

Bore et Carbone
et bore carboné
(carbures de bore)

Olivier Hardouin Duparc
CNRS École polytechnique (IPP)

olivier.hardouinduparc@polytechnique.edu

| | | |
|-----------------------|------------------|---------------------------|
| Romuald Béjaud | CEA-DAM | Bruyères-le-Châtel |
| Antoine Jay | CNRS-LAAS | Toulouse |
| Olivier Rapaud | CNRS-CEC | Limoges |
| Jelena Sjakste | CNRS-IPP | Palaiseau |
| Nathalie Vast | CEA-IPP | Palaiseau |



Bore et Carbone

“ où l’on essaye de comprendre comment deux pervers polymorphes s’y prennent pour vivre ensemble. ”

Bore et Carbone

Les acteurs : qui sont-ils ?

Leurs origines : d'où viennent-ils ?

La rencontre expérimentale

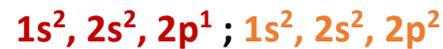
La rencontre en théorie(s)

Bore et Carbone

Les acteurs

Le **Bore** et le **Carbone** sont voisins en Z : **Z = 5**, **Z = 6**

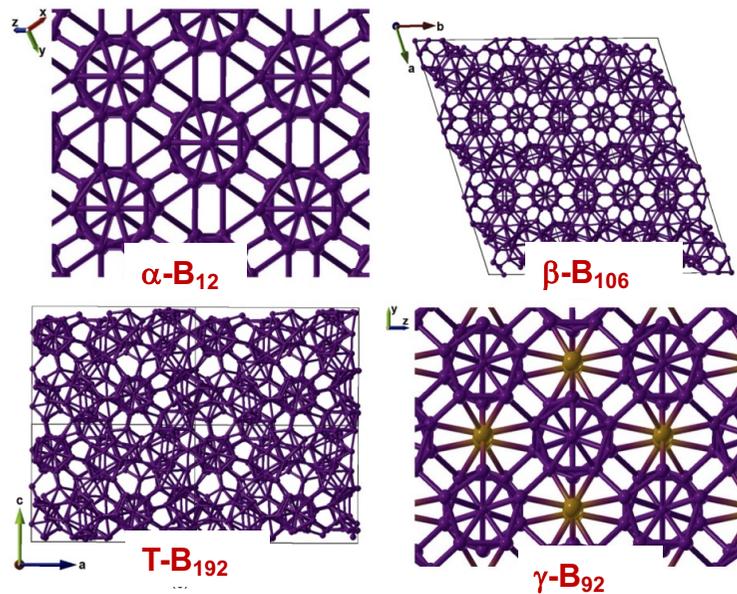
5 < 6 mais un **B** isolé est plus 'gros' qu'un **C** ! (30%)



Clementi et al. 1963
Clementi, Raimondi, Reinhardt
(déjà vrai en Slater)

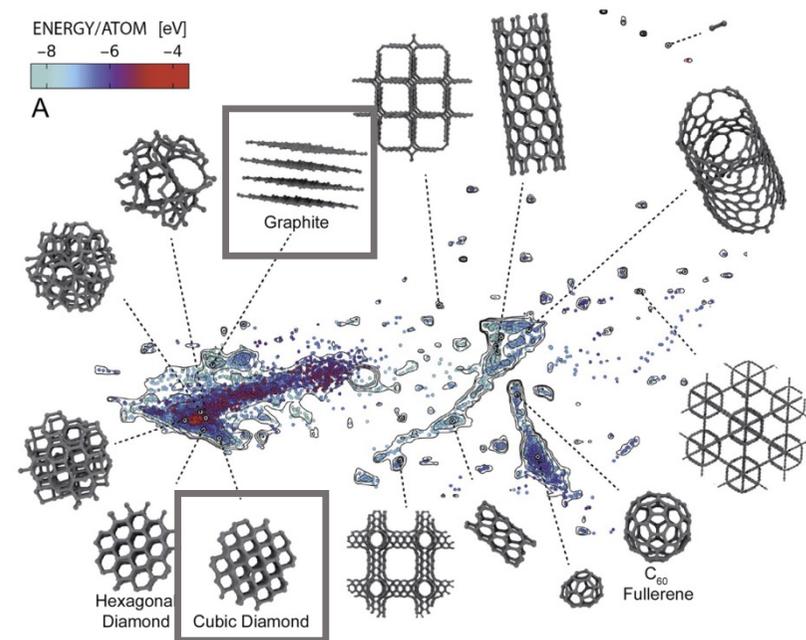
Atomes de bore ensemble : **polymorphisme élevé**

Polymorphisme du bore :



Oganov & Solozhenko hunting superhard polymorphs *JSM 2009*
+ Cf. en.wikipedia.org/wiki/Boron (et les borophènes)

Polymorphisme du carbone :



Rowe et alii : Machine learned potential for C *JChemPhys 2020*
+ Cf. en.wikipedia.org/wiki/Carbon

L'histoire du mâclage abaissant l'énergie : le $\tau\text{-B}$ de William Goddard III et alii en 2016 :

'du $\beta\text{-B}$ parfaitement maclé, plus stable que $\beta\text{-B}$ (et que $\alpha\text{-B}$)' d'après leurs calculs d'énergies en quantique...

Atomes de bore ensemble : polymorphisme élevé

Atomes de carbone ensemble : polymorphisme élevé

B et C ensemble : Perversité polymorphe !

B et C ensemble :

Perversité polymorphe !

On verra ça plus tard...

Revenons à des choses plus douces et à des fondamentaux.

Le **bore** est responsable du **bleu** du diamant Hope (qui est surtout fait de **carbone**)

(le **diamant bleu** de la Couronne, volé en 1792, retaillé, maintenant au Smithsonian NMNH)

(National Museum of National History, Washington D.C.)

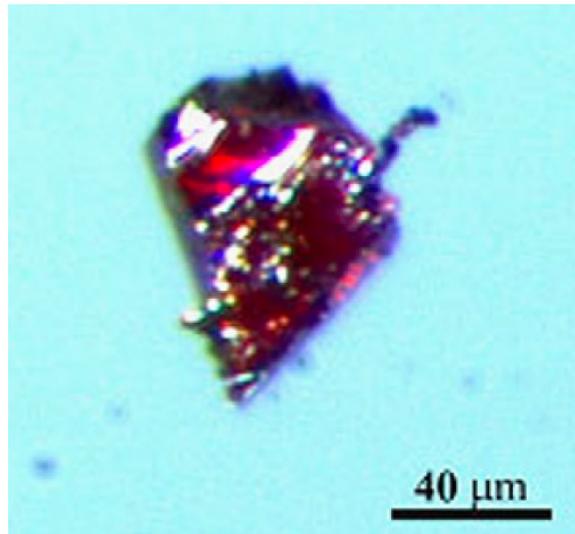
(du **bore** à moins de 8 ppm max.)

(Vide Gaillou 2012)

(0,64 ppm en moyenne)



Cristal de **bore** alpha, **rouge** : intrinséquement ?
ou à cause d'impuretés de **C** ?



Cristal de synthèse
Synthèse HP HT
Parakhonskiy et alii
JCrystGrowth 2011

Bore et Carbone

Origines

Bore : ses noyaux sont produits par spallation cosmique

Bore : ses noyaux sont produits par spallation cosmique

Par impacts de protons sur des atomes de carbone, d'azote ou d'oxygène, e.g. dans des chondrites carbonées et en haute atmosphère.

Carbone : ses noyaux viennent des étoiles (pas du Big Bang)

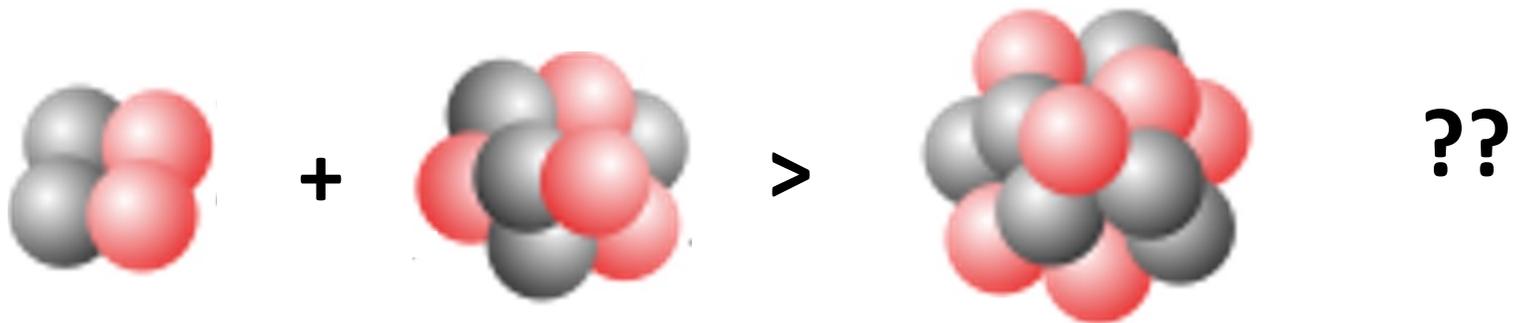
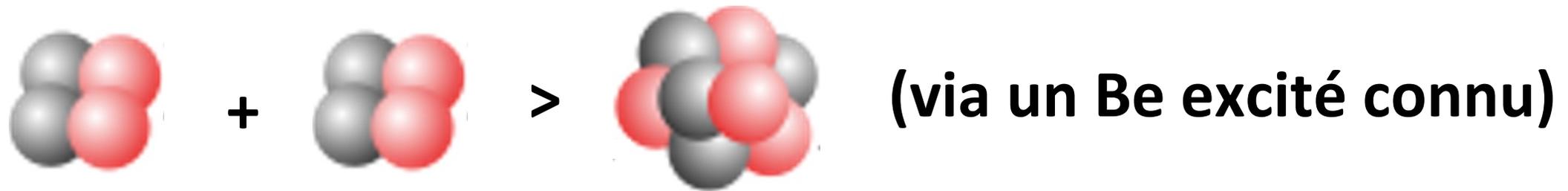
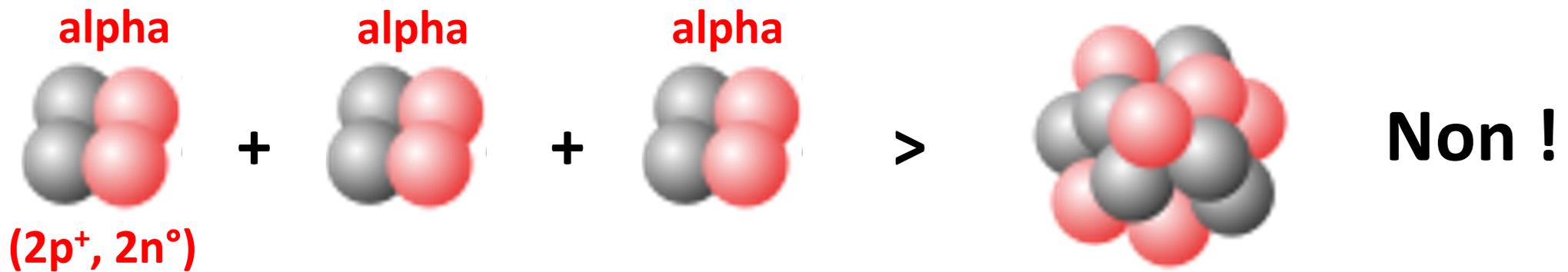
" Réaction Triple **alpha** " \Rightarrow $C^* \rightarrow C$

($T \sim 2 \cdot 10^8$ °C)

Fred Hoyle 1953

(une idée de Salpeter, puis "B²FH" 1957)

(dans des étoiles plus grosses que le Soleil)



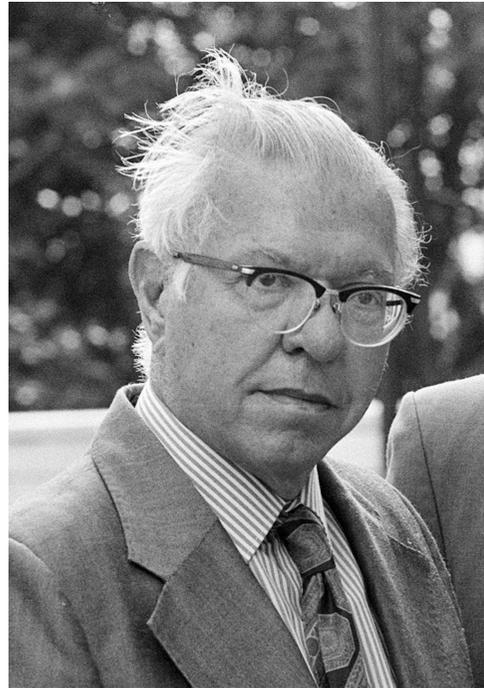
Ssi \exists un état excité de C à 7,656 eV, inconnu en 1952



W. A. Fowler

1911-1995

≠ R. H. Fowler 1889-1944



Fred Hoyle

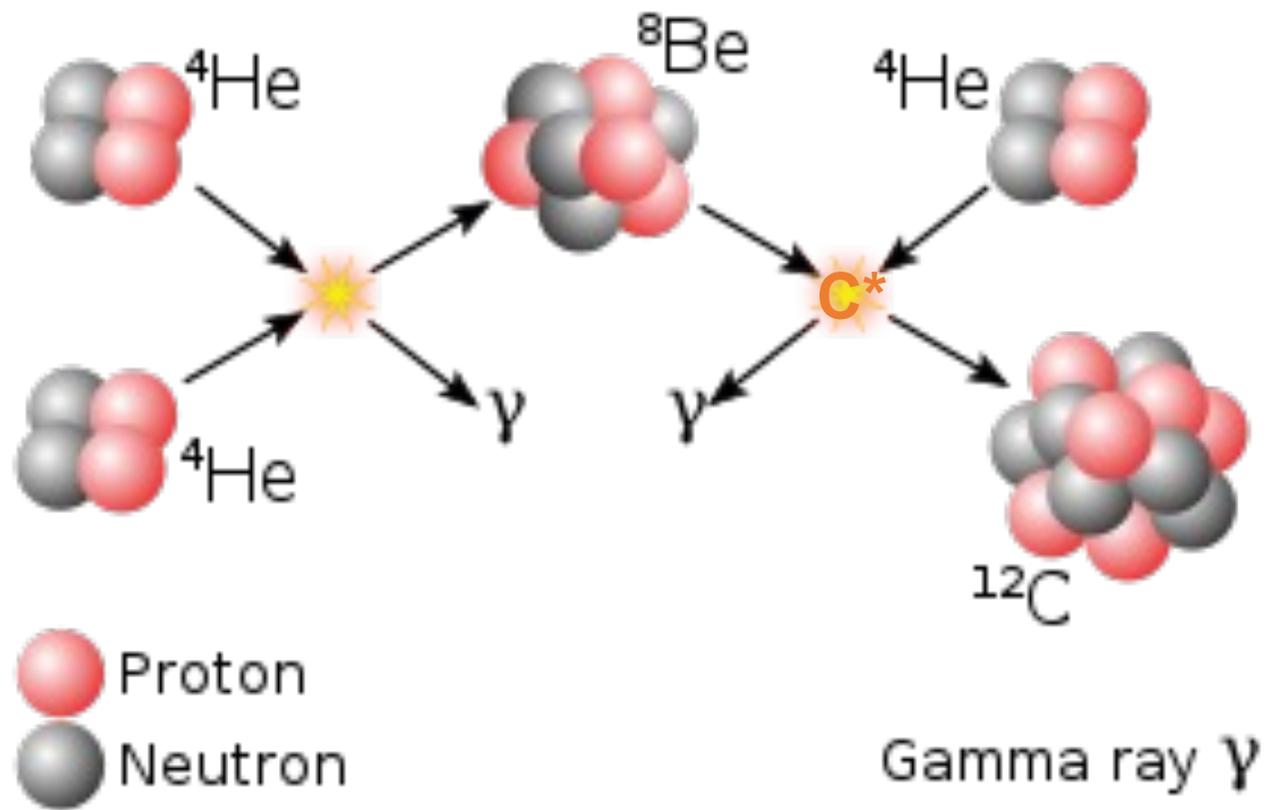
1915-2001

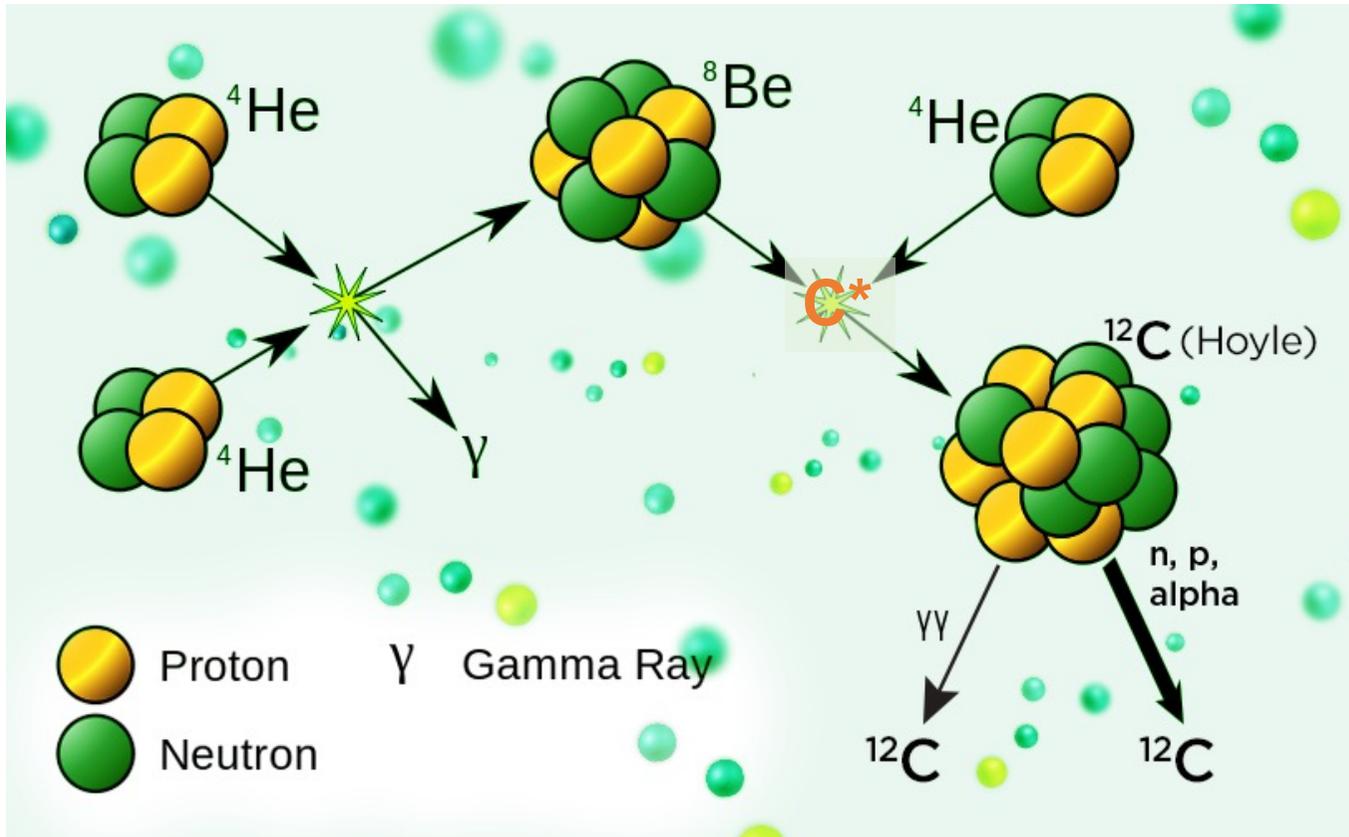
propose **C*** en 1953



Ward Whaling

1923-2020





(dans des étoiles plus grosses que le Soleil)

Bore et Carbone

Découverts par l'homme

Bore, ou plutôt du Bore Carboné :

Louis Joseph Gay-Lussac & Louis Jacques Thenard, Humphry David 1808 Des composés...

Henri Sainte-Claire Deville & Friedrich Wöhler 1858 'comparable au diamant'

Mais le creuset était en graphite....



Gay-Lussac

1778-1850



Thenard

1777-1857



Deville

1818-1881

Trois membres de la Société philomathique de Paris

(créée en 1788 et toujours active...)

Bore, ou plutôt du Bore Carboné :

Louis Joseph Gay-Lussac & Louis Jacques Thenard, Humphry David 1808 Des composés...

Henri Sainte-Claire Deville & Friedrich Wöhler 1858 'comparable au diamant'

Mais le creuset était en graphite....

Henri Moissan 1894 propose comme formule Bo^6C ($\sim \text{B}_6\text{C}$)

Raymond Ridgway 1934 : B_4C extrêmement dur

Bore pur : Hoard & Sands 1957



Moissan

1852-1907

B₆C



Ridgway

1897-1947

B₄C

Bore, ou plutôt du Bore Carboné :

Louis Joseph Gay-Lussac & Louis Jacques Thenard, Humphry David 1808 Des composés...

Henri Sainte-Claire Deville & Friedrich Wöhler 1858 'comparable au diamant'

Mais le creuset était en graphite....

Henri Moissan 1894 propose comme formule Bo^6C ($\sim \text{B}_6\text{C}$)

Raymond Ridgway 1934 : B_4C extrêmement dur

Bore pur : Hoard & Sands 1957

$\text{C}_{\text{diamant}}$ et $\text{C}_{\text{graphite}}$: connus depuis longtemps.

C_{60} : 1985 Kroto, Smalley, Curl (conjecturé par David Jones en 1966)

C NanoTubes : 1991 Iijima

Bore, ou du plutôt Bore Carboné :

Louis Joseph Gay-Lussac & Louis Jacques Thenard, Humphry David 1808 Des composés...

Henri Sainte-Claire Deville & Friedrich Wöhler 1858 'comparable au diamant'

Avec un creuset en graphite....

Henri Moissan 1894 propose comme formule Bo^6C ($\sim \text{B}_6\text{C}$)

Raymond Ridgway 1934 : B_4C extrêmement dur

Étant presque aussi dur que du diamant,

le carbure de bore est très utile :

Buses



Roulement à billes



Gilets de protection



+ Absorbant de neutrons
dans les centrales

^{10}B (~ 20%)



$\text{B}(\text{OH})_3$ dissout dans l'eau de refroidissement

('B4C' pour la 4ème génération, en poudre)

Où en trouve-t-on ?

Bore en Turquie et aussi en Californie

En croûte terrestre et surface
(bcp de mines à ciel ouvert)

Colemanite, tincalconite (~ borax), ulexite, ...

($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11}, 5\text{H}_2\text{O}$), ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7, 10\text{H}_2\text{O}$), ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9, 8\text{H}_2\text{O}$) Voir échantillons blancs dans l'expo à la Collection.

Carbone en graphite de haute pureté pour batteries : Chine...

pour les batteries de véhicules électriques

50 à 100 kg pour l'anode par batterie !

Remarque :

Le **Bore** pur n'existe pas à l'état naturel (ni α ni β)

Le **Carbone** pur existe à l'état naturel (graphite, diamant)

Isotopes stables

^{10}B et ^{11}B à ~ 20% et 80% fr.wiki : 19,9% et 80,1% (18,93-20,386 et 79,614-81,07)
en.wiki : 19,6% et 80,3%

^{12}C et ^{13}C à ~ 98,93% et 1,07% en.wiki : 98,9% et 1,06%

Fractionnement isotopique du **bore** :

Le faire pour enrichir en ^{10}B (absorbeur).

Le mesurer pour connaître le pH des océans.

Fractionnement isotopique du **carbone** :

Le mesurer dans les plantes fossiles pour détecter des évolutions
climatiques.

Bore et Carbone

Plus de détails sur la rencontre

Bore Carboné :

Louis Joseph Gay-Lussac & Louis Jacques Thenard, Humphry David 1808 Des composés...

Henri Sainte-Claire Deville & Friedrich Wöhler 1858 'comparable au diamant'

Le creuset était en graphite....

Henri Moissan 1894, propose comme formule Bo⁶C (~B₆C)

Raymond Ridgway 1934, donne B₄C

Brevet 1930

Raymond Ridgway 1934 Essai d'un diagramme de phases :

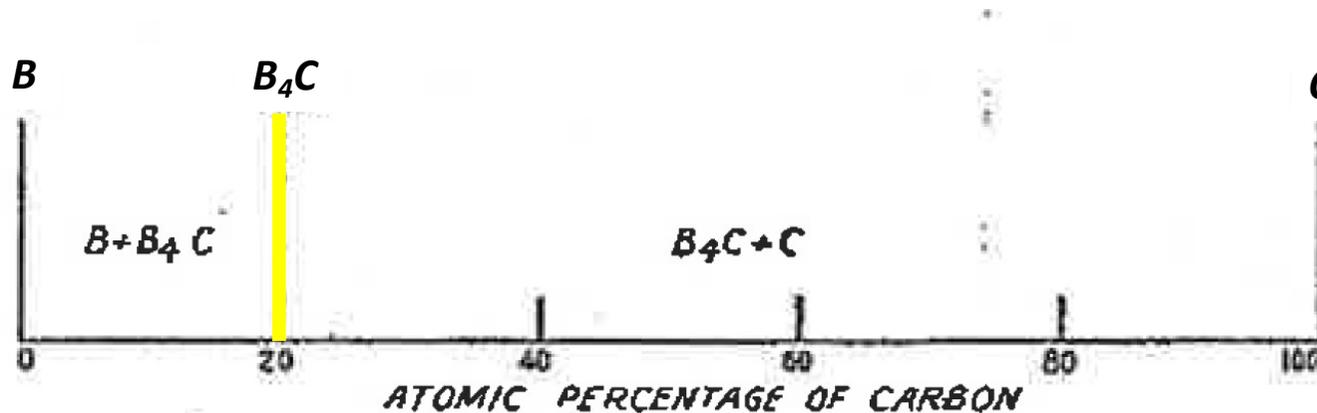


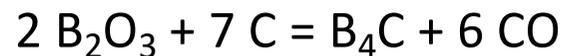
FIG. 8. Tentative phase composition diagram.

B₄C pour la première fois (Moissan pensait B₆C)

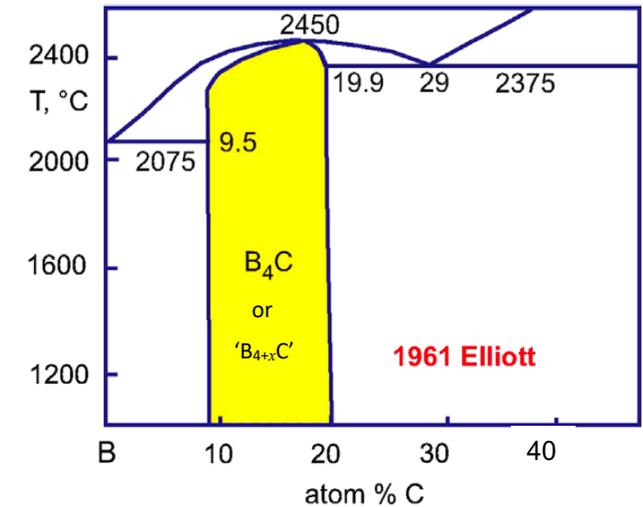
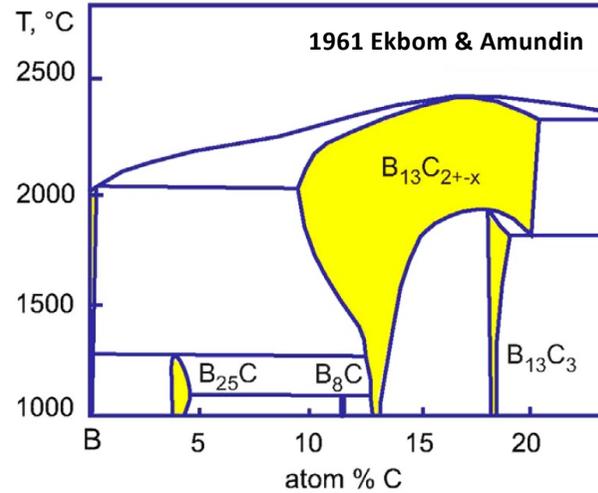
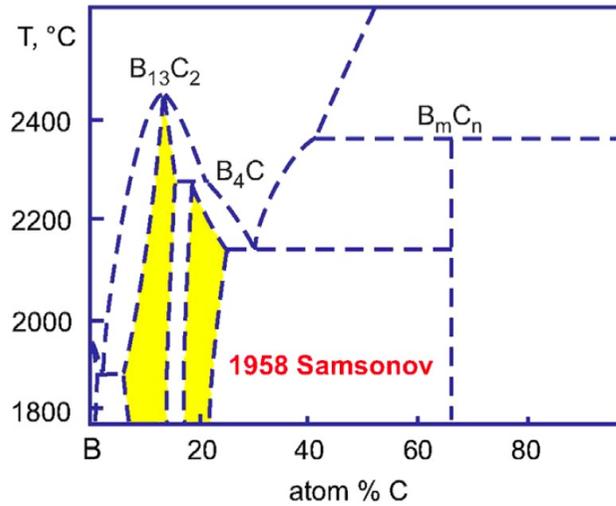
(Ce n'est pas un diagramme Pression-Température.)

Un composé défini, B₄C...

Brevet US 1930, synthèse vers 2400°C



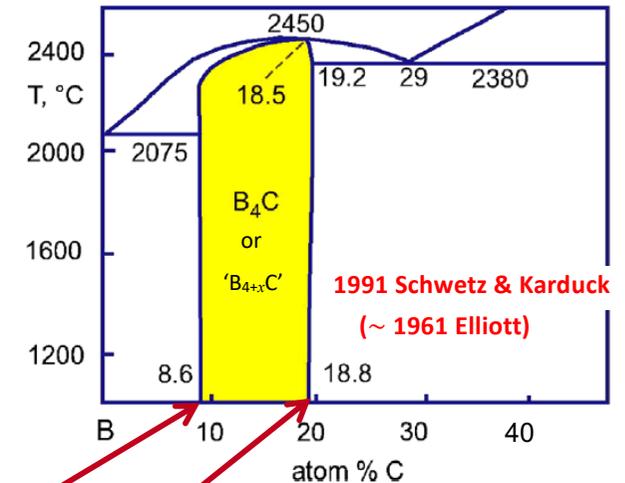
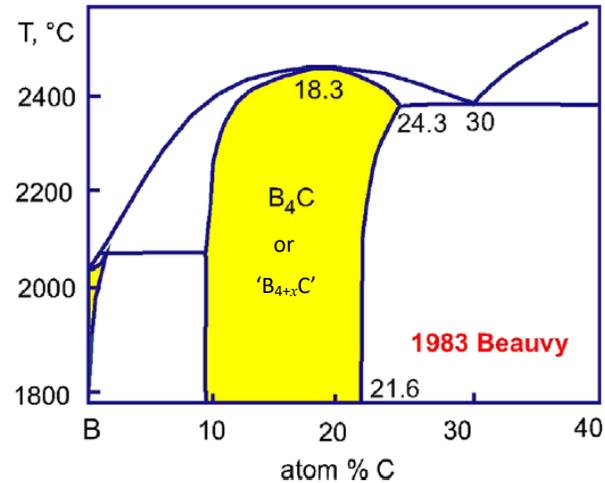
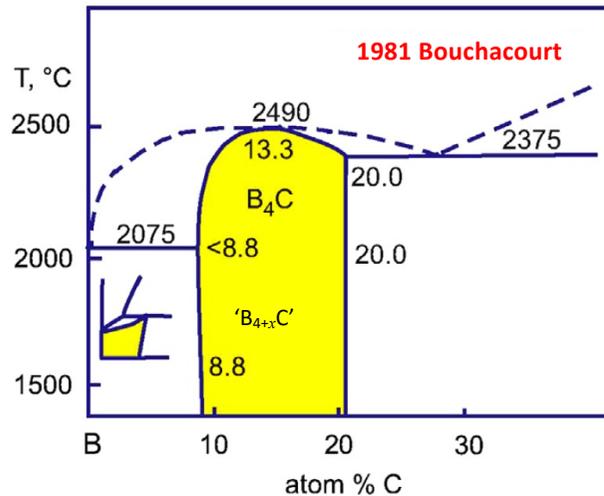
Des diagrammes de phases à haute T en 1958 et 1961 :



Qu'il est difficile d'établir un diagramme de phases !

(Ces représentations de diagrammes viennent de Rogl et al. 2014.)

Diagrammes de phases à haute T après 1980 :



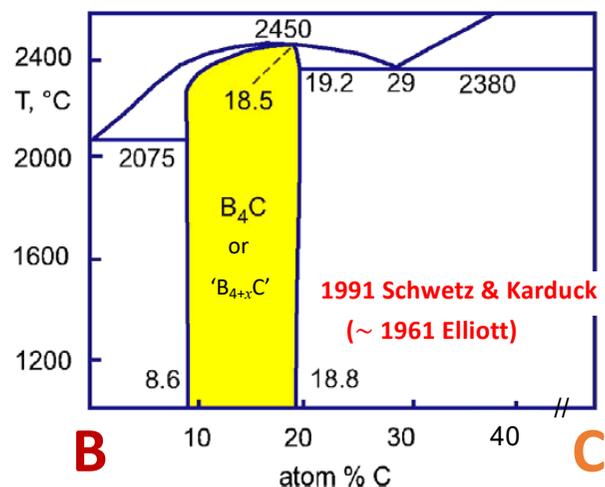
Un large domaine **'B4C'** (phase)

qui commence à $\sim B_{10,5}C$ et finit à $\sim B_{4,32}C$, pas B_4C !

Beauvy 1983 va à 21.6%, du $B_{3.63}C$, Schwetz et Karduck vont à 18.8% seulement, du $B_{4.3}C$. B_4C est 20% !

(Ces représentations de diagrammes viennent de Rogli et al. 2014, qui ont des erreurs de typographie en Schwetz 1984 avec 80% et Bouchacourt.)

Deux remarques :



1. Le **Bore** est accueillant vis-à-vis du **Carbone**
L'inverse n'est pas vrai....

Un large domaine 'B₄C' (phase)

de $\sim B_{10,5}C$ à $\sim B_{4,32}C$ (à haute T°)

2. Henri Moissan 1894

visait assez juste avec son B₆C



**Qu'il est difficile d'établir un diagramme de phases
spécialement avec les céramiques,
en expérimental... (à l'équilibre)**

Et en théorie ? (calculs numériques)

Thermodynamique, Diagrammes de Phases

Énergie, Entropie S qui ne veut pas dire Simple

Atomes, électrons, pseudo-électrons, ...

Modèles, approximations, paramètres, ...

Ces questions, pas nouvelles, existent toujours.

Bore et Carbone

Quand B et C veulent rencontrer Larry

Et parler latin en même temps

CALPHAD avec/versus Ab Initio ?

CALPHAD

CALPHAD : CALculation of PHAse Diagrams

Larry Kaufman 1931-2013

Johannes Jacobus van Laar 1860-1930, 1908, 1910

Joel Henry Hildebrand 1881-1983, années 1920

Beaucoup de formules empiriques issues d'approximations.

Des développements 'polynomiaux' autour de 298,15 K et 1 bar.

Ces expressions ont des termes en $1/T$ et $1/T^2$ qui divergent en zéro !

C'est donc incompatible avec le troisième principe (Nernst/Planck) !!

Beaucoup de paramètres ajustables pour les ${}^kL_{ij}$ de ΔH de mélange entre les configurations (en termes d'excès).

Redlich et Kister 1948 : après Guggenheim 1937...



Kaufman

1931-2013

'Polynômes' utilisés par CALPHAD :

$$c_p(T) = \frac{f}{T^2} + c + dT + eT^2$$

$$H(T) = -\frac{f}{T} + a + cT + \frac{d}{2}T^2 + \frac{e}{3}T^3$$

$$S(T) = -\frac{f}{2} \frac{1}{T^2} + c \ln T + b + dT + \frac{e}{2}T^2$$

$$G(T) = H(T) - TS(T)$$

Toutes ces expressions **divergent pour $T \rightarrow 0$**

Les formules de CALPHAD violent le 3ème principe (en S et en c_p).

Références fondamentales pour CALPHAD : 298,15 K et 1 bar (standard °G)

Les 'polynômes' utilisés par CALPHAD divergent pour $T \rightarrow 0$

Ce n'est pas gênant si on travaille à haute temperature.

Mais c'est gênant en théorie et vis-à-vis de la DFT.

Références fondamentales pour la DFT : 0 K et 0 Pa

Utiliser des 'polynômes' paramétrés par domaines de température ?

Est-ce satisfaisant ?

En 1953, Freeman Dyson (30 ans) était très fier d'un résultat et il était allé le montrer à Enrico Fermi (52 ans, Nobel 1938)...

his verdict in a quiet, even voice. “There are two ways of doing calculations in theoretical physics”, he said. “One way, and this is the way I prefer, is to have a clear physical picture of the process that you are calculating. The other way is to have a precise and self-consistent mathematical formalism. You have neither.” I was slightly stunned, but

In desperation I asked Fermi whether he was not impressed by the agreement between our calculated numbers and his measured numbers. He replied, “How many arbitrary parameters did you use for your calculations?” I thought for a moment about our cut-off procedures and said, “Four.” He said, “I remember my friend Johnny von Neumann used to say, with four parameters I can fit an elephant, and with five I can make him wiggle his trunk.” With that, the conversation was over.

B-C et CALPHAD

Arkapol Saengdeejing, James Saal, Rao Manga et Zi-Kui Liu 2012

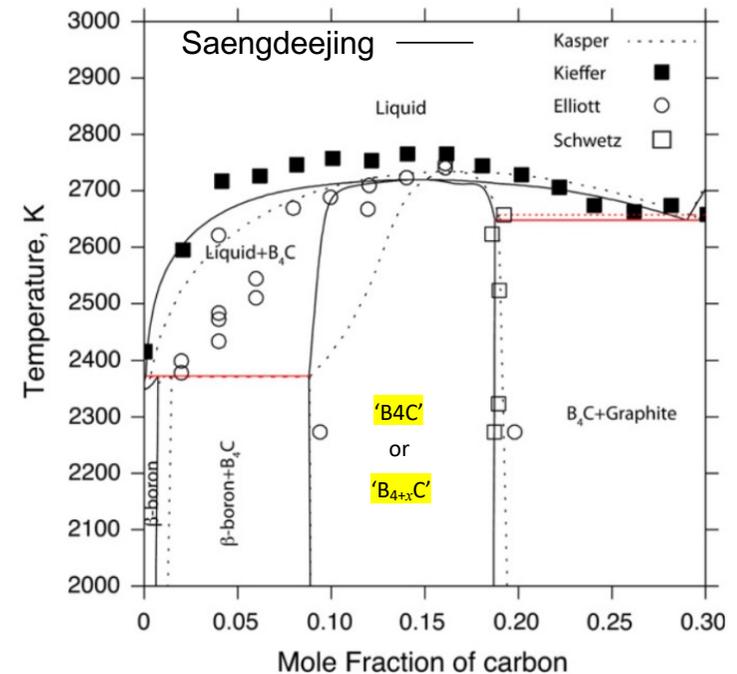
Saengdeejing et alii ont développé en 2012 un modèle CALPHAD qui s'accorde plutôt bien avec le diagramme expérimental à haute température.

Mais ce modèle est complexe, avec huit configurations-de-bore-pur pour la description de la phase ' $B_{4+x}C$ ' !!! (donc avec des x infinis...)

(Et pourtant il manque des configurations, comme $(B_{12})C-C-C$ et $(B_{11}C^p)C-B-C$)

Et beaucoup de paramètres ajustables pour les ${}^kL_{ij}$ entre les très nombreux 'end-members'.

D'où un bon accord avec les mesures (d'ajustement)...



(Kasper - - - - a fait son modèle CALPHAD en 1996 mais n'a pas publié.)

(Pour ' $B_{4+x}C$ ' : 5 'sous-réseaux' avec 24 'end-members')

Le modèle CALPHAD de Saengdeejing s'ajuste assez bien avec le diagramme expérimental connu à haute température.

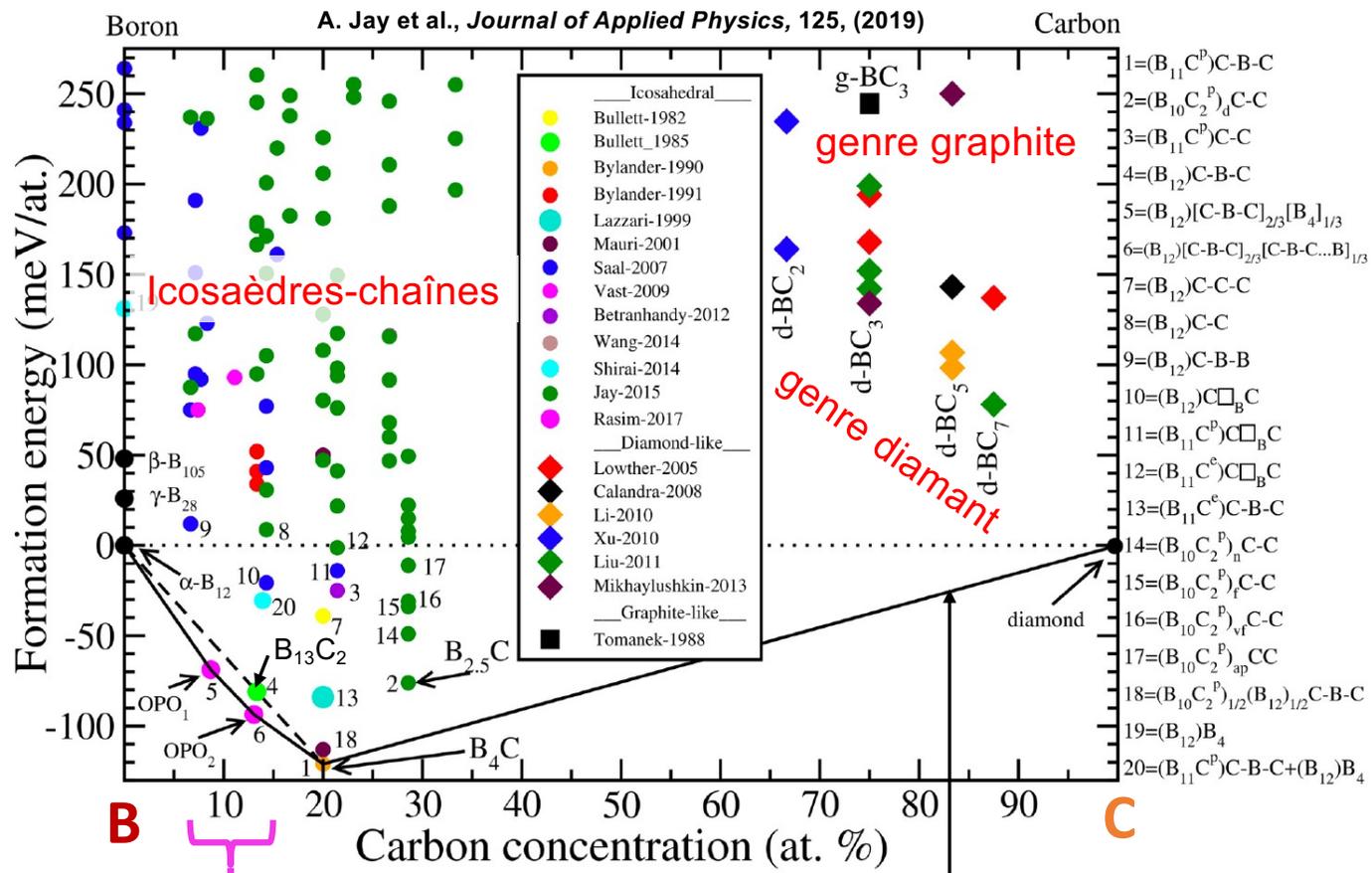
Or, *deux nouvelles* structures ont été découvertes depuis 2012, qui redéfinissent la 'coque convexe' dans le domaine ' $B_{4+x}C$ ' !

Rasim et alii, 2018 ; Jay et alii 2019

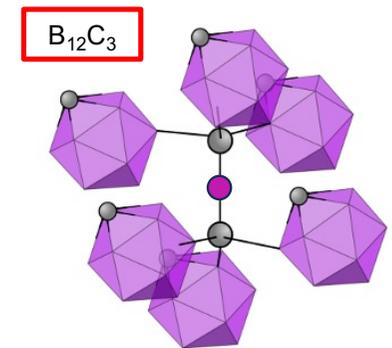
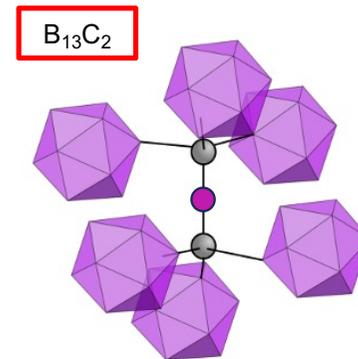
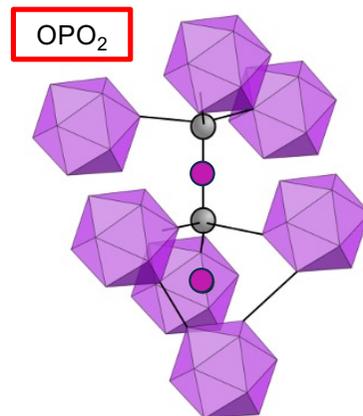
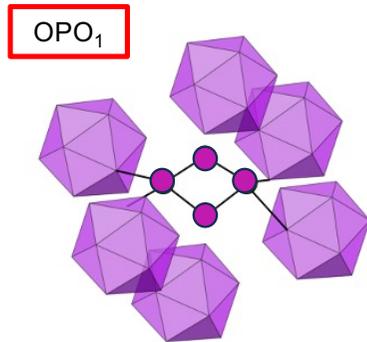
Nous les avons appelées OPO_1 et OPO_2 . (décrites ci-après)

Karsten Rasim, alii, Yuri Grin, 2018

Antoine Jay, alii, Nathalie Vast 2019



Icosaèdres-chaînes : des icosaèdres légèrement distordus, reliés et enchaînés :

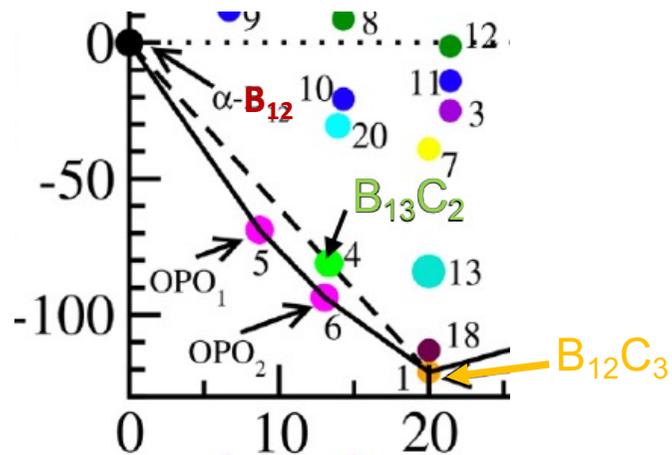


(On le visualisera mieux dans 8-9 transparents...)



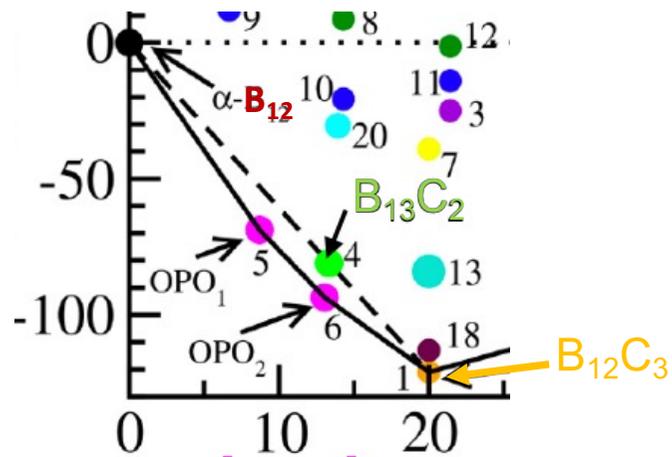
● Atome de carbone

● Atome de bore



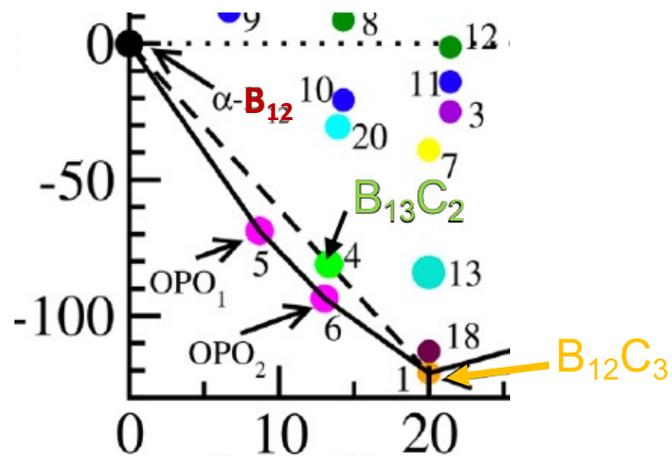
La coque convexe dans la zone riche en B
était définie par **Bore** – $B_{13}C_2$ – $B_{12}C_3$. (ligne - - -)

C'est maintenant **Bore** – OPO_1 – OPO_2 – $B_{12}C_3$. 😊



**Pour bien analyser le domaine (la phase) ' $B_{4+x}C$ ',
considérer les structures qui définissent sa coque
peut paraître raisonnable.**





OPO₁ est du genre $B_{10,5}C$, $\sim 8,70\%$ at.C, complexe

OPO₂ est du genre $B_{13,33}C_2$, $\sim 13,04\%$ at.C, complexe

“ complexe ” : ??

OPO₁ est $B_{378}C_{36}$: 414 atomes par motif atomique (sa 'base', en langage de Born).

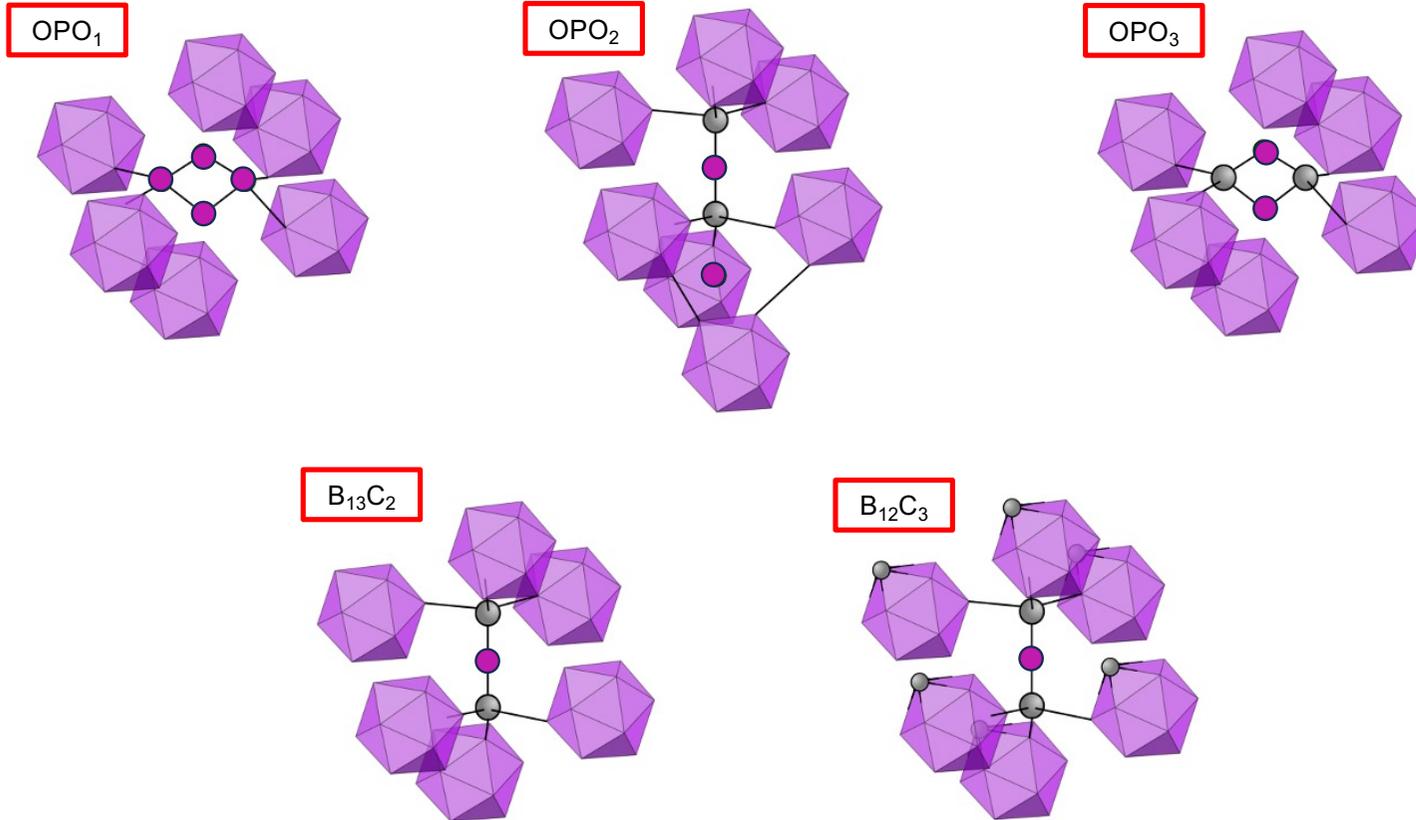
OPO₂ est $B_{360}C_{54}$: 414 atomes par motif atomique.

Ordered en **P**artial **O**ccupations de certains sites de Wyckoff de $\langle B_{12}C_3 \rangle (R\bar{3}m)$

+ un **OPO₃**, une autre structure en $B_{360}C_{54}$, d'énergie très proche de celle d'OPO₂.

(avec Kevin Gillet et Guido Roma, CEA, 2021)

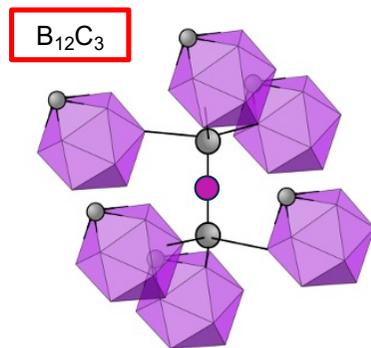
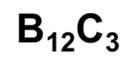
Au moins cinq structures : OPO_1 , OPO_2 , OPO_3 , $B_{13}C_2$, $B_{12}C_3$



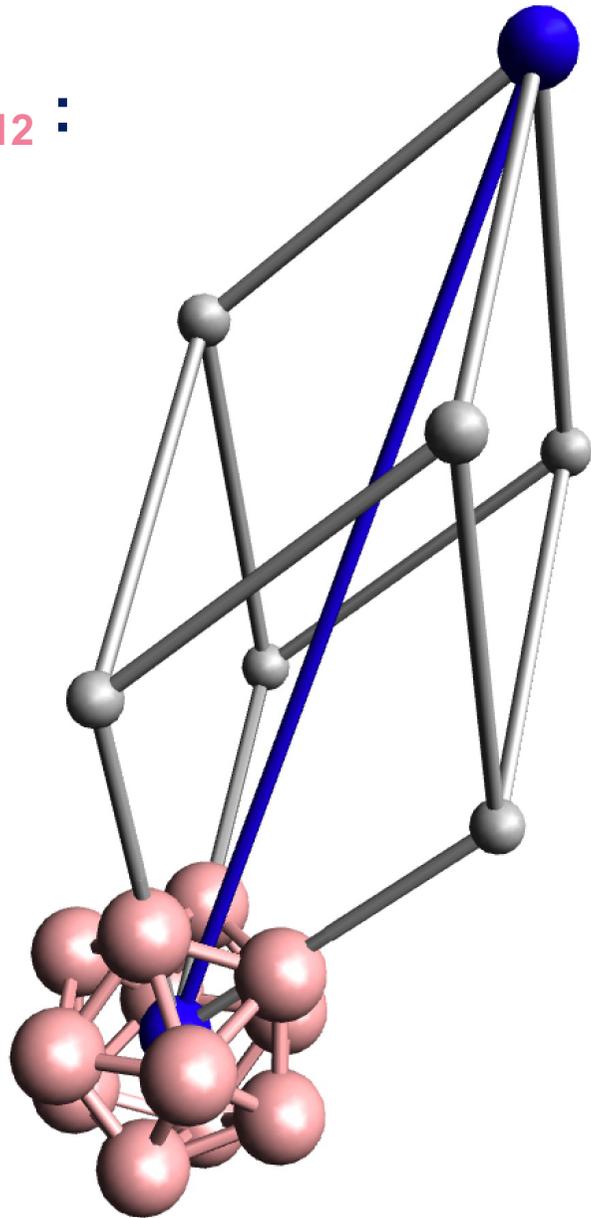
-  Icosaèdre
-  Atome de carbone
-  Atome de bore

Un monde d'icosaèdres reliés et enchaînés, légèrement distordus.

Désordre de positions des C dans les icosaèdres et dans les chaînes + désordre de mélanges.



$\alpha\text{-B}_{12}$:

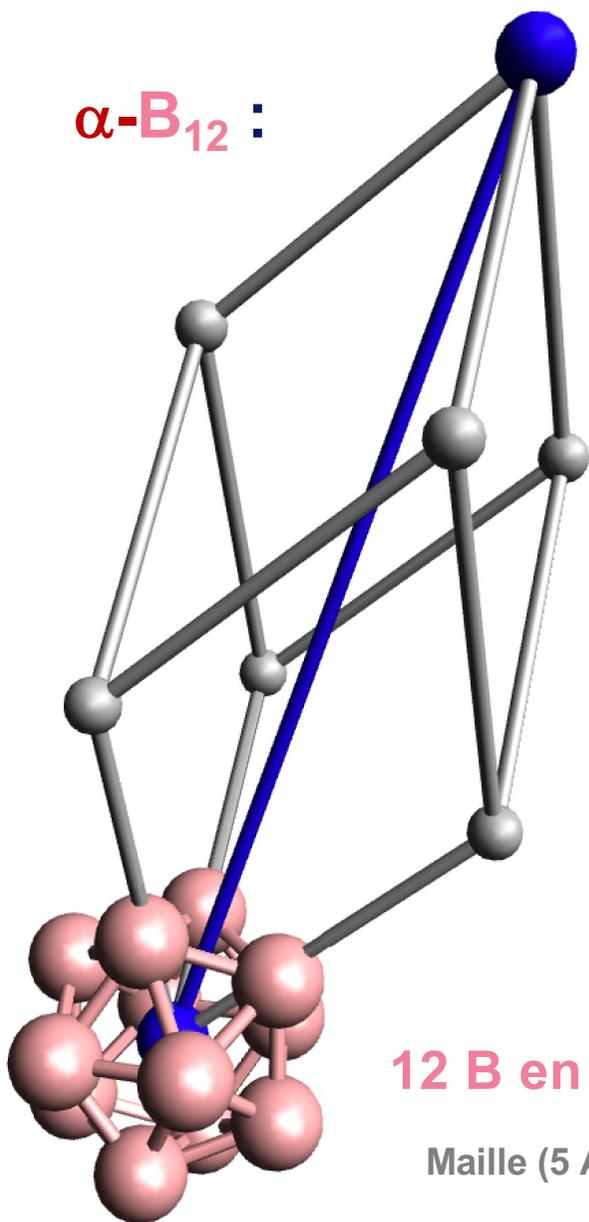


Maille unitaire rhomboédrique

Un axe ternaire

12 B en icosaèdre

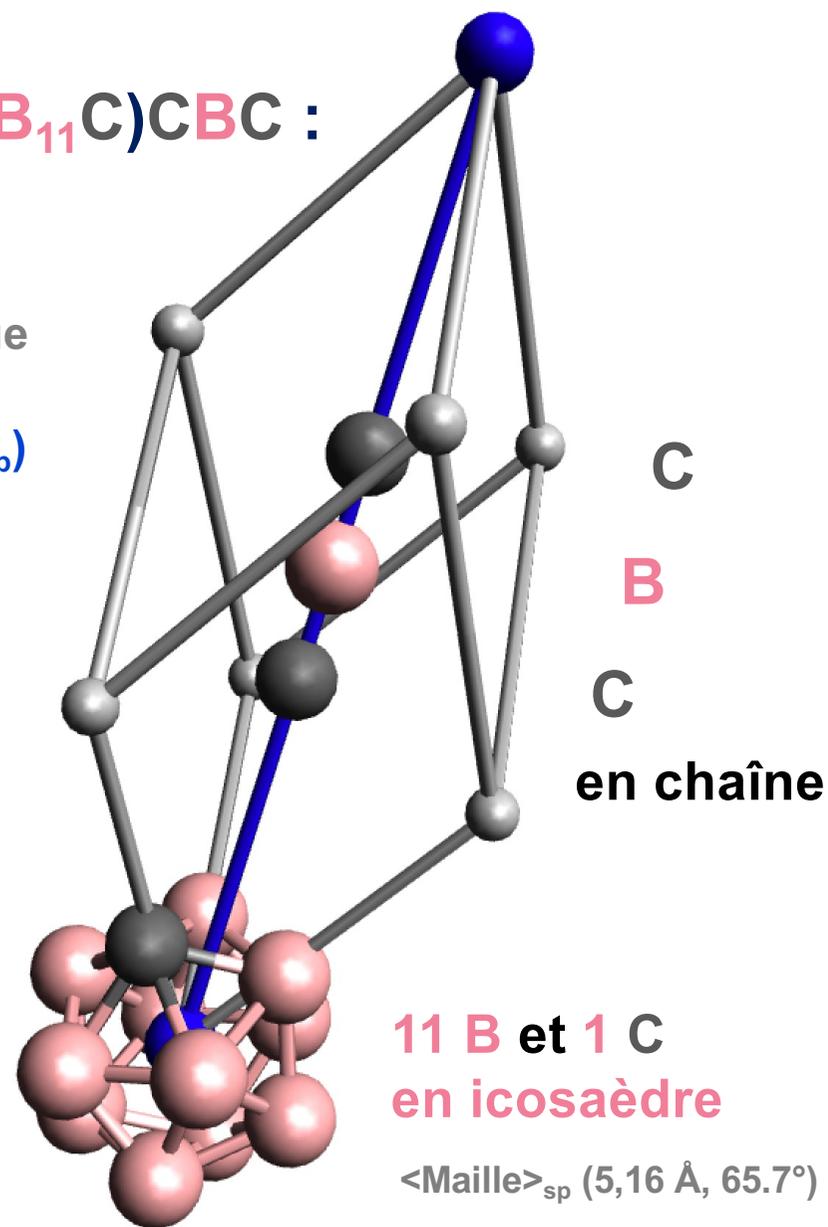
$\alpha\text{-B}_{12}$:



12 B en icosaèdre

Maille (5 Å, 58°)

$(\text{B}_{11}\text{C})\text{CBC}$:



C
B
C
en chaîne

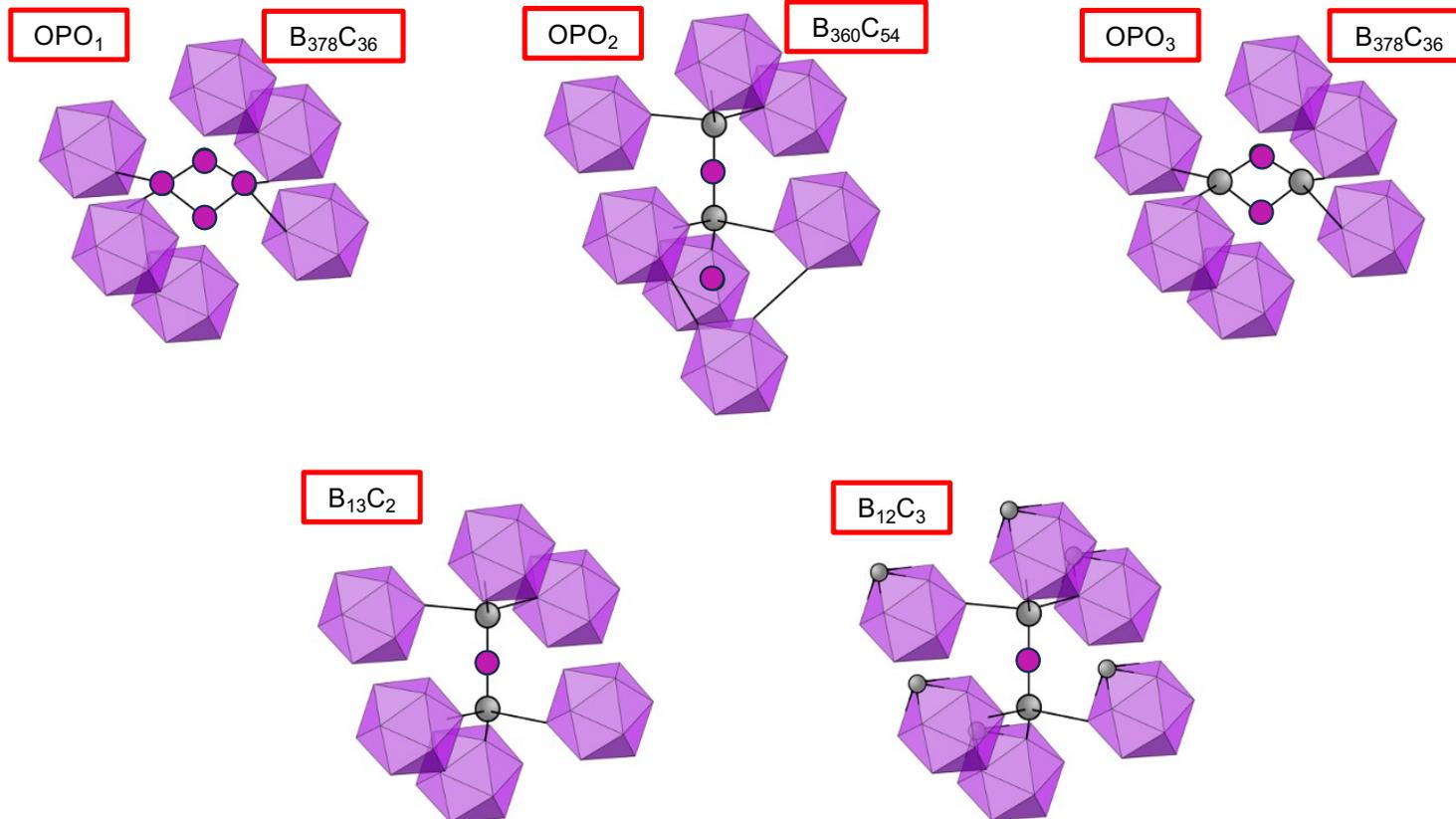
11 B et 1 C
en icosaèdre

$\langle\text{Maille}\rangle_{sp}$ (5,16 Å, 65.7°)

Maille unitaire rhomboédrique

Axe ternaire

(en $\langle \rangle_{sp}$)



Désordre de positions des C dans les icosaèdres et dans les chaînes + désordre de mélanges.

Nous pensons qu'un modèle à base de structures connues (MEHRT & DFT) a de la pertinence physique, même pour CALPHAD. (Fermi)

1 seul 'sous-réseau', avec (au moins) 5 structures pour 'B_{4+x}C' OPO₁, OPO₂, OPO₃, B₁₃C₂, B₁₂C₃

Mais obtenir par DFT des données pour CALPHAD pour des structures à 414 atomes n'est pas facile :

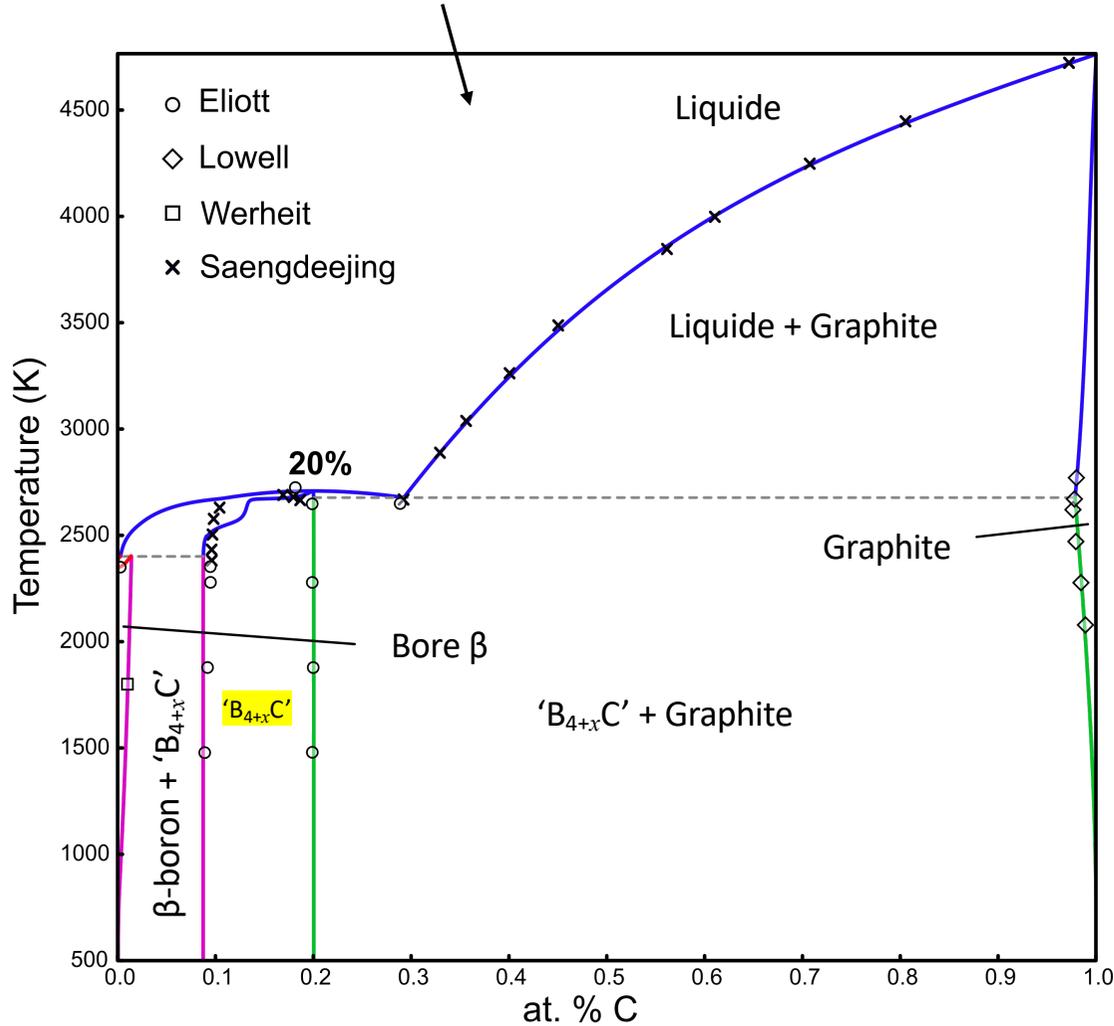
Énergies et entropies de vibration pour B₁₂C₃ : lourd mais faisable (en approximation quasi harmonique)

Quasi infaisable pour les OPO₁, OPO₂ et OPO₃.

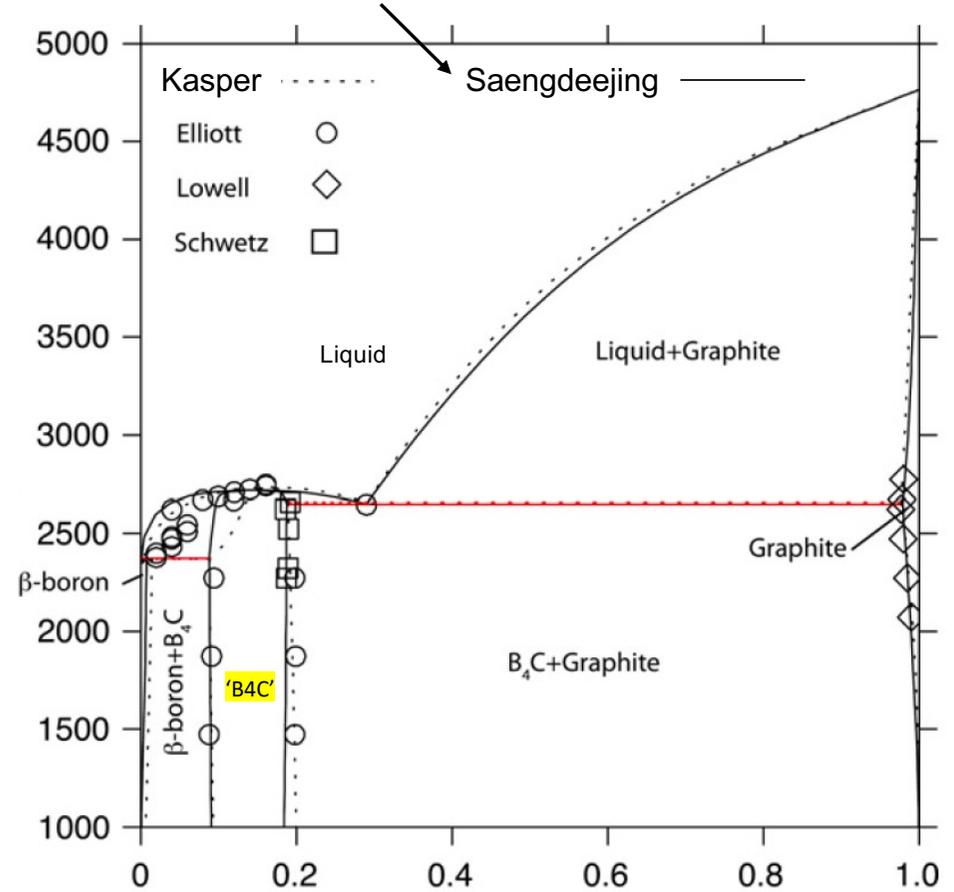
Entropies de configuration : positions des C dans les icos ou dans les chaînes...

Énergies et entropies de mélange, entre des structures à 15 et à 414 atomes...

Pour l'instant, notre 'CALPHAD' n'est guère mieux que celui de Saengdeejing 2012 :



'B_{4+x}C' : OPO₁, OPO₂, OPO₃, B₁₃C₂, B₁₂C₃, dans 1 'sous-réseau'



Travail de calcul et de réflexion toujours en cours...

Vraiment faisable en CALPHAD ?

(en 3^{ème} ou 4^{ème} génération ?)

Calculer *et* Comprendre ??

Un philosophe a dit (en français) :

où le calcul commence, l'intelligence des phénomènes cesse

Travail de calcul et de réflexion toujours en cours...

Vraiment faisable en CALPHAD ?

(en 3^{ème} ou 4^{ème} génération ?)

Calculer *et* Comprendre ??

Une modélisation hors CALPHAD est aussi en cours...

y serà bien dar tiempo al tiempo

“ On n’a pas fini d’essayer de comprendre comment deux pervers polymorphes s’y prennent pour vivre ensemble. ”

Bore et Carbone
vous remercient.