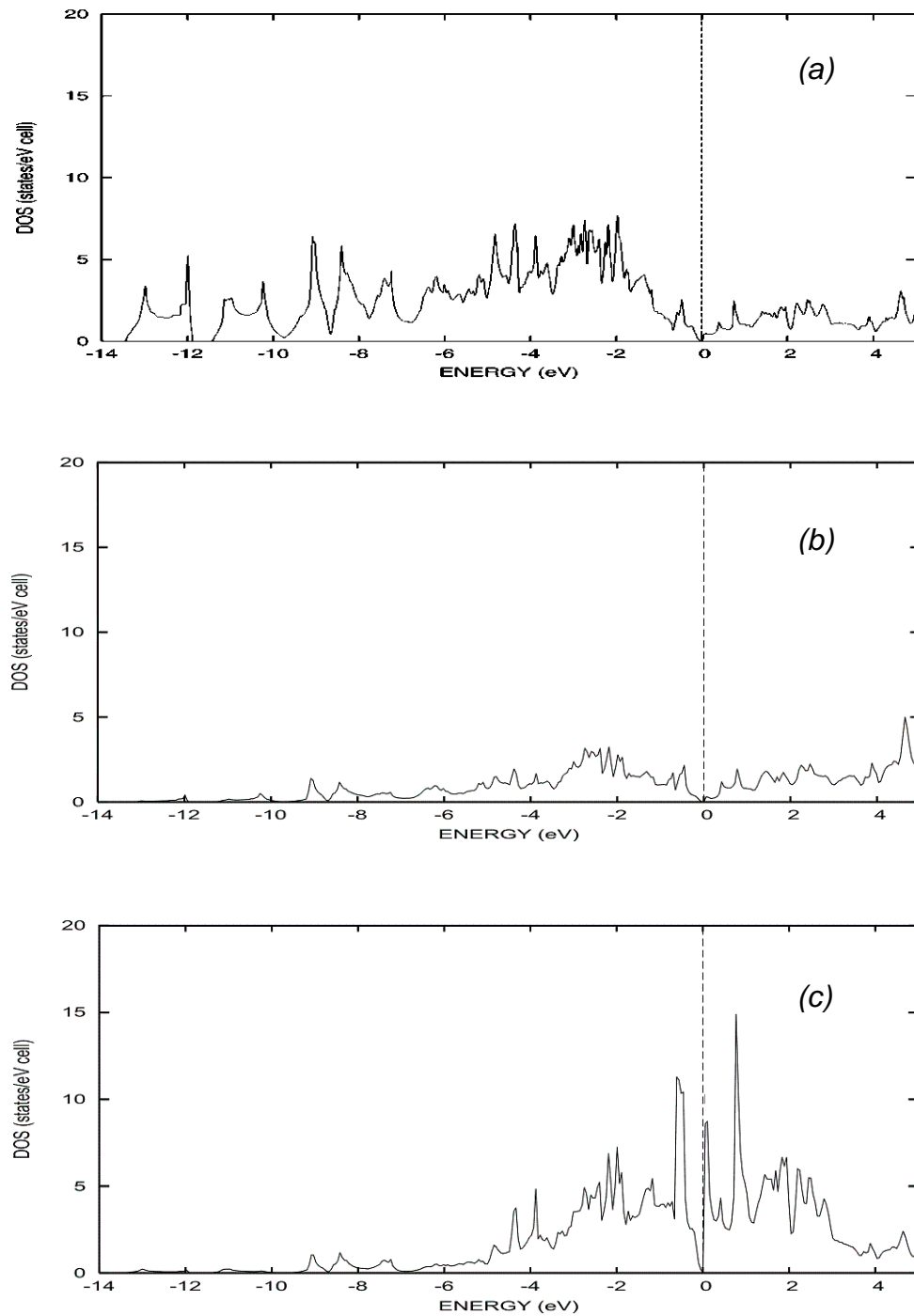
**Figure 10.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $YCrB_4$ .

Les DOS projetées sur les atomes (figure 11) montrent une contribution de l'yttrium dans les bandes occupées. Ceci indique un caractère covalent avec les atomes de bore qui va à

l'encontre d'un transfert total des électrons de l'yttrium vers le sous-réseau bore selon le concept de Zintl-Klemm. Les états 3d de Cr constituent une large part de la DOS totale qui s'étend à partir de -6 eV et au delà de  $\epsilon_F$ . Cette participation indique, comme pour l'yttrium une interaction covalente importante entre les atomes de chrome et le sous-réseau bidimensionnel (voir figure 11). Les états des atomes de bore se présentent majoritairement au-dessous de  $\epsilon_F$ , avec une contribution relativement importante dans la bande de conduction (voir figure 12). Ce résultat met en évidence, là encore, de fortes interactions covalentes entre la matrice métallique et le sous-réseau d'atomes non métalliques dans ce composé. En d'autres termes,  $YCrB_4$  est caractérisé par une forte covalence « intercouches » métal-bore. Ces interactions interatomiques sont un peu similaires à celles rencontrées dans les diborures de métaux de type  $AlB_2$  dont certains sont supraconducteurs à basse température ( $T_c < 5K$  maximum) [11, 12].



**Figure 11.** Projections des DOS de  $YCrB_4$  et sur les atomes de (a) Y et (b) Cr.



**Figure 12.** Projections sur les orbitales (a) B, (b) 4d de Y et (c) 3d de Cr dans  $YCrB_4$ .

Les populations hamiltoniennes d'orbitales cristallines (COHP : Crystal Orbital Hamiltonian Population) sont des indicateurs quantitatifs de la « force » des liaisons en méthode DFT, par comparaison aux COOP en méthode de Hückel étendue. Les courbes COHP permettent de connaître la contribution à l'énergie de liaison d'un pic de densité d'états. Des études théoriques ont montré une évolution similaire des courbes COHP et COOP. L'intégration des COHP au niveau de Fermi est notée ICOHP. Les COHP associées aux différents contacts dans le composé  $YCrB_4$  sont représentées sur la figure 13. Les valeurs -ICOHP sont données dans le tableau 4.

Les courbes COHP moyennées sur l'ensemble des liaisons Y–B et Cr–B confirment l'interaction forte entre chacun de ces atomes métalliques et le sous-réseau d'atomes de bore. L'ensemble des bandes occupées présentent un caractère liant Y–B ; un faible caractère liant Y–B est également calculé pour les bandes vacantes comprises entre le niveau de Fermi et +4 eV. Les liaisons Cr–B sont quasiment optimisées au niveau de Fermi ; les bandes les plus hautes occupées comprises entre -1 eV et le niveau de Fermi présentent un faible caractère antiliant. L'intégration des courbes COHP indique que l'interaction Cr–B est environ trois fois plus importante que l'interaction Y–B. Cette dernière est du même ordre de grandeur que l'interaction entre atomes métalliques dans les plans bidimensionnels. L'ensemble des bandes occupées montre globalement un caractère liant Y–Cr. La COHP moyennée sur l'ensemble des liaisons B–B montre le caractère liant des bandes occupées ainsi que de celles vacantes localisées jusqu'à +5 eV. L'intégration des courbes COHP indique une liaison B–B moyenne environ 5 à 6 fois plus forte que les liaisons Y–B et Y–Cr et trois fois plus forte que les liaisons Cr–B. Ces résultats valident l'approche de Zintl-Klemm utilisé pour décrire en première approximation la liaison dans ce composé. Notons que les courbes COHP montrent une évolution assez similaire à celle des courbes COOP calculés en méthode HE ; la plus grande différence entre celles-ci réside dans une sous-estimation par la méthode HE des interactions Y–Cr.

**Tableau 4.** Principales distances interatomiques dans YCrB<sub>4</sub> et leurs -ICOHP normalisées.

<i>Liaison</i>	<i>distance (Å)</i>	<i>-ICOHP (Ry/maille)</i>
B1–B2	1,756	0,374
B1–B4	1,763-1,973	0,314
B2–B3	1,660	0,440
B2–B2	2,073	0,234
B3–B4	1,605	0,522
B3–B3	1,789	0,305
B–B	1,660-2,073	0,364 <sup>a</sup>
Y–B	2,578-2,780	0,065 <sup>a</sup>
Cr–B	2,218-2,296	0,160 <sup>a</sup>
Cr–Y	2,976-3,083	0,048 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> moyennée.



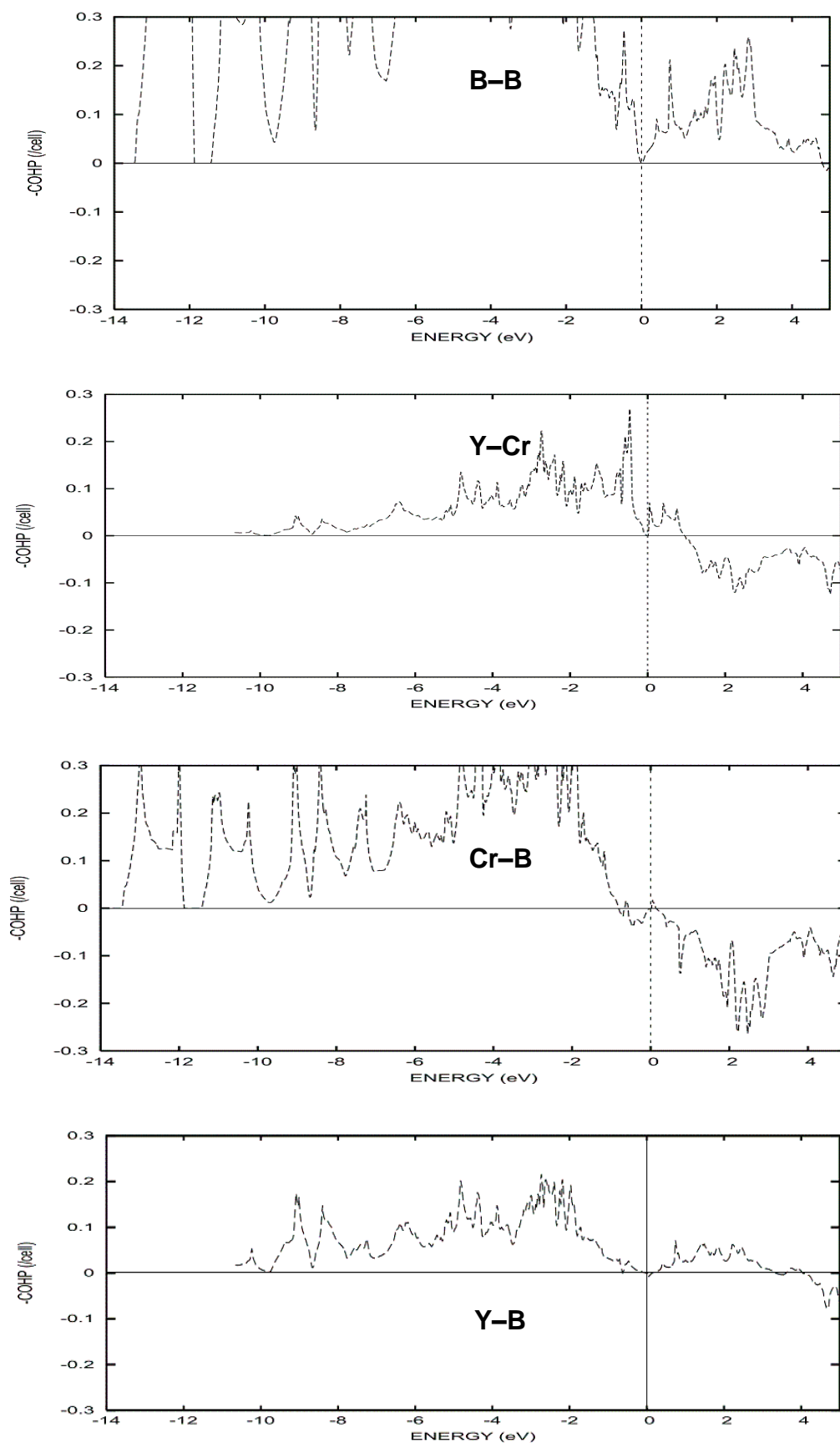
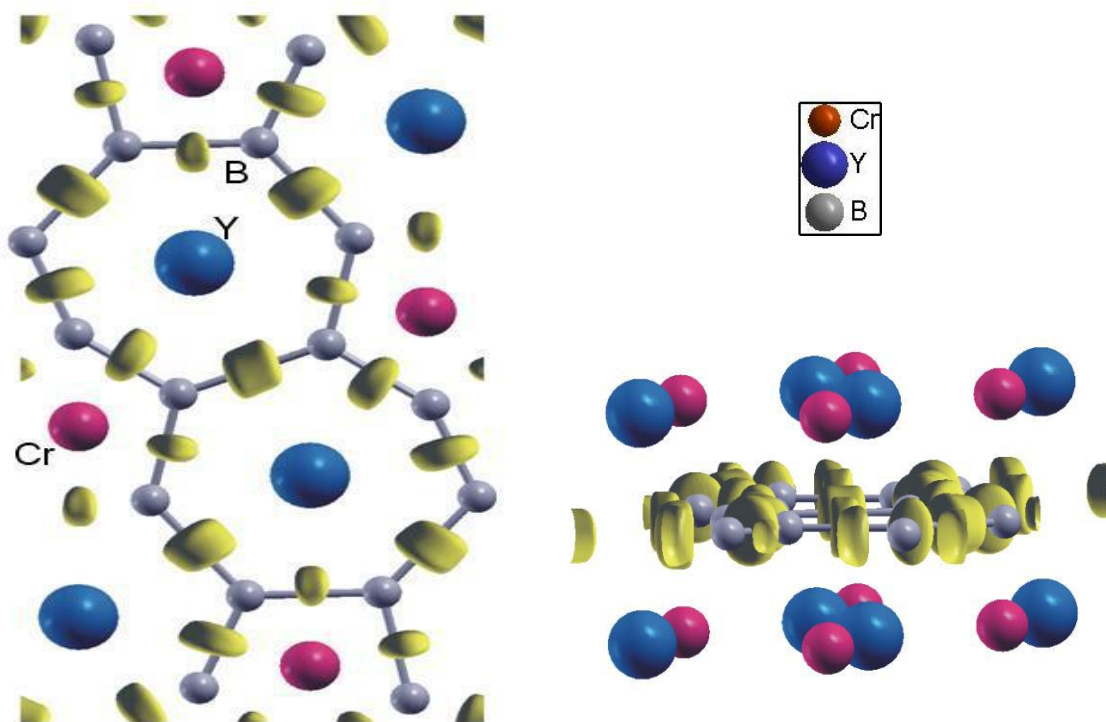


Figure 13. Courbes COHP (moyennées) pour les liaisons B-B, Y-Cr, Cr-B et Y-B dans  $YCrB_4$ .

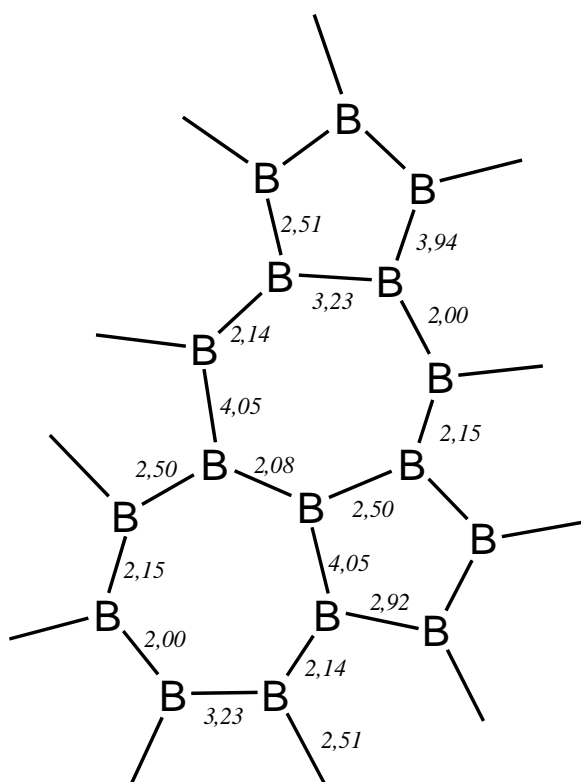
Une analyse à partir du calcul de la fonction ELF (en anglais, Electron Localization Function, voir annexe 2) a aussi été réalisée. Cette fonction qui peut prendre des valeurs allant de 0 à 1 donne la probabilité de trouver une paire d'électrons de spin opposé dans l'espace. Des valeurs proches de 1 correspondent aux régions de l'espace où la localisation de paires d'électrons est importante. Cette fonction est donc utile pour localiser les électrons de liaison ainsi que les paires libres des différents atomes.

Les isosurfaces représentées sur la figure 14 correspondent à valeur de 0,8 de la fonction ELF obtenues à partir des calculs DFT. Ces isosurfaces correspondent donc à des régions de l'espace où les électrons sont localisés. Dans  $YCrB_4$ , les électrons sont fortement localisés entre les liaisons B–B et délocalisés par ailleurs. Ce dernier point peut être affirmé en raison de l'absence d'isosurface entre les atomes métalliques et les atomes de bore ainsi qu'entre atomes métalliques. On peut généralement distinguer la multiplicité des liaisons selon la topologie des isosurfaces associées calculées. Dans le cas de  $YCrB_4$ , toutes les isosurfaces présentent une forme assez similaire.



**Figure 14.** Fonction ELF obtenue à partir de calculs DFT pour  $YCrB_4$ . La surface représentée correspond à la valeur de la fonction égale à 0,8.

Le calcul des bassins de la fonction ELF permet d'accéder au nombre d'électrons présent entre deux atomes. Le résultat est donné sur la figure 15. Cette distribution est cohérente avec les distances B–B observées expérimentalement ; à savoir plus la liaison est courte plus le nombre d'électrons assurant la liaison est important. A partir de ce partitionnement, on peut déduire des charges pour chacun des atomes de bore :  $(B1)^{1.63-}$ ,  $(B2)^{1.32-}$ ,  $(B3)^{1.55-}$  et  $(B4)^{0.94-}$ .



**Figure 15.** Nombre d'électrons présents entre les atomes de bore liés selon l'analyse de la fonction ELF.

### **1.2.2.2. Etude de la structure électronique de YCrB<sub>4</sub> optimisé**

L'optimisation structurale de ce composé a été réalisée à l'aide du programme Castep<sup>[13]</sup>. La fonctionnelle PBE a été utilisée<sup>[14]</sup>. L'ensemble des paramètres structuraux calculés est reporté dans le tableau 5, les paramètres structuraux expérimentaux sont rappelés pour comparaison. Les valeurs montrent un très léger raccourcissement des paramètres de maille avec une légère compression du volume. Après optimisation, on constate que les distances M–B sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour la structure expérimentale. Pour les liaisons B–B (tableau 6) :

- i) on trouve que dans la structure expérimentale, la liaison B1–B4 varie plus (de 1,763 à 1,973 Å) que dans la structure optimisée (de 1,833 à 1,807 Å).
- ii) dans la structure expérimentale, les liaisons B2–B3 et B3–B4 sont plus courtes variant entre 1,660 et 1,605 Å que celles dans la structure optimisée qui varient entre 1,732 et 1,736 Å.
- iii) par contre, la distance B2–B2 est plus longue dans la structure expérimentale (2,073 Å) comparée à 1,790 Å dans la structure optimisée.

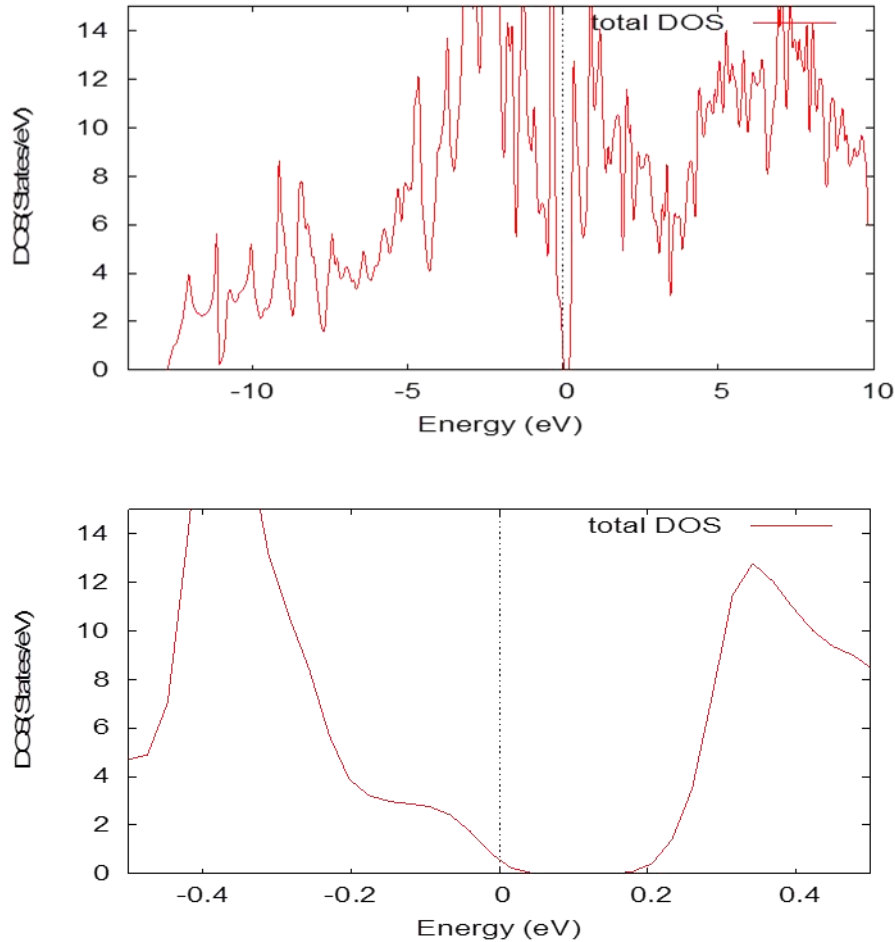
**Tableau 5.** *Comparaison des mailles élémentaires des structures optimisée et expérimentale de YCrB<sub>4</sub>.*

YCrB <sub>4</sub>		
	<i>Structure optimisée</i>	<i>Structure Exp.</i>
<b>a (Å)</b>	5,918	5,972
<b>b (Å)</b>	11,432	11,460
<b>c (Å)</b>	3,440	3,461
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	232,801	236,867

**Tableau 6.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $YCrB_4$ .

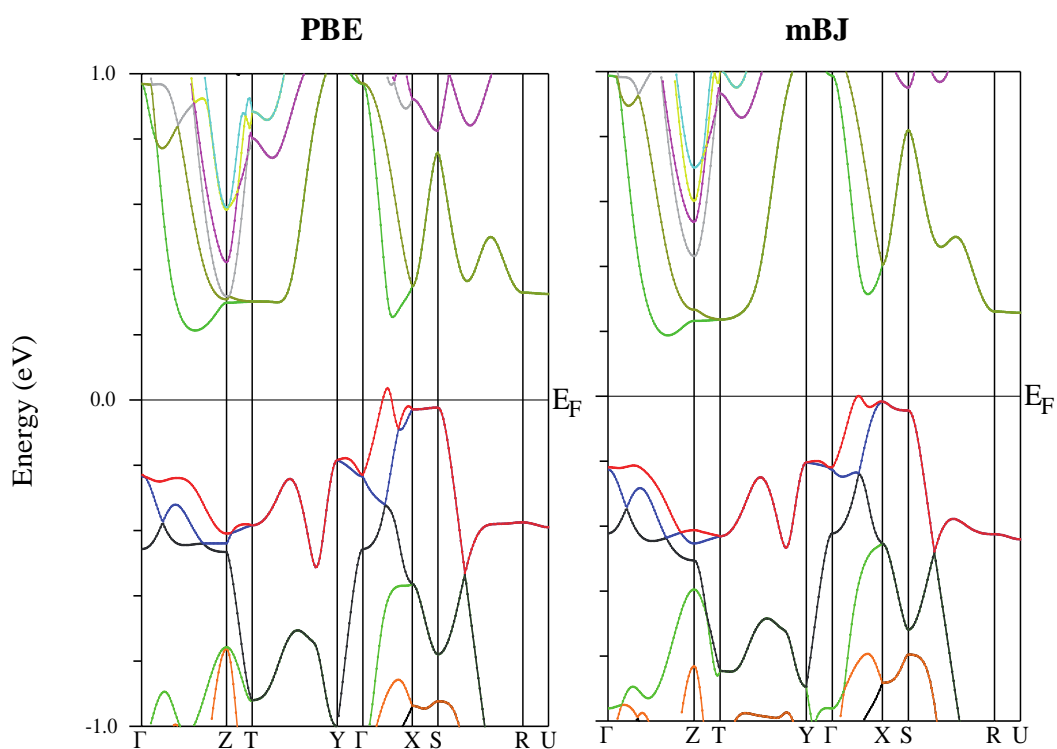
YCrB <sub>4</sub>						
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>			<i>Exp.</i>
Cr–	B1	2,297	2,296	B1– B2	1,796	1,756
	B2	2,295	2,218		B4	1,833-1,807
	B3	2,242-2,243	2,274-2,291	B2– B2	1,790	2,073
	B4	2,315	2,213		B3	1,732
	Cr	2,314-3,440	2,382-3,461	B3– B3	1,710	1,789
Y	3,023-3,090	2,976-2,998-3,083	B4		1,736	1,605
Y–	B1	2,693-2,719	2,718-2,689			
	B2	2,681-2,710	2,70-2,744			
	B3	2,603	2,578			
	B4	2,645-2,736	2,780-2,698			
	Y	3,44-3,732	3,461-3,764			

Pour mieux comprendre la structure électronique de ce composé, il est important de calculer sa densité d'état et sa structure de bande. La densité d'états a été calculée à l'aide de la fonctionnelle GGA en utilisant la géométrie optimisée. La courbe de densité d'état totale montre une bande interdite de largeur environ égale à 0,12 eV (figure16).

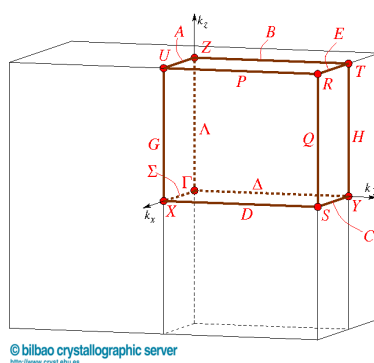


**Figure 16.** DOS totale calculée avec le logiciel WIEN2k de  $YCrB_4$  optimisé.

Les structures de bandes calculées avec le logiciel WIEN2k et les fonctionnelles PBE et mBJ sont présentées sur la figure 17. La zone de Brillouin correspondante est représentée sur la figure 18. Dans tous les cas, un caractère semi-conducteur est calculé pour ce composé. Ceci est en accord avec le calcul précédemment réalisé à l'aide de la méthode TB-LMTO-ASA sur la structure expérimentale. Le choix de la fonctionnelle d'échange-corrélation semble influencer puisque l'utilisation de la fonctionnelle mBJ conduit à une largeur de bande interdite légèrement plus importante que celle calculée avec la fonctionnelle PBE. De plus, quelques différences apparaissent notamment dans la bande de valence. Enfin, pour une description optimale de la structure de bandes, un grand nombre de points  $k$  doit être utilisé. Les calculs de la structure de bandes ont été réalisés avec un minimum de 10 000 points  $K$ .



**Figure 17.** Structures de bandes du composé  $YCrB_4$  optimisées calculées à l'aide du logiciel WIEN2k avec les fonctionnelles PBE et mBJ.



**Figure 18.** Zone de Brillouin correspondant au groupe d'espace  $Pbam$ .

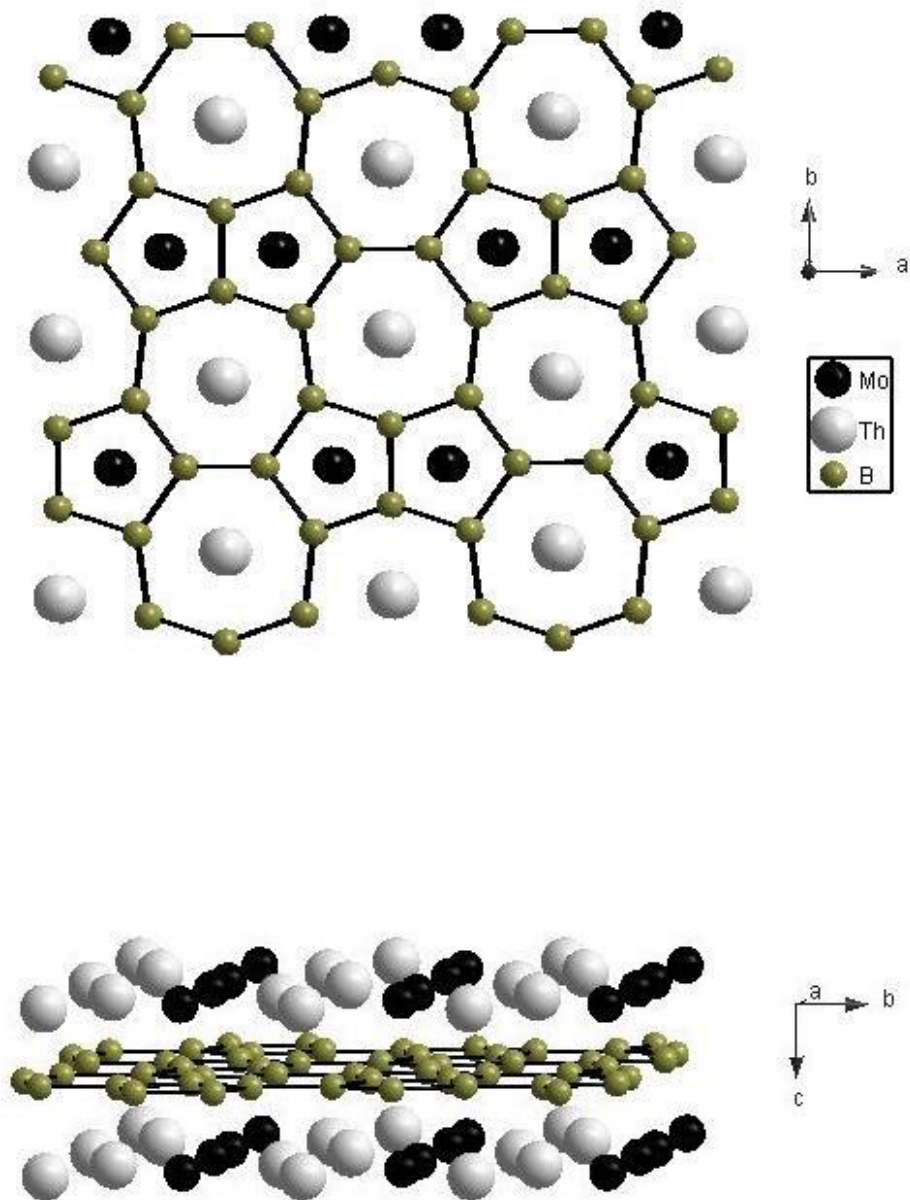
## II. Etude cristallographique du composé ThMoB<sub>4</sub>

L'arrangement du borure ternaire ThMoB<sub>4</sub> diffère quelque peu de celui de YCrB<sub>4</sub> [3, 4]. ThMoB<sub>4</sub> cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique *Cmmm*, avec  $a = 7,481 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,658 \text{ \AA}$  et  $c = 3,771 \text{ \AA}$ . Les atomes métalliques indépendants Mo et Th sont respectivement en position 4j et 4i, respectivement. Une projection de la structure dans les plans *ab* et *bc* est montrée sur la figure 19.

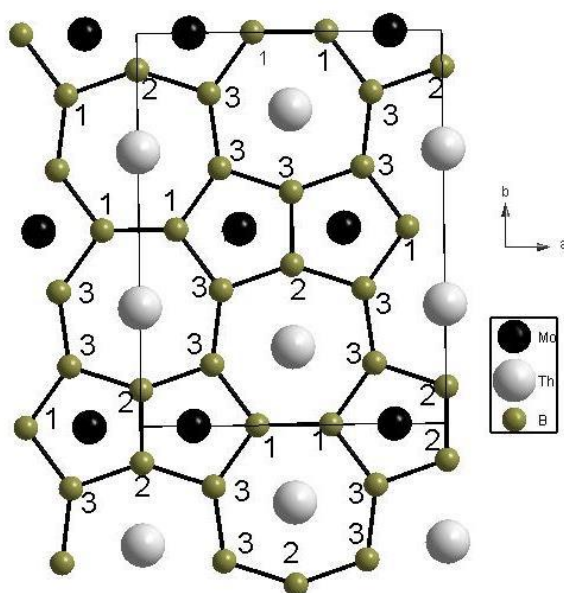
Comme dans le composé YCrB<sub>4</sub> décrit précédemment, on note une alternance des couches métalliques et des couches d'atomes de bore formées de pentagones et d'heptagones. Les atomes de molybdène sont positionnés entre les pentagones et les atomes de thorium se situent entre les heptagones. La connectivité des atomes de bore est la même que celle observée dans YCrB<sub>4</sub>. Les contacts B–B sont du même ordre de grandeur et varient dans l'intervalle 1,796-1,851 Å. Dans cet arrangement structural, les pentagones sont aussi liés deux à deux par deux atomes B2 de façon analogue au pentalène C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>. La distance B2–B2 égale à 1,796 Å, est comparable à la distance correspondante (1,789 Å) dans YCrB<sub>4</sub> (comparer les figures 1 et 19). La maille élémentaire est représentée sur la figure 20. Les feuillets de bore dans YCrB<sub>4</sub> et ThMoB<sub>4</sub> diffèrent dans la disposition des bi-cycles « pentalène » les uns par rapport aux autres. Les distances B–B sont plus homogènes (1,80-1,85 Å) que dans YCrB<sub>4</sub> (1,66-2,07 Å). Les distances métal-métalloïde et métal-métal mesurées dans ThMoB<sub>4</sub> sont les suivantes : Mo–B = 1,994-2,446 Å, Mo–Mo = 3,112 Å, Th–B = 2,762-2,939 Å, Th–Mo = 2,464-3,644 Å et Th–Th = 3,873 Å.

Une étude théorique du mode de liaison du composé ThMoB<sub>4</sub> a été effectuée. Nous discutons maintenant des principaux résultats.





**Figure 19.** Projections dans les plans  $ab$  (haut) et  $bc$  (bas) de l'arrangement structural de  $ThMoB_4$ .



**Figure 20.** Projection de la structure cristallographique de  $ThMoB_4$ . Les traits fins représentent la maille élémentaire.

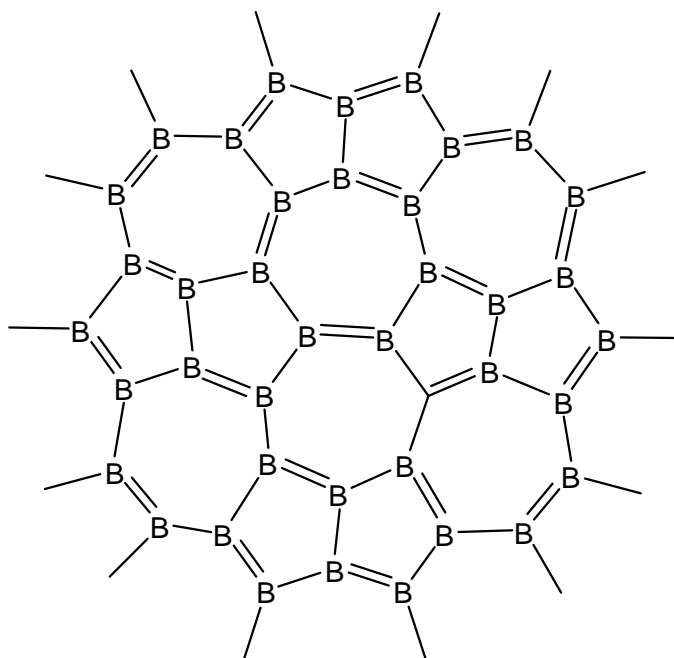
**Tableau 7.** Principales distances interatomiques (Å) mesurées dans le composé ternaire  $ThMoB_4$ .

ThMoB <sub>4</sub>					
Th–	B1	2,833	B1–	B1	1,810
	B2	2,762		B3	1,849
	B3	2,772-2,939		B4	1,848
	B4	2,771-2,939		B2–	B2
Mo	2,464-3,644	B3	1,851		
		B4	1,851		
Mo–	B1	1,994	B3–		B3
	B3	2,446	B4–	B4	1,850
	B4	2,446			
	Mo	3,112			

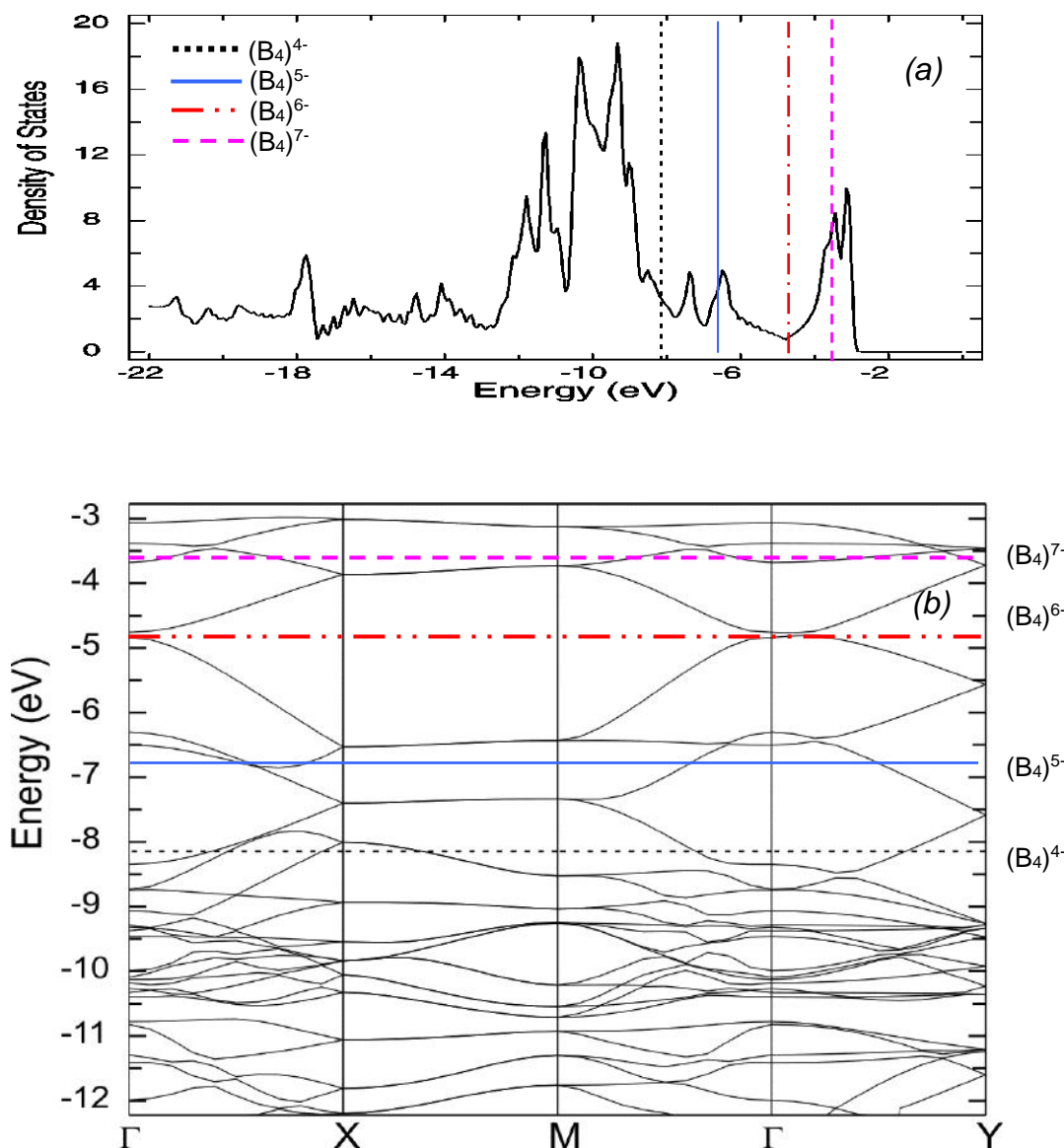
## II.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore

En considérant un mode de liaison purement ionique entre les atomes métalliques et le réseau bidimensionnel d'atomes légers, la première question qui se pose concerne les charges atomiques formelles. L'état d'oxydation le plus courant pour les terres-rares est  $3+$  [10]. Cependant le thorium fait exception avec un degré d'oxydation habituel de  $4+$ . Dans le cas du molybdène, plusieurs états d'oxydation sont possibles en chimie de l'état solide. Il est à noter que les atomes de bore peuvent suivre la règle de l'octet pour la charge  $(B_4)^{4-}$  (schéma 2).

Comme dans l'étude précédente, nous avons tout d'abord analysé le sous-réseau bore  $(B_4)^n$  avant interaction avec le réseau métallique à l'aide de la méthode EH-TB avec plusieurs charges  $n = 4 - 7$ . La DOS totale montrent une densité d'états significative au niveau de Fermi pour les charges du réseau de bore  $(B_4)^{4-}$ ,  $(B_4)^{5-}$  et  $(B_4)^{7-}$  (voir figure 21). En revanche, un trou de densité d'états est noté pour  $(B_4)^{6-}$  comme pour le réseau bore de  $YCrB_4$  ; ceci est confirmé par la structure de bandes. La situation diffère de celle de  $YCrB_4$  seulement pour la charge  $(B_4)^{5-}$  où l'on notait une bande interdite.

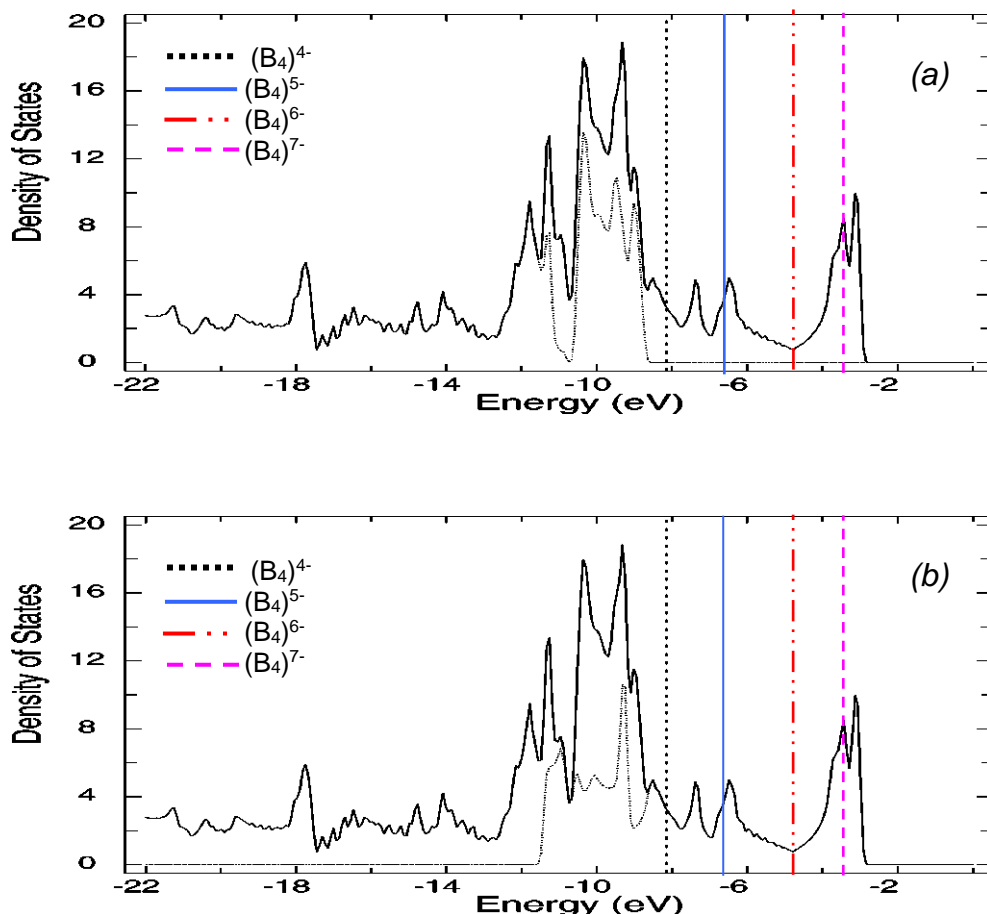


**Schéma 2.** Un exemple de formule de Lewis pour le sous-réseau  $(B_4)^{4-}$ .



**Figure 21.** (a) Courbe DOS totale et (b) structure de bandes du réseau bidimensionnel  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

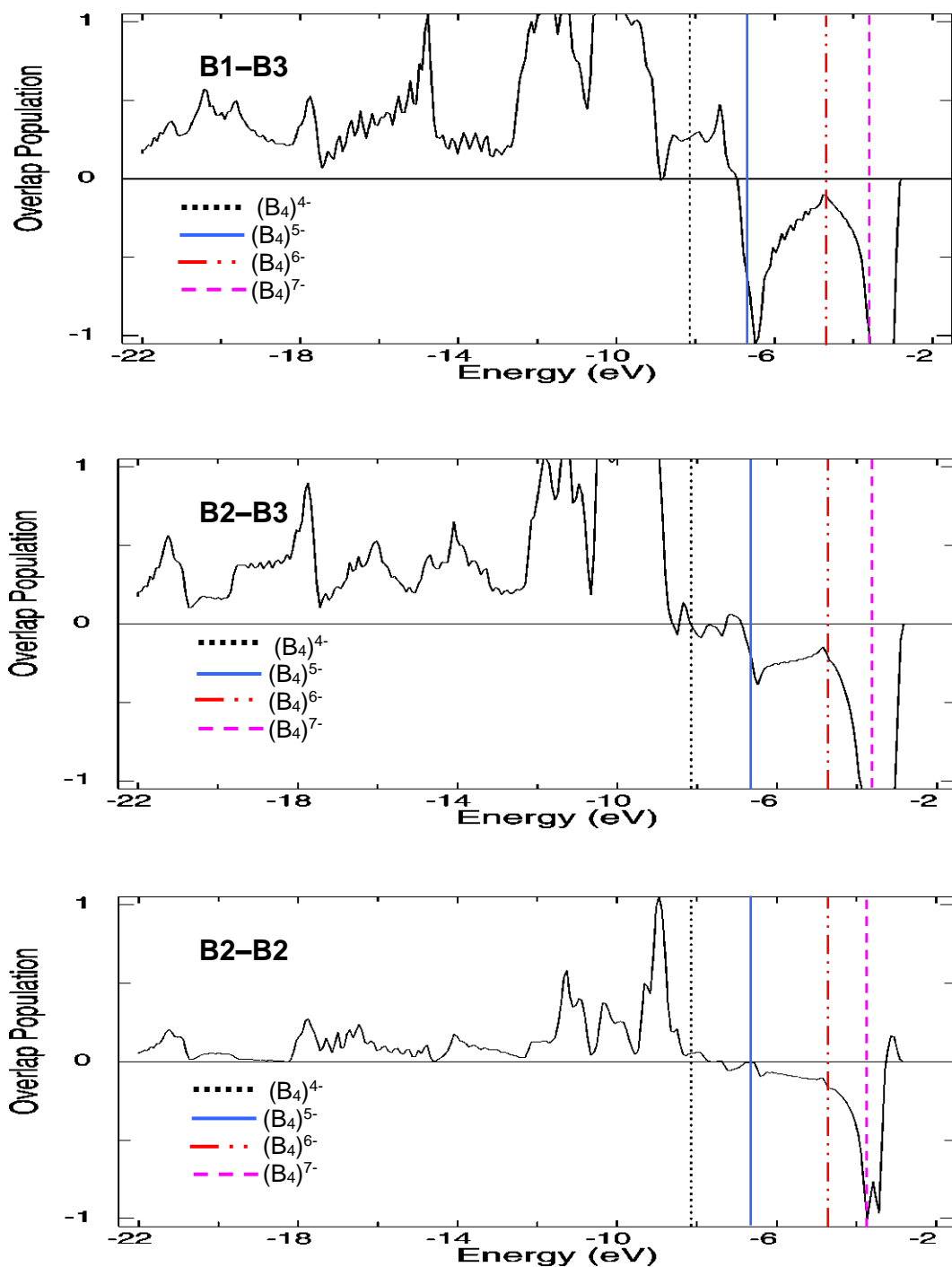
Les projections sur les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  des atomes de bore sont données sur la figure 22. La bande de conduction (au-dessus de  $\varepsilon_F$ ) dérive principalement des états  $p_z$  du bore, alors que la bande de valence résulte majoritairement des niveaux  $s$ ,  $p_x$  et  $p_y$ . On note une contribution importante des états  $p_z$  à partir de  $-11,8$  eV au-dessous de  $\varepsilon_F$ .



**Figure 22.** DOS totale (trait plein) et projections (trait pointillé) sur les états (a)  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et (b)  $p_z$  des atomes de bore pour le sous-réseau  $(B_4)^{n-}$  ( $n = 4 - 7$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

Les courbes COOP qui correspondent à la population de recouvrement B–B en fonction de l'énergie sont illustrées sur la figure 23. Une analyse montre que les valeurs moyennées des populations de recouvrement des liaisons B1–B3 et B2–B3 sont du même ordre de grandeur pour les deux charges 4- et 5- (voir tableau 8). La valeur la plus importante correspond aux liaisons B2–B2 (1,027 et 1,025) respectivement pour  $(B_4)^{4-}$  et  $(B_4)^{5-}$ , résultat prévu du fait des distances B2–B2 plus courtes.

L'addition d'électrons ( $(B_4)^{6-}$  et  $(B_4)^{7-}$ ) au réseau anionique provoque comme pour le sous-réseau bore de  $YCrB_4$  l'occupation de niveaux antiliants bore-bore qui affaiblissent plus particulièrement la liaison B1–B1 et dans une moindre mesure la liaison B3–B3.



**Figure 23.** Courbes COOP correspondant aux liaisons B–B dans le réseau bidimensionnel de  $ThMoB_4 (B_4)^{n-}$  ( $n = 4, 5, 6, 7$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

**Tableau 8.** *Caractéristiques calculées avec différents comptes électroniques de valence pour le réseau bidimensionnel (B<sub>4</sub>)<sup>n-</sup> (n = 4, 5, 6, 7) de ThMoB<sub>4</sub>.*

	<i>n</i> = 4	<i>n</i> = 5	<i>n</i> = 6	<i>n</i> = 7	
<b>Compte électronique</b>	16	17	18	19	
<b>Energie totale (eV)</b>	-826,996	-856,558	-880,658	-896,091	
<b>Niveau de Fermi (eV)</b>	-8,14	-6,68	-4,80	-3,46	
<b>Populations de recouvrement</b>					<b>Distance (Å)</b>
B1–B1	1,019	0,922	0,929	0,851	1,810
B1–B3	0,954	0,979	0,872	0,804	1,849
B2–B2	1,027	1,025	0,947	0,657	1,796
B2–B3	0,953	0,948	0,891	0,714	1,851
B3–B3	0,976	0,890	0,896	0,766	1,850
<b>Populations de recouvrement <sup>a</sup></b>					
B–B	0,985	0,952	0,893	0,759	
<b>Charges atomiques nettes</b>					
B1	-0,49	-1,21	-1,48	-1,62	
B2	-1,09	-1,23	-1,50	-1,89	
B3	-0,96	-1,27	-1,49	-1,72	
B4	-0,98	-1,27	-1,51	-1,74	

<sup>a</sup> moyennées.

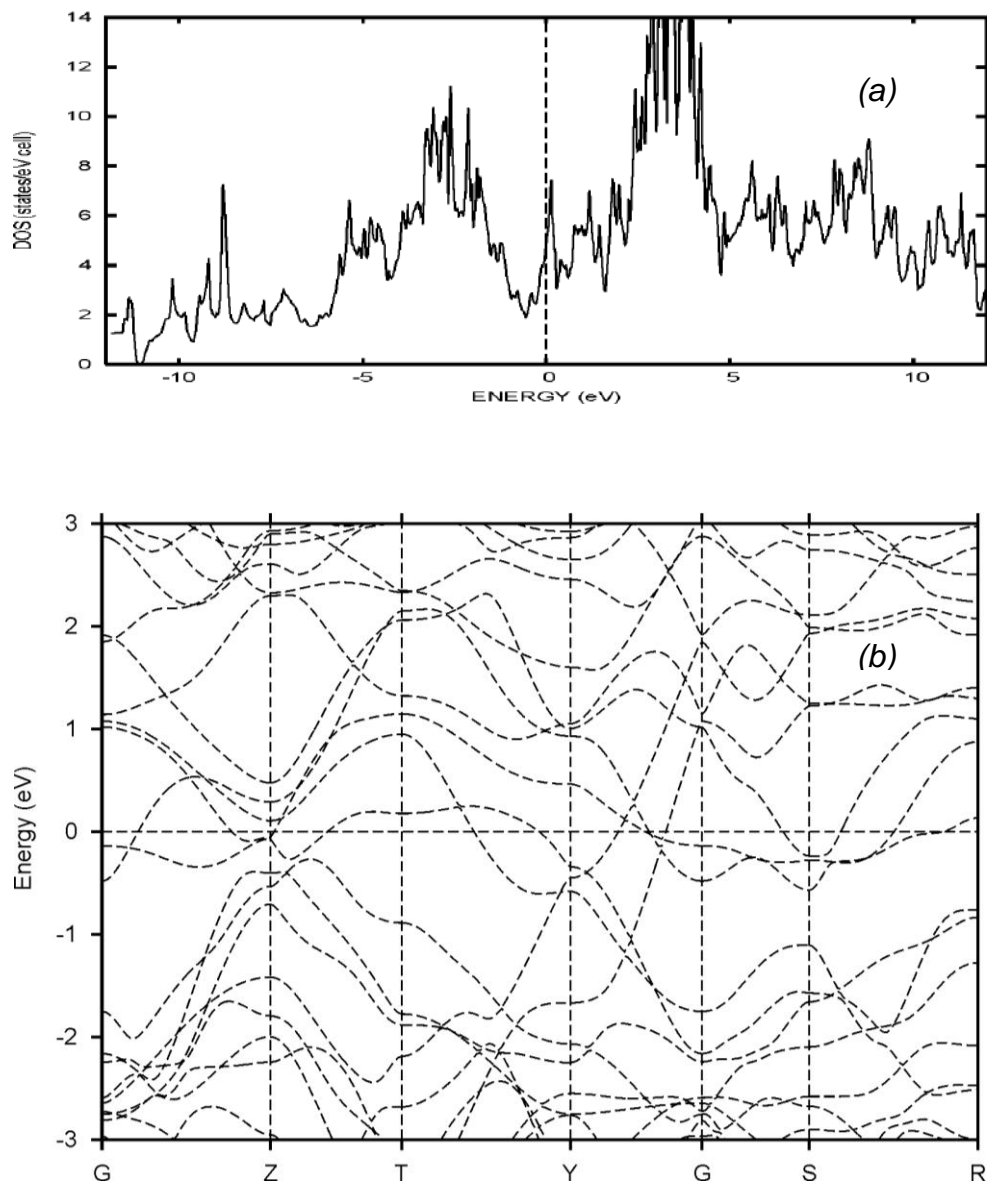
## ***II.2. Etude DFT***

### ***II.2.1. Etude de la structure électronique de $ThMoB_4$ expérimental***

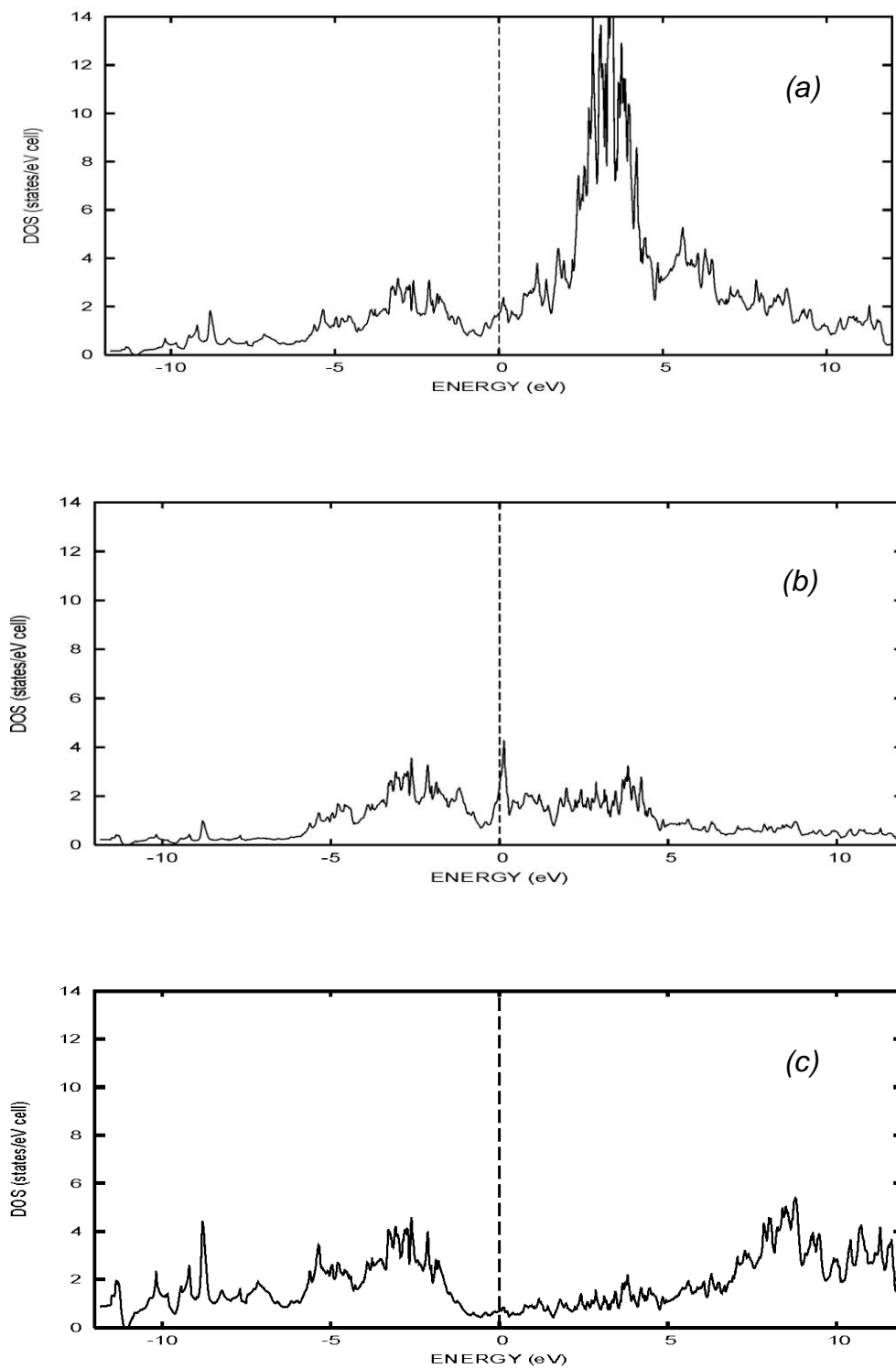
Une analyse complète de la structure électronique doit prendre en compte les orbitales 5f des atomes de thorium, même si ces orbitales jouent probablement un rôle mineur dans la liaison métal non-métal. La méthode de Hückel étendue ne le permettant pas, des calculs DFT avec le programme TB-LMTO-ASA ont été réalisés. Nous avons également eu recours à une analyse de la fonction ELF pour la détermination de l'ordre des liaisons, (voir en annexe 2 et les détails de calculs fournis à la fin de ce chapitre). Une optimisation de la structure expérimentale a également été réalisée avec le programme Castep. Cette géométrie optimisée a ensuite été utilisée pour effectuer des calculs avec le programme WIEN2k.

Le niveau de Fermi sur la courbe DOS totale de  $ThMoB_4$  représentée sur la figure 24, se situe dans un pic de forte densité d'états pour lequel on note une contribution très significative des états molybdène (voir figure 25). Le caractère métallique attendu est confirmé par la structure de bandes (figure 24). Un caractère de conducteur isotrope est attendu puisque le niveau de Fermi coupe des bandes dans toutes les directions de la zone de Brillouin. Un caractère moins isotrope était noté pour  $YCrB_4$  (figure 10).



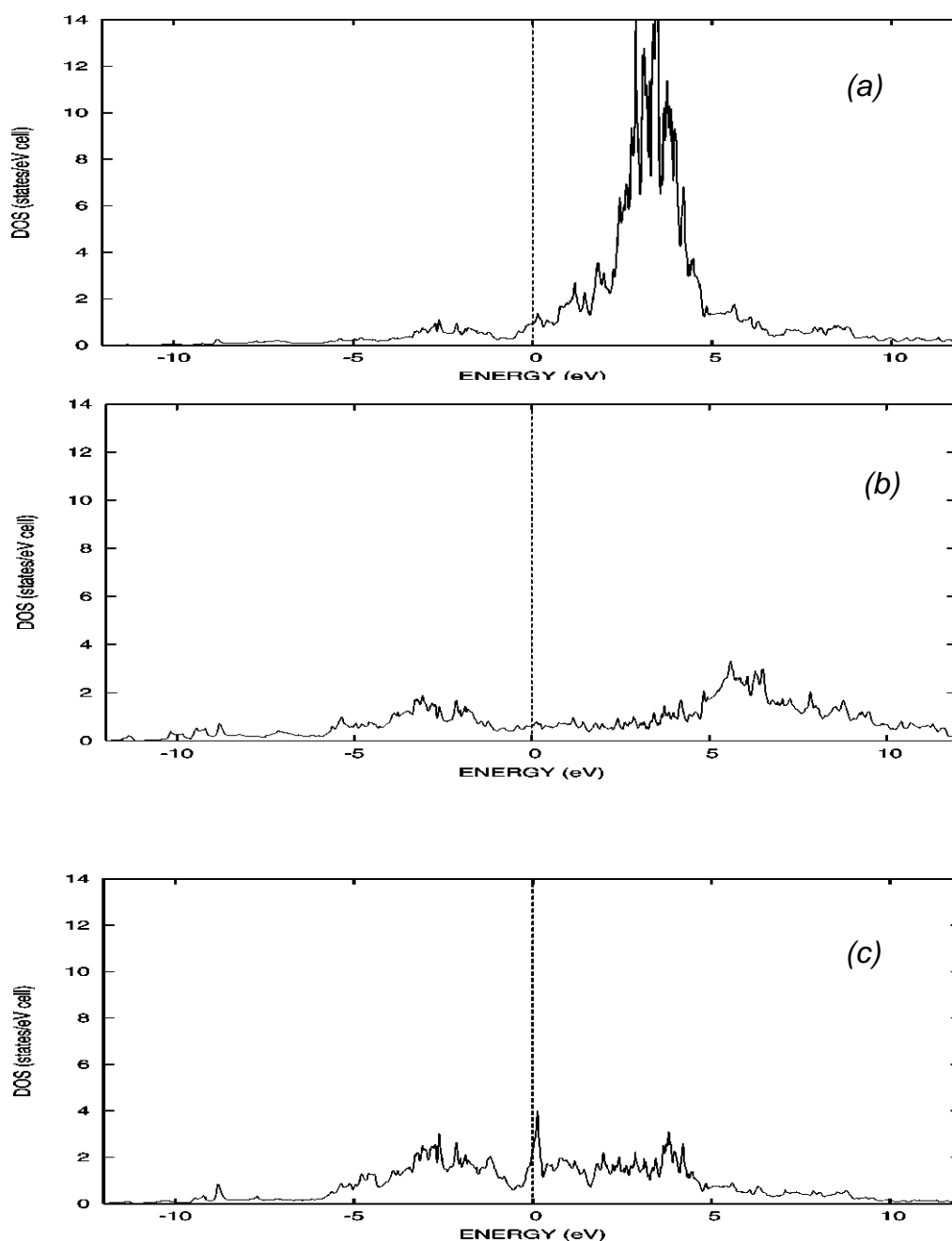


**Figure 24.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $ThMoB_4$ .



**Figure 25.** Projections sur les atomes de (a) Th, (b) Mo et (c) B dans  $ThMoB_4$ .

Les états qui constituent la large bande au-dessus du niveau de Fermi, dérivent presque exclusivement des niveaux 5f de Th qui interagissent peu avec les autres états dans le composé (figure 26). Bien que l'énergie des états 5f soit sensible à l'environnement chimique des métaux, ils ne sont pas impliqués de façon significative dans les liaisons. Les orbitales 4d du molybdène constituent une large part de la densité d'états qui s'étend entre -5 eV et jusqu'à environ +5 eV au-dessus de  $\epsilon_F$ . On note une contribution importante des atomes de bore dans la bande de valence et de conduction avec un minimum de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi (voir figure 25).

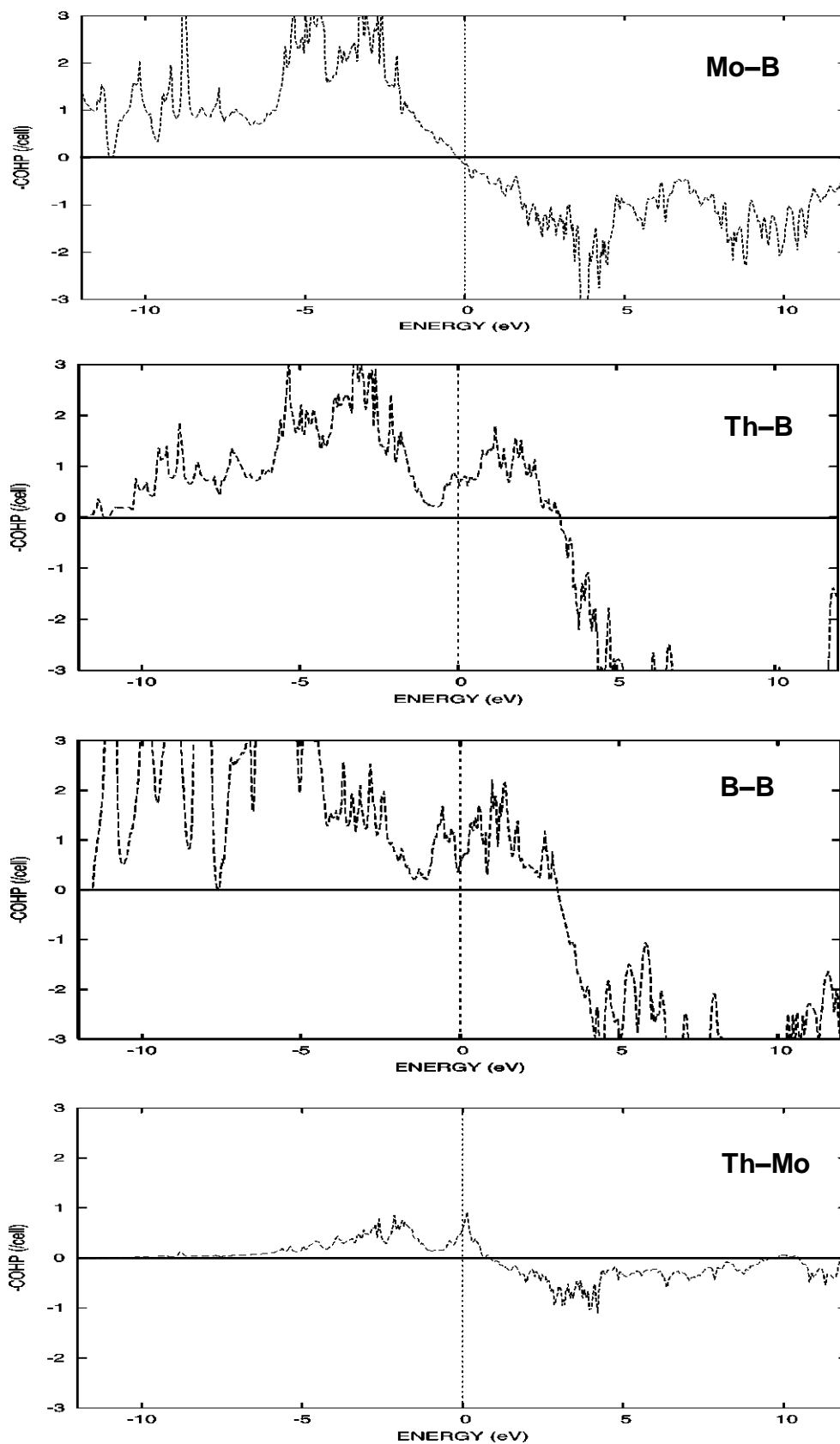


**Figure 26.** Projections sur les orbitales (a) 5f, (b) 6d de Th et (c) 4d de Mo dans  $ThMoB_4$ .

Nous avons tracé les courbes COHP des liaisons B–B pour le composé  $\text{ThMoB}_4$  ainsi que celles de M–M et M–B. Elles sont représentées sur la figure 27. Nous notons une interaction importante entre les deux sous-réseaux. Les interactions Mo–B sont à leur maximum puisque tous, les états liants sont totalement occupés et que, le niveau de Fermi se situe au niveau du changement de signe de la COHP. Par contre les interactions Th–B sont plus faibles. La courbe COHP correspondante indique que les états liants ne sont pas totalement occupés. Les moyennes des valeurs  $-\text{ICOHP}$  correspondantes calculées sont de 0,188 et 0,083 Ry/maille pour Mo–B et Th–B, respectivement (voir tableau 9). L'inspection de la courbe COHP pour les liaisons B–B montre une contribution relativement dispersée au-dessous du  $\epsilon_F$ , indiquant une forte interaction entre les atomes légers. Ceci est confirmé par la valeur de  $-\text{ICOHP}$  moyennées de 0,339 Ry/maille. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle calculée dans le chapitre précédant pour le composé  $\text{YCrB}_4$  (voir tableau 4). Les interactions Th–Mo sont très faibles. On note quelques états liants au-dessous du niveau de Fermi. La valeur  $-\text{ICOHP}$  correspondante est de 0,087 Ry/maille.

Comme pour  $\text{YCrB}_4$ , nous avons calculé la fonction ELF à partir des résultats DFT. Les isosurfaces pour une valeur de la fonction égale à 0,8 sont donnés sur la figure 28. Ces isosurfaces sont très semblables à celles calculées pour le borure précédent. Les électrons sont fortement localisés entre les liaisons B–B et délocalisés par ailleurs. Toutes les isosurfaces présentent une forme assez proche, ce qui ne permet pas de distinguer *a priori* les liaisons B–B les unes des autres.

A l'aide du calcul des bassins de la fonction ELF, on peut évaluer le nombre d'électrons présents entre les atomes de bore. Celui-ci est donné sur la figure 29. Cette distribution est incomplète puisqu'il manque les valeurs associées à certaines liaisons B–B. Des calculs DFT en considérant une supermaille doivent être mis en œuvre prochainement pour permettre cette évaluation complète. Celle-ci devrait également nous permettre de calculer des charges pour chacun des atomes de bore.



**Figure 27.** Courbes COHP (moyennées) pour les liaisons Mo-B, Th-B, B-B et Th-Mo dans  $ThMoB_4$ .

**Tableau 9.** Principales distances interatomiques de  $ThMoB_4$  et valeurs  $-ICOHP$  associées normalisées.

<i>Liaison</i>	<i>distance (Å)</i>	<i>-ICOHP (Ry/maille)</i>
B1–B1	1,810	0,357
B1–B3	1,849	0,311
B2–B2	1,796	0,358
B2–B3	1,851	0,328
B3–B3	1,850	0,341
B–B	1,796-1,851	0,339 <sup>a</sup>
Th–B	2,762-2,939	0,083 <sup>a</sup>
Mo–B	1,994-2,446	0,188 <sup>a</sup>
Th–Mo	2,464-3,644	0,087 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> moyennée.

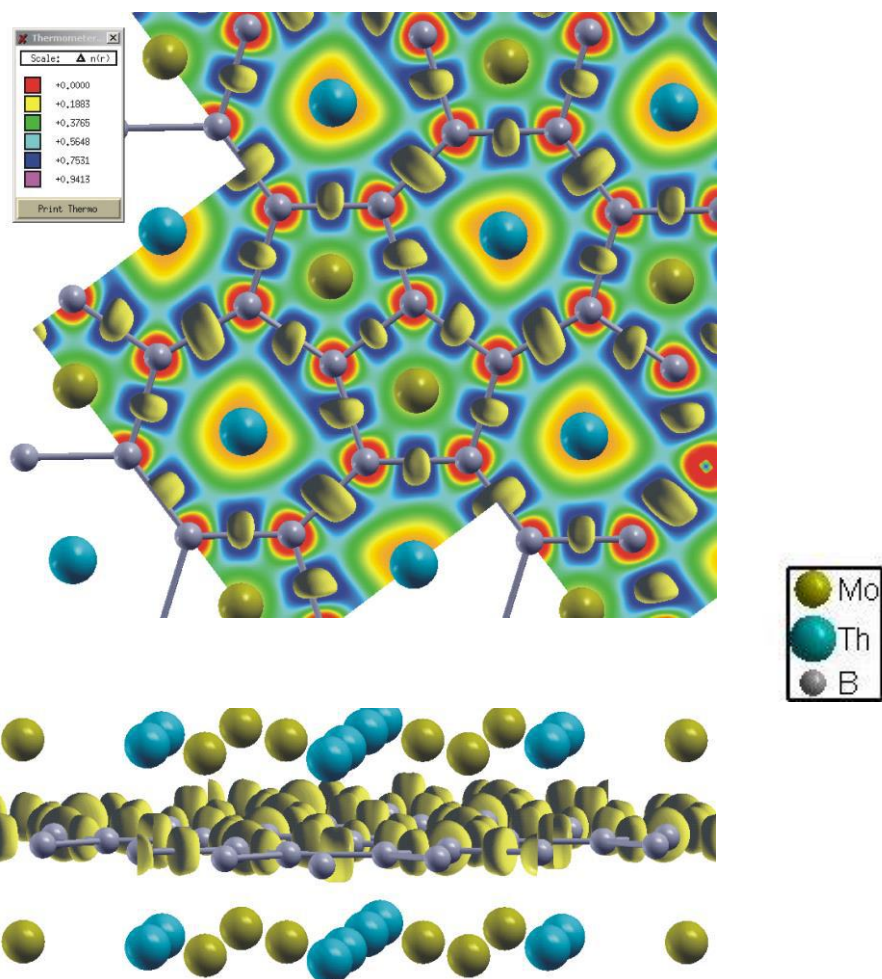


Figure 28. Fonction ELF de  $ThMoB_4$  pour la valeur de surface d'isodensité  $\eta = 0,8$ .

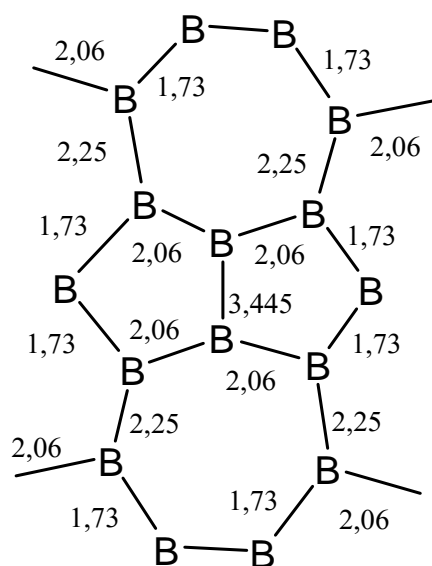


Figure 29. Nombre d'électrons présents entre les atomes de bore liés selon l'analyse de la fonction ELF.

### ***II.2.2. Etude de la structure électronique de ThMoB<sub>4</sub> optimisé***

L'optimisation structurale de ce composé a été réalisée à l'aide du programme Castep<sup>[13]</sup>. Ce dernier utilise une base combinant pseudo-potentiels ultramous et ondes planes. La fonctionnelle PBE a été utilisée<sup>[14]</sup>. L'ensemble des paramètres structuraux calculés est reporté dans le tableau 10, les paramètres structuraux sont rappelés pour comparaison. Les valeurs montrent un raccourcissement des paramètres de maille avec une compression du volume. Les distances Th–B estimées sont en accord avec celles dans la structure expérimentale sauf la liaison Th–B3 varie de (2,772-2,939 Å) bien que (2,807-2,842 Å) dans la structure optimisée. Dans la structure expérimentale la liaison Mo–B est plus courte de 1,994 Å à celle 2,377 Å dans la structure expérimentale. Pour les distances M–M on note dans la structure expérimentale pour Th–Th et Mo–Mo sont plus longues (3,873-3,112 Å) respectivement à comparer à (3,741-2,554 Å) dans la structure optimisée. Par contre les distances B–B sont homogènes dans les deux structures voir tableau 11.

**Tableau 10.** Paramètres de maille des structures optimisée et expérimentale de ThMoB<sub>4</sub>.

<b>ThMoB<sub>4</sub></b>		
	<i>Structure optimisée</i>	<i>Structure Exp.</i>
<b>a (Å)</b>	7,382	7,481
<b>b (Å)</b>	9,470	9,658
<b>c (Å)</b>	3,741	3,771
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	261,592	272,46



**Tableau 11.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentale dans le composé ternaire ThMoB<sub>4</sub>.

ThMoB <sub>4</sub>								
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>			<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>	
<b>Th–</b>	<b>B1</b>	2,818-2,818	2,833	<b>B1–</b>	<b>B1</b>	1,893	1,810	
	<b>B2</b>	2,737	2,762		<b>B3</b>	1,843	1,849	
	<b>B3</b>	2,807-2,842	2,772-2,939		<b>B2–</b>	<b>B2</b>	1,705	1,796
	<b>Mo</b>	3,124	2,464-3,644		<b>B3</b>	1,752	1,851	
	<b>Th</b>	3,741	3,873		<b>B3–</b>	<b>B3</b>	1,833	1,850
<b>Mo–</b>	<b>B1</b>	2,377	1,994					
	<b>B3</b>	2,409	2,446					
	<b>B2</b>	2,420	2,448					
	<b>Mo</b>	2,554	3,112					

Le niveau de Fermi se situe dans un pic de densité d'états indiquant un caractère métallique de ce composé. Ce caractère métallique est confirmé par la structure de bandes où le niveau de Fermi coupe des bandes dans toutes les directions de la zone de Brillouin (voir figure 30). La zone de Brillouin correspondante est représentée sur la figure 31.

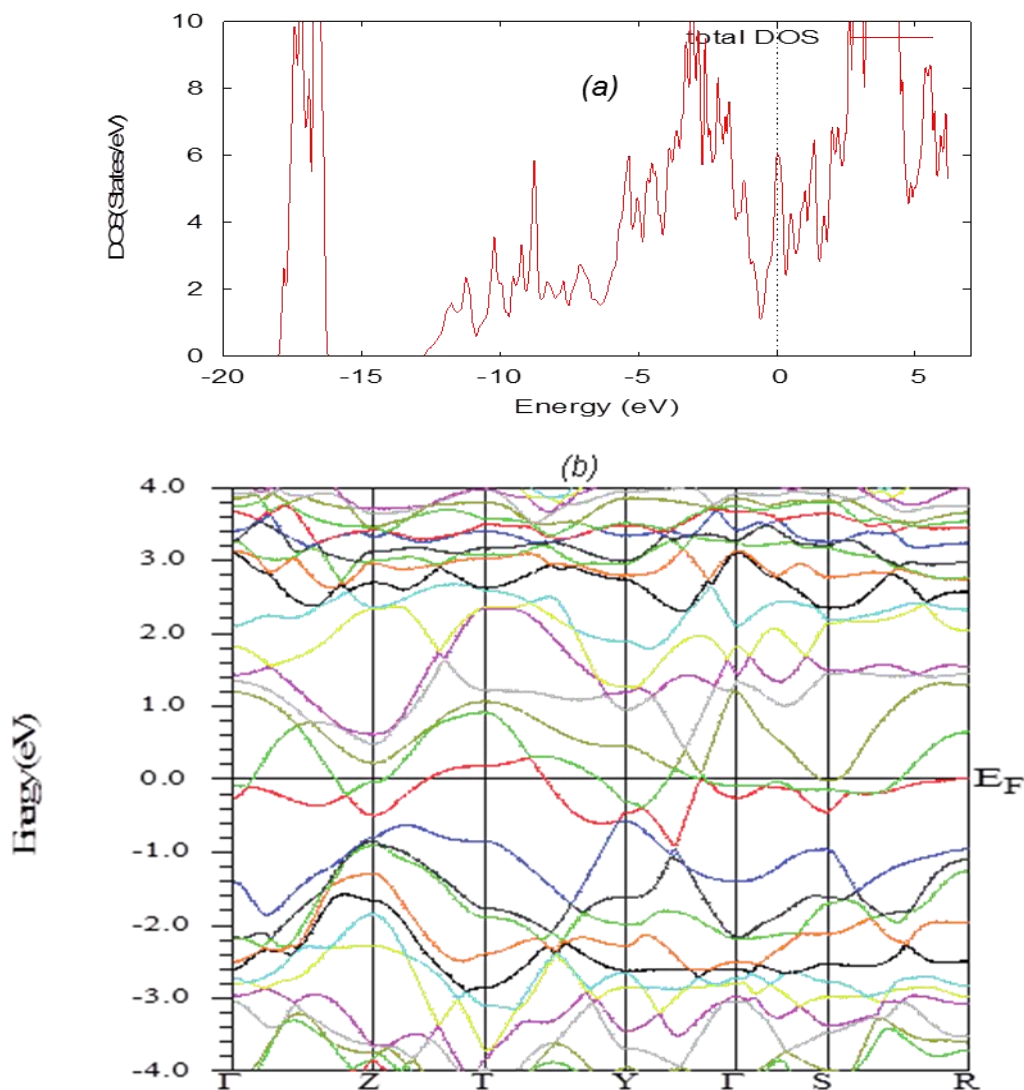


Figure 30. (a) DOS totale et (b) structure de bandes calculées avec le logiciel WIEN2k de  $ThMoB_4$  optimisé.

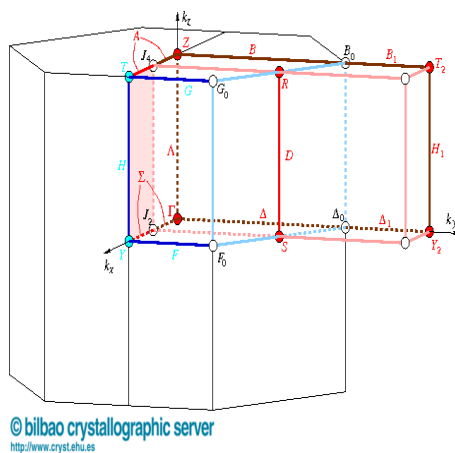
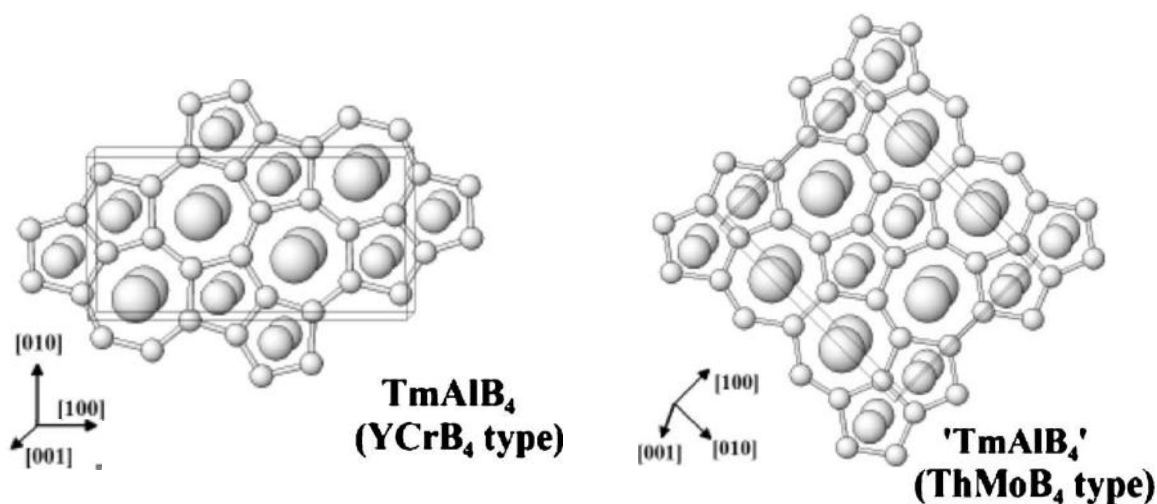


Figure 31. Zone de Brillouin correspondant au groupe d'espace  $Cmmm$ .

### III. Etude cristallographique du composé $TmAlB_4$

Les aluminoborures riches en métal du système  $TRAlB_4$  ont été étudiés avec succès pour les plus petits éléments des lanthanides comme le thulium, l'ytterbium et le lutétium [15, 16]. Trois types de structure cristalline existent dans les composés  $TRMB_4$  selon le métal de transition : le type  $YCrB_4$  ( $Pbam$ ) type- $\alpha$  qui est le plus courant, le type  $ThMoB_4$  ( $Cmmm$ ) type- $\beta$  et le type  $ErNiB_4$  ( $I_4/mmm$ ) [17]. Le système  $TRAlB_4$  de type  $YCrB_4$  est le troisième système aluminoborure de terres-rares connu après  $YB_2AlB_6$  [18, 16] et  $TRAlB_{14}$  [19, 16].

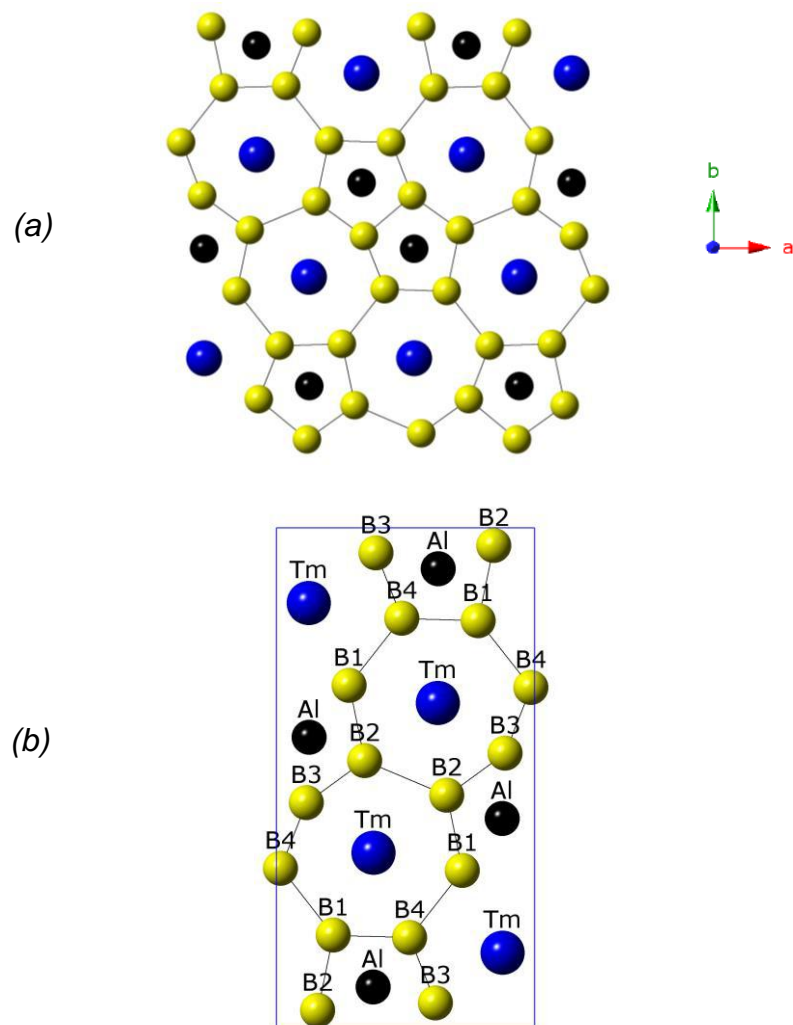
Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure cristallographique du composé  $TmAlB_4$  qui existe dans deux types principaux : type  $YCrB_4$  (groupe d'espace  $Pbam$ ),  $\alpha$ -type [20, 21], et le type  $ThMoB_4$  (groupe d'espace  $Cmmm$ );  $\beta$ -type [3, 21]. Les deux structures sont représentées sur la figure 32 [17].



**Figure 32.** Structure cristalline de  $TmAlB_4$  de type  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$ .

### III.1. Structure de type $\alpha$

L'arrangement structural de  $TmAlB_4$  présente une symétrie orthorhombique  $Pbam$ , les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 5,972(10)$  Å,  $b = 11,460(2)$  Å et  $c = 3,461(4)$  Å. Une projection de la structure dans le plan  $ab$  et la maille élémentaire sont illustrées sur la figure 33. Cet arrangement peut être décrit comme l'alternance de couches métalliques de lutétium et d'aluminium et de plans bidimensionnels de bore constitués de pentagones et d'heptagones. Les atomes de lutétium sont situés entre les heptagones, tandis que les atomes d'aluminium sont positionnés entre les pentagones. Les atomes de bore sont tri-coordonnés. La maille élémentaire montrée sur la figure 33 avec la numérotation des atomes de bore, contient deux atomes métalliques en position  $4h$ , et tous les atomes de bore occupent la même position  $4g$ . Dans cet arrangement, les pentagones sont liés deux à deux par deux atomes B2. Les distances B–B varient entre 1,737 et 1,965 Å, sauf la liaison B1–B4 qui est de 1,561 Å. Les contacts Tm–B et Al–B varient respectivement dans les intervalles 2,441-3,008 Å et 2,299-2,398 Å. Les contacts Tm–Al sont de 2,684-3,158 Å. On note également que les séparations Al–Al et Tm–Tm sont respectivement d'environ 2,513-3,477 Å et 3,377-3,477 Å, voir tableau 12.



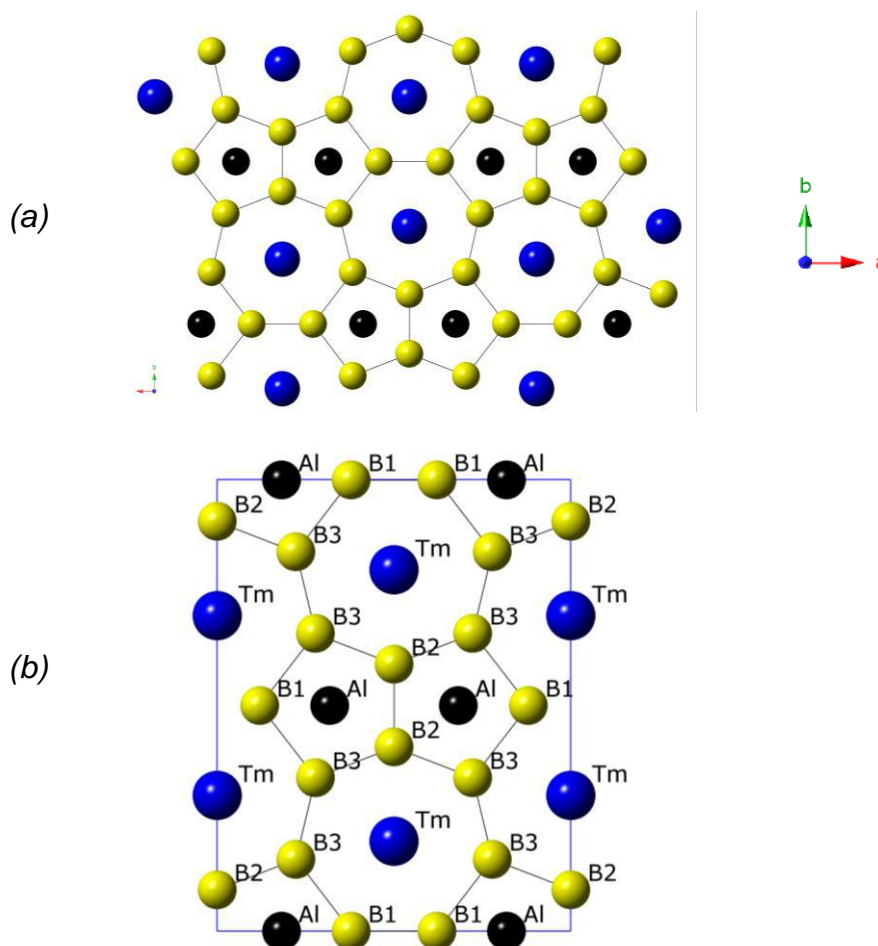
**Figure 33.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire de  $TmAlB_4$  de type  $YCrB_4$ .

**Tableau 12.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire TmAlB<sub>4</sub> de type YCrB<sub>4</sub>.

<b>TmAlB<sub>4</sub></b>								
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>			<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>	
<b>Al-</b>	<b>B1</b>	2,262	2,398	<b>B1-</b>	<b>B2</b>	1,861	1,935	
	<b>B2</b>	2,321	2,326		<b>B4</b>	1,754-1,886	1,561-1,965	
	<b>B3</b>	2,367-2,371	2,299-2,345		<b>B2-</b>	<b>B2</b>	1,735	1,735
	<b>B4</b>	2,328	2,333		<b>B3-</b>	<b>B3</b>	1,753	1,796
	<b>Al</b>	2,675-3,507	2,513-3,477		<b>B3-</b>	<b>B3</b>	1,729	1,780
	<b>Tm</b>	2,979-3,103	2,684-3,158		<b>B4</b>	1,760	1,737	
<b>Tm-</b>	<b>B1</b>	2,705-2,735	2,441-2,625					
	<b>B2</b>	2,717-2,727	2,855-3,008					
	<b>B3</b>	2,614	2,730					
	<b>B4</b>	2,683-2,740	2,455-2,656					
	<b>Tm</b>	3,507-3,758	3,377-3,477					

### III.2. Structure de type $\beta$

L'arrangement du borure ternaire  $TmAlB_4$  de type  $ThMoB_4$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Cmmm$ , avec  $a = 7,481 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,658 \text{ \AA}$  et  $c = 3,771 \text{ \AA}$ . Les atomes métalliques Tm et Al sont respectivement en position  $4i$  et  $4j$ . Une projection de la structure dans le plan  $ab$  et la maille élémentaire sont montrées sur la figure 34.



**Figure 34.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire du  $TmAlB_4$  type  $ThMoB_4$ .

Dans cet arrangement, les pentagones sont liés deux à deux par deux atomes B2–B2. L'analyse des distances interatomiques moyennées B–B comprises dans l'intervalle 1,796–1,850  $\text{\AA}$ , sont plus homogènes que dans le type  $YCrB_4$ . Les distances métal-métalloïde et métal-métal mesurées expérimentalement dans  $TmAlB_4$  sont les suivantes : Al–B = 2,445–2,453  $\text{\AA}$ , Al–Al = 2,555  $\text{\AA}$ , Tm–B = 2,762–2,939  $\text{\AA}$ , Tm–Al = 3,117–3,185  $\text{\AA}$  et Tm–Tm = 3,822–3,873  $\text{\AA}$  (tableau 13).

**Tableau 13.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire TmAlB<sub>4</sub> de type ThMoB<sub>4</sub>.

<b>TmAlB<sub>4</sub></b>								
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>					
<b>Al–</b>	<b>B1</b>	2,272	2,453	<b>B1–</b>	<b>B1</b>	1,770	1,810	
	<b>B2</b>	2,364	2,445		<b>B3</b>	1,885	1,849	
	<b>B3</b>	2,322	2,448		<b>B2–</b>	<b>B2</b>	1,720	1,796
	<b>Al</b>	2,668-3,505	2,555-3,771		<b>B3</b>	1,750	1,850	
	<b>Tm</b>	2,985-3,114	3,117-3,185		<b>B3–</b>	<b>B3</b>	1,737	1,850
<b>Tm–</b>	<b>B1</b>	2,708	2,772-2,939					
	<b>B2</b>	2,624	2,833					
	<b>B3</b>	2,624-2,734	2,762					
	<b>Tm</b>	3,505-3,761	3,822-3,873					

### ***III.3. Etude DFT***

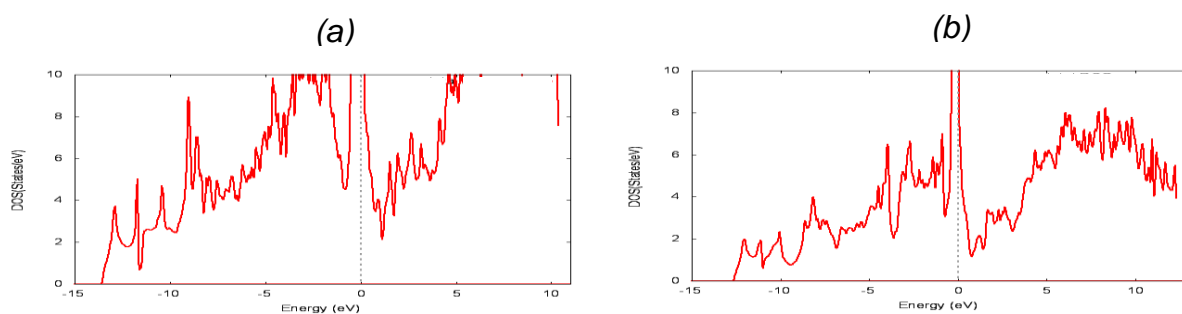
#### ***III.3.1. Etude de la structure électronique de TmAlB<sub>4</sub> expérimental***

Des calculs DFT ont été effectués à l'aide de la fonctionnelle PBE sur la structure expérimentale de TmAlB<sub>4</sub> de type- $\alpha$ . La DOS totale est représentée sur la figure 35. La densité électronique calculée qui prend en compte les orbitales 5f des atomes de thulium révèle un pic de densités d'états au niveau de Fermi indiquant le comportement métallique, en accord avec les mesures expérimentales de conductivité électrique [17]. On note une contribution importante des atomes de bore et d'aluminium dans les bandes de valence et de conduction avec un minimum de densité d'états au voisinage du niveau de Fermi (voir figure 37).

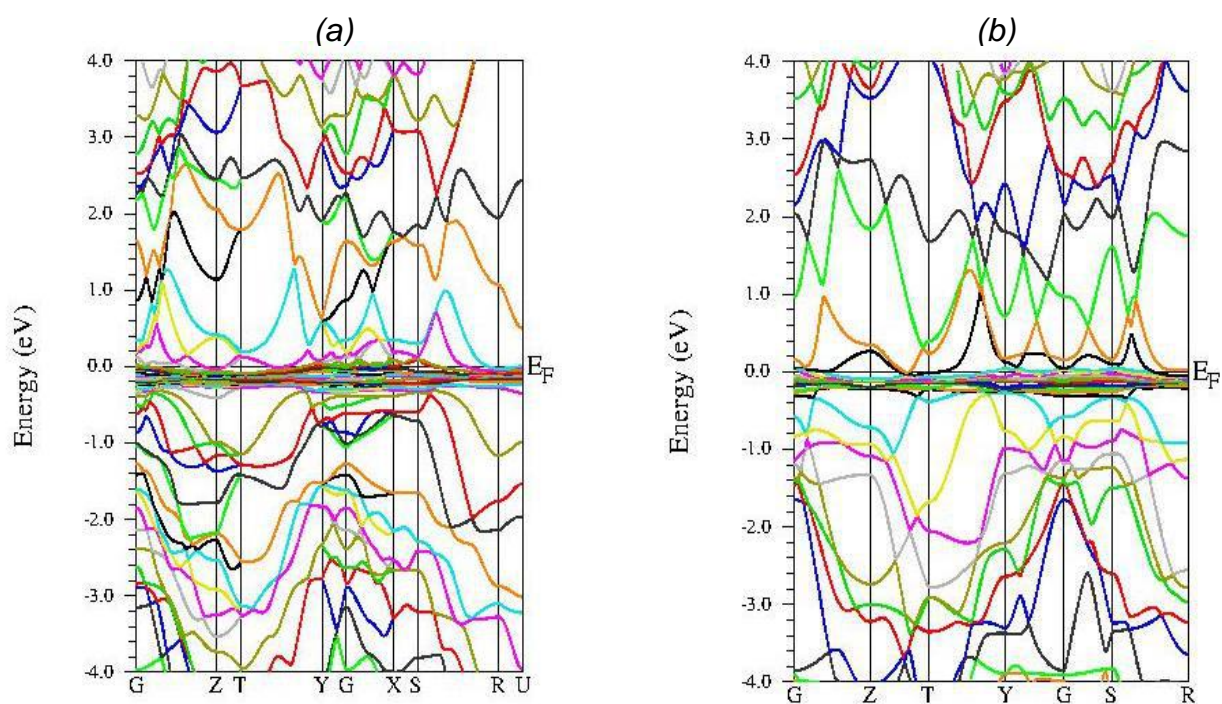
La DOS de TmAlB<sub>4</sub> de type- $\beta$  montre un caractère métallique pour ce composé où le niveau de Fermi se situe dans un pic très intense qui dérive principalement des états 4f du thulium. Une contribution significative des atomes du bore au-dessous et au-dessus du niveau de Fermi. Globalement, la DOS totale et les PDOS des deux types ne sont pas qualitativement différentes (voir figure 37). Les différences entre les deux types sont plus perceptibles sur les



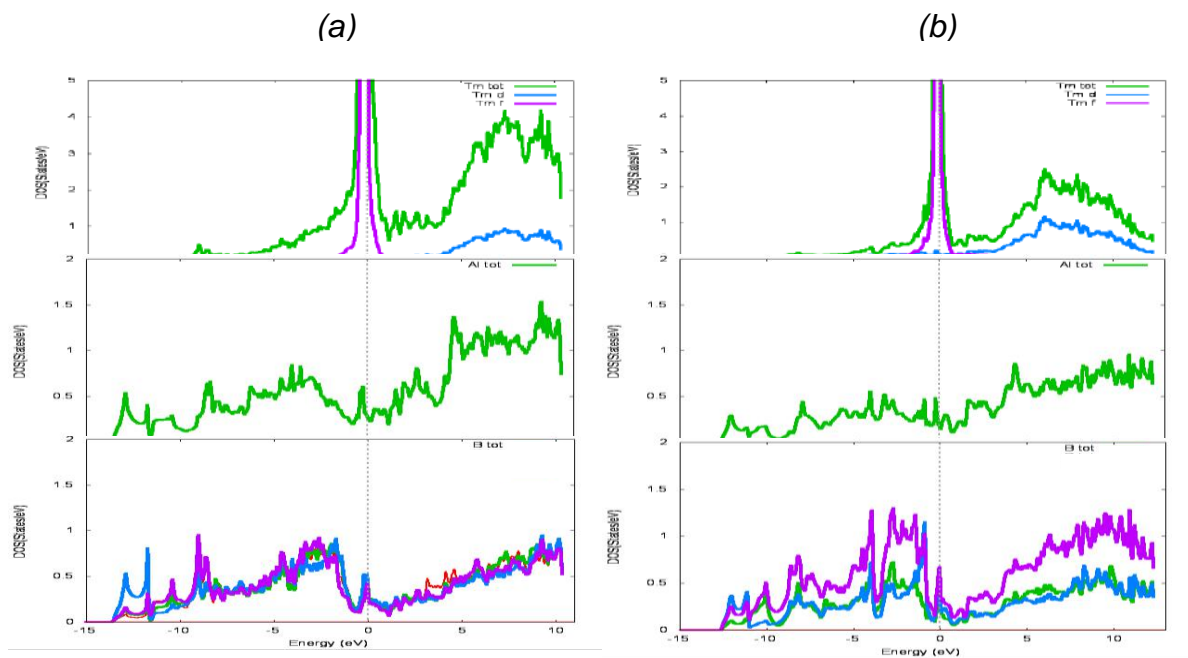
structures de bandes représentées sur la figure 36. Bien que globalement similaires, de faibles différences apparaissent dans la dispersion des bandes.



**Figure 35.** Densités d'états totales de  $TmAlB_4$  calculées avec le logiciel WIEN2k pour (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .



**Figure 36.** Structures de bandes du composé  $TmAlB_4$  calculées à l'aide du logiciel WIEN2k avec la fonctionnelle PBE (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .



**Figure 37.** Projection de DOS sur les atomes de Tm, Al et B de  $TmAlB_4$

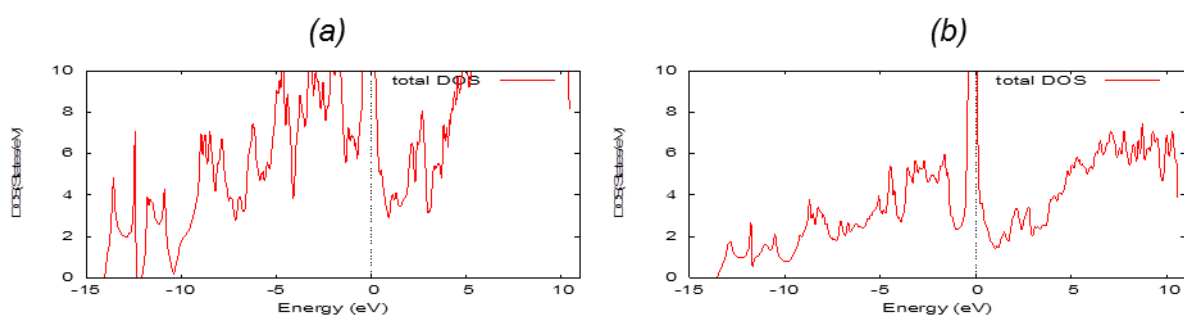
(a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .

### **III.3.2. Etude de la structure électronique de TmAlB<sub>4</sub> optimisé**

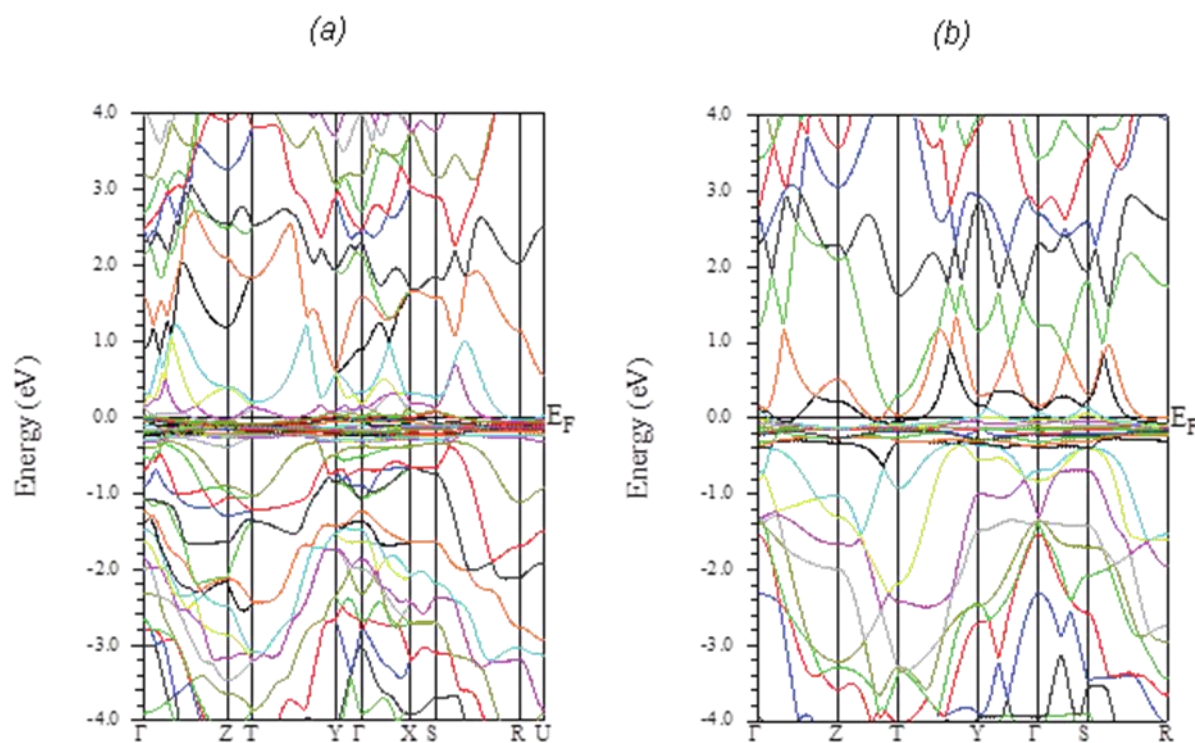
L'optimisation structurale du composé TmAlB<sub>4</sub> de type- $\alpha$  et type- $\beta$  a été réalisée à l'aide du programme Castep [13]. La fonctionnelle PBE a été utilisée [14]. Les résultats d'optimisation de ce composé dans les deux types sont reportés sur les tableaux 13 et 14. L'ensemble des paramètres structuraux expérimentaux est rappelé pour comparaison. Nous relevons un léger allongement des paramètres de maille pour le type- $\alpha$  entraînant une augmentation du volume de maille. Par contre, nous notons un raccourcissement des paramètres de la maille dans le type- $\beta$  avec une compression importante du volume de maille. Pour la structure de type- $\alpha$ , les distances B1–B2, B1–B2 et B2–B3 diminuent significativement de 0,13 Å. La distance B2–B2 est en bon accord avec celle mesurée dans la structure expérimentale. Nous relevons des allongements des distances Tm–B dans le type- $\alpha$  et raccourcissement de ces derniers dans le type- $\beta$ . Les contacts Al–B sont en accord avec ceux de la structure expérimentale. Par contre pour le type- $\beta$ , la géométrie optimisée présente des liaisons Al–B plus courtes que celles dans la géométrie expérimentale. Les contacts B1–B1 et B2–B2 diminuent de l'ordre 0,08 Å et de 0,05 Å pour B3–B3.

**Tableau 14.** Structures optimisées de TmAlB<sub>4</sub> comparées aux structures expérimentales.

<b>TmAlB<sub>4</sub></b>					
		<i>Type YCrB<sub>4</sub></i>		<i>Type ThMoB<sub>4</sub></i>	
		<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>	<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>
<b>a (Å)</b>		5,947	5,972	7,332	7,481
<b>b (Å)</b>		11,520	11,460	9,358	9,658
<b>c (Å)</b>		3,507	3,461	3,505	3,771
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>		240,369	236,867	240,502	272,460



**Figure 38.** Courbes des densités d'états totales de  $TmAlB_4$  optimisé calculées avec le logiciel WIEN2k pour (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .

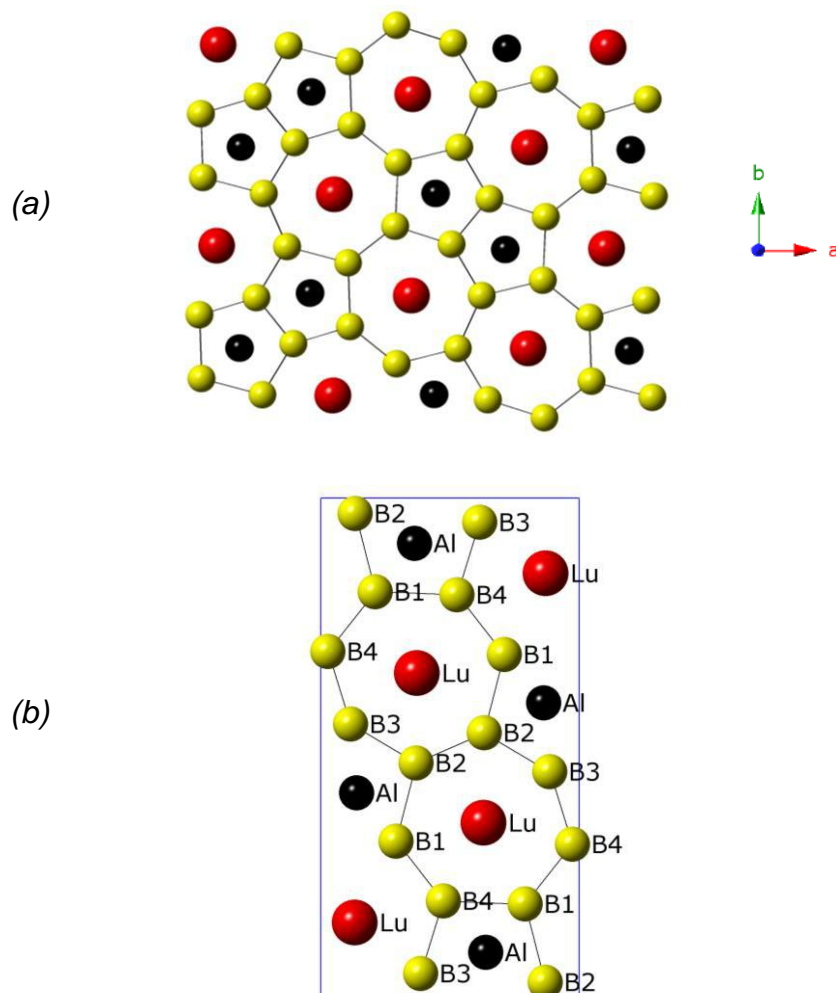


**Figure 39.** Structures de bandes du composé  $TmAlB_4$  optimisé calculées à l'aide du logiciel WIEN2k avec la fonctionnelle PBE (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .

## IV. Etude cristallographique du composé $\text{LuAlB}_4$

### IV.1. Structure de type $\alpha$

$\text{LuAlB}_4$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$ ,  $Z = 4$  avec  $a = 5,972 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,460 \text{ \AA}$  et  $c = 3,461 \text{ \AA}$  [22]. La maille élémentaire montrée sur la figure 40 avec la numérotation des atomes, contient deux atomes métalliques en position  $4g$  et tous les atomes de bore occupent la même position  $4h$ . Les distances B–B varient entre 1,703 et 1,871  $\text{\AA}$ . Les contacts Lu–B et Al–B varient dans l'intervalle 2,262-2,711  $\text{\AA}$ . On note également que les séparations Al–Al et Lu–Lu sont respectivement d'environ 2,628-3,510  $\text{\AA}$  et 3,510-3,731  $\text{\AA}$  (voir tableau 15).



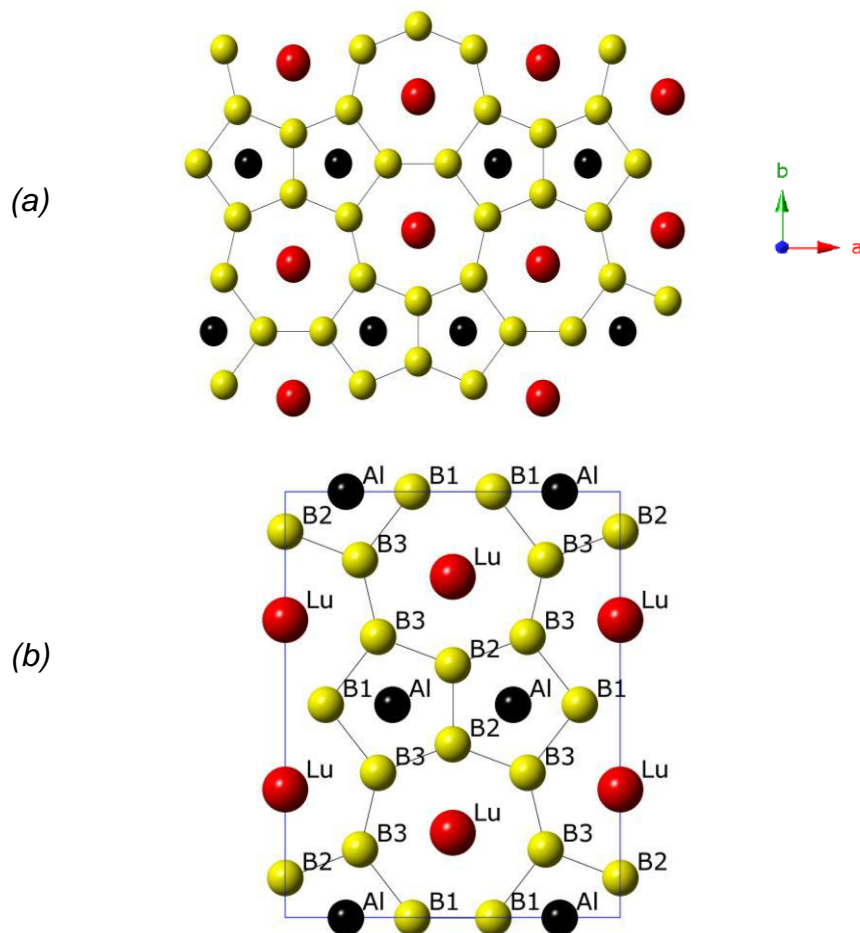
**Figure 40.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire du  $\text{LuAlB}_4$  type  $\text{YCrB}_4$ .

**Tableau 15.** Principales distances interatomiques (Å) mesurées et optimisées dans le composé ternaire  $LuAlB_4$  type  $YCrB_4$ .

LuAlB <sub>4</sub>								
		Opt.	Exp.			Exp.		
Al–	B1	2,265	2,262	B1–	B2	1,847		
	B2	2,322	2,322		B4	1,738-1,865	1,747-1,871	
	B3	2,352-2,363	2,351-2,363		B2–	B2	1,714	1,703
	B4	2,324	2,327		B3	1,735	1,748	
	Al	2,621-3,519	2,628-3,510		B3–	B3	1,726	1,733
Lu–	Lu	2,966-2,972	2,972-2,983	B4	B4	1,741	1,742	
	B1	2,696	2,696					
	B2	2,705	2,711					
	B3	2,598	2,597					
	B4	2,675	2,671					
	Lu	3,519-3,728	3,510-3,731					

#### IV.2. Structure de type $\beta$

L'arrangement structural de  $LuAlB_4$  type- $\beta$  présentant une symétrie  $Cmmm$ ,  $Z = 4$  [3, 22], les paramètres de la maille sont les suivants :  $a = 7,481$  Å,  $b = 9,658$  Å et  $c = 3,771$  Å [23]. Une projection de la structure dans le plan  $ab$  et de la maille élémentaire sont représentées sur la figure 41. Les feuillet de bore dans le type- $\alpha$  et le type- $\beta$  diffèrent dans la disposition des bi-cycles « pentalène » les uns par rapport aux autres. Les distances B–B sont homogènes dans le type- $\beta$  (1,796-1,850 Å). Les contacts métal-métalloïde et métal-métal mesurés dans  $LuAlB_4$  sont les suivants : Al–B = 2,445-2,453 Å, Al–Al = 2,555-3,771 Å, Lu–B = 2,762-2,939 Å, Lu–Al = 3,117-3,185 Å et Lu–Lu = 3,771-3,822 Å (voir tableau 16).



**Figure 41.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire du  $\text{LuAlB}_4$  type  $\text{ThMoB}_4$ .

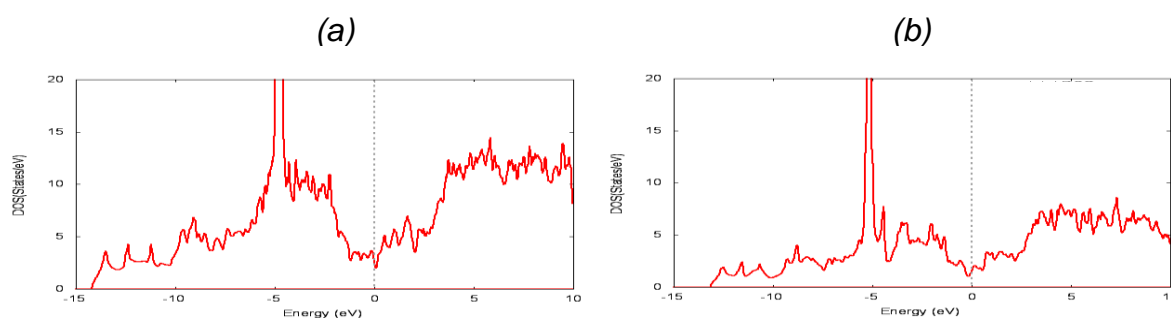
**Tableau 16.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $\text{LuAlB}_4$  de type  $\text{ThMoB}_4$ .

LuAlB <sub>4</sub>								
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>					
				<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>			
Al–	B1	2,273	2,445	B1–	B1	1,763	1,810	
	B2	2,356	2,448		B3	1,863	1,849	
	B3	2,316	2,453		B2–	B2	1,719	1,796
	Al	2,626-3,514	2,555-3,771			B3	1,734	1,850
	Lu	2,966-3,076	3,117-3,185			B3–	B3	1,715
Lu–	B1	2,695	2,833					
	B2	2,604	2,762					
	B3	2,699-2,723	2,772-2,939					
	Lu	3,514-3,686	3,771-3,822					

### IV.3. Etude DFT

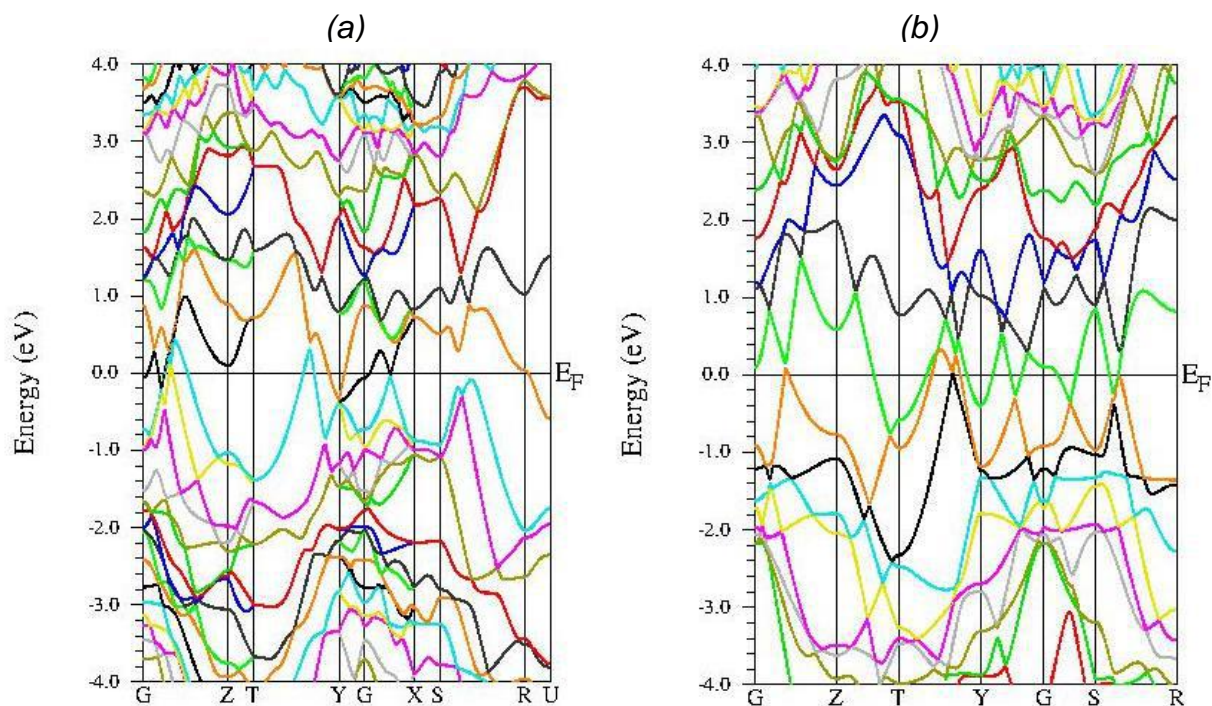
#### IV.3.1. Etude de la structure électronique de $LuAlB_4$ expérimental

La DOS totale de  $LuAlB_4$  de type- $\alpha$  montre que le niveau de Fermi se situe dans un pic de densité d'états important révélant un caractère de conducteur métallique (voir figure 42). La densité d'états de  $LuAlB_4$  est plus faible au niveau de Fermi que celle calculée pour  $TmAlB_4$  [17]. Les projections des états des atomes Al et B montrent une contribution importante au-dessous et au-dessus de niveau de Fermi mais pratiquement nulle au niveau de Fermi (voir figure 44). Un pic intense au voisinage -5 eV dérive exclusivement des états 4f de Lu. Les structures de bandes calculées avec le logiciel WIEN2k et la fonctionnelle PBE sont présentées sur la figure 43.

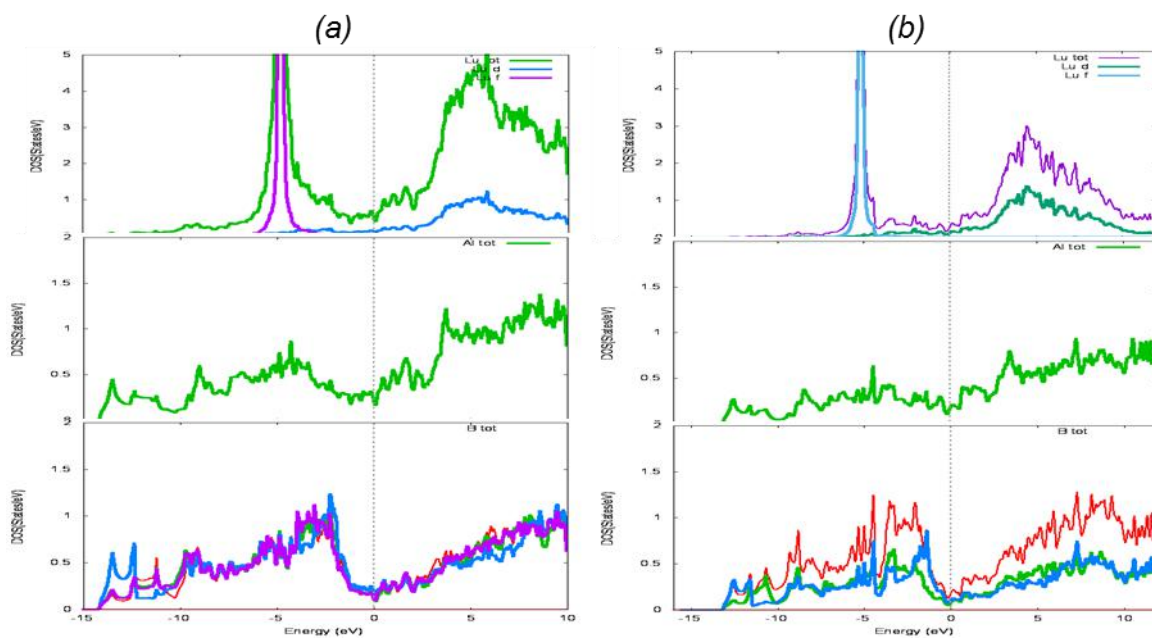


**Figure 42.** Courbes des densités d'états totales de  $LuAlB_4$  calculées avec le logiciel WIEN2k pour (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .





**Figure 43.** Structures de bandes du composé  $\text{LuAlB}_4$  calculées à l'aide du logiciel WIEN2k avec la fonctionnelle PBE (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .



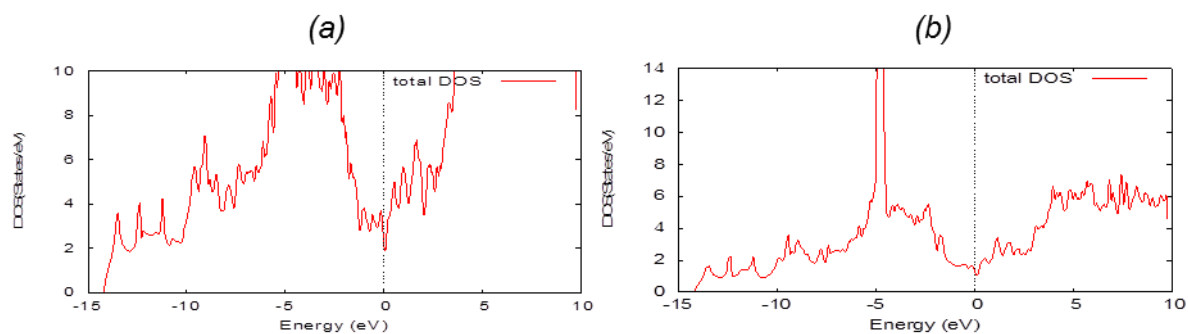
**Figure 44.** Projection de DOS sur les atomes de Lu, Al et B de  $\text{LuAlB}_4$  (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .

### **IV.3.2. Etude de la structure électronique de LuAlB<sub>4</sub> optimisé**

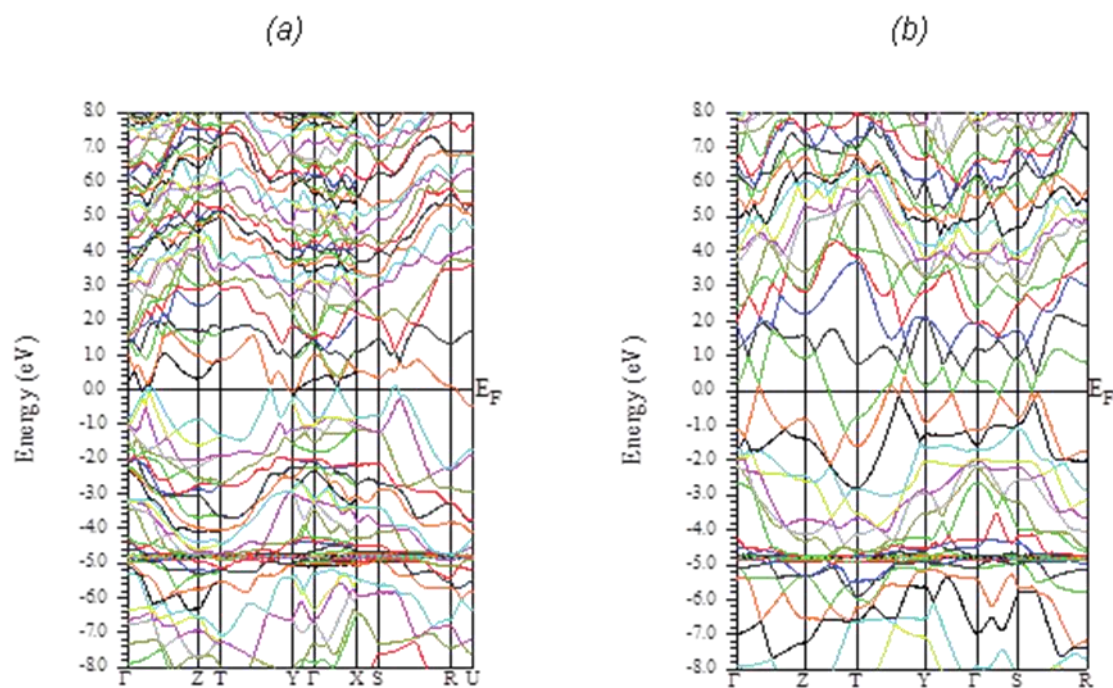
L'optimisation structurale du composé LuAlB<sub>4</sub> de type- $\alpha$  et de type- $\beta$  a été réalisée à l'aide du programme Castep <sup>[13]</sup>. Les résultats d'optimisation des paramètres de maille montrent un très bon accord avec la structure expérimentale pour le type- $\alpha$ . Nous notons une très légère compression du volume de maille, due à un raccourcissement des paramètres de maille dans le type- $\beta$  (tableau 17). Les distances interatomiques optimisées sont présentées dans les tableaux 15 et 16. L'évolution structurale de LuAlB<sub>4</sub> type- $\beta$  la plus importante concerne les liaisons Al-B qui diminuent d'environ 0,13 Å. Les distances B-B calculées en moyenne présentent des écarts de près de 0,08 Å par rapport aux distances expérimentales. La DOS totale et la structure de bandes pour les deux types sont reportées sur les figures 45 et 46. Les différences entre les deux types sont perceptibles sur les structures de bandes.

**Tableau 17.** Structures optimisées de LuAlB<sub>4</sub> comparées aux structures expérimentales.

LuAlB <sub>4</sub>				
	Type YCrB <sub>4</sub>		Type ThMoB <sub>4</sub>	
	Optimisée	Exp.	Optimisée	Exp.
<b>a (Å)</b>	5,888	5,972	7,274	7,481
<b>b (Å)</b>	11,415	11,460	9,250	9,658
<b>c (Å)</b>	3,519	3,461	3,514	3,771
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	236,612	236,867	236,491	272,460



**Figure 45.** Courbes des densités d'états totales de  $\text{LuAlB}_4$  optimisé calculées avec le logiciel WIEN2k pour (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .



**Figure 46.** Structures de bandes du composé  $\text{LuAlB}_4$  optimisé calculées à l'aide du logiciel WIEN2k avec la fonctionnelle PBE (a) type- $\alpha$  et (b) type- $\beta$ .

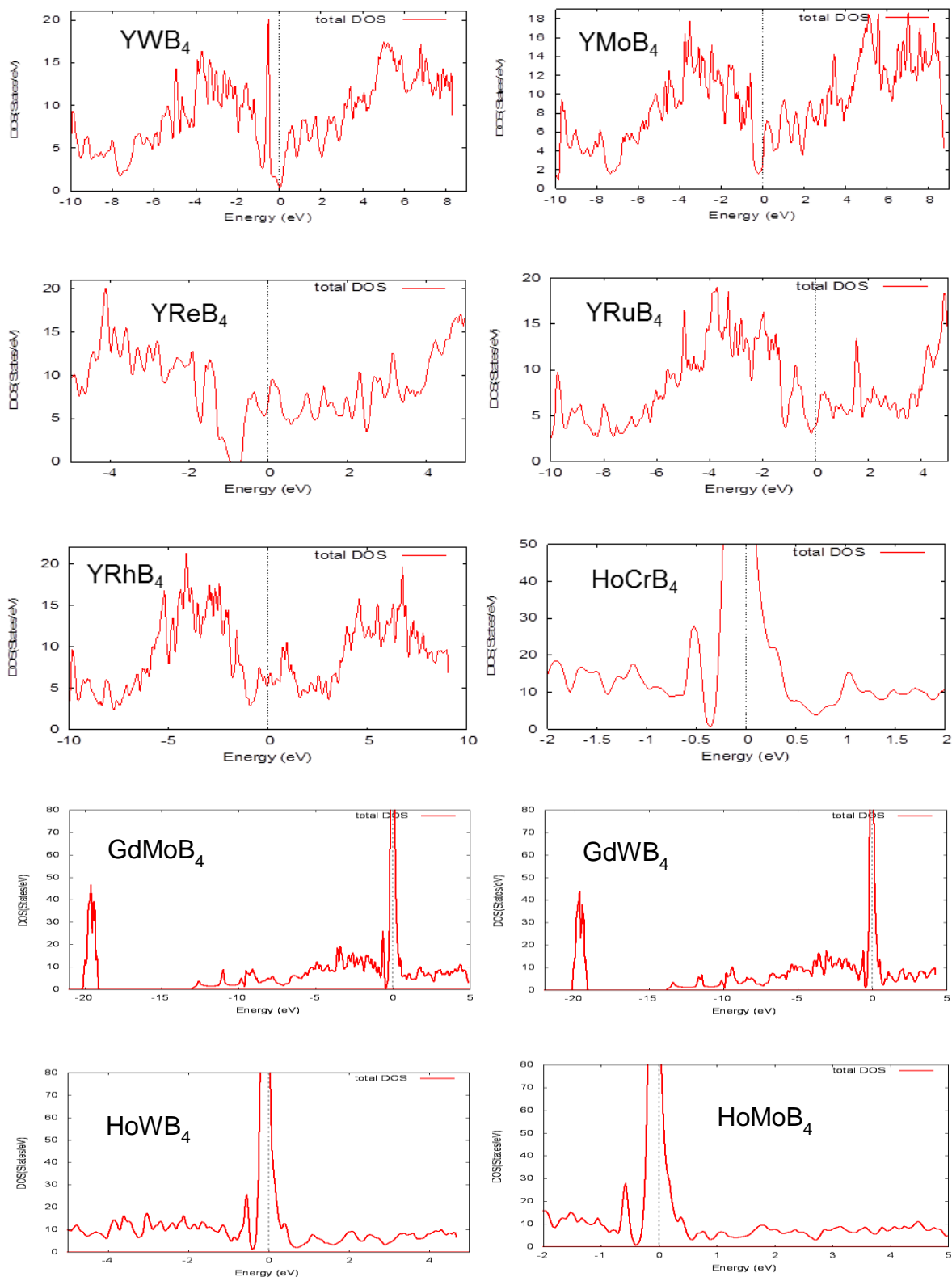
## **V. Autres composés $TRMB_4$**

Les borures de rhénium de terres rares  $TRReB_4$  ( $TR = Ce, Gd-Er, Yb$ ) cristallisent dans le type de structure  $YCrB_4$  et sont paramagnétiques avec une oxydation de +3 pour les atomes de  $TR$ , tandis que les atomes de césium dans  $CeReB_4$  ont un état d'oxydation de +4). Les calculs de la structure électronique confirment que  $CeReB_4$  est un métal ayant une densité d'états importante au niveau de Fermi. Les mesures expérimentales des propriétés de conductivité confirment que les composés  $TRReB_4$  ( $TR = Ce, Tb, Ho$ ) sont métalliques à faible pouvoir thermique et présentent une conductivité thermique relativement élevée. Par conséquent, ils ont été considérés comme de bon candidats potentiels pour les applications en thermoélectricité (TE) <sup>[24, 25]</sup> pour laquelle la chaleur est convertie en énergie électrique. Pour répondre aux exigences de ces applications envisagées, les matériaux doivent montrer une figure de mérite  $ZT = S^2T/\rho\kappa$  élevée dans la quelle  $S$ ,  $\rho$ ,  $\kappa$ , et  $T$  sont respectivement le coefficient de Seebeck, la résistivité électrique, la conductivité thermique et la température. Les matériaux semi-métalliques et semi-conducteurs montrent généralement la meilleure performance TE <sup>[26]</sup>. Des valeurs  $ZT$  supérieures à 1 sont souhaitées <sup>[27]</sup>. Les borures qui cristallisent dans le type  $YCrB_4$  ont été considérés comme des matériaux thermoélectriques potentiels <sup>[28]</sup>. Cet arrangement a été rapporté pour plus de 150 composés intermétalliques riches en bore <sup>[28, 29, 30]</sup>. Ils montrent une variété de propriétés physiques telles que de multiples transitions magnétiques comme observé dans  $TmAlB_4$  <sup>[16]</sup>, de semi-conducteur comme pour  $YMB_4$  ( $M = Cr, Mo, W$ ) qui montrent des énergies d'activation de l'ordre de 0,17-0,28 eV. Un facteur de puissance important  $S^2/\rho = 6,0 \mu V cm^{-1} K^{-2}$  à 500 K) a été rapporté pour  $YCrB_4$  <sup>[31]</sup>. Les composés contenant des atomes lourds présentant généralement une forte dispersion des phonons <sup>[32]</sup>, ce qui induit généralement un  $ZT$  supérieur.

Pour finir, notons que pour les composés  $TRReB_4$  <sup>[33, 34]</sup>, des traces de supraconductivité dans les échantillons  $CeReB_4$  et  $HoReB_4$  près de 3-5 K ont été attribuées à la présence de certains borures binaire de rhénium,  $Re_3B$  et  $Re_7B_3$  qui sont supraconducteurs respectivement à  $T = 4,8$  et  $3,3$  K <sup>[35]</sup>.

A la lumière de ces résultats expérimentaux, nous nous sommes intéressés à l'étude des composés qui existent mais qui aussi n'existent pas dans le type structural  $YCrB_4$ . Pour cela, nous avons remplacé les atomes métalliques par d'autres en gardant toujours les mêmes positions des atomes et les mêmes paramètres de la maille de la structure expérimentale de  $YCrB_4$ . Une étude à l'aide de calculs DFT, a été réalisée sur différents composés avec le logiciel WIEN2k pour obtenir et comparer les courbes DOS et connaître les propriétés

électroniques. Les composés  $YMoB_4$ ,  $YWB_4$ ,  $YRuB_4$ ,  $YRhB_4$ ,  $YReB_4$ ,  $YFeB_4$ ,  $TbCrB_4$ ,  $PrCrB_4$ ,  $NdCrB_4$ ,  $HoCrB_4$  et  $GdCrB_4$  ont été analysés (voir la figure 47).



**Figure 47.** DOS de différents borures ternaires de type  $YCrB_4$ .

## Conclusion

Les structures  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$  cristallisent dans deux groupes d'espace différents, qui toutes deux, présentent des feuillets bidimensionnels formés d'atomes de bore qui alternent avec des couches métalliques. Ces feuillets de bore sont constitués de pentagones et d'heptagones. Les atomes de bore sont tri-connectés dans les deux arrangements et les pentagones sont liés deux à deux pour former des bi-cycles de type « pentalène ». La disposition de ces bi-cycles les uns par rapport aux autres diffèrent dans les deux types structuraux  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$ . Les distances bore-bore intercycle sont comparables dans les deux structures (1,785 Å dans  $YCrB_4$  et 1,796 Å dans  $ThMoB_4$ ). Cependant, les distances B–B dans  $ThMoB_4$  sont plus homogènes (1,80-1,85 Å) que dans  $YCrB_4$  (1,60-2,07 Å).

Notre étude théorique sur ces deux types de composés a permis de faire ressortir des résultats sur leurs structures électroniques. L'interaction entre les deux sous-réseaux métallique et métalloïde est fortement covalente. Proposer un mode de liaison purement ionique entre les atomes métalliques et le réseau de bore et donc un état d'oxydation pour le réseau bore, n'est pas évident. L'état d'oxydation le plus courant pour les terres-rares est 3+. Cependant, le thorium fait exception avec un degré d'oxydation habituel de 4+. Plusieurs états d'oxydation du chrome et du molybdène sont possibles en chimie de l'état solide. Des calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue sur le sous-réseau de bore avec plusieurs charges (de 4- à 7-) montrent une densité d'états significative au niveau de Fermi pour les charges  $(B_4)^{4-}$ ,  $(B_4)^{5-}$  et  $(B_4)^{7-}$  et un trou de densité d'états pour la charge  $(B_4)^{6-}$  pour les deux sous-réseaux rencontrés dans  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$ . La situation de  $ThMoB_4$  diffère de celle de  $YCrB_4$  seulement pour la charge  $(B_4)^{5-}$  où l'on note une bande interdite pour le second. Les calculs effectués avec la méthode de Hückel étendue montrent un caractère métallique possible pour le composé  $YCrB_4$ . Les calculs DFT montrent au contraire que le niveau de Fermi se situe dans un creux de densité d'états et que le composé devrait être semi-conducteur. Les calculs DFT sur  $ThMoB_4$  montrent que le niveau de Fermi se situe dans un pic de forte densité d'états pour lequel on note une contribution très significative des états molybdène. Un caractère de conduction isotrope est attendu puisque le niveau de Fermi coupe des bandes dans toutes les directions de la zone de Brillouin. Les deux composés diffèrent donc de par leurs propriétés électriques.

Les charges atomiques nettes calculées à partir de l'optimisation avec le programme Castep pour YCrB<sub>4</sub> conduisent à la répartition des charges suivantes : (Y)<sup>1.81+</sup>, (Cr)<sup>0.23+</sup>, (B1)<sup>0.51-</sup>, (B2)<sup>0.51-</sup>, (B3)<sup>0.50-</sup>, (B4)<sup>0.52-</sup>. Pour comparaison, les charges calculées pour LuAlB<sub>4</sub> de type- $\alpha$  sont : (Lu)<sup>1.56+</sup>, (Al)<sup>0.71+</sup>, (B1)<sup>0.58-</sup>, (B2)<sup>0.56-</sup>, (B3)<sup>0.58-</sup>, (B4)<sup>0.55-</sup> et pour TmAlB<sub>4</sub> de type- $\alpha$  : (Tm)<sup>1.60+</sup>, (Al)<sup>0.76+</sup>, (B1)<sup>0.61-</sup>, (B2)<sup>0.58-</sup>, (B3)<sup>0.59-</sup>, (B4)<sup>0.58-</sup>. Pour les composés de type ThMoB<sub>4</sub>, la répartition des charges des atomes de bore dans ThMoB<sub>4</sub> est : (B1)<sup>0.51-</sup>, (B2)<sup>0.48-</sup>, (B3)<sup>0.50-</sup>, (B4)<sup>0.50-</sup>, dans TmAlB<sub>4</sub> type- $\beta$  : (B1)<sup>0.61-</sup>, (B2)<sup>0.59-</sup>, (B3)<sup>0.58-</sup>, (B4)<sup>0.58-</sup> et dans LuAlB<sub>4</sub> : (B1)<sup>0.58-</sup>, (B2)<sup>0.58-</sup>, (B3)<sup>0.56-</sup>, (B4)<sup>0.56-</sup> (voir tableau 18).

**Tableau 18.** Charges atomiques des différents composés optimisés de type MM'B<sub>4</sub>.

Charges atomiques de la structure optimisée									
LuAlB <sub>4</sub>			TmAlB <sub>4</sub>			YCrB <sub>4</sub>		ThMoB <sub>4</sub>	
	Type- $\alpha$	Type- $\beta$		Type- $\alpha$	Type- $\beta$				
<b>B1</b>	-0,58	-0,58	<b>B1</b>	-0,61	-0,61	<b>B1</b>	-0,51	<b>B1</b>	-0,51
<b>B2</b>	-0,56	-0,58	<b>B2</b>	-0,58	-0,59	<b>B2</b>	-0,51	<b>B2</b>	-0,48
<b>B3</b>	-0,58	-0,56	<b>B3</b>	-0,59	-0,58	<b>B3</b>	-0,49	<b>B3</b>	-0,50
<b>B4</b>	-0,55	-0,56	<b>B4</b>	-0,58	-0,58	<b>B4</b>	-0,52	<b>B4</b>	-0,50
<b>Al</b>	+0,71	0,71	<b>Al</b>	+0,76	+0,76	<b>Cr</b>	+0,23	<b>Mo</b>	+0,30
<b>Lu</b>	+1,56	1,57	<b>Tm</b>	+1,60	+1,60	<b>Y</b>	+1,81	<b>Th</b>	+1,71

**Tableau 19.** Energies relatives (meV/MM'B<sub>4</sub>) des différents composés MM'B<sub>4</sub> de type YCrB<sub>4</sub> et ThMoB<sub>4</sub> (optimisation Castep).

	YCrB <sub>4</sub>	ThMoB <sub>4</sub>	LuAlB <sub>4</sub>	TmAlB <sub>4</sub>
<b>YCrB<sub>4</sub></b>	0	0	0	0
<b>ThMoB<sub>4</sub></b>	39	21	16	15

**Tableau 20.** *Energie relatives (meV/MM'B<sub>4</sub>) des différents composés optimisés MM'B<sub>4</sub> de type YCrB<sub>4</sub> et ThMoB<sub>4</sub> (Calculs WIEN2k)*

	YCrB <sub>4</sub>	ThMoB <sub>4</sub>	LuAlB <sub>4</sub>	TmAlB <sub>4</sub>
YCrB <sub>4</sub>	0	0	0	0
ThMoB <sub>4</sub>	36	11	13	16



## Détails des calculs

Les courbes DOS et COHP ainsi que la structure de bandes ont été obtenues avec le logiciel TB-LMTO-ASA en utilisant les structures expérimentales. Pour la définition des sphères de Mo et Y, nous avons utilisé un jeu de base 5s, 5p et 4d. Les fonctions 4s, 4p et 3d ont été utilisées pour les sphères du chrome, 7s, 7p, 6d et 5f pour les sphères du thorium et 2s, 2p pour les sphères du bore. La zone de Brillouin a été subdivisée respectivement en  $8 \times 4 \times 12$  et  $8 \times 8 \times 12$  points k pour  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$ .

Les optimisations de géométries ont été effectuées en utilisant le programme Castep en utilisant la fonctionnelle PBE. Des pseudo-potentiels ultra-mous ont été utilisés pour représenter les électrons de cœur de façon à ce que seulement les électrons de valence, à savoir  $2s^2 2p^1$  pour le bore,  $3s^2 3p^1$  pour l'aluminium,  $3s^2 3p^6 3d^1 4s^1$  pour le chrome,  $4s^2 4p^6 4d^2 5s^1$  pour le molybdène,  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$  pour l'yttrium,  $6s^2 6p^6 6d^2 7s^2$  pour le thorium,  $4f^{12} 5s^2 5p^6 6s^2$  pour le thulium et  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  pour le lutécium, soient traités explicitement. L'échantillonnage de la zone de Brillouin a été de  $5 \times 3 \times 8$  points k pour la structure orthorhombique *Pbam* et de  $4 \times 3 \times 7$  points k pour la structure orthorhombique *Cmmm* et une énergie cut-off 500 eV.

Les calculs de structure de bandes, de DOS et de PDOS pour les structures optimisées des différents composés, ont été effectués avec le logiciel WIEN2k et la fonctionnelle PBE. La fonctionnelle mBJ a également été utilisée. Elle conduit généralement à une largeur de bande interdite légèrement plus importante que celle calculée avec la fonctionnelle PBE. La fonctionnelle mBJ a été spécialement conçue pour corriger la sous-estimation de la largeur de bande interdite obtenus avec des fonctionnelles LDA et GGA [39]. Les calculs de structure de bandes ont été réalisés avec 10 000 points k et les DOS avec 1000 points k pour tous les composés. La convergence des itérations auto-cohérentes était de 0,0001 Ry. Les valeurs des rayons atomiques RMT (muffin-tin radius) ont été prises à 1,55 pour les atomes B, 2,17 pour Cr et 1,45 pour Y dans  $YCrB_4$ , et 1,69 pour les atomes B, 2,40 pour Mo et 2,5 pour Th dans  $ThMoB_4$ ; 1,51 pour le B, 2,08 pour Al et 2,5 pour les atomes du Tm et Lu dans  $TmAlB_4$  et  $LuAlB_4$  de type- $\alpha$ ; 1,69 pour les atomes B, 2,3 pour Al et 2,5 pour les atomes Tm et Lu dans  $TmAlB_4$  et  $LuAlB_4$  de type- $\beta$ .

## Bibliographie

- [1] Yu. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* 372, **1970**, 15.
- [2] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* 658, **1972**, 17.
- [3] P. Rogl, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* 105, **1974**, 1082.
- [4] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, P. S. Chizhov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* 46, **2007**, 7378.
- [5] A. Berrada, J. P. Mercurio, J. Etourneau, P. Hagemuller, *Mater. Res. Bull.* 11, **1976**, 947.
- [6] A. Szytula, J. Leciejewicz, *Handbook of Crystal Structures and Magnetic Properties of Rare-Earth Intermetallics* CRC Press, Boca Raton **1994**.
- [7] N. I. Medvedeva, J. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* 383, **2002**, 75.
- [8] M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. B* 175, **1991**, 172.
- [9] M. Woerle, R. Nesper, *J. Alloys Compds.* 75, **1994**, 216.
- [10] N. Greenwood, N. A. Earnshaw, "*Chemistry of the Elements*", Pergamon Press, Royaume Uni. **1984**.
- [11] N. I. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, J. E. Medvedeva, A. J. Freeman, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* 64, **2001**, 20502.
- [12] V. P. Antropov, K. D. Belashchenko, M. Van Schilfgaarde, S. N. Rashkeev, *15*, **1970**, 372.
- [13] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, **2005**, 567.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, **1996**, 3865
- [15] S. Okada et al., (*unpublished*).
- [16] T. Mori, S. Okada, K. kudou, *Appl. Phys.* 97, **2005**, 10A910.
- [17] T. Mori, H. Borrman, S. Okada, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Phys. Rev. B* 76, **2007**, 064404.
- [18] S. I. Mikhalenko, Y. B. Kuz'ma, M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *Inorg. Mater.* 16, **1980**, 1325.
- [19] M. M. Korsukova, T. Lundstrom, L. E. Tergenius, V. N. Gurin, *J. Alloys Compd.* 189, **1992**, 39.
- [20] A. Berrada et al., *Mat. Res. Bull.* 11, **1976**, 947.

- [21] T. Mori, K. Kudou, T. Shishido, S. Okada, *Appl. Phys.* 109, **2011**, 07E111.
- [22] R. T. Macaluso, S. Nakatsuji, K. Kuga, E. L. Thomas, Y. Machida, Y. Maeno, Z. Fisk, J. Y. Chan, *Chem. Mater.* 19, **2007**, 1918-1922.
- [23] T. Mori, I. Kuzmych-lanchuk, K. Yubuta, T. Shishido, S. Okada, K. Kudou, Y. Grin, *Appl. Phys.* 111, **2012**, 07E127.
- [24] H. Werheit, *Mater. Sci. Eng. B* 29, **1995**, 228–232.
- [25] T. Mori, T. Nishimura, W. Schnelle, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Dalton Trans.* 43, **2014**, 15048–15054.
- [26] J. Sommerlatte, K. Nielsch, H. Böttner, *Phys. J.* 6, **2007**, 35–41.
- [27] G. S. Nolas, J. Sharp, H. J. Schmidt, *Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments*, Springer, Berlin, **2001**.
- [28] Yu. Kuz'ma, *Sov. Phys. Crystallogr.* 15, **1970**, 312–314.
- [29] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, *Binary and Ternary Systems containing Boron*, Metallurgia, Moscow, **1990**.
- [30] P. Villars, L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM International, Materials Park, OH, **1996**
- [31] J. W. Simonson, S. J. Poon, *J. Alloys Compd.* 504, **2010**, 265.
- [32] G. A. Slack, in: *Thermoelectrics Handbook (Ed.: D. M. Rowe)*, CRC Press, Boca Raton, **1995**, p. 407.
- [33] N. F. Chaban, S. I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, *Inorg. Mater.* 32, **1996**, 36–40.
- [34] Yu. B. Kuz'ma, L. M. Svarychewska, *Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR A* 32, **1972**, 166–169.
- [35] A. Kawano, Y. Mizuta, H. Takagiwa, T. Muranaka, J. Akimitsu, *J. Phys. Soc. Jpn.* 72, **2003**, 1724–1728.

## **Chapitre III**

**Etude théorique des borures de terres-rares de  
formule  $M_2M'B_6$**

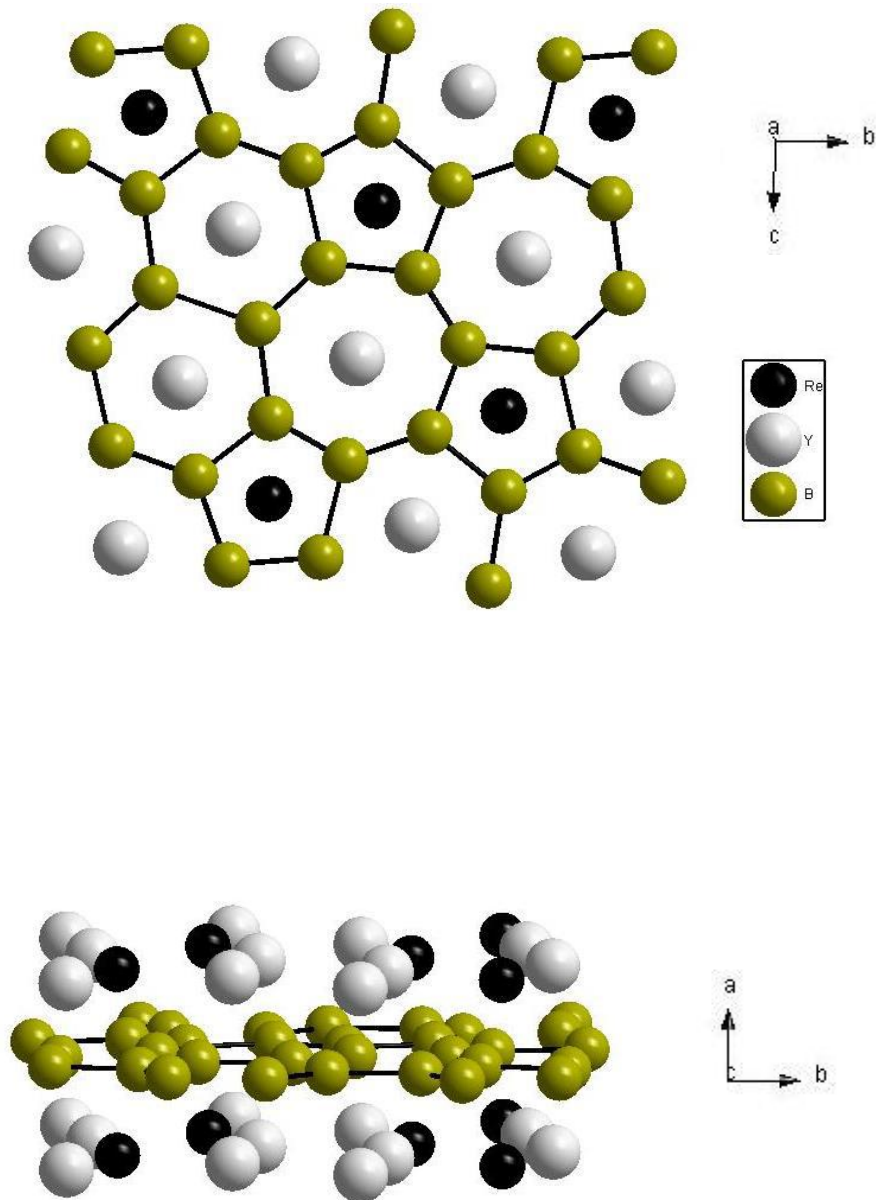
## I. Etude cristallographique du composé $Y_2ReB_6$

Comme vu précédemment dans le chapitre 1, plusieurs composés adoptent l'arrangement structural de  $Y_2ReB_6$  <sup>[1, 2, 3]</sup>. Cette structure est communément rencontrée pour les composés ternaires des métaux de transition 4d et 5d ( $M = Mo, W, Tc, Re, Ru, Os$ ) <sup>[4, 5]</sup>, avec quasiment l'ensemble des terres-rares ( $TR = U, Pu, Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$ ). Ils sont plus rares avec les métaux de transition 3d, ( $Lu_2FeB_6$  <sup>[6]</sup>,  $Sc_2CrB_6$  <sup>[7]</sup>,  $Lu_{1.34}V_{1.66}B_6$  <sup>[8]</sup>,  $Er(V_{0.77}Ta_{0.23})$  <sup>[9]</sup> et l'aluminium ( $Sc_2AlB_6$  <sup>[10, 11]</sup>,  $Yb_2AlB_6$  <sup>[12, 13]</sup>,  $Lu_2AlB_6$  <sup>[14]</sup>). Contrairement aux métaux  $Re, Ru$  et  $Os$ , les composés avec  $Rh$  et  $Ir$  sont connus seulement avec le scandium ( $Sc_2RhB_6$  et  $Sc_2IrB_6$ ). L'intérêt de ces structures a considérablement augmenté ces derniers temps en raison de l'importance du rôle des plans de bore dans la supraconductivité de  $MgB_2$  <sup>[15]</sup>.

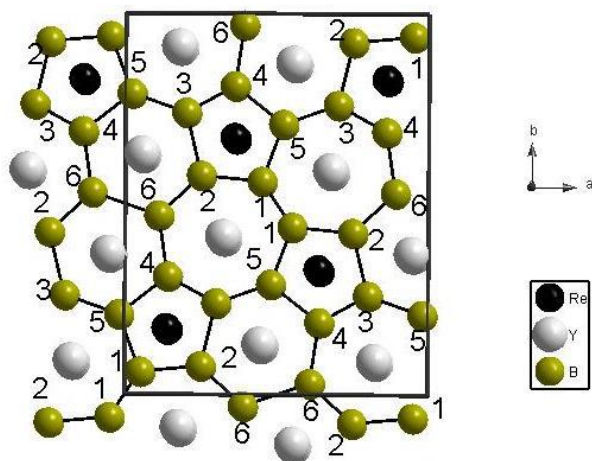
Le composé  $Y_2ReB_6$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$ ,  $a = 9,175$  (5) Å,  $b = 11,55$  (1) Å et  $c = 3,673$  (4) Å <sup>[4, 16]</sup>. Une projection de la structure dans les plans  $ab$  et  $bc$  est montrée sur la figure 1. On peut décrire sa structure comme l'alternance le long de l'axe  $c$  de couches d'atomes métalliques et de feuillets d'atomes de bore. Ces derniers sont formés de pentagones, d'hexagones et d'heptagones. Les atomes d'yttrium sont situés entre les hexagones et les heptagones tandis que les atomes de rhénium sont positionnés entre les pentagones. La maille élémentaire montrée sur la figure 2, contient des atomes métalliques en même position 4g mais dans des environnements différents. Les atomes de bore sont tri-connectés. On note dans l'arrangement structural que chaque pentagone est entouré de trois heptagones et de deux hexagones. Les distances métal-bore et bore-bore mesurées pour cette structure sont les suivantes :  $Y-B : 2,593-2,794$  Å,  $Re-B : 2,378-2,858$  Å,  $B-B : 1,662-1,960$  Å. Les distances  $Y-Re$ ,  $Y-Y$  et  $Re-Re$  sont de  $2,858-3,250$  Å,  $3,190-3,673$  Å et  $3,678-4,920$  Å, respectivement (voir tableau 1).

Dans ce qui suit, nous rapportons les résultats de notre étude théorique sur  $Y_2ReB_6$ , en analysant le mode de liaison ainsi que les propriétés électroniques. Pour cela, des calculs préliminaires ont tout d'abord été effectués par la méthode de Hückel étendue (EH-TB) sur le réseau bidimensionnel de bore. Des calculs sur le composé ont ensuite été menés à l'aide de la méthode DFT avec le logiciel TB-LMTO-ASA. Nous avons également eu recours à une analyse de la fonction ELF pour la détermination de l'ordre de liaison B-B (voir en annexe 1

et 2 pour le détail des calculs). Enfin, une optimisation de la structure expérimentale avec le programme Castep et des calculs avec le programme WIEN2k de la structure optimisée ont été effectués.



**Figure 1.** Projection dans les plans  $bc$  (haut) et  $ab$  (bas) de l'arrangement structural de  $Y_2ReB_6$ .



**Figure 2.** Projection de la structure de  $Y_2ReB_6$ . Les traits fins représentent la maille élémentaire.

**Tableau 1.** Principales distances interatomiques (Å) mesurées expérimentalement dans  $Y_2ReB_6$ .

$Y_2ReB_6$		
Y–	B	2,593-2,794
	Re	2,858-3,250
	Y	3,190-3,673
Re–	B	2,378-2,858
	Re	3,678-4,920
B1–	B1	1,662
	B2	1,843
	B5	1,847
B2–	B3	1,960
	B6	1,766
B3–	B4	1,675
	B5	1,749
B4–	B5	1,867
	B6	1,868

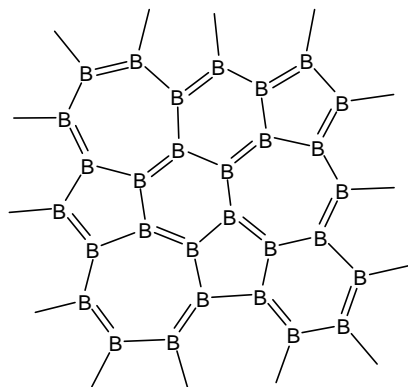


### ***1.1. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel de bore***

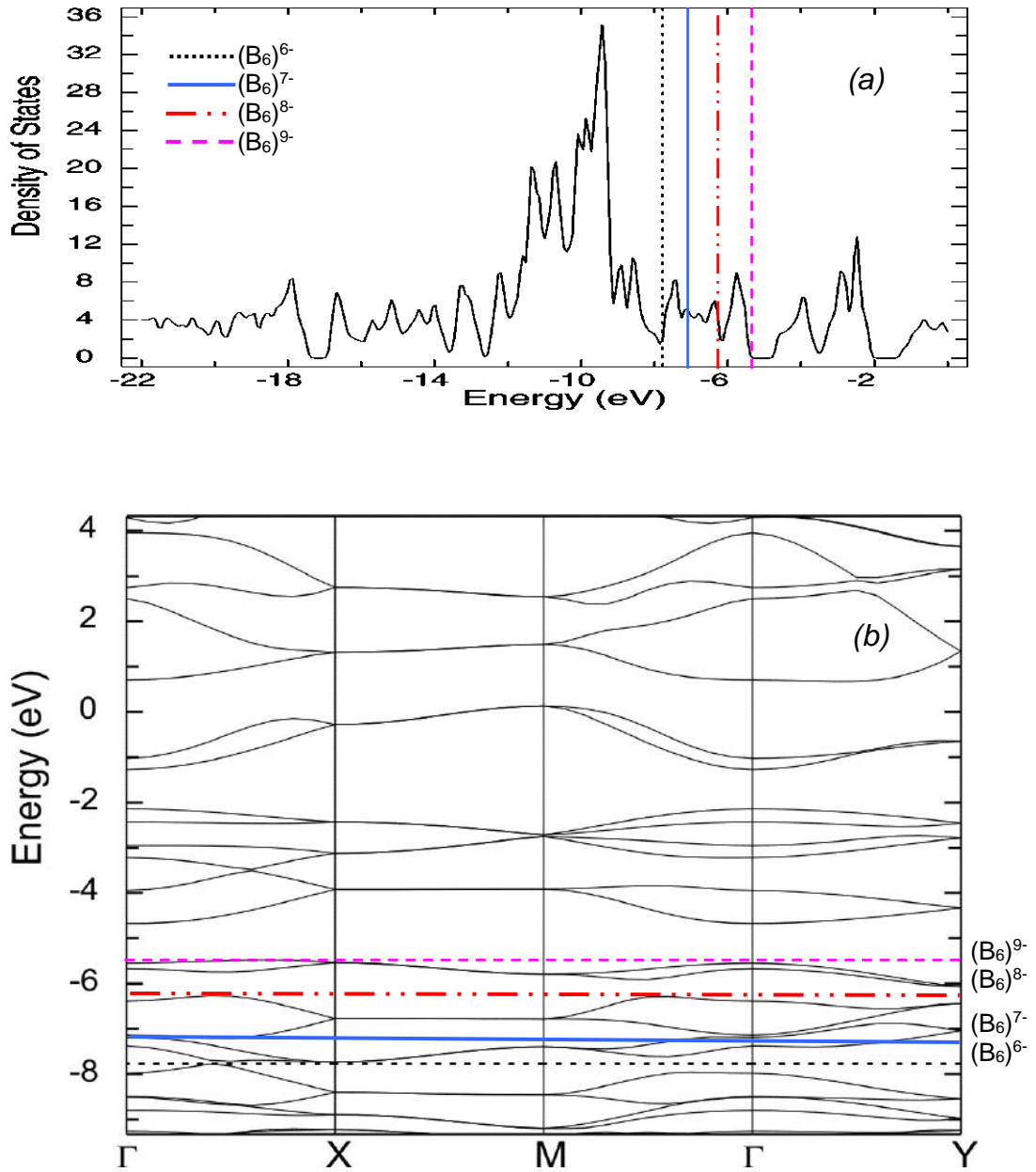
Pour explorer ce troisième type de borure ternaire, nous allons utiliser la même approche que pour les composés  $YCrB_4$  et  $ThMoB_4$  (voir chapitre 2). Pour mieux comprendre le mode de liaison de ce composé, nous avons commencé par étudier le réseau anionique par la méthode de Hückel étendue.

L'étude du sous-réseau anionique de bore  $(B_6)^n$  a été entreprise pour quatre charges différentes, à savoir 6-  $[(Y^{3+})_2Re^0(B_6)^{6-}]$ , 7-  $[(Y^{3+})_2Re^+(B_6)^{7-}]$ , 8-  $[(Y^{3+})_2Re^{2+}(B_6)^{8-}]$  et 9-  $[(Y^{3+})_2Re^{3+}(B_6)^{9-}]$ . Il est à noter que les atomes de bore peuvent suivre la règle de l'octet pour la charge  $(B_6)^{6-}$  (schéma 1).

Les niveaux de Fermi sont par ordre décroissant : -5,48 eV; -6,22 eV; -7,08 eV et -7,77 eV pour respectivement les charges  $(B_6)^{9-}$ ,  $(B_6)^{8-}$ ,  $(B_6)^{7-}$  et  $(B_6)^{6-}$ . La structure de bandes et la courbe de densité d'états du réseau bidimensionnel de bore sont montrées sur la figure 3. Quelques caractéristiques calculées pour chaque compte électronique sont rassemblées dans le tableau 2. L'analyse de la DOS totale et de la structure de bandes montre l'existence d'un fossé énergétique significatif de l'ordre de 0,8 eV pour la charge 9-. Par contre, on note que le niveau de Fermi se situe dans un pic important de densité d'états pour la charge 7-. Pour les charges 8- et 6-, on remarque un minimum de densité d'états, avec les deux bandes de conduction et de valence se touchant au niveau de Fermi pour la charge 6-, et un pseudo bande interdite de l'ordre 0,2 eV pour la charge 8-. Ceci est vérifié par le calcul de structure de bandes qui indique une situation semi-métallique pour les deux charges  $(B_6)^{6-}$  et  $(B_6)^{8-}$  et des caractères métallique et isolant respectivement pour  $(B_6)^{7-}$  et  $(B_6)^{9-}$ .



**Schéma 1.** *Un exemple de formule de Lewis pour le sous-réseau  $(B_6)^{6-}$ .*



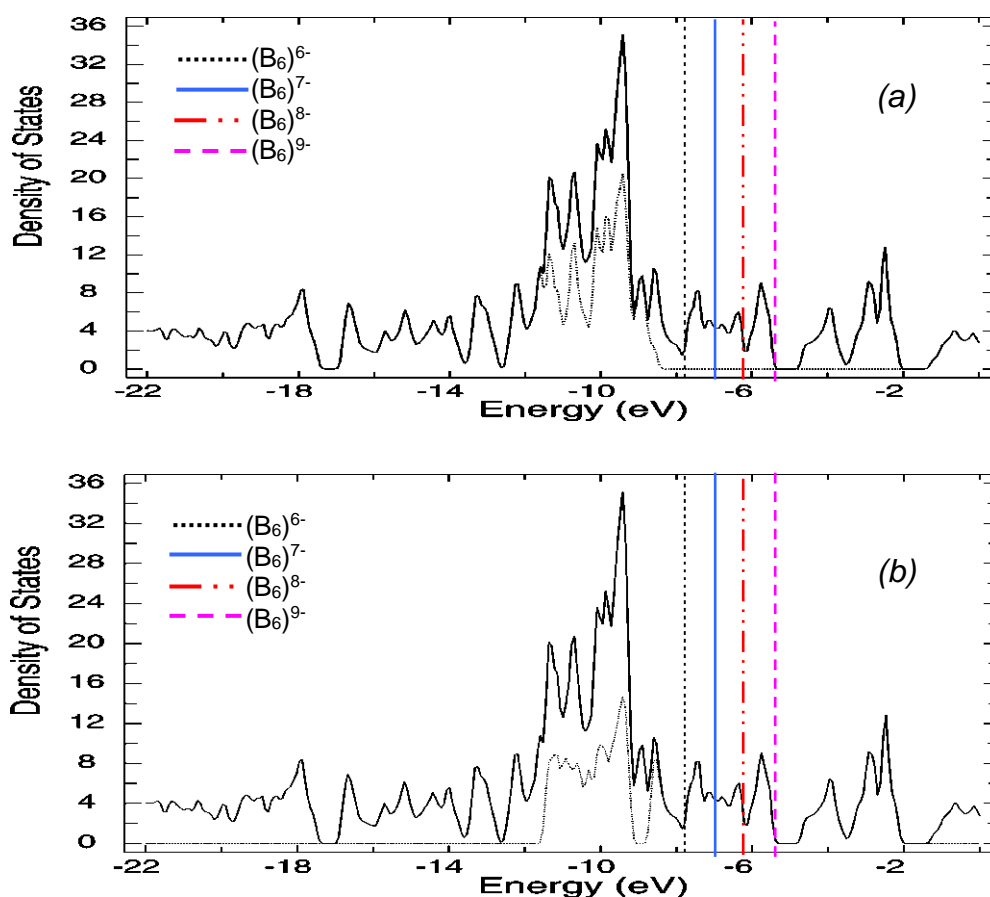
**Figure 3.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes du réseau bidimensionnel de bore de  $Y_2ReB_6$ . Les niveaux de Fermi sont indiqués pour différentes charges électroniques.

**Tableau 2.** Caractéristiques calculées avec différents comptes électroniques de valence pour le réseau bidimensionnel  $(B_6)^{n-}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ).

	$n = 6$	$n = 7$	$n = 8$	$n = 9$	
<b>Compte électronique</b>	24	25	26	27	
<b>Energie totale (eV)</b>	-1242,55	-1272,30	-1298,81	-1321,89	
<b>Niveau de Fermi (eV)</b>	-7,77	-7,08	-6,22	-5,48	
<b>Populations de recouvrement</b>					<b>Distance (Å)</b>
B1–B1	1,159	1,038	1,056	1,062	1,662
B1–B2	0,932	0,976	0,943	0,903	1,843
B1–B5	0,920	0,959	0,906	0,872	1,847
B2–B3	0,855	0,864	0,833	0,809	1,960
B2–B6	1,115	1,035	1,025	0,873	1,766
B3–B4	1,094	1,035	1,085	1,069	1,675
B3–B5	1,064	1,017	1,100	0,963	1,749
B4–B5	0,959	0,946	0,904	0,857	1,867
<b>Populations de recouvrement <sup>a</sup></b>					
B–B	1,012	0,983	0,981	0,926	
<b>Charges atomiques nettes</b>					
B1	-0,92	-1,15	-1,31	-1,39	
B2	-1,03	-1,18	-1,27	-1,59	
B3	-0,97	-1,14	-1,27	-1,38	
B4	-1,02	-1,11	-1,28	-1,38	
B5	-1,05	-1,15	-1,38	-1,54	
B6	-0,98	-1,23	-1,47	-1,68	

<sup>a</sup> moyennées.

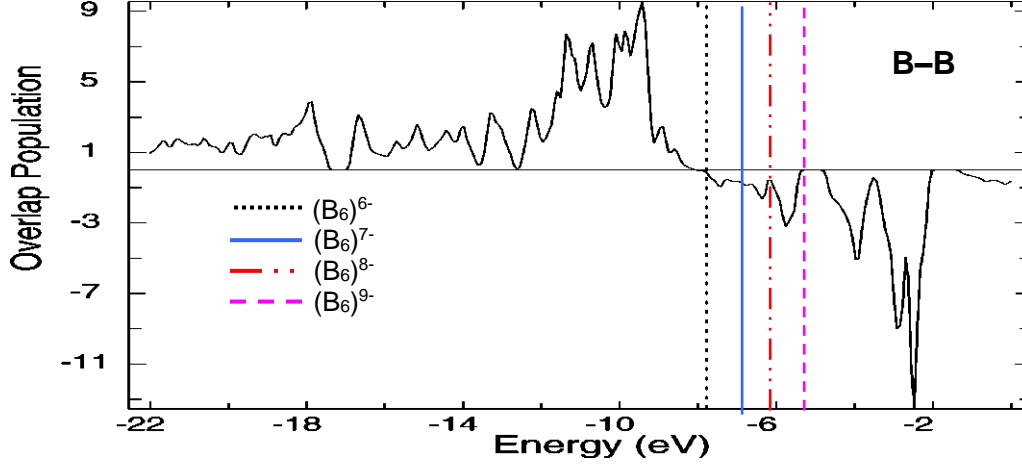
Au-dessous de -12 eV, seules les orbitales dans le plan ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ) du sous-réseau  $(B_6)^{n-}$  forment la densité d'états. Entre -12 eV et -8 eV, on note en plus une participation des orbitales hors du plan  $p_z$  (voir figure 4). Au-dessus à -8 eV, on trouve exclusivement les orbitales  $p_z$ .



**Figure 4.** DOS totale (trait plein) et projections (trait pointillé) sur les orbitales (a)  $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  et (b)  $p_z$  des atomes de bore du réseau  $(B_6)^{n-}$  ( $n = 6, 7, 8, 9$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour les différents comptes électroniques.

L'analyse des différentes courbes COOP pour les liaisons B–B dans le sous-réseau anionique pour différents comptes électroniques indique des états antiliants occupés lorsqu'on passe à des comptes électroniques supérieurs à  $(B_6)^{6-}$  (voir figure 5). Les valeurs les plus importantes et presque du même ordre de grandeur sont celles correspondant aux liaisons B1–B1, B2–B6, B3–B4 et B3–B5 (1,159 - 1,115 - 1,094 et 1,064) pour  $(B_6)^{6-}$  et (1,038 - 1,035 - 1,035 et 1,017) pour  $(B_6)^{7-}$  et (1,056 - 1,025 - 1,085 et 1,100) pour  $(B_6)^{8-}$  pour des liaisons

respectivement de 1,662 Å, 1,766 Å, 1,675 Å et 1,749 Å. Exceptés les contacts B2–B6 et B3–B5 (0,873 et 0,963), les liaisons B–B s'affaiblissent pour la charge 9-

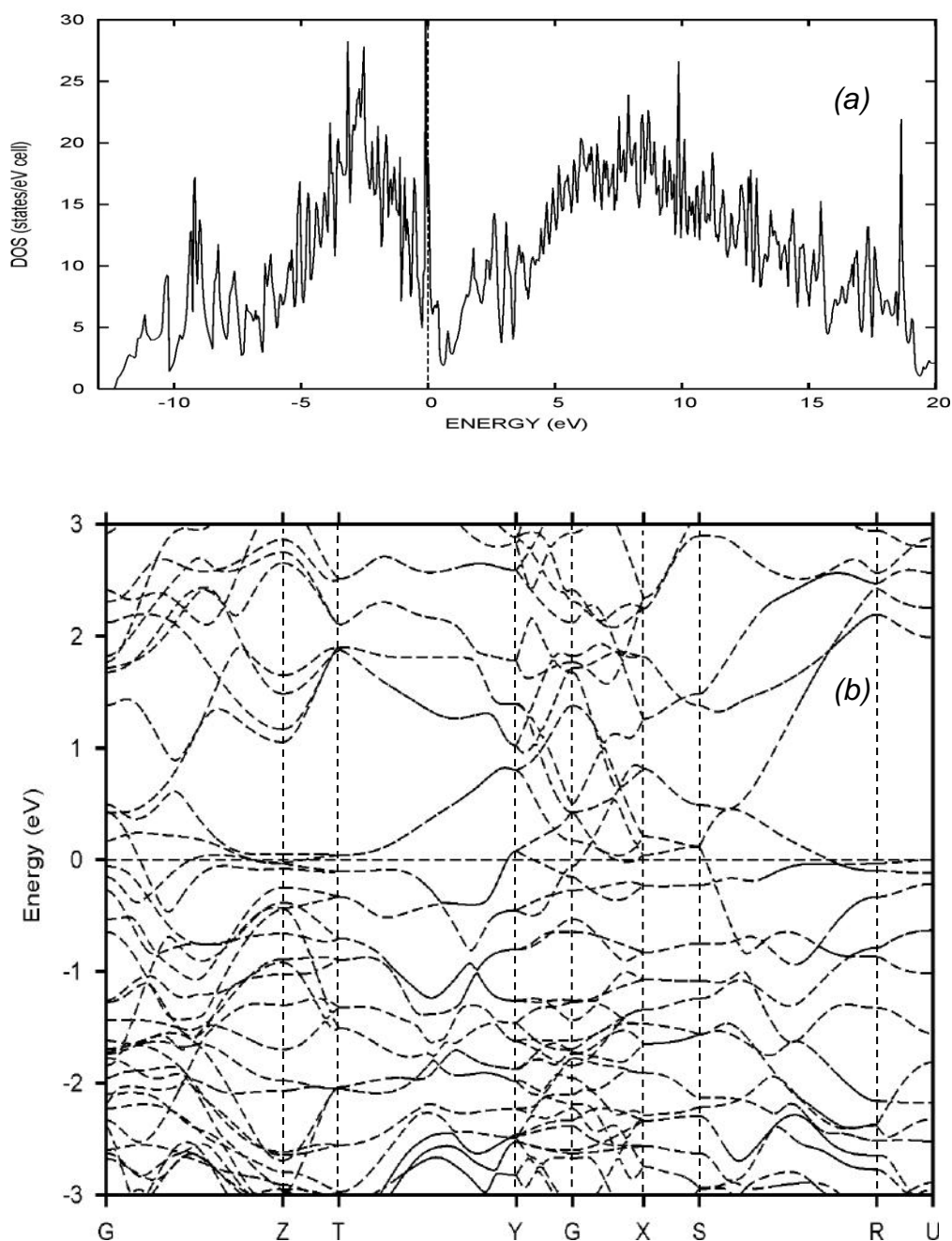


**Figure 5.** Courbes COOP moyennées correspondant aux liaisons B–B dans le réseau bidimensionnel de  $Y_2ReB_6$ . Les niveaux de Fermi sont indiqués pour les différentes charges.

## 1.2. Etude DFT

### 1.2.1. Etude de la structure électronique de $Y_2ReB_6$ expérimental

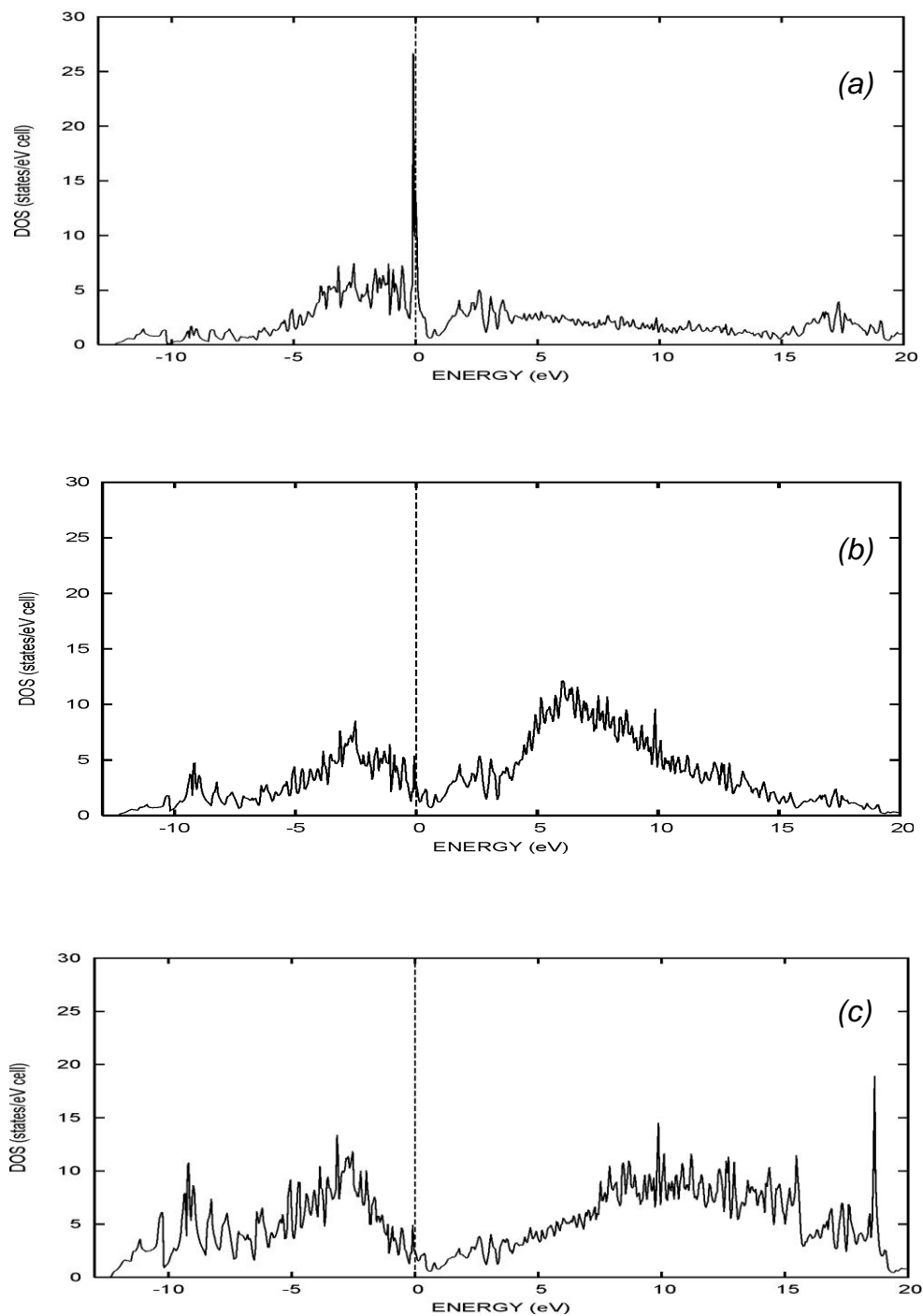
Des résultats quantitatifs peuvent être obtenus avec la méthode DFT. L'analyse de la courbe DOS totale et de la structure de bandes représentées sur la figure 6, indique un caractère métallique pour ce composé (voir figure 6). Le niveau de Fermi se situe dans un pic de densité d'états pour lequel on note une contribution très significative des états 5d de Re et une participation importante des états de Y, confirmant le caractère de conducteur métallique de ce composé (voir figures 7 et 8). Des résultats similaires ont été proposés par Ivanoskii et collaborateurs <sup>[17]</sup>. Le niveau de Fermi est situé près du bas d'un pseudo-gap où la densité d'états est très faible <sup>[17]</sup>. La densité d'état au niveau de Fermi, égale à 15,52 états/eV maille est dominée par les états 5d Re (9,7 états/eV maille), soit 63%), qui forment un pic intense près de  $\epsilon_F$  <sup>[17]</sup>. Ces calculs sont en accord avec nos calculs DFT (voir figures 6-8). Ainsi,  $Y_2ReB_6$  pourrait être supraconducteur à basse température, par analogie avec certains diborures de métaux de transition. Notons qu'un caractère supraconducteur à  $T_c = 4,7$  K a été récemment trouvé pour le borure binaire  $Re_3B$  <sup>[17, 18]</sup>.



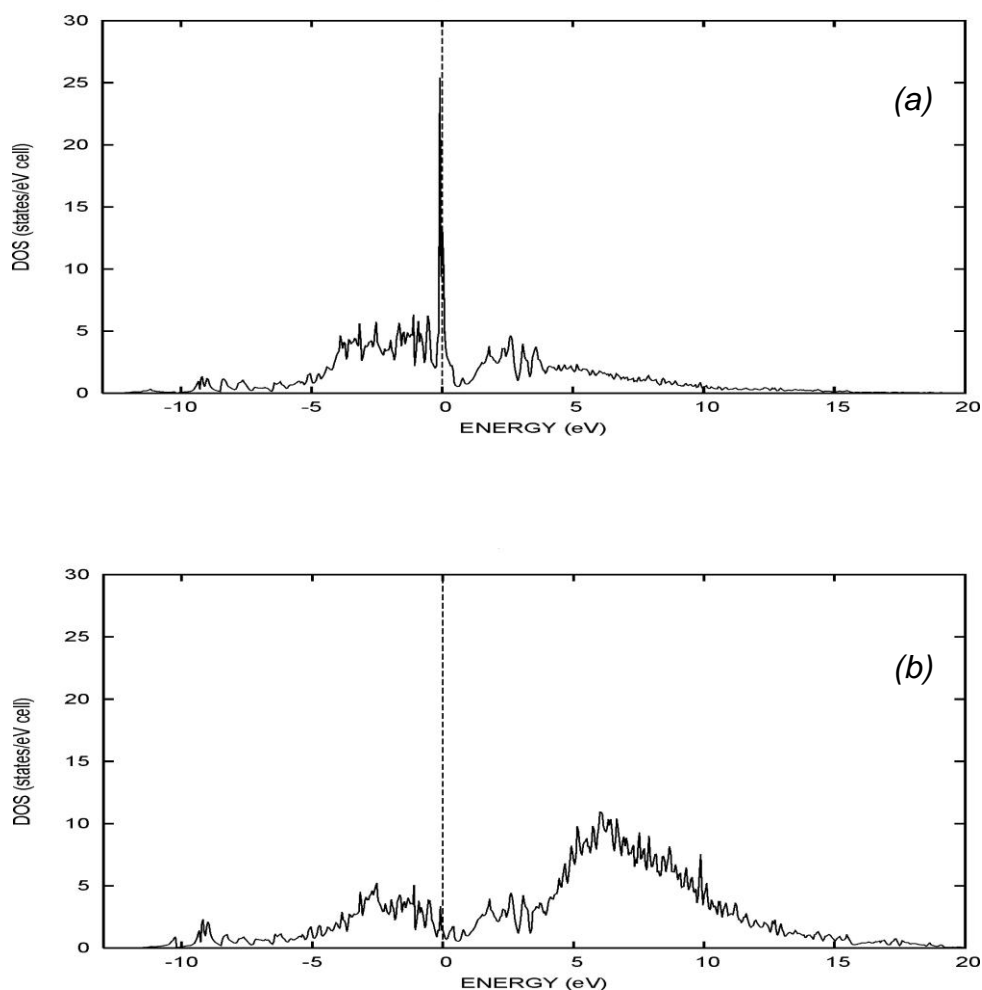
**Figure 6.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Y_2ReB_6$ .

Les DOS projetées sur les atomes indiquent un caractère covalent important entre la matrice métallique et le sous-réseau anionique, avec la présence d'états provenant de niveaux

métalliques dans la bande de valence, laquelle est majoritairement localisée sur les atomes de bore. Une participation des atomes non métalliques est aussi observée dans la bande de conduction (voir figure 7).



**Figure 7.** Projection de DOS de  $Y_2ReB_6$  sur les atomes de (a) Re, (b) Y et (c) B.



**Figure 8.** Projections de DOS de  $Y_2ReB_6$  sur (a) 5d de Re et (b) 4d de Y.

Nous avons tracé les COHP des liaisons B–B pour cette structure ainsi que celles des liaisons M–M et M–B. Elles sont représentées sur la figure 9. On remarque des interactions importantes entre le réseau métallique et non métallique. L’inspection des courbes COHP montre que les interactions Re–B sont plus importantes que les interactions Y–B, avec des valeurs -ICOHP correspondantes de 0,163 Ry/maille et de 0,109 Ry/maille (voir tableau 3). Les interactions Y–Re sont plus faibles. Les courbes –COHP montrent que les liaisons Re–B et Y–Re sont optimales pour le compte d’électrons expérimental. Au contraire, les bandes situées au dessus du niveau de Fermi jusqu’à + 5 eV présentent, comme les bandes occupées, un caractère liant.



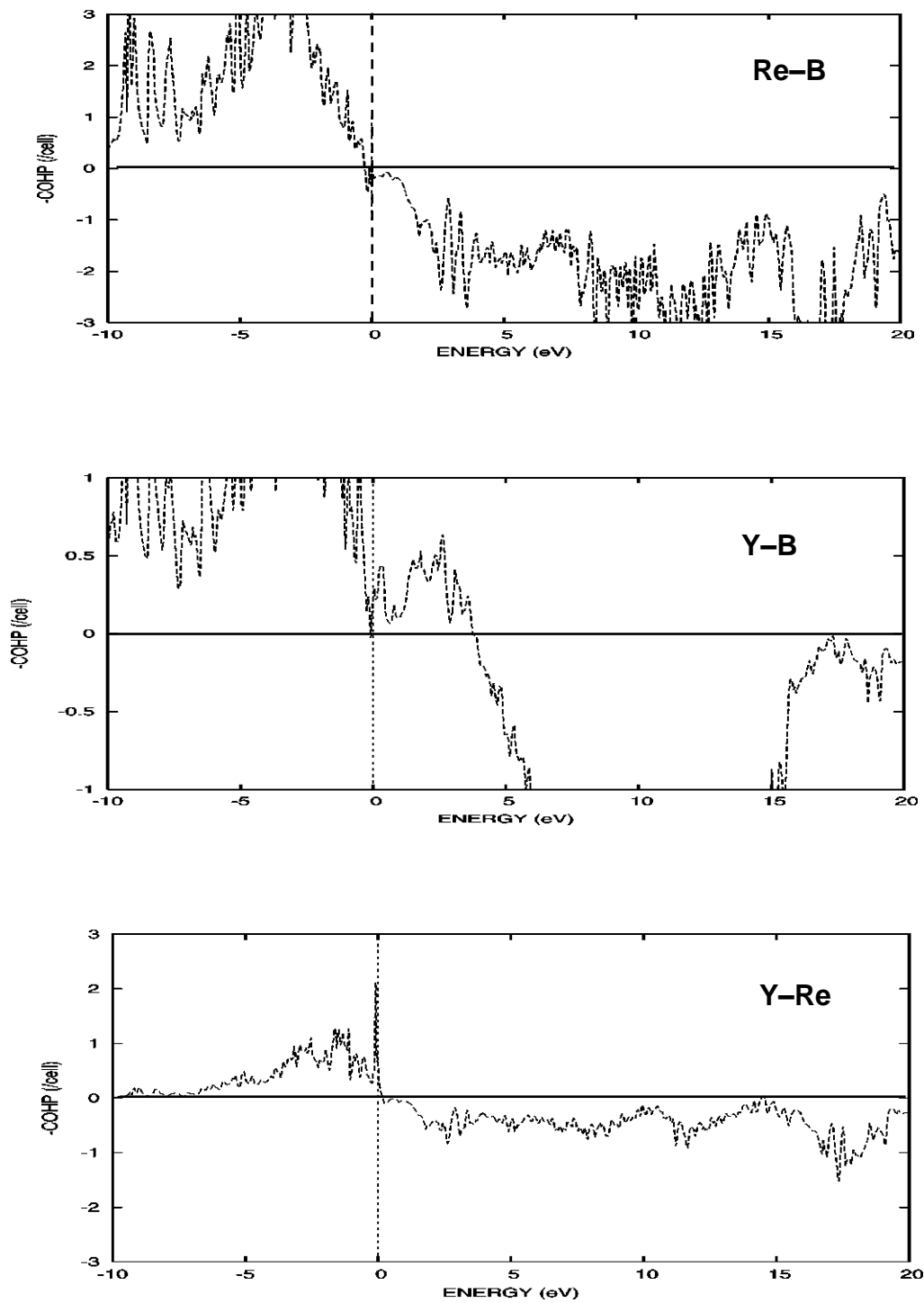


Figure 9. Courbes COHP moyennées pour les liaisons Re-B, Y-B et Y-Re et dans  $Y_2ReB_6$ .

**Tableau 3.** Principales distances interatomiques dans  $Y_2ReB_6$  et leurs valeurs *-ICOHP* normalisées.

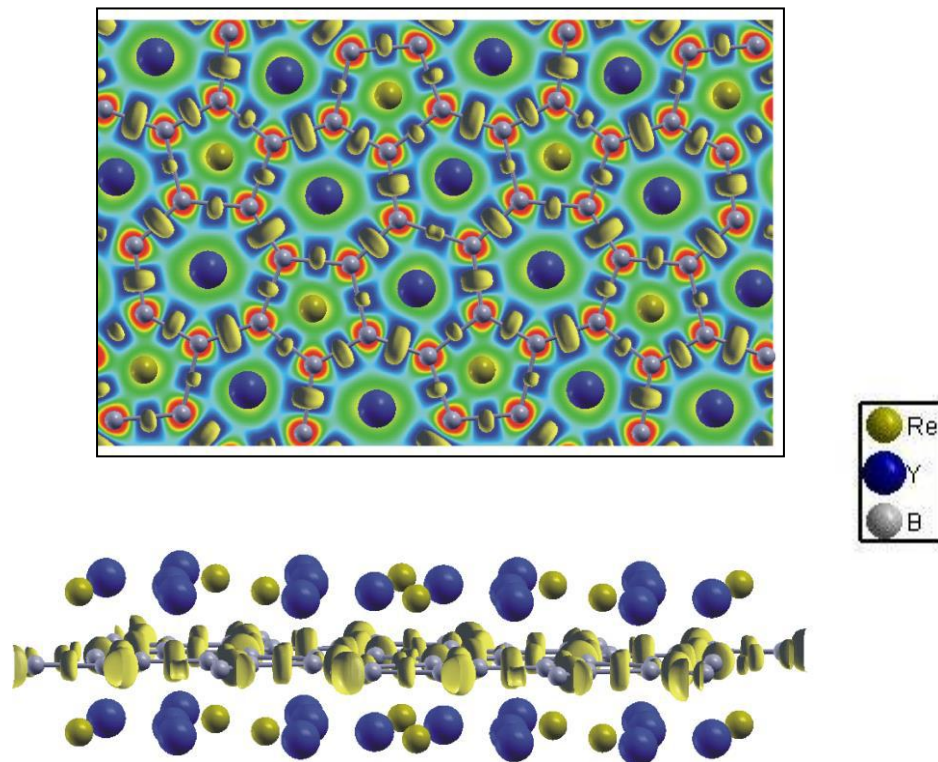
<i>Liaison</i>	<i>distance (Å)</i>	<i>-ICOHP (Ry/maille)</i>
B1–B1	1,662	0,470
B1–B2	1,843	0,293
B1–B5	1,847	0,286
B2–B3	1,960	0,240
B2–B6	1,766	0,417
B3–B4	1,675	0,421
B3–B5	1,749	0,414
B4–B5	1,867	0,281
B4–B6	1,868	0,347
B–B	1,662-1,868	0,352 <sup>a</sup>
Y–B	2,593-2,794	0,109 <sup>a</sup>
Re–B	2,378-2,874	0,163 <sup>a</sup>
Y–Re	2,858-3,250	0,073 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> moyennée.

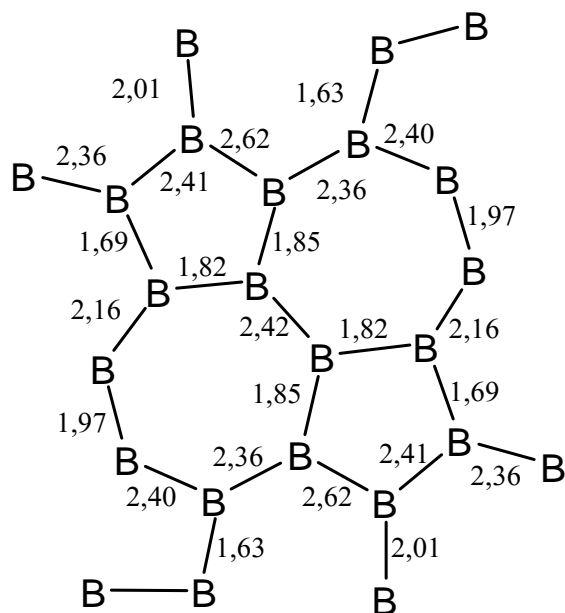
Une analyse à partir du calcul de la fonction ELF a aussi été réalisée. Les isosurfaces représentées sur la figure 10 correspondent à une valeur de 0,8 de la fonction ELF. Comme pour les borures  $MM'B_4$ , les électrons assurant les liaisons B–B sont fortement localisés alors que ceux dédiés aux liaisons métal-métal et métal-bore sont délocalisés. Là encore, les isosurfaces sont assez similaires quelle que soit la liaison B–B considérée.

Le calcul des bassins de la fonction ELF permet d'accéder au nombre d'électrons présent entre deux atomes (voir figure 11). Seuls les bassins localisés dans le plan des atomes de bore sont représentés. Si on calcule des charges associées aux atomes de bore à partir de ces valeurs, on se rend compte que les valeurs obtenues sont assez faiblement négative. Une analyse complète des bassins a permis de mettre en évidence l'existence de bassins au dessus de quelques atomes de bore. Etant donné leur positionnement, l'attribution des électrons présents dans ces bassins est problématique puisqu'ils peuvent être attribués à l'atome de bore ou

au métal le plus proche. Des analyses plus approfondies sont en cours pour tenter d'é luder ce point.



**Figure 10.** Surface d'isodensité  $\eta = 0,8$  de la fonction ELF calculée pour  $Y_2ReB_6$ .



**Figure 11.** Nombre d'électrons présents entre les atomes de bore liés selon l'analyse de la fonction ELF.

### ***1.2.2. Etude de la structure électronique de $Y_2ReB_6$ optimisé***

L'optimisation structurale du composé  $Y_2ReB_6$  a été effectuée à l'aide du programme Castep. Les paramètres de la maille optimisés sont en bon accord avec ceux enregistrés expérimentalement. Néanmoins, nous notons une très légère compression du volume de maille (voir tableau 4).

Les résultats d'optimisation de géométrie donnés dans le tableau 5 montrent un allongement des liaisons B1–B1, B3–B5 et B2–B6, B3–B4 d'environ 0,1 et 0,07 Å, respectivement, et un raccourcissement des liaisons B1–B5, B2–B3 en moyenne égal à 0,09 Å. Par contre, on observe un très bon accord des liaisons B1–B2, B4–B5 et B4–B6 avec celles des distances de la structure caractérisée expérimentalement. On note aussi de très faibles variations des autres distances, les plus importantes étant le raccourcissement des liaisons Re–B, Y–B et Y–Y d'environ 0,1 et 0,07 Å, respectivement.

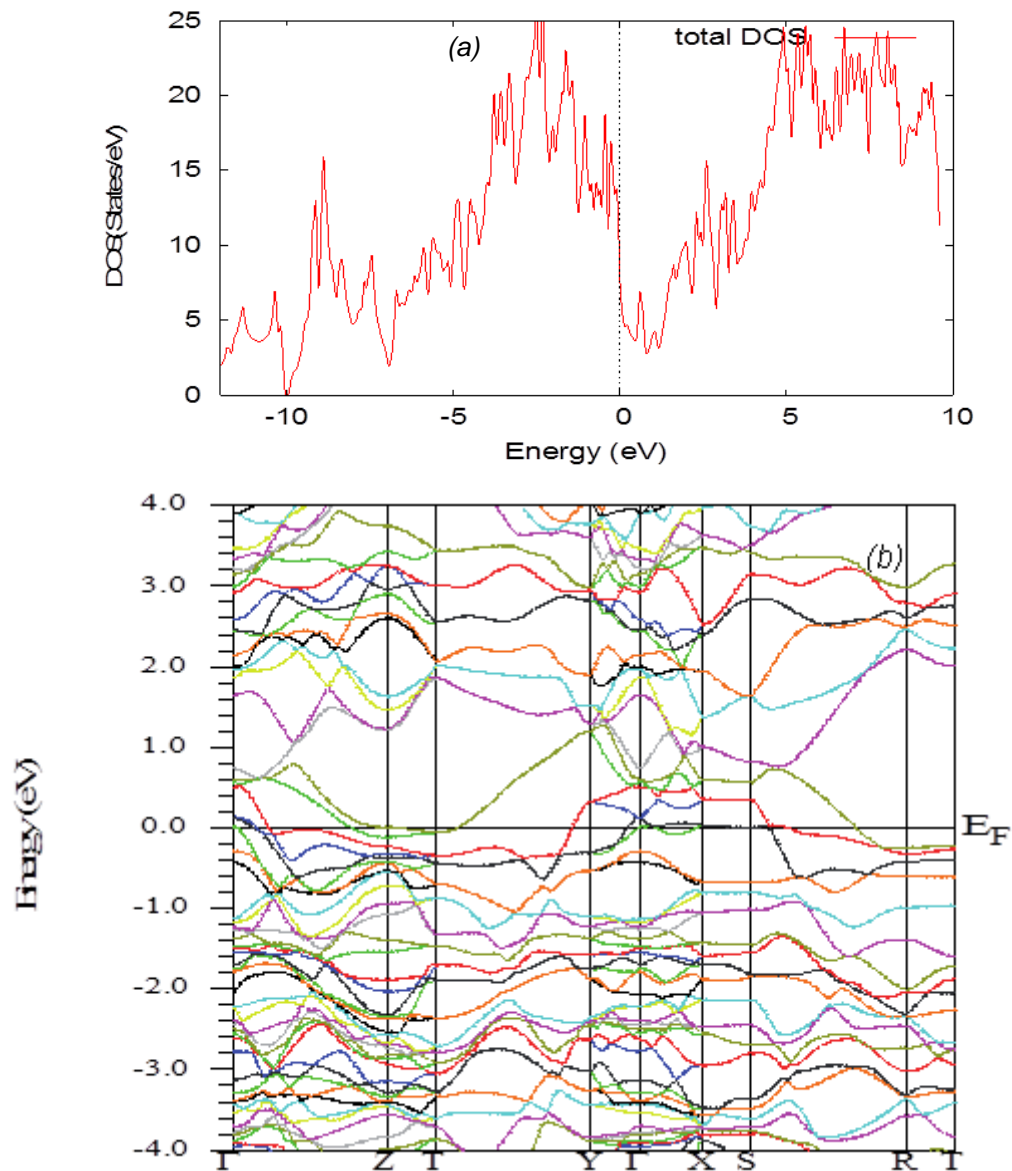
**Tableau 4.** Paramètres de maille des structures calculée et expérimentale de  $Y_2ReB_6$ .

<b><math>Y_2ReB_6</math></b>		
	<i>Structure optimisée</i>	<i>Structure Exp.</i>
<b>a (Å)</b>	9,174	9,175
<b>b (Å)</b>	11,544	11,550
<b>c (Å)</b>	3,674	3,673
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	389,139	389,232

**Tableau 5.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $Y_2ReB_6$ .

<b><math>Y_2ReB_6</math></b>			
		<i>Optimisée</i>	<i>Expérimentale</i>
<b>Y–</b>	<b>B</b>	2,743-2,828	2,593-2,794
	<b>Re</b>	2,830-2,851	2,858-3,250
	<b>Y</b>	3,674-3496	3,190-3,673
<b>Re–</b>	<b>B</b>	2,353-2,416	2,378-2,858
	<b>Re</b>	3,674-4.868	3,678-4,920
<b>B1–</b>	<b>B1</b>	1,824	1,662
	<b>B2</b>	1,811	1,843
	<b>B5</b>	1,794	1,847
<b>B2–</b>	<b>B3</b>	1,821	1,960
	<b>B6</b>	1,860	1,766
<b>B3–</b>	<b>B4</b>	1,741	1,675
	<b>B5</b>	1,855	1,749
<b>B4–</b>	<b>B5</b>	1,808	1,867
	<b>B6</b>	1,830	1,868

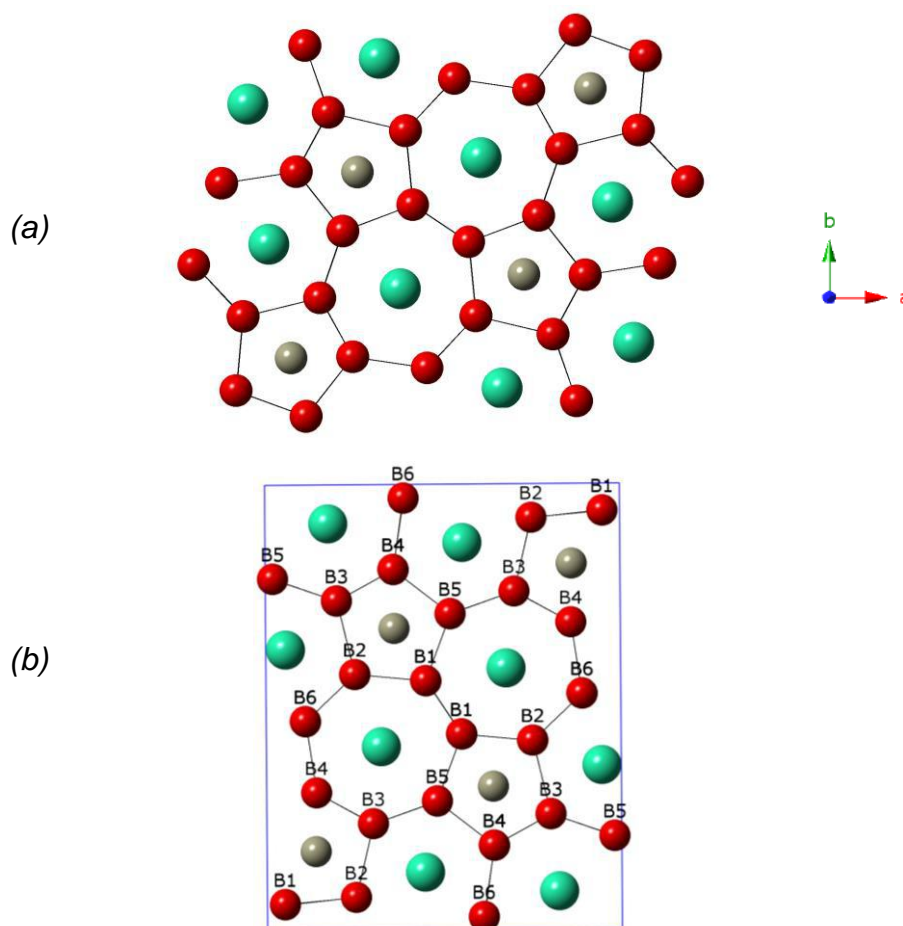
La courbe de densité d'états totale montre un caractère métallique pour le  $Y_2ReB_6$ . Nous pouvons constater que le niveau de Fermi est centré sur les atomes métalliques. Ceci est en accord avec le calcul précédemment réalisé avec le logiciel TB-LMTO-ASA et des résultats similaires ont été proposés par Ivanoskii et collaborateurs <sup>[19]</sup>. La structure de bandes pour ce composé calculée avec la fonctionnelle PBE est représentée sur la figure 12.



**Figure 12.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes calculées avec le logiciel WIEN2k de  $Y_2ReB_6$  optimisé.

## II. Etude cristallographique du composé $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$

L'arrangement structural de  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$  présente une symétrie orthorhombique  $Pbam$  [2]. Les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 9,070 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,460 \text{ \AA}$  et  $c = 3,461 \text{ \AA}$ . Une projection de la structure dans le plan  $ab$  et la maille élémentaire sont montrées sur la figure 13. Comme dans le composé  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$  décrit précédemment, cet arrangement peut être décrit comme l'alternance des couches métalliques de lutécium et de rhénium et des plans bidimensionnels de bore constitués de pentagones, d'hexagones et d'heptagones [2, 3, 16]. Les atomes de lutécium sont situés entre les hexagones et les heptagones, tandis que les atomes de rhénium sont positionnés entre les pentagones. Les atomes de bore sont tricoordonnés. Les distances B–B varient entre 1,624-1,936  $\text{\AA}$ , Lu–B = 2,553-2,752  $\text{\AA}$ , Re–B = 2,330-2,429  $\text{\AA}$ . Les contacts Lu–Re, Lu–Lu et Re–Re sont de 2,795-3,04  $\text{\AA}$ , 3,478-4,953  $\text{\AA}$  et 3,60-4,828  $\text{\AA}$  (voir tableau 6).



**Figure 13.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire de  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$  de type  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ .

**Tableau 6.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $Lu_2ReB_6$  type  $Y_2ReB_6$ .

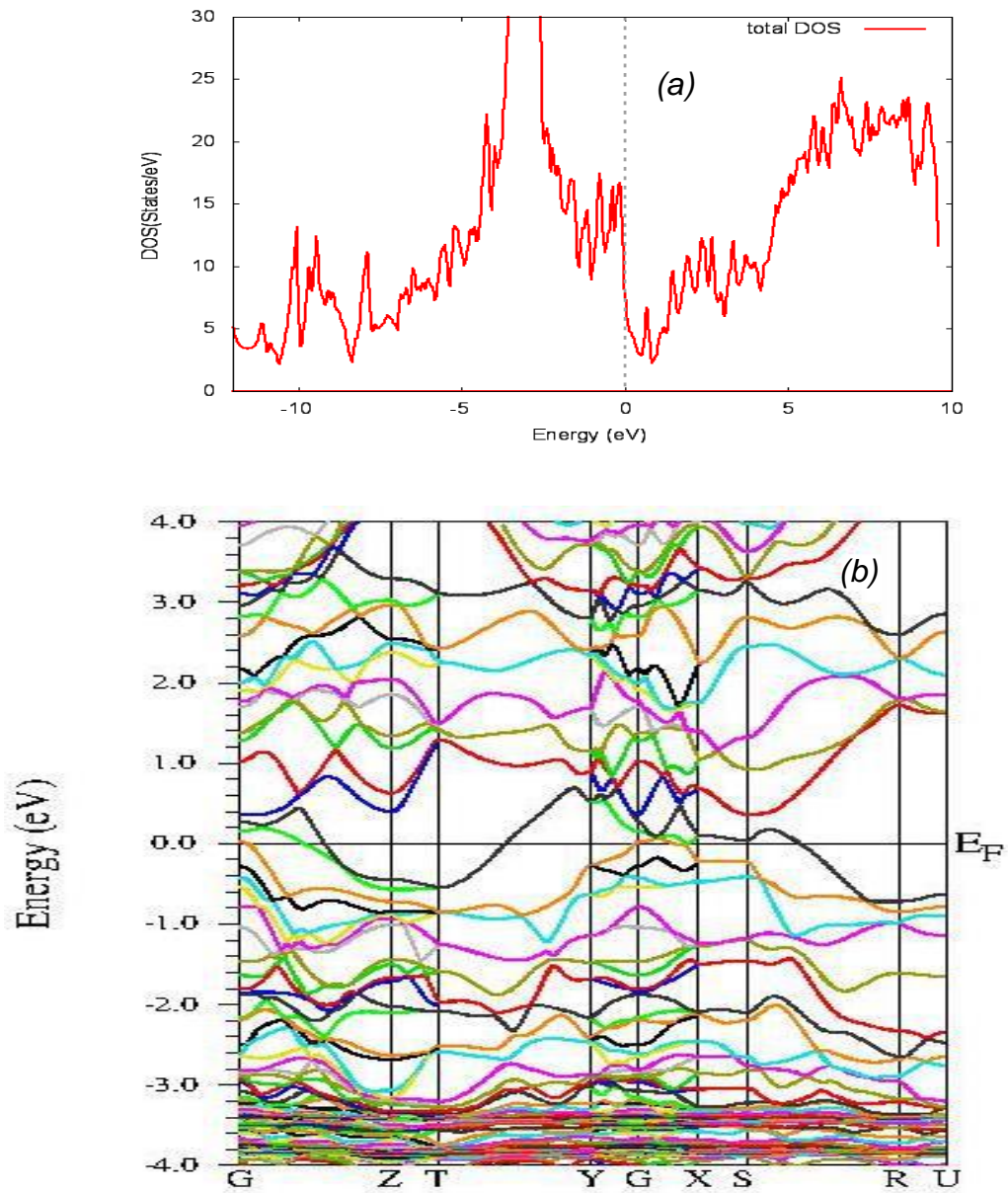
<b><math>Lu_2ReB_6</math></b>					
	<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>		<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>
<b>B1–B1</b>	1,766	1,642	<b>Lu–B</b>	2,548-2,791	2,553-2,752
<b>B1–B2</b>	1,809	1,823	<b>Re–B</b>	2,325-2,384	2,330-2,429
<b>B1–B5</b>	1,798	1,825	<b>Lu–Lu</b>	3,60-4,984	3,478-4,953
<b>B2–B3</b>	1,808	1,936	<b>Lu–Re</b>	2,796-3,807	2,795-3,04
<b>B2–B6</b>	1,829	1,746	<b>Re–Re</b>	3,60-4,815	3,60-4,825
<b>B3–B4</b>	1,735	1,657			
<b>B3–B5</b>	1,809	1,730			
<b>B4–B5</b>	1,804	1,846			
<b>B4–B6</b>	1,801	1,845			

## ***II.1. Etude DFT***

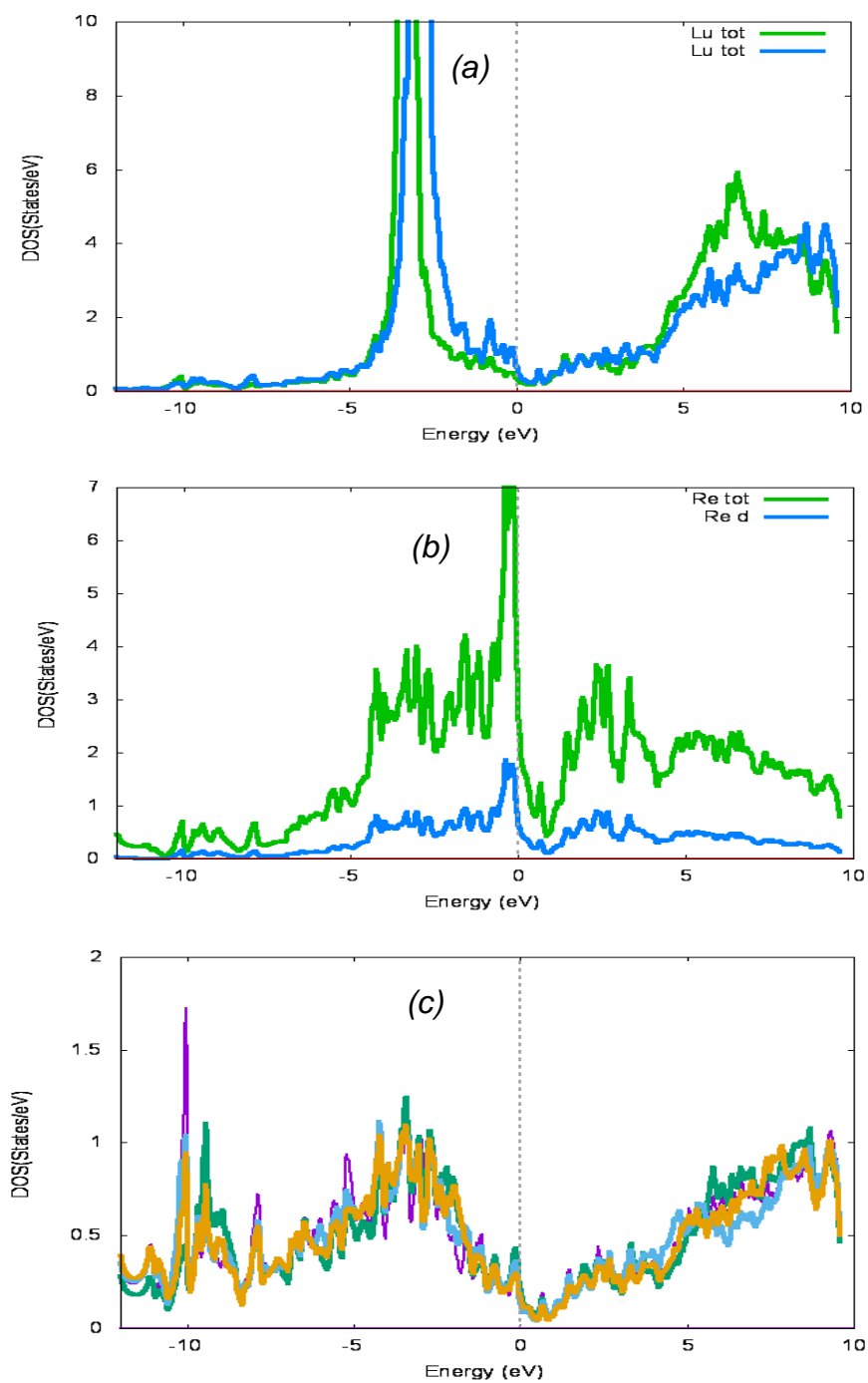
### ***II.1.1. Etude de la structure électronique de $Lu_2ReB_6$ expérimental***

La DOS totale de  $Lu_2ReB_6$  est reportée sur la figure 14. On relève un minimum de densité d'états au niveau de Fermi, Ceci est confirmé par la structure de bandes. La situation diffère de celle de  $Y_2ReB_6$  où l'on notait un caractère métallique plus important. Les projections sur les atomes de bore, de lutécium et de rhénium sont représentées sur la figure 15. Les états 5d de Re constituent une large part de la densité d'états qui s'étend entre -10 eV au-dessous et jusqu'à environ +10 eV au-dessus du niveau de Fermi. Les états occupés forment un pic proche du niveau de Fermi. Une occupation des états 4f de Lu au-dessous de niveau de Fermi (voir figure 16). Les états bore au-dessus du niveau de Fermi sont dus aux orbitales antiliantes 2p. Le large du pic au-dessous du niveau de Fermi est en réalité constitué de deux pics, très proches l'un de l'autre, respectivement autour de -4 et -4,5 eV.

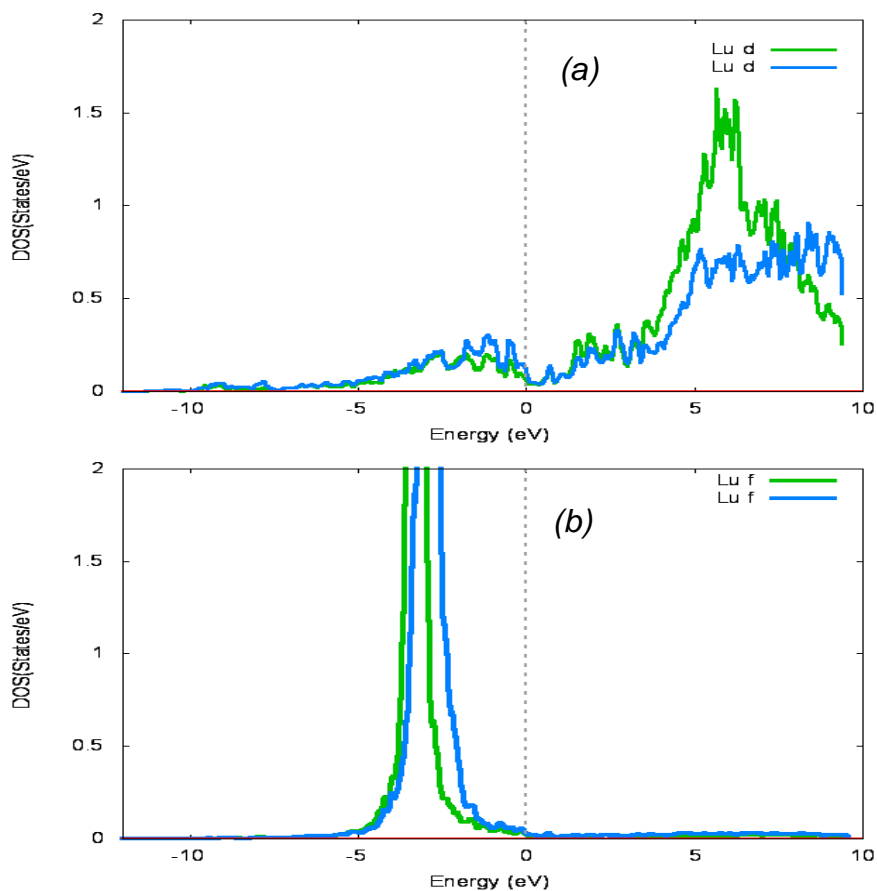




**Figure 14.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Lu_2ReB_6$ .



**Figure 15.** Projection de DOS de  $Lu_2ReB_6$  sur les atomes de (a) Lu, (b) Re et 5d de Re et (c) B.

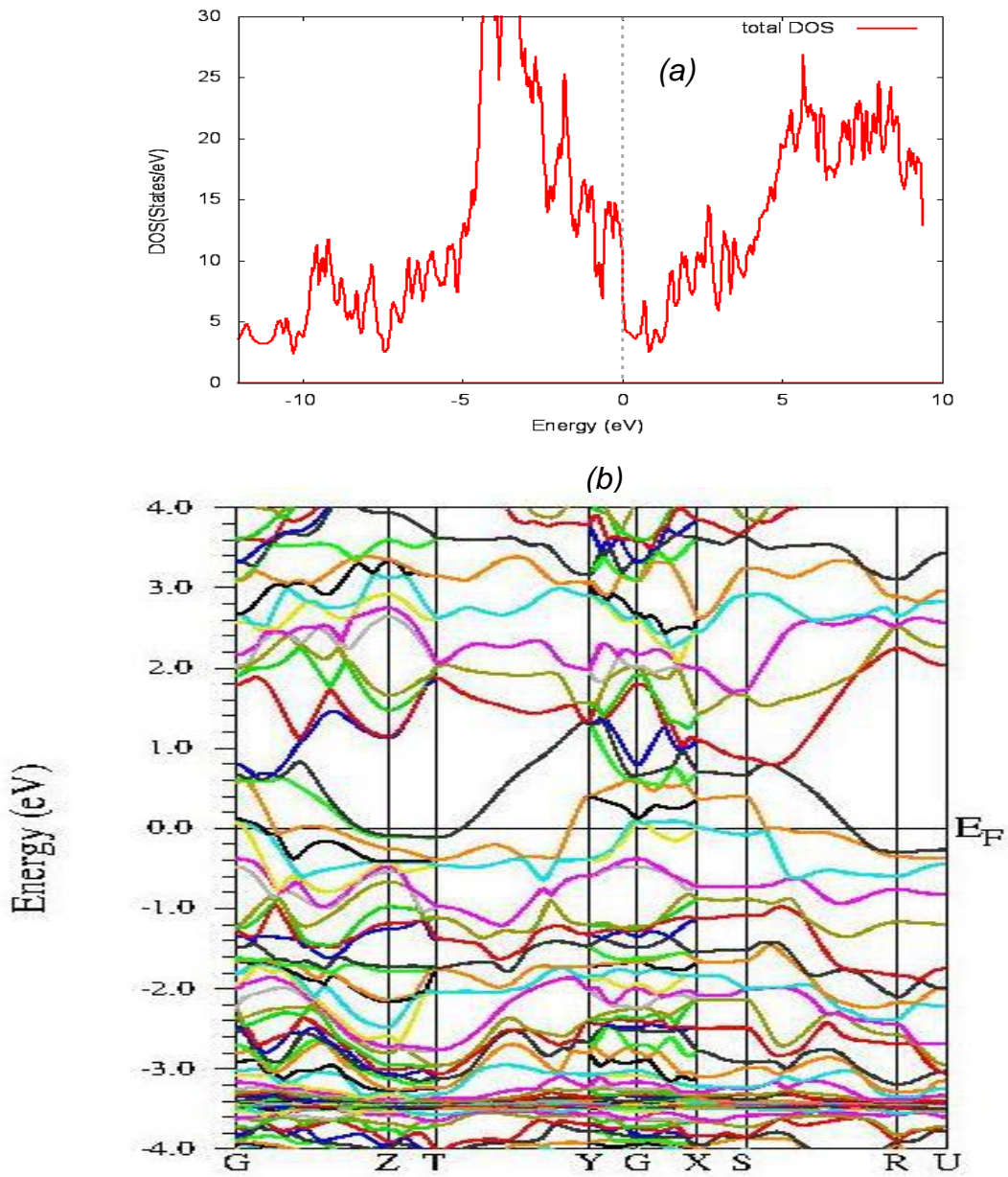


### ***II.1.2. Etude de la structure électronique de $Lu_2ReB_6$ optimisée***

L'optimisation structurale du composé  $Lu_2ReB_6$  a été effectuée à l'aide du programme Castep. Les paramètres de la maille optimisée sont en bon accord avec celles enregistrées expérimentalement. Néanmoins, nous notons une augmentation du volume de maille (voir tableau 7). Les résultats d'optimisation de géométrie donnés dans le tableau 6 montrent un allongement des liaisons B1–B1 et B2–B6, B3–B4, B3–B5 d'environ 0,1 Å et 0,07 Å, respectivement et un raccourcissement des liaisons B2–B3 et B1–B2, B1–B5, B4–B5, B4–B6 d'ordre 0,12 Å et en moyenne égale à 0,04 Å, respectivement. Par contre un très bon accord des liaisons métal-bore (Lu–B, Re–B) est noté avec celles des distances de la structure caractérisée expérimentalement.

**Tableau 7.** Paramètres de mailles des structures calculée et expérimentale de  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$ .

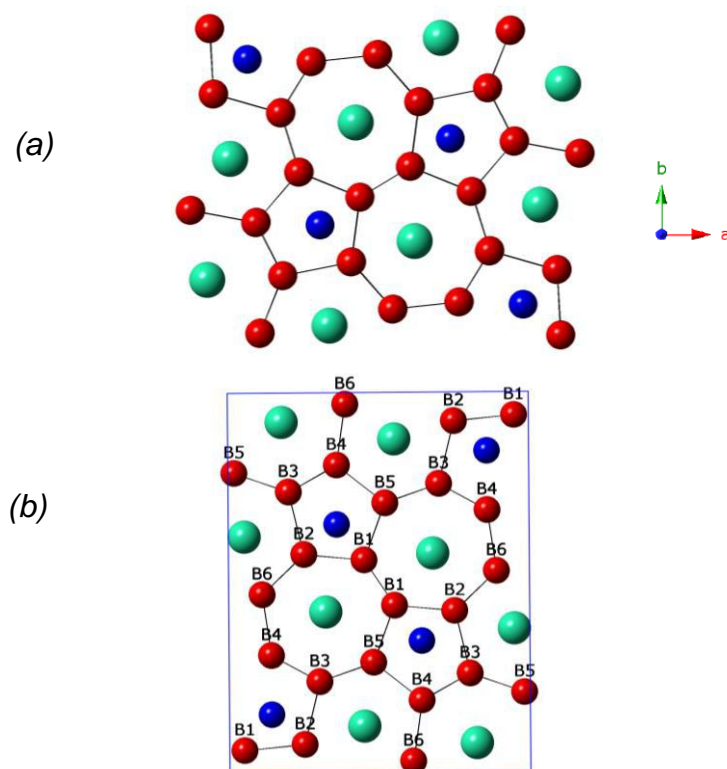
$\text{Lu}_2\text{ReB}_6$		
	Structure optimisée	Structure Exp.
<b>a</b> (Å)	9,070	9,075
<b>b</b> (Å)	11,403	11,410
<b>c</b> (Å)	3,609	3,60
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> )	373,362	372,764



**Figure 17.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$  optimisé.

### III. Etude cristallographique du composé $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$

Le composé  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  parmi les composés les plus rares avec les métaux de transition 3d [3], ( $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  [6],  $\text{Sc}_2\text{CrB}_6$  [7],  $\text{Lu}_{1.34}\text{V}_{1.66}\text{B}_6$  [8],  $\text{Er}(\text{V}_{0.77}\text{Ta}_{0.23})\text{VB}_6$  [9]). L'arrangement du borure ternaire  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  cristallise dans le groupe d'espace orthorhombique  $Pbam$ , avec  $a = 8,969 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,340 \text{ \AA}$  et  $c = 3,490 \text{ \AA}$  [20]. Comme dans le composé  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$  décrit précédemment, on note une alternance des couches métalliques et des couches d'atomes de bore formées des cycles à cinq, six et sept. Les atomes de lutécium sont positionnés entre les hexagones et les heptagones et les atomes de fer se situent entre les pentagones. La connectivité des atomes de bore est la même que celle observée dans  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$  les contacts B–B sont du même ordre de grandeur et varient dans l'intervalle 1,629-1,924  $\text{ \AA}$ , les distances métal-métalloïde et métal-métal mesurées dans  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  sont les suivants : Lu–B = 2,498-2,718  $\text{ \AA}$ , Fe–Fe = 3,490-4,301  $\text{ \AA}$ , Lu–Fe = 2,641-3,525  $\text{ \AA}$  et Lu–Lu = 3,490-4,810  $\text{ \AA}$  (voir tableau 8). Une projection de la structure sur le plan  $ab$  et la maille élémentaire avec numérotation des atomes sont représentées sur la figure 18.



**Figure 18.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire du  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  de type  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ .

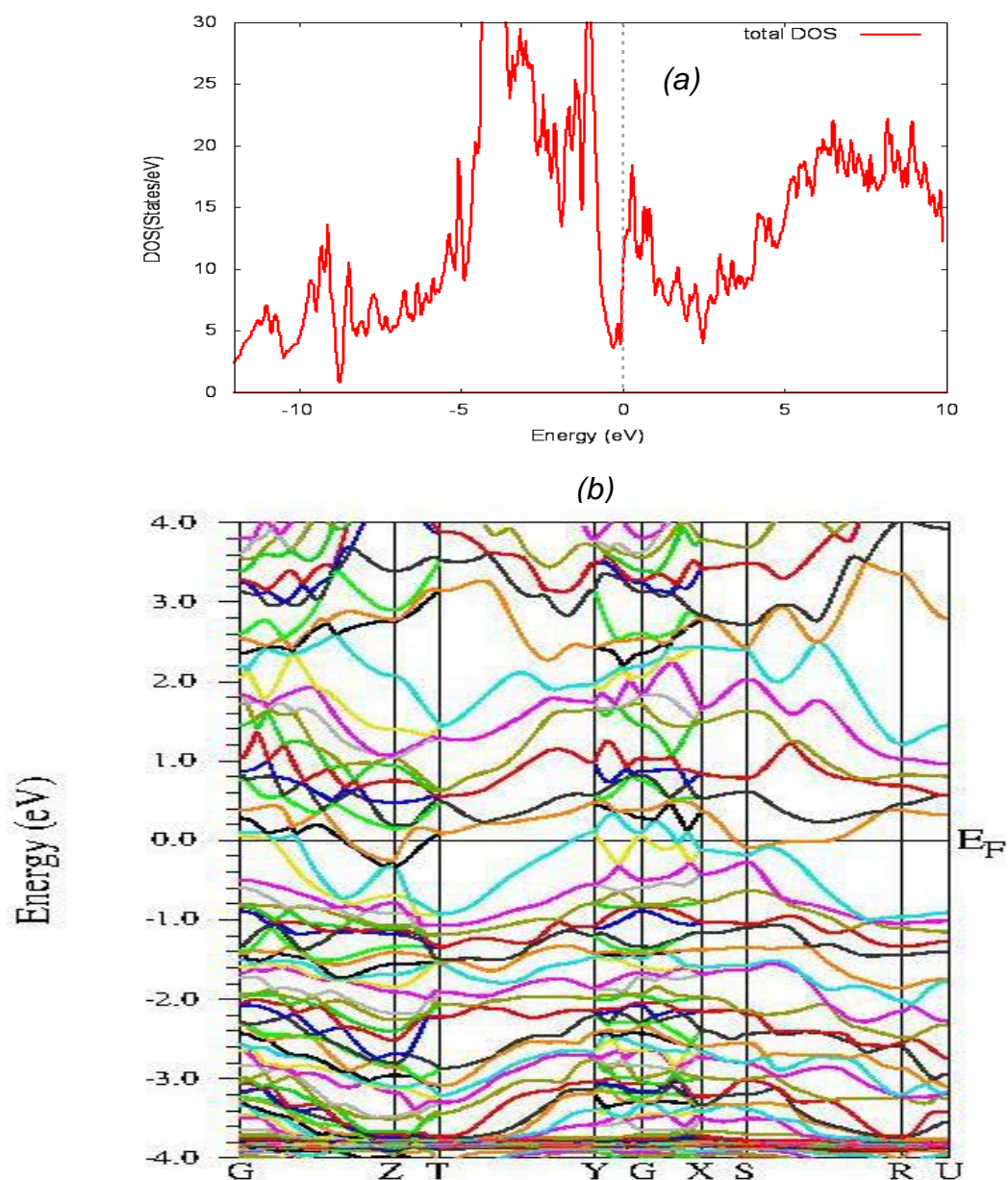
**Tableau 8.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $Lu_2FeB_6$  de type  $Y_2ReB_6$ .

<b><math>Lu_2FeB_6</math></b>					
	<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>		<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>
<b>B1–B1</b>	1,797	1,629	<b>Lu–B</b>	2,506-2,706	2,498-2,718
<b>B1–B2</b>	1,728	1,801	<b>Fe–B</b>	2,241-2,308	2,195-2,484
<b>B1–B5</b>	1,762	1,813	<b>Lu–Lu</b>	3,396-4,850	3,490-4,810
<b>B2–B3</b>	1,774	1,924	<b>Lu–Fe</b>	2,786-3,016	2,641-3,525
<b>B2–B6</b>	1,819	1,730	<b>Fe–Fe</b>	3,462-4,759	3,490-4,301
<b>B3–B4</b>	1,680	1,640			
<b>B3–B5</b>	1,847	1,711			
<b>B4–B5</b>	1,743	1,829			
<b>B4–B6</b>	1,777	1,834			

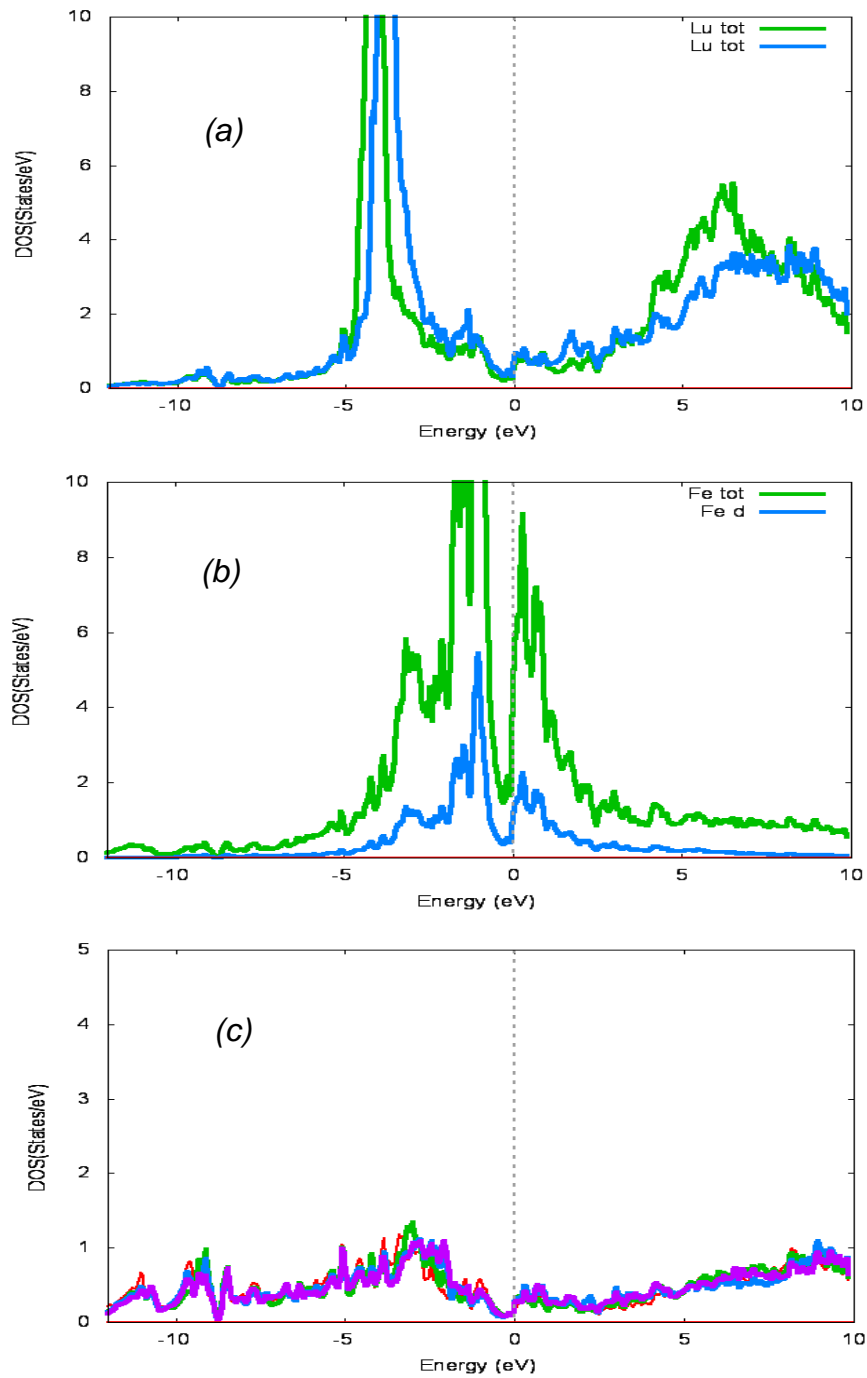
### III.1. Etude DFT

#### III.1.1. Etude de la structure électronique de $Lu_2FeB_6$ expérimentale

La courbe de densité d'états totale du composé  $Lu_2FeB_6$  est présentée sur la figure 19. La forme de la DOS présente un minimum au niveau de Fermi mais non nulle, comme dans le composé  $Lu_2ReB_6$ , traduisant un caractère quasi « semi-métallique ».



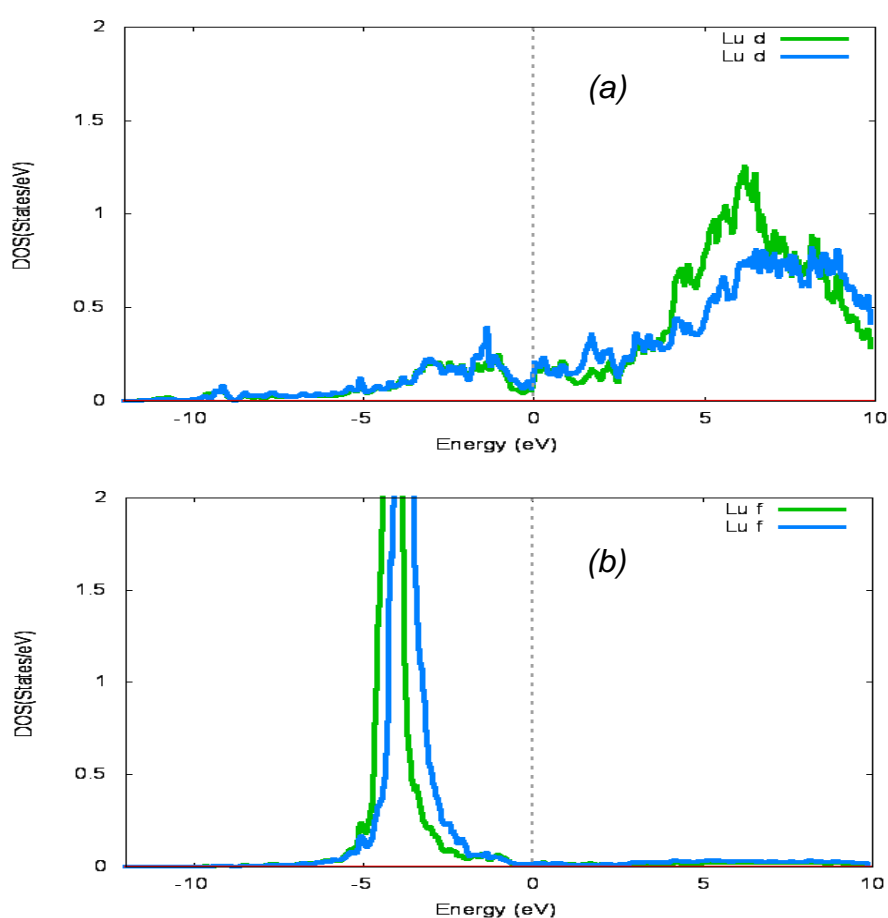
**Figure 19.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Lu_2FeB_6$ .



**Figure 20.** DOS de  $Lu_2FeB_6$  sur les atomes de (a) Lu, (b) Fe et 3d de Fe et (c) B.



L'analyse des courbes DOS projetées sur les métaux (figures 20 et 21) montre une contribution assez importante des états 3d du fer entre 0 et -5 eV. Nous relevons la présence non négligeable d'états 5d de Lu au-dessous du niveau de Fermi qui viennent se mélanger aux orbitales des métalloïdes. Ceci reflète quelque covalence entre les deux sous-réseaux. Comme dit précédemment pour le composé  $Lu_2ReB_6$ , la largeur du pic au-dessous de niveau de Fermi est en réalité constitué de deux pics, très proches l'un de l'autre et respectivement autour de -4 et -4,5 eV. Les deux pics correspondant aux états 4f occupés résonnent à la même énergie ; ce qui conduit à un seul pic dans la densité d'états centré à -4 eV.



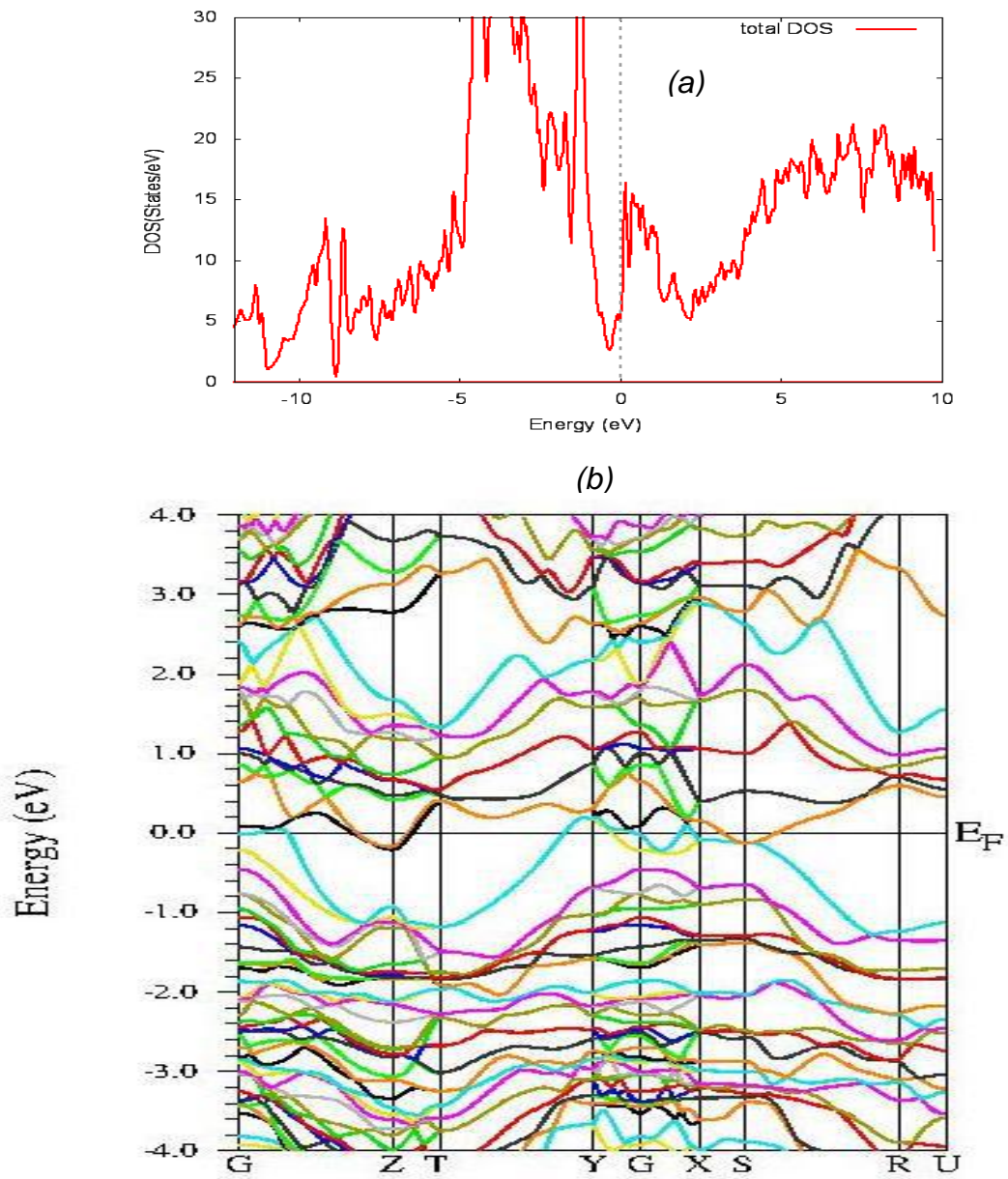
**Figure 21.** Projections de DOS de  $Lu_2FeB_6$  sur (a) 5d et (b) 4f de Lu.

### **III.1.2. Etude de la structure électronique de $Lu_2FeB_6$ optimisée**

L'optimisation structurale du composé  $Lu_2FeB_6$  a été effectuée à l'aide du programme Castep. Les résultats d'optimisation ont montré un léger raccourcissement des paramètres de maille avec une compression du volume de la maille (voir tableau 9). Les résultats d'optimisation de géométrie montrés dans le tableau 8 indiquent un allongement des liaisons B1–B1 et B2–B6, B3–B4, B3–B5 d'environ 0,16 et 0,06 Å, respectivement. Un raccourcissement des liaisons B2–B3 et B1–B2, B1–B5, B4–B5, B4–B6 entre 0,06 Å et 0,15 Å, respectivement. Nous notons également des raccourcissements des liaisons Lu–Fe, Fe–B et des allongements des contacts Fe–Fe.

**Tableau 9.** Paramètres de mailles des structures calculée et expérimentale de  $Lu_2FeB_6$ .

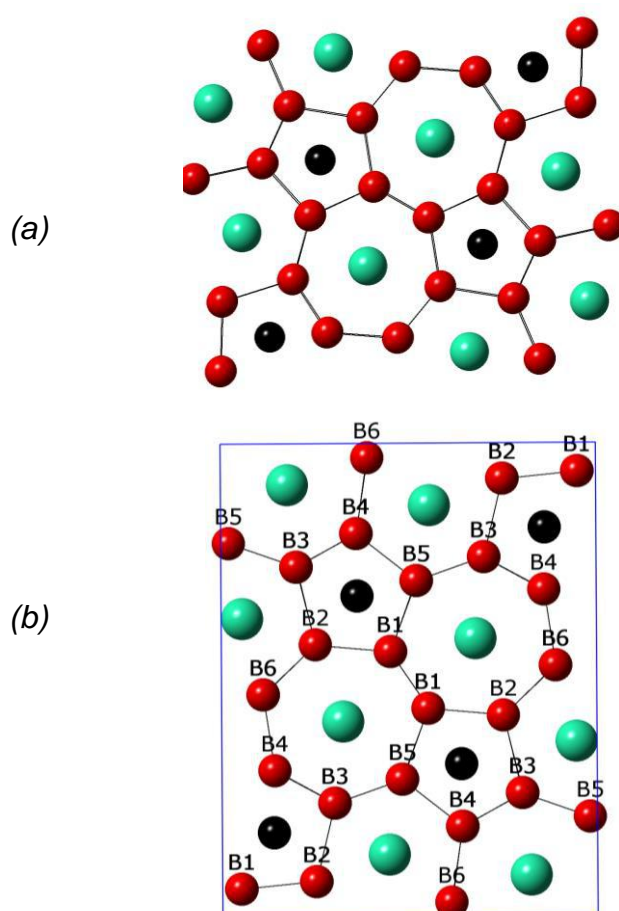
<b><math>Lu_2FeB_6</math></b>		
	<i>Structure optimisée</i>	<i>Structure Exp.</i>
<b>a (Å)</b>	8,962	8,969
<b>b (Å)</b>	11,306	11,340
<b>c (Å)</b>	3,462	3,490
<b>Volume (Å<sup>3</sup>)</b>	350,848	354,962



**Figure 22.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Lu_2FeB_6$  optimisé.

#### IV. Etude cristallographique du composé $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$

Le composé  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  figure parmi les quelques exemples de borures ternaires avec l'aluminium ( $\text{Sc}_2\text{AlB}_6$  [10, 11],  $\text{Yb}_2\text{AlB}_6$  [12, 13],  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  [14]). Comme  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$ ,  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  présentent une symétrie orthorhombique  $Pbam$ ,  $a = 8,987 \text{ \AA}$ ,  $b = 11,334 \text{ \AA}$  et  $c = 3,633 \text{ \AA}$  [21, 3]. Une projection de la structure dans le plan  $ab$  et la maille élémentaire sont illustrées sur la figure 23. Les distances B–B varient entre 1,630-1,923  $\text{ \AA}$ . Les contacts métal-métal et métal-métalloïde enregistrés sont les suivants : Lu–Al = 2,744-3,012  $\text{ \AA}$ , Lu–Lu = 3,433-4,846  $\text{ \AA}$ , Al–Al = 3,673-4,879  $\text{ \AA}$ , Lu–B = 2,578-2,771  $\text{ \AA}$  et Al–B = 2,360-2,457  $\text{ \AA}$  (voir tableau 10).



**Figure 23.** (a) Projection dans le plan  $ab$  et (b) maille élémentaire du  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  de type  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ .

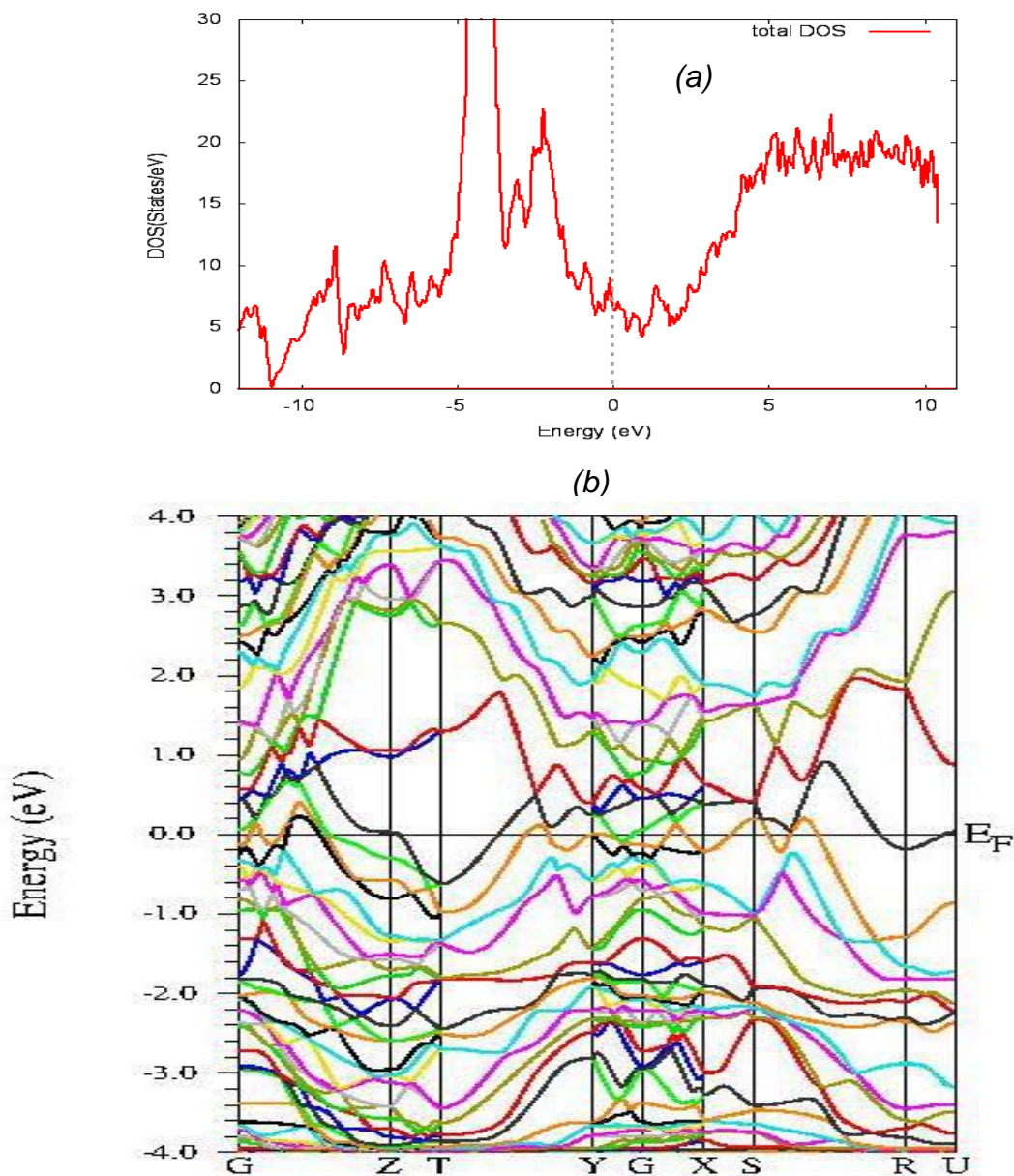
**Tableau 10.** Principales distances interatomiques (Å) calculées et expérimentales dans le composé ternaire  $Lu_2AlB_6$  de type  $Y_2ReB_6$ .

<b><math>Lu_2AlB_6</math></b>					
	<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>		<i>Optimisée</i>	<i>Exp.</i>
<b>B1–B1</b>	1,725	1,630	<b>Lu–B</b>	2,561-2,748	2,578-2,771
<b>B1–B2</b>	1,809	1,805	<b>Al–B</b>	2,334-2,402	2,360-2,457
<b>B1–B5</b>	1,813	1,812	<b>Lu–Lu</b>	3,423-4,958	3,433-4,846
<b>B2–B3</b>	1,854	1,923	<b>Lu–Al</b>	2,561-3,983	2,774-3,012
<b>B2–B6</b>	1,793	1,731	<b>Al–Al</b>	3,587-4,818	3,673-4,879
<b>B3–B4</b>	1,736	1,642			
<b>B3–B5</b>	1,755	1,714			
<b>B4–B5</b>	1,846	1,830			
<b>B4–B6</b>	1,756	1,833			

#### ***IV.1. Etude DFT***

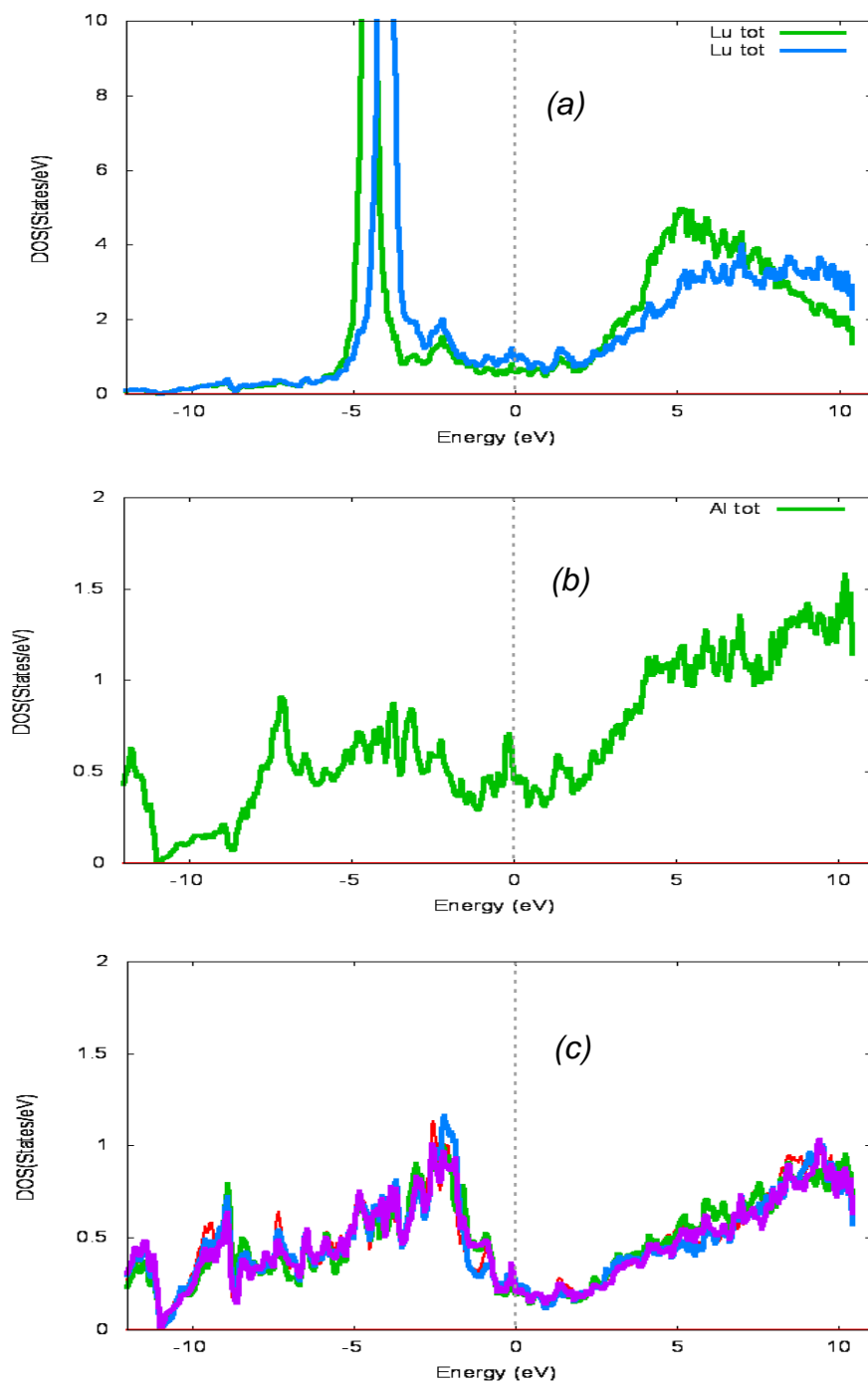
##### ***IV.1.1. Etude de la structure électronique de $Lu_2AlB_6$ expérimentale***

Comme dans le cas des autres composés du même type, on procédera à l'analyse des courbes de densités d'états. La DOS totale et la structure de bandes de  $Lu_2AlB_6$  sont reportées sur la figure 24. On ne relève aucune bande interdite ni minimum de densité d'états. Le composé montre un caractère métallique.

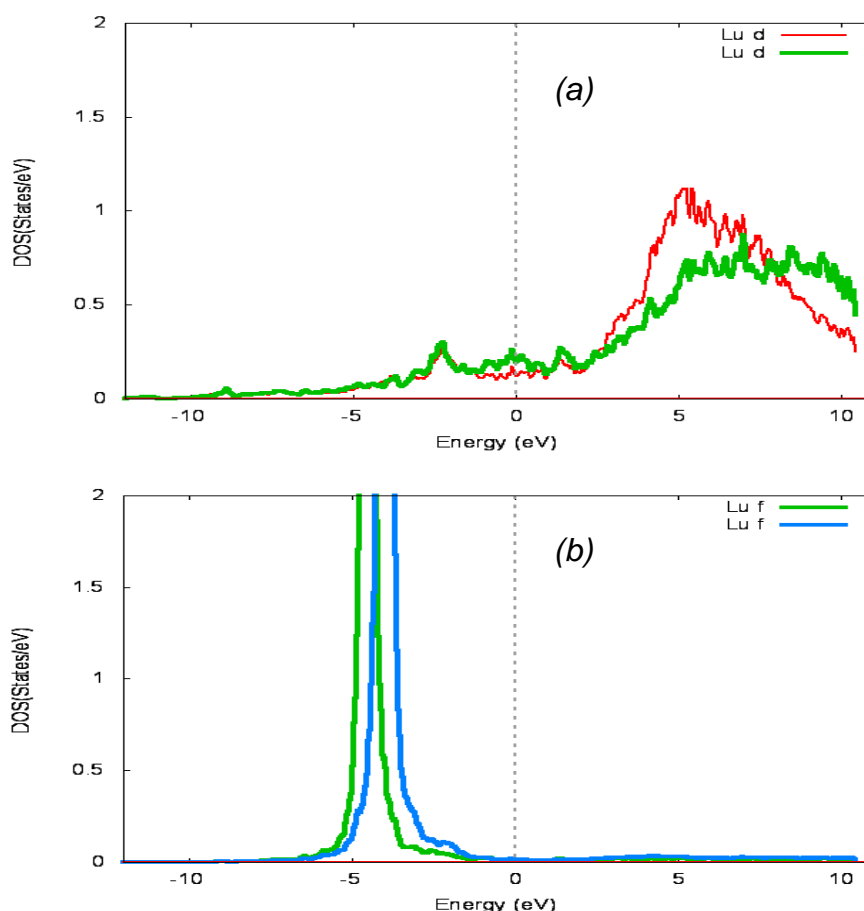


**Figure 24.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Lu_2AlB_6$ .

Les courbes de densités d'états sur les figures 25 et 26 montrent une contribution dominante des états 5d du lutécium entre -10 eV et +10 eV. L'occupation du bas de la bande 5d (Lu) confirme le caractère métallique pour ce composé avec une légère participation des états aluminium au niveau de Fermi. Comme dit précédemment pour les deux composés  $Lu_2ReB_6$  et  $Lu_2FeB_6$ , le large du pic au-dessous de niveau de Fermi est en réalité constitué de deux pics, très proches l'un de l'autre et respectivement autour de -4 et -4,5 eV. Les deux pics correspondant aux états 4f occupés résonnent à la même énergie, conduisant à un seul pic dans la densité d'états centré à -4 eV.



**Figure 25.** Projection de DOS de  $Lu_2AlB_6$  sur les atomes de (a) Lu, (b) Al et (c) B.



**Figure 26.** Projections de la DOS de  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  sur (a) 5d et (b) 4f de Lu.

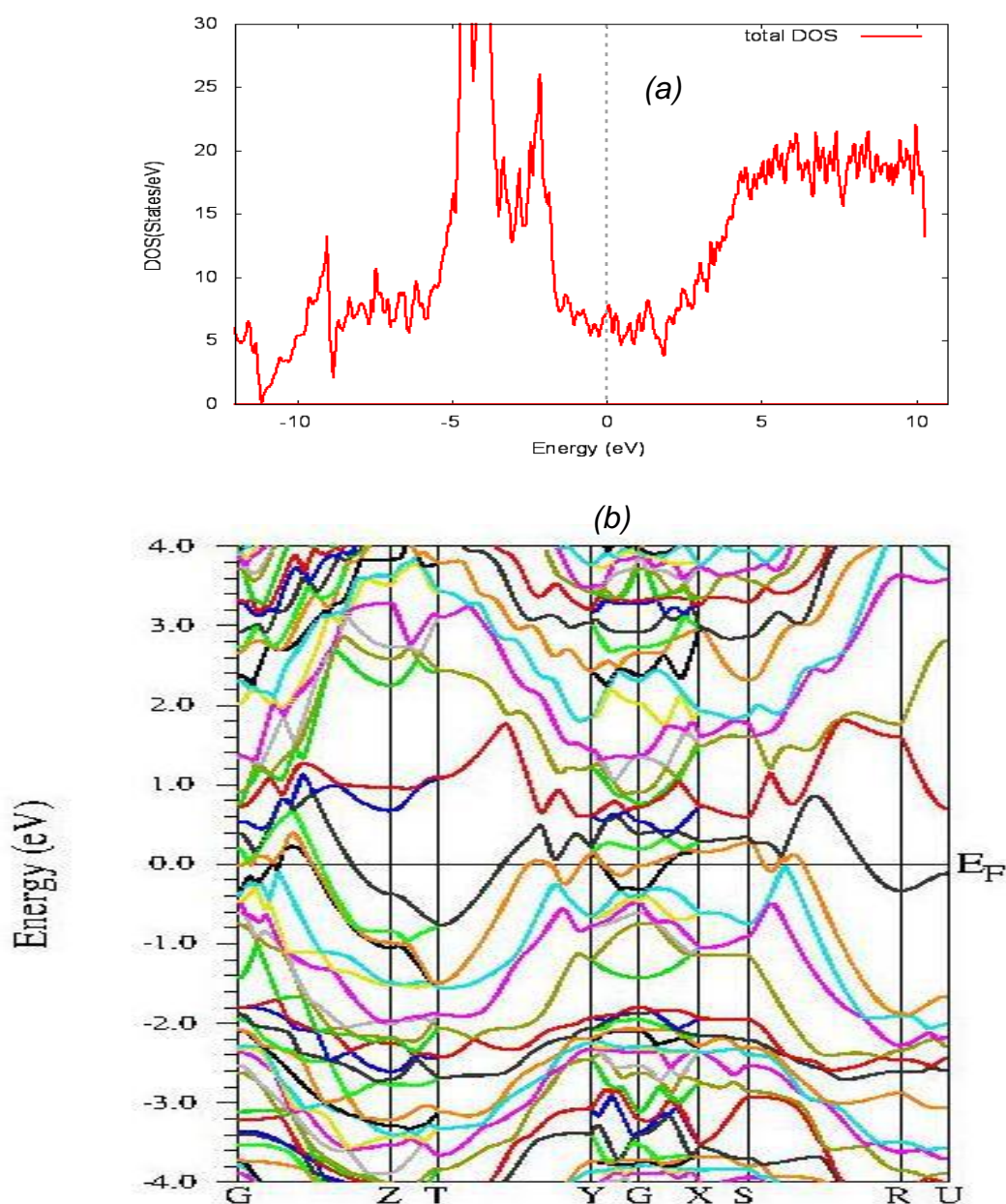
#### IV.1.2. Etude de la structure électronique de $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$ optimisé

L'optimisation structurale du composé  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$  a été effectuée à l'aide du programme Castep. Les résultats d'optimisation ont montrés un raccourcissement des paramètres de la maille avec une compression significative du volume de la maille (voir tableau 11). Comme décrit précédemment pour les composés  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$  et  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$ , les résultats d'optimisation de géométrie montrés dans le tableau 10 indiquent un allongement des liaisons B1–B1, B2–B6, B3–B4, B3–B5 et B4–B5 en moyenne d'environ 0,06 Å. Un raccourcissement des liaisons B2–B3 et B4–B6 de l'ordre de 0,06 Å est noté. Par contre, nous notons un très bon accord des distances B1–B2 et B1–B avec celles enregistrées pour la structure expérimentale. Nous relevons des raccourcissements des liaisons Lu–Lu, Al–Al et Al–B.



**Tableau 11.** Paramètres de mailles des structures calculées et expérimentaux de  $Lu_2AlB_6$ .

$Lu_2AlB_6$		
	<i>Structure optimisée</i>	<i>Structure Exp.</i>
<b>a</b> (Å)	9,056	9,175
<b>b</b> (Å)	11,418	11,550
<b>c</b> (Å)	3,587	3,673
<b>Volume</b> (Å <sup>3</sup> )	370,944	389,232


**Figure 27.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $Lu_2AlB_6$  optimisé.

## Conclusion

La structure de  $Y_2ReB_6$  présente des feuillets bidimensionnels de bore formés de pentagones, d'hexagones et d'heptagones, alternant avec des couches d'atomes métalliques. Des calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue pour plusieurs charges (de 6- à 9-) montrent une situation semi-métallique pour les deux charges  $(B_6)^{6-}$  et  $(B_6)^{8-}$  et des caractères métallique et isolant respectivement pour  $(B_6)^{7-}$  et  $(B_6)^{9-}$ .

Des calculs DFT sur ce composé montrent que le niveau de Fermi se situe dans un pic de densité d'états important, pour lequel on note une contribution importante des états de l'yttrium. Ceci confirme le caractère de conduction métallique de ce composé.

Les charges atomiques nettes calculées avec le programme d'optimisation Castep conduit à la répartition des charges des atomes des différents borures de types  $Y_2ReB_6$  reportées dans le tableau 12. Les charges des atomes  $(Y1)^{1.60+}$  et  $(Y2)^{1.44+}$  et  $(Lu1)^{1.59+}$  et  $(Lu2)^{1.44+}$  dans  $Lu_2ReB_6$  sont similaires, par contre  $(Re)^{6.09+}$  dans  $Y_2ReB_6$  est plus positif que  $(Re)^{0.07+}$  dans  $Lu_2ReB_6$ , tandis qu'une différence négligeable pour les charges des atomes du bore est observée. Alors que l'ajout d'un électron supplémentaire dans  $Lu_2FeB_6$  conduit à une augmentation de la charge des terres rares de +0,17 pour Lu1 et +0,25 pour Lu2, mais par contre à aucun changement dans la charge du métal de transition  $(Fe)^{0.06+}$  et une augmentation des charges du réseau non-métallique pour tous les atomes de bore. Dans le composé  $Lu_2AlB_6$ , on note une diminution des valeurs des charges des atomes de terres rares  $(Lu1)^{1.47+}$  et  $(Lu2)^{1.21+}$  avec une charge significative pour  $(Al)^{0.64+}$ , tandis que l'on remarque une augmentation des charges du réseau métalloïde comparé à celui dans  $Y_2ReB_6$  (voir tableau 12).

**Tableau 12.** Charges atomiques des différents composés optimisés de type  $M_2M'B_6$ .

Charges atomiques de la structure optimisée							
$Y_2ReB_6$		$Lu_2ReB_6$		$Lu_2FeB_6$		$Lu_2AlB_6$	
<b>B1</b>	-0,49	<b>B1</b>	-0,50	<b>B1</b>	-0,58	<b>B1</b>	-0,55
<b>B2</b>	-0,52	<b>B2</b>	-0,51	<b>B2</b>	-0,59	<b>B2</b>	-0,57
<b>B3</b>	-0,52	<b>B3</b>	-0,51	<b>B3</b>	-0,58	<b>B3</b>	-0,54
<b>B4</b>	-0,51	<b>B4</b>	-0,51	<b>B4</b>	-0,58	<b>B4</b>	-0,55
<b>B5</b>	-0,52	<b>B5</b>	-0,51	<b>B5</b>	-0,59	<b>B5</b>	-0,57
<b>B6</b>	-0,57	<b>B6</b>	-0,54	<b>B6</b>	-0,57	<b>B6</b>	-0,54
<b>Re</b>	+0,09	<b>Re</b>	+0,07	<b>Fe</b>	+0,06	<b>Al</b>	+0,64
<b>Y1</b>	+1,60	<b>Lu1</b>	+1,59	<b>Lu1</b>	+1,76	<b>Lu1</b>	+1,47
<b>Y2</b>	+1,44	<b>Lu2</b>	+1,44	<b>Lu2</b>	+1,69	<b>Lu2</b>	+1,21

## Détails des calculs

Les courbes DOS et COHP ainsi que la structure de bandes ont été obtenues avec le logiciel TB-LMTO-ASA. Les fonctions 5s, 5p, 4d, et 6s, 6p, 4f ont été utilisées respectivement, pour la définition des sphères de l'yttrium et du rhénium et 2s, 2p pour la définition des sphères du bore. La zone de Brillouin a été subdivisée en  $4 \times 4 \times 12$  points k et une énergie cut-off 500 eV.

Les optimisations de géométries ont été effectuées en utilisant le programme Castep en utilisant la fonctionnelle PBE. Des pseudo-potentiels ultra-mous ont été utilisés pour représenter les électrons de cœur de façon à ce que seulement les électrons de valence, à savoir  $2s^2 2p^1$  pour le bore,  $3s^2 3p^1$  pour l'aluminium,  $3d^6 4s^2$  pour le fer,  $6s^2 5p^6 5d^5 6s^2$  pour le rhénium,  $4s^2 4p^6 4d^1 5s^2$  pour l'yttrium,  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ ,  $5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$  pour le lutécium. Soient traités explicitement. L'échantillonnage de la zone de Brillouin était de  $3 \times 3 \times 7$  points k pour la structure orthorhombique *Pbam*.

Les calculs des structures des bandes de la structure optimisée des différents composés ont été calculés avec le logiciel WIEN2k utilisant la fonctionnelle PBE avec 1000 points k. La convergence des itérations auto-cohérentes a été réalisée à 0,0001 Ry. Les valeurs des rayons atomiques étaient de 1,55 pour B, 2,23 pour Re et 2,54 pour Y dans  $Y_2ReB_6$  ; 1,58 pour B, 2,23 pour Fe et 2,49 pour Lu dans  $Lu_2FeB_6$  ; 1,63 pour B, 2,32 pour Re et 2,5 pour Lu dans  $Lu_2ReB_6$  ; 1,62 pour B, 2,19 pour Al et 2,5 pour Lu dans  $Lu_2AlB_6$ .

## **Bibliographie**

- [1] Yu. B. Kuz'ma, *Kristallografiya* 15, **1970**, 372.
- [2] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Kristallografiya* 17, **1972**, 658.
- [3] A. M. Alekseeva, A. M. Abakumov, P. S. Chizhov, A. Leithe-Jasper, W. Schnelle, Yu. Prots, J. Hadermann, E. V. Antipov, Yu. Grin, *Inorg. Chem.* 46, **2007**, 7378.
- [4] Yu. B. Kuz'ma, S. I. Svarichevskaya, *Sov. Phys. Crystallogr.* 17, **1972**, 569.
- [5] A. Leithe-Jasper, P. Rogl, P. E. Potter, *J. Nucl. Mater.* 217, **1994**, 194.
- [6] O. M. Dub, Yu. B. Kuz'ma, M. I. David, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 344, **1991**, 861.
- [7] S. Mykhanlenko, V. Babizhetskij, Yu. B. Kuz'ma, *J. Solid State Chem.* 177, **2004**, 439.
- [8] N. F. Chaban, S. I. Mikhalenko, V. M. Davidov, Yu. B. Kuz'ma, *Powder Metall. Met. Ceram.* 41, **2002**, 162.
- [9] Yu. B. Kuz'ma, Yu. Prots, Yu. Z. Grin, *Kristallografiya. NCS* 218, **2003**, 159.
- [10] S. Okada, K. Kudou, T. Tanaka, T. Shishido, V. N. Gurin, T. Lundström, *J. Solid State Chem.* 177, **2004**, 547.
- [11] S. Okada, T. Tanaka, A. Leithe-Jasper, Yu. Michiue, V. N. Gurin, *J. Solid State Chem.* 154, **2000**, 49.
- [12] S. I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, M. M. Korsukova, V. N. Gurin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg.* 16, **1980**, 1941.
- [13] L. I. Derkhachenko, V. N. Gurin, M. M. Korsukova, A. A. Nechitailov, A. P. Nechitailov, Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, *AIP Conf. Proc.* 231, **1991**, 451.
- [14] S. Yu, Y. Okada, T. Lundström, K. Kudou, T. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, **1996**, 4718.
- [15] J. Nagamatsu, N. Nagava, T. Muranaka, Y. Zenitani, J. Akimitsu, *Nature.* 410, **2001**, 63.
- [16] S. I. Mikhalenko, Yu. B. Kuz'ma, A. S. Sobolev, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.* 16, **1977**, 36.
- [17] N. I. Medvedeva, Yu. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Docl. Phys. Chem.* 383, **2002**, 75.
- [18] G. K. Strukova, V. F. Degtyareva, D. V. Shivkun et al., *Phys. B (Amsterdam)* 172, **1991**, 175.

- [19] N. I. Medvedeva, Yu. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Phys. Chem.*, 383, **2002**, 75-77.
- [20] O. M. Dub, Yu. B. Kuz'ma, M. I. David, *Poroshkovaya Metall. Met.* 26, **1987**, 563-566.
- [21] P. Rogl, H. Nowotny, *Rare Earths Mod. Sci. Technol.* 3, **1982**, 353.

## *Deuxième partie*

### *Les borocarbures de terres-rares*

## **Chapitre I**

# **Introduction à la chimie des borocarbures de terres-rares**



## **Introduction générale**

La chimie structurale du bore est particulièrement riche et variée. Nous l'avons vu dans la première partie de ce manuscrit. C'est également le cas pour la chimie des borocarbures. Les borocarbures de terres-rares par exemple, de formule générale  $TR_xB_yC_z$  ( $TR = Sc, Y, Ln, Ac$ ), constituent une famille importante qui offre une diversité topologique originale, en particulier des sous-réseaux bore-carbone. Ces composés, généralement préparés par four à arc ou à haute fréquence, à haute température, ont reçu une attention particulière ces dernières années à cause de leurs propriétés magnétiques et électriques. La plupart sont conducteurs électriques et quelques-uns sont mêmes supraconducteurs à très basse température. Les composés qui ont été caractérisés structuralement sont répertoriés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Borocarbures de terres-rares  $TR_xB_yC_z$  caractérisés par diffraction des rayons X ou des neutrons.

Type structural		CEV <sup>a</sup>	réseau B-C	réf.
<b>Réseaux bidimensionnels (2-D)</b>				
LaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	(Y)	4,25	2/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> ]	[1, 2]
CeB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	(Pr, Nd, Dy, Ho)	4,25	2/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ) <sup>2</sup> ]	[3]
ScB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>		4,25	2/∞-(B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> (B <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> (B <sub>3</sub> C <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> B <sub>4</sub> C <sub>3</sub> ]	[4]
YB <sub>2</sub> C	(Sc, Tb to Lu)	4,33	2/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (B <sub>5</sub> C <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> ]	[5, 6]
ThB <sub>2</sub> C	(Ce, U <sup>b</sup> , Np, Pu)	4,33	2/∞-[B <sub>6</sub> (B <sub>6</sub> C <sub>3</sub> ) <sup>2</sup> ]	[7, 8]
α-UB <sub>2</sub> C <sup>c</sup>		4,33	2/∞-[B <sub>6</sub> C <sub>2</sub> ) <sup>2</sup> ]	[9]
Gd <sub>2</sub> B <sub>3</sub> C <sub>2</sub>		4,60	2/∞-[(B <sub>8</sub> C <sub>4</sub> ) <sup>3</sup> ]	[10]
Sc <sub>2</sub> B <sub>1.1</sub> C <sub>3.2</sub>		5,13	[C]-2/∞-[(BC <sub>2</sub> ) <sup>3</sup> ]	[11]
<b>Chaînes branchées infinies (1-D)</b>				
YBC	(Dy, Ho, Er)	5,00	1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[5]
ThBC		5,00	1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[12]
UBC	(Np, Pu)	5,00	1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[13]
UB <sub>0.78</sub> C <sub>1.22</sub>		5,11	1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[14]
Th <sub>3</sub> B <sub>2</sub> C <sub>3</sub>		5,00 <sup>d</sup>	[C]-1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[15]
Gd <sub>4</sub> B <sub>3</sub> C <sub>4</sub>		5,29	[BC <sub>2</sub> ]-1/∞-[B <sub>2</sub> C <sub>2</sub> ]	[16]
<b>Chaînes (0-D)</b>				
La <sub>15</sub> B <sub>14</sub> C <sub>19</sub>		4,94	[B <sub>4</sub> C <sub>7</sub> ][B <sub>5</sub> C <sub>6</sub> ]	[17]
LaBC	(Ce, Pr, Nd, Sm)	5,00	[B <sub>5</sub> C <sub>5</sub> ]	[18]
Ce <sub>10</sub> B <sub>9</sub> C <sub>12</sub>	(La, Nd)	5,00	[B <sub>5</sub> C <sub>8</sub> ][B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ]	[19]
Ce <sub>5</sub> B <sub>4</sub> C <sub>5</sub>	(La)	5,22	[B <sub>4</sub> C <sub>4</sub> ][B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ][BC <sub>2</sub> ][C]	[20]
La <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	(Ce, Nd, Gd, Ho)	5,63	[BC <sub>3</sub> ][C]	[21]
Sc <sub>2</sub> BC <sub>2</sub>	(Nd)	5,67	[BC <sub>2</sub> ]	[22]
Gd <sub>5</sub> B <sub>2</sub> C <sub>5</sub>	(Sm)	5,86	[BC <sub>2</sub> ][C]	[23]
Nd <sub>25</sub> B <sub>12</sub> C <sub>28</sub>		5,57	[B <sub>2</sub> C <sub>4</sub> ][B <sub>3</sub> C <sub>3</sub> ][BC <sub>2</sub> ][C]	[24]
Lu <sub>3</sub> BC <sub>3</sub>		6,00	[BC <sub>2</sub> ][C]	[25]
Sc <sub>3</sub> B <sub>0.75</sub> C <sub>3</sub>		6,20	[BC <sub>2</sub> ][C]	[26]

<sup>a</sup> Compte d'électrons de valence par atome du groupe principal :  $(3x+3y+4z)/y+z$ .

<sup>b</sup> Haute température.

<sup>c</sup> Basse température.

<sup>d</sup> On suppose la valeur topochimique formelle de séparation :  $\text{ThC} + 2 \text{ThBC} = \text{Th}_3\text{B}_2\text{C}_3$ .

Les borocarbures de terres-rares peuvent être classés en trois grandes catégories, selon la dimension de l'arrangement des atomes non métalliques. Dans la première catégorie, les atomes de bore et de carbone forment des feuillets bidimensionnels (2-D) alternant avec des plans 2-D formés par les atomes métalliques. Dans la deuxième famille, l'association du bore et du carbone conduit à la formation de chaînes infinies unidimensionnelles (1-D), généralement en zig-zag. Ces chaînes d'atomes de bore branchées par des atomes de carbone sont isolées les unes des autres et sont insérées dans des canaux construits par les atomes de métal. Enfin, la troisième catégorie comprend des composés dans lesquels les atomes de bore et de carbone s'assemblent pour former des pseudo « molécules » linéaires ou quasi-linéaires de dimension finie, piégées dans les cavités de la matrice métallique. Ces chaînettes finies peuvent être de longueurs différentes, variant jusqu'à présent, de trois atomes, telle que  $\text{BC}_2$  dans  $\text{Sc}_2\text{BC}_2$  [22] par exemple, à 13 atomes, telle que  $\text{B}_5\text{C}_8$  dans  $\text{C}_{10}\text{B}_9\text{C}_{12}$  [20]. Notons que dans ces mêmes composés, on peut également trouver des atomes de carbone isolés ou des haltères  $\text{C}_2$ .

D'après l'électronégativité des éléments en jeu, le transfert de charge des métaux de terres-rares vers le bore et le carbone doit être important, permettant d'utiliser le concept de Zintl-Klemm [27, 28]. Ce concept simple suppose un mode de liaison ionique entre les atomes de métal complètement oxydés (habituellement  $\text{TR}^{3+}$ , parfois  $\text{TR}^{4+}$  tel que Ce ou Th) et le système anionique B/C. Il est alors possible de définir un compte d'électrons de valence moyen (CEV) par atome de non-métal, obtenu en additionnant les électrons de valence de tous les atomes et en divisant par le nombre d'atomes de bore et de carbone :  $(3x+3y+4z)/y+z$  (voir tableau 1). Les composés contenant des réseaux bore/carbone 2-D ont les plus petites valeurs de CEV, pour la plupart comprises entre 4 et 5 [29, 30]. Les composés contenant des chaînes 1-D ont des valeurs de CEV aux environs de 5 [4, 5]. Des valeurs de CEV plus grandes correspondent aux phases au sein desquelles les atomes non métalliques forment des « molécules » de taille finie (0-D) [6]. Les valeurs de CEV, calculées pour tous les composés  $\text{TR}_x\text{B}_y\text{C}_z$  dont les structures ont été caractérisées, permettent de proposer une première interprétation de la dimensionnalité du sous-réseau non métallique dans ces composés, qui diminue lorsque le nombre d'électrons augmente. Cette approximation fournit donc une interprétation grossière de la dimensionnalité du sous-réseau B/C dans les phases ternaires  $\text{TR}_x\text{B}_y\text{C}_z$ . Cependant, le calcul de CEV n'est pas suffisant pour comprendre complètement la topologie de ces composés, en particulier l'arrangement local des atomes de bore et de carbone. Des calculs de chimie quantique sont alors nécessaires pour tenter de mieux

rationaliser l'arrangement structural des borocarbures de terres-rares. En effet, les valeurs CEV calculées sont des valeurs limites qui supposent un transfert de charge complet des atomes métalliques vers les atomes de bore et de carbone. En fait, les atomes du métal n'ont pas forcément besoin d'être complètement oxydés pour satisfaire les demandes électroniques du réseau anionique bore/carbone. Néanmoins, une telle approche permet une rationalisation qualitative entre le nombre d'électrons et la dimension du réseau non métallique dans ces composés.

Les phases avec des réseaux 2-D bore/carbone sont associées aux CEV les plus basses, alors que les plus grandes CEV sont calculées pour les phases qui contiennent des chaînes bore/carbone linéaires finies. Les matériaux contenant des réseaux 1-D non métalliques sont caractérisés par des valeurs CEV intermédiaires. Cette tendance peut être expliquée par le fait que, pour un composé stable donné, l'ajout d'électrons supplémentaires résultera dans l'occupation de niveaux antiliants B/C. Par conséquent, la brisure de liaisons est attendue, induisant une baisse de la connectivité entre les atomes et donc une baisse de la dimension du réseau non métallique. Cependant, bien qu'il fournisse une rationalisation grossière des phases  $TR_xB_yC_z$ , le calcul de CEV n'est pas suffisant pour comprendre l'environnement local des atomes de bore et de carbone.

Une meilleure rationalisation structurale peut être obtenue à travers plusieurs analyses théoriques qui ont été effectuées sur ces composés. Jusqu'ici, la majorité de ces travaux théoriques consacrés à ce genre de composés a été faite par la méthode Hückel étendue dans l'approximation « tight binding » (EH-TB), ou par la méthode de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). D'après les résultats obtenus, il apparaît que la liaison entre les atomes légers peut être comprise en supposant dans une première approximation un mode de liaison purement ionique entre le cation métallique et le réseau anionique bore/carbone, même si un important degré de liaison covalente métal-non-métal est présent dans ces phases. Néanmoins, il permet dans la plupart des cas, une compréhension complète de la topologie des réseaux non métalliques.

La première et cruciale question concernant la liaison bore-carbone dans un composé particulier  $TR_xB_yC_z$  est l'état d'oxydation du métal. Autrement dit, combien d'électrons les atomes de métal doivent-ils formellement transférer pour satisfaire les demandes électroniques des entités bore/carbone ?

## I. Les phases $TR_xB_yC_z$ à réseaux bore-carbone bidimensionnels

Avec une CEV autour de 4 – 4,5, les composés borocarbures de terres-rares adoptent différentes stœchiométries :  $TRB_2C_4$ ,  $TRB_2C_2$ ,  $TRB_2C$ , et  $TR_2B_4C$ . Toutes présentent des réseaux bore-carbone bidimensionnels. Focalisons-nous tout d'abord sur les phases  $TRB_2C_2$ , dont certaines feront l'objet d'une étude théorique par la suite.

### *I.1. Les phases $TRB_2C_2$*

Trois différents types structuraux semblent avoir été caractérisés à ce jour avec des terres-rares, à savoir  $LaB_2C_2$  [2],  $CeB_2C_2$  [31] et  $ScB_2C_2$  [4]. Ils sont montrés sur la figure 1. Le type  $LaB_2C_2$  existerait également avec  $Dy$  [32] et  $Ho$  [33] tandis que le type  $CeB_2C_2$  est également adopté avec  $Pr$  et  $Nd$ . Le même arrangement dans les plans bore-carbone mais avec un empilement différent est observé avec  $Ca$  [5, 2, 3]. Par contre, des arrangements différents sont rencontrés avec des métaux divalents plus petits comme  $Mg$  et  $Be$  [34, 35, 36, 18, 37].

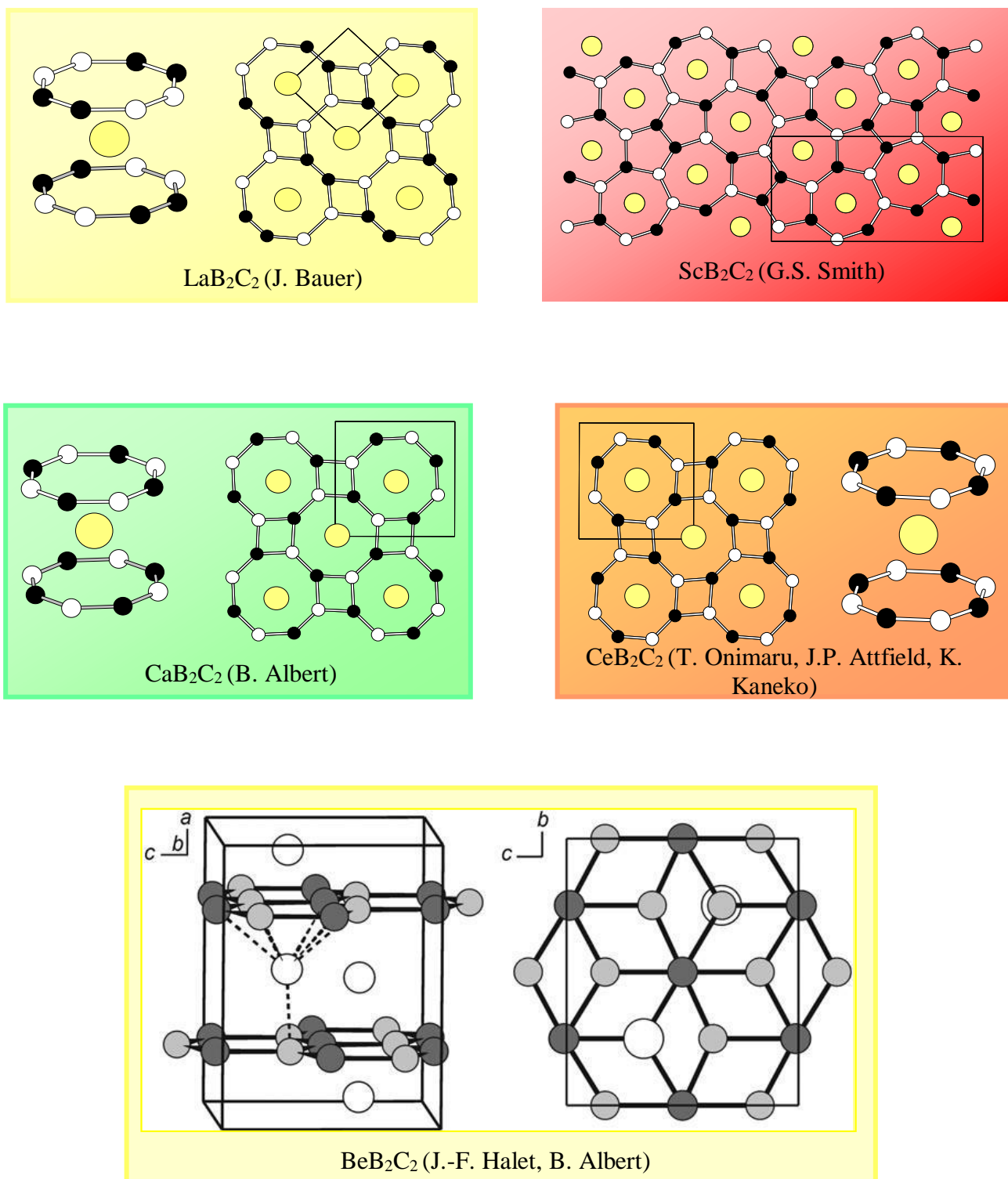
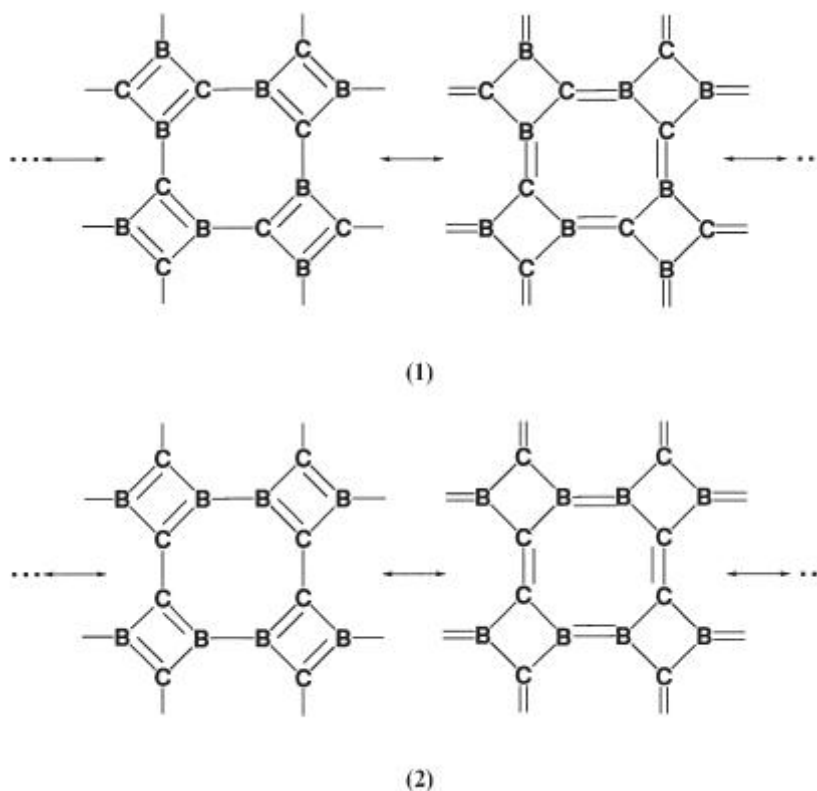


Figure 1. Arrangement structural de composés de type MB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.

Il s'avère que plusieurs distributions des atomes non métalliques dans les plans bore/carbone sont possibles, c'est ce qu'on appelle le « coloring problem »<sup>[38, 39]</sup> qui a été discuté largement dans la littérature et qui est encore controversé<sup>[40]</sup>. Par exemple, dans le cas des composés  $MB_2C_2$  où le réseau de bore-carbone est formé d'octogones et de losanges (figure 2), Smith et al. ont initialement proposés un « coloring » avec alternance des atomes de bore et du carbone à la fois dans les octogones et dans les losanges (coloring 1)<sup>[41]</sup>. Ceci a été confirmé expérimentalement quelques années plus tard pour Ca, Ce, Pr, et Nd. Deux formules de Lewis possibles pour un tel coloring sont montrées sur la figure 2. Quelques années plus tard, un modèle alternatif avec alternance BCBC dans les losanges mais une distribution BBCCBBCC dans les octogones (coloring 2) été proposée par Bauer et al. pour  $YB_2C_2$  et  $LaB_2C_2$ <sup>[37, 5, 6, 51]</sup>. Deux formules de Lewis où les atomes de B et de C vérifient la règle de l'octet sont représentées sur la figure 2.



**Figure 2.** Formules de Lewis pour le sous-réseau bore-carbone des composés de type  $MB_2C_2$ .

Les formules de Lewis décrites en **1** et **2** supposent un réseau  $(B_2C_2)^{2-}$  et donc un métal  $2+$ . La charge anionique du réseau non métallique ne permet donc pas de privilégier un arrangement par rapport à l'autre.

Des calculs effectués en méthode EH-TB par Burdett et al. sur ces deux arrangements possibles ont montré que le coloring **1** était le plus stable énergétiquement pour un système  $(B_2C_2)^{2-}$  2-D isolé [42]. En effet, la comparaison de la densité d'états (DOS) des deux réseaux 2-D **1** et **2** de  $(B_2C_2)^{2-}$  indique que le dernier pour lequel il n'y a aucune bande interdite au niveau de Fermi ( $\epsilon_F$ ), (aucun intervalle HOMO - LUMO), est instable par rapport au premier pour lequel une bande interdite considérable est calculée à  $\epsilon_F$ .

Des calculs sur les structures 3-D  $CaB_2C_2$  et  $LaB_2C_2$  effectués en fonctionnelle de la densité (DFT) par Rocquefelte et al. [43] et par Albert et al. [44] sont venus confirmer la préférence énergétique pour l'arrangement **1**, suggérant que les atomes de lanthane agissent comme donneurs de deux électrons au réseau B/C, le troisième électron de valence restant dans le bas de la bande métallique. Ces études conduisent à la conclusion que quel que soit le métal, le coloring **1** est toujours préféré.

L'arrangement dans les plans non métalliques dans  $ScB_2C_2$  est différent (figure 1). En effet, dans  $ScB_2C_2$  les couches bore/carbone consistent dans l'assemblage de pentagones et d'heptagones. Les atomes de métal sont localisés au-dessus et au-dessous des cycles à sept atomes. Comme dans les autres phases  $MB_2C_2$ , tous les atomes de bore et de carbone sont tri-connectés. Cet arrangement est souvent interprété comme résultant de la petite dimension de Sc comparée à celle de l'yttrium et des lanthanides [4]. Cependant, Burdett et al. ont proposé une explication électronique [39] basée sur les états d'oxydation des atomes de métal. D'après ces auteurs,  $ScB_2C_2$  devrait être mieux décrit avec une formule ionique  $(Sc^{3+})(B_2C_2)^{3-}$ , plutôt que  $(Sc^{2+})(B_2C_2)^{2-}$  comme proposé pour les structures de type  $CeB_2C_2$ . Là encore, le problème du « coloring » peut se poser. L'arrangement bore-carbone rappelant l'arrangement du réseau bore dans  $MM'B_4$  étudié dans le chapitre 2 (première partie), le composé  $ScB_2C_2$  a fait l'objet d'une étude théorique. Les principaux résultats sont rapportés dans le chapitre suivant.

Un arrangement alternatif a été rapporté pour  $MgB_2C_2$ ,  $[(Mg^{2+})(B_2C_2)^{2-}]$  [34]. Ce composé contient des plans de type graphitique plissés légèrement à cause de la distribution particulière des atomes de métal au-dessus et au-dessous. Cet arrangement, isoélectronique à celui



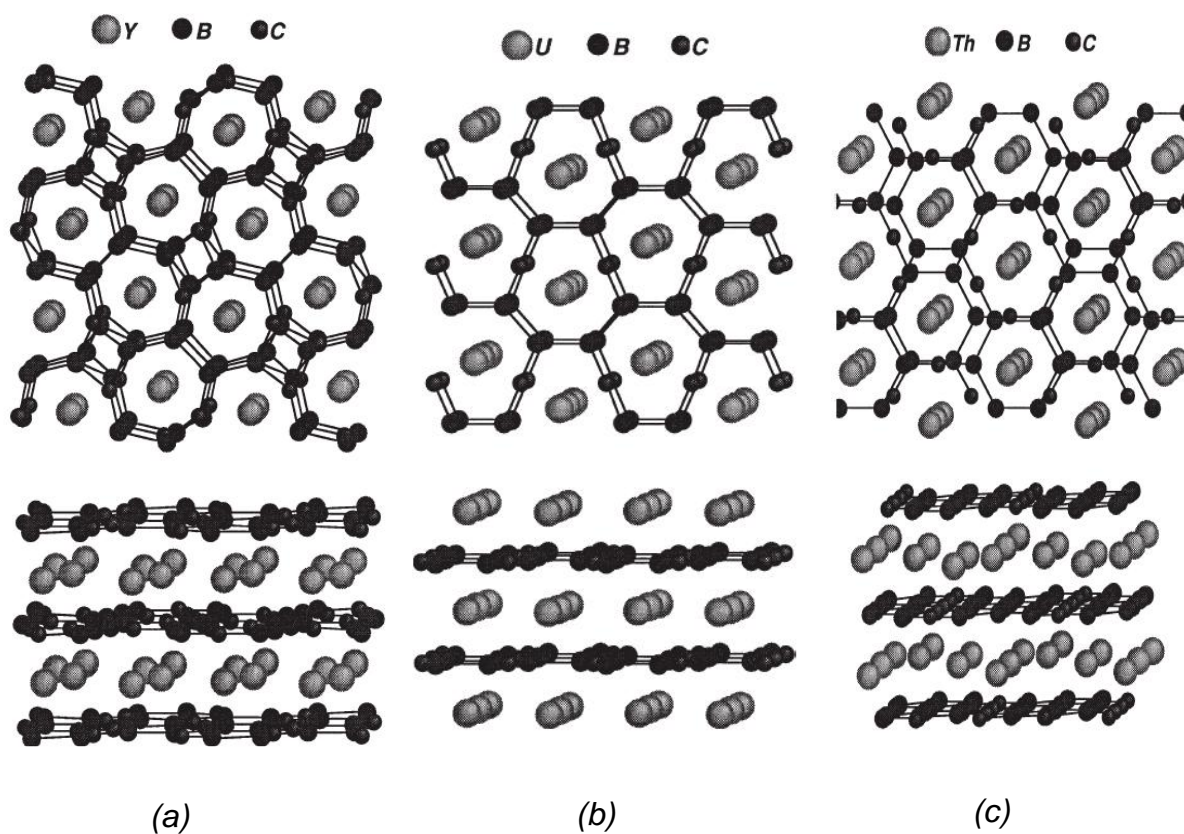
rencontré dans  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , n'a pas encore été observé avec les métaux de terres-rares. Pour terminer, un arrangement proche de  $\text{MgB}_2\text{C}_2$ , mais où les plans bore-carbone sont fortement plus distordus et où les atomes de métal sont dans un environnement  $\eta^6\text{-}\eta^1$  vient d'être rapporté pour  $\text{BeB}_2\text{C}_2$  [45].

## ***1.2. Les phases $\text{TRB}_2\text{C}$***

Trois types structuraux ont été rapportés pour les phases  $\text{TRB}_2\text{C}$ , à savoir  $\text{ThB}_2\text{C}$  [7],  $\alpha\text{-UB}_2\text{C}$  [46] et  $\text{YB}_2\text{C}$  [5, 6]. Ils sont montrés sur la figure 3. Bien qu'ils présentent tous des couches d'atomes de métal alternant avec des couches non métalliques, ils diffèrent considérablement de par leurs topologies bore-carbone. Dans  $\text{ThB}_2\text{C}$ , les hexagones de bore sont collés à des cycles à neuf atomes contenant des atomes de bore et de carbone. La phase  $\alpha\text{-UB}_2\text{C}$  présente des cycles à huit d'atomes légers, alors que des losanges et des heptagones sont rencontrés dans  $\text{YB}_2\text{C}$ .

En fait, des études théoriques ont montré que les deux structures  $\text{ThB}_2\text{C}$  et  $\alpha\text{-UB}_2\text{C}$  sont fortement reliées du point de vue électronique [45]. Comme on peut le voir sur la figure 3, l'arrangement 2-D non métallique montre des assemblages dans les deux composés construits à partir du même motif linéaire  $\text{B}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp})\text{-B}(\text{sp}^2)$ .

Les unités  $\text{B-C-B}$  s'assemblent au travers de contacts  $\text{B}(\text{sp}^2)\text{-B}(\text{sp}^2)$  correspondant à de simples liaisons (ca. 1,8 Å). La distance  $\text{B-C}$  assez courte (ca. 1,5 Å) et suggère quelque caractère de double liaison  $\text{B-C}$  [10]. Les études théoriques montrent qu'une distribution des charges  $\text{TR}^{4+}(\text{B}_2\text{C}_2)^{4-}$  et  $\text{TR}^{3+}(\text{B}_2\text{C}_2)^{3-}$  rend compte de l'arrangement observé dans  $\text{ThB}_2\text{C}$  et  $\alpha\text{-UB}_2\text{C}$  d'une part et dans  $\text{YB}_2\text{C}$  d'autre part [42].



**Figure 3.** *Vue supérieure et vue de côté de l'arrangement structural de (a)  $YB_2C$ , (b)  $\alpha-UB_2C$  et (c)  $ThB_2C$ .*

## Bibliographie

- [1] (a) P. K. Smith, Ph.D. Thesis, University of Kansas **1964**. (b) P. K. Smith, P.W. Gilles, *J. Inorg. Nuc. Chem.* **29**, **1967**, 375.
- [2] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr. B* **36**, **1980**, 1540. (b) R. Pöttgen, unpublished results, **1996**.
- [3] (a) T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **68**, **1999**, 2287. (b) T. Onimaru, H. Onodera, K. Ohoyama, H. Yamauchi, *J. Phys. Chem. Solids* **60**, **1999**, 1435. (c) K. Kaneko, K. Ohoyama, H. Onodera, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **69**, **2000**, 3762. (d) J. van Duijn, K. Suzuki, J. P. Attfield, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, **2000**, 365. (e) K. Ohoyama, K. Kaneko, K. Indoh, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **70**, **2001**, 3291.
- [4] G. S. Smith, Q. Johnson, P. C. Nordine, *Acta Crystallogr.* **19**, **1965**, 668.
- [5] J. Bauer, H. Nowotny, *Monatsh. Chem.* **102**, **1971**, 1129.
- [6] J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **87**, **1982**, 45.
- [7] P. Rogl, P. -J. Fischer, *Solid State Chem.* **78**, **1989**, 294.
- [8] J. Bauer, D. Ansel, F. Bonhomme, P. Gosselin, *J. Less-Common Met.* **157**, **1990**, 109.
- [9] P. Rogl, P. -J. Fischer, *Solid State Chem.* **90**, **1991**, 285.
- [10] F. Wiitkar, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, P. Rogl, J. Bauer, *Inorg. Chem.* **33**, **1994**, 1297.
- [11] (a) Y. Shi, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **148**, **1999**, 250. (b) Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* **148**, **1999**, 442. (c) M. Onoda, Y. Shi, A. Leithe-Jasper, Tanaka, *Acta Crystallogr. B* **57**, **2001**, 449.
- [12] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **73**, **1978**, 198.
- [13] L. Toth, H. Nowotny, F. Benesovsky, E. Rudy, *Monatsh. Chem.* **92**, **1961**, 794.
- [14] P. Rogl, B. Rupp, I. Felner, P. J. Fisher, *J. Solid State Chem.* **104**, **1993**, 377.
- [15] P. Rogl, *J. Nucl. Mater.* **79**, **1979**, 154.
- [16] C. Jardin, O. Oeckler, Hj. Mattausch, A. Simon, J. F. Halet, J. Y. Saillard, J. Bauer, *Inorg. Chem.* **39**, **2000**, 5895.
- [17] P. Gougeon, J. -F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallografitya* **211**, **1996**, 822.
- [18] V. Babizhetskyy, Hj. Mattausch, A. Simon, R. Gautier, J. Bauer, J. -F. Halet, *Z. Anorg. Chem.* **631**, **2005**, 1041.

- [19] (a) P. Gougeon, J. -F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallografiya* 211, **1996**, 823. (b) V. Babizhetskyy, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallografiya* 219, **2004**, 11.
- [20] (a) P. Gougeon, J. -F. Halet, D. Ansel, J. Bauer, *Z. Kristallografiya* 211, **1996**, 824. (b) V. Babizhetskyy, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallografiya* 218, **2003**, 417.
- [21] (a) J. Bauer, O. Bars, *J. Less-Common Met.* 83, **1983**, 17. (b) O. Oeckler, J. Bauer, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627, **2001**, 779.
- [22] (a) J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, J. Bauer, *J. Less-Common Met.* 158, **1990**, 239. (b) Y. Shi, A. Leithe-Jasper, T. Tanaka, *J. Solid State Chem.* 184, **1999**, 250.
- [23] E. Bidaud, K. Hiebel, R. D. Hoffmann, R. Pöttgen, C. Jardin, J. Bauer, R. Gautier, P. Gougeon, J. -Y. Saillard, J. -F. Halet, *J. Solid State Chem.* 154, **2000**, 286.
- [24] V. Babizhetskyy, Hj. Mattausch, A. Simon, *Z. Kristallografiya* 219, **2004**, 11
- [25] O. Oeckler, C. Jardin, Hj. Mattausch, A. Simon, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, J. Bauer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 627, **2001**, 1389.
- [26] (a) Y. Shi, A. Leithe-Jasper, L. Bourgeois, Y. Bando, T. Tanaka, *J. Alloys Compds.* 298, **2000**, 99. (b) T. Mori, Y. Shi, T. Tanaka, *J. Alloys Compds.* 308, **2000**, 115.
- [27] E. Zintl, *Angew. Chem.* 1, **1939**, 52.
- [28] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.(London)* **1958**, 329.
- [29] A. L. Ivanovskii, *Chem. Rev. Russ.* 66, **1997**, 459.
- [30] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr. B* 36, **1980**, 1540.
- [31] K. Suzuki, M. Kato, R. Watanuki, T. Terashima, *J. Alloys Compds.* 317, **2001**, 301.
- [32] H. Yamauchi, H. Onodera, K. Ohoyama, T. Onimaru, M. KOsaka, M. Ohashi, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 68, **1999**, 2057.
- [33] K. Ohoyama, H. Yamauchi, A. Tobo, H. Onodera, H. Kadowaki, Y. Yamaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* 69, **2000**, 3401.
- [34] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compds.* 216, **1994**, 75.
- [35] (a) T. Sakai; G. Adachi; J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* 84, **1981**, 107. (b) A. K. Verma, P. Modak, D. M. Gaitonde, R. S. Rao, B. K. Godwal, L. C. Gupta, *Europhys. Lett.* 63, **2003**, 743. (c) T. Mori, E. Takayama-Muromachi, *Curr. Appl. Phys.* 4, **2004**, 276.
- [36] G. Y. Adachi N. Imakana, Z. Fuzhong, dans : *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Ed. K. A. Jr. Gschneidner, L. Eyring, Elsevier, Amsterdam 62, **1991**, 15.
- [37] J. Bauer, O. Bars, *Acta Crystallogr. B* 36, **1980**, 1540.

- [38] Pour une définition du « coloring problem » voir : J. K. Burdett, S. Lee, T. J. McLarnan, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 3083.
- [39] J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* 107, **1985**, 3063.
- [40] J. K. Burdett, E. Canadell, T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* 108, **1986**, 3971.
- [41] P. K. Smith, P. W. Gilles, *Inorg. Nucl. Chem.* 29, **1967**, 375.
- [42] J. Bauer, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, *Coord. Chem. Rev.* 178, **1998**, 723.
- [43] X. Roquefelte, S. -E. Boulfefel, M. Ben Yahia, J. Bauer, J. -Y. Saillard, J. -F. Halet, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, **2005**, 7542.
- [44] B. Albert, K. Schmitt, *Inorg. Chem.* 38, **1999**, 6159.
- [45] K. Hoffmann, X. Rocquefette, J. -F. Halet, B. Albert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, **2008**, 2307.
- [46] P. Rogl, J. Fischer, *Solid State Chem.* 90, **1991**, 285.

## **Chapitre II**

**Etude théorique du borocarbure de terre-rare de  
formule  $\text{ScB}_2\text{C}_2$**

## I. Etude cristallographique du composé $\text{ScB}_2\text{C}_2$

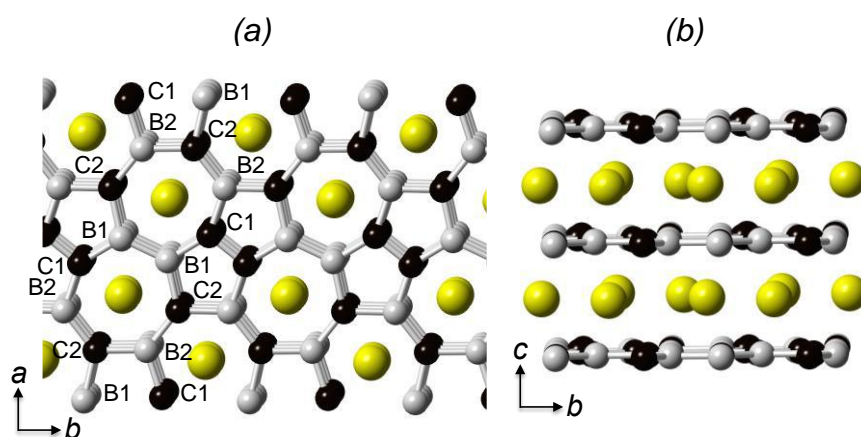
Comme dit précédemment, la topologie du réseau bore-carbone dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  rappelle celle rencontrée dans les borures  $\text{TRMB}_4$ <sup>[1, 2]</sup> que nous avons étudiés. A ce titre, il nous a paru intéressant de comparer leur structure électronique. Ceci fera l'objet de ce chapitre. Afin de familiariser le lecteur avec ce genre de composé, nous allons tout d'abord passer en revue ce qui a été rapporté dans la littérature.

C'est en 1964 et 1965 que Smith et Giles ont fait leur étude sur les composés  $\text{TRB}_2\text{C}_2$ <sup>[3]</sup>. Ils ont montré à l'aide d'analyses par diffraction des rayons X que le composé  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  n'était pas isostructural aux autres borocarbures de lanthanides<sup>[4, 5]</sup>. En effet, dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  qui cristallise dans le groupe d'espace  $Pbam$ , les feuillets de B et C sont formés de l'assemblage de cycles à cinq et sept atomes et les atomes de Sc sont situés au-dessus et au-dessous des cycles à sept atomes alors que dans la série des terres-rares, les atomes de bore et de carbone forment des octogones et des losanges<sup>[3, 6, 7]</sup>. Les métaux sont entre les octogones. Smith et al. ont proposé initialement un coloring avec une alternance des atomes de bore et de carbone pour le composé  $\text{TRB}_2\text{C}_2$ <sup>[5, 8]</sup>.

Une projection de la structure de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  le long de la direction de l'axe  $c$ , est représentée sur la figure 1<sup>[3]</sup>. Dans les couches bore-carbone, chaque atome est lié à trois autres pour former un réseau bidimensionnel de cycles à cinq et sept atomes. Chaque heptagone contient 3 C et 4 B, tandis que chaque pentagone contient 3 C et 2 B.

Les couches d'atomes de scandium sont séparées par  $c/2$  des feuillets d'atomes légers. Chaque Sc est situé dans les interstices de prismes heptagonaux. Les distances Sc–Sc dans les plans sont comparables à celles mesurées dans le scandium métal *hcp*<sup>[3]</sup>. Les principales données géométriques sont rassemblées dans le tableau 1 et sur la figure 1.

Les distances scandium-bore et scandium-carbone s'étalent dans une gamme autour de 2,50 Å. Sauf pour une distance Sc–C beaucoup plus courte à 2,403 Å, les distances scandium-bore sont comparables aux distances Sc–B de 2,528 Å dans le borure  $\text{ScB}_2$ <sup>[3]</sup>. La majorité des angles à l'intérieur des heptagones sont aux environs de 123–129° sauf pour l'atome de carbone C1 où l'angle est plus ouvert à 139°.



**Figure 1.** Projection de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  suivant les directions (a) [001] et (b) [100].

Les atomes C1 sont liés à deux atomes de bore, B1 et B2 à 1,518 et 1,543 Å, et un autre atome de carbone C1 à 1,447 Å. Les atomes C2 sont liés à trois atomes de bore B1, B2 et B2, à 1,593, 1,572 et 1,610 Å. Il est important de noter que C1 n'est lié qu'à seulement deux atomes de scandium, alors que B1, B2 et C2 sont liés à quatre atomes de scandium. Il est intéressant de noter que C1 est commun à deux pentagones et un heptagone, alors que les autres atomes légers sont communs à un pentagone et deux heptagones. Des considérations géométriques simples montrent que ces polygones ne peuvent pas être réguliers dans un tel arrangement.



**Tableau 1.** Distances expérimentales dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

Distance (Å)		Angle (°)		
C1–	B2	1,543(9)	B(1)-C(2)-B(2)	103,2(5)-129,2(5)
	B1	1,518(9)	C(1)-B(2)-C(2)	107,4(5)-123,4(6)
	C1	1,447(12)	C(2)-B(1)-C(1)	108,7(5)
C2–	B1	1,593(9)	B(2)-C(1)-C(1)	110,2(7)
	B2	1,572(9) -1,610	C(1)-C(1)-B(1)	110,5(7)
B1–	B1	1,611(9)-1,589(14)	C(1)-B(1)-B(1)	123,9(7)
Sc–	C1	2,403(5)	C(2)-B(1)-B(1)	127,3(7)
	C2	2,517(5)-2,501(5)	B(2)-C(2)-B(2)	127,6(5)
	B1	2,515(5)-2,522(5)	C(2)-B(2)-C(2)	129,2(5)
	B2	2,518(6)-2,496(5)	B(2)-C(1)-B(1)	139,3(6)
	Sc	3,295(3)-3,440(5)		

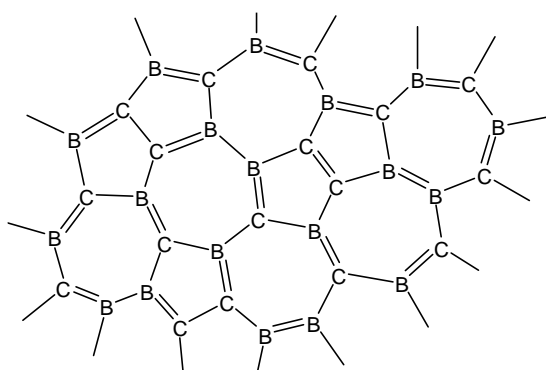
## II. Etude de la structure électronique du réseau bidimensionnel $\text{B}_2\text{C}_2$

Nous nous proposons maintenant d'étudier la structure électronique du composé  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ . comme nous l'avons fait précédemment pour les borures, nous commencerons par nous intéresser au sous-réseau bore-carbone.

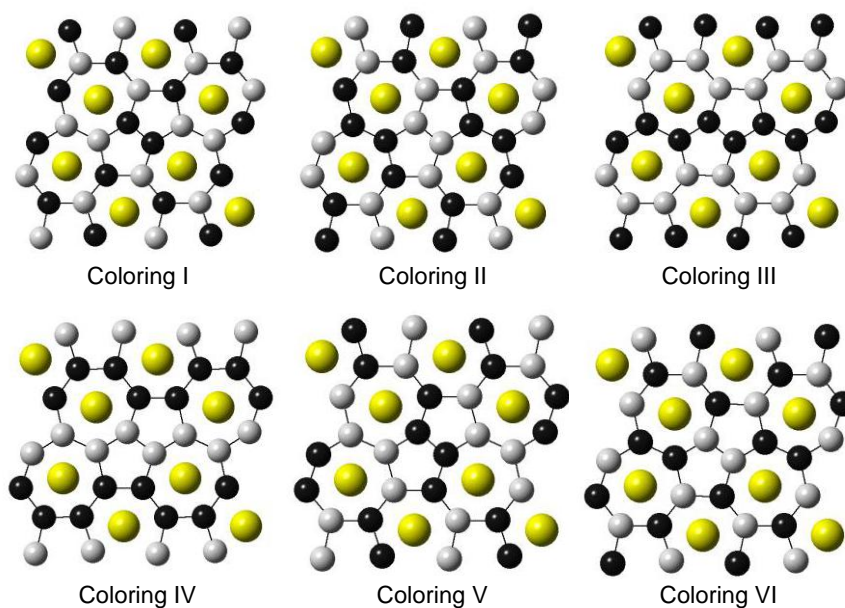
Deux questions viennent à l'esprit. Quels sont les degrés d'oxydation de Sc et de  $\text{B}_2\text{C}_2$  ? Un mode de liaison purement ionique entre les atomes métalliques et le réseau bidimensionnel d'atomes légers conduit à  $(\text{Sc})^{3+}(\text{B}_2\text{C}_2)^{3-}$  [9, 10]. Mais il est possible que comme observé pour d'autres composés  $\text{TRB}_2\text{C}_2$  [8, 5], le métal ne transfère pas complètement ses électrons au sous-réseau bore-carbone. Deuxièmement, plusieurs distributions (colorings) des atomes de bore et de carbone sont possibles [11]. Six, les plus simples, sont représentées sur la figure 2. Le coloring (I) est proposé expérimentalement [12]. Les colorings (II) et (V) sont basés sur l'assemblage d'entités  $\text{B}_4$  et  $\text{C}_4$  rappelant la structure du trans-butadiène. Ces deux

colorings différent de part la position des atomes de bore et de carbone sur les sites expérimentaux. Ceci conduit à des distances B–B, C–C et B–C quelques peu différentes. Les réseaux (III) et (IV) résultent de l'assemblage de chaînes en zig-zag, de carbone pour le premier, de bore pour le second et de chaînes en U, de bore pour le premier et de carbone pour le second. Ceci rappelle le polyacétylène sous ses formes zig-zag ou en U. Enfin, le coloring (VI) diffère du coloring (I) avec les atomes de bore à la place des atomes de carbone et vice-versa.

Il est à noter que les atomes de bore et de carbone peuvent suivre la règle de l'octet, pour la charge  $(B_2C_2)^{2-}$  en considérant que les contacts B–B, C–C et B–C correspondent à des liaisons simples et doubles (schéma 1).



**Schéma 1.** Un exemple de formule de Lewis pour le sous-réseau  $(B_2C_2)^{2-}$  de  $ScB_2C_2$ .

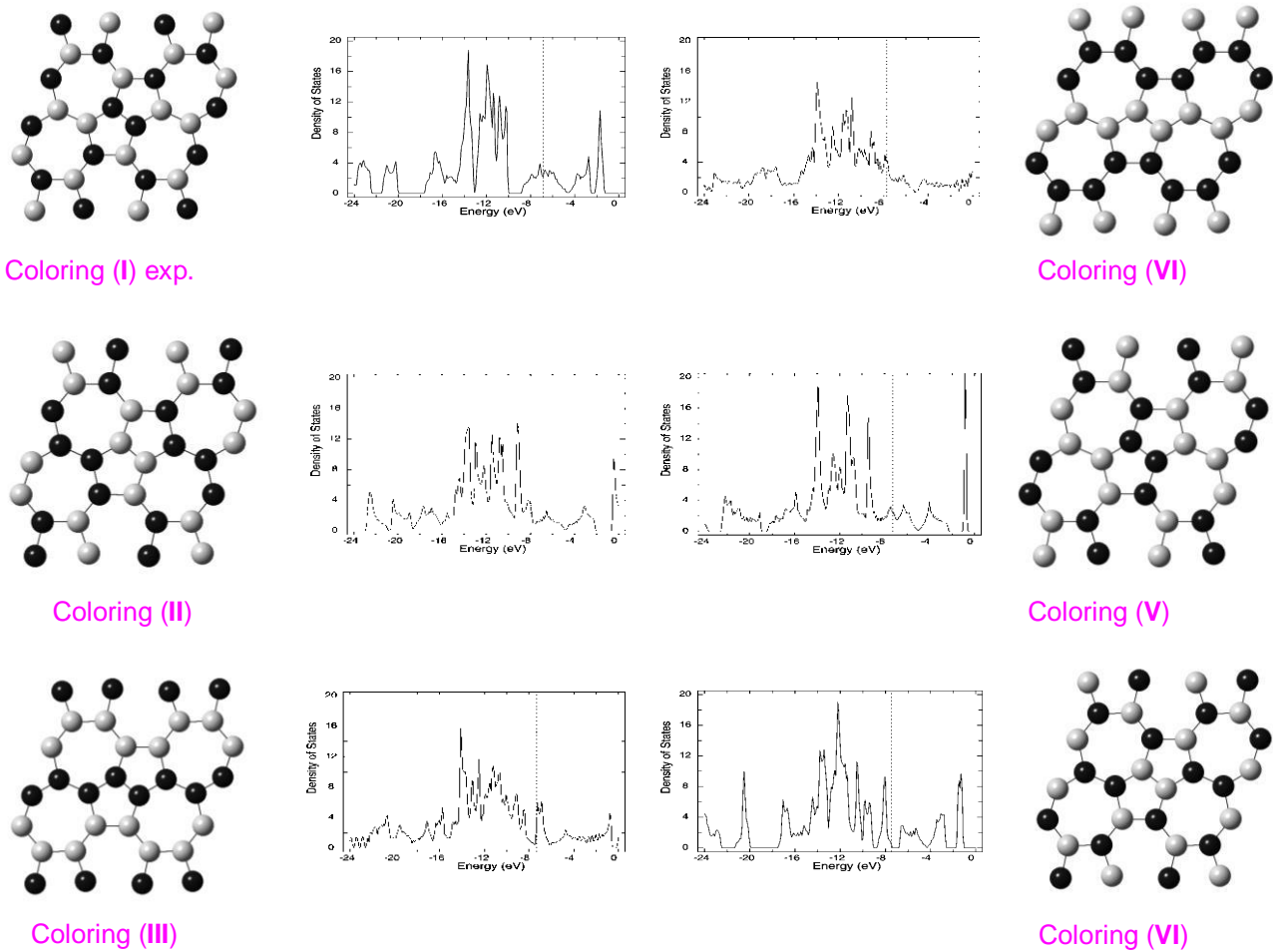


**Figure 2.** Arrangement structural des différents colorings.

Nous avons entrepris une étude qualitative de la structure électronique de ces différents colorings à l'aide de calculs effectués en méthode de Hückel étendue. Des charges formelles de 2- et 3- ont été considérées pour le sous-réseau B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> <sup>[11]</sup>. Les principales données énergétiques sont rassemblées dans le tableau 2. Les courbes de densités d'états (DOS) sont représentées sur la figure 3.

**Tableau 2.** *Caractéristiques énergétiques calculées par la méthode de Hückel étendue pour le réseau bidimensionnel (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>n</sup>, n = 2, 3, des différents colorings.*

<i>Colorings</i>	<i>n = 3</i>		<i>n = 2</i>	
	<i>énergie totale relative (eV)</i>	<i>niveau de Fermi (eV)</i>	<i>énergie totale relative (eV)</i>	<i>niveau de Fermi (eV)</i>
Coloring (I) exp	0,0	-6,83	0,0	-10,11
Coloring (II)	8,8	-7,94	12,3	-9,01
Coloring (III)	7,3	-7,31	11,0	-9,08
Coloring (IV)	13,4	-7,69	15,7	-8,77
Coloring (V)	7,0	-7,26	9,1	-9,13
Coloring (VI)	1,9	-7,46	3,7	-9,16

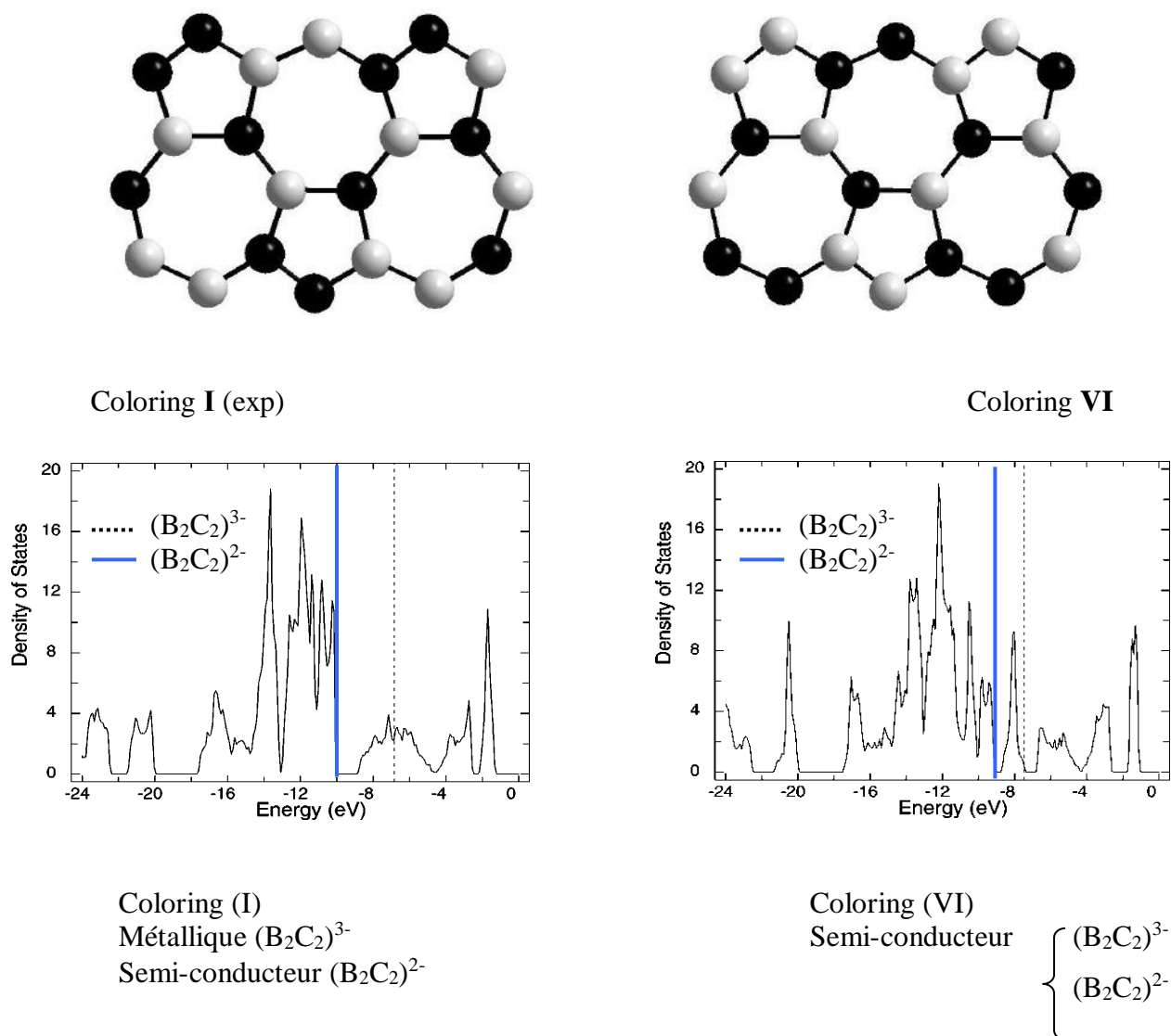


**Figure 3.** Courbes DOS du sous-réseau anionique  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{3-}$  des colorings **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**.

L'examen des données du tableau 2 nous montre que le réseau anionique le plus stable pour une charge de 3- (modèle ionique) est le coloring (**I**) qui correspond à celui proposé expérimentalement. Le coloring (**VI**) est proche en énergie, seulement environ 2 eV/maille moins stables. Il ressort que les colorings les plus stables sont ceux qui minimisent le nombre de contacts B–B et C–C.

Les courbes DOS tracées pour les différents colorings montrent que le niveau de Fermi du coloring (**I**) se situe dans un endroit où la densité d'états est importante, c'est-à-dire qui correspond à une situation métallique pour le sous-réseau B/C. Les niveaux de Fermi des colorings (**II**) et (**III**) sont situés dans un minimum de densité d'états, avec un pseudo bande interdite décrivant un caractère semi-métallique pour le réseau bidimensionnel. Par contre, pour les colorings (**IV**) et (**V**), les courbes DOS montrent un nombre d'états assez important

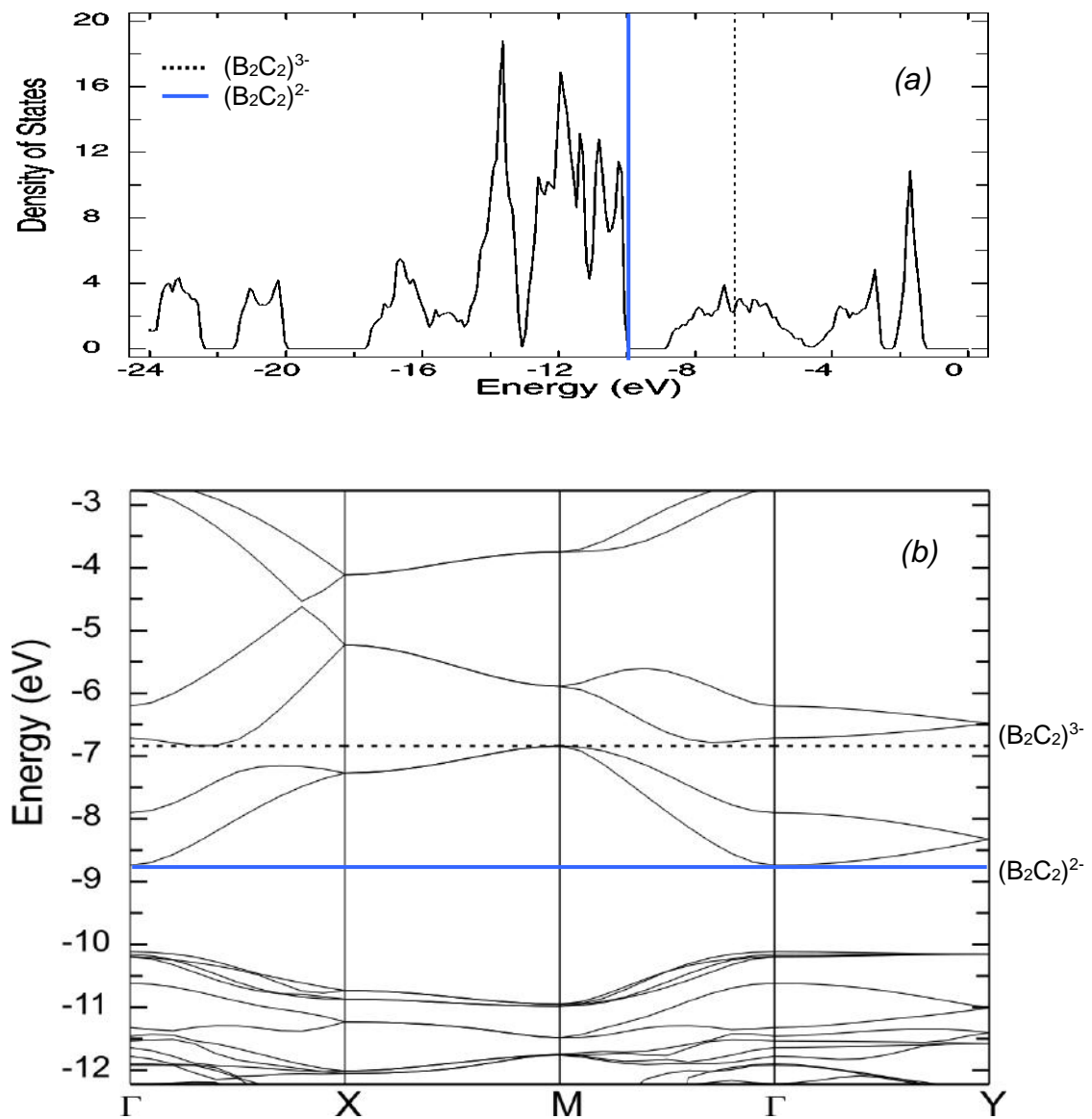
autour de  $\varepsilon_F$ , laissant conclure à un caractère conducteur métallique pour le réseau B/C isolé. Pour le dernier coloring (VI), la courbe DOS indique un résultat différent avec  $\varepsilon_F$  situé dans un fossé énergétique significatif de l'ordre de 0,9 eV. Cela indique un caractère semi-conducteur pour le sous-réseau B/C hypothétique (voir figure 3). On est habitué à privilégier les structures qui présentent une bande interdite au niveau de Fermi au détriment des arrangements qui n'en présentent pas. Sur cette base, le coloring (VI) devrait être préféré sur le coloring (I), même si ce dernier est légèrement plus stable énergétiquement. Ceci est pour une charge de 3-. Il se trouve que pour une charge 2- les deux arrangements sont semi-conducteurs avec une bande interdite de 1,25 eV pour le coloring (I) et de 0,4 eV pour le coloring (VI) (figure 4). Ceci nous a amenés à étudier plus en détail ces deux colorings pour les charges 2- et 3-.



**Figure 4.** Comparaison entre les deux colorings (I) et (IV).

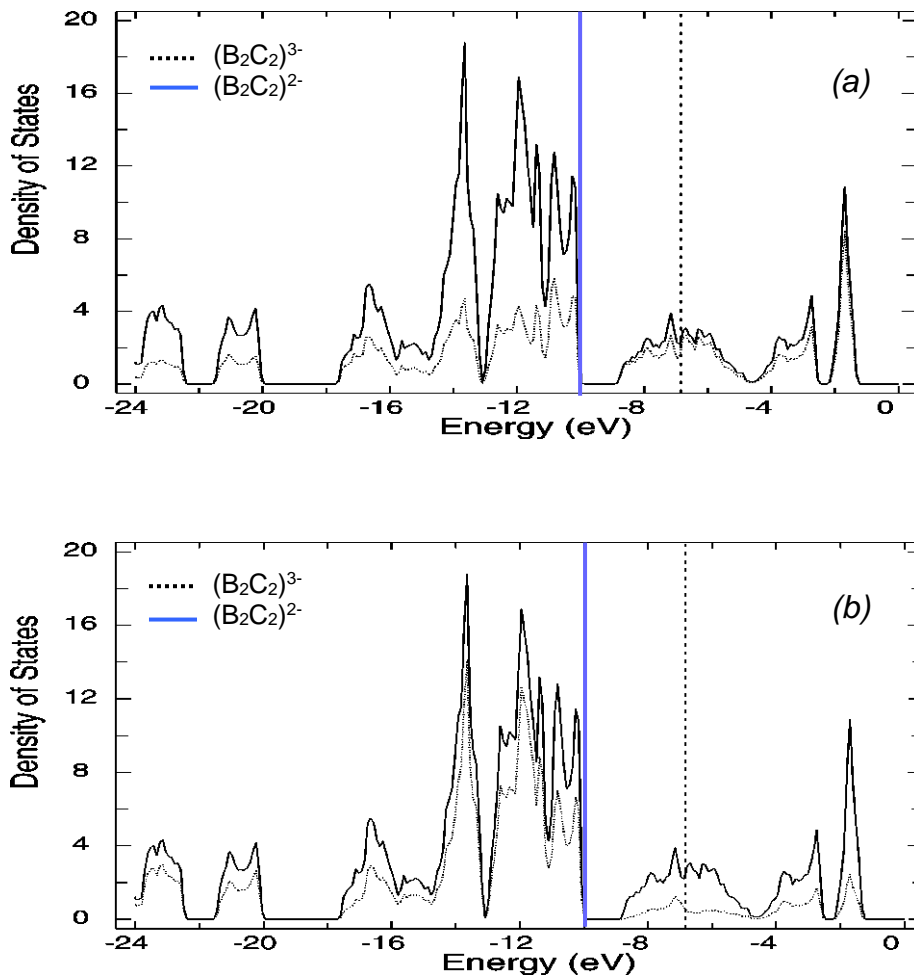
### II.1. Etude de la structure électronique du sous-réseau anionique $(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}$ $n = 2$ et $3$

La courbe DOS totale et la structure de bandes du sous-réseau anionique avec le coloring (I) sont représentées sur la figure 5. Comme dit précédemment, la densité d'états est importante à  $\varepsilon_F$ , indiquant un caractère de conduction électrique possible, de façon anisotrope d'après la structure de bandes, pour le feuillet  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{3-}$  hypothétique. Par contre, la présence d'une bande interdite très significative, 1,25 eV, conduit à une situation de semi-conducteur pour  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$ . Ceci est aussi confirmé par la structure de bandes.



**Figure 5.** (a) Courbe DOS totale et (b) structure de bandes du réseau bidimensionnel  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}$  ( $n = 2, 3$ ). Les niveaux de Fermi sont indiqués pour les deux charges.

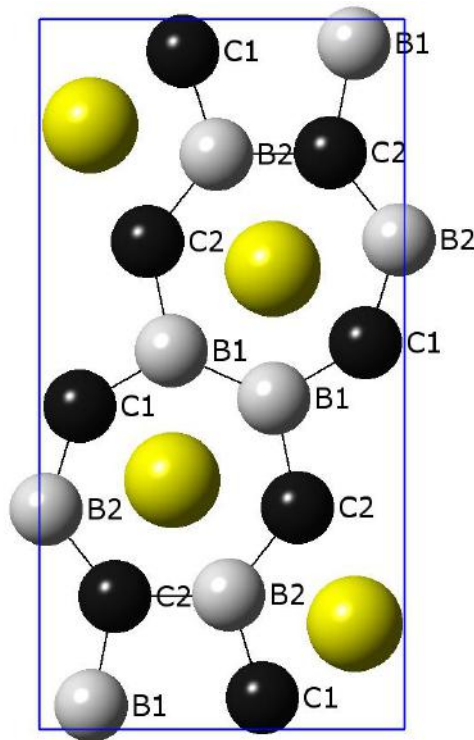
Les projections sur les états des atomes légers indiquent une contribution moins importante des atomes de bore que les atomes de carbone dans la bande de valence au-dessous de  $\varepsilon_F$  pour  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{2-}$ . A l'inverse, on note une participation plus importante des atomes de bore dans la bande de conduction. Le niveau de Fermi pour  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{3-}$  coupe une densité d'états 80% bore et 20% carbone (voir figure 6). Ceci est dû d'une part à la topologie du réseau et d'autre part à la différence d'électronégativité entre le bore et le carbone.



**Figure 6.** DOS totale (trait plein) et projection (trait pointillé) sur les atomes (a) B et (b) C dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

Le tableau 3 rassemble quelques caractéristiques calculées pour le coloring **(I)**  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}$  ( $n = 2, 3$ ). Un examen nous montre que les populations de recouvrement B–C et B–B évoluent de façon inverse lorsque le compte électronique change. La numérotation des atomes est rappelée sur le schéma 2.

Partant de  $(B_2C_2)^{2-}$  l'addition d'un électron supplémentaire par motif  $B_2C_2$  provoquerait l'occupation de niveaux antiliants  $C1-C1$ ,  $C2-B1$ ,  $C1-B1$  et dans une moindre mesure  $C2-B2$  puisque les valeurs de population de recouvrement correspondantes diminuent lorsque l'on passe de 16 à 17 électrons de valence par motif. Par contre, on assiste à un renforcement des liaisons  $B1-B1$  et de façon moindre  $C1-B2$ . De façon intéressante, la courbe COOP des contacts  $B-B$  change son caractère liant en antiliant exactement à  $\epsilon_F$  pour  $(B_2C_2)^{3-}$  (voir figure 7). L'examen des charges nettes indique que l'électron supplémentaire est distribué sur l'ensemble des atomes bore et carbone.



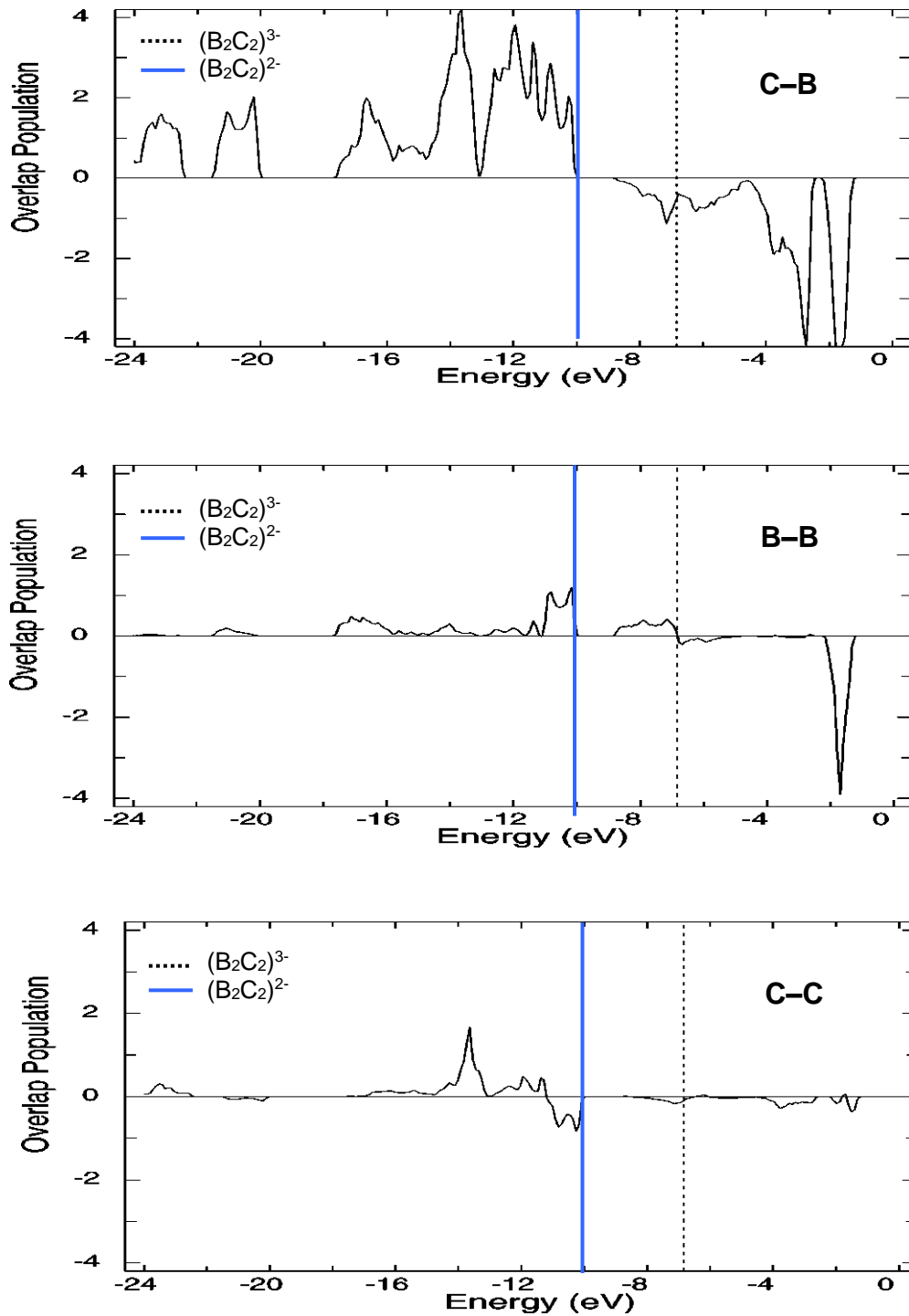
**Schéma 2.** Numérotation des atomes de la maille élémentaire de  $ScB_2C_2$ .



**Tableau 3.** Caractéristiques calculées en méthode de Hückel étendue avec différents comptes électroniques de valence pour le sous-réseau bidimensionnel  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}$  ( $n = 2, 3$ ).

	$n = 2$	$n = 3$	
<b>Compte électronique par <math>(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}</math></b>	16	17	
<b>Energie totale (eV)</b>	-1001,182	-1031,777	
<b>Niveau de Fermi (eV)</b>	-10,11	-6,83	
<b>Populations de recouvrement</b>			<b>Distance (Å)</b>
C1–C1	0,861	0,795	1,447
B1–B1	1,017	1,288	1,589
C1–B2	0,973	1,042	1,576
C2–B1	0,872	0,775	1,593
C2–B2	0,896	0,867	1,590
C1–B1	1,001	0,881	1,518
<b>Populations de recouvrement <sup>a</sup></b>			
B–B	1,017	1,288	
B–C	0,935	0,891	
C–C	0,861	0,795	
<b>Charges atomiques nettes</b>			
B1	+0,11	-0,41	
B2	+0,42	+0,20	
C1	-1,06	-1,18	
C2	-1,47	-1,60	

<sup>a</sup> moyennées.



**Figure 7.** Courbes COOP correspondant aux liaisons C–B, B–B et C–C dans le sous-réseau bidimensionnel  $(\text{B}_2\text{C}_2)^{n-}$  ( $n = 2$  et  $3$ ) de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ . Les niveaux de Fermi sont indiqués pour chaque charge.

## **II.2. Le coloriage atomique dépend-il du degré d'oxydation de l'entité (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>n-</sup> ?**

Revenons sur les colorings (I) et (VI) qui, comme nous l'avons vu précédemment, sont les plus stables pour la charge de 3-. Il y a 25 ans, Burdett a proposé que le coloring (I) était la forme isomère de plus basse énergie due au contrôle topologique de la distribution des charges [13]. Partant d'un réseau tout carbone (C<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, isoélectronique à (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>, il a montré que dans le coloring (I), les atomes les plus électronégatifs, les atomes de carbone, occupaient les sites où la densité de charge électronique (de type π) était la plus importante dans le réseau (C<sub>4</sub>)<sup>-</sup>. Il est intéressant de noter que, comme dans les borures MM'B<sub>4</sub>, le sous-réseau B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ressemble un peu au pentalène polymérisé et que la distribution de charge est similaire.

On peut se demander pourquoi le réseau B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> dans ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> adopte un arrangement d'heptagones et de pentagones plutôt que d'hexagones comme dans le graphite rencontré par exemple pour MgB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> [14, 15]. D'après des calculs effectués en méthode de Hückel simple, Burdett a montré que (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> serait plus stable sous forme graphitique que sous forme cinq-sept. En revanche, pour (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>, c'est la forme cinq-sept qui serait préférée énergétiquement [13, 9, 16].

Nous avons nous-mêmes tenté de confirmer ou non les conclusions de Burdett à l'aide de calculs par la méthode de Hückel étendue. Nos résultats préliminaires semblent en désaccord à première vue. Pour un réseau (C<sub>4</sub>)<sup>0</sup>, isoélectronique à (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>, les atomes chargés les plus négativement sont les atomes de carbones positionnés en C1 et C2 de la structure ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (voir schéma 2). Par contre, pour la charge (C<sub>4</sub>)<sup>-</sup>, isoélectronique à (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>, ce sont les atomes positionnés en B1 et B2 qui deviennent chargés les plus négativement. Les atomes de carbone occupant les positions 4 et 6 dans ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> on serait tenté de dire que le degré d'oxydation du sous-réseau B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> serait plutôt (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>.

### **III. Etude de la structure électronique du composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>**

Une étude de la structure électronique du composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> a été entreprise tout d'abord en méthode de Hückel étendue dans le formalisme « tight-binding » (EH-TB), puis en méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec le logiciel (LMTO-ASA). Les détails des calculs sont fournis à la fin du chapitre.

#### ***III.1. Calculs à l'aide de la méthode de Hückel étendue***

La courbe de la densité d'états totale de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> est représentée sur la figure 8. Un pic important de densité d'états coupe  $\epsilon_F$  à -9,3 eV. Il est fait d'états bore-carbone et d'états métalliques. ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> devrait être conducteur métallique. Des interactions de type covalent apparaissent entre le réseau métallique et le réseau anionique. Ceci est d'ailleurs bien reflété par la contribution métallique significative présente dans la partie basse de la DOS, qui dérive principalement du sous-réseau bore-carbone (voir figure 9). Ceci se traduit également au niveau des charges nettes calculées (Sc<sup>1.84+</sup>)(B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>1.84-</sup>, différentes des charges formelles proposées dans la formulation ionique (Sc<sup>3+</sup>)(B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>. Il est intéressant de noter que la distribution des charges n'est pas homogène sur les atomes de bore et de carbone. En effet B1 est à peu près neutre, tandis que B2 est légèrement positif. En ce qui concerne les atomes de carbone, C2 est légèrement négatif, tandis que C1 est assez fortement négatif (voir tableau 4).

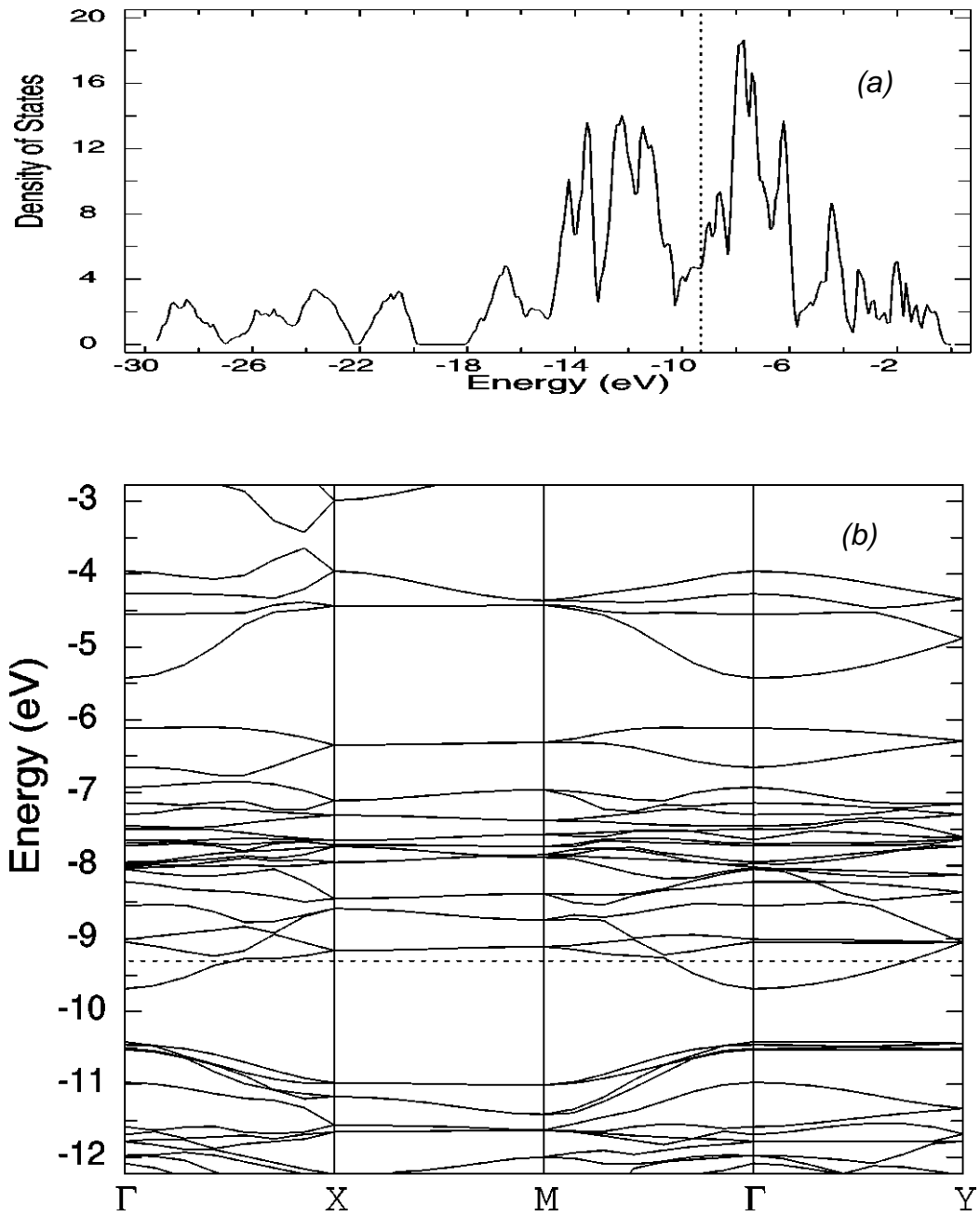
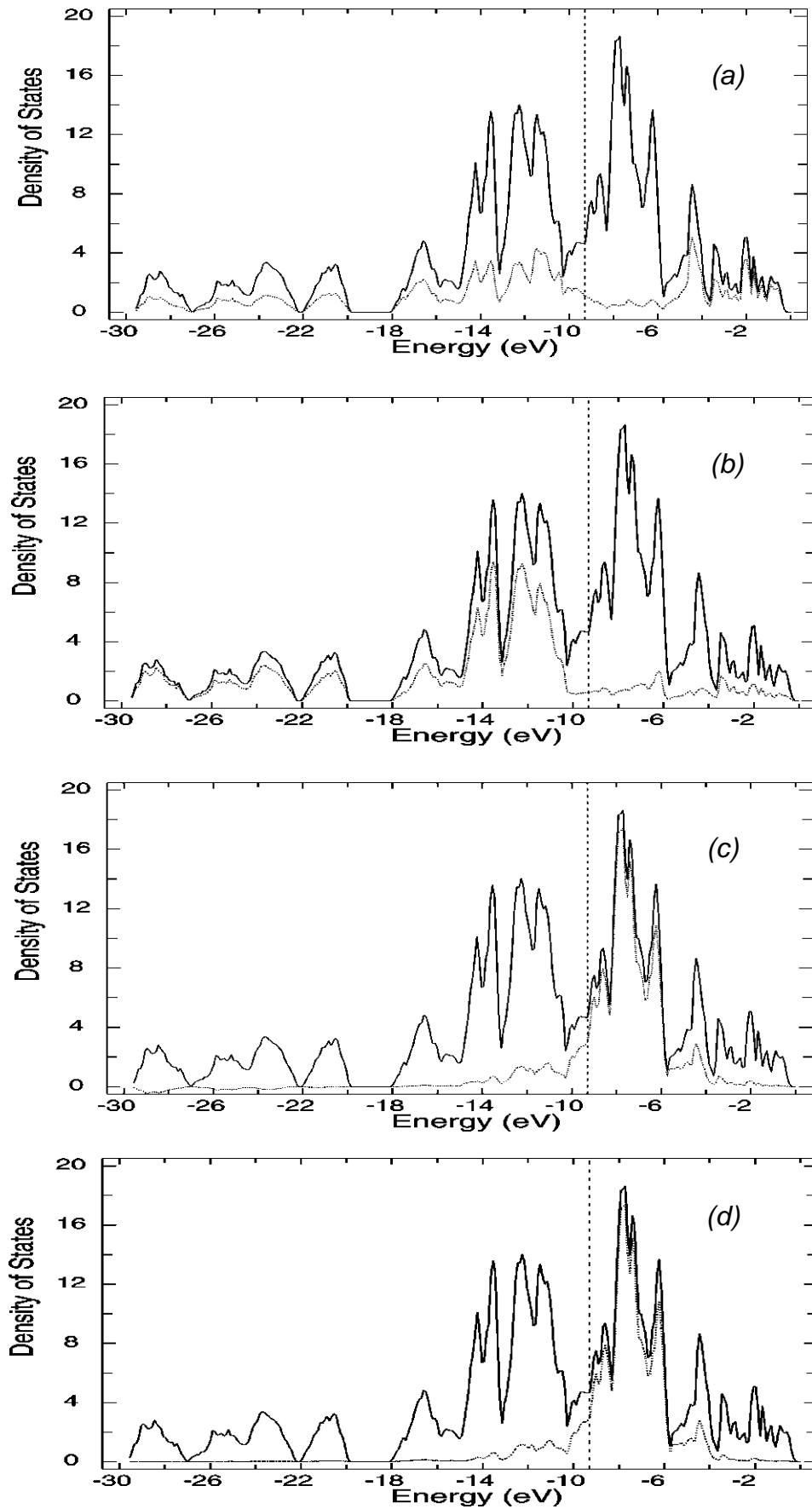


Figure 8. (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .



**Figure 9.** DOS totale (trait plein) avec projections (trait pointillé) sur les atomes de (a) B et (b) C, (c) Sc et (d) 3d de Sc dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

**Tableau 4.** *Caractéristiques calculées pour le composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>.*

<b>Energie totale (eV)</b>	-1057,670	
<b>Niveau de Fermi (eV)</b>	-9,30	
<b>Populations de recouvrement <sup>a</sup></b>		<b>distance (Å)</b>
B–B	1,035 - (1,288) <sup>b</sup>	1,589
C–C	0,902 - (0,795) <sup>b</sup>	1,447
B–C	0,923 - (0,891) <sup>b</sup>	1,518-1,610
Sc–C	0,042	2,402-2,516
Sc–B	0,029	2,496-2,522
<b>Charges atomiques nettes</b>		
B1	+0,00	
B2	+0,28	
C1	-0,91	
C2	-0,21	
Sc	+1,84	

<sup>a</sup> moyennées. <sup>b</sup> valeurs avant interaction entre parenthèses.

Les populations de recouvrement interatomiques sont données également dans le tableau 4. L'interaction entre les deux sous-réseaux affaiblissent les liaisons B–B mais renforcent les liaisons B–C. Les interactions entre les réseaux métallique et non métallique conduisent à une certaine dépopulation des états liants B–B et antiliants B–C.

Les courbes COOP sont représentées sur la figure 10 pour les contacts B–B, C–C et B–C. Aucune population de recouvrement, B–B, C–C et B–C n'est à son maximum au niveau de Fermi. Quelques états liants B–B et B–C sont inoccupés, tandis que quelques états C–C antiliants sont occupés. Il semblerait que le niveau de Fermi corresponde au meilleur compromis.

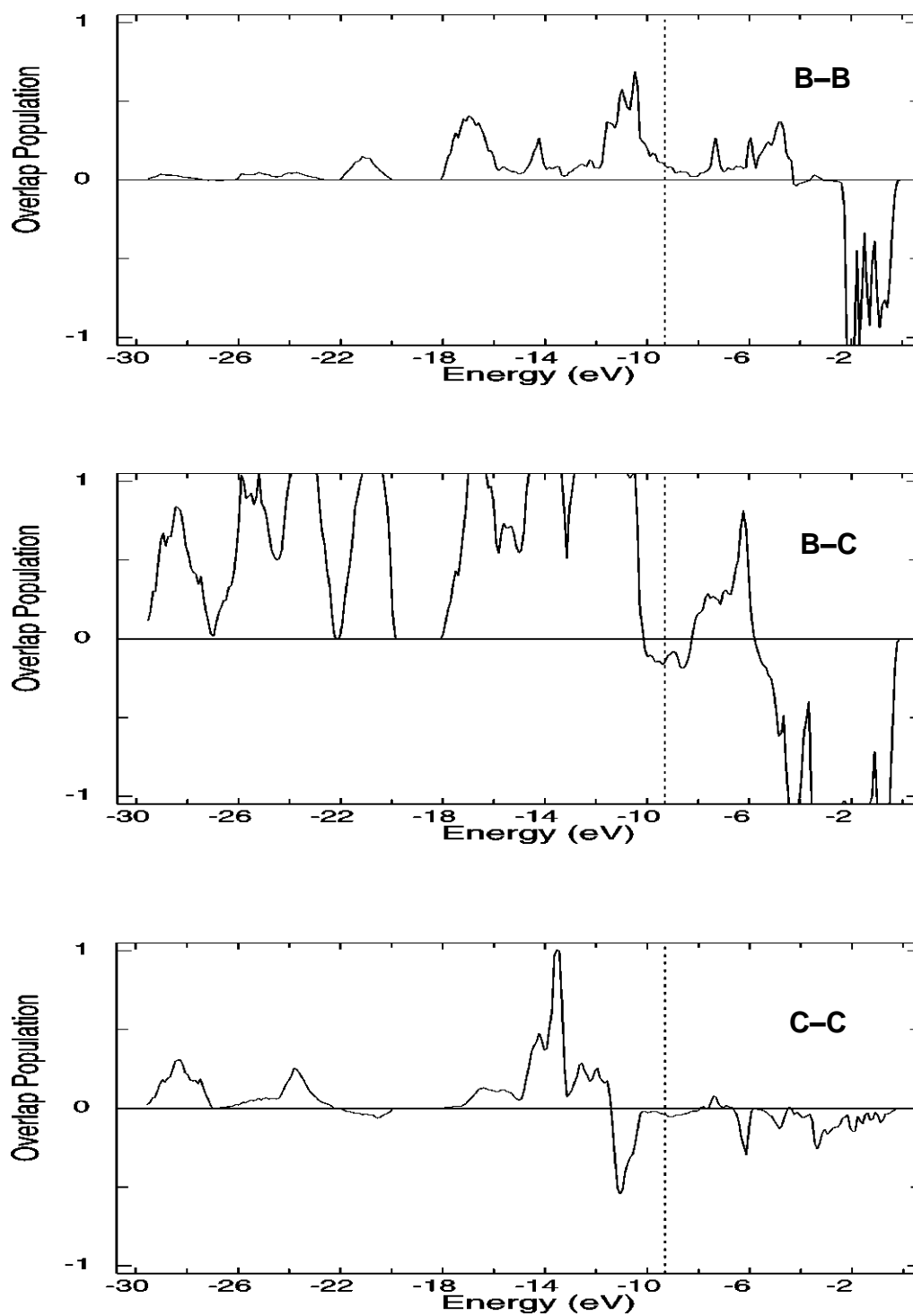
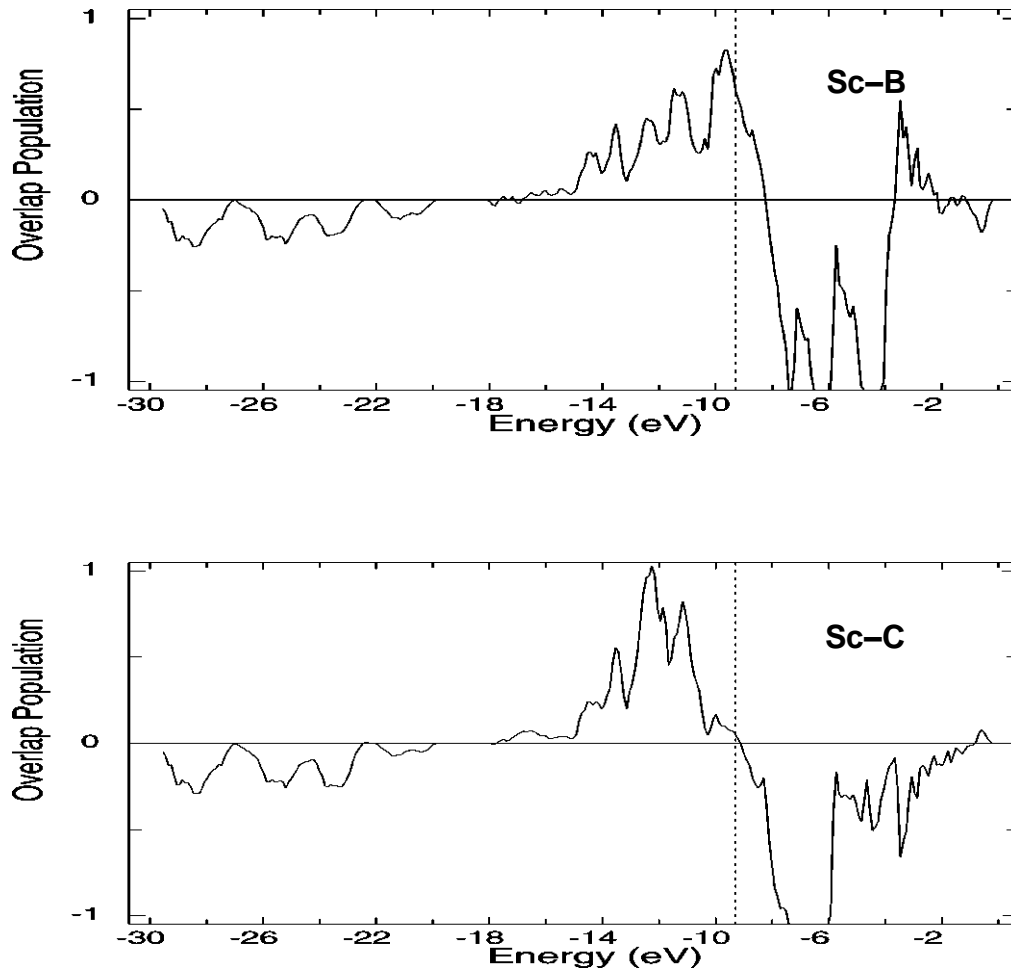


Figure 10. COOP (EH-TB) correspondantes aux liaisons B-B, B-C et C-C dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .



Les courbes COOP moyennées pour les contacts Sc–B et Sc–C sont représentées sur la figure 11. Elles indiquent qu’au niveau de Fermi, les populations de recouvrement Sc–B et Sc–C atteignent où sont très proches de leur valeur maximale (voir tableau 4). Etant positives, elles indiquent des interactions liantes métal-métalloïde dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

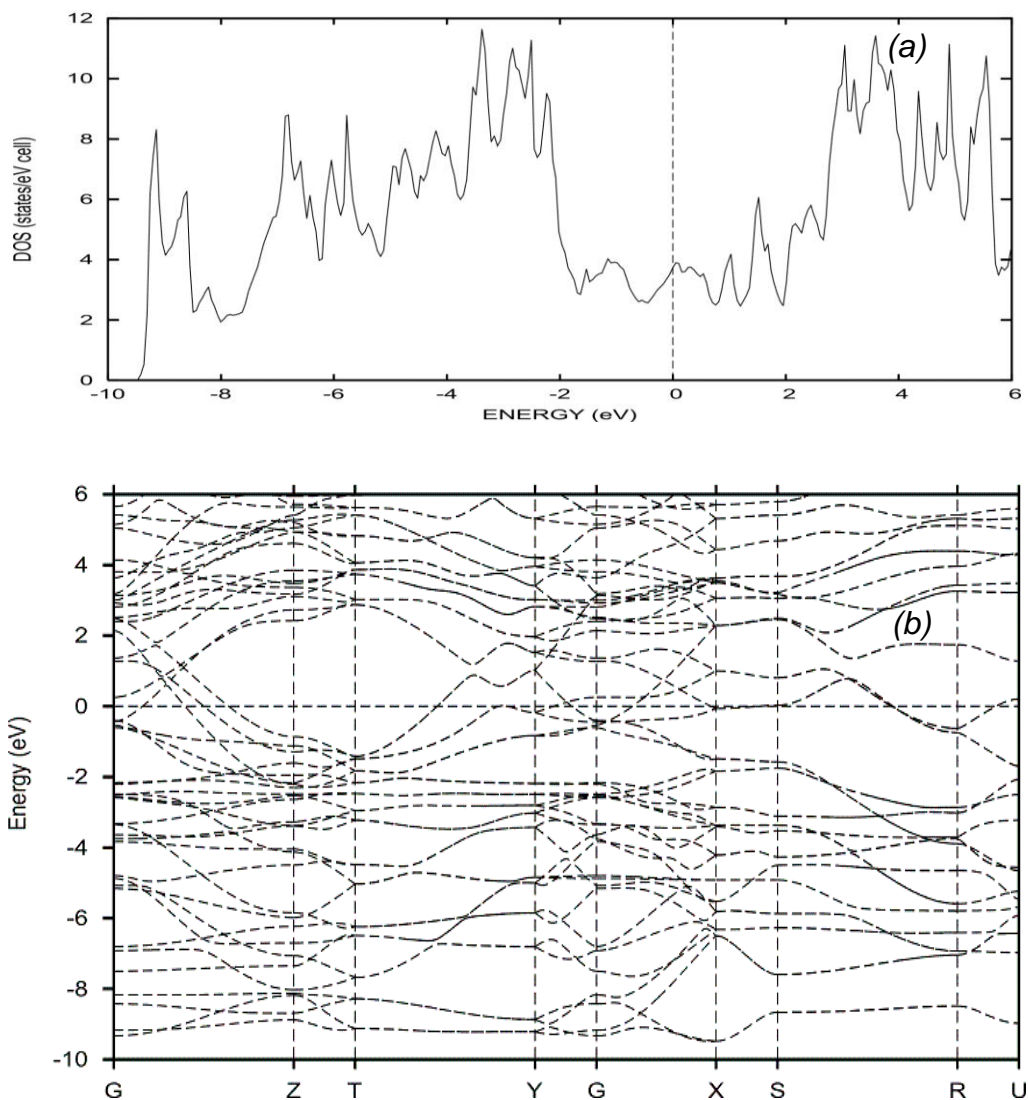


**Figure 11.** COOP (EH-TB) correspondantes aux liaisons Sc–B et Sc–C dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

### III.2. Etude DFT

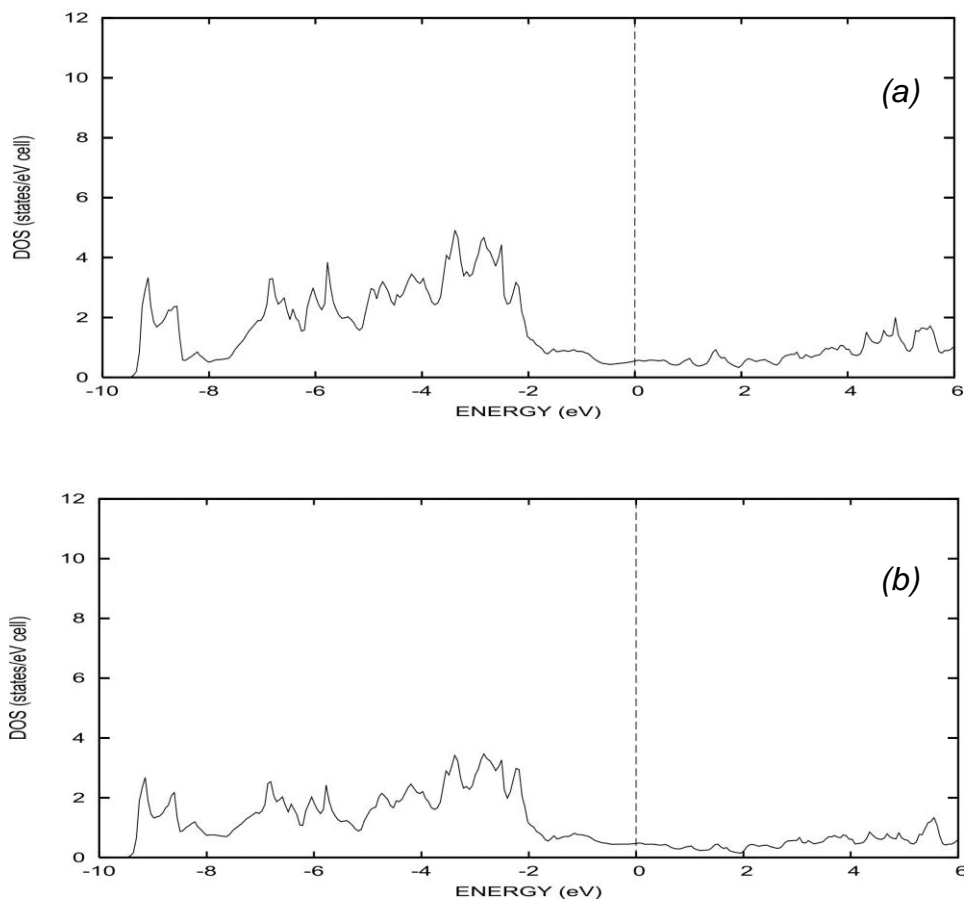
#### III.2.1. Etude de la structure électronique de $\text{ScB}_2\text{C}_2$ expérimental

Des calculs en méthode de la fonctionnelle de la densité ont été effectués à l'aide du logiciel TB-LMTO-ASA. Nous avons également eu recours à une analyse de la fonction ELF pour la détermination de l'ordre des liaisons, (voir annexes 1 et 2 pour le détail des calculs). La structure de bandes ainsi que la courbe de la densité d'états de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  sont représentées sur la figure 12.

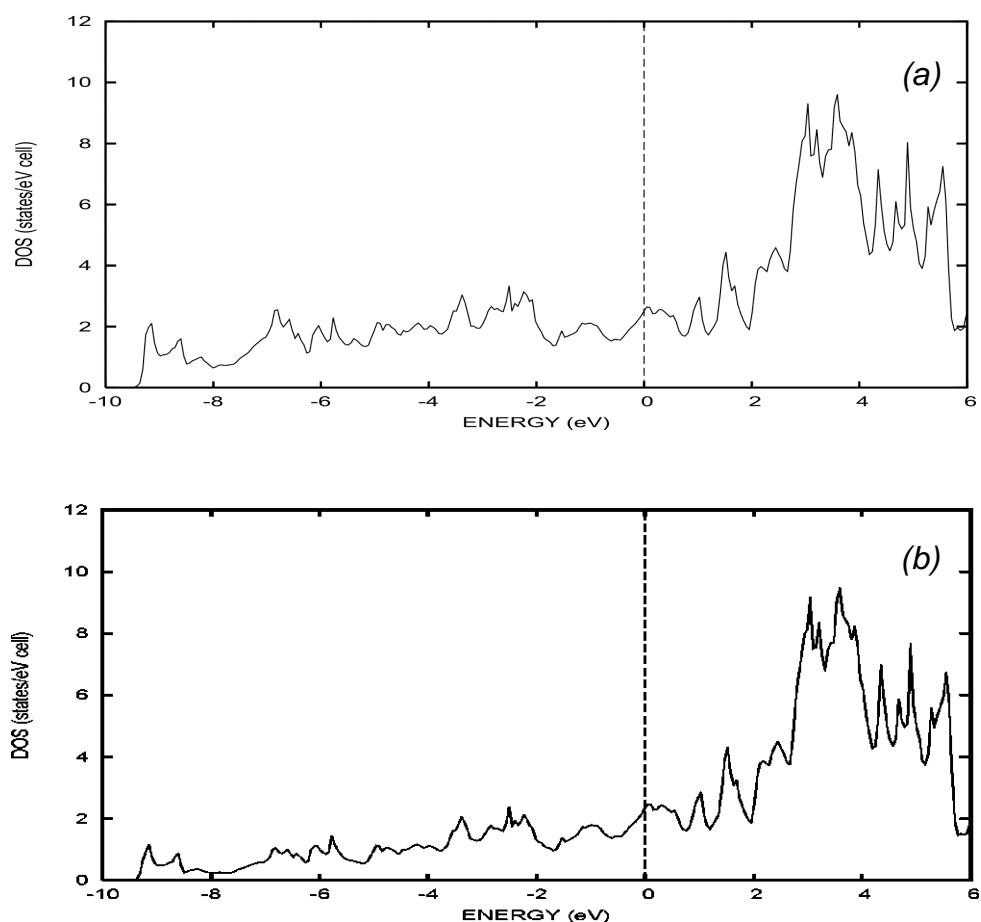


**Figure 12.** (a) DOS totale et (b) structure de bandes de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  calculées en méthode LMTO.

Le niveau de Fermi, positionné arbitrairement à 0, se situe dans un endroit de densité relativement importante et indique un fort caractère métallique, comme l'indiquaient les résultats obtenus par Hückel étendue. On note une grande dispersion énergétique, traduisant des interactions covalentes significatives entre les atomes métalliques et les atomes légers. Ceci est confirmé par la densité d'états projetée sur les atomes de scandium (figure 14), qui s'étend largement de part et d'autre au niveau de Fermi. Le niveau de Fermi coupe un pic de densité d'états 80% métallique et 20% atomes légers (voir figures 13 et 14).



**Figure 13.** Projection sur les atomes (a) C et (b) B dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .



**Figure 14.** Projection sur (a) les atomes Sc et (b) les niveaux 3d de Sc  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

Les courbes COHP entre métalloïde-métalloïde, métal-métalloïde et métal-métal sont représentées sur les figures 15 et 16. L'inspection de la courbe COHP pour les liaisons C–C montre des états liants largement au-dessous de  $\varepsilon_F$  et entre -3 et -9 eV. La valeur -ICOHP correspondante est de 0,404 Ry/maille. Pour les liaisons B–B, la valeur -ICOHP est de 0,364 Ry/maille (voir tableau 5). Les états liants ne sont pas totalement occupés (voir figure 15). Les interactions B–C ne sont pas à leur valeur maximale (-ICOHP = 0,487 Ry/maille). La courbe COHP correspondante montre des interactions liantes fortes sur une large dispersion énergétique entre -1 et  $\approx$  -10 eV. Des états liants se trouvent aussi au-dessus  $\varepsilon_F$  (voir figure 15). Les interactions Sc–B et Sc–C sont représentées sur la figure 16. On note que les interactions Sc–C sont plus fortes que les interactions Sc–B. Les valeurs -ICOHP moyennées sont respectivement égales à 0,160 et 0,065 Ry/maille. Ce résultat était prévu du fait des distances Sc–C plus courtes que les distances Sc–B. Les distances métal-métal sont relativement longues, la courbe COHP correspondante montre des interactions Sc–Sc faibles (voir figure 16).

**Tableau 5.** Principales distances interatomiques de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> et -ICOHP correspondantes normalisées.

<i>Liaison</i>	<i>distance (Å)</i>	<i>-ICOHP (Ry/maille)</i>
C1–C1	1,447	0,374
C1–B1	1,518	0,314
C1–B2	1,610-1,542	0,440
C1–C2	2,530-2,542	0,234
C2–B2	1,572-1,610	0,528
C2–B1	1,593	0,544
B1–B1	1,589	0,488
B1–B2	2,511	0,305
B–B	1,589-2,511	0,364 <sup>a</sup>
B–C	1,519-2,611	0,487 <sup>a</sup>
C–C	1,447-2,542	0,404 <sup>a</sup>
Sc–B	2,578-2,780	0,065 <sup>a</sup>
Sc–C	2,214-2,279	0,160 <sup>a</sup>
Sc–Sc	3,295-3,440	0,012

<sup>a</sup> moyennée

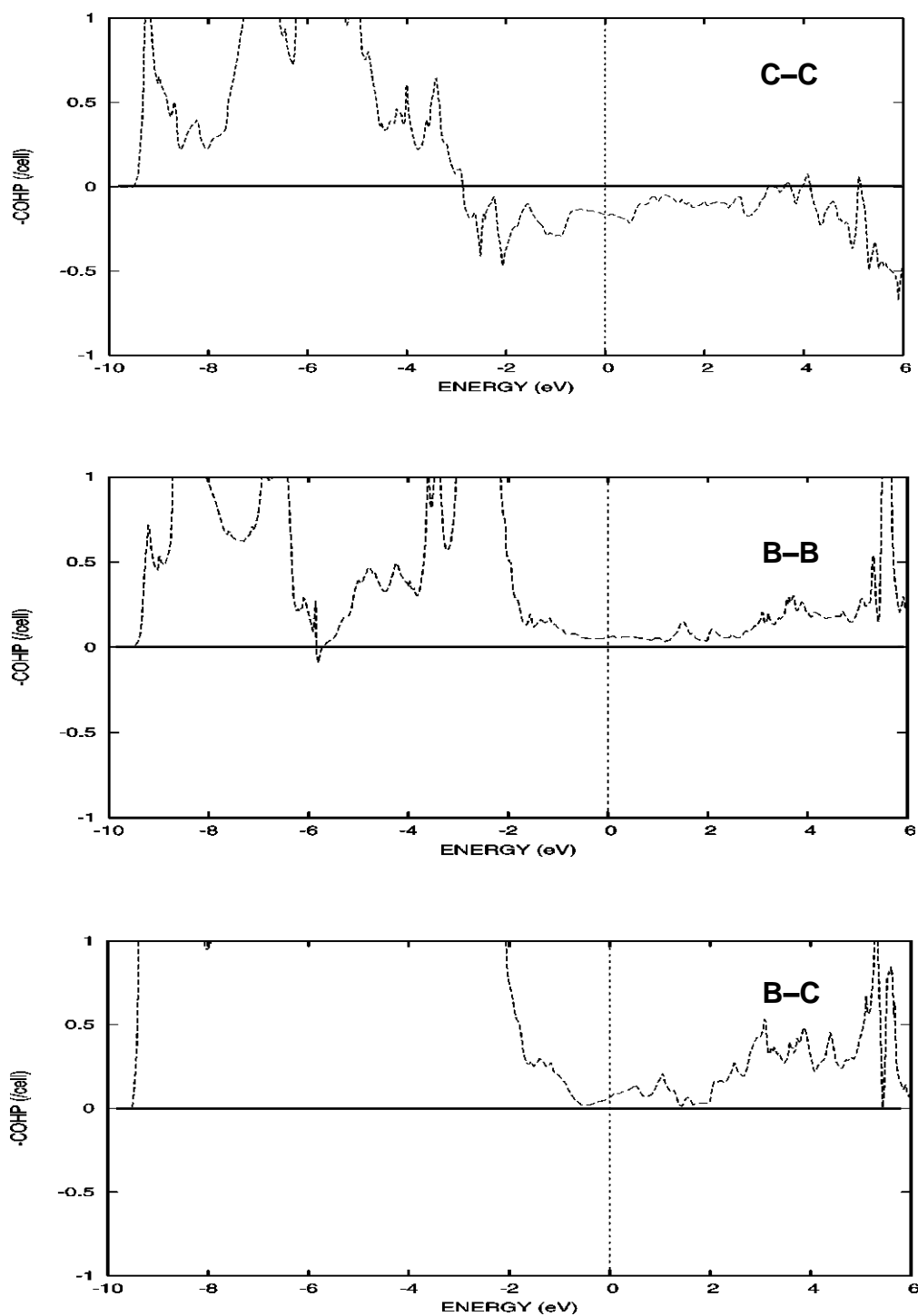


Figure 15. Courbes COHP moyennes pour les liaisons C-C, B-B et B-C dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

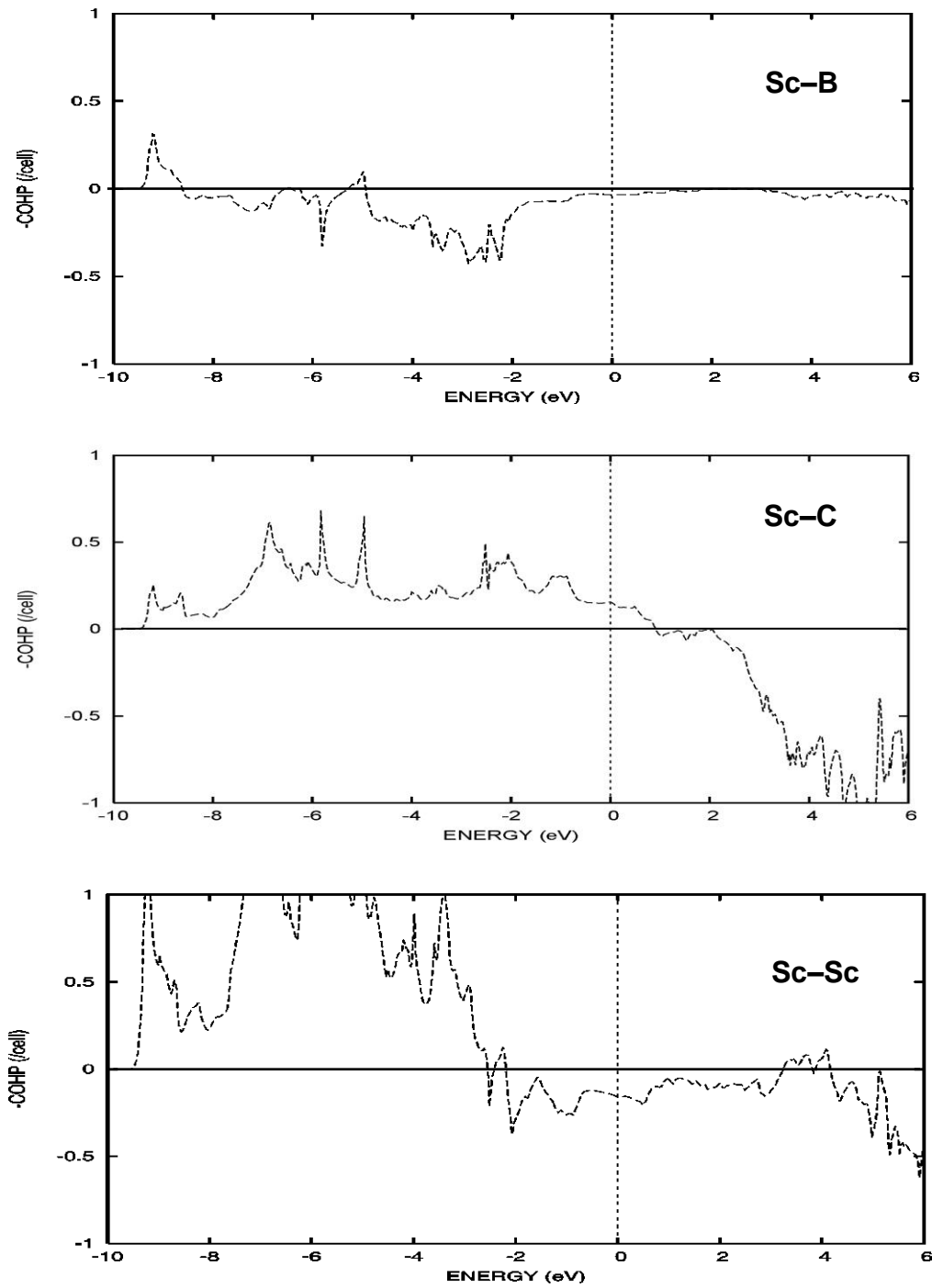
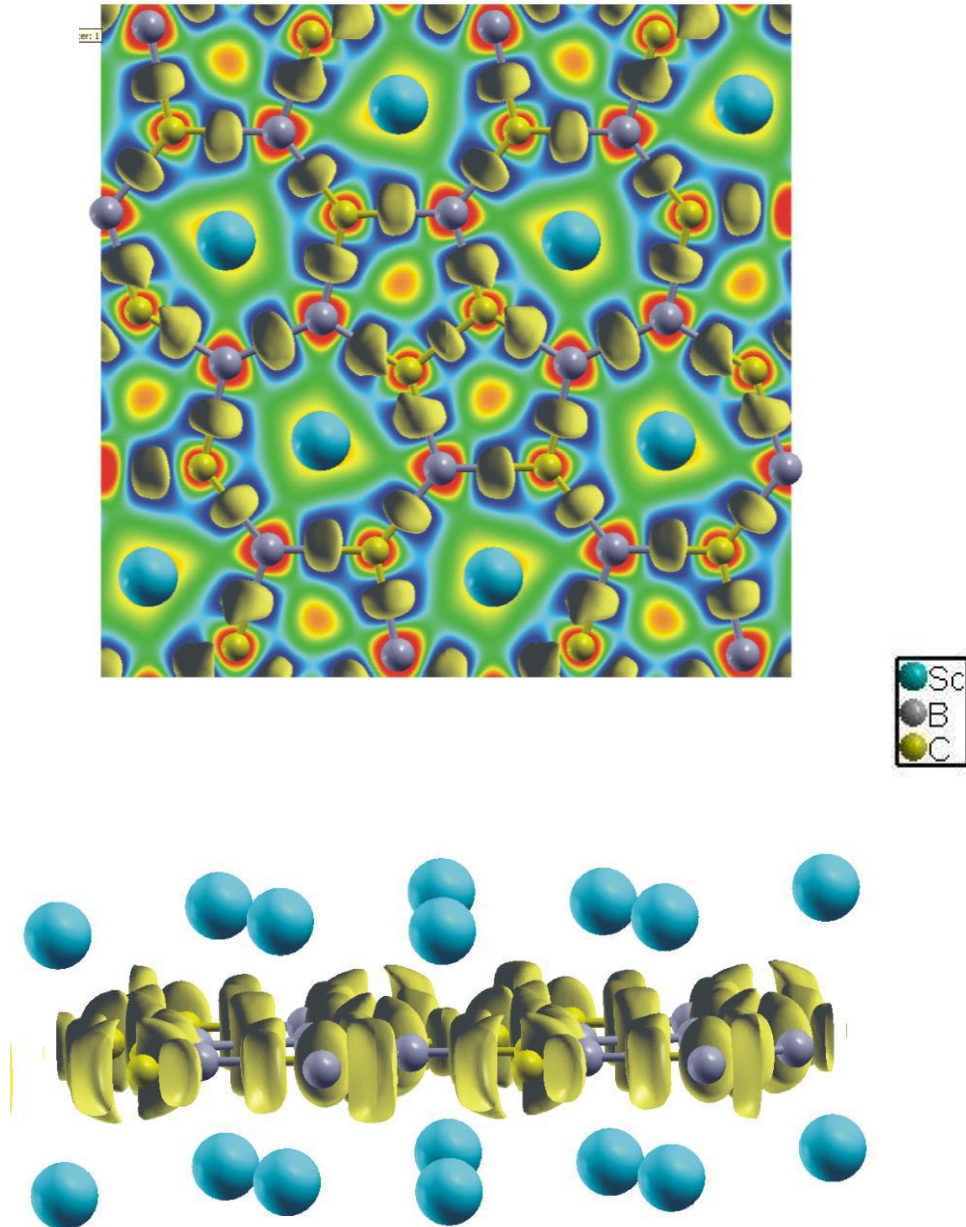


Figure 16. Courbes COHP moyennées pour les liaisons Sc-B et Sc-Sc dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

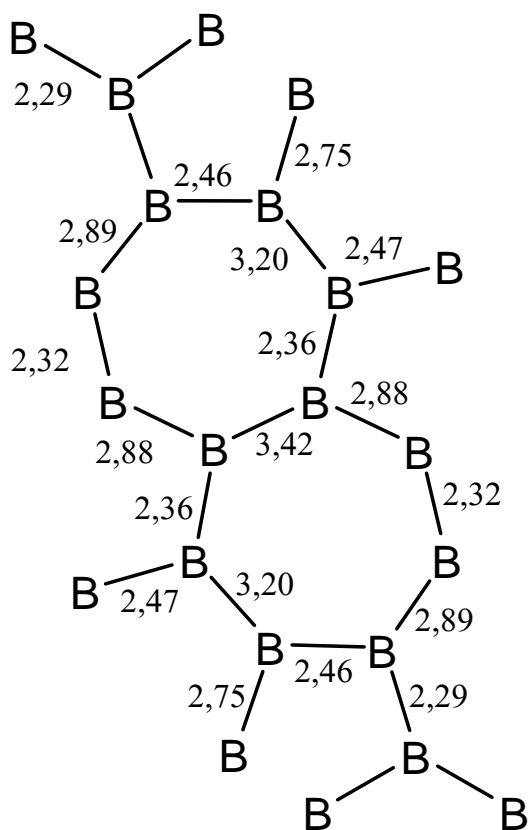
Comme pour les borures précédemment étudiés, nous avons calculé la fonction ELF à partir des résultats DFT. Les isosurfaces pour une valeur de la fonction égale à 0,8 sont donnés sur la figure 17. Les électrons sont fortement localisés entre les liaisons métal- métalloïde. L'absence d'isosurface entre métaux et métal- métalloïde pour cette valeur haute de la fonction ELF témoigne du caractère délocalisé de la liaison entre ces éléments.



**Figure 17.** Fonction ELF de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  pour la valeur de surface d'isodensité  $\eta = 0,8$ .



A l'aide du calcul des bassins de la fonction ELF, on peut évaluer le nombre d'électrons présents entre métalloïdes. Celui-ci est donné sur la figure 18. Cette distribution est incomplète puisqu'il manque une valeur associée à la liaison C1–C1. Des calculs DFT en prenant en compte une supermaille devraient compléter les résultats. On peut toutefois calculer les charges des autres métalloïdes : (B1)<sup>1.33-</sup>, (B2)<sup>1.21-</sup>, (C2)<sup>0.02-</sup>.



**Figure 18.** *Nombre d'électrons présents entre les atomes de bore liés selon l'analyse de la fonction ELF*

### **III.2.2. Etude de la structure électronique de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> optimisé**

Des calculs théoriques ont également été effectués sur le composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> avec une géométrie optimisée en utilisant le programme Castep (voir à la fin du chapitre détails des calculs). Les paramètres de maille optimisée ( $a = 5,268 \text{ \AA}$ ,  $b = 10,162 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,49 \text{ \AA}$ ) et le volume de la maille ( $V = 187.16 \text{ \AA}^3$ ) dévient des valeurs expérimentales <sup>[16]</sup> d'un 1 % seulement. Un bon accord est donc observé globalement entre les distances atomiques calculées et mesurées expérimentalement (voir tableau 6). Dans les feuillets métalloïdes, les distances calculées et expérimentales (C1-B2, C1-C1, C2-B1, et C2-B2) sont en bon accord. D'autres cependant sont légèrement surestimées par rapport aux valeurs expérimentales. Les angles calculés montrent des écarts 1 – 3° (voir tableau 7). Les distances métal-métal calculées sont jusqu'à 0,04 Å plus grandes que celle observées.

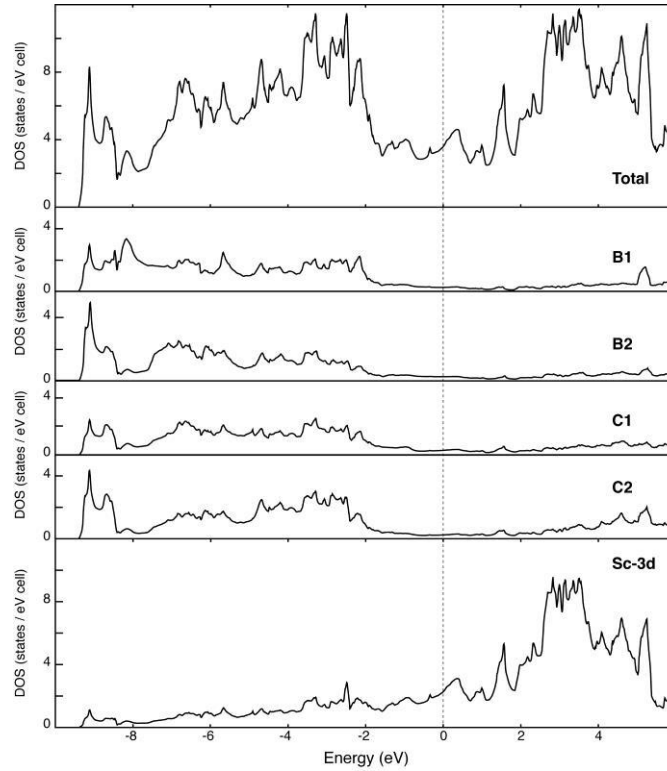
**Tableau 6.** Principales distances interatomiques (Å) mesurées et optimisés dans le composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

ScB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>							
		<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>			<i>Opt.</i>	<i>Exp.</i>
<b>C1–</b>	<b>B1</b>	1,550	1,518(9)	<b>Sc–</b>	<b>C1</b>	2,445	2,403(5)
	<b>B2</b>	1,542	1,543(9)		<b>C2</b>	2,535-2,542	2,517(5)-2,501(5)
	<b>C1</b>	1,454	1,447(12)		<b>B1</b>	2,558	2,515(5)-2,522(5)
<b>C2–</b>	<b>B1</b>	1,607	1,593(9)		<b>B2</b>	2,532-2,569	2,518(6)-2,496(5)
	<b>B2</b>	1,579-1,635	1,572(9)-1,610		<b>Sc</b>	3,495	3,295(3)-3,440(5)
<b>B1–</b>	<b>B1</b>	1,671	1,611(9)				

**Tableau 7.** Principales angles mesurées et optimisés dans le composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>

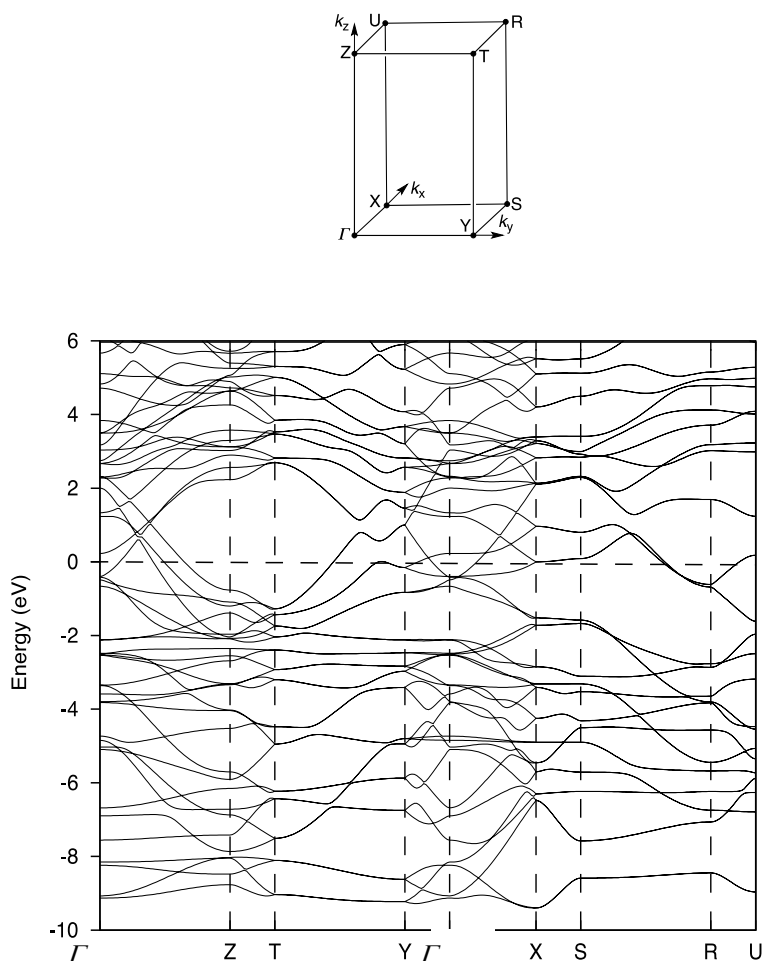
<i>Angles (°)</i>	<i>Exp.</i>	<i>Opt.</i>	<i>Angles (°)</i>	<i>Exp.</i>	<i>Opt.</i>
<b>B(1)–C(2)–B(2)</b>	103,2	100,9	<b>C(1)–B(1)–B(1)</b>	123,9	122,4
<b>C(1)–B(2)–C(2)</b>	123,4	122,3	<b>C(2)–B(1)–B(1)</b>	127,3	127,2
<b>C(2)–B(1)–C(1)</b>	108,7	99,6	<b>B(2)–C(2)–B(2)</b>	127,6	129,8
<b>B(2)–C(1)–C(1)</b>	110,2	110,5	<b>B(1)–C(2)–B(2)</b>	103,2	101,1
<b>C(1)–C(1)–B(1)</b>	110,5	109,1	<b>C(2)–B(2)–C(2)</b>	129,2	128,7
<b>C(1)–B(2)–C(2)</b>	107,4	109,0	<b>B(2)–C(1)–B(1)</b>	139,3	140,4

La structure de la bande et la densité d'états totale et partielle (DOS et PDOS) de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> optimisé sont représentées sur les figures 19 et 20. Des résultats similaires sont obtenus dans le formalisme TB-LMTO-ASA pour la structure expérimentale. Le niveau de Fermi (arbitrairement fixé à 0 eV) traverse un pic important de densité d'états indiquant un caractère métallique. Ceci est en contraste avec les propriétés semi-conductrices de YCrB<sub>4</sub>, qui adopte le même arrangement bidimensionnel des atomes non métalliques [11, 17]. La DOS totale est divisée essentiellement en deux régions principales ; la première située au-dessous niveau de Fermi dérive principalement des orbitales non métalliques. La large DOS au-dessus de  $\epsilon_F$  montre une dominance des orbitales de Sc et une faible contribution des orbitales de C et du B. la participation des orbitales métalliques dans la bande de valence au voisinage de  $\epsilon_F$  couplée à la contribution des orbitales du bore/carbone dans la bande de conduction qui est composée principalement d'états métalliques et reflètent des interactions covalents métal–non-métal. Il y'a une grande énergie de dispersion, ce qui reflète des interactions covalents significatives entre les atomes métalliques et les atomes légers. Ceci est confirmé par les PDOS des atomes du Sc, où le comportement métallique du ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> confirmé (voir figure 19).



**Figure 19.** DOS totale et projection sur les atomes dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  optimisé calculées en méthode LMTO.

Les bandes autour de  $\varepsilon_F$  sont plutôt dispersées dans toutes les directions de la zone de Brillouin, en particulier le long de  $\Gamma \rightarrow Z$ ,  $\Gamma \rightarrow Y$  et  $\Gamma \rightarrow X$  (voir figure 20), reflétant un caractère covalent assez important non seulement dans les feuillets bore/carbone et les feuillets de scandium, mais aussi entre les feuillets. La covalence métal–non-métal est également mis en évidence par les charges atomiques nettes qui montrent que le transfert du charge des atomes de scandium vers les atomes de bore et de carbone plus électronégatifs est loin d’être complet ( $\text{Sc}^{1.68+}(\text{B}^{0.27-})_2(\text{C}^{0.57-})_2$ ).



**Figure 20.** Structure de bandes de  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  optimisé calculées en méthode LMTO.

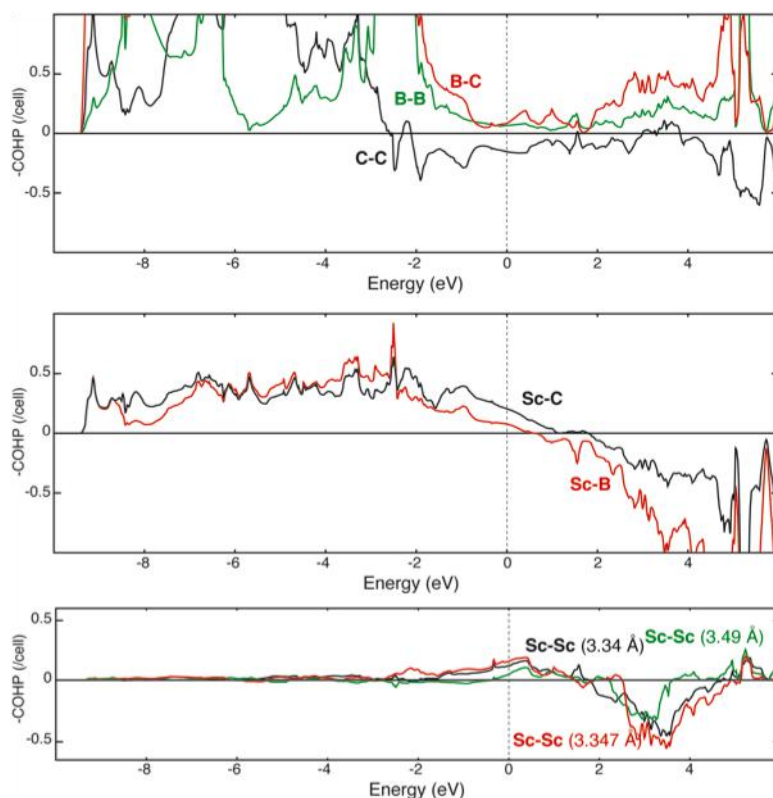
Les courbes COHP indiquant une contribution énergétique des orbitales du cristal entre les atomes ont été également calculées pour plusieurs contacts dans la structure optimisée. Les résultats sont illustrés sur la figure 21 et les valeurs ICOHP sont indiquées dans le tableau 8. L'inspection des courbes COHP pour C–C montre certains états antiliants au-dessous du niveau de Fermi indiquant que la liaison C–C est pas maximale dans ce composé. Une valeur ICOHP de 0,775 Ry/cell est calculée pour les liaisons C–C. Par contre, en regardant les courbes COHP B–B et B–C, plusieurs états B–B et B–C restent inoccupés, indiquant que ces contacts ne sont pas à leur valeur maximale (ICOHP = -0,432 et -0,561 Ry/cell pour les liaisons B–B et B–C, respectivement). Il est intéressant de noter que les courbes, Sc–B et Sc–C sont largement dispersées et presque au maximum pour les interactions des liaisons métal-métalloïde (ICOHP = -0,219 et -0,092 Ry/cell pour Sc–B et Sc–C, respectivement). Finalement, les interactions Sc–Sc sont faibles mais notables dans les feuillets métalliques

(ICOHP = -0,018 et -0,024 Ry/cell). Par contre, pratiquement aucune interaction directe métal-métal ne se produit le long de la direction c entre les plans (ICOHP = -0,002 Ry/cell).

**Tableau 8.** *Principales distances interatomiques de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> optimisé et -ICOHP correspondantes normalisées.*

<i>Liaison</i>	<i>distance (Å)</i>	<i>-ICOHP (Ry/maille)</i>
B–B	1,671	0,432
B–C	1,542-1,635	0,561
C–C	1,454	0,775
Sc–B	2,496-2,522	0,219
Sc–C	2,446-2,542	0,092
Sc–Sc <sup>a</sup>	3,344	0,0179
Sc–Sc <sup>a</sup>	3,346	0,0243
Sc–Sc <sup>b</sup>	3,495	0,0024

<sup>a</sup> dans la plan. <sup>b</sup> entre les plans.



**Figure 21.** Courbes COHP moyennes pour les liaisons C–C, B–B, B–C, Sc–C, Sc–B et Sc–Sc dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  optimisé.

Comme dit précédemment, plusieurs distributions (colorings) des atomes de bore et de carbone sont possibles. Six, les plus simples, sont représentées sur la figure 22. Ces différents colorings ont été géométriquement optimisés. Les paramètres de maille et les énergies par motif sont reportés dans le tableau 9. Il est intéressant de voir que les paramètres de maille changent quelque peu en passant d'un coloring à un autre. Un faible changement de volume des mailles dans l'ensemble est calculé (environ 1% plus grand) par rapport à la structure expérimentale. Cela ne nous permet pas de favoriser un arrangement par rapport à un autre. Par contre, les énergies pour les différents colorings indiquent que le coloring **I** est thermodynamiquement plus stable que les autres par une marge appréciable. Les colorings **III**, **V** et **VI** sont calculés être sensiblement moins stables (environ 0,4 – 0,8 eV par motif). Par contre, les colorings **I** et **IV** semblent thermodynamiquement moins stables par rapport aux autres de 1,35 et 1,83 eV. Il est clair que les colorings les plus stables sont ceux qui minimisent le nombre de liaisons B-B et C-C et qui présentent le plus grand nombre d'atomes du bore dans les heptagones.

**Tableau 9.** Paramètres de maille optimisés (Å), volume de maille (Å<sup>3</sup>) et énergies relatives ( $E_{\text{rel.}}$ , eV) des différents colorings.

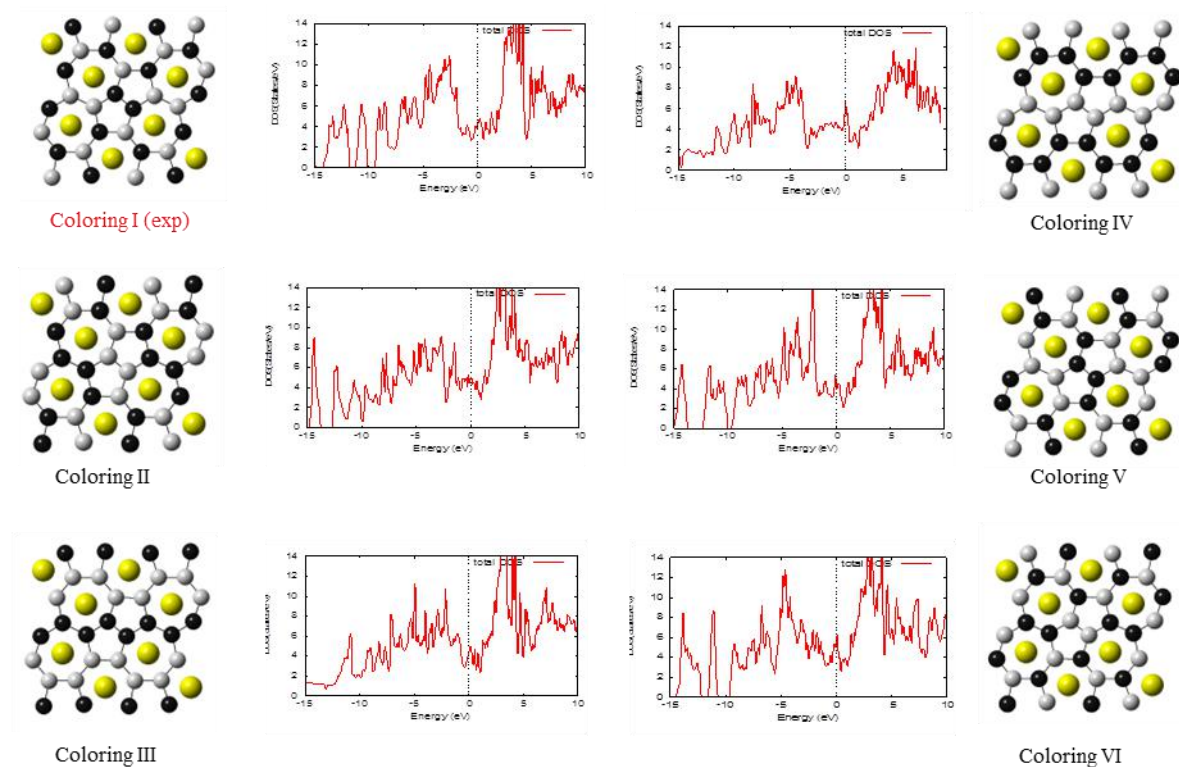
Paramètres de maille	I	II	III	IV	V	VI	Exp.
<i>a</i>	5,268	5,232	5,157	5,052	5,294	5,269	5,175(5)
<i>b</i>	10,162	10,186	10,349	10,392	10,134	10,139	10,075(7)
<i>c</i>	3,495	3,546	3,521	3,563	3,502	3,483	3,440(5)
<b>Volume</b>	187,16	189,02	187,98	187,09	187,97	186,13	179,36
	(1,04) <sup>b</sup>	(1,05)	(1,05)	(1,04)	(1,05)	(1,04)	
<b><math>E_{\text{rel.}}</math><sup>a</sup></b>	0,0	1,35	0,77	1,83	0,39	0,58	

<sup>a</sup> Pourcentage d'écart par rapport au volume expérimentale.

<sup>b</sup> Energie relative.

Les densités totales des différents colorings optimisés ont été calculées avec le logiciel WIEN2k et la fonctionnelle PBE et examinées afin de mieux comprendre leurs propriétés électroniques (voir la figure 22). Elles sont globalement similaires à première vue et tous les colorings présentent des propriétés conductrices avec une densité d'états importante dans les environs de  $\epsilon_F$ .





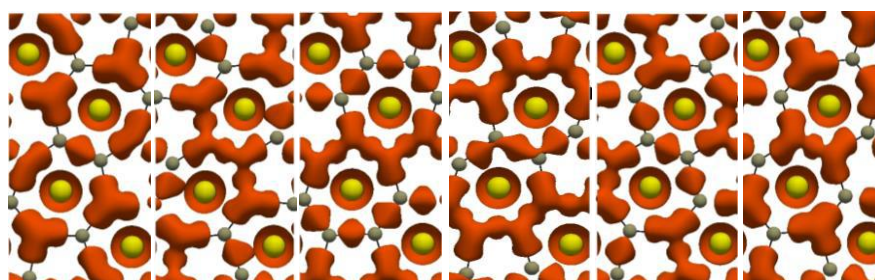
**Figure 22.** Courbes DOS calculées avec le logiciel WIEN2k des colorings optimisés **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**, **VI**.

Pour avoir des informations supplémentaires sur la liaison chimique de la structure  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ , une analyse de QTAIM [18] a été réalisée pour tous les colorings. Les charges atomiques effectives  $Q^{\text{eff}}$  définies par l'intégration de la densité électronique dans les atomes QTAIM [18] sont reportées dans le tableau 10. Les valeurs obtenus pour Sc sont à peu près égales dans tous les colorings et reflètent qualitativement la tendance attendue : un transfert de charge partiel vers le réseau bore-carbone. Les atomes B sont positivement chargés ou légèrement négatifs (de -0,3 (coloring **III**) à 1,4 (coloring **I**), tandis que les atomes C sont chargés négativement (de -2,5 (coloring **I** et **VI**) à 0,9 (coloring **III**)). On notera que du fait de leur environnement différent, les atomes B1 et B2 ainsi que C1 et C2 ne portent pas la même charge effective, respectivement. Il se trouve que les plus chargés positivement sont les atomes de bore et les atomes les plus chargés négativement sont les carbones dans les colorings **I** et **VI**. Comme le coloring **I** est observé expérimentalement, il pourrait être suggéré un certain caractère ionique entre les atomes de bore et de carbone qui apporte une stabilisation supplémentaire à la structure. Une corrélation entre le caractère ionique et la stabilisation a été également observée dans  $\text{AlB}_2$ , qui contient des feuillets de bore 2-D comme dans le graphite [19].

**Tableau 10.** Charges effectives  $Q^{\text{eff}}$  des atomes  $Q\text{TAIM}$  dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$ .

Coloring	I	II	III	IV	V	VI
<b>Sc</b>	2,3	2,3	2,2	2,2	2,3	2,3
<b>(B<sub>2</sub>)</b>	1,9	0,2	-0,5	-0,3	0,3	1,9
<b>B1</b>	0,5	0,5	-0,2	-0,1	-0,2	0,6
<b>B2</b>	1,4	-0,2	-0,3	-0,2	0,5	1,2
<b>(C<sub>2</sub>)</b>	-4,3	-2,7	-1,9	-2,1	-2,7	-4,2
<b>C1</b>	-1,9	-1,0	-0,9	-1,0	-1,7	-1,7
<b>C2</b>	-2,5	-1,7	-1,0	-1,1	-1,0	-2,5

Un aperçu supplémentaire de la nature de la liaison dans  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  peut être fourni par l'analyse de l'indicateur de localisation électronique ELI [20, 21]. La topologie de sa distribution offre la possibilité de distinguer les régions où les interactions covalentes sont importantes. Les isosurfaces dans la maille élémentaire représentés sur la figure 23, correspondent à une valeur de 0,7 de la fonction ELI. Elles montrent qu'en plus des bassins de Sc, B et C, 24 bassins liants (attracteurs) par maille élémentaire sont tous situés au milieu ou presque entre les atomes de B et/ou C. Ceci indique des liaisons fortement covalentes. Pour cette isovaleur ELI, la distribution est délocalisée 2-D et à peu près identique dans toutes les directions dans les feuillets pour les coloring **I** et **VI**, localisée entre quatre atomes dans les colorings **II** et **V** et délocalisée le long des chaînes dans les colorings **III** et **IV**.


**Figure 23.** Distribution ELI pour différents colorings **I** à **VI** ( $ELI = 0,7$ ).

La population électronique sur les arêtes communes entre deux pentagones ou entre deux heptagones est donnée dans le tableau 11. Le bassin de la liaison C–C contient environ 2 électrons indépendamment des positions des carbones. Le bassin de la liaison B–B possède une population d'environ 2 électrons pour les arêtes pentagone-pentagone et 3 électrons par

arrête heptagone-heptagone, suggérant, en moyenne, la formation respectivement de liaisons simple et partiellement double.

L'analyse de l'espace réel (ELID ou ELF) a été réalisée pour YRhB<sub>4</sub> et YbRhB<sub>4</sub> [22], ainsi que pour TmAlB<sub>4</sub> [22] qui adopte la structure de type YCrB<sub>4</sub> reliée à ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (voir au-dessus). Nos résultats comparent bien à ces analyses antérieures qui suggèrent une moyenne de deux électrons à deux centres pour les liaisons B-B caractérisées par des bassins de liaison avec une charge électronique presque identique à ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>. Dans ce dernier, il peut être ajouté que le C-C entre deux pentagones ensemble avec B-B entre deux heptagones caractérisé les plus énergétiquement stable, les colorings I et V (voir tableau 11), ainsi, les colorings qui donne le maximum de population électronique pour les arrêts partagés entre les heptagones, sont les plus énergétiquement stable. Finalement, il convient d'ajouter que la population des bassins de liaison pour B-B, B-C et C-C présente, pour tous les colorings, des valeurs intermédiaires entre 2,0 et 3,5 électrons.

**Tableau 11.** *Les populations de certaines valences homoatomiques (ELI) bassins.*

Coloring	I	II	III	IV	V	VI
5-5 <sup>a</sup>	C1-C1	B2-B2	C2-C2	B2-B2	C2-C2	B1-B1
	1,9	2,6	2,2	2,3	2,3	2,9
7-7 <sup>b</sup>	B1-B1	C1-C1	C1-C1	B1-B1	B1-B1	C1-C1
	3,3	2,3	2,2	3,1	3,0	1,9

<sup>a</sup> Pentagone-pentagone arête partagé

<sup>b</sup> Pentagone-heptagone arête partagé

## Conclusion

La structure de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> présente des feuillets bidimensionnels de bore et de carbone entre lesquels s'insèrent les atomes de scandium. Ce type de borocarbure présente un réseau de bore-carbone formé de l'assemblage de cycles à cinq et sept atomes, comme dans YCrB<sub>4</sub> vu précédemment. Ceci diffère des autres terres-rares où les atomes de bore et de carbone forment généralement des feuillets formés d'octogones et de losanges. Dans les couches bore-carbone, chaque atome est lié à trois autres et chaque heptagone contient 3 C et 4 B, tandis que chaque pentagone contient 3 C et 4 B.

L'ensemble des études théoriques effectuées sur ce borocarbure de terre-rare conduit à la conclusion que l'on peut interpréter la structure de ce composé dans le cadre d'un simple modèle de liaison purement ionique entre un sous-réseau métallique cationique Sc<sup>3+</sup> et un sous-réseau borocarboné anionique (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup>. Il est noté que les atomes de bore et de carbone peuvent suivre la règle de l'octet pour la charge (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> en considérant que les contacts B–B, C–C et B–C correspondent à des liaisons simples et doubles. Il est possible que, comme observé pour d'autres composés TRB<sub>2</sub>C<sub>2</sub>, le métal ne transfère pas complètement ses électrons au sous-réseau bore-carbone. Bien entendu, cette approximation purement ionique n'est plus valable pour l'interprétation des propriétés physiques. Plusieurs distributions (colorings) des atomes de bore et de carbone sont possibles. Les calculs sur les six colorings les plus simples montrent que le coloring observé expérimentalement et celui où l'on inverse la position des bores et des carbones sont les plus stables pour la charge 3-. Des études préliminaires effectuées pour un réseau tout carbone (C<sub>4</sub>)<sup>0</sup> et (C<sub>4</sub>)<sup>1-</sup> isoélectronique à (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup> et (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>3-</sup> permet de proposer que le degré d'oxydation du sous-réseau B<sub>2</sub>C<sub>2</sub> de ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> serait plutôt (B<sub>2</sub>C<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>. L'étude des positions des atomes de B et C dans les feuillets non-métalliques indique que la plupart des colorings stables sont ceux qui minimisent le nombre de contacts B-B et C-C.

Les calculs effectués en DFT et en Hückel étendue montrent que le composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> présente un caractère métallique.

## Détails des calculs

Les courbes DOS et COHP ainsi que la structure de bandes ont été obtenues avec le logiciel TB-LMTO-ASA. Les fonctions 4s, 4p et 3d ont été utilisées pour la définition des sphères du scandium et 2s, 2p pour la définition des sphères du bore et du carbone. La zone de Brillouin a été subdivisée en  $8 \times 4 \times 16$  points k. Les calculs effectués sur ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> ont nécessité l'introduction de sphères vides.

Les structures de bandes du composé ScB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> optimisé ont été réalisées sur des structures 3-D avec le programme Castep [23]. Les paramètres de la maille et les positions atomiques ont été optimisés en utilisant la fonctionnelle PBE [24]. Les pseudo-potentiels ont été générés en utilisant le générateur de pseudo-potential OTF inclus dans le programme. Une énergie de coupure (cut-off) de 500 eV et un nombre de points k [25]  $5 \times 3 \times 8$  ont été utilisés pour réaliser la convergence. L'intégration des points k dans l'espace réciproque a été réalisée en utilisant la méthode des tétraèdres [26]. Les charges d'auto-cohérence et les propriétés moyennées ont été obtenues à partir 125 points k irréductibles. Les courbes DOS et COHP ont été décalées de telle sorte que le niveau de Fermi se trouve à 0 eV. Les analyses QTAIM (quantum theory of atoms in molecules) [18] et ELI (electron localizability indicator) [20, 21] ont été réalisées en utilisant un module [27] du programme de calculs FPLO [28]. Les calculs ont été effectués sur les six colorings précédemment optimisés avec une grille de points k  $16 \times 8 \times 32$  en utilisant la fonctionnelle PBE [24]. L'analyse de l'espace physique a été réalisée avec le programme DGrid [29], avec un assemblage de points équidistants séparés de 0,05 Å dans les trois directions. La topologie de la densité électronique divise l'espace en bassins atomiques qui contiennent exclusivement un noyau et possèdent des énergies totales électroniques bien définies. L'intégrale de la densité d'électrons sur un bassin atomique donne sa charge effective  $Q^{ef} = Z - \int_{\text{bassin}} \rho(r) dr$  avec Z la charge nucléaire du noyau [18]. La fonction ELI divise l'espace en régions atomiques et régions de valence. Elle permet la détermination de la quantité d'électrons qui participent à chaque liaison et fournit une information directe sur la liaison chimique. La distribution ELI a été tracée avec le programme Para Wiew [13].

## Bibliographie

- [1] Yu. B. Kuz'ma, N. F. Chaban, *Binary and Ternary Systems containing Boron*, Metallurgia, Moscow, **1990**.
- [2] J. W. Simonson, S. J. Poon, *J. Alloys Compd.* **504**, **2010**, 265.
- [3] G. S. Smith, Q. Johnson, P. C. Nordine, *Acta Crystallogr.* **19**, **1965**, 668.
- [4] P. K. Smith, *Thesis, University of Kansas* **1964**.
- [5] P. K. Smith, P. W. Gilles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, **1967**, 375.
- [6] A. T. Balaban, C. C. Rentia, E. Ciupitu, *Rev. Roum. Chim.* **13**, **1968**, 231.
- [7] P. W. Gilles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, **1967**, 375.
- [8] J. Bauer, J. -F. Halet, J. -Y. Saillard, *Coord. Chem. Rev.* **178**, **1998**, 723.
- [9] J. K. Burdett, S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, **1985**, 3063.
- [10] S. Lassoued, R. Gautier, J. -F. Halet, in *Boron Rich Solids: Sensors, Ultra High Temperature Ceramics, Thermoelectrics, Armor*, N. Orlovskaya, M. Lugovy (eds.), *Springer Science and Business Media V. B.*, **2011**, pp. 95-114.
- [11] N. I. Medvedeva, Yu. E. Medvedeva, A. L. Ivanovskii, *Dokl. Phys. Chem.* **383**, **2002**, 75.
- [12] J. Bauer, *J. Less-Common Met.* **87**, **1982**, 45.
- [13] J. K. Burdett, *J. Phys. Chem.* **87**, **1983**, 4368.
- [14] M. Wörle, R. Nesper, *J. Alloys Compd.* **216**, **1994**, 75.
- [15] S. E. Boulfefel, M. Ben. Yahia, J. Bauer, J. -Y. Saillard, J. -F. Halet, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, **2005**, 7542.
- [16] a) D. Weaire, M. F. Thorpe, dans : *Computational Methods for Large Molecules and Localized States in Solids*, Ed. F. Herman, *Phys. Rev. Lett.* **27**, **1979**, 1581 ; b) A. D. Mclean, R. K. Nesbet, *Phys. Rev. Lett.* **29**, **1973**, 1505.
- [17] J. K. Burdett, S. Lee, and T. J. McLarnan, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, **1985**, 3083.
- [18] M. Kohout, *Faraday Discuss.* **135**, **2007**, 43.

- [19] I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Solid State Chem.* **181**, **2008**, 1983.
- [20] F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin, *Chem. Eur. J.* **13**, **2007**, 5724.
- [21] A. Ormeci, H. Rosner, F. R. Wagner, M. Kohout, Yu. Grin, *J. Phys. Chem. A* **110**, **2006**, 1100.
- [22] T. Mori, H. Borrmann, S. Okada, K. Kudou, A. Leithe-Jasper, U. Burkhardt, Yu. Grin, *Phys. Rev. B* **76**, **2007**, 064404.
- [23] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, **1996**, 3865.
- [24] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**, **1976**, 5188.
- [25] a) O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, **1975**, 3060 ; b) O. K. Andersen, *Europhys. News*, **12**, **1981**, 4 ; c) O. K. Andersen, in: P. Phariseau, W. M. Temmerman (eds.), *The Electronic Structure Of Complex Systems*, Plenum Publishing Corporation, New York, **1984** ; d) O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* **53**, **1984**, 2571 ; e) O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob, in: M. Yussouf (ed.), *Electronic Band Structure and Its Applications*, Springer-Verlag, Berlin, **1986** ; f) H. L. Skriver, *The LMTO Method*, Springer-Verlag, Berlin, **1984**.
- [26] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* **97**, **1993**, 8617.
- [27] H. E. K. Koepf, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **59**, **1999**, 1743.
- [28] M. Kohout, *Dgrid*, version 4.7, Radebeul, **2006**.
- [29] a) U. Ayachit, *The ParaView Guide: A Parallel Visualization Application*, Kitware, **2015** ; b) A. I. Baranov, *Visualization Plugin for ParaView, version 3.4.11*, **2012**.

## **Conclusion générale**



## Conclusion générale

---

Au cours de ce travail, je me suis intéressée à l'étude théorique de la structure électronique de composés ternaires de l'état solide à base de bore à l'aide de calculs quantiques périodiques basés sur les méthodes de Hückel étendue et de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'analyse théorique a porté essentiellement sur l'étude du mode de liaison et des relations structure – compte électronique.

Les composés étudiés présentent tous un réseau bidimensionnel plan constitué d'atomes de bore uniquement ou accompagnés d'atomes de carbone. Des atomes métalliques sont insérés entre les couches. L'analyse théorique a permis de montrer l'existence d'une interaction covalente forte dans les réseaux métalloïdes, conférant un caractère lamellaire à ces composés. L'interaction entre les métaux et les métalloïdes ainsi qu'entre atomes métalliques est moindre mais tout de même significative comme le montrent les contributions notables des atomes métalliques dans les bandes occupées. Dans le cas des borures ternaires, l'étude théorique a également permis de montrer que l'interaction des plans de bore avec les métaux de transition 3d ou 4d est toujours plus importante qu'avec les terres rares.

Bien que de même stoechiométrie, les composés  $\text{YCrB}_4$  et  $\text{ThMoB}_4$  cristallisent dans deux groupes d'espace différents et présentent des réseaux de bore constitués de pentagones et d'heptagones s'arrangeant de manière différente. Les calculs quantiques ont permis de mettre en évidence les similarités et différences entre les structures électroniques de deux composés. Un caractère semi-conducteur est attendu pour  $\text{YCrB}_4$  alors que  $\text{ThMoB}_4$  devrait être métallique. Certains borures ternaires adoptent les deux types structuraux  $\text{YCrB}_4$  et  $\text{ThMoB}_4$ . Parmi ces composés, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure cristallographique et les propriétés électroniques des deux composés  $\text{TmAlB}_4$  et  $\text{LuAlB}_4$ . Les résultats de nos calculs théoriques indiquent un caractère de conducteur métallique pour les deux composés dans les deux types structuraux.

Le composé  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$  se distingue des composés précédents par la présence d'hexagones de bore dans l'architecture bidimensionnelle en plus des pentagones et heptagones. L'analyse théorique a permis notamment de montrer que les liaisons dans le réseau d'atomes de bore sont optimales pour le compte électronique expérimental. Plusieurs composés adoptent l'arrangement structural de  $\text{Y}_2\text{ReB}_6$ . Trois de ces composés ont été étudiés, à savoir  $\text{Lu}_2\text{ReB}_6$ ,  $\text{Lu}_2\text{FeB}_6$  et  $\text{Lu}_2\text{AlB}_6$ . L'étude de la structure électronique de ces

## Conclusion générale

---

composés (courbes DOS et structures des bandes) montrent un caractère métallique pour ces composés.

Le composé  $\text{ScB}_2\text{C}_2$  présente un réseau de bore et de carbone isostructural à celui de  $\text{YCrB}_4$ . L'étude des différentes distributions des atomes de bore et de carbone (appelées *colorings*) a été entreprise afin de confirmer ou d'infirmer la structure cristallographique proposée sur la base d'expériences de diffraction des rayons X. L'étude théorique du sous-réseau bore/carbone a permis de montrer que le *coloring* expérimental est le plus stable, quelle que soit sa charge électronique.

Une analyse topologique de la liaison chimique a également été initiée. Des calculs supplémentaires sont envisagés. Ceux-ci devraient nous permettre de connaître de manière plus quantitative les transferts électroniques entre les atomes métalliques et les métalloïdes. De plus, la nature des liaisons dans les réseaux métalloïdes devraient également être connue plus précisément. Des calculs d'optimisation de géométrie basés sur la DFT, sont également effectués pour tous ces composés

## **Annexes théoriques**

# Annexe I

## I. Les méthodes de calculs

Les calculs décrits dans ce manuscrit ont fait appel à différentes méthodes quantiques brièvement rappelées ci-dessous.

Le but de nombreuses méthodes de calcul en chimie quantique est de tenter de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps : <sup>[1]</sup>

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

$\hat{H}$  étant l'opérateur hamiltonien,  $E$  et  $\Psi$  l'énergie et la fonction d'onde d'un état stationnaire du système polyélectronique considéré. Cette équation est généralement résolue en se plaçant dans le cadre de l'approximation dite de « Born-Oppenheimer » <sup>[2]</sup> qui permet la séparation des mouvements des électrons et des noyaux. Pour un système moléculaire constitué de  $N$  noyaux et de  $n$  électrons, l'opérateur hamiltonien électronique  $\hat{H}$  s'écrit (en u.a.) :

$$\hat{H} = \sum_{u=1}^n \hat{h}^o(u) + \sum_{u=1}^n \sum_{(a) v > u} \frac{1}{r_{uv}} \quad (2)$$

où  $\hat{h}^o(u)$  s'écrit :

$$\hat{h}^o(u) = \frac{1}{2} \Delta_u - \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{Au}} \quad (3)$$

(b)                      (c)

avec :

- (a) terme de répulsion électrostatique entre les différents électrons (terme biélectronique).
- (b) énergie cinétique de l'électron  $u$
- (c) énergie potentielle d'attraction de l'électron  $u$  par les noyaux

A cause du terme biélectronique (a) la résolution analytique exacte de l'équation de Schrödinger (1) est impossible. De ce fait, des simplifications et des approximations s'avèrent nécessaires. La plupart des méthodes de calculs en chimie théorique sont développées à partir de *l'approximation des électrons indépendants* : elle consiste à exprimer l'hamoltonien électronique total par une somme d'hamiltoniens effectifs monoélectroniques  $\hat{h}(u)$ . La

distribution spatiale de l'électron  $u$  est décrite par l'orbitale moléculaire (OM)  $\varphi_i(u)$ , fonction propre de l'hamiltonien effectif monoélectronique  $\hat{h}(u)$  :

$$\hat{h}(u) \varphi_i(u) = \varepsilon_i \varphi_i(u) \quad (4)$$

L'énergie électronique totale  $E$  du système est égale à la somme des énergies monoélectroniques  $\varepsilon_i$  des OM occupées, la fonction polyélectronique s'exprimant comme un produit antisymétrisé des orbitales  $\varphi_i$ , sous la forme d'un ou de plusieurs déterminants de Slater [3].

### ***1.1. La méthode de Hückel étendue*** [4]

Cette méthode analogue dans son esprit à la méthode de Hückel, est la plus élémentaire de toutes les méthodes quantiques. Elle ne prétend pas décrire les propriétés du système chimique de manière quantitative. En dépit de cela, elle a été utilisée avec beaucoup de succès par l'école de R. Hoffmann pour des études de systèmes organiques, organométalliques et périodiques. En dépit du développement des ordinateurs et la récente montée en puissance des méthodes dites de la fonctionnelle de la densité alliant fiabilité numérique et faible coût calculatoire (*vide supra*), elle est encore utilisée pour de très gros systèmes inorganiques. Elle est également utilisée par certains théoriciens quand elle conduit à des résultats similaires à ceux de méthodes plus élaborées pour tenter d'en donner une interprétation orbitalaire.

La méthode de Hückel étendue est basée sur les approximations suivantes :

- *Approximation L.C.A.O (Linear Combination of Atomic Orbitals)* : cette approximation permet d'écrire les OM  $\varphi_i$  comme des combinaisons linéaires de  $m$  orbitales atomiques  $\phi_q$  :

$$\varphi_i = \sum_{q=1}^m C_{qi} \phi_q \quad (5)$$

Les coefficients  $C_{qi}$  sont alors déterminés par la méthode des variations : selon le théorème de Ritz, le meilleur choix possible pour une fonction  $\varphi_i$  dépendant de plusieurs paramètres est obtenu par minimisation de son énergie  $\varepsilon_i$  par rapport à chacun des paramètres  $C_{qi}$  :  $\partial \varepsilon_i / \partial C_{qi} = 0$ . Cela conduit à résoudre le système d'équation séculaire :

$$\sum_{q=1}^m [H_{pq} - \varepsilon_i S_{pq}] C_{qi} = 0 \quad (6)$$

- *Bases de valence* : les orbitales moléculaires (OM) de valence sont des combinaisons linéaires des orbitales atomiques (OA) de valence des atomes qui constituent la molécule. Les OA sont prises sous la forme de fonctions de Slater<sup>[5]</sup>.

- *Expression semi-empirique des termes  $H_{pp}$  et  $H_{pq}$*  : l'élément diagonal  $H_{pp}$  est assimilé à la valeur de l'énergie de l'électron dans l'OA  $\phi_p$  dans l'atome, c'est-à-dire, au signe près, au potentiel d'ionisation. Les termes non diagonaux sont calculés selon la formule de Wolfsberg-Helmholtz pondérée :<sup>[6]</sup>

$$H_{pq} = K' S_{pq} \frac{H_{pp} + H_{qq}}{2} \quad (7)$$

avec  $K' = K + \Delta^2 + \Delta^4 (1 - K)$ ,  $\Delta = \frac{H_{pp} - H_{qq}}{H_{pp} + H_{qq}}$  et  $K = 1,75$ . Les analyses de population électronique se font selon la partition de Mulliken<sup>[7]</sup>.

## ***1.2. La fonctionnelle de la densité***

La théorie de la fonctionnelle de la densité, notée DFT pour Density Functionnal Theory, a été largement décrite dans de nombreux articles et ouvrages<sup>[8]</sup>. Nous présentons ici succinctement ses principales particularités.

La théorie de la fonctionnelle de la densité moderne est née en 1964 avec la publication par Hohenberg et Kohn<sup>[9]</sup> de deux théorèmes : le premier établit en substance que les propriétés de l'état fondamental d'un système électronique ne dépendent que de sa seule densité électronique  $\rho(r)$ . L'énergie est une fonctionnelle de la densité. Le deuxième théorème exprime un principe variationnel et montre que l'énergie est minimum pour la densité exacte de l'état fondamental. Un an plus tard, Kohn et Sham<sup>[10]</sup> proposent de considérer un système fictif d'électrons sans interactions ayant la même densité  $\rho(r)$  que le système étudié. L'application du principe variationnel conduit à une équation monoélectronique dont la résolution donnera la densité du système réel si les fonctionnelles utilisées sont exactes.

L'énergie d'interaction électronique, qui est obtenue à partir de la seule densité est divisée en deux contributions : l'énergie coulombienne classique et l'énergie d'échange-corrélation. Les équations de base de la méthode Kohn-Sham sont donc :

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int \rho(r)v(r)dr + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}(\rho) \quad (8)$$

$E(\rho)$  est la fonctionnelle énergie,  $v(r)$  est le potentiel extérieur (contenant en particulier celui des interactions électron-noyau),  $T_s(\rho)$  est l'énergie cinétique du système d'électrons sans interactions. La densité  $\rho(r)$  est calculée à partir de spin-orbitales  $\phi_i^\sigma$ ,  $\sigma$  étant le spin de l'orbitale  $\phi_i$  :

$$\rho(r) = \sum_{i,\sigma} |\phi_i^\sigma(r)|^2 \quad (9)$$

Ces spin-orbitales obéissent à l'équation monoélectronique

$$\left(\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}\right)\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (10)$$

$\varepsilon_i$  étant la valeur propre (énergie) de l'orbitale  $\phi_i$ . Dans ces équations, le potentiel  $V_{eff}$  est donné par

$$V_{eff} = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{xc}(r) \quad (11)$$

où  $v_{xc}$ , le potentiel d'échange-corrélation, est la dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation  $E_{xc}$

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta(\rho)} \quad (12)$$

Toute la difficulté réside dans le fait que, bien qu'universelle, la fonctionnelle  $E_{xc}$  est inconnue. L'obtention d'une bonne fonctionnelle approchée d'échange-corrélation est donc l'objet de nombreuses recherches dans la communauté des théoriciens de la DFT. Il existe trois grandes classes de fonctionnelles :

- Les fonctionnelles dites *locales* : pour tout système, on considère en chaque point que sa contribution à l'énergie ne dépend que de la seule densité en ce point, négligeant toute influence de l'inhomogénéité du système.
- Les fonctionnelles dites *non locales* qui dépendent de la densité et du gradient de celle-ci.

- Les fonctionnelles *hybrides*, qui font à la fois intervenir l'énergie d'échange « exacte » calculée selon la méthode de Hartree-Fock et les fonctionnelles locales et non locales d'échange et de corrélation de la DFT.

## II. Calculs périodiques

Appliquées aux composés de l'état solide, les méthodes de Hückel étendue et de DFT font appel à quelques notions de cristallographie.

### II.1. Réseau direct et réseau réciproque

Un cristal parfait est caractérisé par une structure périodique dans l'espace. Le motif de base, composé d'un assemblage d'atomes ou de molécules, est indéfiniment reproduit par des vecteurs de translation. La maille élémentaire représente le plus petit assemblage à partir duquel le cristal peut être construit : c'est un parallélépipède que l'on définit par 3 vecteurs  $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ . L'ensemble des translations  $\vec{t} = m\vec{a}_1 + n\vec{a}_2 + p\vec{a}_3$  ( $m, n, p$  entiers positifs, négatifs ou nuls) constitue le réseau direct. Il reproduit la totalité du cristal.

Un cristal réel est de dimension finie. Afin de lui attribuer un nombre  $N$ , très grand mais fini, de mailles élémentaires sans pour autant détruire la périodicité, on suppose que l'espace du cristal est un espace tridimensionnel. Toute fonction définie sur l'espace du cristal possède la triple périodicité :

$$\begin{aligned} f(\vec{r} + N_1\vec{a}_1) &= f(\vec{r}) \\ f(\vec{r} + N_2\vec{a}_2) &= f(\vec{r}) \\ f(\vec{r} + N_3\vec{a}_3) &= f(\vec{r}) \end{aligned}$$

Cette hypothèse constitue les conditions aux limites de Born et von-Karman (BVK) <sup>[11]</sup>. Elle n'affecte pas les propriétés physiques du cristal loin de sa surface et permet d'introduire le nombre  $N = N_1 * N_2 * N_3$  qui est le nombre de mailles élémentaires contenues dans le cristal.

Le réseau réciproque admet pour les trois vecteurs indépendants suivants :

$$a_i^* = 2\pi * \frac{\vec{a}_j \wedge \vec{a}_k}{(\vec{a}_i, \vec{a}_j, \vec{a}_k)} \quad \text{pour } i = 1, 2, 3$$



Cette introduction à la description d'un solide cristallin permet de définir les fonctions de Bloch <sup>[12]</sup> utilisées pour déterminer les propriétés électroniques, compte tenu des contraintes particulières d'un cristal liées notamment à la symétrie.

## II.2. Les fonctions de Bloch

Dans un solide tridimensionnel, la densité électronique  $\rho(\vec{r}) = \Phi^*(\vec{r}) \Phi(\vec{r})$  est invariante sous l'action de l'opérateur de translation  $\hat{T}_{\vec{R}}$

$$\hat{T}_{\vec{R}} \rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r} + \vec{R}) = \rho(\vec{r}) \quad (14)$$

Ceci impose aux fonctions propres  $\Phi(\vec{r})$  de l'équation de Schrödinger de satisfaire le théorème de Bloch :

$$(15) \quad \Phi(\vec{r} - \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \Phi(\vec{r})$$

où  $\vec{k}$  est un vecteur appelé *vecteur d'onde* ou *constante de propagation*, qui ne peut prendre qu'un nombre fini de valeurs discrètes différentes dans le réseau réciproque.

Dans l'approximation LCAO, les orbitales de cristal  $\Phi_n(\vec{k})$  sont de la forme :

$$\Phi_n(\vec{k}) = \sum_p C_{pn} \phi_p(\vec{k}) \quad (16)$$

où  $\phi_p(\vec{k})$  appartient à la base des orbitales de Bloch qui sont des sommes d'orbitales atomiques  $\chi_p$  de la maille élémentaire :

$$\phi_p(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{R}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \chi_p(\vec{r} - \vec{R}) \quad (17)$$

où  $N$  représente le nombre de mailles élémentaires du système et  $p$  varie de 1 au nombre de fonctions de base par maille élémentaire. Les coefficients  $C_{pn}(\vec{k})$  sont obtenus par résolution des  $m$  équations séculaires :

$$\sum [H_{pq}(\vec{k}) - S_{pq}(\vec{k}) E_n(\vec{k})] C_{pn}(\vec{k}) = 0 \quad (18)$$

où  $H_{pq}(\vec{k}) = \langle \phi_p(\vec{k}) | \hat{h} | \phi_q(\vec{k}) \rangle$  et  $S_{pq}(\vec{k}) = \langle \phi_p(\vec{k}) | \phi_q(\vec{k}) \rangle$

Ces  $m$  équations devraient en principe, être résolues sur l'ensemble des vecteurs  $\vec{k}$  du réseau réciproque. En pratique, ces équations sont résolues numériquement sur un ensemble restreint de vecteurs  $\vec{k}$ , appelés points  $\vec{k}$ , qui appartiennent à la partie irréductible de la zone de Brillouin <sup>[13]</sup> et qui sont représentatifs de l'ensemble du réseau réciproque. La zone de Brillouin est le plus petit volume entièrement compris entre les plans médiateurs des vecteurs du réseau réciproque tracés à partir de l'origine. Elle a une importance particulière en chimie du solide car elle contient l'ensemble des vecteurs d'onde  $\vec{k}$  appartenant au réseau réciproque nécessaires pour générer la structure électronique d'un cristal.

Aux orbitales de cristal  $\Phi_n(\vec{k})$  correspond un intervalle d'énergie dans lequel l'énergie varie lorsque le vecteur  $\vec{k}$  balaie la partie irréductible de la zone de Brillouin. Cet intervalle énergétique constitue une bande électronique du cristal. Le graphe de l'énergie en fonction de  $\vec{k}$  est appelé *structure de bandes* <sup>[14]</sup>. Le nombre d'orbitales de cristal par maille élémentaire d'un cristal dans un intervalle énergétique donné conduit à la *densité d'états du cristal*. Le niveau d'énergie le plus haut occupé est appelé *niveau de Fermi*.

### III. Logiciels utilisés

Nous avons utilisé deux programmes qui s'appliquent à l'étude de la structure électronique de composés de l'état solide. Le premier est *CAESAR*, basé sur la méthode de Hückel étendue et le second est TB-LMTO-ASA.

#### ***III.1. Le logiciel CAESAR 2.0 <sup>[15]</sup> et détails des calculs***

CAESAR est une suite de programmes permettant l'analyse à l'aide de calculs basés sur la méthode de Hückel étendue, de systèmes périodiques ou moléculaires ainsi que la visualisation des résultats obtenus. Il a été développé dans le groupe de M.-H. Wangboon aux Etats-Unis. Pour l'étude de l'état solide, il utilise l'approximation des liaisons fortes (tight-

binding) <sup>[16]</sup> où les électrons ont tendance à rester localisés autour des noyaux atomiques. Les paramètres atomiques utilisés au cours de nos études sont rassemblés dans le tableau 1.

**Tableau 1.** Paramètres atomiques utilisés dans les différents calculs effectués en méthode de Hückel étendue :

<i>Elément</i>	<i>orbitale</i>	$H_{ii}$ (eV)	$\xi_{i1}$	$\xi_{i2}$	$c_1$	$c_2$	<i>réf.</i>
<b>B</b>	2s	-15,20	1,300				17
	2p	-8,5	1,300				
<b>C</b>	2s	-21,4	1,625				18
	2p	-11,4	1,625				
<b>Sc</b>	4s	-8,87	1,300				19
	4p	-2,75	1,300				
	3d	-8,51	4,350	1,70	0,4228	0,7276	
<b>Y</b>	5s	-8,60	1,390				
	5p	-5,0	1,390				
	4d	-8,40	4,330	1,40	0,5827	0,6772	
<b>Cr</b>	4s	-8,66	1,700				20
	4p	-5,24	1,700				
	3d	-11,22	4,950	1,80	0,5060	0,6750	

Les valeurs  $H_{ii}$  (eV) correspondent (au signe près) aux potentiels d'ionisation des orbitales de valence. Les paramètres  $\zeta_i$  correspondent aux exposants des orbitales de type Slater (STO) et les  $c_i$  à leurs coefficients.

### ***III.2. Le logiciel TB-LMTO-ASA 4.7 <sup>[21]</sup> et détails des calculs***

Le groupe d'Andersen en Allemagne a largement contribué à l'étude de la structure électronique de systèmes périodiques en développant une méthode théorique basée sur la DFT. L'idée de base est de considérer l'approximation « muffin-tin » : on considère que le potentiel est de symétrie sphérique autour des noyaux atomiques et plat entre ceux-ci. Cela conduit au partage de l'espace en sphères rigides centrées sur les sites atomiques, les sphères ne se recouvrant pas les unes avec les autres. L'originalité de la méthode est de résoudre les équations des valeurs propres de l'énergie,  $\sum_{RL} [H_{RL,RL} - \varepsilon O_{RL,RL}] C_{RL,i} = 0$  pour une énergie choisie  $\varepsilon_v$ , en utilisant le principe variationnel de Rayleigh-Ritz pour la matrice hamiltonienne dans une base d'orbitales dite LMTO (« Linear Muffin-Tin Orbital », d'où le nom de la méthode) construites à l'aide des solutions radiales, de l'équation de Schrödinger  $\phi_{RL}(\varepsilon, r)$ , dans les sphères de leur dérivée première par rapport à l'énergie <sup>[16]</sup>. L'inconvénient est que la base LMTO est complète au premier ordre en  $\varepsilon - \varepsilon_v$  dans les sphères mais à l'ordre zéro seulement dans la région interstitielle. Pour éviter cela, on peut choisir une autre manière de diviser l'espace afin de réduire à néant la région interstitielle. Pour ce faire, un recouvrement entre les sphères est permis dans une certaine mesure et si cela n'est pas suffisant pour englober toute la région interstitielle, on introduit des sphères « vides », c'est-à-dire non centrées sur des sites atomiques de la structure (approximation des sphères atomiques, ASA) <sup>[21]</sup>.

L'avantage majeur de cette méthode est qu'elle conduit à des temps de calcul nettement moindres que d'autres approches basées elles aussi, sur la DFT, telles que les méthodes à ondes planes. De plus, plusieurs outils d'analyse comme les courbes de population hamiltonienne d'orbitales cristallines (COHP) <sup>[22]</sup>, analogue des courbes de population de recouvrement d'orbitales cristallines (COOP) en méthode de Hückel étendue, mais qui permet de connaître la contribution à l'énergie de liaison d'un pic de densité, y sont implémentés.

Les calculs de structure de bandes ont été effectués à l'aide de la méthode TB-LMTO-ASA. La fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée a été celle de Von Barth-Hedin <sup>[23]</sup>. Des corrections relativistes de type scalaire ont été incluses <sup>[24]</sup>. Dans l'approximation ASA, on suppose que l'espace peut être rempli par des sphères centrées sur les atomes se recouvrant légèrement. Dans le cas où tout l'espace n'est pas inclus dans ces sphères atomiques, des sphères dites « vides » (ES), c'est-à-dire non centrées sur des atomes sont incluses. La détermination de la position de ces sphères « vides » et de leur rayon est effectuée automatiquement <sup>[25]</sup>.

Les équations aux valeurs propres ont été résolues dans une base minimale selon la technique de Löwdin <sup>[26]</sup>.

La génération des points  $k$  se fait selon la méthode des tétraèdres <sup>[27]</sup>. Les structures de bandes, DOS et COHP sont translatées de telle sorte que le niveau de Fermi soit à 0 eV.

### ***III.3. Le logiciel Castep***

Castep (Cambridge Serial Total Ennery Package Software) <sup>[28]</sup> est un logiciel utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité, qui permet d'optimiser les arrangement structuraux des solides et de donner des informations sur les énergies totales, les forces et contraintes exercées sur un système chimique, ainsi que les structures des bandes, les densités d'états, les spectres optiques et constantes élastiques. Ce programme a été développé par Payne et ses collègues à la fin des années 1980 et début des années 1990 <sup>[29, 30]</sup>. Il est rapidement devenu un code largement utilisé pour les calculs de la structure électronique des solides.

Castep <sup>[31, 29]</sup> est un programme basé sur la mécanique quantique et les calculs sont effectués en utilisant la technique des pseudo-potentiels pour représenter les électrons de cœur et des ondes planes (PP-PW) pour la résolution de l'équation Kohn-Sham dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) <sup>[32, 33]</sup>. Ce code sert à simuler l'énergie totale d'un solide en utilisant l'intégration spéciale des points  $k$  dans la première zone de Brillouin du réseau réciproque avec une base d'ondes planes pour l'expansion des fonctions d'ondes et la sommation dans cette zone s'effectuée sur les vecteurs d'ondes produits par la méthode de Monkhorst et Pack <sup>[34], [35]</sup>.

Les propriétés physiques des matériaux qui peuvent être calculées à l'aide de Castep comprennent :

- *Energie totale* : calcul de l'énergie totale, des forces de contrainte et des constantes élastiques.
- *Structure électronique* : calcul de la densité électronique, des charges, des potentiels électrostatiques, de la structure de bande, des densité d'états totale et partielles, de la population d'analyse Mulliken et des propriétés optiques (réflexion, absorption, indice de réfraction et fonction diélectrique).
- *Géométrie* : optimisation des positions atomiques et des paramètres de maille élémentaire.
- *Dynamique moléculaire* : la température finie de la dynamique moléculaire peut être effectué dans diverses conditions telles que la température constantes, l'énergie, le volume et la pression.
- *Phonons* : utilisation la théorie de la densité des perturbations fonctionnelles (DFPT). Les fréquences des phonons et les vecteurs propres sont calculés pour donner l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, l'enthalpie, la température de Debye, la chaleur des capacités et la stabilité de phase.
- *Echange et corrélation* : possibilité d'utiliser les fonctionnelles LDA et GGA (telles que les fonctionnelles PW91, PBE et RPBE), mais également des fonctionnelles non locales telle que l'approximation de la densité pondérée (WDA), par exemple.

### ***III.3.1. La méthode des pseudopotentiels***

Dans le solide, les électrons de valence déterminent les propriétés chimiques (leur comportement ressemble un peu à celui des électrons libres) et les électrons de cœur sont localisés autour des noyaux atomiques et sont généralement indépendants de l'environnement. Pour les électrons de valence, on utilise une base d'ondes planes. D'après le théorème de Bloch, la forme de la fonction d'onde devient <sup>[36]</sup> :

$$\Psi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}} C_{\vec{k}}^{n,\vec{K}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \quad (19)$$

$\vec{K}$  : vecteur du réseau réciproque ;

$\vec{k}$  : vecteur dans la première zone de Brillouin ;

$n$  : numéro de bande.

On ne prend pas une base infinie, on se limite plutôt à l'ensemble de tous les  $\vec{K}$  avec  $K \leq K_{\max}$ , ce qui revient à prendre une sphère de rayon  $K_{\max}$  centrée à l'origine de l'espace réciproque.

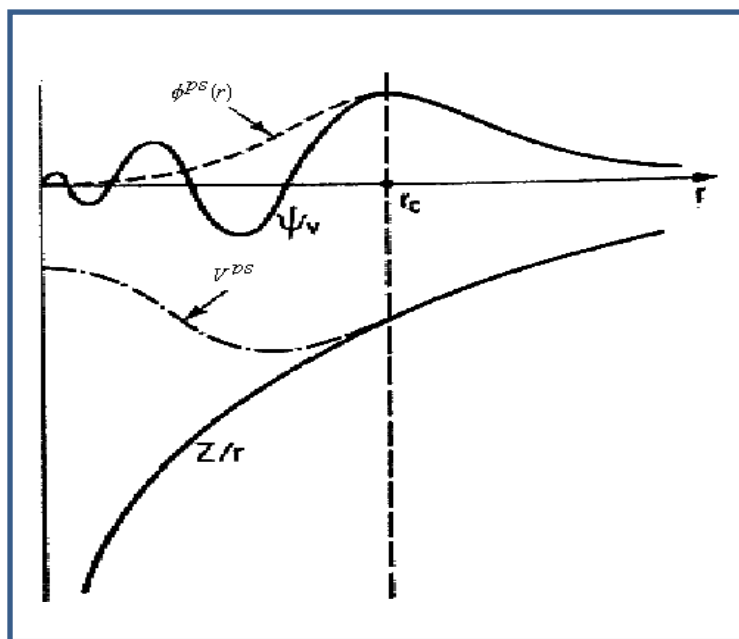
L'énergie cinétique des électrons libres correspondant à  $K_{\max}$  est appelée l'énergie de coupure (*cut-off energy*), l'expression de cette dernière étant <sup>[36]</sup> :

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 K_{\max}^2}{2m_e} \quad (20)$$

Mais comment traiter le voisinage des ions où les orbitales ne sont plus des ondes planes et où le potentiel est fort ? Ce qui se passe dans l'ion est pratiquement indépendant de la relation entre  $E$  et  $K$ , car nous pouvons calculer l'énergie en appliquant l'opérateur hamiltonien à une orbitale en un point quelconque de l'espace. Dans l'espace intermédiaire, cette opération nous donne l'énergie de l'électron libre. En fait nous pouvons remplacer l'énergie potentielle réelle au voisinage de l'ion par une énergie potentielle effective, un pseudopotentiel, qui donne la même fonction d'onde que le potentiel réel à l'extérieur de l'ion. Ce pseudopotentiel est presque nul dans le voisinage de l'ion. Cette conclusion est basée sur une longue expérience pratique des pseudopotentiels aussi bien que sur des arguments théoriques que l'on appelle parfois théorème d'annulation <sup>[37]</sup>. La pseudofonction d'onde  $\Phi^{ps}(r)$  correspond aux électrons de cœur et le nombre d'onde planes nécessaires pour sa représentation est alors réduit (figure 1). Ces ondes planes sont sans nœuds, mais elles sont identiques à la fonction d'onde de valence réelle en dehors de rayon du cœur choisi  $r_c$ .

La pseudofonction d'onde et la fonction d'onde réelle (fonction d'onde considérant tous les électrons) doivent générer la même densité de charge au niveau du cœur, ceux-ci résultent de la conservation de la norme <sup>[38]</sup> :

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \Phi^{ps*}(r) \Phi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \Phi^*(r) \Phi(r) \quad (21)$$



**Figure 1.** Schéma illustrant le remplacement respectif de la fonction d'onde de tous les électrons et du potentiel de cœur par une pseudo-fonction d'onde et par un pseudo-potentiel.

### ***III.4. Le logiciel WIEN2k***

Le programme de calculs quantiques WIEN2k a été développé à l'institut de Chimie des Matériaux à l'université Technique de Vienne et publié par Blaha P., Schwarz K., Sorintin P. et Trickey S. B. dans *Comput. Phys. Commun.* 59 (1990) 399 [Blaha P. et al. 2001]. Dans les années qui suivirent, ce programme a été continuellement amélioré et a subi plusieurs mises à jour. Différentes versions du programme WIEN original ont été développées (appelées, selon l'année de leur parution, WIEN93, WIEN95 et WIEN97). WIEN2k est constitué de plusieurs programmes indépendants qui exécutent des calculs de structure électronique pour les solides en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). Plusieurs propriétés des matériaux peuvent être calculées avec ce programme, parmi lesquelles :

- Les structures de bandes, la densité d'états et la surface de Fermi
- La densité électronique, la densité de spins et les facteurs de structures (rayons X)
- L'énergie totale, les forces atomiques, les géométries d'équilibre et les optimisations de structure
- Les gradients de champ électrique



- La polarisation des spins (structure ferro-, antiferromagnétique ou autres) et le couplage spin-orbite
- Les spectres d'émission et d'absorption aux rayons X
- Les propriétés optiques

La première étape consiste à construire le fichier de structure du système, en déterminant ses symétries (module *symmetry*). L'ajout ou non de l'interaction spin-orbite modifiera le nombre de symétries et par conséquent le nombre de vecteurs  $k$  permettant d'échantillonner la première zone de Brillouin (module *kgen*). Pour démarrer la première itération, une densité initiale est définie à partir de la somme des densités atomiques (module *dstart*) qui servira ensuite à créer le potentiel de Kohn et Sham du système (module *lapw0*). Un calcul des fonctions d'onde de Kohn et Sham dans la base des (L)APW est réalisé avec le module *lapw1*. Le couplage spin-orbite est inclus à ce niveau si nécessaire. Les densités électroniques des états de valence et l'énergie de Fermi sont alors calculées à partir des vecteurs propres (module *lapw2*). Les énergies et les fonctions d'ondes des électrons de cœur sont déterminées de façon indépendante (module *Icore*). Enfin, un module combine les densités (de valence, cœur et semi-cœur) calculées durant une itération avec celles obtenues à l'itération précédente.

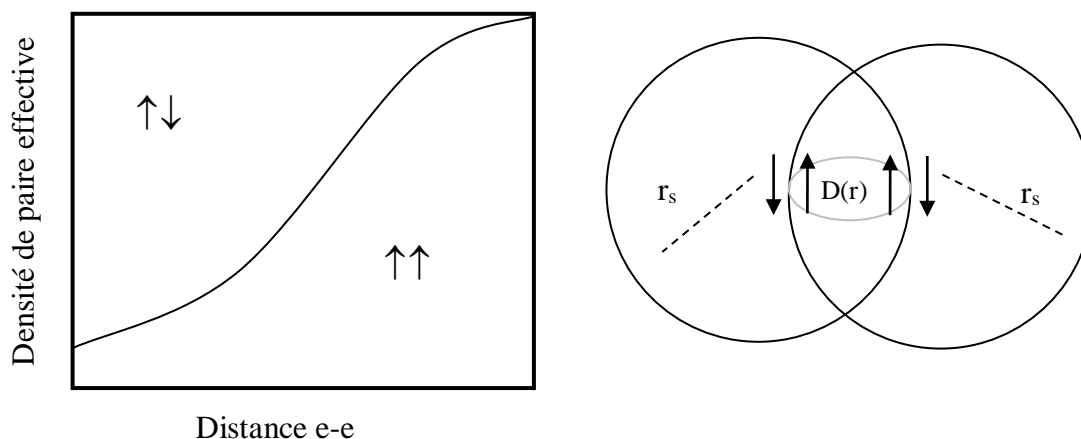
## Annexe II

### La fonction de localisation électronique (ELF)

La fonction de localisation électronique ELF (Electron Localization Function) est un outil récent de visualisation et d'interprétation de la liaison chimique dans les atomes, molécules et solides. Elle traduit la localisation électronique dans l'espace réel à trois dimensions.

L'idée de cette fonction consiste à partitionner la densité électronique en régions, comparable à la théorie VSEPR (Valence Shell Electron pair Repulsion) <sup>[39]</sup>, permettant ainsi de représenter aussi bien les paires d'électrons liés que ceux non liés.

Selon la théorie d'Hartree-Fock, la localisation électronique est intimement liée à la probabilité de présence d'une paire d'électrons de même spin à la distance  $r$  et  $r'$  du noyau :  $P^{\uparrow\uparrow}(r, r')$ . Cette probabilité est non nulle à une distance  $r$  non négligeable et s'annule pour  $r = 0$  (figure 1) ; c'est le trou de Fermi. En d'autres termes, deux électrons de même spin ne peuvent avoir la même position, c'est la répulsion locale de Pauli.



**Figure 1.** Schématisation de la densité de probabilité de paire d'électrons de même spin et sa relation avec la fonction de localisation électronique <sup>[40]</sup>.

Becke et Edgecombe ont proposé de moyenner la probabilité conditionnelle de paire sur une sphère de rayon  $r_s$  à la distance  $r$  :

$$D(r) = \sum_i |\nabla \psi_i(r)|^2 - \frac{1}{4} \frac{(\nabla \rho(r))^2}{\rho(r)}, \quad (1)$$

où  $\rho(r)$  correspond à la densité électronique et  $\psi_i$  aux OM occupées [41]. Le premier terme correspond à l'énergie cinétique de la densité électronique et le second au rapport entre le gradient de la densité et la densité. La densité électronique de paire sera faible dans les régions où les électrons s'évitent. Du point de vue du chimiste, les régions qui présentent une faible probabilité  $D(r)$  seront interprétées comme des aires à forte localisation électronique et vice-versa.

En ce basant sur cette réciprocité, Becke et Edgecombe ont proposé une analyse topologique de cette densité à travers la fonction de localisation électronique suivante :

$$ELF(r) = \frac{1}{1 + \left( \frac{D(r)}{D_h(r)} \right)^2}, \quad (2)$$

avec  $D_h(r) = \frac{3}{5} (6\pi^2)^{2/3} * \rho(r)^{5/3}$ .  $D_h(r)$  correspond à l'expression  $D(r)$  pour un gaz uniforme d'électrons [16].

Cette définition permet de borner la fonction ELF entre 0 et 1. La valeur 0 correspond au schéma où les électrons sont complètement délocalisés. Celle de 0,5 correspond à une localisation identique à celle du gaz uniforme d'électrons et une valeur de 1 convient à une parfaite localisation.

Savin et collaborateurs ont proposé une autre définition qui est la suivante :

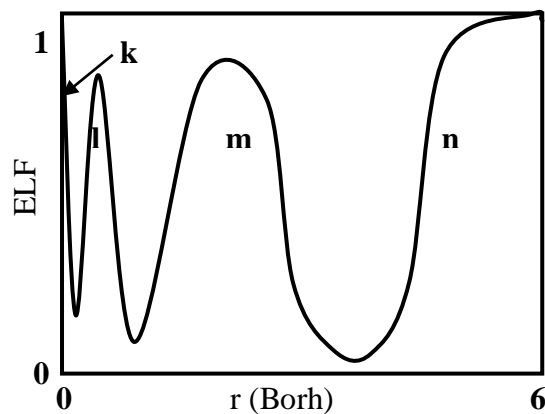
$$ELF(r) = \frac{1}{\left( 1 + \frac{t(r)}{t_h(r)} \right)^2}, \quad (3)$$

avec  $t(r) = \frac{1}{2} \sum_i |\nabla \psi_i(r)|^2 - \frac{1}{8} \frac{(\nabla \rho(r))^2}{\rho(r)}$ , la densité de l'énergie cinétique de Pauli et

$D_n(r) = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} * \rho(r)^{5/3}$  l'expression correspondante pour un gaz uniforme d'électrons<sup>[42]</sup>.

Dans les deux formulations, ELF compare, pour un système donné, une mesure de la répulsion locale de Pauli à celle d'un gaz uniforme d'électrons, mais elle ne donne nullement d'information sur l'amplitude de cette répulsion ni sur la densité électronique. En d'autres termes, une valeur d'ELF élevée ne correspond pas forcément à une faible répulsion et une faible valeur d'ELF ne veut pas dire forte densité électronique. En effet, si on prend la région entourant un noyau, la fonction passe par des minimums et des maximums alors que la répulsion passe par un maximum et la densité par un minimum. D'autre part, au niveau des liaisons, la fonction ELF prend des valeurs élevées alors que la répulsion passe par un minimum.

Une schématisation en 2-D de la fonction ELF du potassium en fonction de la distance au noyau est présentée sur la figure 2. Les gaussiennes obtenus correspondent aux couches *k*, *l*, *m*, *n*. La fonction traduit bien la structure atomique de l'atome de potassium (électrons de cœur et électrons de valence) <sup>[43]</sup>.



**Figure 2.** *Variation de la fonction de localisation électronique de l'atome de potassium en fonction de la distance r du noyau.*

Dans le jargon ELF, les maximums sont appelés « bassins » et les minimums des « séparatrices ». L'intégration de la densité électronique sur chaque bassin permet de faire un décompte électronique. Le centre de gravité de chaque bassin est appelé « attracteur ». La position de l'attracteur lorsqu'il est localisé sur une liaison, peut renseigner sur la nature de cette dernière : covalente, ionique ou polaire.

## Bibliographie

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79, **1921**, 361.
- [2] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* 84, **1927**, 457
- [3] J. C. Slater, *Phys. Rev.* 36, **1930**, 57.
- [4] M. Wolfsberg, L. Helmhotz, *J. Chem. Phys.* 20, **1952**, 837.
- [5] R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* 23, **1955**, 1833;
- [6] H. Chermette, *L'Actualité Chimique*. 5, **1996**, 10 et références citées.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, **1964**, 864.
- [8] W. Kohn, L. Sham, *Phys. Rev. A* 140, **1965**, 1113.
- [9] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solid State Phys*, **1976**, Holt-Saunders Int. Ed. Philadelphia.
- [10] F. Bloch, *Z. Phys.* 52, **1928**, 555.
- [11] L. Brillouin, *C. R. Acad. Sci.* 191, **1930**, 198.
- [12] R. Hoffman, *Solids and Surfaces, A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, **1988**, VCH Publisher, New York.
- [13] G. A. Landrum, *Yet Another extended Hückel Molecular Orbital Package*.
- [14] M. H. Whangbo, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 68, **1978**, 5498.
- [15] J. Ren, W. Liang, M. H. Whangbo, *Crystal and Electronic Structure Analysis Using CAESAR*, 1998, <http://www.Primec.com>.
- [16] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B.* 12, **1975**, 3060.
- [17] A. B. Anderson, R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 60, **1974**, 4271.
- [18] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* 39, **1963**, 1397.
- [19] K. Tatsumi, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98, **1976**, 1674.
- [20] R. H. Summerville, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* 98, **1976**, 7240.
- [21] O. K. Andersen, O. Jepsen, *Phys. Rev. Lett.* 53, **1984**, 2571.
- [22] R. Dronskowski, P. E. Blöchl, *J. Phys. Chem.* 97, **1993**, 8617.
- [23] U. Von Barth, L. Hedin, *J. Phys. Chem. C* 5, **1972**, 1629.
- [24] D. D. Koelling, B. N. Hamon, *J. Phys. C* 10, **1977**, 3107.
- [25] O. Jepsen, O. K. Andersen, *Z. Phys. B* 97, **1995**, 35.
- [26] P. Löwdin, *J. Chem. Phys.* 18, **1950**, 365.

- [27] (a) O. Jepsen, O. K. Anderson, *Solid State Commun*; 9, **1971**, 1763. (b) G. Lehmann, M. Tut, *Phys. Status Solidi B* 54, **1972**, 469. (c) P. E. Blöchl, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* 49, **1994**, 16223.
- [28] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard; P. J. Hasnip S. J. Clark, M. C. Payne, "First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code ", *J. Phys: Condens. Matter*, 14, **2002**, 2717-2743.
- [29] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos : Iterative minimization techniques for abinitio totalenergy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients, *Rev. Mod. Phys.* 64, **1992**, 1045–1097.
- [30] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, *Z. Kristallogr.* 220, **2005**, 567–570
- [31] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne: First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Cond. Matter.* 14, **2002**, 2717–2744
- [32] P. Hohenberg, W. Kohn: Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136, **1964**, B 864.
- [33] W. Kohn, L. J. Sham: Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140, **1965**, A 1133.
- [34] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations", *Phys. Rev. B* 16, **1977**, 1748-1749.
- [35] G. Kress, J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plan-wave basis set, *Phys. Rev. B* 54, **1996**, 11169-11186.
- [36] S. Cottenier, *Density functional. Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction*, **2002**, disponible online à : [www.wien2k.at/reg\\_user/textbooks](http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks).
- [37] C. Kittel: *physique de l'état solide*. Dunod, 5e édition, **1983**.
- [38] J. S. David, *Planewaves, Pseudopotentials, and LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers, Boston, **1994**.
- [39] R. J. Gillespie, I. Hargittai, the *VSEPR Model of Molecular Geometry*, Englewood Cliffs, N. J: Prentice Hall, **1991**.
- [40] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley, Weinheim, **2005**.
- [41] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92, **1990**, 5397.
- [42] A. Savin, O. Jepsen, J. Flad, O. K. Andersen, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int.* 31, **1992**, 187.
- [43] M. Kohout, A. Savin, *Int. J. Quant. Chem.* 60, **1996**, 875.

# **Polygones dans les borures et les borocarbures de métaux : Relation entre arrangements structuraux, comptes électroniques et propriétés physiques**

## **Résumé**

Ce manuscrit, divisé en deux parties, rapporte les principaux résultats issus de l'étude théorique de borures et borocarbures ternaires de terres-rares et de métaux de transition au moyen des calculs quantiques basés sur les méthodes de Hückel étendue et de la fonctionnelle de la densité.

La première partie est consacrée à l'étude de borures de métaux de transition et de terres-rares. Le premier chapitre est une introduction à la chimie des borures. Le second porte sur l'analyse de la structure électronique des borures ternaires de terres-rares de type  $MM'B_4$ . Les calculs quantiques ont permis de mettre en évidence les similarités et différences entre les structures électroniques dans ces composés. Un caractère semi-conducteur est attendu pour  $YCrB_4$  alors que  $ThMoB_4$  devrait être métallique. Un caractère de conducteur métallique est également observé pour les deux composés  $TmAlB_4$  et  $LuAlB_4$  dans le type- $\alpha$  ( $YCrB_4$ ) et le type- $\beta$  ( $ThMoB_4$ ), en accord avec les résultats expérimentaux. Le troisième chapitre a trait à l'étude des borures ternaires de type  $M_2M'B_6$ :  $Y_2ReB_6$ ,  $Lu_2ReB_6$ ,  $Lu_2FeB_6$  et  $Lu_2AlB_6$ . L'analyse théorique a permis notamment de montrer que les liaisons dans le réseau d'atomes de bore sont optimales pour le compte électronique expérimental.

La deuxième partie est dédiée au borocarbures de terres-rares. Le premier chapitre est une introduction à la chimie des borocarbures. Le second chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique d'un borocarbure ternaire,  $ScB_2C_2$ , qui présente un réseau de bore et de carbone isostructural au réseau de bore de  $YCrB_4$ . L'étude théorique du sous-réseau bore/carbone a permis de montrer que le *coloring* expérimental est le plus stable, quelle que soit sa charge électronique.

**Mots clés :** structure électronique – méthode de Hückel étendue – méthode de la fonctionnelle de la densité – borures – borocarbures

## ملخص

هذا البحث مقسم الى جزئين يهتم بعرض النتائج الرئيسية للدراسة النظرية للبوريدات و البوروكربورات الثلاثية اعتمدنا على حسابات كمية مبنية على طريقة هيوكل الموسعة و نظرية دالية الكثافة. الجزء الاول مخصص لدراسة بوريدات المعادن الانتقالية. الفصل الاول هو مقدمة في كيمياء البوريدات و يركز الثاني على التحليل الالكتروني للبوريدات الثلاثية من نوع  $MM'B_4$ . الدراسة النظرية تسمح بالكشف عن اوجه التشابه و الاختلاف بين الهياكل الالكترونية لهذه المركبات. المركب  $YCrB_4$  عبارة عن شبه ناقل بينما المركب  $ThMoB_4$  له خصائص معدنية. نلاحظ وجود خاصية الناقلية للمركبين  $TmAlB_4$  و  $LuAlB_4$  في كلا النوعين  $\alpha$  ( $YCrB_4$ ) و  $\beta$  ( $ThMoB_4$ ) وهذا ما يتفق مع النتائج التجريبية. الفصل الثالث يهتم بدراسة البوريدات الثلاثية من نوع  $M_2M'B_6$ :  $Y_2ReB_6$  -  $Lu_2ReB_6$  -  $Lu_2FeB_6$  و  $Lu_2AlB_6$  الدراسة النظرية قد ساعدت على اظهار ان الروابط في شبكة الذرات الغير معدنية تعتبر مثالية. الجزء الثاني مخصص لدراسة البوروكربورات. الفصل الاول كمقدمة للبوروكربورات الثلاثية  $ScB_2C_2$  و الفصل الثاني مخصص لدراسة البنية الالكترونية لهذا المركب الذي يحتوي على شبكة من البور و الكربون. الدراسة النظرية للشبكة الفرعية بور/كربون تدل على ان التركيب التجريبي هو الاكثر استقرارا مهما كانت الشحنة الالكترونية.

**الكلمات الدالة** : البنية الالكترونية – طريقة هيوكل الموسعة – نظرية دالية الكثافة – البوريدات – البوروكربورات.

## RESUME

Ce manuscrit, divisé en deux parties, rapporte les principaux résultats issus de l'étude théorique de borures et borocarbures ternaires de terres-rares et de métaux de transition au moyen des calculs quantiques basés sur les méthodes de Hückel étendue et de la fonctionnelle de la densité.

La première partie est consacrée à l'étude de borures de métaux de transition et de terres-rares. Le premier chapitre est une introduction à la chimie des borures. Le second porte sur l'analyse de la structure électronique des borures ternaires de terres-rares de type  $MM'B_4$ . Les calculs quantiques ont permis de mettre en évidence les similarités et différences entre les structures électroniques dans ces composés. Un caractère semi-conducteur est attendu pour  $YCrB_4$  alors que  $ThMoB_4$  devrait être métallique. Un caractère de conducteur métallique est également observé pour les deux composés  $TmAlB_4$  et  $LuAlB_4$  dans le type- $\alpha$  ( $YCrB_4$ ) et le type- $\beta$  ( $ThMoB_4$ ), en accord avec les résultats expérimentaux. Le troisième chapitre a trait à l'étude des borures ternaires de type  $M_2M'B_6$ :  $Y_2ReB_6$ ,  $Lu_2ReB_6$ ,  $Lu_2FeB_6$  et  $Lu_2AlB_6$  l'analyse théorique a permis notamment de montrer que les liaisons dans le réseau d'atomes de bore sont optimales pour le compte électronique expérimental.

La deuxième partie est dédiée au borocarbures de terres-rares. Le premier chapitre est une introduction à la chimie des borocarbures. Le second chapitre est consacré à l'étude de la structure électronique d'un borocarbure ternaire,  $ScB_2C_2$ , qui présente un réseau de bore et de carbone isostructural au réseau de bore de  $YCrB_4$ . L'étude théorique du sous-réseau bore/carbone a permis de montrer que le *coloring* expérimental est le plus stable, quelle que soit sa charge électronique.

**Mots clés** : structure électronique – méthode de Hückel étendue – méthode de la fonctionnelle de la densité – borures – borocarbures

## ABSTRACT

This manuscript, divided into two parts, reports the main results from the theoretical study of rare earth and transition metal ternary borides and borocarbides by means of quantum calculations based on the extended Hückel methods and the functional density.

The first part is devoted to the study of borides of transition metals and rare earths. The first chapter is an introduction to the chemistry of borides. The second chapter concerns the analysis of the electronic structure of the rare earth ternary borides of type  $MM'B_4$ . The quantum calculations made it possible to highlight the similarities and differences between the electronic structures in these compounds. A semiconductor character is expected for  $YCrB_4$  while  $ThMoB_4$  should be metallic. The first chapter is an introduction to the chemistry of borides. The second concerns the analysis of the electronic structure of the rare earth ternary borides of type  $MM'B_4$ . The quantum calculations made it possible in evidence the similarities and differences between the electronic structures in these compounds. A semiconductor character is expected for  $YCrB_4$  while  $ThMoB_4$  should be metallic. A metallic conductor character is also observed for the two compounds  $TmAlB_4$  and  $LuAlB_4$  in the  $\alpha$ -type ( $YCrB_4$ ) and the  $\beta$ -type ( $ThMoB_4$ ), in agreement with the experimental results. The third chapter concerns the study of the ternary borides of type  $M_2M'B_6$ :  $Y_2ReB_6$ ,  $Lu_2ReB_6$ ,  $Lu_2FeB_6$  and  $Lu_2AlB_6$  the theoretical analysis made it possible especially to show that the bonds in the network of boron atoms are optimal for the account Experimental electronics.

The second part is devoted to borocarbides of rare earths. The first chapter is an introduction to the chemistry of borocarbides. The second chapter is devoted to the study of the electronic structure of a ternary borocarbides  $ScB_2C_2$ , which presents a network of boron and isostructural carbon to the boron network of  $YCrB_4$ . The theoretical study of the boron / carbon sub-network has shown that experimental coloring is the most stable, regardless of its electronic charge.

**Keywords**: electronic structure – extended Hückel method – Density Functional Theory method – boride – borocarbide – rare earth.