

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE

« Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique »

Laboratoire « Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface »

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Antoine PLAT

Le 18 Novembre 2014

**Apport à la compréhension des propriétés optiques non linéaires
des matériaux à base d'oxyde de tellure VI**

Thèse dirigée par Andreï MIRGORODSKY et Maggy COLAS

JURY :

Rapporteurs

M. V. Rodriguez Professeur, Institut des Sciences Moléculaires, Bordeaux (France)

M. M. Smirnov Directeur de Recherches, Fock Institute of Physics, Saint-Pétersbourg (Russie)

Examineurs

M. T. Hayakawa Professeur, Nagoya Institute of Technology, Nagoya (Japon)

M. A. Mirgorodsky Professeur, Laboratoire SPCTS, Limoges (France)

M. P. Thomas Directeur de Recherches, Laboratoire SPCTS, Limoges (France)

Mme. M. Colas Chargée de Recherches, Laboratoire SPCTS, Limoges (France)

Invités

M. A. Berghout Maître de Conférences, Laboratoire SPCTS, Limoges (France)

M. O. Masson Professeur, Laboratoire SPCTS, Limoges (France)

Remerciements

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du laboratoire de Science de Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS UMR 7315), dirigé par le Directeur de recherche CNRS Thierry Chartier. Je tiens à le remercier pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.

Je remercie Monsieur Vincent Rodriguez, Professeur à l'Institut des Sciences Moléculaires (ISM) de Bordeaux ainsi que Monsieur Mikhaïl Smirnov, Directeur de recherche à l'institut de physique de Saint-Pétersbourg pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Je remercie tout spécialement Philippe Thomas, Directeur de recherche CNRS, Maggy Colas, Chargée de recherche CNRS, et Andreï Mirgorodsky, Professeur à l'université de Limoges, pour avoir dirigé ce travail de thèse, pour la liberté qu'ils m'ont donné durant ces 3 années et pour leurs conseils avertis qui m'ont permis de progresser. Leur disponibilité, leur patience, leur constante bonne humeur, font partie de leur nombreuses qualités humaines.

D'autre part, ce travail s'est déroulé dans un laboratoire où une multitude de personnes se croisent tous les jours et je souhaiterais rendre hommage à tous ces gens, et bien plus encore à certaines (qui se reconnaîtront), qui ont rendu fort agréable mon passage au laboratoire et qui ont contribué à la réussite de ce travail.

Sommaire

Introduction	9
Bibliographie	13
Chapitre I : Cadre Théorique.....	15
I. Introduction à la théorie quantique	15
I.1. Notion de fonction d'onde et équation de Schrödinger	15
I.2. Méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger.....	19
I.2.1. Méthodes Hartree-Fock	19
I.2.2. Méthodes post Hartree-Fock.....	20
I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité	21
I.2.3.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.....	21
I.2.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	22
I.2.3.3. Le modèle de Kohn-Sham	23
I.2.3.4. Le cycle auto-cohérent	24
I.2.3.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.....	25
II. Rappel sur l'optique non-linéaire	27
II.1. Définition et généralités.....	27
II.2. Origine microscopique de l'optique non-linéaire.....	29
II.3. Exemples de phénomènes linéaires et non-linéaires	30
III. Principe de fonctionnement des logiciels utilisés	30
III.1. SIESTA 2.0	30
III.1.1. Approximations et principaux paramètres de calcul	30
III.1.2. Principe de la méthode de calcul.....	36
III.1.2.1. Généralités.....	36
III.1.2.2. Estimation des susceptibilités optiques $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$	39
III.1.2.3. Système d'unités	41
III.2. Gaussian 03	42
III.2.1. Base et fonctionnelle utilisées	43
III.2.2. Principe de la méthode de calcul.....	44
III.2.2.1. Optimisation géométrique	44
III.2.2.2. Estimation de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité.....	45
III.2.4. Relation $\chi^{(1)}/\alpha$ et $\chi^{(3)}/\gamma$	46
Conclusion.....	48
Bibliographie	49
Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure	51
I. Rappels sur les oxydes de tellure	51
II. L'approche moléculaire	53
III. L'approche périodique	60
Conclusion et perspectives	66
Bibliographie	69

Chapitre III : Vers l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure et généralisation à d'autres systèmes.....	71
Introduction	71
I. Structures des quatre phases cristallisées du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$	72
I.1. Le composé TeO_2 - α ($x=0$)	72
I.2. Le composé TeO_3 - β ($x=1$)	75
I.3. Le composé Te_4O_9 ($x=1/4$)	76
I.4. Le composé Te_2O_5 ($x=1/2$)	79
II. Evolution de la susceptibilité optique linéaire ($\chi^{(1)}$) et non-linéaires ($\chi^{(3)}$) dans le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$	82
II.1. Approche périodique	82
II.1.1. Estimation des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires	82
II.1.2. Influence de la délocalisation électronique	83
II.1.2.1. Définition.....	83
II.1.2.2. Evolution structurale dans le système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$	85
II.1.2.3. Evolution du gap énergétique et calcul de densité d'états dans le système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$	89
II.1.2.4. Discussion.....	95
II.1.3. Influence de la disparition de la paire libre	96
II.1.4. Résumé de l'approche périodique.	98
II.2. Approche moléculaire.....	99
II.2.1. Stratégie d'approche	99
II.2.2. Calcul de polarisabilité (α) et d'hyperpolarisabilité (γ).....	101
II.2.3. Influence de la disparition de la paire libre	102
II.2.4. Résumé de l'approche moléculaire.....	104
III. Généralisation à d'autres systèmes.	105
III.1. Stratégie d'approche.....	105
III.2. Etude des oxydes de type M_nO_m et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$	107
III.2.1. Relation entre la susceptibilité optique et le gap énergétique	107
III.2.2. Relation entre la susceptibilité optique et la « polymérisation ».....	112
III.2.3. Gap énergétique versus « polymérisation »	114
Conclusion et perspectives	115
Annexes	117
Bibliographie	133
Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques du composé TeO_3 - β	137
Introduction	137
I. Approche expérimentale	141
I.1. Diffraction des Rayons X.....	141
I.1.1. Rappel sur la diffraction des Rayons X	141
I.1.2. Méthodologie et conditions expérimentales	141
I.1.3. Résultats	142
I.2. Spectroscopie Raman.....	144
I.2.1. Rappel sur la spectroscopie Raman	144
I.2.2. Rappel sur le spectre Raman du composé TeO_3 - β	144
I.2.3. Spectroscopie Raman en pression.....	145
I.2.3.1. Méthodologie et conditions expérimentales	145
I.2.3.2. Résultats	146

I.2.4. Spectroscopie Raman en température	147
I.2.4.1. Méthodologie et conditions expérimentales	147
I.2.4.2. Résultats	148
II. Approche théorique	150
II.1. Méthodologie	150
II.2. Résultats	152
II.2.1. Influence d'une variation de la distance Te-O sur le gap énergétique	152
II.2.2. Influence d'une variation de la distance Te-O sur les propriétés optiques	154
II.2.3. Influence d'une variation de la distance Te-O sur la contribution des orbitales atomiques de l'atome de tellure	156
III. Discussion	158
III.1. Origine de la forte susceptibilité optique non-linéaire du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$	158
III.2. Origine de l'instabilité thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$	161
Conclusion et perspectives	163
Bibliographie	165

Chapitre V : Synthèse de verres à base d'oxyde de tellure au degré d'oxydation VI – Synthèse et caractérisation d'un matériau diélectrique micro-onde. 167

I. Synthèse de verres tellurates	167
Introduction	167
I.1. Voies de synthèse envisagées	168
I.2. Voie de synthèse choisie : le système $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$	171
I.2.1. Le composé Mg_3TeO_6	171
I.2.1.1. Structure	171
I.2.1.2. Protocole de synthèse	172
I.2.1.3. Caractérisation Raman	173
I.2.1.4. Etude de la stabilité thermique	174
I.3. Protocole de synthèse des verres	175
I.4. Caractérisation structurale et thermique	176
I.4.1. Diffraction des rayons X	176
I.4.2. Spectroscopie Raman	178
I.4.3. Spectrométrie XPS	182
I.4.3.1. Principe	182
I.4.3.2. Etude préalable	184
I.4.3.3. Etude de l'échantillon $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$	188
I.4.4. Résumé de la caractérisation structurale	189
I.4.5. Analyse calorimétrique différentielle	189
Conclusion et perspectives	191
II. Synthèse, frittage et caractérisation du matériau diélectrique micro-onde $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	192
II.1. Rappels sur les matériaux diélectriques micro-ondes et la technologie LTCC	192
II.2. Rappels sur les principales propriétés diélectriques	194
II.3. Cahier des charges du matériau idéal	197
II.4. Choix du matériau	198
II.5. Le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	200
II.5.1. Structure	200
II.5.2. Protocole de synthèse	200
II.5.3. Analyse calorimétrique différentielle	201
II.5.4. Analyse granulométrique	202

II.6. Frittage et caractérisation du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	203
II.6.1. Rappels sur le frittage « Spark Plasma Sintering »	203
II.6.2. Protocole de frittage	205
II.6.3. Caractérisation structurale	208
II.6.4. Caractérisation physico-chimique	210
I.6.4.1. Mesure de densité et taux de densification	210
I.6.4.2. Microscopie électronique à balayage.....	211
II.6.5. Résumé	213
II.7. Caractérisation des propriétés diélectriques du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	213
II.7.1. Mesure en cavité résonante	214
II.7.2. Mesure à l'ambiante et en température.....	215
Conclusion et perspectives	216
Bibliographie	217
Conclusion générale	219

Introduction

Le domaine des matériaux pour l'optique ne cesse d'évoluer d'année en année et suscite de plus en plus d'intérêts dans divers domaines (médical, militaire, grand public etc.). Aujourd'hui, différentes applications sont développées, parmi lesquelles on peut citer,

Le guidage d'ondes lumineuses (fibres optiques), utilisé dans les télécommunications pour échanger une information quelconque (texte, image et/ou vidéo) avec des vitesses beaucoup plus importantes que les systèmes électriques et électroniques. L'amplification optique, consistant à amplifier un signal lumineux sans avoir besoin de le convertir d'abord en signal électrique avant de l'amplifier avec les techniques classiques de l'électronique. Elle trouve son application dans les télécommunications afin de régénérer le signal transmis par la fibre optique lorsqu'il commence à s'atténuer au bout d'une certaine distance de transmission.

Jusqu'à maintenant, les matériaux de référence servant à l'élaboration de ces différents dispositifs sont généralement à base de silice (SiO_2). Outre les performances de ces matériaux, la principale raison de leur utilisation provient de leur abondance dans la nature (59% de la croûte terrestre) et de leur faible coût [1]. Cependant il est évident que pour améliorer les performances de ces dispositifs et poursuivre l'avancée technologique, il est nécessaire d'employer des matériaux ayant des propriétés optiques supérieures à celle de la silice.

Dans ce contexte, les matériaux à base d'oxyde de tellure TeO_2 (appelés tellurites, du fait du degré d'oxydation 4+ de l'atome de tellure), et plus particulièrement les verres sont, en termes de propriétés, très prometteurs. En effet, ils possèdent des indices de réfraction linéaire n_0 élevés (2,27 contre 1,47 pour la silice) et des coefficients optiques non-linéaires particulièrement élevés. En effet, la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre (notée $\chi^{(3)}$) des verres à base de TeO_2 , dont découle des applications telles que la génération de troisième harmonique ou l'effet kerr, est par exemple environ cinquante fois plus grande que celle des verres à base de silice SiO_2 ($\chi^{(3)}_{\text{TeO}_2} = 14,1 \cdot 10^{-13}$ esu, $\chi^{(3)}_{\text{SiO}_2} = 0,25 \cdot 10^{-13}$ esu) [2–9]. Dans la suite de ce manuscrit c'est précisément cette propriété non-linéaire ($\chi^{(3)}$) qui sera considérée.

Introduction

Outre leur intérêt certain pour des applications industrielles, ces matériaux présentent également un fort intérêt d'un point de vue plus fondamental, plus théorique, puisqu'il s'agit de comprendre l'origine structurale de leurs fortes propriétés optiques non-linéaires. Au-delà de la curiosité intellectuelle que suscite cette question, sa réponse n'est bien entendu pas totalement déconnectée de toutes considérations expérimentales. En effet, identifier au sein de la structure de ces matériaux le ou les facteurs responsable(s) de la forte non-linéarité peut s'avérer crucial. D'une part, pour optimiser leurs performances et celles des applications qui peuvent en découler, d'autre part, parce que les mécanismes mis en évidence chez les oxydes de tellure peuvent potentiellement être généralisés à d'autres matériaux.

A ce titre, le laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de Limoges se consacre depuis plusieurs années à l'étude (expérimentale et théorique) de la structure et des propriétés optiques non-linéaires des matériaux à base de TeO_2 à la fois dans des états ordonnés (cristaux) et désordonnés (verre), l'état ordonné servant généralement de référence pour la compréhension de l'état désordonné. Toutefois, malgré une littérature vaste, qui par ailleurs sera décrite précisément dans la suite de manuscrit, l'origine de ces propriétés n'est encore pas totalement identifiée.

Récemment, une étude purement théorique menée au laboratoire dans le cadre de la thèse de Nabil Berkaine [10], a montré que le composé cristallisé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, où l'atome de tellure présente un degré d'oxydation 6+ (au lieu de 4+ dans TeO_2) présentait une susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 cinq fois plus élevée que celle des composés tellurites de référence, en l'occurrence les deux phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et γ .

Ce résultat, aussi inattendu qu'inexpliqué a alors conduit le laboratoire à s'intéresser plus particulièrement à ce matériau, et plus généralement aux composés présentant des atomes de tellure au degré d'oxydation 6+ que l'on nomme tellurate. L'objectif est double, premièrement, comprendre l'origine des propriétés exceptionnelles de ces matériaux pour comprendre celles des matériaux tellurites, deuxièmement, envisager l'élaboration de verres tellurates ou mixtes tellurites/tellurates qui devraient logiquement présenter des valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 supérieures à celles mesurées dans les verres tellurites.

Par ailleurs, l'optique n'est pas le seul domaine dans lequel les matériaux tellurites et tellurates sont prometteurs. En effet, l'essor de la technologie LTCC (**L**ow **T**emperature **C**o-fired **C**eramic) [11-15] nécessite des matériaux pouvant être frittés à basse température ($< 900^{\circ}\text{C}$) et présentant de bonnes propriétés diélectriques microondes (en particulier de faibles pertes diélectriques de l'ordre de $\tan\delta = 10^{-4}$ à 10 GHz). Les matériaux tellurites, tellurates ainsi que les composés mixtes (c'est-à-dire présentant les deux degrés d'oxydation 4+ et 6+) [13] apparaissent comme des solutions crédibles pour être incorporer dans des dispositifs microondes. Dans ce travail de thèse, le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ a été étudié.

C'est donc dans une perspective d'approfondir la connaissance de la structure et des propriétés optiques et diélectriques des matériaux tellurates, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental, que s'inscrit ce travail de thèse.

Le manuscrit sera alors composé de cinq chapitres :

Le premier chapitre aura pour objectif de fixer le cadre théorique dans lequel s'est déroulé ce travail ainsi que les notions nécessaires à la compréhension des études qui ont été menées. Plus précisément, il s'agira de décrire les méthodes de simulations utilisées.

Par la suite, dans un second chapitre, un état de l'art complet sur l'origine des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des matériaux tellurites et tellurates sera réalisée. L'objectif étant de définir les axes de recherche choisis.

Le chapitre III portera sur la compréhension de l'origine des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ à travers une étude comparative d'un système inédit, à savoir le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$. Les conclusions obtenues seront généralisées à d'autres systèmes.

Le chapitre IV traitera plus particulièrement de l'origine des propriétés optiques linéaires et non-linéaires du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. A ce titre, une étude expérimentale et théorique sera réalisée afin de mettre en évidence dans la structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ les éléments structuraux responsables de ces fortes propriétés.

Introduction

Enfin, le chapitre V présentera d'une part, la synthèse et la caractérisation de verres tellurates, et d'autre part, l'étude du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ pour des applications diélectriques micro-ondes.

Bibliographie

- [1] Encyclopaedia Britannica, <http://encyclopedia.jrank.org/>.
- [2] Raouf El-Mallawany. Tellurite glasses handbook. CRC PRESS, 2002.
- [3] H. Berthereau, Y. Le Luyer, R. Olazcuaga, G. Le Flem, M. Couzi, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, and A. Ducasse. Mater. Res. Bull., 29 :933, 1994.
- [4] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud- Mesjard, T. Merle-Mejean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G. Le Flem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le Boiteux, P. Segonds, and L. Sarger. J. Solid State Chem., 146 :329, 1999.
- [5] S. Le-Boiteux, Le Boiteux, P. Segonds, L. Canioni, E. Sarger, E. Fargin, T. Cardinal, C. Duchesne, and G. Le Flem. J. Appl. Phys., 81 :14817, 1997.
- [6] S.H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka. J. Amer. Ceram. Soc.
- [7] S.-H. Kim. J. Mater. Res., 14 :1074, 1999.
- [8] E. Fargin, .and A. Berthereau, T Cardinal, G.L. Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, and A. Ducasse. J. Non-Cryst. Solids, 203 :96, 1996.
- [9] J. Lin, W. Huang, Z. Sun, C.S. Ray, and D.E. Day. J. Non-Cryst. Solids, (336) :189, 2004.
- [10] Berkaine, N., Thèse de l'Université de Limoges, 2009
- [11] Kwon, D., Lanagan, T., Shrout, T., Materials Letters, 2006
- [12] Kwon, D., Thèse de l'université de Pensylvanie, Etats-Unis., 2006
- [13] Udovic, M., Valant, M. Suvorov, D., Journal of American Ceramic Society, 87, p. 591-597. 2004
- [14] Udovic, V., Valant, M., Suvorov, D., Journal of the European Ceramic Society, 21, p. 1735-1738, 2000
- [15] Valant, M., Suvorov, D., Journal of the European Ceramic Society, 24, p. 1715-1719. 2004

Chapitre I : Cadre théorique.

Ce premier chapitre a pour objectif de fixer le cadre théorique dans lequel va se dérouler ce travail. Dans une première partie, des rappels généraux sur la théorie quantique et l'équation de Schrödinger seront effectués. Puis, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT), qui est à la base des deux logiciels de calculs (SIESTA2.0 et GAUSSIAN03) utilisés ici sera décrite. Dans la seconde partie de ce chapitre, et après quelques rappels sur l'optique non-linéaire, le principe de fonctionnement des méthodes de calculs qui seront utilisés par la suite pour les calculs de propriétés optiques linéaires et non-linéaires sera décrit.

I. Introduction à la théorie quantique.

I.1. Notion de fonction d'onde et équation de Schrödinger.

En 1924, Louis de Broglie (prix Nobel de physique en 1929) proposa qu'à toute particule de quantité de mouvement $\vec{p} = m\vec{v}$ soit associée une onde de longueur d'onde λ et de vecteur \vec{k} obéissant aux relations,

$$\lambda = \frac{h}{|\vec{p}|}, \quad \vec{k} = \frac{|\vec{p}|}{\hbar} \quad \left(\hbar = \frac{h}{2\pi} \right) \quad (\text{I. 1})$$

Cette hypothèse constitue le corollaire de la relation établie par Albert Einstein, associant à tout photon de longueur d'onde λ une quantité de mouvement \vec{p} telle que $|\vec{p}| = h/\lambda$. Elle fut vérifiée en 1927 par Davisson et Germer qui observèrent la diffraction d'un faisceau d'électrons monocinétiques par un cristal de nickel [1]. Cette expérience apporta la démonstration que les phénomènes habituellement associés aux ondes pouvaient également être observés avec des particules, vérifiant l'hypothèse avancée par de Broglie.

Ainsi, dans la mesure où les électrons se comportent comme des ondes et non comme des particules ponctuelles, la notion de trajectoire $\vec{r}(t)$ pour décrire le mouvement de l'électron doit être abandonnée car elle impliquerait la connaissance, à chaque instant t , de sa position \vec{r} dans l'espace. Une telle description ponctuelle est incompatible avec le comportement ondulatoire des électrons.

Cette notion de trajectoire localisée doit être remplacée par celle de la probabilité de présence de l'électron dans un élément de volume autour du point décrit par le vecteur \vec{r} . Cette notion de probabilité de présence a été introduite dans le cadre de la mécanique quantique au moyen d'une fonction mathématique complexe notée $\psi(\vec{r}, t)$ et appelée fonction d'onde. Cette fonction, également appelée état quantique permet une description complète d'un système. Cette fonction est déterminée au moyen de l'équation de Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933), qui sera explicitée ci-dessous, et dont l'objectif est de décrire l'évolution de la fonction d'onde d'un système physique donné dans le temps. Toutefois, il convient dans un premier temps de discuter de la notion de fonction d'onde. Son interprétation physique est telle que la probabilité de trouver un électron à l'instant t dans le volume élémentaire $dV = d^3r$, centré autour d'un point \vec{r} ait pour expression,

$$d^3P(\vec{r}, t) = \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 d^3r \quad (I.2)$$

On parle de distribution de la densité électronique, ou plus simplement de densité électronique. $\psi(\vec{r}, t)$ correspond à une amplitude de probabilité puisque la probabilité associée est calculée par son module au carré $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2$. La théorie quantique est ainsi non déterministe¹ car elle postule qu'il n'est pas possible de fournir une information plus précise que $\psi(\vec{r}, t)$ sur l'état dynamique d'un système donné : dans toute région de l'espace où la fonction d'onde $\psi(\vec{r}, t)$ est non nulle, il existe une probabilité $d^3P(\vec{r}, t)$, donnée par l'équation précédente, d'y trouver l'électron.

La quantité $\|\psi(\vec{r}, t)\|^2$, qui a la dimension inverse d'un volume (m^{-3}), est une densité de probabilité, c'est-à-dire une probabilité de trouver un électron à la position r par unité de volume. Généralement cette densité est normalisée, c'est-à-dire que la probabilité étendue à tout l'espace est égale à 1 tel que,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \|\psi(\vec{r}, t)\|^2 d^3r = 1 \quad (I.3)$$

Cette condition imposée à la fonction d'onde, solution de l'équation de Schrödinger, traduit la certitude de trouver l'électron quelque part dans l'espace.

¹ Elle est non déterministe dans le sens où elle ne peut pas prédire avec certitude le résultat d'une mesure. Elle ne peut prédire que des probabilités de résultats d'une mesure.

Le calcul de la fonction d'onde dépendante du temps $\psi(\vec{r}, t)$ suppose en principe que l'on résolve l'équation de Schrödinger dépendante du temps. Lorsque le potentiel auquel est soumis l'électron ne dépend pas explicitement du temps (ce qui est souvent le cas), on recherche d'abord les solutions stationnaires $\psi(\vec{r})$ qui obéissent à l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Chaque solution $\psi(\vec{r})$ ainsi déterminée donne lieu à une solution $\psi(r, t)$ de l'équation de Schrödinger dépendante du temps, ayant pour forme,

$$\psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r})\tau(t) = \psi(\vec{r})e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \quad (\text{I.4})$$

Avec E, l'énergie totale associée à $\psi(\vec{r})$

Pour un électron de masse m, repérée par sa position \vec{r} , et soumis à un potentiel $V(\vec{r})$ indépendant du temps, la fonction d'onde stationnaire $\psi(\vec{r})$ obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps [2],

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \right\} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{I.5})$$

Avec E l'énergie totale de l'électron et Δ le Laplacien tel que,

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\nabla} \quad (\text{I.6})$$

Cette équation est souvent écrite sous la forme plus générale,

$$\hat{H} \psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (\text{I.7})$$

Avec \hat{H} l'opérateur² Hamiltonien qui s'écrit,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\vec{r}) \quad (\text{I.8})$$

L'opérateur \hat{H} est associé à l'énergie totale du système selon la correspondance,

² Un opérateur sera toujours représenté par une lettre surmontée d'un symbole $\hat{}$, tel que \hat{A} . Agissant sur une fonction $\varphi(x)$, l'opérateur \hat{A} la transforme en une autre fonction notée $\varphi_A(x)$, tel que $\hat{A} \varphi(x) = \varphi_A(x)$.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta}_{\text{Opérateur associé à l'énergie cinétique}} + \underbrace{V(\vec{r})}_{\text{Opérateur associé à l'énergie potentielle}} = \hat{T} + \hat{V} \quad (\text{I.9})$$

L'équation de Schrödinger I.5 est dite « équation aux valeurs propres³ » de l'opérateur \hat{H} . Chaque solution $\psi(\vec{r})$ est donc une fonction propre de l'opérateur Hamiltonien, E étant la valeur propre associée à $\psi(\vec{r})$.

La forme I.10 de l'équation de Schrödinger est plus générale car elle s'applique à tout système physique, (des électrons en interaction avec des noyaux). Dans ce cas, la fonction d'onde ψ donne une description globale de l'ensemble du système, $\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots)$. L'équation de Schrödinger devient,

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) = E \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{R}_1, \vec{R}_2 \dots) \quad (\text{I.10})$$

Avec \vec{r}_i le vecteur position des électrons.

\vec{R}_i le vecteur position des noyaux.

L'hamiltonien total du système est alors défini comme suit,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad (\text{I.11})$$

\hat{T}_e est l'opérateur d'énergie cinétique des électrons.

\hat{T}_N est l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux.

\hat{V}_{Ne} est l'opérateur d'énergie d'attraction noyaux – électrons.

\hat{V}_{ee} est l'opérateur d'énergie de répulsion électron – électron.

\hat{V}_{NN} est l'opérateur d'énergie de répulsion noyau – noyau.

Remarque : L'équation I.11 peut être simplifiée grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer qui suppose les noyaux immobiles. Celle-ci sera explicitée davantage dans les pages qui suivent. Elle permet alors de négliger le terme T_N et considérer V_{NN} comme constant.

³ On appelle vecteur propre un vecteur x vérifiant la relation $f_A = \lambda x$, et valeur propre la scalaire λ associé. f_A est une application linéaire, appelée opérateur \hat{A} en mécanique quantique.

Les équations considérées jusqu'à maintenant s'appliquent à des systèmes dont l'énergie potentielle V ne dépend pas explicitement du temps, c'est-à-dire en l'absence de champ externe tel le champ électrique associé à un rayonnement électromagnétique. Dans le cas contraire, l'équation de Schrödinger dépendante du temps s'écrit, pour un système mono-électronique,

$$\hat{H} \psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{I.12})$$

Ou bien,

$$\hat{H} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, t) \quad (\text{I.13})$$

Si le système comporte plusieurs électrons.

Il est cependant possible de résoudre l'équation de Schrödinger (sauf pour des systèmes mono-électroniques, dits hydrogénoïdes) que de façon approchée. Il est nécessaire d'introduire des approximations principalement à deux niveaux : la fonction d'onde et l'hamiltonien. C'est ainsi que furent développées des méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger telles que les méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock.

I.2. Méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger.

I.2.1. Méthodes Hartree-Fock.

En 1927, Douglas Hartree propose une méthode permettant de calculer des fonctions d'ondes polyélectroniques approchées en les écrivant sous la forme de produits de fonctions d'ondes monoélectroniques [3]. Trois ans plus tard, Vladimir Fock démontre que la méthode proposée par Hartree ne respecte pas le principe d'anti-symétrie de la fonction d'onde [4]. En effet, d'après le principe d'exclusion de Pauli, deux électrons ne peuvent pas être simultanément dans le même état quantique. La méthode de Hartree-Fock [5] permet une résolution approchée de l'équation de Schrödinger d'un système quantique à n électrons et N noyaux tout en respectant l'antisymétrie de la fonction d'onde. En effet, il s'agit de remplacer la recherche des valeurs propres et fonctions propres de l'opérateur Hamiltonien (\hat{H}) par celles d'un « pseudo » opérateur monoélectronique, représentant l'interaction d'un électron avec le noyau d'une part et un champ moyen répulsif local créé par les autres électrons. La solution des équations de Hartree-Fock est recherchée par convergence à l'issue d'une procédure itérative appelée champ auto-cohérent (pour l'anglais « Self Consistent Field » (SCF)) qui sera explicitée ultérieurement.

I.2.2. Méthodes post Hartree-Fock.

Le problème principal de la méthode Hartree-Fock est qu'elle ne tient pas compte de la corrélation instantanée de deux électrons, car la répulsion électronique est moyennée. Afin de combler cette lacune, des méthodes dites « post Hartree-Fock », furent développées. Elles sont regroupées en deux catégories : D'une part, les méthodes dites « multiconfigurationnelles » telle que la méthode d'interaction de configuration, d'autre part, les méthodes dites de « perturbations » telle que la méthode de Moller-Plesset [6].

Dans le premier cas, l'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant des orbitales « virtuelles » et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF dans l'expression de la fonction d'onde. Ceci est la signification du terme « configuration ». Les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles seront autorisés à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme « interaction ».

Dans le deuxième cas, le principe est relativement simple. Il consiste à séparer un problème donné en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Ce principe fut adapté à l'équation de Schrödinger. Ainsi, la partie connue du problème est l'hamiltonien de Hartree-Fock (HF) que l'on sait résoudre, et noté \hat{H}_0 . La perturbation notée v est justement la partie qui manque à l'hamiltonien \hat{H}_0 approximé par HF pour trouver un hamiltonien total \hat{H} . De ce fait, la perturbation v introduit de l'interaction électron-électron. Cela revient à remplacer l'approximation de l'interaction moyenne par l'interaction instantanée réelle.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda v \quad (\text{I.14})$$

Où λ est un paramètre de perturbation.

Les méthodes post Hartree-Fock, bien que performantes, nécessitent des temps de calculs extrêmement importants et ne peuvent donc être utilisées que sur des systèmes ne contenant qu'un nombre restreint d'atomes. Jusqu'à maintenant, l'ensemble des méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger étaient basées sur la notion de fonction d'onde ψ .

Toutefois, une autre méthode, totalement différente des précédentes, fut développée à partir des années 1960 et constitue encore aujourd'hui une alternative de choix aux méthodes Hartree-Fock et post Hartree-Fock. Il s'agit de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

I.2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité.

Les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) furent élaborées en 1927 par Thomas et Fermi qui calculèrent l'énergie d'un atome en représentant son énergie cinétique en fonction de la densité électronique [7]. En 1928, Dirac [8] introduit le terme d'échange prédit par Hartree sans toutefois tenir compte de la corrélation électronique qui fût ajoutée plus tard par Wigner. Dans ce modèle, les n électrons d'un système donné et dépendants de $3n$ coordonnées d'espace sont remplacés par leur densité électronique $\rho(r)$ qui elle, ne dépend plus que de 3 variables d'espace.

En 1964, Hohenberg et Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) [9], sur la base de deux théorèmes (qui seront explicités ci-après) légitiment l'utilisation de la densité électronique comme variable en démontrant qu'à un état fondamental non dégénéré soumis à un potentiel extérieur $v(r)$ crée par les noyaux d'un système donné, il ne peut être associé qu'une unique densité électronique $\rho(r)$. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental peut être définie comme une fonctionnelle de $\rho(r)$, ce qui permet, en principe, de déterminer toutes les propriétés de l'état fondamental.

Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour l'étude à l'échelle atomique des propriétés structurales, électroniques, etc. des solides. car la simplification du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Elle permet donc d'aboutir à une description de l'état fondamental du système étudié et par conséquent d'obtenir les différentes propriétés associées. Dans la suite de ce manuscrit, une description succincte mais précise des principaux théorèmes et approximations utilisées dans le cadre de la DFT est apportée.

I.2.3.1. Approximation adiabatique de Born-Oppenheimer.

Avant d'explicitier plus précisément les principes fondateurs de la DFT, il convient de décrire une approximation commune aux différentes approches *ab initio*. Dans la majeure partie des calculs de chimie quantique, la recherche de l'état fondamental, c'est-à-dire l'état d'énergie minimale s'effectue dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer.

L'approximation développée en 1927 par Max Born et Robert Oppenheimer [10], permet de séparer le mouvement des électrons de celui des noyaux en se basant sur le fait que les électrons sont beaucoup plus légers et qu'ils bougent donc beaucoup plus rapidement que les noyaux. Les électrons sont ainsi considérés comme se déplaçant dans un champ moyen créé par des noyaux immobiles, et sont donc sujets à un potentiel nucléaire statique. Ceci revient à négliger les termes de couplage du mouvement des électrons par rapport à celui des noyaux.

I.2.3.2. Les théorèmes de Hohenberg et Kohn.

Bien que la DFT trouve ses racines conceptuelles dans le modèle de Thomas et Fermi [7], elle n'eut le droit à des fondations théoriques solides qu'avec l'apparition de deux théorèmes formulés par Hohenberg et Kohn [9] qui relient un système composés de N électrons sans interaction à la densité électronique du système réel composés de N électrons interagissant. Le premier théorème peut s'énoncer de la manière suivante,

« Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel externe $V(r)$, le potentiel $V(r)$ est uniquement déterminé, à une constante additive près, par la densité électronique $\rho(r)$ de la particule dans son état fondamental. »

Un système et toutes ses observables sont donc entièrement déterminés par la densité électronique totale. L'énergie est donc une fonctionnelle⁴ de la densité tel que,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{Ne}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Avec } T[\rho] + V_{ee}[\rho] = F_{HK}[\rho] \text{ et } V_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{I.16})$$

Le terme $F_{HK}[\rho]$ correspond à la fonctionnelle universelle de la densité $\rho(r)$ ⁵, définie indépendamment du potentiel externe $v_{ext}(\vec{r})$. Elle ne peut pas être calculée de façon exacte car $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ ne sont pas connues de façon explicite.

⁴ En Mathématique, une fonctionnelle est une fonction de fonction.

⁵ Cette fonctionnelle est aussi appelée fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn.

Le terme $T[\rho]$ représente l'énergie cinétique des électrons, alors que le terme $V_{ee}[\rho]$ correspond à un potentiel pouvant être décomposé sous la forme d'une somme d'un terme classique de répulsion coulombienne noté $J[\rho]$ et un terme non-classique d'échange-corrélation, inconnu et particulièrement difficile à déterminer. Enfin, le terme $V_{Ne}[\rho]$ exprime l'interaction entre les électrons et les noyaux.

Le second théorème, quant à lui, indique que la densité électronique d'un système donné est telle qu'elle minimise l'énergie, ce qui signifie que la densité de l'état fondamental est celle qui donnera lieu à l'énergie la plus basse. Il faut cependant noter que cette énergie minimale, obtenue par ces théorèmes, est toujours supérieure à l'énergie du système réel.

I.2.3.3. Le modèle de Kohn-Sham.

Le modèle de Kohn-Sham [11] a pour but de déterminer les propriétés exactes d'un système à plusieurs particules en utilisant des méthodes à particules indépendantes. Dans le cas d'un système constitué de N électrons en interactions mutuelles, ce modèle assume que la densité électronique à l'état fondamental du système étudié est égale à celle d'un système composé de N électrons sans interactions, obéissant à une équation de type Hartree-Fock (opérateurs monoélectroniques). Il devient alors possible de décomposer l'énergie du système considéré en plusieurs contributions.

D'une part, il y a les termes connus, à savoir l'énergie cinétique des électrons, et les énergies potentielles noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons. Tous ces termes sont des fonctionnelles de la densité électronique et une partie de ceux-ci est connue et facilement calculable de manière exacte. D'autre part, il y a les termes inconnus, regroupés dans un terme appelé énergie d'échange corrélation noté E_{xc} . Il contient en particulier les termes cinétiques et électrostatiques non classique, provenant des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique.

La partie corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés. La partie échange, quant à elle, correspond au gain en énergie coulombienne dû au respect du principe de Pauli. L'avantage de ce modèle est que les plus grosses contributions en énergie sont définies le plus précisément possible.

L'approximation est donc faite sur la plus petite contribution (environ 10% de l'énergie totale), en l'occurrence l'énergie d'échange-corrélation. Après développement mathématique, l'expression de l'énergie devient donc,

$$E[\rho] = \underbrace{T_{KS}[\rho] + J[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}}_{\text{Termes connus}} + \underbrace{E_{xc}}_{\text{Terme inconnu}} \quad (\text{I.17})$$

La validité du modèle de Kohn-Sham dépend exclusivement de la qualité de la fonctionnelle d'échange-corrélation approchée E_{xc} utilisée dans le calcul.

I.2.3.4. Le cycle auto-cohérent.

Afin de définir le plus précisément possible l'énergie d'échange corrélation E_{xc} , un calcul de type itératif, appelé cycle autocohérent (de l'anglais Self-Consistent Field, SCF) est utilisé. Il permet de résoudre les équations mono-électroniques du modèle de Kohn-Sham. Ce cycle se présente comme suit :

Tout d'abord, une densité électronique initiale, celle de la structure dont l'énergie totale est à déterminer, est considérée. L'énergie potentielle correspondante est générée. Cette énergie potentielle est sommée avec le terme d'échange - corrélation pour donner un potentiel effectif. Ce potentiel et la densité électronique sont alors utilisés pour la résolution des équations de Kohn - Sham permettant d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde du système considéré. Une nouvelle densité électronique est générée via cette nouvelle fonction d'onde puis remplace la densité électronique initiale jusqu'à l'obtention d'une densité autocohérente et ainsi de suite. Plus on s'approche de la solution, plus l'énergie diminue, l'énergie « exacte » du système étant par définition la plus basse. La différence d'énergie entre deux cycles itératifs $i+1$ et i constitue le critère de convergence ΔE^6 , c'est-à-dire l'écart énergétique maximal autorisé entre deux itérations. Une fois celui-ci atteint, l'énergie obtenue est considérée comme étant l'énergie de Kohn - Sham utilisée par la suite pour calculer l'énergie totale du système à l'état fondamental.

⁶ $\Delta E = E_{i+1} - E_i$

I.2.3.5. Les fonctionnelles d'échange-corrélation.

- *Les fonctionnelles LDA.*

Pour déterminer le plus précisément possible E_{xc} , il est nécessaire d'utiliser des fonctionnelles dites d'échange et de corrélation les plus efficaces possibles. La première approximation de $E_{xc}[\rho(r)]$ proposée par Kohn et Sham dans le cadre de leur méthode est appelée « approximation de la densité locale » (LDA pour Local Density Approximation) dans laquelle la densité électronique en un point donnée est considérée indépendante des variations de densité au voisinage de celui-ci ($\rho(r)$ est supposée localement uniforme). Ainsi,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r} \quad (I.18)$$

Cette énergie peut être séparée en deux contributions,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = E_x^{LDA}[\rho] + E_c^{LDA}[\rho] \quad (I.19)$$

Où E_x et E_c désignent respectivement les fonctionnelle d'échange et de corrélation. Ces deux fonctionnelles sont locales. Leur forme analytique est obtenue par extrapolation des formules valables pour un gaz homogène d'électrons.

L'approximation de la densité locale de spin (LDSA pour Local Spin-Density Approximation) peut intervenir dans le cas où il est nécessaire d'inclure une dépendance du spin. Dans ce cas,

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d\vec{r} \quad (I.20)$$

α et β symbolisent les spins des électrons.

La plus grande source d'erreur dans ce type de fonctionnelle provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est quant à elle surestimée, mais dès lors qu'elle ne contribue que faiblement à l'énergie totale, l'erreur est petite.

L'approximation LDA est relativement adaptée à l'étude des métaux (système homogène où la densité électronique peut être considérée comme localement uniforme) mais est insuffisante pour les systèmes présentant des variations importantes de la densité électronique sur de courtes distances (c'est-à-dire dans des systèmes inhomogènes), ce qui est fréquemment le cas dans les liaisons chimiques. Cependant, les géométries d'équilibre sont généralement définies avec une bonne précision.

- *Les fonctionnelles GGA.*

Plus tard, des améliorations ont été apportées à l'approximation LDA, qui vient de l'approximation « gaz homogène d'électrons » en incluant des corrections en terme de gradient local de la densité $\nabla[\rho(r)]$. En d'autres termes, il s'agit de considérer les variations locales de la densité électronique, c'est-à-dire l'inhomogénéité d'un système donné. On parle de l'approximation du gradient généralisée (GGA pour Generalized Gradient Approximation). Dans ce cas,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int f(\rho_\alpha, \rho_\beta, \nabla\rho_\alpha, \nabla\rho_\beta) d\vec{r} \quad (I.21)$$

Comme précédemment, cette énergie peut être séparée en deux contributions,

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla\rho] = E_x^{GGA}[\rho, \nabla\rho] + E_c^{GGA}[\rho, \nabla\rho] \quad (I.22)$$

Plusieurs expressions des énergies d'échange et de corrélation ont ainsi été proposées. Par exemple, la fonctionnelle de corrélation de Lee, Yang et Par (LYP) [12] et la fonctionnelle d'échange de Becke (B88) [13] ainsi que la fonctionnelle d'échange-corrélation proposée par Perdew et Wang (PW91) [14-15], et Perdew, Burkhe et Ernzerhof (PBE) [16]. Il est à noter que cette dernière fonctionnelle est particulièrement adaptée aux systèmes périodiques.

- *Les fonctionnelles hybrides.*

Finalement, il s'est avéré qu'il y avait « du bon » à prendre dans la plupart des méthodes cherchant à décrire l'énergie d'échange et de corrélation (Hartree-Fock et post Hartree-Fock notamment), certaines décrivant correctement la fonctionnelle d'échange, d'autres la fonctionnelle de corrélation. C'est ainsi que sont nées des méthodes hybrides basées sur des combinaisons linéaires de ces fonctionnelles, chacune d'elles ayant une contribution bien définie.

Par exemple, la description de la partie d'échange peut être basée sur la méthode de Hartree-Fock, tandis que la partie corrélation peut être décrite à partir des fonctionnelles LDA et GGA. Les taux des différentes contributions étant optimisés de sorte à reproduire les énergies totales d'une cinquantaine de molécules. La méthode la plus efficace et la plus répandue, notamment à l'échelle moléculaire pour décrire correctement l'énergie d'échange et de corrélation est la méthode « Beck's three parameters » [17], proposée par Axel Becke, qui utilise la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr [18] (B3LYP)⁷ décrite comme suit,

$$E_{xc}^{B3LYP} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (I.23)$$

Avec E_c^{LYP} la fonctionnelle de corrélation GGA proposée par Lee-Yang-Parr, a, b, c , les trois paramètres proposés par Becke.

II. Rappel sur l'optique non-linéaire.

II.1. Définition et généralités.

L'optique linéaire et non linéaire (ONL) regroupe l'ensemble des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau diélectrique sous l'effet d'un rayonnement intense. Un matériau soumis à l'action d'une onde électromagnétique est le siège d'une polarisation induite qui détermine la réponse du milieu à l'excitation du rayonnement. Tant que l'amplitude de l'onde est peu intense, la polarisation macroscopique induite P reste directement proportionnelle au champ excitateur E (champ macroscopique) et l'onde réémise est alors de même fréquence que l'onde lumineuse incidente. La densité de polarisation s'exprime linéairement en fonction du champ électrique E .

Si l'amplitude de l'onde lumineuse, est suffisamment intense (telle que celle émise par un Laser) pour produire un champ électrique dont l'ordre de grandeur est proche de celui du champ électrique assurant la cohésion des électrons aux noyaux des atomes ou molécules, des effets optiques non linéaires dans les milieux diélectriques apparaissent alors. La polarisation P aura une contribution non-linéaire et peut être exprimée par un développement de Taylor avec un ordre croissant du champ électrique (macroscopique) E .

⁷ C'est donc la méthode qui sera utilisée pour l'approche « moléculaire ».

$$\vec{P} = \vec{P}^0 + \vec{P}^l + \vec{P}^{nl} \quad (\text{I.24})$$

\vec{P}^0 , correspond à la polarisation permanente, également appelée polarisation statique.

\vec{P}^l , est la polarisation linéaire.

\vec{P}^{nl} , est la polarisation non linéaire.

Un développement plus détaillé (développement de Taylor) de l'équation I.24 permet d'écrire l'expression suivante,

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial E_j} E_j + \varepsilon_0 \sum_{j,k} \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{I.25})$$

L'indice i représente la direction dans laquelle la polarisation est calculée, les indices j,k,l représentent les directions x,y et z . Les susceptibilités macroscopiques sont les dérivées partielles de la polarisation par rapport aux différentes composantes du champ électrique [19], de telles sorte que,

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\partial P_i}{\partial E_j} \quad (\text{I.26})$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k} \quad (\text{I.27})$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} \quad (\text{I.28})$$

D'un point de vue mathématique, $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$ correspondent respectivement à des tenseurs d'ordre 2, 3 et 4, au sein desquels 9, 27 et 81 éléments sont théoriquement à considérer. D'un point de vue physique, ces 3 tenseurs représentent des propriétés macroscopiques permettant, dans le cas d'un matériau anisotrope (cas général), de relier le champ électrique appliqué dans une ou plusieurs directions (typiquement x , y ou z), à la polarisation générée le long d'une direction donnée (typiquement x , y ou z). Par exemple, le tenseur $\chi_{ij}^{(1)}$ relie le champ électrique appliqué dans la direction j , à la polarisation générée dans la direction i , alors que le tenseur $\chi_{ijk}^{(2)}$ relie le champ électrique appliqué dans les directions j et k à la polarisation générée dans la direction i .

Finalement, en tenant compte des équations I.26, I.27 et I.28 la polarisation décrite dans l'équation I.25 devient (dans le système international),

$$P_i = \underbrace{\frac{P_{i0}}{P^0}}_{\vec{P}^l} + \varepsilon_0 \underbrace{\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j}_{\vec{P}^l} + \varepsilon_0 \underbrace{\sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k}_{\vec{P}^{nl}} + \varepsilon_0 \underbrace{\sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l}_{\vec{P}^{nl}} + \dots$$

(I.29)

Avec, P_{i0} , la polarisation permanente

ε_0 , la permittivité du vide

E , le champ électrique dans les directions j, k, l

$\chi^{(n)}$, les susceptibilités optiques d'ordre n

Dans le cadre de ce travail, des calculs de propriétés optiques découlant des notions de polarisation linéaire et non-linéaire ($\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$ respectivement) seront effectués. Par conséquent, il convient, de définir précisément la signification physique de chacun de ces deux termes.

II.2. Origine microscopique de l'optique non-linéaire.

Lorsque le champ électrique associé à une onde incidente se propage à travers un milieu matériel, il en résulte une interaction avec les atomes de ce milieu. En considérant un modèle simple, chaque atome du milieu matériel peut être assimilé à un ensemble de charges négatives (les électrons) et de charges positives (le noyau). A champ électrique nul, le barycentre des charges négatives et positives coïncident. Lors de l'application d'un champ électrique non nul, celui-ci engendre une déformation du nuage électronique. En conséquence, les barycentres se séparent l'un de l'autre. Il apparaît alors un dipôle électrique qui vibre sous l'action du champ.

Ce phénomène peut être schématisé par l'image d'un ressort subissant, sous l'action d'une charge mécanique, une déformation élastique (domaine linéaire) ou inélastique (domaine non-linéaire). En régime «linéaire» le déplacement des charges négatives est élastique ce qui définit la polarisabilité α du système. Ce régime apparaît pour des champs électriques de faibles intensités. En régime «non linéaire» le mouvement devient inélastique, ce qui conduit à l'hyperpolarisabilité γ . Ce régime apparaît pour des champs électriques de fortes intensités tels que ceux rencontrés dans les Laser impulsionnels.

II.3. Exemples de phénomènes linéaires et non-linéaires.

Les principaux phénomènes linéaires et non linéaires ainsi que les applications associées sont présentés dans le tableau I.1. Ce travail n'ayant pas pour but d'étudier les effets physiques et les applications indiqués dans le tableau I.1, ceux-ci ne seront pas détaillés davantage.

<u>Tenseur</u>	<u>Ordre</u>	<u>Effet Physique</u>	<u>Application</u>
$\chi^{(1)}$	2	Absorption et émission linéaires	Prisme
		Réfraction	Fibre optique
$\chi^{(2)}$	3	Génération de second harmonique	Doubleur de fréquence
		Mélange de fréquence	Amplification et oscillateur paramétrique optique
		Effet Pockels	Modulateur et commutateur électro-optique
$\chi^{(3)}$	4	Génération de troisième harmonique	Triplage de fréquence
		Mélange à 4 ondes	Effet Raman stimulé
		Effet Kerr	« Switch » optique ultra rapide

Tableau I.1 : Principaux phénomènes linéaires et non linéaires et quelques applications associées.

III. Principe de fonctionnement des logiciels utilisés.

III.1. Siesta 2.0.

Le code SIESTA (pour l'anglais **S**panish **I**nitiative for **E**lectronic **S**imulations with **T**housand of **A**toms) [20] désigne à la fois une méthode et son implémentation numérique pour réaliser des calculs en utilisant une approche périodique. Les calculs présentés dans le cadre de ce travail ont été réalisés sur le ordinateur CALI (CALcul en LIMousin) de l'université de Limoges.

III.1.1. Approximations et principaux paramètres de calculs.

- *L'approximation du pseudo-potentiel.*

A l'instar de la majeure partie des méthodes de simulations basées sur la DFT, SIESTA utilise deux approximations. La première est le traitement des effets d'échange et de corrélation électroniques décrit précédemment (voir modèle de Khom-Sham), la deuxième est l'approximation du pseudo potentiel.

L'utilisation d'un pseudo-potentiel correspond à une volonté de simplifier et d'accélérer les calculs basés sur la DFT. En effet, dans un atome polyélectronique, les électrons de cœur sont fortement liés au noyau et sont très localisés. De ce fait, ils restent insensibles aux perturbations engendrés par l'environnement cristallin. Il est donc opportun de remplacer le potentiel (réel) ionique fort, dû aux électrons de cœur, par un potentiel effectif appelé « pseudo-potentiel ». Ce dernier permet d'obtenir des pseudo-fonctions pour les électrons de valence identiques aux fonctions d'ondes réelles au-delà d'un rayon de coupure r_c définissant la région de cœur ($r > r_c$) (figure I.2).

Contrairement aux fonctions d'onde réelles (relatives aux électrons de valence), les pseudo-fonctions d'onde $|\psi_i\rangle$ ne présentent pas de nœud dans la région de cœur ($r < r_c$) (figure I.2). Cette particularité permet de les représenter numériquement, moyennant une base de fonctions $|\alpha_i\rangle$ moins étendue appelée base atomique $|\psi_i\rangle = \sum_{p=1}^n c_{i,p} |\alpha_i\rangle$ (où les $c_{i,p}$ sont des coefficients de développement). L'introduction de cette approximation réduit considérablement la taille des matrices à traiter et par conséquent permet un gain considérable en termes de temps de calcul.

Remarque : Ces pseudopotentiels sont à norme conservée [21] et sont traités dans leur forme non-locale proposée par Kleinman et Bylander [22]. De plus, dans le cadre de ce travail, les pseudo-potentiels utilisés ont été déterminés par la méthode de Troullier – Martins [23].

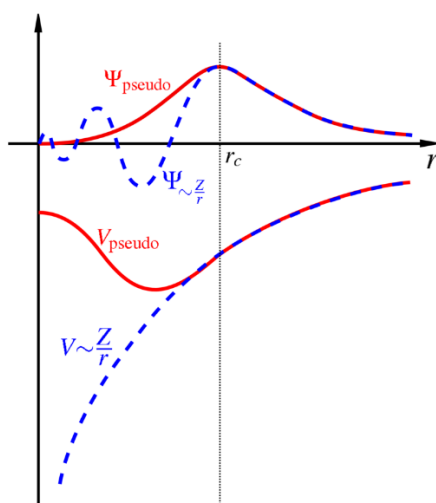


Figure I.2 : représentation schématique du pseudo-potentiel.

- ***Base atomique.***

L'utilisation de pseudopotentiels impose le choix d'une base afin de développer des orbitales pseudo-atomiques⁸ associées aux électrons de Valence. Dans le formalisme de SIESTA, et contrairement à de nombreux codes ab initio développés sur une base d'ondes planes ou de fonctions gaussiennes, les fonctions d'ondes sont développées sur une base localisée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques numériques [24]. Il s'agit en réalité de fonctions définies sur une grille numérique. Cette base est construite en utilisant les solutions des équations de la DFT associées à l'atome isolé. Ce type de base permet des calculs plus efficaces, car un petit nombre d'orbitales suffit à décrire chaque atome.

Les orbitales pseudo-atomiques sont strictement confinées et tendent vers zéro au-delà d'un certain rayon, appelé rayon de coupure, dont la valeur diffère selon l'orbitale atomique considérée. La force de cette méthode réside dans le choix d'orbitales atomiques localisées, ceci la rendant adaptée à la description de systèmes de dimensions variables tels que des clusters ou, comme dans le cas de ce travail, de systèmes périodiques.

- ***La zone de Brillouin.***

Dans le formalisme de SIESTA, et à l'instar de beaucoup d'autres logiciels de calculs, la détermination de l'état fondamental d'un système physique donné (typiquement une structure cristalline) s'obtient par l'intermédiaire d'intégrales dans la première zone de Brillouin. En pratique, l'énergie ne peut être évaluée numériquement que pour un nombre fini de valeur de points k appartenant à la première zone de Brillouin. Pour y parvenir, Monkhorst et Pack [26], propose d'approcher l'intégrale par une somme de termes calculés sur une grille tridimensionnelle finie de points k . Il s'agit, en d'autres termes, d'obtenir un échantillonnage de la première zone de Brillouin dans les trois directions de l'espace par les points k . Ces points k appartiennent à la première zone de Brillouin qui est, pour le réseau réciproque, l'équivalent de la cellule primitive de Wigner-Seitz. Leurs volumes respectifs sont inversement proportionnels. Ainsi, plus le volume de la première zone de Brillouin est petit, plus le nombre de points k nécessaire à l'échantillonnage le sera, et inversement.

⁸Les orbitales pseudo-atomiques sont les orbitales électroniques de valence de l'atome dans son état fondamental auxquelles on applique une légère excitation.

Il est donc indispensable de trouver un compromis entre précision des résultats et temps de calcul. L'idée de base de la méthode avancée par Monkhorst et Pack est que les fonctions d'onde varient lentement au voisinage d'un point k , de sorte qu'il est possible de condenser l'information de toute une région de la zone de Brillouin en un point unique. Ainsi, il sera possible de ramener les intégrales à des sommes discrètes, de sorte que la détermination de l'énergie totale du système considéré puisse être effectuée en un nombre de points k limité.

- ***Le mesh-cutoff.***

Pour le bon fonctionnement de SIESTA, il est également nécessaire de définir ce que l'on appelle la « grille de coupure » (de l'anglais mesh cutoff). Ce paramètre est indépendant des fonctions de base atomique contrairement au mesh cutoff employé dans les méthodes utilisant des ondes planes. Il s'agit d'une astuce mathématique permettant de minimiser certaines fluctuations numériques issues de la transformée de Fourier de la densité électronique. Elle permet d'améliorer directement la qualité de la description de cette dernière et par conséquent celle de l'énergie totale associée. Choisir une valeur de mesh cutoff adéquate consiste à faire un compromis entre les valeurs d'énergie minimale qui lui sont associées, et le temps de calcul qui s'allonge lorsque le mesh cutoff augmente.

- ***Le champ électrique.***

D'une manière générale, pour un système fini de volume V à N noyaux et n électrons, la polarisation s'écrit de la façon suivante :

$$P = \frac{1}{V} \left[\left(\sum_i^N e \cdot Z_i \cdot R_i \right) - \left(e \cdot \int r \rho(r) dr \right) \right] \quad (\text{I.30})$$

$$P_{ions} = \sum_i^N e \cdot Z_i \cdot R_i \quad (\text{I.31}) \quad \text{et} \quad P_{électrons} = e \cdot \int r \rho(r) dr \quad (\text{I.32})$$

$\rho(r)$ est la densité électronique, e la charge élémentaire et Z le numéro atomique.

Pour un système périodique, c'est-à-dire un système au sein duquel un motif se répète à l'infini, l'équation I.30 ci-dessus n'est plus applicable. Cela est lié à l'incompatibilité de la composante électronique de la polarisation et plus particulièrement de l'opérateur position r avec la notion de périodicité⁹. Ce problème intervient également au niveau de l'introduction du champ électrique. Ce dernier est en effet facilement introduit dans le cas de systèmes finis, tels que des molécules ou des clusters, sous la forme d'un potentiel scalaire macroscopique V_ξ défini comme suit,

$$V_\xi = e \cdot \xi \cdot r \quad (\text{I.33})$$

Toutefois, la nature scalaire de ce potentiel (I.33) rend celui-ci inadapté au système périodique, de sorte que le théorème de Bloch¹⁰ [26] ne s'applique pas. D'autre part, la nature scalaire du potentiel rend impossible la minimisation de l'énergie totale par la théorie variationnelle.

$$E_{Totale} = E_{\text{à champ } 0} - e \cdot \xi \cdot r \quad (\text{I.34})$$

Dans l'équation I.31 ci-dessus, r correspond à une position dans le cristal. Dans la mesure où un cristal peut être considéré comme un système périodique infini, r pourra alors donner lieu à une position infinie. Dans ce cas, l'énergie totale du système ne possède plus de limite inférieure, c'est à dire qu'elle n'a plus de valeur minimale. Cela suppose donc que l'énergie pourrait s'abaisser indéfiniment de sorte que le système n'aurait plus d'état fondamental, ce qui n'a strictement aucun sens.

Plusieurs méthodes ont ainsi été imaginées afin de contourner ce problème. La première d'entre elles, développée par Kunc et Resta [27], a pour but de considérer un potentiel en « dents de scie », défini au sein d'une super maille¹¹ se répétant périodiquement le long des directions où le champ électrique est appliqué. Cette description permet, par rapport aux problèmes évoqués ci-dessus, de respecter le théorème de Bloch, et de minimiser l'énergie du système.

⁹ Cet opérateur n'obéit à aucune condition aux limites.

¹⁰ Le théorème de Bloch stipule que si un potentiel $V(r)$ est périodique avec la même périodicité p de la maille de l'espace réel alors $V(r + p) = V(r)$.

¹¹ C'est-à-dire plusieurs mailles élémentaires.

Bien qu'efficace, puisqu'elle a été expérimentée avec succès par Ben Yahia et al. [28] afin de déterminer la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 de TeO_2 - α avec le logiciel CRYSTAL06, cette méthode présente un inconvénient. En effet, d'importantes ressources informatiques et temporelles sont nécessaires, conséquence de la taille importante de la super maille. Une alternative plus moderne, proposée par Souza et al. [29], et utilisée dans le cadre de ce travail, est basée sur la minimisation de la fonctionnelle d'enthalpie électrique par rapport à un ensemble de fonctions de Bloch¹² polarisées, incluant l'effet du champ électrique directement au sein de la maille élémentaire.

- ***La polarisation électronique.***

En règle générale, la polarisation totale d'un matériau dépend des contributions des électrons de valence et des ions qui le constituent, l'apparition de chacune d'elles étant intimement liée à la fréquence du champ électrique appliqué. Pour les calculs, les ions sont considérés comme fixes et ne peuvent donc pas participer à la polarisation totale. En conséquence, seule la contribution électronique de la polarisation est prise en compte. La principale raison de cette approximation s'explique d'un point de vue expérimental par le fait que la génération de seconde et troisième harmoniques menant à la détermination des susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 2 et 3 respectivement est généralement réalisée à des fréquences (celles des Laser) suffisamment grandes pour supprimer la contribution des ions, mais pas assez grandes pour supprimer celle des électrons.

- ***Résumé des principaux paramètres utilisés pour les calculs.***

Dans ce type de simulation, la précision et la cohérence des résultats est directement fonction des paramètres sélectionnés par l'utilisateur. Leur choix est donc très important. Les calculs ont été réalisés à partir des bases et pseudopotentiels (dont les définitions sont données ci-dessus) fournis par le programme SIESTA. En ce qui concerne la fonctionnelle d'échange et de corrélation utilisée, elle entre dans le cadre de l'approximation GGA et correspond à la fonctionnelle proposée par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) [16], particulièrement adaptée aux systèmes périodiques. Le tableau I.2 présente les principaux paramètres utilisés.

¹² Les fonctions de Bloch sont les fonctions d'ondes décrivant les états quantiques des électrons soumis à un potentiel périodique dans un cristal.

Chapitre I : Cadre théorique

		Paramètres utilisés pour les calculs	
		Te	O
Configuration atomique de référence		5s ²	2s ²
		5p ⁴	2p ⁴
		5d ⁰	3d ⁰
		4f ⁰	4f ⁰
Rayon de coupure (u.a)	s	1,99	1,14
	p	1,99	1,14
	d	2,96	1,14
	f	2,96	1,14
Fonctionnelle d'échange-corrélation		GGA - PBE	
Nombre de k points dans la zone de Brillouin		(6x6x6) dans l'étape 1 (14x14x14) dans l'étape 2 et 3	
Mesh cutoff (Ry)		400	
Critère de convergence pour les forces atomiques (eV/Ang)		0,0015	
Déplacement atomique maximal (bohr)		0,1	
Critère de convergence pour l'énergie (en eV)		0,0001	

Tableau I.2 : paramètres utilisés lors des calculs avec le logiciel SIESTA 2.0

Remarque : certains paramètres tels que le critère de convergence des forces atomiques ou bien le déplacement atomique maximal seront explicités ultérieurement.

III.1.2. Principe de la méthode de calcul.

III.1.2.1. Généralités.

L'estimation des propriétés optique linéaire et non-linéaire via le programme SIESTA s'opère en trois étapes. La première étape consiste en une optimisation géométrique de la structure considérée, afin de déterminer le minimum énergétique et la densité électronique qui lui est associé. Pour ce faire, le logiciel utilise le processus itératif décrit précédemment (cycle auto-cohérent). La zone de Brillouin utilisée ici est échantillonnée par une grille 6x6x6.

D'un point de vue cristallographique, cette optimisation se traduit par une relaxation des positions atomiques et des paramètres de maille de la structure étudiée. Bien sûr, ces relaxations sont «contrôlées» puisque les atomes ne sont autorisés à bouger autour de leur position initiale que dans une certaine mesure et jusqu'à ce que les forces atomiques appliquées aux atomes soient suffisamment faibles.

Le calcul de la polarisation macroscopique nécessaire à la détermination des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires, constitue l'étape 3 du processus de calcul et sera explicité précisément dans la section suivante. Comme évoqué précédemment, l'échantillonnage de la première zone de Brillouin permet de remplacer l'intégration sur la totalité de son volume par une somme sur un ensemble de points k ayant chacun son propre poids statistique. De ce fait, le choix de la grille relative à l'échantillonnage de la zone de Brillouin s'avère d'une importance cruciale et aura une influence importante sur la valeur de la polarisation et par conséquent sur celles des susceptibilités optiques. En effet, une étude précédente [30] menée sur des oxydes de tellure a montré qu'il était absolument nécessaire que la première zone de Brillouin soit définie avec un jeu de points k élevé. A ce titre, des tests furent menés afin de déterminer un nombre de points k au-delà duquel les valeurs de susceptibilités optiques ne variaient ou du moins de façon limitée. Bien sûr, l'augmentation du nombre de points k accroît de fait le temps de calcul. Cette étude a montré qu'une grille $14 \times 14 \times 14$ constituait un bon compromis entre acceptabilité des valeurs et temps de calcul (de l'ordre de la semaine pour les calculs les plus longs).

Évidemment, le choix de ce paramètre sera relatif au système étudié. Toutefois, échantillonner la première zone de Brillouin par une grille $14 \times 14 \times 14$ (pour le calcul de la polarisation), nécessite que l'énergie et la densité électronique soit obtenues pour la même grille. Ainsi, une étape intermédiaire, l'étape 2, est indispensable. Dans ce cas, il suffit d'effectuer un cycle de calcul simple sans relaxation de structure (calcul de l'énergie totale) en introduisant comme données structurales celles obtenues lors de la première étape (structure optimisée). Lors de ce calcul, le seul changement opéré concerne le paramètre d'échantillonnage de la première zone de Brillouin (grille $14 \times 14 \times 14$). La densité électronique ainsi obtenue, sera utilisée lors de la troisième étape, à savoir le calcul des propriétés visées. L'étape 2 permet donc de donner une certaine cohérence au calcul réalisé.

En résumé (figure I.2),

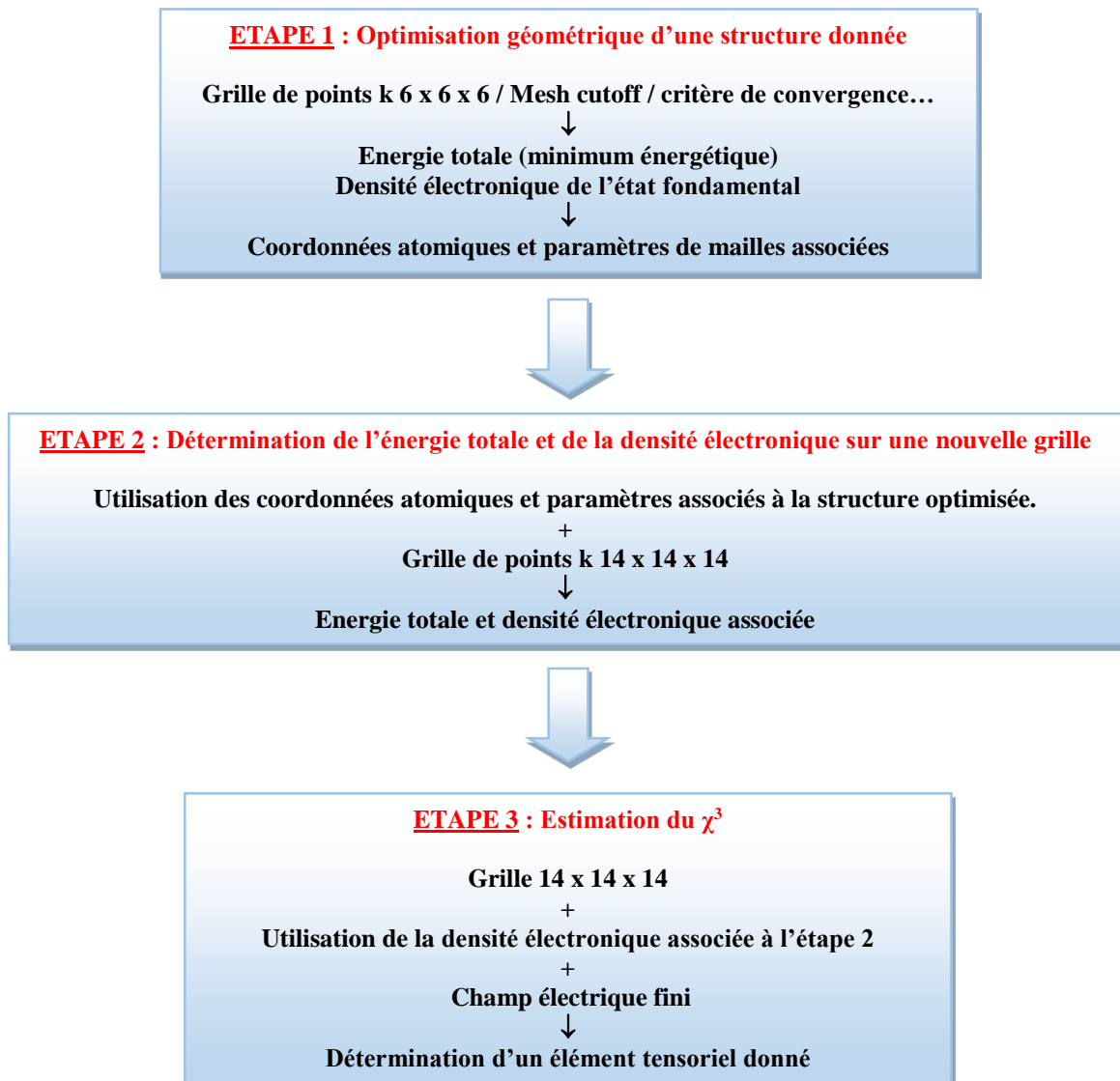


Figure I.2 : schéma explicatif du principe de fonctionnement de SIESTA.

III.1.2.2. Estimation des susceptibilités optiques linéaires ($\chi^{(1)}$) et non-linéaires ($\chi^{(3)}$).

Comme indiqué précédemment, lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau isolant, il s'ensuit une polarisation de la matière liée à la composante électrique du rayonnement électromagnétique. Dans le cas d'un rayonnement suffisamment intense, tel un laser puissant, la polarisation induite P aura une forme non-linéaire pouvant être exprimée comme suit,

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (\text{I.35})$$

Une fois la polarisation obtenue par DFT, les éléments des tenseurs optiques peuvent être déterminés en adoptant la démarche suivante. Pour un cristal complètement anisotrope, la relation (I.35) implique respectivement 9, 27 et 81 éléments pour les tenseurs $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijkl}^{(3)}$. Ces nombres peuvent être réduits de façon significative en considérant la symétrie du cristal [31] (tableau I.3)

	$\chi^{(1)}$	$\chi^{(2)}$	$\chi^{(3)}$
TeO ₂ - α	$xx = yy, zz$	$xyz = -yxz$ $xzy = -yzx$ $zxy = -zyx$	$xxxx = yyyy, zzzz$ $yyzz = xxzz, yzzy = xzzx, xxyy = yyxx$ $yzyz = xzxx, xyxy = yxyx, zzyy = zzxx$ $zyyz = zxxz, zyzy = zxzx, xyyx = yxxy$

Tableau I.3 : Eléments non nuls des tenseurs de susceptibilités optiques dans le cas du composé TeO₂ - α [2].

Toutefois, afin de déterminer un élément tensoriel en particulier, la simplification précédente n'est pas suffisante, l'expression (I.35) étant constituée d'un nombre de termes important. Ainsi, en choisissant judicieusement la direction du champ électrique appliqué, il devient possible de supprimer tous les autres éléments de l'équation (I.35). En suivant cette méthode, presque toutes les susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires peuvent être obtenues par l'ajustement de la courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué. Afin de mieux comprendre, il convient de prendre un exemple. Supposons que l'on veuille déterminer l'élément tensoriel $\chi_{xxx}^{(3)}$ associé au cristal de TeO₂- α (Groupe d'espace n°92 P 4₁2₁2). Dans ce cas, le développement de l'équation (I.35), en tenant compte des éléments non nuls du tenseur de susceptibilité optique pour ce groupe d'espace, est réduit à :

Chapitre I : Cadre théorique

$$\begin{aligned}
 P_x = P_{x0} + \varepsilon_0 (\chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xzy}^{(2)} E_z E_y + \chi_{xyz}^{(2)} E_y E_z + \chi_{xzzx}^{(3)} E_z E_z E_x + \chi_{xyxy}^{(3)} E_y E_x E_y + \\
 \chi_{xxzz}^{(3)} E_x E_z E_z + \chi_{xyyx}^{(3)} E_y E_y E_x + \chi_{xxyy}^{(3)} E_x E_y E_y + \chi_{xxxx}^{(3)} E_x E_x E_x + \chi_{xzzz}^{(3)} E_z E_x E_z)
 \end{aligned}
 \tag{I.36}$$

$$\begin{aligned}
 P_y = P_{y0} + \varepsilon_0 (\chi_{yy}^{(1)} E_y + \chi_{yzx}^{(2)} E_z E_x + \chi_{yxz}^{(2)} E_x E_z + \chi_{yzzz}^{(3)} E_z E_z E_y + \chi_{yzzy}^{(3)} E_z E_y E_z + \\
 \chi_{yyzz}^{(3)} E_y E_z E_z + \chi_{yyyy}^{(3)} E_y E_y E_y + \chi_{yyxx}^{(3)} E_y E_x E_x + \chi_{yxyx}^{(3)} E_x E_y E_x + \chi_{yxyx}^{(3)} E_x E_x E_y)
 \end{aligned}
 \tag{I.37}$$

$$\begin{aligned}
 P_z = P_{z0} + \varepsilon_0 (\chi_{zz}^{(1)} E_z + \chi_{zyx}^{(2)} E_y E_x + \chi_{zxy}^{(2)} E_x E_y + \chi_{zzzz}^{(3)} E_z E_z E_z + \chi_{zzzy}^{(3)} E_z E_z E_y + \\
 \chi_{zzzx}^{(3)} E_z E_x E_x + \chi_{zyzy}^{(3)} E_y E_z E_y + \chi_{zyyz}^{(3)} E_y E_y E_z + \chi_{zxxz}^{(3)} E_x E_z E_x + \chi_{zxxz}^{(3)} E_x E_x E_z)
 \end{aligned}
 \tag{I.38}$$

L'élément tensoriel à déterminer ($\chi_{xxxx}^{(3)}$ dans cet exemple) apparaît dans la composante P_x du vecteur de polarisation (en rouge dans l'équation I.36). Pour faire disparaître toutes les autres, en l'occurrence les composantes P_y et P_z , il est nécessaire d'appliquer un champ électrique de composante non nulle dans la direction x et de composante nulle dans les directions y et z tel que $E = (E_x, 0, 0)$. L'expression P_x devient alors,

$$P_x = P_{x0} + \varepsilon_0 (\chi_{xx}^{(1)} E_x + \chi_{xxxx}^{(3)} E_x E_x E_x) = P_{x0} + \varepsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} E_x + \varepsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} E_x^3 \tag{I.39}$$

L'ajustement de la courbe $P_x = f(E_x)$ (I.39) par une fonction polynômiale du troisième ordre de la forme $P_x = a + bE_x + cE_x^2 + dE_x^3$ permet alors d'extraire aisément $\chi_{xxxx}^{(3)}$ ainsi que $\chi_{xx}^{(1)}$.

En effet, $a = P_{x0}$

$$b = \varepsilon_0 \chi_{xx}^{(1)} \leftrightarrow \chi_{xx}^{(1)} = b/\varepsilon_0$$

$$c = 0$$

$$d = \varepsilon_0 \chi_{xxxx}^{(3)} \leftrightarrow \chi_{xxxx}^{(3)} = d/\varepsilon_0$$

De la même façon, afin de déterminer $\chi_{yyyy}^{(3)}$ et $\chi_{zzzz}^{(3)}$, il sera nécessaire d'appliquer un champ électrique tel que $E = (0, E_y, 0)$ dans le premier cas, et $E = (0, 0, E_z)$ dans le second cas. La détermination de tout autre élément tensoriel s'opérera selon le même raisonnement.

La fiabilité de cette méthode de calcul a, par le passé, été vérifiée. En effet, celle-ci a permis de reproduire de manière satisfaisante les susceptibilités optiques non-linéaires expérimentales de phases cristallines telles que LiNbO_3 , KH_2PO_4 . Bien sûr, il ne faut pas oublier que les mesures expérimentales de susceptibilités optiques, non-linéaires notamment, sont imprécises (de l'ordre de 10-20% d'erreur). Par conséquent, il faut espérer que l'erreur induite par les calculs, en utilisant une grille de points k $14 \times 14 \times 14$ soit du même ordre de grandeur. Par ailleurs, il ne s'agit pas de rechercher l'extrême précision, mais de reproduire des ordres de grandeurs et de s'approcher des valeurs expérimentales.

Remarque 1 : Le nombre de points nécessaire pour obtenir un fit de qualité est de l'ordre d'une vingtaine.

Remarque 2 : Dans la suite de ce manuscrit, seuls les éléments tensoriels d'ordre 3 $\chi^{(3)}_{xxxx}$, $\chi^{(3)}_{yyyy}$, $\chi^{(3)}_{zzzz}$ et d'ordre 1 $\chi^{(1)}_{xx}$, $\chi^{(1)}_{yy}$, $\chi^{(1)}_{zz}$ seront considérés car ils sont amplement suffisants pour établir des relations de structure-propriété à l'échelle d'une phase cristallisée. De plus, ils seront utilisés pour le calcul des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes.

III.1.2.3. Systèmes d'unités.

Dans le système international (SI), la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 s'exprime en $\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-2}$. La polarisation P et le champ électrique E doivent être, par conséquent, respectivement exprimées en $\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$ et $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$. Cependant, lors du processus de calcul, ces unités ne sont pas celles utilisées par SIESTA. En effet, la polarisation est exprimée en e.bohr tandis que le champ électrique en $\text{V} \cdot \text{\AA}^{-1}$. Afin de convertir ces deux grandeurs dans les unités du système international, il convient d'utiliser les relations suivantes,

$$P (\text{C} \cdot \text{m}^{-2}) = \frac{P (\text{e.bohr}) * 8,47835 \cdot 10^{-30}}{V (\text{m}^3)} \quad (\text{I. 40})$$

$$E (\text{V} \cdot \text{m}^{-1}) = E (\text{V} \cdot \text{\AA}^{-1}) * 10^{10} \quad (\text{I. 41})$$

Avec $1 \text{ e.bohr} = 8,47835 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, et V , le volume de la maille élémentaire associée à la structure étudiée.

Par ailleurs, il est important de noter que la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 peut être exprimée en esu ($\text{cm}^2 \cdot \text{statvolt}^{-2}$) dans les unités du système CGS. Il s'agit d'une unité communément utilisée pour décrire les valeurs de $\chi^{(3)}$ ¹³ et qui sera utilisée dans le cadre de ce travail. Dans ce cas, le passage du système CGS au système international (SI) s'opère de la façon suivante,

$$\underbrace{\chi^{(3)}}_{SI \left(\frac{m^2}{V^2} \right)} \xrightarrow{\left[* \left(\frac{10^{-4} * c}{4\pi} \right)^2 \right]} \underbrace{\chi^{(3)}}_{CGS (esu)} \quad (I.42)$$

Avec c , la célérité de la lumière dans le vide, exprimée en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Enfin, concernant le $\chi^{(1)}$ (qui est calculé selon la même procédure que le $\chi^{(3)}$), aucun changement d'unité n'est à réaliser du fait qu'il s'agit d'une grandeur sans unité.

III.2. Gaussian 03.

Le logiciel Gaussian 03 [32] (basé sur la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité), permet de déterminer les énergies, structures, fréquences de vibration, propriétés électroniques, propriétés optiques etc. de molécules ou de clusters. Outre la différence qui existe entre la nature des édifices atomiques considérés dans chacun de ces deux logiciels (SIESTA : phases cristallisées, Gaussian : molécules ou clusters), ceux-ci diffèrent également par la nature des approximations sur lesquelles ils reposent. Par exemple, le logiciel SIESTA utilise l'approximation du pseudo-potentiel, ce qui n'est le cas du logiciel Gaussian qui utilise plutôt des fonctions gaussiennes pour décrire tous les électrons du système. Dans ce qui suit, les principales caractéristiques de ce logiciel (base, fonctionnelle) seront présentées.

¹³ C'est d'ailleurs cette unité qui sera utilisée pour la suite de ce manuscrit.

III.2.1. Base et fonctionnelle utilisées.

La base utilisée pour décrire les électrons, est la base **3-21g****. La notation « **3** », relative aux orbitales de cœur, indique que chacune d'elles est décrite par une seule fonction mathématique résultant, dans ce cas précis, de la combinaison linéaire (ou contraction) de **3** fonctions gaussiennes^{14,15}. On parle de base minimale. Les orbitales de valence, quant à elles, sont décrites par une base étendue dite « double-zêta » (notation **21**).

Elle est étendue (en opposition à minimale), dans le sens où chaque orbitale de valence est décrite par au moins deux fonctions mathématiques (contrairement aux orbitales de cœur). La notation « double-zêta », signifie que chacune de ces orbitales de valence est décrite par deux fonctions mathématiques, dont l'une est caractérisée par la combinaison linéaire de deux fonctions gaussiennes (notation **2**), alors que l'autre n'est exprimée qu'avec une seule fonction gaussienne (notation **1**).

L'utilisation d'une base étendue « double-zêta » a pour but d'augmenter la qualité de la description des orbitales de valence puisque seules ces orbitales interviennent dans la formation des liaisons chimiques et conditionnent les propriétés des matériaux. Il y a donc intérêt à ce qu'elles soient décrites avec une bonne précision, contrairement aux orbitales de cœur. La base 3-21g est communément appelée base à valence découplée (pour l'anglais split-valence basis), car caractérisée par l'utilisation d'une base étendue (2 fonctions) pour décrire les orbitales de valence. Une telle description a pour avantage d'alléger la quantité d'informations à traiter, notamment celle émanant des orbitales de cœur.

Le double astérisque ** indique qu'un autre type de fonction mathématique est ajouté à la base 3-21g. Il s'agit des fonctions de polarisation. Elles sont ajoutées à tous les atomes. Inclure ces fonctions permet de décrire une éventuelle modification de la forme de la densité électronique autour du noyau. En d'autres termes, elles donnent plus de flexibilité pour modifier la forme des orbitales et, de ce fait, permettent de mieux décrire certaines situations chimiques (comme la formation d'une liaison chimique par exemple).

¹⁴ Contrairement à d'autres bases au sein desquelles les orbitales de cœur sont décrites avec un pseudopotentiel, comme c'est le cas dans SIESTA.

¹⁵ Une fonction gaussienne est une fonction mathématique de la forme $n \cdot e^{-\xi r^2}$.

Ces fonctions de polarisation correspondent le plus souvent à des orbitales vacantes avec un nombre quantique secondaire l supérieur pour permettre de nouvelles symétries. A titre d'exemple, des orbitales atomiques de type p peuvent être ajoutées à un atome d'hydrogène, et des orbitales de types d à un atome d'oxygène.

La fonctionnelle d'échange corrélation utilisée dans le cadre de ce logiciel, est celle proposée par Axel Becke, qui utilise la fonction de corrélation de Lee-Yang-Parr [12] (B3LYP), particulièrement adapté à l'échelle moléculaire (voir explications partie fonctionnelle). Le logiciel, de part la méthode B3LYP et la base 3-21g**, est capable de reproduire de façon satisfaisante les énergies, géométrie et spectres vibrationnels de différents systèmes tels que des molécules ou des clusters contenant plusieurs atomes de tellure [33, 34, 35, 36].

III.2.2. Principe de la méthode de calcul.

III.2.2.1. Optimisation géométrique.

Dans le cadre de ce travail, les propriétés optiques microscopiques (polarisabilité α et hyperpolarisabilité γ) vont également être considérées. Le calcul de celles-ci ne peut être effectué que sur des systèmes stables, c'est-à-dire de moindre énergie. C'est pourquoi il est nécessaire d'effectuer une optimisation structurale des systèmes étudiés. Pour y parvenir, le logiciel utilise un processus itératif pour lequel quatre critères de convergence sont nécessaires :

- La force maximale appliquée pour déplacer chaque atome. Celle-ci doit être inférieure à $0,00045 \text{ Hartree.Å}^{-1}$.
- L'écart type des forces appliquées pour déplacer chaque atome. Elle doit être inférieure à $0,0003 \text{ Hartree.Å}^{-1}$.
- Le déplacement maximal d'un atome entre deux itérations. Celui-ci doit être inférieur à $0,0018 \text{ Å}$.
- L'écart type du déplacement des atomes entre deux itérations. Il doit être inférieur à $0,0012 \text{ Å}$.

Tant que ces conditions ne sont pas remplies, le logiciel relance des itérations jusqu'à ce que le minimum énergétique soit atteint. De fait, l'état de moindre énergie est atteint lorsque la dérivée première de l'énergie par rapport au déplacement atomique est nulle.

Les paramètres structuraux optimisés (positions atomiques, distances, angles) ainsi que l'énergie de la structure considérée sont alors disponibles. Au cours des calculs d'énergies et d'optimisation de la structure, les mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre est négligée. Tous les calculs « moléculaires » décrits par la suite sont réalisés à partir de structures optimisées.

III.2.2.2. Estimation de la polarisabilité α et de l'hyperpolarisabilité γ .

Comme indiqué précédemment, la polarisation macroscopique P générée par l'application d'un champ électrique macroscopique E au sein d'un matériau s'écrit,

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial E_j} E_j + \varepsilon_0 \sum_{j,k} \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial E_j \partial E_k \partial E_l} E_j E_k E_l + \dots \quad (I.43)$$

Puis de la façon suivante après développement,

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (I.44)$$

Avec $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ respectivement la susceptibilité optique d'ordre 1, 2 et 3.

D'un point de vue microscopique, la polarisabilité linéaire α_{ij} et l'hyperpolarisabilité d'ordre 3 γ_{ijkl} microscopique¹⁶ sont définies par les coefficients des termes linéaires et non linéaires de l'expression du dipôle induit par un champ électrique (un potentiel scalaire) appliqué à une molécule de sorte que,

$$\mu_i = \alpha_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \alpha_{ij} E_j + \varepsilon_0 \sum_{jk} \beta_{ijk} E_j E_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (I.45)$$

¹⁶ α_{ij} et γ_{ijkl} sont donc les équivalents microscopiques des grandeurs macroscopiques $\chi_{ij}^{(1)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ respectivement.

La détermination d'un élément tensoriel α_{ij} et/ou γ_{ijkl} est basée selon le même principe que celle de $\chi_{ij}^{(1)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$. En effet, il suffira d'appliquer différentes valeurs de champs électriques (interne) dans une direction donnée (x, y ou z par exemple) et de modéliser le jeu de points obtenu par un polynôme d'ordre 3.

Remarque 1 : α_{ij} et γ_{ijkl} sont exprimés en u.a. Le champ électrique s'exprime en $V.m^{-1}$.

Remarque 2 : Le nombre de points nécessaire pour obtenir un fit de qualité est de l'ordre d'une dizaine.

Remarque 3 : Dans la suite de ce manuscrit, seuls les éléments tensoriels d'ordre 3 γ_{xxxx} , γ_{yyyy} , γ_{zzzz} et d'ordre 1 α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} seront considérés car ils sont amplement suffisants pour établir des relations de structure-propriété à l'échelle de la molécule ou du cluster. De plus, ils seront utilisés pour le calcul de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité moyennes.

III.2.3. Relation $\chi^{(1)}/\alpha$ et $\chi^{(3)}/\gamma$.

Jusqu'à présent les susceptibilités macroscopiques $\chi_{ij}^{(1)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ d'un matériau ont été présentées distinctement des grandeurs microscopiques α_{ij} et γ_{ijkl} des « molécules » le constituant. Cependant, il est important de noter qu'il existe plusieurs relations mathématiques permettant de relier ces grandeurs les unes aux autres. Pour cela il est d'abord nécessaire de considérer que, d'une part, la polarisation macroscopique soit présentée comme la somme des moments dipolaires μ à travers N molécules d'un volume V tel que,

$$P = \frac{\sum \mu}{V} \quad (I.46)$$

D'autre part, il faut prendre en compte le fait que le champ électrique macroscopique de l'équation I.44 est un champ extérieur alors que le champ électrique de l'équation I.45 est un champ interne microscopique. La relation entre ces deux champs est,

$$E_{interne} = E_{externe} \cdot f_L$$

Avec f_L le facteur de Lorentz

Chapitre I : Cadre théorique

Enfin, les relations liants $\chi_{ij}^{(1)}$ et α_{ij} ainsi que $\chi_{ijkl}^{(3)}$ et γ_{ijkl} sont respectivement,

$$\chi^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 V_m} \alpha f_L \quad (\text{I.47})$$

$$\chi^{(3)} = \frac{1}{6\varepsilon_0 V_m} \gamma f_L^3 \quad (\text{I.48})$$

Avec ε_0 la permittivité du vide, et V_m le volume moléculaire.

Conclusion

Ce premier chapitre a permis de formuler de manière succincte l'ensemble des bases théoriques nécessaires à l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des oxydes de tellure. Les méthodes de calculs qui vont être utilisées dans la suite de ce manuscrit ont également été présentées, en particulier une, celle du logiciel SIESTA, qui sera dans ce travail, la plus utilisée. A cet égard, l'ensemble des critères susceptibles d'avoir un impact sur le calcul des propriétés optiques ont été listés (grille d'échantillonnage de la zone de Brillouin etc.).

Bibliographie

- [1] C. Davisson, L. H. Germer, *Phys. Rev.*, 30 (6), pp. 705-740, 1927.
- [2] E. Schrödinger, *Annalen der Physik*, 384, 361-376, 1926
- [3] D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 89; *ibid* 24,111, 1928
- [4] V. Fock, *Z. Physik* 61, 126-148, 1930
- [5] J.-L. Rivail, *Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes*, 2^{ème} éd., CNRS Edition, 1999.
- [6] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys. Rev.*, 46 : 618-622, 1934.
- [7] (a) L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542, 1927 (b) E. Fermi, *Z. Physik* 48, 73-79, 1928
- [8] (a) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London* A117 610-624, 1928 (b) P. A. M. Dirac, *Proc. Roy. Soc. London* A118, 351-361, 1928
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* 136, 864-871, 1964
- [10] M. Born, R. O., *Annalen der Physik*, 84, p. 457-484, 1927.
- [11] W. Kohn, L. J. Sham., *Physical Review*, 140, p. A1133-A1138, 1965
- [12] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* 37, 785-789, 1988
- [13] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* 38, 3098-3100, 1988
- [14] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45, 13244-13249, 1992
- [15] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* 46, 6671-6687, 1992
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865-3868, 1996
- [17] Becke, A., A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98(2): p. 1372-1377, 1993
- [18] Lee, L., W. Yang, and R.G. Parr, *Physical Review*, B 37: p. 785-789, 1988.
- [19] E. Roman, J. R. Yates, M. Veithen, D. Vanderbilt, and I. Souza. *Phys. Rev. B*, 74 :245204-1- 245204-9, 2006.
- [20] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejon, and D. Sanchez-Portal, *J. Phys. Condens.Matter* 14, 2745-2779, 2002.
- [21] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, no. 20, pp. 1494–1497, **1979**.
- [22] L. Kleinman and D. M. Bylander, *Phys. Rev. Lett.* 48, 1425-1428, 1982
- [23] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* 43, 1993-2006, 1991.
- [24] J. Junquera, O. P., D. Sanchez-Portal, E. Artacho, *Phys. Rev. B*, 64, 235111 (p 1-9), 2001.
- [25] H. J. Monkhorst, D. J. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188-5192.
- [26] F. Bloch, *Z. Physik* 52 (1928) 555-600.

Chapitre I : Cadre théorique

- [27] K. Kunc and R. Resta, *Phys. Rev. Lett.* 51, 686-689, 1983.
- [28] M. Ben Yahia, E. O., A. Beltran, O. Masson, T. Merle-Méjean, A. Mirgorodsky, P. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, 112, p. 10777-10781, 2008
- [29] I. Souza, J. I., D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett.*, 69, 085106. 2004
- [30] Berkaine, N., Thèse de l'Université de Limoges, 2009
- [31] R. W. Boyd. *Non Linear Optics*. Academic Press, 2002
- [32] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004
- [33] O. Noguera, M. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *Phys. Rev. B* 68, 094203-1-094203-10, 2003
- [34] O. Noguera, M. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346, 734-737, 2004
- [35] A.P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean., *Phys. Rev. B* 73, p. 134206-1 - 134206-13, 2006
- [36] M. Soulis, T. Merle-Méjean, A. P Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, M. B. Smirnov, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, p. 199-202, 2008

Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure.

L'origine des fortes propriétés optiques non linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure, qu'ils soient cristallisés ou vitreux, constitue un sujet particulièrement complexe. Afin de comprendre l'origine de ces propriétés, de nombreuses études, principalement théoriques, ont par le passé été réalisées à la fois sur des systèmes ordonnés (cristaux) et désordonnés (verres).

Dans la littérature, deux catégories d'études théoriques peuvent être distinguées. D'une part, les approches dites « moléculaires », qui traitent de systèmes hypothétiques tels que des clusters susceptibles d'exister au sein des verres, d'autre part, les approches dites « périodiques », plus récentes, qui considèrent des structures cristallisées réelles. La première approche correspond donc à une approche microscopique (locale), au sein de laquelle il est possible d'estimer et de séparer les différentes contributions structurales de la susceptibilité optique, alors que la deuxième approche correspond davantage à une approche macroscopique (globale), où seules des estimations le long des axes cristallographiques peuvent être effectuées.

Actuellement, l'origine de ces propriétés n'est toujours pas clairement identifiée, puisque de nombreuses questions, qui seront évoquées ultérieurement, demeurent encore sans réponse. Il convient donc dans un premier temps, de dresser un bilan complet des principaux travaux réalisés sur le sujet afin de situer le contexte de cette étude et dégager les axes de recherches vers lesquels il sera nécessaire de se diriger. Afin de ne pas créer de confusion, les principaux résultats bibliographiques de ces deux approches seront présentés séparément. Toutefois, avant de rentrer pleinement dans « le vif du sujet », il semble nécessaire de faire quelques rappels de bases concernant les matériaux qui vont être évoqués ci-après.

I. Rappel sur les oxydes de tellure.

L'atome de tellure, dont la structure électronique s'écrit $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6$ présente, à l'instar du soufre et du sélénium appartenant à la même famille, deux degrés d'oxydation (IV et VI) qui dépendent de la participation ou non des deux électrons de l'orbitale 5s dans la formation de deux liaisons Te-O supplémentaires.

Pour l'ion Te^{4+} , le caractère non liant de la paire libre $5s^2$ impose une distribution asymétrique du nuage électronique, alors que dans le cas de l'ion Te^{6+} celle-ci est symétrique du fait du caractère liant de la paire libre.

Qu'ils soient cristallisés ou vitreux, les matériaux oxydes composés d'ions Te^{4+} sont nommées « tellurites » alors que ceux constitués d'ions Te^{6+} sont appelés « tellurates ». Dans les tellurites, l'ion Te^{4+} est généralement, localisé dans un environnement de type bipyramide à base trigonale au sein duquel le cation se situe au centre de cette base triangulaire, elle-même formée par deux atomes d'oxygène en position équatoriale et la paire libre de l'atome de tellure. Les deux liaisons Te-O associées, assez courtes par ailleurs, portent le nom de liaisons équatoriales. Elles peuvent être, selon les cas, de même longueur ou non. Enfin, chacun des sommets des deux pyramides est formé par un atome d'oxygène. Les deux liaisons Te-O associées, plus longue que les liaisons équatoriales, portent le nom de liaisons axiales et peuvent être comme pour les liaisons équatoriales égales ou non. Le polyèdre de coordination correspond alors à un tétraèdre très déformé appelé plus communément disphénoïde (figure II.1). D'autres configurations plus complexes peuvent également être rencontrées : Il s'agit des entités de type TeO_{3+1} et TeO_3 . Elles sont rencontrées lorsque l'une des liaisons axiales du disphénoïde devient anormalement longue. Dans le premier cas (TeO_{3+1}), cette liaison axiale peut à peine être considérée comme une liaison chimique ($2,2 \text{ \AA} < d_{\text{Te-O}} < 2,3 \text{ \AA}$). C'est pour cela que celle-ci est représentée en pointillés sur la figure II.1. Dans le deuxième cas (TeO_3), cette liaison axiale est trop grande ($d_{\text{Te-O}} > 2,3 \text{ \AA}$) pour être considérée comme une liaison chimique. Il ne reste alors que trois liaisons Te-O.

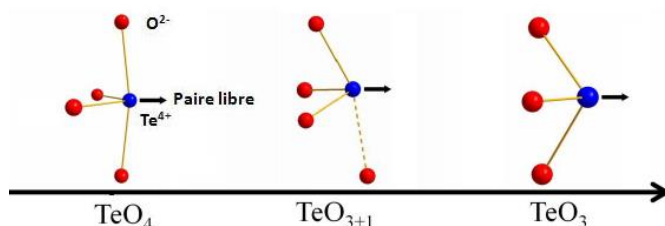


Figure II.1 : Schéma des différents environnements possibles autour de l'atome de tellure.

Dans les tellurates, l'ion Te^{6+} se situe au centre d'un environnement octaédrique composé d'oxygènes (figure II.2). On distinguera deux types d'octaèdres : d'une part les octaèdres réguliers, au sein desquels toutes les liaisons Te-O seront identiques, d'autre part, les octaèdres déformés pour lesquels les liaisons Te-O seront toutes ou en partie inégales. Les matériaux constitués à la fois par les ions Te^{4+} et Te^{6+} portent le nom d'oxydes mixtes. Ils sont donc constitués de disphénoïdes et d'octaèdres.

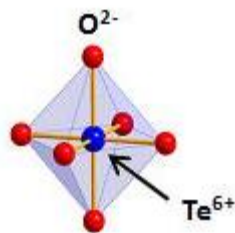


Figure II.2 : Schéma de l'octaèdre TeO_6 .

II. L'approche moléculaire.

La première étude théorique concernant l'origine des propriétés optiques non linéaires des verres de TeO_2 (verre tellurite) fut réalisée par Suehara et al. [1]. Celle-ci, menée sur la base de calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires localisées¹⁷, consiste à déterminer puis comparer l'hyperpolarisabilité des deux unités structurales TeO_4 et TeO_3 , traditionnellement présentes au sein des verres de TeO_2 . Afin d'assurer la cohérence des calculs, ces deux entités sont respectivement assimilées à des molécules de type TeO_4H_4 et TeO_3H_3^+ (figure II.3), les hydrogènes étant introduit pour préserver la neutralité électronique des molécules et « simuler » les liaisons entre chacune de ces deux molécules et le réseau.

Leur hyperpolarisabilité est déterminée en sommant les contributions de chacun des éléments constitutifs des molécules TeO_4H_4 et TeO_3H_3^+ , c'est-à-dire les liaisons Te-O, la paire libre du Te, les paires libres de O et les liaisons O-H. Ainsi, il a été montré que les propriétés optiques non-linéaires de la molécule TeO_4H_4 étaient supérieures à celles de la molécule TeO_3H_3^+ . En particulier, la contribution de la paire libre de l'atome de tellure à l'hyperpolarisabilité totale est beaucoup plus importante dans le cas de la molécule TeO_4H_4 que dans celui de la molécule TeO_3H_3^+ , les autres contributions (liaison Te-O, paires libres des oxygènes ...) étant relativement proches les unes des autres. Les auteurs ont alors conclu que la paire libre du tellure, au sein du polyèdre TeO_4 , jouait un rôle très important sur les propriétés optiques non linéaires des verres de TeO_2 . Ces résultats sont également en accord avec les constatations expérimentales indiquant que les propriétés optiques non linéaires au sein des verres diminuaient avec l'augmentation du nombre de polyèdres TeO_3 , c'est-à-dire avec la diminution de la quantité de polyèdres TeO_4 [2].

¹⁷ Programme GAMESS.

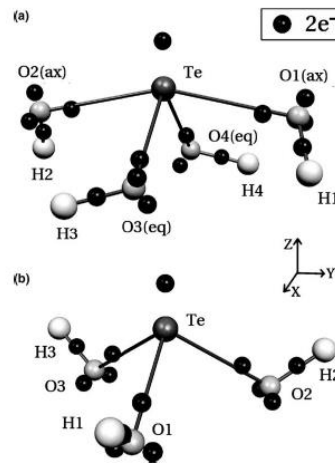


Figure II.3 : (a) molécule H_4TeO_4 , (b) molécule $H_3TeO_3^+$ [1].

Les mêmes auteurs ont ensuite complété l'étude précédemment décrite en s'intéressant à l'influence de la géométrie des molécules TeO_4H_4 et $TeO_3H_3^+$ sur les propriétés d'hyperpolarisabilité [3]. Typiquement, ils font varier les liaisons Te-O (axiales et équatoriales) ainsi que les angles entre celles-ci et estiment, en plus de l'hyperpolarisabilité totale, celles qui y contribuent, c'est-à-dire l'hyperpolarisabilité de la paire libre du tellure, de l'oxygène, des liaisons Te-O etc. Leurs résultats ont alors montré que l'augmentation des longueurs de liaisons d'une part et des angles O-Te-O d'autre part, au sein de la molécule TeO_4H_4 , diminue et augmente respectivement l'hyperpolarisabilité totale, alors qu'aucune variation significative de propriétés n'est observée dans le cas de la molécule $TeO_3H_3^+$.

Malgré ces variations d'angles et de liaisons, l'hyperpolarisabilité totale de la molécule TeO_4H_4 demeure supérieure à celle de la molécule $TeO_3H_3^+$ comme cela avait été montré dans [1]. De plus, les auteurs constatent que le sens de variation de l'hyperpolarisabilité totale est intimement lié à celui de l'hyperpolarisabilité de la paire libre de l'atome de tellure. Ce résultat a, de la même façon que la publication précédente [1], conduit les auteurs à suggérer que cette paire libre était la clé de l'origine des fortes propriétés non-linéaires des verres tellurites.

Bien que ces deux publications apportent des résultats intéressants, elles présentent un défaut majeur du fait qu'elles ne concernent que des molécules isolées. Or, une telle configuration n'est certainement pas représentative de la structure à plus longue distance du verre de TeO_2 . En effet, en généralisant le comportement de la molécule isolée à l'ensemble du verre de TeO_2 , les auteurs ne tiennent aucunement compte de l'agencement et des interactions susceptibles d'exister entre les différents polyèdres et qui peuvent potentiellement avoir une influence sur les propriétés.

C'est pourquoi, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité¹⁸ (DFT), Noguera et al. [4-5] ont envisagé l'existence, au sein du verre de TeO_2 , de clusters $(\text{TeO}_2)_n$ polymérisées ($n = 2$ à 6). Leur objectif est double. D'une part, étudier la structure et l'énergie de formation (c'est-à-dire la stabilité) de ces clusters afin de mettre évidence l'existence possible de ces derniers au sein du verre, d'autre part, de calculer pour chaque structure, l'hyperpolarisabilité associée (γ). Plusieurs configurations ont alors été testées (figure II.4) : chaînes à ponts simples ou doubles ; structures cycliques à ponts simples ou doubles ; structures tridimensionnelles.

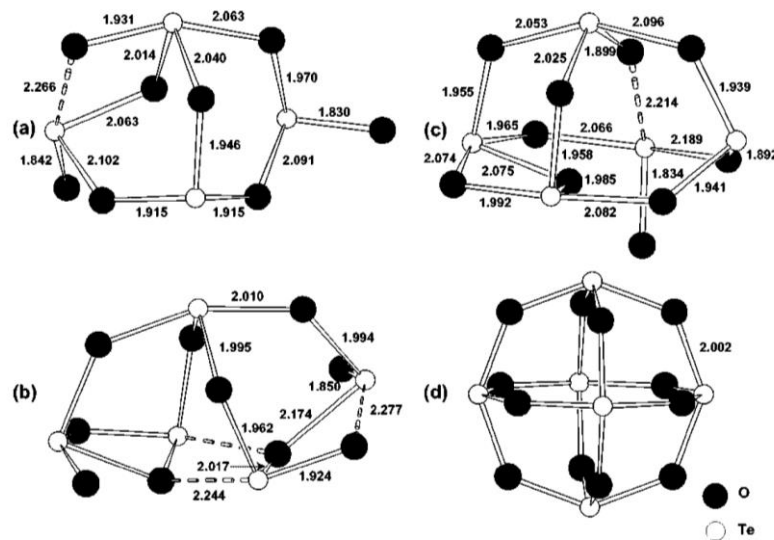


Figure II.4 : Exemples de configurations $(\text{TeO}_2)_n$ testées par Noguera et al. Ici, seules les configurations tridimensionnelles sont présentées [4]. (a) $(\text{TeO}_2)_4$, (b) $(\text{TeO}_2)_5$, (c) $(\text{TeO}_2)_5$, (d) $(\text{TeO}_2)_6$.

¹⁸ Programme GAUSSIAN98.

Leurs résultats ont montré que la configuration tridimensionnelle (figure II.4) apparaissait comme étant la plus stable (énergie la plus basse) et la plus probable [4-5]. Ils ont également observé que les valeurs d'hyperpolarisabilité (γ) de ces différents clusters étaient, d'une part, 10 à 100 fois supérieures à celles calculées à partir de la molécule isolé TeO_2 , d'autre part, qu'elles augmentaient avec le degré de polymérisation n des clusters $(\text{TeO}_2)_n$ [5]. Ce résultat a amené les auteurs à formuler l'hypothèse selon laquelle la paire libre des atomes de tellure, décrite jusqu'alors comme unique responsable des fortes propriétés observées, ne pouvait expliquer à elle seule les fortes valeurs d'hyperpolarisabilité, et que celles-ci étaient principalement influencées par des effets de polymérisation (nombre et nature symétrique ou non des ponts Te-O-Te). Les propriétés semblent donc davantage liées à une délocalisation électronique le long des ponts Te-O-Te qu'à l'unique effet de la paire libre. Implicitement, cela revient à considérer l'importance des liaisons Te-O par rapport à la paire libre.

Toujours dans le cadre de la DFT¹⁹, Mirgorodsky et al [6] ont montré, en comparant comme précédemment différentes configurations structurales de type $(\text{TeO}_2)_n$, que la structure en forme de chaîne était particulière (figure II.5).



Figure II.5 : Structure en chaîne d'un cluster $(\text{TeO}_2)_n$ [6].

En effet, les valeurs d'hyperpolarisabilité (γ) qui y sont associées dépendent grandement de la longueur de la chaîne considérée, c'est-à-dire du degré de polymérisation n . Ainsi, pour des $n = 10-12$, l'hyperpolarisabilité atteint des valeurs maximales et permet de reproduire les valeurs expérimentales du verre de TeO_2 , suggérant ainsi que ces chaînes pourraient être considérées comme les fragments structuraux élémentaires du verre. Les auteurs ont alors proposé l'hypothèse déjà suggérée par Noguera et al [5], selon laquelle la délocalisation électronique le long des ponts Te-O-Te des unités structurales TeO_2 polymérisées sous forme de chaînes, étaient à l'origine de la forte hyperpolarisabilité de ce verre.

¹⁹ Programme GAUSSIAN03.

De ce fait, partant du principe que les propriétés non linéaires étaient reliées aux effets de polymérisation spécifiques à ces chaînes, les auteurs ont estimé la contribution des différents éléments constitutifs de ces chaînes (liaisons (Te-O)_{axiales} et (Te-O)_{équatoriales}, paire(s) libre(s) des atomes de tellure et d'oxygènes) à l'hyperpolarisabilité totale, dans le cas d'un cluster (TeO₂)₈ [7]. Il a ainsi été montré que la contribution des liaisons Te-O était de l'ordre de 75% (50% d_{(Te-O)_{axiales}} et 25% d_{(Te-O)_{équatoriales}}), celle des paires libre de l'atome d'oxygène, 20%, et celle de la paire libre du tellure, 5%, corroborant ainsi l'hypothèse avancée au paragraphe précédent.

Dernièrement, Smirnov et al. [8] se sont intéressés à l'évolution de la polarisabilité (α) et de hyperpolarisabilité (γ) des clusters linéaires (TeO₂)₂ et (TeO₂)₃ lors de leur dissociation, c'est-à-dire lors du passage (TeO₂)₂ → 2TeO₂ et (TeO₂)₃ → 3TeO₂ (figure II.6). Ils ont ainsi montré la très forte dépendance de α et γ avec les liaisons axiales qui maintiennent liées les unes aux autres les molécules TeO₂, confirmant aussi les résultats de Soulis et al. [7]. En effet, quel que soit le cluster considéré, une augmentation de α et γ est observée durant la dissociation des clusters, c'est-à-dire lorsque la liaison Te-O_{axiale} croit, jusqu'à une valeur maximale correspondant au moment précédent la rupture des liaisons axiales (figure II.6).

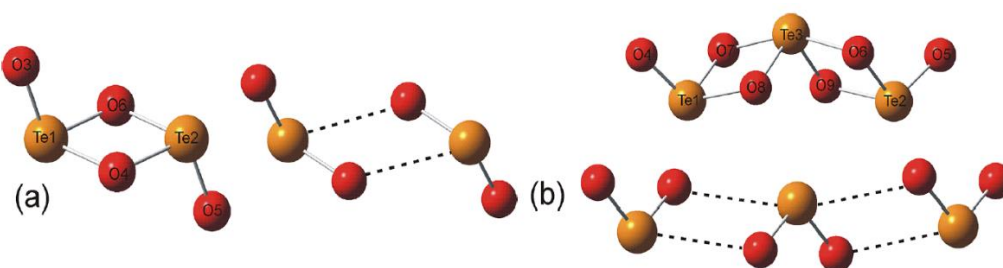


Figure II.6 : (a) Dissociation (TeO₂)₂ → 2TeO₂, (b) Dissociation (TeO₂)₃ → 3TeO₂ [8]. Les liaisons axiales sont représentées en pointillés sur la figure.

Les travaux présentés jusqu'à maintenant concernent l'étude de systèmes tellure-oxygène susceptibles d'exister au sein du verre de TeO₂. Cependant, dans la pratique, l'élaboration de verre à base d'oxydes de tellure nécessite l'introduction d'oxydes modificateurs tels que Na₂O ou Li₂O par exemple. Il apparaît donc légitime de s'interroger sur l'influence, en termes de propriétés optiques, de ces oxydes et plus particulièrement sur celle des cations qui les composent, lorsque ceux-ci sont introduits dans des systèmes polymérisés (des chaînes par exemple) ou non (des molécules par exemple) tels que ceux décrits précédemment.

Dans cette perspective, Noguera et al. [9] ont calculé²⁰ l'hyperpolarisabilité de différentes molécules isolées de type $[H_nTeO_3A_{3-n}]^+$ ($n = 0, 1, 2, 3$) où A représente un cation alcalin ($A = Na, Li$). Ils ont ainsi montré que l'introduction d'un second cation (Na ou Li) augmentait l'hyperpolarisabilité. Ce résultat n'est toutefois pas en accord avec les mesures expérimentales qui montrent exactement le phénomène inverse pour ces deux cations [10-11], c'est-à-dire une diminution croissante des propriétés optiques non-linéaires lorsque la quantité de modificateurs croît. Ces observations peuvent d'ailleurs être généralisées à la quasi-totalité des modificateurs [12-13] même s'il ne faut pas oublier qu'il existe des exceptions [13] où les propriétés augmentent avec l'ajout en oxyde modificateur comportant des cations de polarisabilité élevée. Afin de justifier cette différence, les auteurs avancent deux explications.

Premièrement, la chute des propriétés optiques observée expérimentalement est liée à la rupture, par le cation alcalin, des ponts Te-O-Te [14]. Or, ce phénomène n'est aucunement pris en compte dans les calculs puisqu'ils n'y a aucun ponts Te-O-Te dans les molécules considérées, du fait de la nature isolée de celles-ci. Ces résultats théoriques ne sont donc pas comparables avec les observations faites expérimentalement puisque ces derniers ne correspondent à aucune réalité expérimentale. Deuxièmement, la substitution du ou des atomes d'hydrogène par un ou des cations alcalins (Li, Na) modifierait la stabilité des liaisons terminales. En revanche, les valeurs d'hyperpolarisabilité associées à chacune des molécules testées confirment que la contribution de la paire libre de l'atome de tellure est prépondérante par rapport à celle des paires libres des atomes d'oxygène et des liaisons Te-O, ce qui est en bon accord avec de précédents calculs réalisées sur les molécules $H_3TeO_3^+$ et H_4TeO_4 [1-2].

Quelques années plus tard, Jin et al [15] ont étudié les propriétés optiques linéaires et non linéaires microscopiques (polarisabilité moyenne et hyperpolarisabilité du second ordre moyenne respectivement) de clusters de type $(TeOX)_nTeO_2$ où X est un atome appartenant à la famille des chalcogènes²¹, tel que $X = O, S, Se$, et n le degré de polymérisation de la chaîne. Il s'agit en réalité d'introduire au sein de chaînes linéaires $(TeO_2)_n$ (Semblables à celle étudiée par Mirgorodsky et al [6]) plus ou moins polymérisées ($n = 1$ à 10), des atomes de Souffre S ou de Sélénium Se en lieu et place de certains atomes d'oxygènes (figure II.7) afin de former des chaînes $(TeOX)_nTeO_2$.

²⁰ En utilisant la théorie des orbitales moléculaires localisées, avec le logiciel GAMESS.

²¹ 16^{ème} colonne du tableau périodique et famille du tellure.

Leur objectif est double : D'une part étudier l'effet de polymérisation au sein de chacune de ces chaînes, d'autre part étudier l'influence de ces cations sur les propriétés optiques. Cette étude semble, sur le principe, plus cohérente que celle décrite ci-dessus, dans la mesure où de telles chaînes polymérisées peuvent exister au sein de système vitreux.

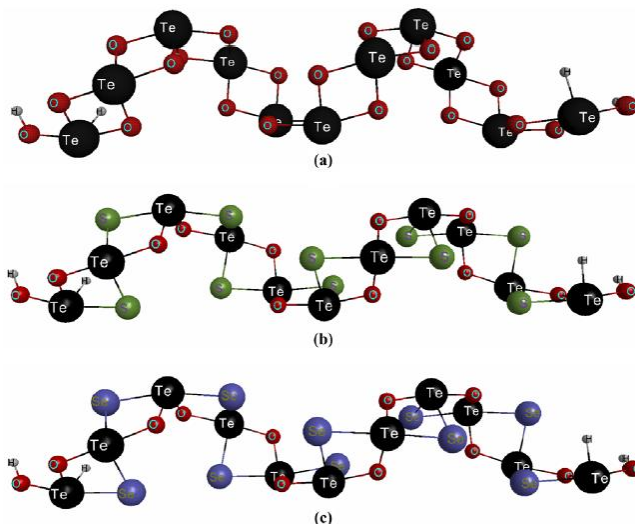


Figure II.7 : Clusters de type $(\text{TeOX})_n\text{TeO}_2$, avec $X = \text{O}$ (a), $X = \text{S}$ (b), $X = \text{Se}$ (c) [15].

Comme attendues, les propriétés optiques²², qu'elles soient linéaires ou non, dépendent du degré de polymérisation n . En effet, plus n augmente, plus les propriétés sont fortes, et ce, quel que soit la nature de l'atome X considéré. Ce résultat rejoint les conclusions apportées précédemment par Noguera et al [5] et Mirgorodsky et al [6]. Par ailleurs, la nature de l'atome X influence clairement les propriétés optiques des chaînes $(\text{TeOX})_n\text{TeO}_2$. En effet, pour une chaîne de degré de polymérisation donnée (c'est-à-dire à n fixe), les propriétés optiques augmentent progressivement à mesure que l'on substitue l'oxygène des chaînes considérées par le soufre (figure II.7b) puis par le sélénium (figure II.7c). Ce résultat semble suggérer qu'une augmentation croissante de la taille de l'atome X , donc des longueurs de liaisons Te-X , génère une augmentation des propriétés optiques.

²² Calculées avec le logiciel GAMESS

- **Résumé de l'approche moléculaire.**

L'approche moléculaire a permis de dégager plusieurs résultats importants concernant l'origine des propriétés d'optiques non linéaires du verre de TeO_2 :

- Les premières études menées sur des molécules isolées TeO_4H_4 et TeO_3H_3^+ ont souligné l'importance de la paire libre de l'atome de tellure [1,2].
- La polymérisation de clusters $(\text{TeO}_2)_n$ sous forme de chaîne a montré que l'hyperpolarisabilité était une fonction croissante du degré de polymérisation n et que seule cette configuration pouvait reproduire les valeurs expérimentales [6].
- La délocalisation électronique le long de ces chaînes est probablement à l'origine des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité d'ordre 3 [5-7].
- La contribution des liaisons Te-O, en particulier des liaisons $(\text{Te-O})_{\text{axiale}}$ à l'hyperpolarisabilité totale, est supérieure à celle de la paire libre de l'atome de tellure [7-8].
- L'introduction de cations X de tailles (rayons) importantes semble augmenter, via l'allongement des longueurs de liaisons Te-X, les propriétés optiques non-linéaires [15].

III. L'approche périodique.

Afin de compléter ces investigations menées à l'échelle moléculaire sur des structures hypothétiques, il apparaît indispensable de s'intéresser aux phases cristallines de TeO_2 (telles que $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et γ), qui elles, existent réellement. Une telle étude semble d'autant plus justifiée qu'il est important de noter qu'en règle générale, les propriétés optiques des verres sont assez proches de celles des cristaux ayant la même composition chimique et les mêmes polyèdres constitutifs, en raison d'une organisation similaire du nuage électronique de valence dans leurs structures respectives. En d'autres termes il s'agit, par exemple, d'étudier les composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et/ou γ pour le verre de TeO_2 et le composé $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ pour le verre de SiO_2 . De plus, la cristallisation du verre de TeO_2 montre que celle-ci débute par l'apparition du composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ (puis $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$) dont la ressemblance structurale avec le verre de TeO_2 est établie depuis plusieurs années dans la littérature [16-17].

En effet, l'étude structurale par spectroscopie Raman montre que la bande de vibration intense localisée à 430 cm^{-1} au sein du composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, attribuée à la vibration symétrique des ponts Te-O-Te, ressemble fortement à celle observée à la même fréquence dans le spectre du verre [16]. Ainsi, la présence de tels ponts peut être logiquement envisagée au sein du verre. De plus, une précédente étude [17] du spectre Raman du verre de TeO_2 effectuée via une analyse des densités d'états vibrationnels, a montré que seul le composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ possédait une distribution de densités d'états capable de reproduire les particularités du spectre de diffusion Raman du verre.

Les phases cristallisées de TeO_2 constituent donc un support de choix pour la compréhension et la prédiction des propriétés optiques non-linéaires au sein du verre de TeO_2 . Malheureusement, la situation des cristaux est différente de celle des molécules et deux difficultés surviennent, comme cela a été indiqué dans le chapitre I : Il s'agit de l'application théorique du champ électrique macroscopique, plus complexe que dans le cas des clusters, et le calcul de la polarisation macroscopique.

Une première étude menée par Ben Yahia et al. [18] dans le cadre de la DFT²³, a permis d'estimer les susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 des composés cristallisés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ le long des axes cristallographiques x, y et z comme le montre le tableau II.1. Malheureusement, à ce jour, il n'existe que très peu de données expérimentales de susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 relatives à ces deux phases cristallisées permettant de valider les calculs. En effet, seule une valeur le long de l'axe x a été déterminée récemment par des mesures de z-scan sur un monocristal de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (un parallélépipède, d'épaisseur $L = 0,565\text{ nm}$) en collaboration avec T. Hayakawa du NiTech de Nagoya (tableau II.1). Cette valeur est estimée à $12,8 \cdot 10^{-13}\text{ esu}^{24}$ [19]. Ce résultat apparaît, compte tenu des erreurs expérimentales (de l'ordre de 10-20%), en bon accord avec la valeur théorique calculée par Ben Yahia et al [18] le long de l'axe x de la maille de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ($18,36 \cdot 10^{-13}\text{ esu}$, voir tableau II.1). Ainsi, même si aucune valeur n'a jusqu'alors été mesurée le long de l'axe z, il peut être légitimement supposé que la valeur calculée le long de cet axe est correcte.

²³ Programme CRYSTAL06. Dans cette étude, à la différence de SIESTA, le champ électrique est décrit via un champ électrique fini en « dents de scie » afin de tenir compte de la périodicité du système, alors que tous les électrons, ceux des atomes de tellure d'oxygène, sont définis par des fonctions gaussiennes.

²⁴ Cette valeur est déduite du rapport $\chi^{(3)}_{\text{TeO}_2}/\chi^{(3)}_{\text{SiO}_2}$ où SiO_2 correspond au verre de silice utilisé comme référence pour la mesure ($\chi^{(3)}_{\text{SiO}_2} = 0,28 \cdot 10^{-13}\text{ esu}$). Dans ce cas, le rapport $\chi^{(3)}_{\text{TeO}_2}/\chi^{(3)}_{\text{SiO}_2} = 45,53$.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure

De plus, une comparaison qualitative avec les valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 obtenues pour les verres de TeO_2 et SiO_2 (tableau II.1) témoignent d'une certaine cohérence, les propriétés de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ étant supérieures à celle de $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ comme c'est le cas dans les verres associés [20]. Toutes ces remarques tendent à prouver que la méthode de calcul, telle qu'elle est définie dans la référence [18] est bonne.

Cependant, dans cette étude, l'origine des fortes valeurs de susceptibilités optiques non-linéaire du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ n'est pas clairement identifiée. En effet, les auteurs ne font références qu'à l'influence probable de la paire libre de l'atome de tellure et de son environnement proche. En d'autres termes, ils avancent l'hypothèse selon laquelle, plus « le degré de liberté » de la paire libre est important, plus sa mobilité sous champ électrique est forte, et plus les propriétés sont élevées. Ceci pourrait notamment expliquer la forte différence observée entre la valeur de susceptibilité optique calculée le long de l'axe z ($32,07.10^{-13}$ esu) et celles obtenues le long des axes x et y ($18,36.10^{-13}$ esu). En effet, le long de ces deux axes, la mobilité de la paire libre serait entravée par les liaisons Te-O voisines, alors que cela ne serait pas le cas le long de l'axe z. Cette interprétation sous-entend donc que la paire libre joue un rôle prépondérant sur les propriétés non-linéaires, ce qui est en contradiction avec les résultats avancés par Soulis et al [7] qui parlent plutôt d'un rôle mineur.

Plus récemment, Berkaine et al. [21], en utilisant également la DFT²⁵, ont défini une autre méthode de calcul (celle-ci a été définie dans le chapitre I), permettant de déterminer la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 de phases cristallisées, en l'occurrence celles de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$, le long des axes x, y et z. Des résultats similaires à ceux de Ben Yahia et al [18] ont été obtenus pour les phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$ (tableau II.1). Compte tenu de la valeur expérimentale indiquée précédemment, le logiciel SIESTA2.0 semble, à l'instar du logiciel CRYSTAL06, reproduire de manière satisfaisante la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ le long de l'axe x de sa maille. Ce résultat n'apparaît pas surprenant si l'on se réfère aux travaux de Nabil Berkaine [22] qui, dans le cadre de sa thèse, avait reproduit correctement les susceptibilités non-linéaires d'ordre 2 expérimentales des phases cristallisées LiNbO_3 et KH_2PO_4 .

²⁵ Programme SIESTA 2.0.

L'interprétation de l'origine des propriétés est ici plus approfondie, mais les conclusions demeurent tout de même équivoques. Concernant la phase γ , les auteurs indiquent que la présence de ponts symétriques Te–O–Te le long de l'axe z pourrait expliquer la forte valeur calculée, du fait d'une délocalisation électronique qui serait favorisée le long de ces derniers (en réalité le pont n'est pas véritablement symétrique car les deux liaisons du pont sont égales à 2,02 et 1,947 Å). Toutefois, malgré l'absence de ponts symétriques et donc probablement de phénomène de délocalisation électronique le long de l'axe y, la susceptibilité optique non-linéaire demeure élevée et plus forte que celle mesurée le long de z ce qui peut laisser douter de la pertinence de l'argument avancé précédemment.

Dans ce cas, les auteurs rejoignent l'explication proposée par Ben Yahia et al. [18], concernant la mobilité de la paire libre sous champ électrique. Aucune interprétation n'est proposée concernant l'axe x. Le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est plus complexe. En effet, les auteurs argüent que la probabilité d'avoir un effet de délocalisation électronique est assez faible, en raison de l'asymétrie des ponts Te – O – Te le long des axes x, y et z. Cependant, de fortes valeurs sont obtenues. Les auteurs n'avancent pas réellement de justification, mais suggèrent l'importance de la chaîne hélicoïdale le long de l'axe z. Aucune comparaison n'est faite entre $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Matériaux	Elément de $\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)	$\chi^{(3)}$		
		Ben Yahia et al. [18]	Berkaine et al. [21]	Expérimental
α - SiO_2	xxxx	0,52	0,4	
	yyyy	0,52	0,4	0,28 (verre de SiO_2)
	zzzz	0,59	0,7	[20]
α - TeO_2	xxxx	18,36	17,3	12,8 [19]
	yyyy	18,36	17,3	14,1 (verre de TeO_2)
	zzzz	32,07	31,3	[20]
γ - TeO_2	xxxx	/	12,2	
	yyyy	/	23,6	
	zzzz	/	20,8	

Tableau II.1 : Susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 des phases cristallisées α - SiO_2 , α - TeO_2 et γ - TeO_2 , calculées par Ben Yahia et al et Berkaine et al le long des axes x, y et z, et celle mesurée expérimentalement le long de l'axe x du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 des verres pur de SiO_2 et TeO_2 sont également indiquées. Les susceptibilités optiques non-linéaires sont exprimées en 10^{-13} esu.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure

Jusqu'ici, l'attribution des fortes valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires des matériaux tellurites est réalisée sans avoir à séparer la contribution de la paire libre de l'atome de tellure de celle du « degré de symétrie » des ponts Te-O-Te dans les chaînes et donc de la délocalisation électronique. Une façon possible de séparer ces deux contributions est de comparer les polymorphes $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$, où la paire électronique $5s^2$ n'est pas liante, avec une autre phase d'oxyde de tellure dans laquelle cette paire électronique est engagée dans les liaisons chimiques. Cette phase est celle de composition $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans laquelle l'atome de tellure possède un degré d'oxydation VI, du fait que les électrons $5s^2$ interagissent avec les orbitales des atomes d'oxygènes de façon liante. C'est en suivant ce raisonnement que des calculs préliminaires réalisés par Nabil Berkaine dans le cadre de sa thèse [22], ont montré que la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ était cinq fois supérieure à celle obtenue pour les phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ ($\chi^{(3)}_{xxxx} = \chi^{(3)}_{yyyy} = 107.10^{-13}$ esu).

Ces valeurs, si elles sont avérées, ferait du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, le composé oxyde ayant la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 la plus forte jamais observée à ce jour. C'est pourquoi, ces calculs doivent être vérifiés puis complétés du fait qu'aucune valeur n'a été calculée le long de l'axe z (aucune explication n'est apportée par l'auteur).

A première vue, ce résultat semble indiquer que la présence de la paire libre n'est pas une condition obligatoire pour faire apparaître une forte susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3, ce qui paraît être en accord avec les conclusions des travaux réalisés par Soulis et al [7]. En revanche, l'auteur suggère que l'effet de délocalisation électronique évoqué ci-dessus dans le cas de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et γ , devient prépondérant. En effet, les octaèdres TeO_6 qui constituent la phase TeO_3 étant réguliers, les ponts Te-O-Te sont parfaitement symétriques, ce qui constituerait une condition favorable à cet effet.

L'auteur indique également, à juste titre, que le composé TeO_3 fait intervenir un atome d'oxygène supplémentaire par rapport à TeO_2 (donc deux paires libres supplémentaires) et que la contribution de celui-ci sur les propriétés n'est pas connue. Il est toutefois peu probable que cela puisse expliquer la très forte différence de propriété observée, d'autant plus que les atomes d'oxygènes sont, en règle générale, peu polarisables.

- ***Résumé de l'approche périodique.***

L'approche périodique a permis de dégager plusieurs résultats et hypothèses importants concernant l'origine des propriétés d'optiques non linéaires du verre de TeO_2 :

- Le « degré de liberté » de la paire libre de l'atome de tellure sous champ électrique extérieur dans les phases TeO_2 - α et γ pourrait justifier les fortes valeurs calculées [18,21].
- La présence de la chaîne hélicoïdale le long de l'axe z du composé TeO_2 - α pourrait favoriser l'obtention de fortes valeurs d'hyperpolarisabilité le long de cet axe [21].
- La présence de ponts symétriques dans le composé tellurates TeO_3 - β semble être une condition favorable à l'effet de délocalisation électronique et permet l'obtention de fortes valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires d'ordre 3 [22].

Conclusion et perspectives.

Le nombre de publications répertoriées dans la littérature à propos de l'approche moléculaire (9 publications [1, 3-9, 10]) montre clairement que celle-ci est plus étudiée que son homologue périodique (2 publications [18,21]), même s'il ne faut pas oublier que le développement de cette dernière approche est plus récent. Par ailleurs, il est important de remarquer que, dans ces deux approches, les auteurs n'abordent pas les problématiques de la même façon.

En effet, dans l'approche moléculaire, les auteurs insistent davantage sur l'aspect « compréhension » des propriétés optiques que sur l'aspect purement calculatoire qui y est associé, alors qu'il se produit exactement l'inverse dans l'approche périodique, en particulier dans la référence [21]. En termes de résultats, on remarquera donc que les conclusions apportées par l'approche moléculaire sont globalement plus abouties que celles apportées par l'approche périodique. D'autre part, il est important de souligner que, dans l'approche moléculaire, il est possible de dissocier les différentes contributions (paire libre, liaisons...) intervenant dans l'hyperpolarisabilité totale d'un édifice atomique donné (molécule isolée, cluster). Dans l'approche périodique, ce type de procédure n'est malheureusement pas envisageable. Il s'agit « uniquement » de déterminer des valeurs de susceptibilités optiques le long des axes cristallographiques d'une structure réelle donnée. Dans ces conditions, il est clair que l'approche périodique ne peut en aucun cas apporter autant d'éléments de réponses que l'approche moléculaire quant aux origines structurales des propriétés optiques non-linéaires des oxydes de tellure.

Comme cela a été mentionné précédemment, les phases cristallisées constituent un support de choix pour la compréhension de l'origine des propriétés au sein des verres. C'est l'argument employé par tous les auteurs ayant eu recours à l'approche périodique. A première vue cet argument semble tout à fait cohérent puisque les propriétés optiques des verres (linéaires ou non) sont, en règle générale, assez proches de celles des cristaux ayant la même composition chimique et les mêmes polyèdres constitutifs, en raison d'une organisation similaire du nuage électronique de valence dans leurs structures respectives.

Bien sûr, « proche » ne signifie pas identique. L'étude d'un composé cristallisé ne peut en aucun cas déterminer de manière exacte les propriétés d'un verre appartenant au même système, mais seulement les estimer de manière grossière. De plus, simuler un environnement cristallisé, où règnent l'ordre et la symétrie est, d'un point de vue calculatoire, une tâche beaucoup plus « simple » que celle consistant à simuler un environnement totalement désordonné. Toutefois, l'étude de structures cristallisées ne présente (dans ce travail) un intérêt que si elle est menée en lien étroit avec celle des verres. Or, ce lien n'est pas clairement mis en évidence par les auteurs ayant eu recours à l'approche périodique.

En effet, certaines conclusions liées à la symétrie telle que la probable influence de la chaîne hélicoïdale le long de l'axe z dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, peuvent difficilement être transposées au cas du verre puisque celui-ci ne possède par définition aucun élément de symétrie. Etablir une relation entre les verres et les cristaux nécessite donc de mettre en évidence des phénomènes plus globaux susceptibles d'exister à la fois dans les verres et les cristaux, et de s'affranchir des conclusions relatives à des considérations purement symétriques qui n'ont pas lieu d'être au sein d'un verre.

Par ailleurs, les verres étant traditionnellement définis comme des matériaux isotropes, leurs propriétés optiques, qu'elles soient linéaires ou non, devraient être les mêmes quelle que soit la direction considérée, contrairement aux cristaux qui, du fait de leur symétrie, sont généralement anisotropes. A cet égard, considérer des valeurs moyennées dans le cas des cristaux plutôt que celles relatives à chacun des axes cristallographiques semble plus pertinent pour établir une corrélation entre verre et cristal, mais également dans le cas d'étude comparative entre plusieurs phases cristallisées.

Dans ce qui a été présenté ci-dessus, une importante question se pose. Il s'agit de l'origine de l'importante différence de propriété non-linéaire entre les composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Même si des éléments de réponses ont déjà été apportés pour expliquer cette différence de propriété, comme par exemple le rôle supposé prépondérant de la délocalisation électronique dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ou bien l'influence mineure de la paire libre de l'atome de tellure, ceux-ci ne sont absolument pas développés et doivent être par conséquent explicités. En effet, la notion de « délocalisation électronique », bien que régulièrement considérée comme étant à l'origine des propriétés non-linéaires par les auteurs, aussi bien dans l'approche moléculaire que périodique, n'est jamais clairement définie.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure

Que représente la délocalisation électronique d'un point de vue physique ? Qu'implique-t-elle ? Quelles sont les conditions la favorisant ? De la même façon, la disparition de la paire libre de l'atome de tellure observée entre $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, qui, à la vue des premiers calculs réalisés, suggère une contribution mineure de celle-ci sur les propriétés non-linéaires, n'a jamais été discutée. Pourquoi sa disparition génère une augmentation de propriétés ? Toutes ces questions devront être abordées.

D'autre part, il n'existe à ce jour, aucune étude basée à la fois sur une approche périodique et moléculaire. Or, il y a de bonnes raisons de penser, compte tenu de ce qui a été dit précédemment, que cette manière d'opérer pourrait s'avérer utile, notamment dans le cas de l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires de phases cristallisées. Enfin, aucune étude n'a jamais été réalisée à l'échelle moléculaire, sur des clusters composés d'atome de tellure au degré d'oxydation VI. C'est pourquoi, il serait intéressant de compléter cette étude des phases cristallisées $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ par une comparaison des propriétés des polyèdres constitutifs de chacune de ces structures, à savoir le disphénoïde TeO_4 et l'octaèdre TeO_6 respectivement, mais également en considérant des clusters de plus grandes tailles. Toutes ces problématiques seront abordées dans le chapitre suivant.

Bibliographie.

- [1] S. Suehara, P. Thomas., A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, S. Inoue, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346, 730-733. 2004.
- [2] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G.L. Flem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S.L. Boiteux, P. Segonds, L. Sarger, *J. Solid State Chem.* 146, 329-335, 1999
- [3] S. Suehara, P. Thomas., A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, S. Inoue, *Phys. Rev. B*, 70, p. 205121-1-205121-7, 2004.
- [4] O. Noguera, M. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *Phys. Rev. B* 68, 094203-1-0904203-10, 2003.
- [5] O. Noguera, M. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, P. Thomas, J.-C. Champarnaud-Mesjard, *J. Non-Cryst. Solids* 345&346, 734-737, 2004.
- [6] A.P. Mirgorodsky, M. B. Smirnov, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean., *Phys. Rev. B* 73, 134206-1 - 134206-13. 2006.
- [7] M. Soulis, T. Merle-Méjean, A. P Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, M. B. Smirnov, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 199-202. 2008.
- [8] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, P.Thomas, *J. Phys. Chem. A* 2012, 116, 9361-9369, 2013.
- [9] O. Noguera, S. Suehara, *J. Non-Cryst. Solids* 354, (2008), 188-192.
- [10] S.H. Kim, *J. Mat. Res.*, 14 (1999) 1074.
- [11] Y. Katagiri, H. Nasu, J. Matsuoka, K. Kamiya, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 673-677, 1994
- [12] V. V. Dimitrov, S. H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan* 101, 59-63, 1993
- [13] S. H. Kim, T. Yoko, S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.* 72, 178-186, 1994
- [14] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Properties and Data*, CRC Pres, Boca Raton, FL, 365–429, 2002
- [15] Z. Jin, I. Biaggio and J. Toulouse, *J. Phys.: Condens. Matter* 22, 165903 (8pp), 2010
- [16] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodsky ant T. Merle-Méjean / *J. of Physics and Chemistry of Solids* 61,1499–1507, 2000
- [17] O. Noguera, T. Merle-Mejean, A.P. Mirgorodsky, M.B. Smirnov, P. Thomas, et J.-C. Champarnaud-Mesjard, *J. Non-Cryst. Solids*, 330, 50-60, 2003
- [18] M. Ben Yahia, E. O., A. Beltran, O. Masson, T. Merle-Méjean, A. Mirgorodsky, P. Thomas, *J. Phys. Chem. B*, 112, 10777-10781, 2008.
- [19] T. Hayakawa, J.R. Duclère, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, A. Plat, M. Colas, publication en cours d'écriture
- [20] S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 865-869, 1993.
- [21] N. Berkaine, E. Orhan, O. Masson, P. Thomas, J. Junquera. *Phys. Rev. B* 83, 245205-1-245205-10. 2011.
- [22] Berkaine, N., Thèse de l'Université de Limoges, 2009.

Chapitre II : Etat de l'art sur l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure

- [23] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, second ed., CRC Press, 2012.
- [24] M. Soulis, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, O. Masson, P. Thomas and M. Udovic, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 143-149, 2008
- [25] S.M. Salem, *J. Alloys Comp.* 503, 242–247, 2010
- [26] E. Yousef, M. Hotzel, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids* 342, 82–88, 2004
- [27] N.V. Ovcharenko, T.V. Smirnova, *J. Non-Cryst. Solids* 291, 121–126, 2001
- [28] G. Vijaya Prakash, D. Narayana Rao, A.K. Bhatnagar, *Solid State Commun.* 119, 39–44, 2001
- [29] J.C.S. Moraes, J.A. Nardi, S.M. Sidel, B.G. Mantovani, K. Yukimitu, V.C.S. Reynoso, L.F. Malmonge, N. Ghofraniha, G. Ruocco, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, *J. Non-Cryst. Solids* 356, 2146–2150, 2010

Chapitre III : Vers l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure et généralisation à d'autres systèmes.

Introduction

L'étude bibliographique du chapitre précédent a permis de mettre en évidence que la différence de propriétés optiques entre les composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ était, à ce jour, mal comprise. Afin de répondre le plus correctement possible à cette problématique, l'étude des propriétés optiques linéaires et non-linéaires ($\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$) d'un système inédit va être envisagée dans la première partie de ce manuscrit. Il s'agit du système binaire $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$, à l'intérieur duquel la proportion en TeO_3 (c'est-à-dire en cation Te^{6+}) augmente progressivement. Les phases cristallisées présentes dans ce système sont : $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ($x = 0$), $\text{Te}_4\text{O}_9 = (\text{Te}^{4+})_3\text{Te}^{6+}\text{O}_9$ ($x = 1/4$), $\text{Te}_2\text{O}_5 = \text{Te}^{4+}\text{Te}^{6+}\text{O}_5$ ($x = 1/2$) et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ($x = 1$). La compréhension de l'évolution de ces propriétés peut s'avérer d'un intérêt scientifique crucial, aussi bien d'un point de vue fondamental qu'expérimental, en particulier dans le cas de l'élaboration de verre à base de TeO_3 et/ou TeO_2 et des applications qui peuvent potentiellement en découler.

A cet égard, l'influence d'oxydes modificateurs sur les propriétés optiques de verres tellurites de type $\text{TeO}_2\text{-M}_j\text{O}_k$ a régulièrement été discutée dans la littérature [21]. Une attention particulière est portée sur les modificateurs M_jO_k dans lesquels le cation M, de valence 5 ou 6 ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{W}$) [21-26], appartient au bloc d du tableau périodique. Les travaux réalisés à ce sujet semblent indiquer que les très fortes propriétés non-linéaires associées à ces verres pourraient être attribuées à la contribution des orbitales atomiques d du cation M.

Cependant, les données expérimentales concernant les caractéristiques optiques linéaires et non-linéaires des verres tellurites ($\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$) pour lesquels l'oxyde modificateur est de type MO_3 , où M appartient au bloc p du tableau périodique n'existent pas dans la littérature. A ce titre, il est intéressant de considérer de telles caractéristiques optiques pour un oxyde modificateur MO_3 particulier pour lequel $\text{M} = \text{Te}$ (valence 6 dans ce cas, 4^{ème} colonne du bloc p), au sein d'un système binaire $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$.

Ainsi, il y a de bonnes raisons de penser qu'une étude macroscopique des propriétés optiques linéaire et non-linéaires ($\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$) des quatre phases cristallisées du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$, de même qu'une étude plus locale menée sur des clusters, pourrait permettre de comprendre les mécanismes responsables des fortes propriétés au sein des verres d'oxydes de tellure. Enfin, dans la seconde partie de ce manuscrit, cette approche sera généralisée à d'autres systèmes chimiques.

I. Structures des quatre phases cristallisées du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$.

Comprendre l'évolution de ces propriétés au sein du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ nécessite préalablement une connaissance précise de chacune des quatre structures cristallines qui le compose. D'un point de vue purement calculatoire, l'estimation des susceptibilités optiques, qu'elles soient linéaires ou non, impose que chacune de ces structures soit dans son état fondamental, c'est-à-dire dans son état de moindre énergie. Il est donc impératif de procéder à leur optimisation géométrique. Celles-ci sont réalisées avec le logiciel SIESTA 2.0, selon les modalités présentées dans le premier chapitre de ce manuscrit. Dans ce qui suit, chacune des quatre structures (TeO_2 - α , Te_4O_9 , Te_2O_5 , TeO_3 - β) sera décrite, puis, les structures optimisées seront comparées avec les structures expérimentales afin de vérifier leur cohérence cristallographique.

I.1. Le composé TeO_2 - α ($x=0$).

- *Structure du composé TeO_2 - α .*

Le composé TeO_2 - α cristallise dans un système quadratique ($P4_12_12$, $Z = 4$) dont les paramètres de mailles sont les suivants : $a = b = 4.808 \text{ \AA}$, $c = 7.612 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [1]. Au sein de cette structure, les atomes de tellure occupent les centres de bipyramides à base triangulaire dans laquelle un des sommets du triangle équatorial est occupé par la paire électronique libre de l'atome de tellure, alors que les deux autres sont occupés par des atomes d'oxygène formant ainsi deux liaisons Te-O courtes ($1,878 \text{ \AA}$), appelées liaisons équatoriales. Deux liaisons axiales, beaucoup plus longues ($2,121 \text{ \AA}$), finissent de former le polyèdre TeO_4 , appelé disphénoïde.

Dans cette structure, les disphénoïdes sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de ponts très asymétriques Te-O-Te (du fait de la différence de longueur entre les liaisons Te-O_{axiale} et Te-O_{équatoriale}) formés par la jonction entre une liaison axiale et une liaison équatoriale (figure III.1). Le long des axes a et b de la maille cristalline, les disphénoïdes TeO₄ forment des chaînes dites en « zigzag » (figure III.2a) caractérisées par une alternance de liaisons axiales et équatoriales, tandis que le long de l'axe c, ces derniers forment une chaîne hélicoïdale 4₁ (figure III.2b) formée d'une alternance de ponts O_{eq}-Te-O_{eq} / O_{ax}-Te-O_{ax}.

Ce composé a longtemps été classé dans la catégorie des réseaux tridimensionnels homogènes, mais une analyse simple de sa structure tend à indiquer que cette classification est fortement discutable. D'une part, la très forte asymétrie du pont Te-O-Te suggère une faible stabilité (faible intensité) de la liaison axiale par rapport à la liaison équatoriale, ce que confirme Yakovlev et al dans leurs travaux [2] en déterminant, à l'aide de calculs *ab initio*²⁶, les ordres de liaisons de chacune des distances Te-O_{eq} (1,878 Å) et Te-O_{ax} (2,121 Å) du disphénoïde.

Leurs calculs ont montré des ordres de liaisons respectivement égaux à 1,7 et 0,3 suggérant que la liaison Te-O_{axiale} peut à peine être considérée comme une liaison chimique mais plutôt comme une liaison intermoléculaire. D'autre part, la forte ressemblance du « cœur » du disphénoïde, c'est-à-dire de l'ensemble O_{eq}-Te-O_{eq}, en termes de liaisons et d'angle avec les molécules de TeO₂ isolées²⁷, montre que TeO₂-α peut être considéré comme un cristal plutôt moléculaire (encore appelé structure en îlots) formé de pseudo-molécules TeO₂. C'est pour cela que les liaisons axiales sont représentées en pointillés sur la figure III.2.

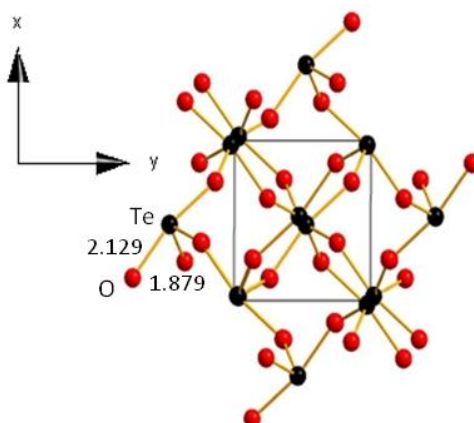


Figure III.1 : Plan (xOy) de la structure du composé TeO₂-α.

²⁶ Programme GAMESS.

²⁷ Dans la molécule de TeO₂ isolée d_{Te-O} = 1.83 Å et O-Te-O = 108° [3]. Dans le fragment TeO₂ du composé TeO₂-α, d_{Te-O} = 1.87 Å et O-Te-O = 104° [1].

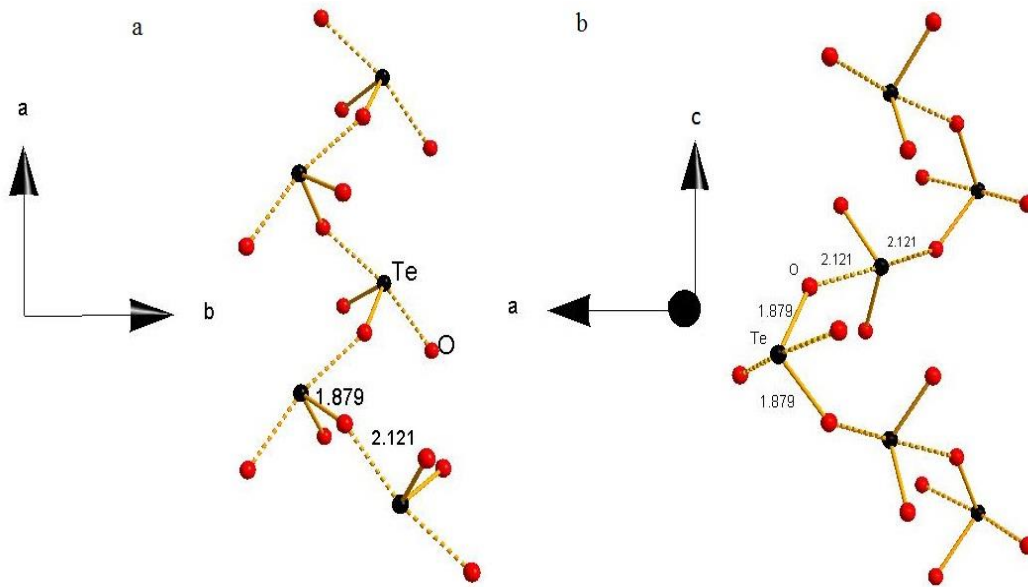


Figure III.2 : **(a)**, chaîne en « zig-zag » le long de l'axe a, **(b)**, chaîne hélicoïdale le long de l'axe c. Les liaisons axiales sont représentées en pointillés.

- **Optimisation géométrique.**

Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, liaisons Te-O) issus de l'optimisation géométrique de la structure du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ sont présentés dans le tableau III.1. A titre de comparaison, les paramètres structuraux expérimentaux sont également indiqués.

Structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ expérimentale				Structure $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ optimisée (SIESTA)			
Paramètre de maille	a = b	c	Angle	Paramètre de maille	a = b	c	Angle
	4,808 Å	7,612 Å	90°, 120°		4,988 Å	7,605 Å	90°, 120°
Volume	175,96 Å ³			Volume	189,25 Å ³		
Atome	x/a	y/b	z/c	Atome	x/a	y/b	z/c
Te	0,0268	0,0268	0	Te	0,02619	0,0262	0
O	0,1386	0,2576	0,1862	O	0,14181	0,2493	0,1973
$d_{\text{Te}^{4+}\text{-Oax}}$	2,121 Å			$d_{\text{Te}^{4+}\text{-Oax}}$	2,193 Å		
$d_{\text{Te}^{4+}\text{-Oeq}}$	1,879 Å			$d_{\text{Te}^{4+}\text{-Oeq}}$	1,956 Å		

Tableau III.1 : Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Les paramètres structuraux optimisés semblent, d'un point de vue cristallographique, cohérent avec ceux de la structure expérimentale. En effet, le rapport c/a demeure quasiment inchangé ($c/a = 1,58$ avant optimisation, $c/a = 1,53$ après optimisation) et la liaison Te-O axiale reste plus grande que son homologue équatoriale. L'augmentation de l'ensemble des paramètres structuraux (liaisons, volume etc.) s'explique par la relaxation couplée de la maille cristalline et des positions atomiques associées, lors de l'optimisation géométrique. Cependant, il est important de noter que, du fait de l'utilisation de la fonctionnelle d'échange-corrélation GGA-PBE, le volume optimisé de la maille est, par rapport au volume expérimental, légèrement surestimé, ce qui par conséquent conduit à une légère surestimation des paramètres de maille ainsi que des liaisons Te-O.

I.2. Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ($x=1$).

- *Structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.*

Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ cristallise dans un système rhomboédrique ($R\bar{3}H$, $Z = 2$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = c = 5,1947 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 56,38^\circ$ [4]. La structure de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ peut être décrite comme un réseau tridimensionnel d'octaèdres réguliers TeO_6 liés les uns aux autres par l'intermédiaire de leurs sommets, formant ainsi des ponts symétriques $\text{Te}^{6+}\text{-O-Te}^{6+}$ pour lesquels la distance Te-O = $1,911 \text{ \AA}$ et l'angle Te-O-Te = 138° (figure III.3). Tous les électrons des couches de valence de l'atome de tellure ($5s^25p^4$) étant inclus dans les six liaisons Te-O de l'octaèdre, celui-ci ne présente aucune paire électronique libre contrairement au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Enfin, il paraît important de noter que ce composé peut être considéré comme issu d'une structure de type ReO_3 cubique à l'intérieure de laquelle les octaèdres TeO_6 ont subi une rotation synchronisée autour des axes d'ordre 3, C_3 [5].

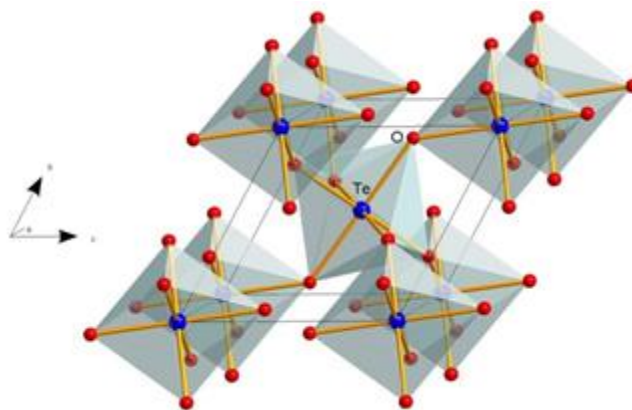


Figure III.3 : La maille rhomboédrique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

- **Optimisation géométrique.**

Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, liaisons Te-O) issus de l'optimisation géométrique de la structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ sont présentés dans le tableau III.2. A titre de comparaison, les paramètres structuraux expérimentaux sont également indiqués.

Structure $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ expérimentale				Structure $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ optimisée (SIESTA)			
Paramètre de maille	a = b = c		Angle	Paramètre de maille	a = b = c		Angle
		5,1837 Å			56,4231°		5,3495 Å
Volume	90,35 Å ³			Volume	99,26 Å ³		
Atome	x/a	y/b	z/c	Atome	x/a	y/b	z/c
Te	0	0	0	Te	0	0	0
O	-0,11	-0,39	0,25	O	-0,0973	-0,4044	0,25
$d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}}$	1,911 Å			$d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}}$	1,990 Å		

Tableau III.2 : Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Comme précédemment, l'optimisation semble cohérente d'un point de vue cristallographique puisque l'octaèdre TeO_6 demeure régulier. On notera, comme pour le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, une surestimation de l'ensemble des paramètres structuraux du fait de l'utilisation de la fonctionnelle GGA-PBE.

I.3. Le composé Te_4O_9 ($x = 1/4$).

- **Structure du composé Te_4O_9 .**

Le composé mixte Te_4O_9 cristallise dans un système trigonal ($R\bar{3}C$, $Z=2$) dont les paramètres de maille décrits dans la maille hexagonale sont : $a = b = 9,32$ Å, $c = 14,486$ Å, $Z = 6$ [6]. La structure de Te_4O_9 est formée de feuillets d'octaèdres TeO_6 isolés et non réguliers, liés à six disphénoïdes TeO_4 déformés, par l'intermédiaire de deux types de ponts, en l'occurrence $\text{Te}^{6+}\text{-O}_1\text{-Te}^{4+}$, au nombre de trois et $\text{Te}^{6+}\text{-O}_2\text{-Te}^{4+}$, également au nombre de trois (figure III.4). En d'autres termes, cela signifie que chaque octaèdre possède trois liaisons $\text{Te}^{6+}\text{-O}_1 = 1,9$ Å ainsi que trois autres liaisons $\text{Te}^{6+}\text{-O}_2 = 1,95$ Å respectivement liées à trois liaisons équatoriales $\text{Te}^{4+}\text{-O}_1 = 1,9$ Å et trois liaisons axiales $\text{Te}^{4+}\text{-O}_2 = 2,02$ Å appartenant aux disphénoïdes voisins.

Les disphénoïdes, quant à eux, forment des anneaux composés de six polyèdres TeO_4 vers les centres desquels sont orientées les six paires libres des atomes de tellure engagés. Au sein de ces anneaux, dont les jonctions sont assurées par les différents octaèdres, les disphénoïdes sont liés les uns aux autres par des ponts asymétriques $\text{Te}^{4+}\text{-O}_3\text{-Te}^{4+}$ constitués des deuxième liaisons axiales et équatoriales des disphénoïdes, respectivement égale à 2,14 Å et 1,88 Å. Ces feuillets, définis dans le plan (a, b), sont « empilés » le long de l'axe c de la maille, et séparés par des distances d'environ 2,9 Å. Cette forte distance entre les feuillets implique que ceux-ci ne sont liés que par de faibles interactions, de type Van der Waals, ce qui confère à cette structure un caractère bidimensionnel.

Remarque : Au même titre que dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, les deux liaisons axiales du disphénoïde ($\text{Te}^{4+}\text{-O}_2 = 2,02$ Å et $\text{Te}^{4+}\text{-O}_3 = 2,14$ Å) pourraient être considérées non pas comme des liaisons chimiques à part entière, mais comme des liaisons de très faibles énergies. Auquel cas, la description cristallographique de la structure pourra légèrement évoluer. Cela fera l'objet d'une discussion dans les pages qui suivent.

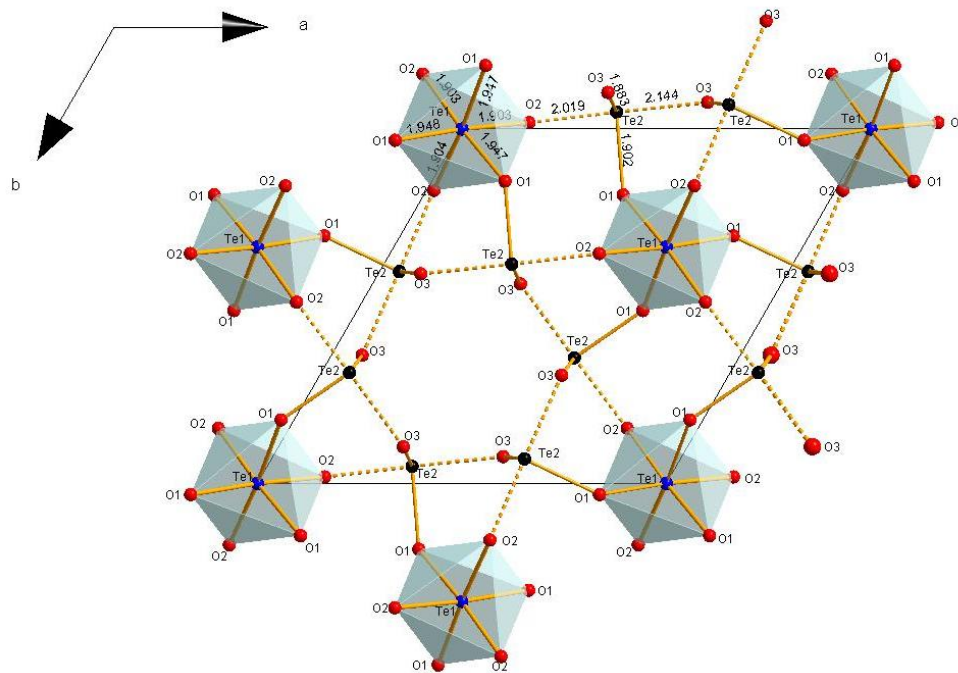


Figure III.4 : Plan (xOy) de la Structure du composé Te_4O_9 . Les liaisons les plus longues ($> 2,1$ Å), en l'occurrence les liaisons axiales des disphénoïdes sont indiquées en pointillés sur la figure. La notation Te1 correspond aux atomes Te^{6+} , la notation Te2 correspond aux atomes Te^{4+} . Les traits noirs représentent les contours de la maille cristalline.

- **Optimisation géométrique.**

Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, liaisons Te-O) issus de l'optimisation géométrique de la structure du composé Te_4O_9 sont présentés dans le tableau III.3. A titre de comparaison, les paramètres structuraux expérimentaux sont également indiqués.

Structure Te_4O_9 expérimentale				Structure Te_4O_9 optimisée (SIESTA)			
Paramètre de maille	a =b	c	Angle	Paramètre de maille	a =b	c	Angle
	9,32 Å	14,486 Å	90°,120°		9,589 Å	15,032 Å	90°,120°
Volume	1089,71 Å ³			Volume	1197,06 Å ³		
Atome	x/a	y/b	z/c	Atome	x/a	y/b	z/c
Te ₁ (Te ⁶⁺)	1/3	2/3	0,4847	Te ₁ (Te ⁶⁺)	1/3	2/3	0,482
Te ₂ (Te ⁴⁺)	0,7355	0,0209	0,4202	Te ₂ (Te ⁴⁺)	0,7351	0,0216	0,4218
O ₁	0,365	0,8458	0,5667	O ₁	0,3742	0,8502	0,5648
O ₂	0,8218	0,3153	0,5928	O ₂	0,8174	0,3077	0,5969
O ₃	0,2581	0,0282	0,4543	O ₃	0,2577	0,0311	0,4527
d _{Te⁶⁺-O₂}	1,903 Å (x3)			d _{Te⁶⁺-O₂}	1,977 Å (x3)		
d _{Te⁶⁺-O₁}	1,947 Å (x3)			d _{Te⁶⁺-O₁}	2,027 Å (x3)		
d _{Te⁴⁺-O₃}	1,883 Å			d _{Te⁴⁺-O₃}	1,963 Å		
d _{Te⁴⁺-O₁}	1,902 Å			d _{Te⁴⁺-O₁}	1,984 Å		
d _{Te⁴⁺-O₂}	2,019 Å			d _{Te⁴⁺-O₂}	2,086 Å		
d _{Te⁴⁺-O₃}	2,144 Å			d _{Te⁴⁺-O₃}	2,168 Å		
Distance feuillets	Environ 2,9 Å				Environ 3 Å		

Tableau III.3 : Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés du composé Te_4O_9 , Les liaisons $\text{Te}^{6+}\text{-O}$ et $\text{Te}^{4+}\text{-O}$ sont classées par ordre croissant.

Encore une fois, l'optimisation semble cohérente : Le rapport c/a est conservé (1,55 avant optimisation, 1,56 après optimisation), de même que les différences de longueurs entre les liaisons. Ce dernier point signifie qu'au sein de l'octaèdre TeO_6 , la distance $\text{Te}^{6+}\text{-O}_2$ est, avant et après optimisation, toujours inférieure à la distance $\text{Te}^{6+}\text{-O}_1$. De la même façon, au sein du disphénoïde TeO_4 , les liaisons Te-O axiales restent supérieures aux liaisons équatoriales et l'on retrouve également avant et après optimisation $d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_3}$ (équatoriale) < $d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_1}$ (équatoriale) < $d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_2}$ (axiale) < $d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_3}$ (axiale). Enfin, les remarques faites ci-dessus à propos de la fonctionnelle GGA-PBE s'appliquent aussi dans ce cas.

I.4. Le composé Te_2O_5 ($x = 1/2$).

- *Structure du composé Te_2O_5 .*

Le composé Te_2O_5 cristallise dans un système monoclinique ($P12_11$, $Z=2$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 5,368 \text{ \AA}$, $b = 4,696 \text{ \AA}$, $c = 7,955 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,82^\circ$ [7]. La structure de Te_2O_5 est formée de feuillets d'octaèdres TeO_6 non réguliers de type ReO_3 et de formulation $(\text{TeO}_4)_n$, à l'intérieur desquels chaque octaèdre partage quatre sommets avec quatre autres octaèdres voisins (figure III.5a). Ces octaèdres sont liés par des ponts simples $\text{Te}^{6+}-\text{O}_3-\text{Te}^{6+}$ et $\text{Te}^{6+}-\text{O}_2-\text{Te}^{6+}$ relativement symétriques et proches de ceux rencontrés au sein du composé $\text{TeO}_3-\beta$. En effet, le pont $\text{Te}^{6+}-\text{O}_3-\text{Te}^{6+}$ est constitué de deux liaisons $\text{Te}^{6+}-\text{O}_3$ égales à 1,91 et 1,93 \AA avec un angle $\text{Te}^{6+}-\text{O}_3-\text{Te}^{6+}$ de 136° alors que le pont $\text{Te}^{6+}-\text{O}_2-\text{Te}^{6+}$ se compose de deux liaisons $\text{Te}^{6+}-\text{O}_2$ égales à 1,93 et 1,97 \AA avec un angle $\text{Te}^{6+}-\text{O}_2-\text{Te}^{6+}$ de 134° ²⁸. Chaque octaèdre possède également deux liaisons terminales $\text{Te}^{6+}-\text{O}_1$ et $\text{Te}^{6+}-\text{O}_4$ de longueurs 1,93 et 1,84 \AA respectivement.

Ces couches sont reliées les unes aux autres par des disphénoïdes TeO_4 déformés (leurs deux distances équatoriales, de même que les deux distances axiales, ne sont plus égales), formant des chaînes parallèles à l'axe c de la maille (figure III.5b). Ces derniers sont reliés aux octaèdres via leurs oxygènes terminaux O_1 et O_4 , formant des distances équatoriales $\text{Te}^{4+}-\text{O}_1$ égales à 1,91 \AA , et axiales $\text{Te}^{4+}-\text{O}_4$ égales à 2,07 \AA . Enfin, les disphénoïdes se lient les uns aux autres par des ponts très asymétriques $\text{Te}^{4+}-\text{O}_5-\text{Te}^{4+}$, où $(\text{Te}^{4+}-\text{O}_5)_{\text{éq}}$ vaut 1,89 \AA et $(\text{Te}^{4+}-\text{O}_5)_{\text{ax}}$ vaut 2,08 \AA .

Remarque : La remarque faite précédemment pour le composé Te_4O_9 à propos des liaisons axiales du disphénoïde peut également s'appliquer ici. Dans ce cas, les liaisons axiales $\text{Te}^{4+}-\text{O}_4$ et $\text{Te}^{4+}-\text{O}_5$ sont respectivement égales à 2,07 et 2,08 \AA .

²⁸ Pour rappel, dans le composé TeO_3 $d_{\text{Te-O}} = 1,911 \text{ \AA}$, et $\text{Te-O-Te} = 138^\circ$.

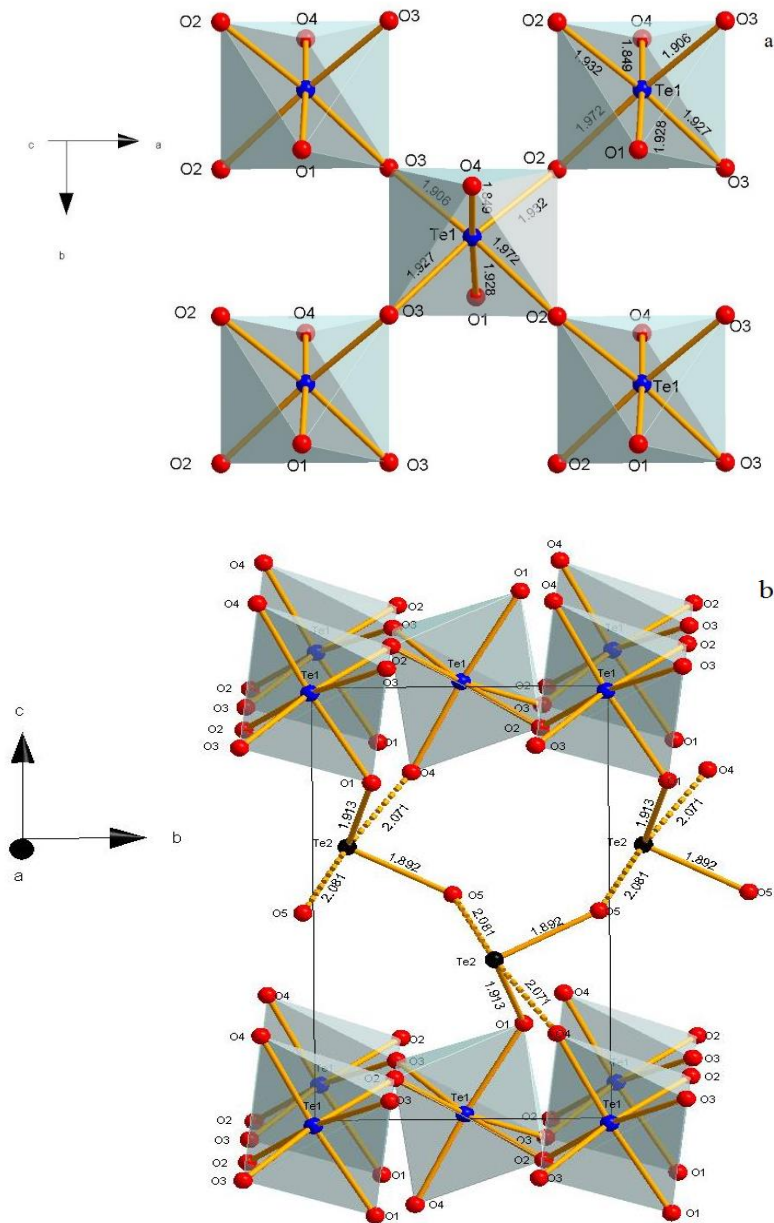


Figure III.5 : **(a)**, plan (a,b) représentant un feuillet d'octaèdres TeO_6 , **(b)**, une vue du plan (b,c) montrant la jonction de deux feuillets d'octaèdres par des disphénoïdes TeO_4 . Les liaisons les plus longues ($> 2,05\text{\AA}$), en l'occurrence les liaisons axiales des disphénoïdes sont indiquées en pointillés sur la figure. La notation Te1 correspond aux atomes Te^{6+} , la notation Te2 correspond aux atomes Te^{4+} . Les traits noirs représentent les contours de la maille cristalline.

- **Optimisation géométrique.**

Les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques, liaisons Te-O) issues de l'optimisation géométrique de la structure Te_2O_5 sont présentés dans le tableau III.4, A titre de comparaison, les paramètres structuraux expérimentaux sont également indiqués.

Structure Te ₂ O ₅ expérimentale					Structure Te ₂ O ₅ optimisée (SIESTA)				
Paramètre de maille	a	b	c	Angle	Paramètre de maille	a	b	c	Angle
		5,36Å	4,696Å	7,95Å		104,82°		5,598Å	4,805Å
Volume	193,86 Å ³				Volume	213,93 Å ³			
Atome	x/a	y/b	z/c	/	Atome	x/a	y/b	z/c	/
Te ₁ (Te ⁶⁺)	0,2572	0	0,0123	/	Te ₁ (Te ⁶⁺)	0,2584	0	0,0118	/
Te ₂ (Te ⁴⁺)	0,1416	0,613	0,3817	/	Te ₂ (Te ⁴⁺)	0,1304	0,6037	0,3735	/
O ₁	0,1635	0,2039	0,7948	/	O ₁	0,1705	0,2139	0,7936	/
O ₂	0,0377	0,2705	0,0988	/	O ₂	0,0289	0,2674	0,1052	/
O ₃	0,5355	0,2659	0,0935	/	O ₃	0,5254	0,2786	0,1013	/
O ₄	0,6607	0,3273	0,7717	/	O ₄	0,661	0,3207	0,7745	/
O ₅	0,8713	0,4679	0,5082	/	O ₅	0,8703	0,4533	0,5073	/
d _{Te⁶⁺-O₄}	1,848 Å				d _{Te⁶⁺-O₄}	1,926 Å			
d _{Te⁶⁺-O₃}	1,906 Å				d _{Te⁶⁺-O₃}	1,989 Å			
d _{Te⁶⁺-O₁}	1,927 Å				d _{Te⁶⁺-O₁}	1,997 Å			
d _{Te⁶⁺-O₃}	1,928 Å				d _{Te⁶⁺-O₃}	2,011 Å			
d _{Te⁶⁺-O₂}	1,932 Å				d _{Te⁶⁺-O₂}	2,039 Å			
d _{Te⁶⁺-O₂}	1,972 Å				d _{Te⁶⁺-O₂}	2,052 Å			
d _{Te⁴⁺-O₅}	1,892 Å				d _{Te⁴⁺-O₅}	1,941 Å			
d _{Te⁴⁺-O₁}	1,913 Å				d _{Te⁴⁺-O₁}	1,986 Å			
d _{Te⁴⁺-O₄}	2,071 Å				d _{Te⁴⁺-O₄}	2,131 Å			
d _{Te⁴⁺-O₅}	2,081 Å				d _{Te⁴⁺-O₅}	2,132 Å			

Tableau III.4 : Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés du composé Te₂O₅, Les liaisons Te⁶⁺-O et Te⁴⁺-O sont classées par ordre croissant.

Pour ce dernier composé, l'optimisation est cohérente : les rapports entre paramètres de maille (c/a , c/b ...) sont globalement conservés (par exemple c/a égal 1,48 avant optimisation, 1,46 après optimisation), tout comme les différences de longueur entre les liaisons Te⁶⁺-O au sein des octaèdres et les liaisons Te⁴⁺-O au sein des disphénoïdes. En effet, avant et après optimisation, le sens d'évolution de la liaison Te⁶⁺-O dans l'octaèdre est préservé, c'est-à-dire que $d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_4} < d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_3} < d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_1} < d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_3} < d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_2} < d_{\text{Te}^{6+}\text{-O}_2}$. Dans le disphénoïde, le même phénomène est observé c'est-à-dire que l'on retrouve avant et après optimisation, $d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_5} < d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_1} < d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_4} < d_{\text{Te}^{4+}\text{-O}_5}$. On fera les mêmes remarques que précédemment à propos de la fonctionnelle GGA-PBE.

II. Evolution de la susceptibilité optique linéaire ($\chi^{(1)}$) et non-linéaire ($\chi^{(3)}$) dans le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$.

Dans cette partie, l'objectif sera de comprendre l'évolution des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires au sein des quatre phases du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$. Pour cela, deux types d'approches vont être envisagées. Premièrement, l'approche périodique, dont l'objectif principal sera d'estimer les propriétés optiques ($\chi^{(3)}$ et $\chi^{(1)}$) et électroniques (gap énergétique) des phases cristallisées TeO_2 - α , Te_4O_9 , Te_2O_5 et TeO_3 - β . Deuxièmement, l'approche moléculaire, dont l'objectif sera d'étudier les mêmes propriétés (à l'échelle microscopique), sur des clusters inédits constitués de cations Te^{6+} afin de pouvoir confronter les résultats issus de ces deux approches.

Dans les deux cas, il s'agira de comparer des structures (approche périodique) ou des clusters (approche moléculaire) les uns par rapport aux autres. Par conséquent, considérer des valeurs moyennes plutôt que celles relatives à des directions données (axes cristallographiques par exemple) apparaît plus pertinent. C'est pour cela que des valeurs moyennes de susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires seront considérées pour toutes les structures ou clusters dans la suite de ce chapitre (le paragraphe suivant explicite la façon dont sont calculées ces valeurs).

II.1. Approche périodique.

II.1.1. Estimation des valeurs de susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires.

Les susceptibilités optiques linéaires et non linéaires moyennes ($\langle\chi^{(1)}\rangle$ et $\langle\chi^{(3)}\rangle$ respectivement) des quatre composés du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ sont présentées dans le tableau III.5. Celles-ci sont calculées à partir des éléments diagonaux des tenseurs $\chi^{(1)}$ et $\chi^{(3)}$, à savoir les éléments tensoriels $\chi_{xx}^{(1)}$, $\chi_{yy}^{(1)}$, $\chi_{zz}^{(1)}$ et $\chi_{xxxx}^{(3)}$, $\chi_{yyyy}^{(3)}$, $\chi_{zzzz}^{(3)}$ respectivement (ces derniers sont calculés avec le logiciel SIESTA). Dans la mesure où ces valeurs ne sont pas directement considérées, seules les valeurs moyennes sont reportées dans le tableau III.5. Les valeurs des éléments tensoriels, quant à elles, sont présentées dans l'annexe 1.

	TeO ₂ - α x=0	Te ₄ O ₉ x=1/4	Te ₂ O ₅ x=1/2	TeO ₃ - β x=1
$\langle \chi^{(1)} \rangle$	4,9	4,3	4,2	4,8
$\langle \chi^{(3)} \rangle$	22	37,6	45,1	222,3

Tableau III.5 : Susceptibilités optiques linéaires et non linéaires moyennes ($\langle \chi^{(1)} \rangle$ et $\langle \chi^{(3)} \rangle$ respectivement) des composés TeO₂- α , Te₄O₉, Te₂O₅ et TeO₃- β . $\chi^{(1)}$ est exprimé sans unité. $\chi^{(3)}$ est exprimée en 10⁻¹³ esu.

Le tableau III.5 indique de façon claire et univoque une forte augmentation de la susceptibilité optique non linéaire moyenne avec la teneur croissante en octaèdres TeO₆, contrairement à la susceptibilité optique linéaire moyenne qui elle, reste globalement constante. La forte croissance de $\chi^{(3)}$ peut être corrélée aux changements structuraux et électroniques associés à la transformation TeO₂- α \rightarrow TeO₃- β . C'est ce qui sera démontré dans la suite du manuscrit en s'intéressant dans un premier temps au phénomène de délocalisation électronique puis dans un second temps au rôle de la paire libre de l'atome de tellure

Remarque : Les valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires des éléments tensoriels $\chi_{xxxx}^{(3)}$, $\chi_{yyyy}^{(3)}$ et $\chi_{zzzz}^{(3)}$ ayant permis le calcul de la susceptibilité optique non-linéaire moyenne du composé TeO₃- β sont légèrement différentes de celles calculées par Nabil Berkaine [8], en particulier le long des axes x et y (pour rappel, il n'avait calculé aucune valeur le long de l'axe z). En effet, une fois affinées, les susceptibilités non-linéaires le long de ces deux axes se sont avérées légèrement supérieures à celle calculées auparavant tandis qu'une valeur le long de l'axe z a pu être estimée (voir annexe 1).

II.1.2. Influence de la délocalisation électronique.

II.1.2.1. Définition.

Un grand nombre d'auteurs a régulièrement souligné l'importance du degré de polymérisation des chaînes Te-O-Te, et du « degré de symétrie » de celles-ci sur les fortes valeurs de $\chi^{(3)}$ des oxydes de tellure, en arguant que la délocalisation électronique le long de ces chaînes étaient probablement à l'origine des fortes propriétés non-linéaires calculées. C'est pourquoi une attention particulière doit être portée à ce phénomène. Le chapitre II a clairement montré que ce phénomène n'a jamais vraiment été explicité par les auteurs qui l'utilisent. Il

Chapitre III : Vers l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure et généralisation à d'autres systèmes comprendre ce qui la regit.

Au sein d'édifices atomiques tels que des molécules ou des cristaux, ils existent des électrons qui ne restent pas « confinés » au niveau de certains atomes ou de certaines liaisons, mais qui au contraire possèdent une probabilité élevée d'être localisés sur d'autres sites de la molécule ou du cristal. C'est le concept de délocalisation électronique. Afin qu'elle puisse apparaître au sein d'un édifice atomique, deux conditions doivent être vérifiées.

Tout d'abord, la chaîne constituant la molécule ou le cristal considéré doit être formée d'un nombre élevé de ponts symétriques (c'est-à-dire des ponts de la forme $-(M_1-O-M_2)_n-$, où M est un cation donné, et $d_{M_1-O} = d_{M_2-O}$). Elles doivent être longues car, plus elles le seront, plus les sites de délocalisations seront nombreux, donc plus les électrons seront susceptibles de se « déplacer » au sein de la molécule ou du cristal. Ces chaînes doivent être symétriques car des longueurs de liaisons différentes conduisent à des orbitales d'énergies différentes. Ce premier critère est celui qui est le plus souvent avancé par les auteurs. La deuxième condition est d'ordre énergétique. Elle n'a, à ce jour, jamais été considérée par les auteurs cités au chapitre II. Sa signification physique étant légèrement différente selon que l'on considère un cristal ou une molécule, la distinction doit être faite. Dans le cas d'un cristal, l'écart énergétique entre le bas de la bande de conduction BC²⁹ et le haut de la bande de valence BV³⁰ doit être faible, ce qui revient à ce que la bande interdite, c'est-à-dire le gap énergétique, le soit également.

Lorsque l'on considère une molécule, la notion de bande énergétique n'a pas lieu d'être en raison du nombre limité d'atomes qui la constitue. On parlera plutôt en termes d'orbitales moléculaires (ou de niveaux d'énergies). Dans ce cas, l'écart énergétique entre la LUMO³¹ et la HOMO³² doit être, comme pour le cristal, faible. En effet, lors d'une excitation extérieure, typiquement un champ électrique, un faible écart énergétique entre la BC et la BV (cas du cristal) ou entre la HOMO et la LUMO (cas de la molécule) facilitera le transfert des électrons entre bandes ou orbitales, donc leur délocalisation dans le cristal ou la molécule respectivement.

²⁹ Première bande non-occupé par les électrons.

³⁰ Dernière bande occupé par les électrons.

³¹ Première orbitale moléculaire non-occupée par les électrons. En anglais, **L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital.

³² Dernière orbitale moléculaire occupée par les électrons. En anglais, **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital.

Si l'on considère comme la plupart des auteurs que la délocalisation électronique le long de chaînes Te-O-Te est la source des fortes propriétés optiques non-linéaires des oxydes de tellure, alors comprendre l'évolution des propriétés non linéaires des composés du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ nécessite de s'intéresser aux deux conditions qui génèrent ce phénomène et de vérifier si oui ou non elles sont rencontrées ici. Par conséquent, l'évolution du « degré de polymérisation » d'une part, et l'évolution des gaps énergétiques associés à chacune des structures du système d'autre part, sont des paramètres à considérer.

Le premier point peut être évalué cristallographiquement et devra permettre de mettre en évidence les relations structurales qui lient les structures les unes aux autres, le second nécessite l'apport de calculs théoriques qui pourront également être complétés par des calculs de densité d'états électroniques afin de mettre en évidence les orbitales atomiques impliquées lors du passage des électrons entre bandes de valence et de conduction.

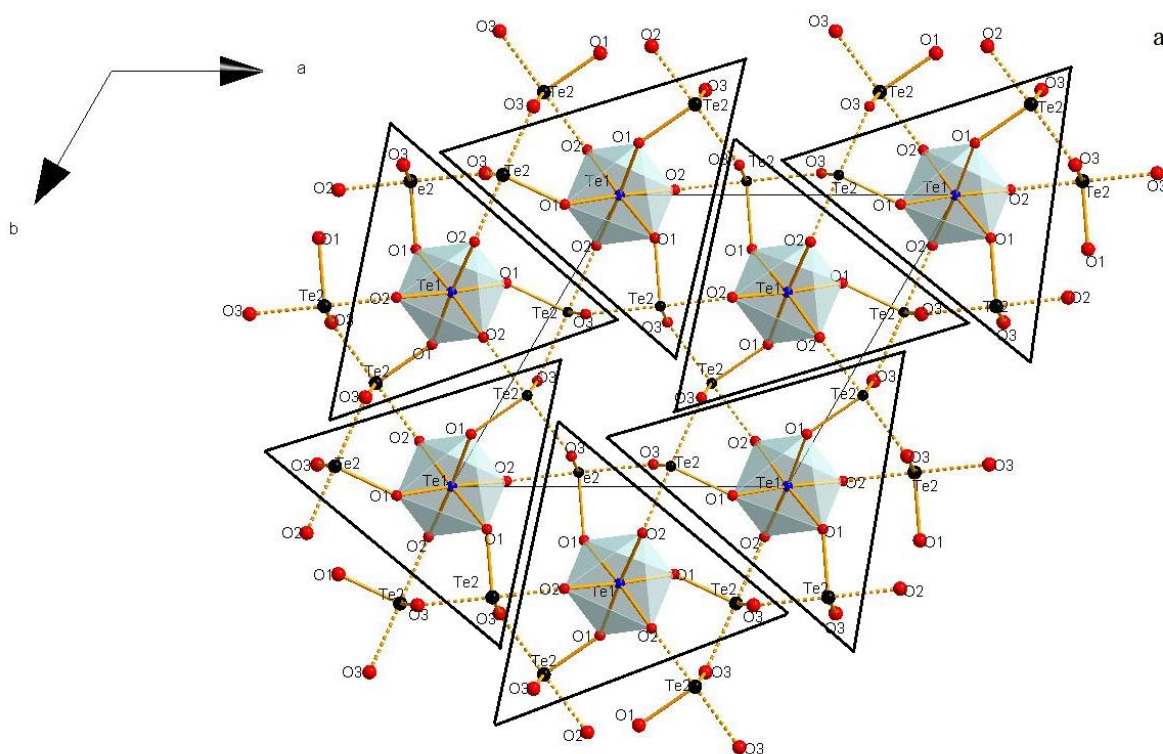
II.1.2.2. Evolution structurale dans le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$.

Avant toute interprétation, une question d'ordre sémantique doit être abordée afin de ne pas créer de confusion. Dans la suite de ce chapitre on appellera « polymérisation », la faculté d'une phase cristallisée à posséder un grand nombre de ponts M-O-M dans toutes les directions de l'espace, même si le terme de réticulation serait peut-être plus correct. Néanmoins, dans le milieu verrier, cet abus de langage est accepté.

La description cristallographique de quatre structures du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ (voir partie I) a permis de mettre en évidence le passage progressif d'une structure initialement de type îlot ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, $x=0$), composées de molécules TeO_2 quasiment isolées les unes des autres, vers une structure finalement tridimensionnelle ($\text{TeO}_3\text{-}\beta$, $x=1$), formées de chaînes symétriques $\text{Te}^{6+}\text{-O-Te}^{6+}$ infiniment longues. Entre ces deux « extrêmes » apparaît les deux structures « intermédiaires » Te_4O_9 et Te_2O_5 qui, si l'on y regarde de plus près, apportent de précieuses informations sur la transition $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Considérons dans un premier temps le composé Te_4O_9 . Si l'on part du postulat que les deux liaisons axiales du disphénoïde TeO_4 sont, de la même façon que dans le composé TeO_2 , trop grandes pour être considérées comme des liaisons chimiques à part entière³³ ($d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_2} = 2,019 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_3} = 2,144 \text{ \AA}$), alors le terme disphénoïde devient inapproprié et doit être remplacé par celui de pseudo-molécules TeO_2 ($d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_3} = 1,883 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_1} = 1,902 \text{ \AA}$). Dans ce cas, cette structure peut être considérée comme étant constituée d'oligomères Te_4O_9 , définis dans le plan (a,b), et liés les uns aux autres par des liaisons intermoléculaires de faibles intensités (anciennement les liaisons axiales).

Chaque oligomère correspond alors au résultat de la polymérisation d'un octaèdre TeO_6 et de trois pseudo-molécules TeO_2 par mise en commun de trois atomes d'oxygènes O_1 (figure III.6). Il s'en suit donc la création, pour chaque oligomère du réseau, de trois ponts (ou trois chaînes) $\text{Te}^{6+}-\text{O}_1-\text{Te}^{4+}$ assez symétriques comme l'atteste la figure III.6 ($d_{\text{Te}^{6+}-\text{O}_1} = 1,947 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_1} = 1,902 \text{ \AA}$).



³³ En particulier celle de longueur 2,14 Å qui est encore plus longue que celle rencontrée dans TeO_2 .

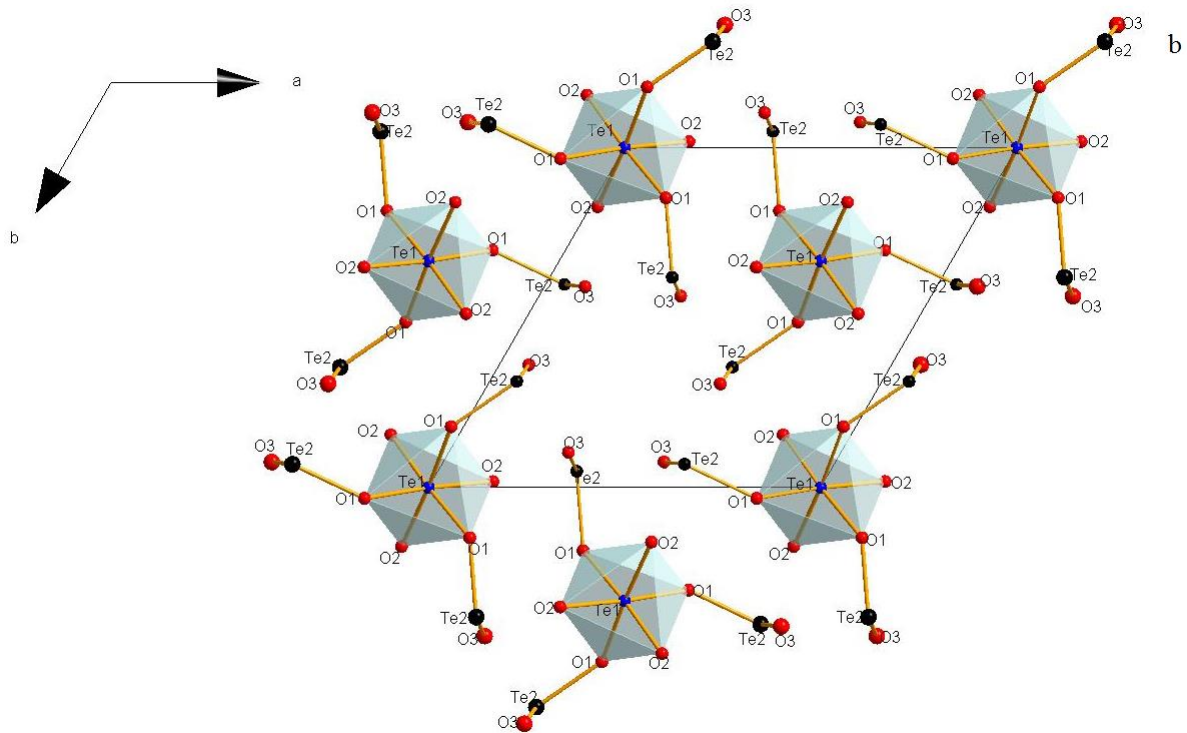


Figure III.6 : **(a)**, représentation de la structure du composé Te_4O_9 en considérant les liaisons axiales du disphénoïde trop longues pour être considérées comme des liaisons chimiques à part entière (représentées en pointillés). Les triangles noirs permettent de mettre en évidence les oligomères Te_4O_9 . **(b)**, une représentation plus simple de la structure du composé Te_4O_9 , dans laquelle les liaisons axiales des disphénoïdes ne sont pas représentées.

Si l'on considère le même postulat que précédemment dans le cas du composé Te_2O_5 ($d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_4} = 2,071 \text{ \AA}$, $d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_5} = 2,081 \text{ \AA}$) alors cette structure peut être décrite comme une structure bidimensionnelle formée de couches à l'intérieur desquelles chaque octaèdre TeO_6 partage quatre de ces atomes oxygènes avec quatre autres octaèdres voisins et ces deux atomes oxygènes restants (oxygènes terminaux) avec deux pseudo-molécules TeO_2 (figure III.7). Il se forme alors entre les octaèdres des chaînes infiniment longues de ponts relativement symétriques $\text{Te}^{6+}-\text{O}_{2/3}-\text{Te}^{6+}$ ($d_{\text{Te}^{6+}-\text{O}_2} = 1,932$ et $1,972 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te}^{6+}-\text{O}_3} = 1,927$ et $1,906 \text{ \AA}$), définies dans le plan (a, b), ainsi que des chaînes finies quasiment symétriques constituées de ponts $\text{Te}^{6+}-\text{O}_1-\text{Te}^{4+}$ ($d_{\text{Te}^{6+}-\text{O}_1} = 1,927 \text{ \AA}$ et $d_{\text{Te}^{4+}-\text{O}_1} = 1,913 \text{ \AA}$) orientées le long de l'axe c de la maille qui, pour rappel, est la direction d'empilement des couches.

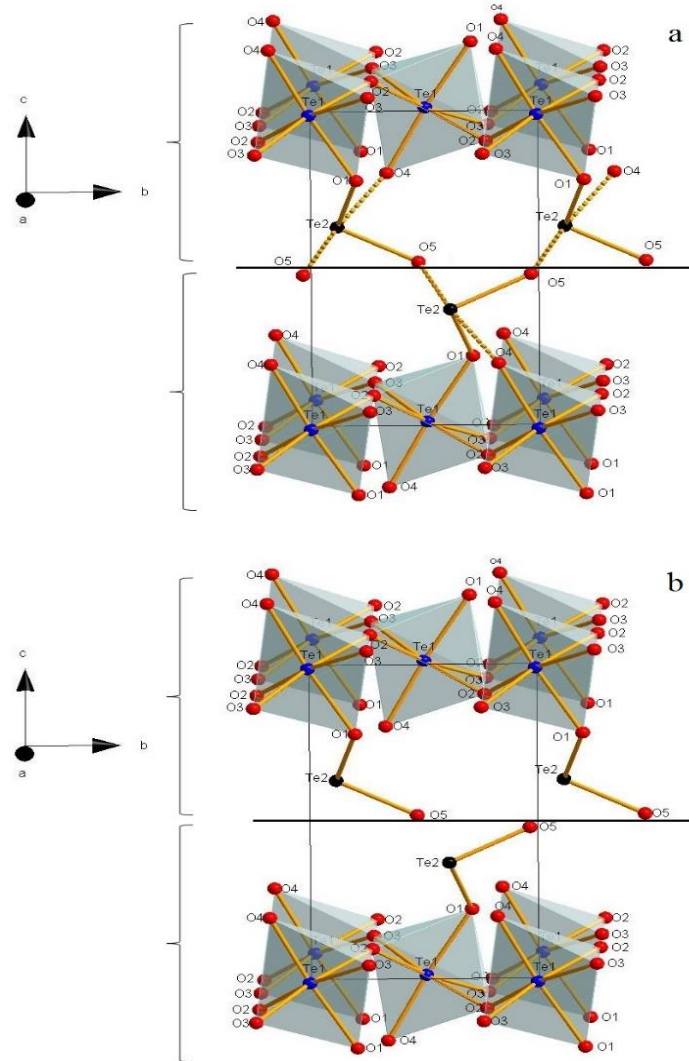


Figure III.7 : **(a)**, représentation de la structure du composé Te_2O_5 en considérant les liaisons axiales du disphénoïde trop longues pour être considérées comme des liaisons chimiques à part entière (représentées en pointillés). Les accolades permettent de mettre en évidence les couches formées d'octaèdres et de disphénoïdes. **(b)**, une représentation plus simple de la structure du composé Te_2O_5 , dans laquelle les liaisons axiales des disphénoïdes ne sont pas représentées.

Outre les changements de symétrie associés à la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{Te}_4\text{O}_9 \rightarrow \text{Te}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$, celle-ci se caractérise par l'apparition progressive de chaînes $-(\text{Te-O-Te})_n-$ ($n \geq 0$) de plus en plus longues et symétriques. Ces chaînes sont tout d'abord inexistantes dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (molécule), finies dans la phase Te_4O_9 (oligomères), et deviennent infinies dans la phase Te_2O_5 (le long des directions a et b de la maille cristalline) mais surtout dans la phase $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, en formant des réseaux respectivement bi et tridimensionnels. En résumant simplement, on pourrait dire que les structures « polymérisent » avec l'ajout progressif en TeO_6 . Cette « polymérisation » correspond à la première des conditions nécessaire à l'apparition du phénomène de délocalisation électronique.

II.1.2.3. Evolution du gap énergétique et calcul de densité d'états dans le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$.

- *Définition.*

Le calcul des gaps énergétiques et des densités d'états est réalisé avec le logiciel SIESTA, selon les mêmes paramètres (fonctionnelle, base, mesh-cutoff etc.) que ceux utilisés pour le calcul des propriétés optiques linéaires et non linéaires (voir Chapitre I, tableau I.2). Pour ces deux types de calcul, les structures optimisées géométriquement dans la partie I ont été utilisées. La détermination des gaps énergétiques associés aux composés TeO_2 - α , Te_4O_9 , Te_2O_5 et TeO_3 - β nécessite préalablement de connaître la structure de bandes de chacun d'eux.

Celle-ci correspond à un ensemble de courbe de dispersions notée $E=f(k)$, où E représente l'énergie d'un niveau électronique donné et k un vecteur d'onde de la zone de Brillouin associé à un électron. L'ensemble de ces courbes est représentée par une succession de bandes d'énergies permises (bandes de valence et de conduction) pouvant être séparées par des bandes d'énergies interdites (gap énergétique). Selon que les extrema des bandes de valence et de conduction soient situés en un même point k ou en des points k différents de la zone de Brillouin, on parlera de gap direct ou indirect³⁴ respectivement.

La densité d'états électroniques (en anglais Density Of States, DOS) permet de quantifier, pour une énergie donnée, le nombre de niveaux électroniques ou plus simplement de « places » occupées par les électrons, au sein de la bande de valence ou de conduction. On parlera dans ce cas de densité électronique totale. En réalité, celle-ci résulte de la somme des contributions des différents niveaux électroniques, c'est-à-dire des différentes orbitales atomiques associées à chacun des atomes qui constituent le matériau considéré. On parlera alors de densité électronique partielle. Elle permettra de renseigner sur les orbitales atomiques impliquées dans les transitions entre bande de valence et de conduction.

³⁴ Pour un matériau, la nature du gap (direct ou indirect) est une donnée importante. Par exemple, elle joue un rôle fondamental dans l'interaction des matériaux semi-conducteur avec un rayonnement électromagnétique, et donc dans le fonctionnement des composants utilisés en optoélectronique.

• **Résultats.**

La figure III.8 représente les zones de Brillouin associées aux composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, Te_4O_9 , Te_2O_5 et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ainsi que les « chemins » suivis à l'intérieur de celles-ci, le long des points de hautes symétries, dont les coordonnées sont reportées dans le tableau III.6. Ces chemins sont ceux le long desquels les structures de bandes électroniques sont définies.

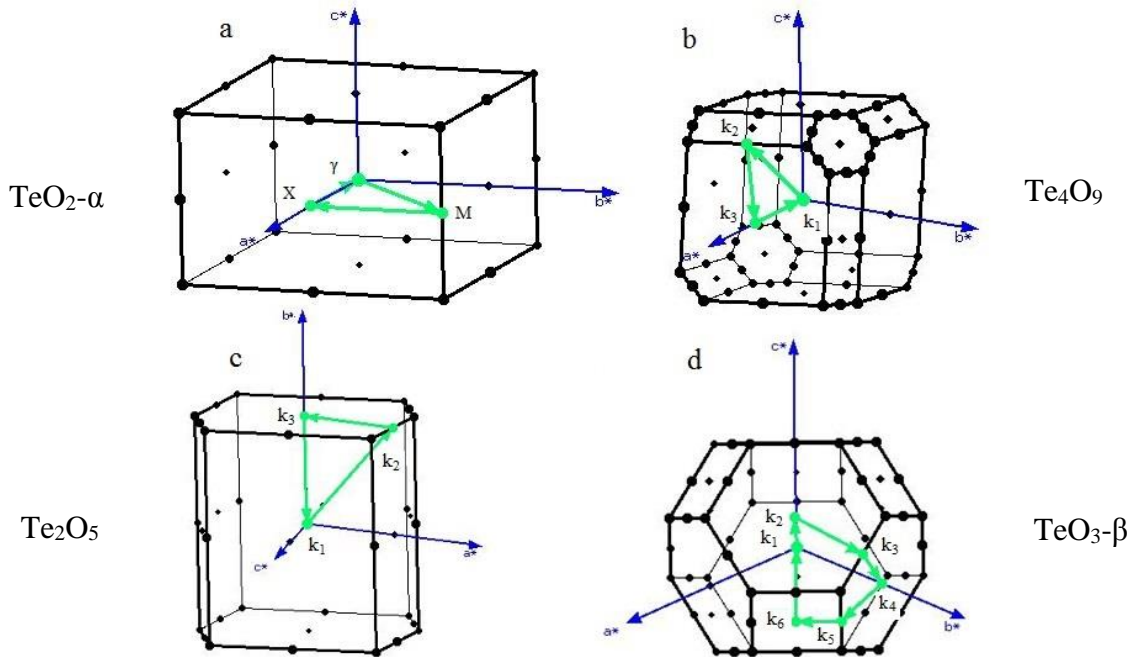


Figure III.8 : Zones de Brillouin des composés du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. (a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ($x = 0$), (b) Te_4O_9 ($x = 1/4$), (c) Te_2O_5 ($x = 1/2$) et (d) $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ($x = 1$).

Composés	Point de hautes symétries
$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	$\Gamma (0 ; 0 ; 0)$ $M (0,5 ; 0,5 ; 0)$ $X (0,5 ; 0 ; 0)$ $\Gamma (0 ; 0 ; 0)$
Te_4O_9	$k_1 (0 ; 0 ; 0)$ $k_2 (0,56494 ; 0 ; 0,43506)$ $k_3 (0,5 ; 0 ; 0)$ $k_4 (0 ; 0 ; 0)$
Te_2O_5	$k_1 (0 ; 0 ; 0)$ $k_2 (0,5 ; 0,5 ; 0)$ $k_3 (0 ; 0,5 ; 0)$ $k_4 (0 ; 0 ; 0)$
$\text{TeO}_3\text{-}\beta$	$k_1 (0 ; 0 ; 0)$ $k_2 (0,5 ; 0,5 ; 0,5)$ $k_3 (0,36868 ; 0,76265 ; 0,36868)$ $k_4 (0 ; 0,5 ; 0)$ $k_5 (0,36868 ; 0,63132 ; 0)$ $k_6 (0,5 ; 0,5 ; 0)$ $k_7 (0;0;0)$

Tableau III.6 : Coordonnées des points de hautes symétries au sein des zones de Brillouin des composés du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$.

Les structures de bandes électroniques de ces quatre composés sont indiquées à la figure III.9 ci-dessous. Trois gaps énergétiques à transition indirecte sont observés pour les composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, Te_4O_9 et Te_2O_5 dont les valeurs sont respectivement égales à 2,86, 1,89 et 1,47 eV. Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, quant à lui, présente une transition directe et un gap énergétique d'une valeur de 0,99 eV.

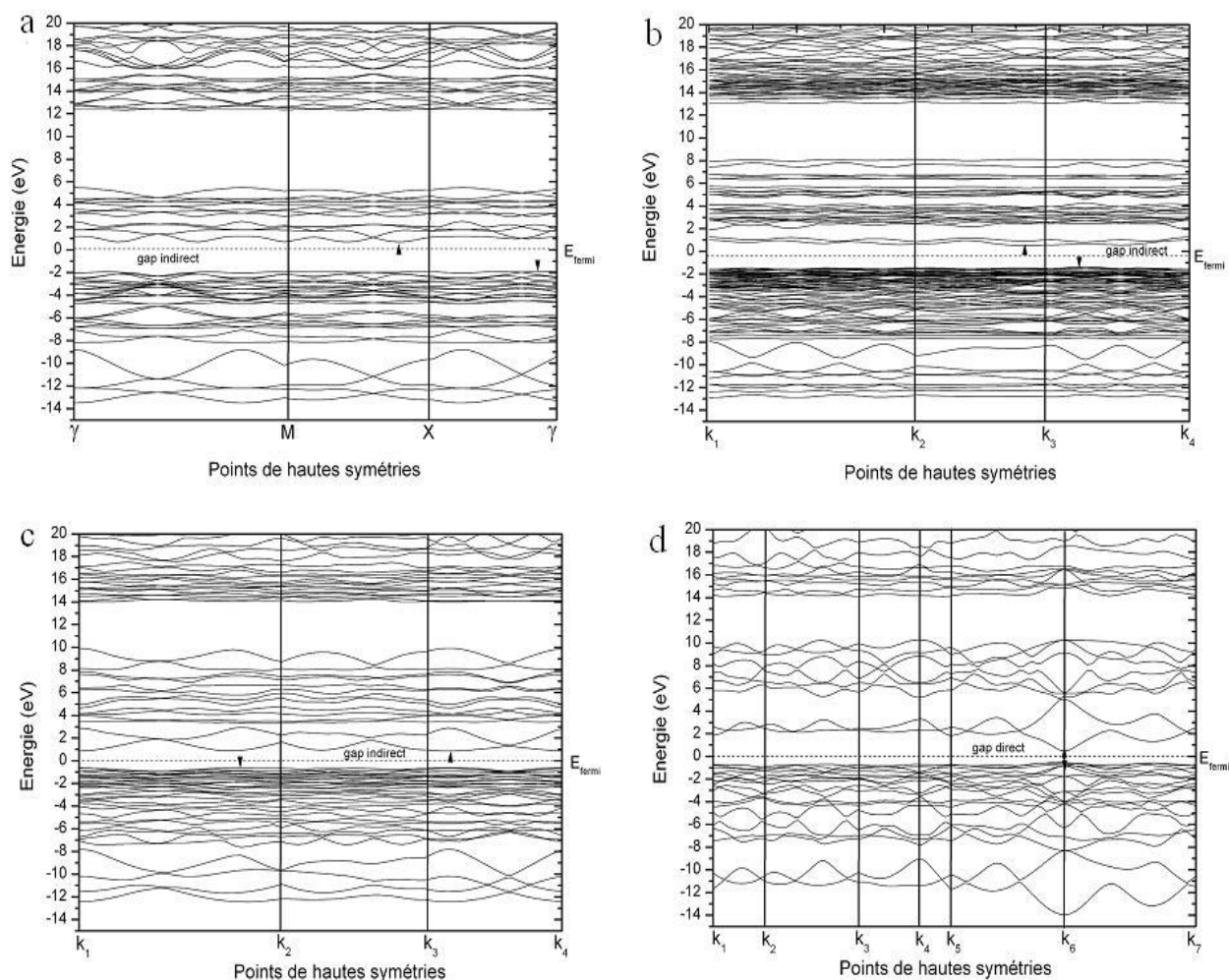


Figure III.9 : Structure de bandes des composés du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. (a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, (b) Te_4O_9 , (c) Te_2O_5 et (d) $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Au-dessus du niveau de Fermi, d'énergie E_f , sont localisées les bandes de valence, en-dessous, les bandes de conduction. Les marqueurs noirs sur chacune des figures représentent le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence.

La figure III.10 représente les densités d'états électroniques totales (en noir) et partielles (en couleur) des quatre phases $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, Te_4O_9 , Te_2O_5 et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Quel que soit le composé considéré, les niveaux énergétiques impliqués dans la formation des bandes de valence (BV) sont très majoritairement constitués des orbitales 2p de l'atome d'oxygène tandis que ceux impliqués dans la formation des bandes de conduction (BC) sont principalement formés des orbitales 5p de l'atome de tellure, et, dans une moindre mesure des orbitales 5s. Aux plus hautes énergies, la contribution des orbitales 5d doit être considérée.

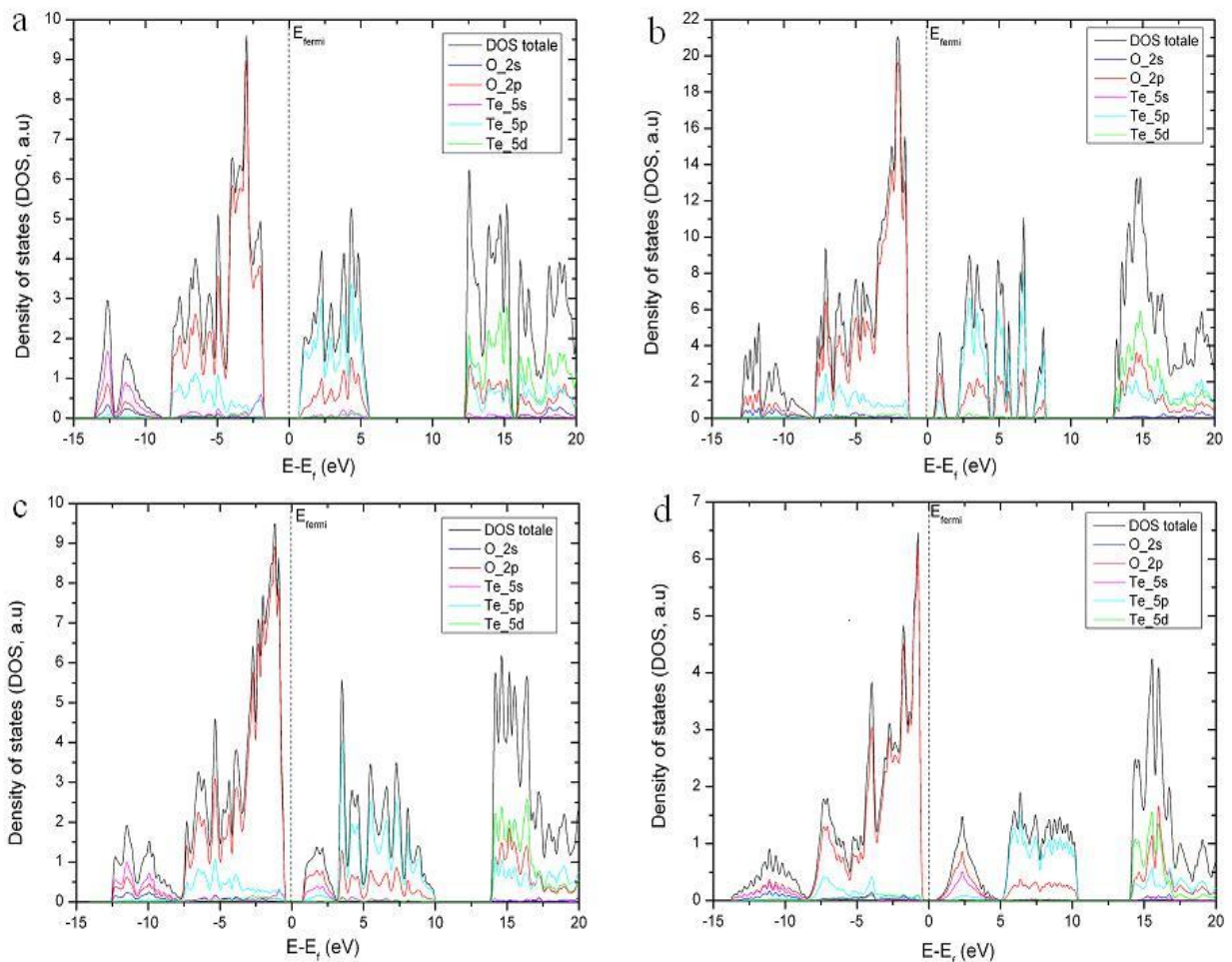


Figure III.10 : Densités d'états totales (en noir) et partielles (en couleurs) des composés du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. (a) $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, (b) Te_4O_9 , (c) Te_2O_5 et (d) $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

C'est entre ces différentes orbitales atomiques que se font les transitions électroniques entre bandes de valence et de conduction, responsables de la délocalisation électronique dans les quatre composés du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. Pour plus de clarté, l'ensemble des résultats (gap et DOS) est rassemblé dans le tableau III.7.

	TeO₂-α x=0	Te₄O₉ x=1/4	Te₂O₅ x=1/2	TeO₃-β x=1
$\langle \chi^{(3)} \rangle$	22 (10⁻¹³ esu)	37.6 (10⁻¹³ esu)	45.1 (10⁻¹³ esu)	222.3 (10⁻¹³ esu)
Gap théorique (SIESTA, GGA)	2,86 eV	1,89 eV	1,47 eV	0,99 eV
Gap théorique (autres auteurs)	2,81 (indirect) [9]	/	/	/
Nature du gap théorique (SIESTA)	Indirect	Indirect	Indirect	direct
Gap experimental	3,79 eV [10]	^{/35}	^{/35}	3,2 eV³⁵
Nature du gap expérimental	Indirect [10]	/	/	/
Orbitales atomiques impliquées dans la BV	Oxygène 2p	Oxygène 2p	Oxygène 2p	Oxygène 2p
Orbitales atomiques impliquées dans la BC	Tellure 5p (majoritaire) Tellure 5s, 5d (minoritaire)	Tellure 5p (majoritaire) Tellure 5s, 5d (minoritaire)	Tellure 5p (majoritaire) Tellure 5s, 5d (minoritaire)	Tellure 5p (majoritaire) Tellure 5s, 5d (minoritaire)

Tableau III.7 : Susceptibilités optiques non linéaires moyennes $\langle \chi^{(3)} \rangle$ des composés TeO₂- α , Te₄O₉, Te₂O₅ et TeO₃- β et gap (calculé et expérimental) associés.

Plusieurs choses sont à noter. Tout d'abord, d'un point de vue purement calculatoire, il est important de remarquer que les valeurs de gap théoriques diffèrent nettement des valeurs expérimentales, en particulier pour le composé TeO₃- β . Malgré une différence de l'ordre de 1 eV par rapport à la valeur expérimentale, le gap énergétique obtenu théoriquement pour le composé TeO₂- α est en accord avec ce que l'on peut trouver dans la littérature [9] pour une fonctionnelle de type GGA-PBE. On notera par ailleurs que la nature de son gap énergétique (indirect) est correctement reproduite par SIESTA. L'origine de cette différence est principalement liée à la fonctionnelle d'échange-corrélation utilisée, en l'occurrence une fonctionnelle de type GGA.

³⁵ Le gap énergétique de TeO₂- α est bien connu expérimentalement. Cependant ceux de Te₄O₉, Te₂O₅ et TeO₃- β ne le sont pas. Les poudres de Te₄O₉ et Te₂O₅ étant très difficiles à synthétiser pur, il ne sera pas possible de mesurer expérimentalement leur gap. En revanche, le protocole de synthèse du composé TeO₃- β est connu et bien maîtrisé. Par conséquent une mesure expérimentale a pu être réalisée au laboratoire.

Celle-ci, au même titre que les fonctionnelles de type LDA, sont bien connues pour sous-estimer fortement le gap des isolants et des semi-conducteurs. Ainsi, même si aucunes valeurs expérimentales n'existent à ce jour pour les deux composés Te_4O_9 et Te_2O_5 , il peut être supposé sans risque de se tromper, que les deux valeurs théoriques calculées sont bien en deçà des valeurs expérimentales (réelles). D'autre part, bien que les valeurs de gap énergétiques théoriques soient décalées par rapport aux valeurs expérimentales, leur évolution avec la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 semble logique et en accord avec la littérature (la valeur de $\chi^{(3)}$ augmente quand le gap diminue). En effet, en suivant l'évolution de l'indice de réfraction linéaire (n_0)³⁶ et non linéaire (n_2)³⁷ de différents oxydes inorganiques en fonction de leurs gaps énergétiques³⁸, Dimitrov et al [11, 16] ont montré que plus le gap énergétique est faible plus les indices de réfraction linéaire et non linéaire sont importants. Ces deux entités (n_0 et n_2) étant respectivement liées à la susceptibilité optique linéaire $\chi^{(1)}$ et non-linéaire $\chi^{(3)}$ par les deux relations ci-dessous [17], les conclusions de ces études peuvent donc s'appliquer à ces deux propriétés.

$$n_0^2 = \chi^{(1)} + 1 \text{ (III. 1) et } n_2(esu) = \frac{3\pi}{n_0} \chi^{(3)}(esu) \text{ (III. 2)}$$

Où $\chi^{(3)}$ et $\chi^{(1)}$ sont des estimations effectives des tenseurs totaux.

De plus, une évolution similaire du $\chi^{(3)}$ est observée au sein des verres des systèmes binaires PbO-SiO_2 [18], $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [18], $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$ [19], $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [20] et $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ [21], où l'augmentation du $\chi^{(3)}$ des différentes compositions vitreuses associées à chacun de ces systèmes est systématiquement accompagnée par une diminution du gap énergétique. Cette diminution du gap énergétique correspond à la deuxième des conditions nécessaires à l'apparition du phénomène de délocalisation électronique. Gardant à l'esprit tout ce qui vient d'être dit, il est clair que les calculs de gaps énergétiques ne possèdent aucun caractère prédictif. En revanche, les tendances définies sont bonnes, et c'est précisément sur cela qu'il est important de se concentrer, car ce sont justement les tendances qui permettront d'apporter des éléments de réponses quant à l'origine structurale des propriétés optiques non-linéaires dans le système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$.

³⁶ Les indices de réfraction linéaires ont été déterminés dans les travaux de Dimitrov et Sakka [11].

³⁷ Les indices de réfractons non linéaires ont été déterminés dans les travaux de Gan et Lin [12].

³⁸ Les gaps ont été déterminés dans les travaux de Nozik et al [13], Philipp et al [14], Uchida et al [10] et le handbook of chemistry et physics [15]

II.1.2.4. Discussion.

Dans cette partie, le postulat de départ consistait à considérer la délocalisation électronique comme la source des fortes propriétés non-linéaires des oxydes de tellure. Postulat a priori parfaitement cohérent à la vue de la bibliographie présentée au chapitre II. Cette notion de délocalisation électronique a été discutée et deux critères conditionnant son apparition ont été mis en évidence : un degré de « polymérisation » important et la faible valeur du gap énergétique. Dans le cadre de cette étude des phases du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$, ces deux critères sont rencontrés, prouvant sans équivoque la présence de ce phénomène. En effet, chaque structure devient au fil de la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$, formée de chaînes Te-O-Te de plus en plus longues et symétriques et présente un gap de plus en plus faible.

Ces évolutions, mises en parallèle avec celle de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 (tableau III.5), atteste que la délocalisation électronique, qui s'opère des bandes de valence vers les bandes de conduction (orbitales 2p de l'atome d'oxygène et 5p de l'atome de tellure respectivement) devient prépondérante à mesure que le système évolue depuis $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ vers $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Il s'en suit logiquement une augmentation des propriétés non-linéaires. En revanche, il est important de remarquer que les propriétés linéaires semblent insensibles à l'évolution du degré de polymérisation et du gap énergétique. Deux questions importantes restent toutefois sans réponse : D'une part, comment expliquer la « polymérisation » progressive des phases du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$, d'autre part la diminution du gap énergétique qui leur est associé ?

Remarque : Il faut garder à l'esprit que l'ajout d'un oxygène supplémentaire (c'est-à-dire de six électrons de valence) entre $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ peut avoir une influence sur l'augmentation de la susceptibilité optique non-linéaire, et que sa contribution n'est pas connue et difficile à évaluer. Ceci fera l'objet d'une discussion dans la partie « approche moléculaire ».

II.1.3. Influence de la disparition de la paire libre.

Le chapitre II, de même que la partie précédente, ont montré que la liaison Te-O, en formant des chaînes $-(\text{Te-O-Te})_n-$, favorisait le mécanisme de délocalisation électronique, lui-même responsable des fortes propriétés non-linéaires. Smirnov et al [22], dans leur travaux, réalisés sur des clusters $(\text{TeO}_2)_2$ et $(\text{TeO}_2)_3$, ont proposé l'hypothèse selon laquelle ce mécanisme pouvait être attribué aux orbitales atomiques d de l'atome de tellure intervenant dans les orbitales moléculaires de la liaison Te-O.

Cette hypothèse semble cohérente puisqu'elle va dans le même sens que celles proposées par d'autres auteurs qui attribuent la forte non-linéarité des verres tellurites $(\text{TeO}_2-\text{M}_i\text{O}_k)$, en particulier ceux constitués de cations M possédant des valences de 5 ou 6 (Nb, Mo, W), à la contribution de leurs orbitales atomiques d [23-28]. Lines [29-31], quant à lui, évoque le rôle de ces mêmes orbitales dans le cas d'oxydes inorganiques formés de cations appartenant au bloc d du tableau périodique (métaux de transitions). Gardant à l'esprit l'hypothèse avancée par Smirnov et al, il est légitime de s'interroger sur l'influence de telles orbitales atomiques sur la variation de la susceptibilité optique non-linéaire observée lors de la transformation $\text{TeO}_2-\alpha \rightarrow \text{TeO}_3-\beta$.

D'un point de vue cristalochimique, les composés $\text{TeO}_2-\alpha$ et $\text{TeO}_3-\beta$ se différencient par la nature du polyèdre qui les constitue, à savoir le disphénoïde et l'octaèdre respectivement. Ce changement d'environnement atomique de l'atome de tellure est lié à un changement d'hybridation de celui-ci³⁹, typiquement sp^3d (bipyramide trigonale) vers sp^3d^2 (octaèdre), et se traduit par la disparition de la paire libre de l'ion Te^{4+} au profit de la formation de l'ion Te^{6+} par la participation des deux électrons de celle-ci à la création de deux liaisons Te-O supplémentaires. Les proportions des contributions des orbitales atomiques (5s, 5p et 5d) initialement impliquées dans la formation des cinq orbitales hybrides de l'atome de tellure dans le disphénoïde TeO_4 , et donc in fine dans les liaisons Te-O, vont alors être modifiées lors du passage à un environnement octaédrique, puisqu'il sera nécessaire de former six orbitales hybrides. Le tableau III.8 ci-dessous montre les populations des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure impliquées dans la formation des liaisons Te-O des polyèdres TeO_4 et TeO_6 dans les composés $\text{TeO}_2-\alpha$ et $\text{TeO}_3-\beta$ respectivement.

³⁹ L'hybridation de l'atome d'oxygène reste constante.

		TeO ₂ -α (x=0) sp ³ d (TeO ₄)	TeO ₃ -β (x=1) sp ³ d ² (TeO ₆)
$\langle \chi^{(3)} \rangle$ (10 ⁻¹³ esu)	/	22	222,3
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en «électrons»)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	1,79 1,88 0,17	1,25 1,42 0,37
Population totale des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en "électrons")	5s + 5p + 5d	3,84	3,04
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en %)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	46,60 49,00 4,40	41,30 46,60 12,10
Charges atomiques ⁴⁰	Te O	2,16 -0,54	2,96 -0,49

Tableau III.8 : Population et taux d'occupation des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure dans les composés TeO₂-α et TeO₃-β optimisés géométriquement par le logiciel SIESTA 2.0.

Le tableau III.8 montre qu'à ce changement d'hybridation de l'atome de tellure correspond une augmentation nette de la population des orbitales atomiques d (+175 %) et une faible diminution de celle des orbitales atomiques s et p dans chaque liaison Te-O (-12 et -5 % respectivement), lors de la transformation TeO₄ → TeO₆ (en rouge dans le tableau III.8). L'apparition de l'environnement octaédrique, semble donc majoritairement conditionnée par la forte augmentation de la population des orbitales atomiques d de l'atome de tellure dans les liaisons Te-O. En proposant alors six liaisons Te-O au lieu de quatre dans le disphénoïde, l'octaèdre offre davantage de possibilité de jonctions entre les différents polyèdres et par conséquent plus de ponts Te-O-Te, ce qui explique logiquement la « polymérisation » progressive des quatre phases du système (1-x)TeO₂ + xTeO₃ avec l'ajout d'octaèdres TeO₆.

⁴⁰ Dans le tableau III.8, la mention « charge atomique » représente, dans le cas de l'atome de tellure, le nombre total d'électrons cédé aux 4 ou 6 atomes d'oxygènes. Par conséquent, la charge atomique associée à l'atome d'oxygène correspond au nombre d'électrons gagné par chaque atome d'oxygène et provenant de chaque atome de tellure. On remarquera également que la somme du nombre d'électrons contenus dans les différentes orbitales atomiques de l'atome de tellure (5s, 5p et 5d) avec celui correspondant aux électrons qui ont été perdus par ce dernier et cédé aux atomes d'oxygène (c'est-à-dire la charge atomique de l'atome de tellure) est égale à 6, c'est-à-dire le nombre d'électrons initialement présents dans ses couches de valence.

En revanche, justifier la baisse du gap énergétique est une chose plus complexe. De prime abord, il semble évident que l'augmentation de la proportion en octaèdres TeO_6 en soit à l'origine. Or, cette augmentation du nombre d'octaèdre (au détriment du nombre de disphénoïdes) se traduit, comme cela a été indiqué précédemment, par un accroissement du nombre d'ions Te^{6+} , autrement dit, un accroissement de la participation des orbitales atomiques d de l'atome de tellure dans les liaisons Te-O, mais également, et il ne faut pas l'oublier, par une augmentation progressive du nombre d'atomes d'oxygène dans chacun des quatre composés. Par conséquent, il est particulièrement difficile d'estimer la contribution de chacun de ces phénomènes dans la baisse du gap énergétique. Cependant, compte tenu du fait que les propriétés électroniques telles que le gap énergétique sont sensibles à la structure électronique, il peut d'ores et déjà être supposé qu'aucune de ces deux contributions n'est nulle, du fait de leur participation dans la modification du nuage électronique du disphénoïde lors de la transformation $\text{TeO}_{2-\alpha} \rightarrow \text{TeO}_{3-\beta}$.

II.1.4. Résumé de l'approche périodique.

Dans cette dernière partie, le rôle des orbitales atomiques d de l'atome de tellure a clairement été mis en évidence. En augmentant leur contribution lors de la transformation $\text{TeO}_{2-\alpha} \rightarrow \text{TeO}_{3-\beta}$, les orbitales atomiques d permettent la création de deux liaisons Te-O supplémentaires, provoquant alors la formation d'octaèdres TeO_6 et donc, in fine, la disparition progressive de la paire libre de l'atome de tellure. Cette évolution, mise en parallèle avec celle des susceptibilités optiques non-linéaires prouve l'influence mineure de la paire libre sur les propriétés non-linéaires, confirmant les hypothèses avancées par Soulis [32] et Berkaine [8]. L'augmentation du nombre de liaisons Te-O via la formation d'octaèdres TeO_6 , accroît la possibilité de jonctions entre les polyèdres, ce qui explique la polymérisation progressive des phases du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. D'autre part, cette augmentation du nombre d'octaèdres explique probablement l'origine de la baisse du gap énergétique entre les composés $\text{TeO}_{2-\alpha}$ et $\text{TeO}_{3-\beta}$ du fait, entre autres, de l'augmentation de la participation des orbitales atomiques d de l'atome de tellure. Ces orbitales semblent donc à l'origine (ou du moins en partie) des deux conditions qui génèrent la délocalisation électronique, elle même responsable des fortes valeurs de susceptibilité optique non-linéaires d'ordre 3 au sein des quatre composés étudiés. En revanche, ce mécanisme ne semble avoir aucune influence sur les susceptibilités optiques linéaires.

II.2. Approche moléculaire.

II.2.1. Stratégie d'approche.

Un des objectifs de ce travail était d'établir une relation entre l'approche périodique (macroscopique) et moléculaire (microscopique) afin de montrer que ces deux approches pouvaient se compléter et apporter des conclusions similaires. D'autre part, l'étude du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$ représente une occasion unique de s'intéresser, à une échelle plus locale, aux propriétés linéaires et non linéaires de clusters d'oxyde de tellure Te^{6+} , chose qui n'a, à ce jour, jamais été réalisée.

A ce titre, deux cas vont être distingués. Tout d'abord les deux polyèdres constitutifs des composés TeO_2 - α et TeO_3 - β , à savoir le disphénoïde TeO_4 et l'octaèdre TeO_6 respectivement, vont être considérés. L'objectif est simple : vérifier si l'on peut retrouver à l'échelle du polyèdre, c'est-à-dire à l'échelle de la molécule isolée, les conclusions obtenues à l'échelle de la phase cristallisée. Pour ce faire, le disphénoïde et l'octaèdre sont respectivement assimilés à des molécules H_4TeO_4 et H_6TeO_6 (figure III.11). Pour rappel, les hydrogènes sont introduits afin de préserver la neutralité électronique des molécules et « simuler » les liaisons entre chacune d'elles et le réseau.

Dans un second temps, quatre clusters linéaires⁴¹ de plus grandes tailles, en l'occurrence, $(\text{TeO}_4)_4$ **(1)**, $(\text{TeO}_4)_3+(\text{TeO}_6)$ **(2)**, $(\text{TeO}_4)_2+(\text{TeO}_6)_2$ **(3)** et $(\text{TeO}_6)_4$ **(4)** seront considérées. A l'intérieur de ces clusters, la proportion en octaèdre TeO_6 croit de manière identique à celle des quatre composés du système binaire $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$: 0% dans $(\text{TeO}_4)_4$ (équivalent de TeO_2), 25% dans $(\text{TeO}_4)_3+(\text{TeO}_6)$ (équivalent de Te_4O_9), 50% dans $(\text{TeO}_4)_2+(\text{TeO}_6)_2$ (équivalent de Te_2O_5) puis finalement 100% dans le cluster $(\text{TeO}_6)_4$ (équivalent de TeO_3).

Pour assurer la cohérence et la rapidité des calculs, le même nombre d'atomes de tellure, quatre dans le cas présent, est systématiquement choisi. Des atomes d'hydrogènes sont également introduits pour les mêmes raisons que celles évoquées ci-dessus. Les quatre clusters finaux utilisés pour les calculs sont donc $\text{H}_{10}\text{Te}^{\text{IV}}_4\text{O}_{13}$ **(1)**, $\text{H}_{12}\text{Te}^{\text{IV}}_3\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_{15}$ **(2)**, $\text{H}_{14}\text{Te}^{\text{IV}}_2\text{Te}^{\text{VI}}_2\text{O}_{17}$ **(3)** et $\text{H}_{18}\text{Te}^{\text{VI}}_4\text{O}_{21}$ **(4)** (figure III.12).

⁴¹ Une forme linéaire a été privilégiée, car c'est celle qui, a priori, à la probabilité la plus élevée d'exister au sein du verre de TeO_2 [32].

L'objectif sera de vérifier si l'augmentation de la proportion en octaèdres TeO_6 dans les différents clusters, génère, en termes de propriétés, les mêmes tendances que celles observées dans les phases cristallisées (approche périodique). Dans cette étude, il est important de bien garder à l'esprit que seules les tendances seront comparées. Les propriétés calculées dans chacune de ces deux approches (α , $\chi^{(1)}$ etc.) ne peuvent pas en aucun cas être «numériquement comparées». Bien sûr, les molécules et clusters seront optimisés géométriquement par le logiciel Gaussian03, puis, leurs propriétés linéaires et non-linéaires (polarisabilité et hyperpolarisabilité respectivement) seront calculées. D'une manière analogue à ce qui a été présenté dans l'approche périodique, des valeurs moyennes de polarisabilité ($\langle\alpha\rangle$) et d'hyperpolarisabilité ($\langle\gamma\rangle$) seront considérées. Le calcul de $\langle\alpha\rangle$ et $\langle\gamma\rangle$ sera réalisé à partir des éléments diagonaux des tenseurs α et γ , à savoir les éléments tensoriels α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} et γ_{xxxx} , γ_{yyyy} et γ_{zzzz} respectivement.

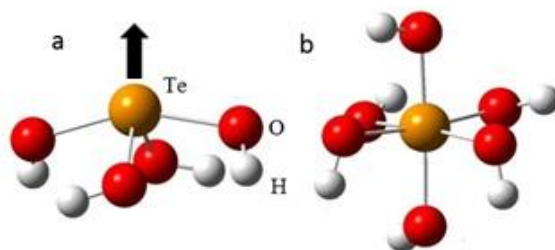


Figure III.11 : (a) Molécule H_4TeO_4 , la flèche noire indique l'orientation de la paire libre de l'atome de tellure, (b) Molécule H_6TeO_6 .

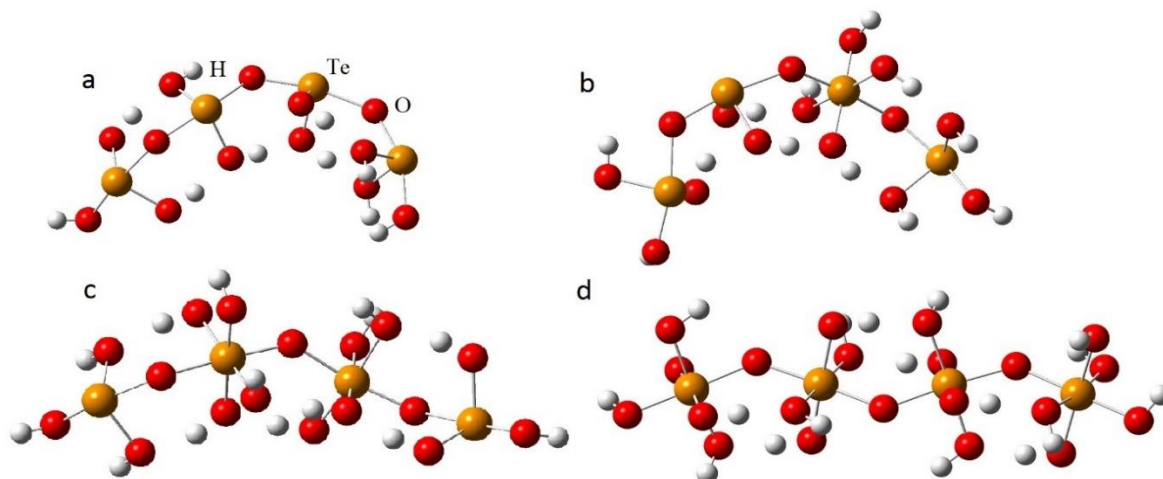


Figure III.12 : Quatre clusters optimisés. (a) cluster $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$ ((TeO_4)₄), (b) cluster $\text{H}_{12}\text{Te}^{4+}_3\text{Te}^{6+}\text{O}_{15}$ ((TeO_4)₃+(TeO_6)), (c) cluster $\text{H}_{14}\text{Te}^{4+}_2\text{Te}^{6+}_2\text{O}_{17}$ ((TeO_4)₂+(TeO_6)₂), (d) cluster $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$ ((TeO_6)₄).

II.2.2. Calcul de la polarisabilité α et de l'hyperpolarisabilité γ .

La polarisabilité $\langle\alpha\rangle$ et l'hyperpolarisabilité $\langle\gamma\rangle$ des deux molécules H_4TeO_4 et H_6TeO_6 ainsi que celles des quatre clusters $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_{12}\text{Te}^{4+}_3\text{Te}^{6+}\text{O}_{15}$, $\text{H}_{14}\text{Te}^{4+}_2\text{Te}^{6+}_2\text{O}_{17}$ et $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$ sont présentées dans les tableaux III.11 et III.12 respectivement. Deux choses sont à noter. Premièrement, la polarisabilité moyenne $\langle\alpha\rangle$ demeure globalement constante quel que soit la molécule ou le cluster considéré, deuxièmement, l'hyperpolarisabilité moyenne $\langle\gamma\rangle$ augmente nettement entre les molécules H_4TeO_4 et H_6TeO_6 (multipliée par un facteur 2,5) puis entre les clusters $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$ et $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$ (multipliée par un facteur 2,1). Ces tendances sont en accord avec ce qui a été observé précédemment dans le cas des phases cristallisées avec la susceptibilité optique linéaire moyenne $\langle\chi^{(1)}\rangle$ (homologue macroscopique de α) et la susceptibilité optique non-linéaire moyenne $\langle\chi^{(3)}\rangle$ (homologue macroscopique de γ).

Conscient du fait que l'augmentation du nombre d'électrons de valence (via les atomes d'hydrogènes et d'oxygènes) entre les molécules H_6TeO_6 et H_4TeO_4 (+14) ainsi qu'entre les clusters $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$ et $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$ (+44) joue certainement un rôle dans l'augmentation de $\langle\gamma\rangle$, cette grandeur est rapportée, pour chaque molécule et chaque cluster, au nombre total d'électrons de valence (seuls les électrons de valence sont considérés car ils sont les seuls à participer à la formation des liaisons chimiques). Les résultats sont sans équivoque, puisqu'ils montrent un facteur 1,8 entre l'hyperpolarisabilité moyenne de H_4TeO_4 et celle de H_6TeO_6 et un facteur 1,4 entre l'hyperpolarisabilité moyenne de $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$ et celle de $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$. Les électrons de valence supplémentaires ne peuvent donc pas expliquer à eux seuls la très forte augmentation de $\langle\gamma\rangle$. Ce résultat suggère également que l'augmentation du nombre d'électrons observée au niveau macroscopique (c'est-à-dire dans les phases cristallisées) ne peut pas être seule à l'origine de la forte augmentation des propriétés non-linéaires lors de la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Grandeurs calculées	H_4TeO_4	H_6TeO_6
$\langle\alpha\rangle$	43,0	47,0
$\langle\gamma\rangle$	805,6	1993,2
Nombre total d'électrons de valence (Te+O+H)	34	48
$\langle\gamma\rangle$ / par électron de valence	23,7	41,5

Tableau III.11 : Polarisation α et hyperpolarisation γ moyenne (en u.a) des molécules H_4TeO_4 et H_6TeO_6 .

Grandeurs calculées	H ₁₀ Te ₄ O ₁₃ (TeO ₄) ₄	H ₁₂ Te ₄ O ₁₅ (TeO ₄) ₃ + TeO ₆	H ₁₄ Te ₄ O ₁₇ (TeO ₄) ₂ + (TeO ₆) ₂	H ₁₈ Te ₄ O ₂₁ (TeO ₆) ₄
$\langle \alpha \rangle$	187,3	188,8	196,2	195,4
$\langle \gamma \rangle \cdot 10^5$	3,2	4,27	5,25	6,61
Nombre total d'électrons de valence (Te+O+H)	112	126	140	156
$\langle \gamma \rangle$ / par électron de valence	2861,9	3389,4	3750,9	3936

Tableau III.12 : Polarisabilité α et hyperpolarisabilité γ moyenne (en u.a) des molécules H₁₀Te₄O₁₃, H₁₂Te₄O₁₅, H₁₄Te₄O₁₇ et H₁₈Te₄O₂₁.

II.2.3. Influence de la disparition de la paire libre.

De la même manière que dans la transformation TeO₂- α \rightarrow TeO₃- β , les transformations H₄TeO₄ \rightarrow H₆TeO₆ (**1**) et H₁₀Te⁴⁺₄O₁₃ \rightarrow H₁₈Te⁶⁺₄O₂₁ (**2**) se traduisent par une disparition de la paire libre de l'atome de tellure. Les tableaux III.13 (cas **(1)**) et III.14 (cas **(2)**) ci-après montre qu'à cette disparition correspond, dans les deux cas, deux choses. Premièrement, une baisse de l'écart énergétique LUMO-HOMO (équivalent microscopique du gap énergétique), en particulier lors de la transformation **(2)**, où cet écart diminue progressivement avec l'augmentation de la proportion en octaèdres TeO₆. Deuxièmement, une augmentation très nette de la population des orbitales atomiques d de l'atome de tellure et une diminution de celles des orbitales s et p dans les liaisons Te-O (en rouge dans les tableaux III.13 et III.14). Ce dernier point, couplé avec l'effet de l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans chacune des deux transformations explique probablement l'origine de la baisse de l'écart énergétique LUMO-HOMO.

		H₄TeO₄ sp ³ d	H₆TeO₆ sp ³ d ²
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en «électrons »)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	1,53 2,62 0,76	1,08 2,42 1,13
Population totale des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en "électrons")	5s + 5p + 5d	4,91	4,63
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en %)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	31,1 53,4 15,5	23,3 52,3 24,4
Charges atomiques	Te O	1,09 -0,62	1,34 -0,59
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (en Hartree)	/	0,26	0,21

Tableau III.12 : Population des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure et écart énergétique LUMO-HOMO dans les molécules H₆TeO₆ et H₄TeO₄.

		H₁₀Te₄O₁₃ sp ³ d	H₁₂Te₄O₁₅ sp ³ d + sp ³ d ²	H₁₄Te₄O₁₇ sp ³ d + sp ³ d ²	H₁₈Te₄O₂₁ sp ³ d ²
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en «électrons »)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	1,55 2,63 0,78	/ / /	/ / /	1,06 2,33 1,12
Population totale des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en "électrons")	5s + 5p + 5d	4,96	/	/	4,51
Population des orbitales atomiques de l'atome de Tellure (en %)	5s (Te) 5p (Te) 5d (Te)	31,2 53 15,8	/ / /	/ / /	23,5 51,6 24,9
Charges atomiques	Te O	1,12 -0,63	/ /	/ /	1,43 -0,6
$\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ (en eV)	/	0,172	0,154	0,146	0,139

Tableau III.13 : Population des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure et écart énergétique LUMO-HOMO dans les molécules H₁₀Te₄O₁₃, H₁₂Te₄O₁₅, H₁₄Te₄O₁₇ et H₁₈Te₄O₂₁.

Par ailleurs, le « degré de polymérisation » n étant constant dans les deux cas étudiés ($n=1$ pour les molécules et $n=4$ pour les clusters), ce paramètre ne peut aucunement influencer l'évolution de l'hyperpolarisabilité moyenne. Par conséquent seule la diminution de la différence énergétique LUMO-HOMO, via les deux contributions évoquées précédemment, peut expliquer l'accroissement de l'hyperpolarisabilité moyenne. Enfin, on notera également que la polarisabilité moyenne semble quasiment insensible aux changements associés aux transitions $\text{H}_4\text{TeO}_4 \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6$ et $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13} \rightarrow \text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$.

II.2.4. Résumé de l'approche moléculaire.

L'étude, via une approche moléculaire des deux molécules isolées H_4TeO_4 et H_6TeO_6 , et des quatre clusters linéaires $\text{H}_{10}\text{Te}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_{12}\text{Te}_4\text{O}_{15}$, $\text{H}_{14}\text{Te}_4\text{O}_{17}$ et $\text{H}_{18}\text{Te}_4\text{O}_{21}$ a permis de mettre en évidence des tendances similaires à celles observées dans l'approche périodique pour le système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$. On observe en effet la même évolution de $\langle\chi^{(3)}\rangle$ et $\langle\gamma\rangle$ avec le gap énergétique et l'écart LUMO-HOMO respectivement, le même effet de l'augmentation de la proportion en octaèdre TeO_6 sur $\langle\chi^{(3)}\rangle$ et $\langle\gamma\rangle$, et enfin, la même évolution de la contribution des orbitales atomiques de l'atome de tellure (5s, 5p et 5d) lors des transformations $\text{TeO}_2-\alpha \rightarrow \text{TeO}_3-\beta$ (périodique) et $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_6$ (moléculaire). Bien sûr, seule les tendances sont comparables. Il est donc clair que l'augmentation des propriétés non-linéaires, observées tant au niveau de la phase cristallisée que celui de la molécule et du cluster, s'explique selon le même mécanisme. En revanche, les propriétés linéaires y semblent insensibles.

Enfin, l'un de ces résultats offre de réelles perspectives d'un point de vue expérimental. Il s'agit de celui concernant l'influence des octaèdres TeO_6 sur les propriétés non-linéaires. En effet, l'insertion d'octaèdres TeO_6 dans un réseau de disphénoïdes (dans une phase cristallisée ou un cluster) a montré qu'elle avait un impact significatif sur l'augmentation des propriétés non-linéaires. C'est pourquoi, l'élaboration de verres contenant des polyèdres TeO_6 doit être impérativement envisagée.

III. Généralisation à d'autres systèmes.

III.1. Stratégie d'approche.

L'étude du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$ a montré que l'augmentation des propriétés optiques non-linéaires était liée d'une part, au phénomène de « polymérisation », d'autre part au faible écart énergétique entre la bande de valence et celle de conduction. Ces conclusions peuvent-elles être généralisées à d'autres systèmes, de sorte qu'il soit possible de « classer » les uns par rapport aux autres, les susceptibilités optiques de structures dont les stœchiométries et les compositions chimiques sont différentes ? Afin de répondre le plus correctement possible à cette question, il est impératif de pouvoir considérer un nombre important de composés chimiques et d'en extraire, par le calcul, un maximum d'informations ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$ et gap).

Cependant, deux paramètres rendent difficile ce genre d'étude. La première difficulté est d'ordre calculatoire. En effet, la réussite d'une telle étude reposant essentiellement sur la multitude de données qu'il est possible d'extraire des composés considérés, il est indispensable de posséder un nombre suffisant de bases et de pseudo-potentiels, et que ceux-ci soient de bonne qualité. La deuxième difficulté est d'ordre temporel. Comme cela a été signalé dans le chapitre I, l'estimation des susceptibilités optiques peut s'avérer extrêmement chronophage dans la mesure où celle-ci est fonction, entre autres, du nombre d'atomes présents dans la maille cristalline de la structure considérée.

Pour toutes ces raisons, le choix de structures potentiellement intéressantes, c'est-à-dire pour lesquelles les bases et pseudo-potentiels existent et soient de bonne qualité, et comprenant un nombre « restreint » d'atomes par maille (25 atomes au maximum) n'est pas si facile. A ce titre, 29 oxydes, répartis en deux catégories, ont été considérées dans le cadre de cette étude : D'une part les oxydes de type M_nO_m , au nombre de 21, d'autre part ceux de type $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$ ⁴², au nombre de 8.

⁴² Mis à part le composé tellurite $\text{Li}_2\text{Te}^{4+}\text{O}_3$ seuls des composés tellurates de type $\text{M}_n\text{Te}^{6+}_p\text{O}_m$ ont été considérés. Le nombre trop important d'atomes dans les structures de type $\text{M}_n\text{Te}^{4+}_p\text{O}_m$ rend difficile le calcul des propriétés (électroniques et optiques) qui leurs sont associées. Dans l'idéal cela aurait permis de comparer les propriétés des matériaux tellurates et tellurites.

Bien sûr, ces deux catégories d'oxydes n'étant pas constitués par le même nombre de cations (un dans le premier cas, deux dans le second), leurs propriétés respectives ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$ et gap énergétique) ne pourront pas être directement comparées. Par conséquent ils seront traités distinctement. De plus, l'objectif étant de comparer tous ces calculs les uns par rapport aux autres, il va de soi que ceux-ci doivent être impérativement réalisés dans des conditions similaires. C'est pourquoi, l'ensemble des calculs présentés ci-après ont été réalisés avec le même logiciel (SIESTA), selon le même protocole (celui décrit au chapitre I), en utilisant la même fonctionnelle d'échange-corrélation (GGA-PBE) etc.

Enfin, pour rappel, des valeurs moyennes de susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires seront considérées pour comparer les structures les unes par rapport aux autres, tel que,

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \frac{\chi_{xxxx}^{(3)} + \chi_{yyyy}^{(3)} + \chi_{zzzz}^{(3)}}{3} \quad (\text{III.3})$$

$$\langle \chi^{(1)} \rangle = \frac{\chi_{xx}^{(1)} + \chi_{yy}^{(1)} + \chi_{zz}^{(1)}}{3} \quad (\text{III.4})$$

III.2. Etude des oxydes de type M_nO_m et $M_nTe_pO_m$.

III.2.1. Relation entre la susceptibilité optique et le gap énergétique.

Le tableau III.13 présente l'ensemble des composés considérés dans cette étude et les propriétés (optiques et électroniques) associées à chacun d'eux ($\langle\chi^{(1)}\rangle$, $\langle\chi^{(3)}\rangle$ et gap) ainsi que les valeurs des propriétés expérimentales lorsqu'il y en a. Comme dans la partie II, les valeurs des différents éléments tensoriels utilisés pour le calcul des susceptibilités linéaires et non-linéaires moyennes sont reportées dans l'annexe 1 tandis qu'une description cristallographique précise de la structure de chacun des composés du tableau III.13 est réalisée dans l'annexe 2 (à l'exception des structures du système $(1-x)TeO_2+xTeO_3$ qui ont déjà été décrites dans la partie I). Les figures III.13 et III.14 sont des représentations graphiques des résultats du tableau III.13.

Composés	Description	Gap théo. (en eV)	Gap exp. (en eV)	$\langle\chi^{(1)}\rangle$ (sans unité)	$\langle\chi^{(3)}\rangle$ (en 10^{-13} esu)
TeO₃-β [4]	Réseau 3D d'octaèdres TeO ₆	0,99	3,2	4,9	222
PtO₂ [33]	Réseau 3D d'octaèdres PtO ₆	1,07	/	9,9	181,3
PbO [34]	Réseau 2D de pyramides base carrées PbO ₄	1,26	3,8 ^[13]	7,4	112,3
Te₂O₅ [7]	Réseau 2D d'octaèdres et disphénoïdes	1,47	/	4,25	45
TiO₂ [35]	Réseau 3D d'octaèdres TiO ₆	1,72	3 ^[15]	6,6	30,5
Na₂O [36]	Réseau 3D de tétraèdres NaO ₄	1,81	/	2,05	26,8
Te₄O₉ [6]	Réseau 2D d'oligomères	1,89	/	4,3	37,6
TeO₂-β [37]	Ilots (pseudo molécule TeO ₂)	1,98	/	4,4	27,3
Nb₂O₅ [38]	Réseau 3D d'octaèdres NbO ₆	2,1	3,40 ^[13]	5,5	25,3
TeO₂-γ [39]	Ilots (pseudo molécule TeO ₂)	2,7	/	4,1	18,9
TeO₂-α [1]	Ilots (pseudo molécule TeO ₂)	2,86	3,79 ^[10]	4,9	22
SrO [40]	Réseau 3D d'octaèdres SrO ₆	3,56	5,3 ^[15]	2,3	17,9
ZrO₂ cubique [41]	Réseau 3D de tétraèdres ZrO ₄	3,79	/	3,9	3,7
CaO [42]	Réseau 3D d'octaèdres CaO ₆	4,03	6,8 ^[15]	2,2	2,9
ZrO₂ tétragonale [43]	Réseau 3D de tétraèdres ZrO ₄	4,3	5 ^[15]	3,8	3,3
SiO₂ sthishovite [44]	Réseau 3D d'octaèdres SiO ₆	4,88	/	2,4	0,97

Li₂O [45]	Réseau 3D de tétraèdres LiO ₄	5,06	/	1,9	1,7
Al₂O₃ [46]	Réseau 3D d'octaèdres AlO ₆	5,89	/	2,3	0,64
SiO₂ cristoballite [47]	Réseau 3D de tétraèdres SiO ₄	5,95	8,4 ^[14]	2,3	0,5
SnO₂ [48]	Réseau 3D d'octaèdres SnO ₆	/	3,8 ^[15]	3,3	37,2
BaO [49]	Réseau 3D d'octaèdres BaO ₆	/	4,8 ^[15]	2,6	23,05
Na₂TeO₄ [50]	Chaines d'octaèdres [TeO ₄] _n ²⁻	1,42	/	2,2	18,6
BaTe₂O₆ [51]	Chaines d'octaèdres [TeO ₅] _n ⁴⁺	1,474	/	3,3	25,8
Na₄TeO₅ [52]	Dimères	1,63	/	2	11,3
Li₂TeO₄ [53]	Chaines d'octaèdres [TeO ₄] _n ²⁻	1,93	/	2,5	9,6
SrTeO₄ [54]	Chaines d'octaèdres [TeO ₄] _n ²⁻	2,07	/	1,8	5,7
Li₄TeO₅ [55]	Dimères [Te ₂ O ₁₀] ⁸⁻	2,29	/	2,5	4,8
Li₆TeO₆ [56]	Octaèdres isolés TeO ₆	2,5	/	2,05	1,9
Li₂TeO₃ [57]	Feuillets de polyèdres TeO ₃ isolés	4,2	/	0,73	0,54

Tableau III.13 : Principales propriétés électroniques (gap théoriques et expérimentaux) et optiques ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$) des oxydes M_nO_m (vert clair et bleu clair) et $M_nTe^{6+}_pO_m$ (en orange clair). La couleur bleu clair correspond aux oxydes de type M_nO_m pour lesquelles il n'a pas été possible de déterminer le gap théorique. Chaque catégorie d'oxydes (M_nO_m et $M_nTe^{6+}_pO_m$) est classée par ordre croissant de gap théorique.

Avant toute discussion, une remarque d'ordre calculatoire doit être faite. En effet, il est impératif de noter que les gaps énergétiques théoriques des oxydes considérés sont fortement sous-estimés par rapport aux valeurs expérimentales, du fait de l'utilisation d'une fonctionnelle d'échange-corrélation de type GGA. Néanmoins, l'ordre dans lequel les gaps énergétiques théoriques et expérimentaux sont définis est globalement le même, c'est-à-dire que l'on retrouve par le calcul et à quelques exceptions près, la tendance observée expérimentalement telle que, $gap_{TeO_3} > gap_{PbO} (= gap_{TeO_2}) > gap_{SrO} > gap_{CaO} > gap_{SiO_2-c}$ etc. Dans ce qui suit, seules les tendances sont à considérer.

Remarque : Pour rappel, les valeurs des gaps énergétiques expérimentaux présentés dans le tableau III.13 proviennent, mis à part celle du composé $TeO_3-\beta$ qui a été mesurée au laboratoire, des travaux réalisés par Uchida et al [10], Nozik et al [13], Philipp et al [14] et proviennent aussi du Handbook of Chemistry and Physics [15].

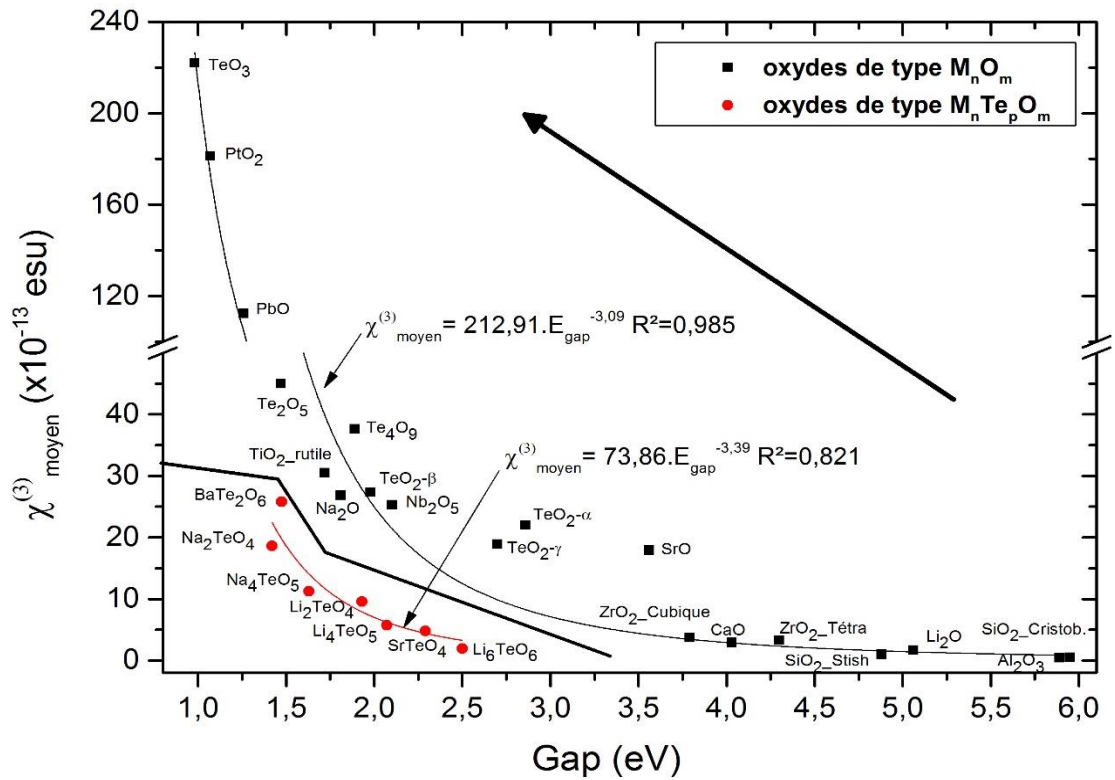


Figure III.13 : Evolution de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 moyenne d'oxydes de type M_nO_m et $M_nTe_pO_m$ en fonction du gap énergétique théorique.

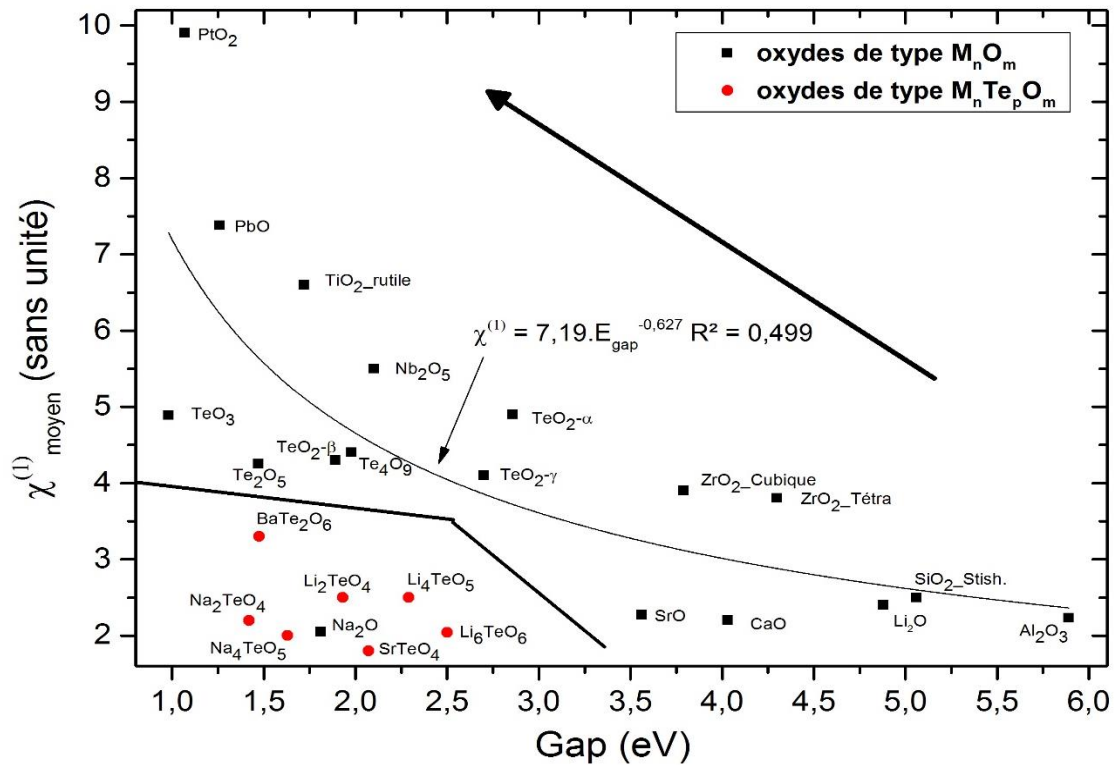


Figure III.14 : Evolution de la susceptibilité optique linéaire d'ordre 1 moyenne d'oxydes de type M_nO_m et $M_nTe_pO_m$ en fonction du gap énergétique théorique.

L'analyse des figures III.13 et III.14 permet de remarquer que les propriétés linéaires et non-linéaires des oxydes de type $M_nTe_pO_m$ sont globalement plus basses que celles de la plupart des oxydes de type M_nO_m , ce qui peut s'expliquer par le fait que les deuxièmes cations de chacune de ces structures, à savoir Li/Na/Sr/Ba sont, mis à part le baryum (Ba), dotés d'une polarisabilité relativement faible (Li : $0,024 \text{ \AA}^3$, Sr : $0,861 \text{ \AA}^3$ et Ba : $1,595 \text{ \AA}^3$). En effet, Dimitrov et Sakka [16], en étudiant des oxydes inorganiques, ont indiqué que l'obtention de fortes propriétés linéaires et non-linéaires était probablement liée à la polarisabilité du cation constitutif de l'oxyde considéré. Ainsi, une polarisabilité faible du cation conduirait à une moins bonne distorsion du nuage électronique de la molécule sous l'effet d'un champ électrique et donc de plus faibles propriétés.

D'autre part, la figure III.13 indique sans équivoque une relation entre le gap énergétique et la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 moyenne, et ce, quel que soit le type d'oxyde considéré. En effet, celle-ci tend à augmenter lorsque que le gap énergétique diminue. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus expérimentalement par Dimitrov et Sakka [16] (dont les travaux sont décrits dans la partie II.1.2.3), et ceux obtenus dans le cas de certains systèmes vitreux [18-21]. Enfin, l'ajustement du jeu de points relatif aux oxydes de type M_nO_m (figure III.13) puis $M_nTe_pO_m$ (figure III.13) permet de mettre en évidence deux relations mathématiques, capable de modéliser l'évolution de la susceptibilité optique non-linéaire moyenne en fonction du gap énergétique telle que,

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \frac{212,91}{E_{gap}^{3,09}} \quad R^2 = 0,985 \quad (\text{Oxydes de type } M_nO_m) \quad (\text{III.5})$$

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \frac{73,86}{E_{gap}^{3,39}} \quad R^2 = 0,821 \quad (\text{Oxydes de type } M_nTe_pO_m) \quad (\text{III.6})$$

La forme mathématique de ces deux fonctions, en $1/E^3$, montre la forte dépendance de la susceptibilité optique non-linéaire vis-à-vis du gap énergétique. Cependant, ces deux relations mathématiques doivent être maniées avec précaution, et ce, pour deux raisons. Premièrement, il est impératif de garder à l'esprit que l'ensemble des gaps énergétiques calculés ici sont fortement sous-estimés par rapport aux gaps énergétiques expérimentaux.

Deuxièmement, l'absence de données expérimentales concernant les susceptibilités optiques ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$) des différents oxydes considérés dans cette étude ne permet pas de valider complètement celles déterminées ici par le calcul. Par conséquent, ces deux relations ne peuvent en aucun cas posséder un caractère prédictif direct. Seule la tendance et la forme mathématique de la fonction doivent être considérées.

L'évolution de la susceptibilité optique linéaire d'ordre 1 moyenne avec le gap énergétique est, quant à elle, plus « chaotique » dans le sens où il est difficile de mettre en évidence une tendance claire (figure III.14) contrairement au cas précédent. Pour les oxydes de type M_nO_m , la susceptibilité optique linéaire moyenne semble globalement augmenter lorsque le gap énergétique diminue, mais d'une manière beaucoup moins prononcée que pour la susceptibilité optique non-linéaire. Aussi, il doit être souligné que plusieurs composés ne suivent pas cette tendance, notamment ceux du système Te-O, leurs susceptibilités optiques demeurant relativement constantes lorsque le gap énergétique augmente.

Cette tendance globale semble toutefois cohérente avec les résultats obtenus par Dimitrov et Sakka [11] (dont les travaux sont décrits dans la partie II.1.2.3). Le « fit » de ce jeu de points (figure III.14) permet de mettre en évidence une loi en $1/E$ (d'assez mauvaise qualité), confirmant d'une part, une dépendance moins marquée de la susceptibilité optique linéaire moyenne vis-à-vis du gap énergétique que son homologue non-linéaire, et permettant d'autre part, de modéliser l'évolution de la susceptibilité optique linéaire moyenne en fonction du gap énergétique tel que,

$$\langle \chi^{(1)} \rangle = \frac{7,19}{E_{gap}^{0,627}} \quad R^2 = 0,499 \quad (\text{III.7})$$

On fera les mêmes remarques que précédemment concernant l'utilisation de cette loi. Enfin, pour les oxydes de type $M_nTe_pO_m$, aucune tendance ne peut être dégagée.

III.2.2. Relation entre la susceptibilité optique et la « polymérisation » des structures.

Comme cela a été mentionné précédemment, le « degré de polymérisation » d'une structure pourrait se définir comme étant sa faculté à posséder un grand nombre de ponts M-O-M dans toutes les directions de l'espace. Ce critère est-il pertinent lorsqu'il s'agit de « classer », les unes en fonction des autres, les susceptibilités optiques d'oxydes de type M_nO_m et $M_nTe_pO_m$ où M est un cation quelconque ?

La réponse à cette question dépend principalement du point de vue par lequel le problème est abordé. En effet, si l'on considère sans aucune distinction, l'ensemble des systèmes chimiques utilisés ici (c'est-à-dire les systèmes Te-O, Li-O, Si-O, Zr-O etc.), alors établir une corrélation entre la susceptibilité optique et le « degré de polymérisation » d'une structure revient à considérer que tous ces systèmes chimiques, et notamment les ponts M-O-M qui les constituent, sont comparables cristallographiquement parlant. De ce point de vue, cette approche ne semble pas pertinente, et ce, pour deux raisons.

Tout d'abord, la nature du cation de l'oxyde considéré étant différente d'un système chimique à l'autre, sa polarisabilité change, modifiant in fine la nature de la liaison M-O et donc l'impact de celle-ci sur les valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires du système considéré [16]. D'autre part, l'existence de particularités structurales telles que la présence d'une paire libre (comme dans les cations Te^{4+} et Pb^{2+}) peut aussi contribuer à cette modification. Par conséquent, les comparaisons structurales s'avèrent rapidement complexes et hasardeuses. En revanche, pour un même système, c'est-à-dire constitué par les mêmes atomes, la relation entre la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 de chacune des phases de ce système et le « degré de polymérisation » apparaît plus clairement.

Prenons le cas du système Li-Te-O. La description cristallographique des trois phases de ce système, en l'occurrence Li_6TeO_6 , Li_4TeO_5 et Li_2TeO_4 (voir annexe 2), montre que la structure de la phase Li_6TeO_6 , initialement constituée d'octaèdres TeO_6 isolés les uns des autres (figure III.18) devient, dans la structure de la phase Li_4TeO_5 , formée de dimères $[Te_2O_9]^{6-}$ (c'est-à-dire deux octaèdres liés par une arête) (figure III.19), et enfin, dans la structure de la phase Li_2TeO_4 , formée de chaînes d'octaèdres $[TeO_4]_n^{-2}$ liés par arêtes (figure III.20). En d'autres termes, les chaînes d'octaèdres sont d'abord inexistantes dans Li_6TeO_6 , finies dans Li_4TeO_5 puis finalement infinies dans Li_2TeO_4 .

Cette évolution, mise en parallèle avec celle des susceptibilités optiques non-linéaires moyennes de ces trois phases (tableau III.13), montre que celles-ci augmentent lorsque le système « polymérise ».

Remarque : Il peut également être noté que le gap énergétique associé à chacune de ces phases (tableau III.13) diminue lors de cette « polymérisation », c'est-à-dire lors de l'augmentation du nombre d'octaèdres TeO_6 pendant la transformation $\text{Li}_6\text{TeO}_6 \rightarrow \text{Li}_4\text{TeO}_5 \rightarrow \text{Li}_2\text{TeO}_4$. Cette observation est en accord avec celle faite dans la partie II.1.3, où la diminution du gap énergétique lors de la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$ avait été corrélée avec l'augmentation de la proportion en octaèdres TeO_6 .

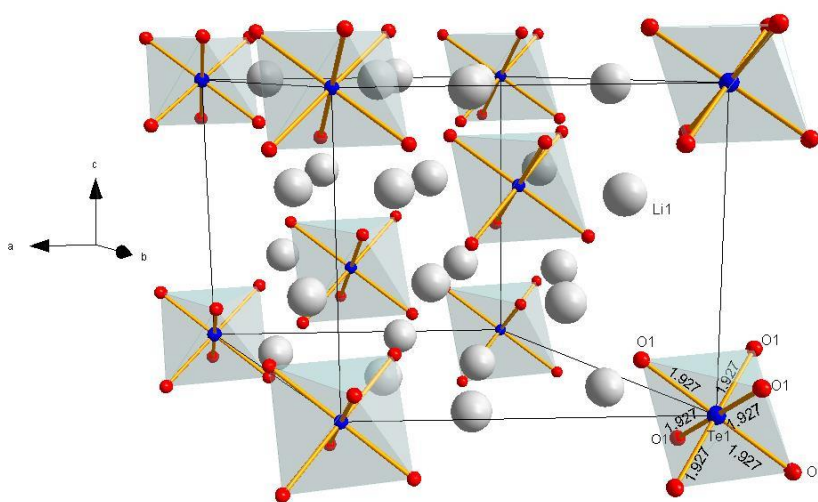


Figure III.18 : Représentation de la structure cristalline du composé Li_6TeO_6 .

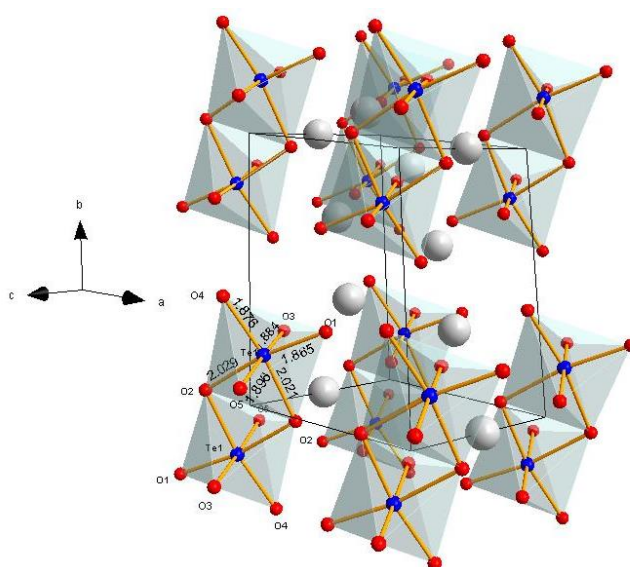


Figure III.19 : Représentation de la structure cristalline du composé Li_4TeO_5 .

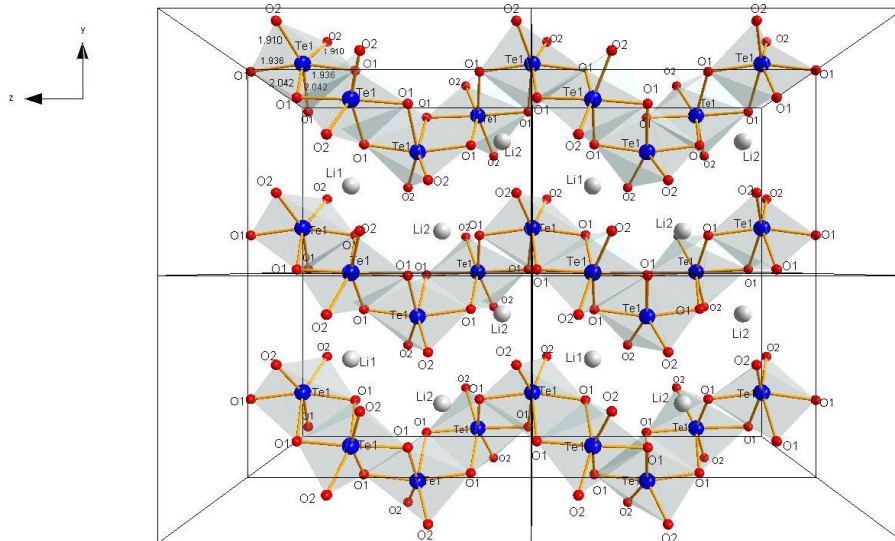


Figure III.20 : Représentation de la structure cristalline du composé Li_2TeO_4 dans le plan (yOz) .

Une évolution similaire est également observée pour les phases du système Na-Te-O, en l'occurrence, Na_4TeO_5 et Na_2TeO_4 et aussi dans les polymorphes de la silice, où la variété stishovite (formée d'octaèdres SiO_6), plus polymérisée que son homologue cristobalite (formée de tétraèdres SiO_4) du fait d'un nombre plus élevé de liaisons Si-O et donc de ponts Si-O-Si, présente des propriétés non-linéaires supérieures.

III.2.3. Gap énergétique versus « polymérisation ».

Des deux critères considérés ici, seul le gap énergétique semble véritablement pertinent pour classer les unes en fonction des autres, les susceptibilités optiques (linéaires et non-linéaires) des oxydes de type M_nO_m d'une part et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$ d'autre part, et ce, quel que soit la nature du cation M considéré. En effet, son calcul étant fonction, entre autres, de la nature des atomes en présence (polarisabilité, numéro atomique, particularités structurales), ou bien encore de leurs positions dans la maille cristalline, le gap énergétique constitue un critère très global car intrinsèquement lié à un nombre important de paramètres structuraux. Le critère de « polymérisation », quant à lui, n'est en fait relatif qu'à une notion purement quantitative, en l'occurrence un nombre de ponts M-O-M, et ne tient absolument pas compte de la nature des cations qui les constituent et de leur impact sur les propriétés optiques. De ce fait, il est clair que ce critère ne peut pas être pertinent pour comparer des structures entre elles. En revanche, il trouve tout son sens lorsque l'on considère des phases cristallisées d'un système composé par les mêmes atomes.

Conclusion et perspectives.

Dans ce chapitre, un mécanisme permettant de justifier la très forte augmentation de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 dans le système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ a été mis en évidence. En effet, lors de la transformation $\text{TeO}_2\text{-}\alpha \rightarrow \text{TeO}_3\text{-}\beta$, le « degré de polymérisation » augmente et le gap énergétique diminue du fait de l'augmentation de la participation des orbitales atomiques d de l'atome de tellure dans les liaisons Te-O. Dans ce cas, le passage des électrons depuis les bandes de valence vers les bandes de conduction devient de plus en plus « facile », favorisant alors leur délocalisation dans le solide, celle-ci étant d'autant plus forte que les chaînes le long desquelles les électrons se déplacent sont longues.

Ce mécanisme, rencontré également à l'échelle moléculaire (microscopique), atteste de la complémentarité de ces deux approches et permet de comprendre les différences de propriétés non-linéaires qui existent entre les matériaux tellurites et tellurates. Par ailleurs, une étude plus globale, menée sur des oxydes de type M_nO_m et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$ a montré que le gap énergétique était un critère puissant pour classer les uns en fonction des autres, les susceptibilités optiques (en particulier non-linéaires) de ces structures alors que le critère de « polymérisation » n'était pertinent que dans le cas de systèmes composés par les mêmes atomes.

Bien sûr, l'ensemble de ces résultats, trouvent également un sens dans le cas de systèmes vitreux. Premièrement, parce que les tendances observées (celle de la susceptibilité optique avec le gap énergétique par exemple) sont cohérentes avec ce que l'on peut observer expérimentalement dans la littérature dans le cas de systèmes vitreux, ce qui laisse supposer que les propriétés optiques non-linéaires dans les verres et les cristaux seraient gouvernées par les mêmes mécanismes. Ainsi, l'étude systématique des propriétés non-linéaires de phases cristallisées pour comprendre celles des verres associés apparaît particulièrement adaptée. Deuxièmement, les susceptibilités optiques et gaps énergétiques calculées peuvent renseigner sur les propriétés optiques et électroniques de certains précurseurs utilisés pour la synthèse de verre.

Malgré tout, il est indispensable de garder à l'esprit qu'il n'existe quasiment aucune donnée expérimentale, notamment en termes de propriétés optiques ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$), concernant l'ensemble des phases cristallisées considérées dans ce chapitre, ce qui constitue un réel problème. En effet, en l'absence de données expérimentales, il est difficile de valider complètement les résultats obtenus (en termes de valeurs numériques), même si ceux acquis dans le cas du monocristal de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ laissent supposer que la méthode de calcul est correcte (expérimentalement : $\chi^{(3)}_{\text{xxxx}} = 12,8 \cdot 10^{-13}$ esu, théoriquement $\chi^{(3)}_{\text{xxxx}} = 17,3 \cdot 10^{-13}$ esu, voir chapitre II pour plus de détails). S'il est délicat de se prononcer sur la pertinence des propriétés calculées ($\chi^{(1)}$, $\chi^{(3)}$), il est en tout cas certain que les tendances mises en évidence sont bonnes.

Parmi tous les composés considérés dans ce chapitre, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est celui qui possède, de loin, les propriétés optiques non-linéaires les plus fortes. D'un point de vue expérimental, il est clair que ce matériau présente un intérêt et l'élaboration de verres à base de TeO_3 , ou du moins dont la structure serait constituée d'octaèdres TeO_6 doit être sérieusement envisagée dans la suite de ce manuscrit. C'est pourquoi le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ mérite une attention toute particulière.

Dans ce chapitre, celui-ci a été étudié, mais uniquement dans le cadre d'une étude comparative au sein de laquelle deux paramètres (gap énergétique et « degré de polymérisation ») permettant de classer les susceptibilités optiques les unes par rapport aux autres ont été définis. Bien qu'apportant des éléments de réponse pertinents, ces deux critères, très généraux, très globaux, ne sont pas suffisants pour comprendre réellement l'origine des propriétés de ce composé, puisqu'il s'agit de critères surtout comparatifs. Pour y parvenir, il est impératif de s'intéresser davantage à sa structure et notamment aux plus petites entités qui le constituent, en l'occurrence les liaisons Te-O, ce qui fera l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre suivant.

Annexe 1

Composés	$\chi^{(1)}_{xx}$	$\chi^{(1)}_{yy}$	$\chi^{(1)}_{zz}$	$\chi^{(3)}_{xxxx}$	$\chi^{(3)}_{yyyy}$	$\chi^{(3)}_{zzzz}$
TeO₃-β	4,6	4,6	5,5	126	126	414
Te₂O₅	4	4,3	4,45	53,6	42	39
Te₄O₉	5,1	5,1	2,7	49,2	49,2	14,6
TeO₂-α	4,55	4,55	5,6	17,3	17,3	31,3
PtO₂	12,7	12,7	4,5	188	188	168
PbO	7,7	7,7	6,8	131,2	131,2	74,6
TiO₂	6,1	6,1	7,6	35,6	35,6	20,2
Na₂O	2,05	2,05	2,05	26,8	26,8	26,8
TeO₂-β	3,6	4,2	5,25	13	20,2	48,7
Nb₂O₅	6,5	5,35	4,6	46,5	17,3	12,1
TeO₂-γ	3,7	4,55	4,1	12,2	23,6	20,8
SrO	2,3	2,3	2,3	17,9	17,9	17,9
ZrO₂-cub	3,95	3,95	3,95	3,7	3,7	3,7
CaO	2,2	2,2	2,2	2,9	2,9	2,9
ZrO₂-tétra	3,9	3,9	3,6	3,05	3,05	4,3
SiO₂-stisho.	2,3	2,3	2,6	0,45	0,45	2
Li₂O	1,9	1,9	1,9	1,7	1,7	1,7
Al₂O₃	2,2	2,2	2,5	0,4	0,4	1,1
SiO₂-cristo.	2,3	2,3	2,4	0,4	0,4	0,7
SnO₂	3,2	3,2	3,45	48,3	48,3	15
BaO	2,6	2,6	2,6	23,04	23,04	23,04
Na₂TeO₄	1,55	2,2	2,75	5,3	17,3	33,2
BaTe₂O₆	4,2	2,35	3,4	30	3,2	44,3
Na₄TeO₅	1,95	2,1	2,1	13,2	10,8	11,3
Li₂TeO₄	2,45	2,45	2,65	9,3	9,3	10,1
SrTeO₄	1,1	1,95	2,25	2,4	6,6	8,1
Li₄TeO₅	2,45	2,6	2,5	3,9	6	4,4
Li₆TeO₆	1,95	1,95	2,25	1,8	1,8	2,2
Li₂TeO₃	1,05	0,95	0,2	1	0,55	0,08

Tableau III.14 : Eléments tensoriels $\chi^{(1)}_{xx}$, $\chi^{(1)}_{yy}$, $\chi^{(1)}_{zz}$, $\chi^{(3)}_{xxxx}$, $\chi^{(3)}_{yyyy}$, $\chi^{(3)}_{zzzz}$. Les composés sont classés dans le même ordre que celui du tableau III.13. $\chi^{(1)}$ est sans unité, $\chi^{(3)}$ est exprimée en 10^{-13} esu.

Annexe 2

- $TeO_2-\gamma$

La phase métastable $TeO_2-\gamma$, mise en évidence au laboratoire SPCTS, cristallise dans un système orthorhombique ($P2_12_12_1$, $Z=2$) dont les paramètres de maille sont les suivants: $a = 4,898 \text{ \AA}$, $b = 8,576 \text{ \AA}$ et $c = 4,351 \text{ \AA}$ [40]. Le polyèdre de coordination autour des atomes de tellure est un disphénoïde très déformé, dans lequel les quatre distances Te-O sont différentes ($d_{(Te-O_2)_{eq}} = 1,86 \text{ \AA}$, $1,94 \text{ \AA}$, $d_{(Te-O_2)_{ax}} = 2,02 \text{ \AA}$, $2,20 \text{ \AA}$). Les atomes d'oxygène donnent naissance à deux types de ponts : D'une part, les ponts Te-O₁-Te ($d_{Te-O_1} = 1,86$ et $2,20 \text{ \AA}$), très asymétriques et orientés le long de l'axe x (figure III.21a), d'autre part, les ponts Te-O₂-Te ($d_{Te-O_2} = 1,94$ et $2,02 \text{ \AA}$) beaucoup plus symétrique (par rapport notamment à ceux existant dans $TeO_2-\alpha$ et β) et orientés le long de l'axe z (figure III.21c). L'axe y de la maille cristalline (figure III.21b), quant à lui, correspond à une alternance de ponts Te-O₁-Te et Te-O₂-Te.

L'ensemble de ces ponts forme un réseau de disphénoïdes TeO_4 contenant de larges tunnels vers les centres desquels sont dirigées les paires électroniques libres de l'atome de tellure. Par ailleurs, la distance $2,20 \text{ \AA}$ peut être considérée comme étant trop grande pour correspondre à une liaison covalente. Ainsi, la structure de $TeO_2-\gamma$ pourrait être décrite comme étant construite de chaînes TeO_2 infinies au sein desquelles, les pyramides trigonales TeO_3 sont interconnectées par des ponts Te-O₂-Te assez symétriques ($d_{Te-O_2} = 1,94$ et $2,02 \text{ \AA}$) le long de l'axe z.

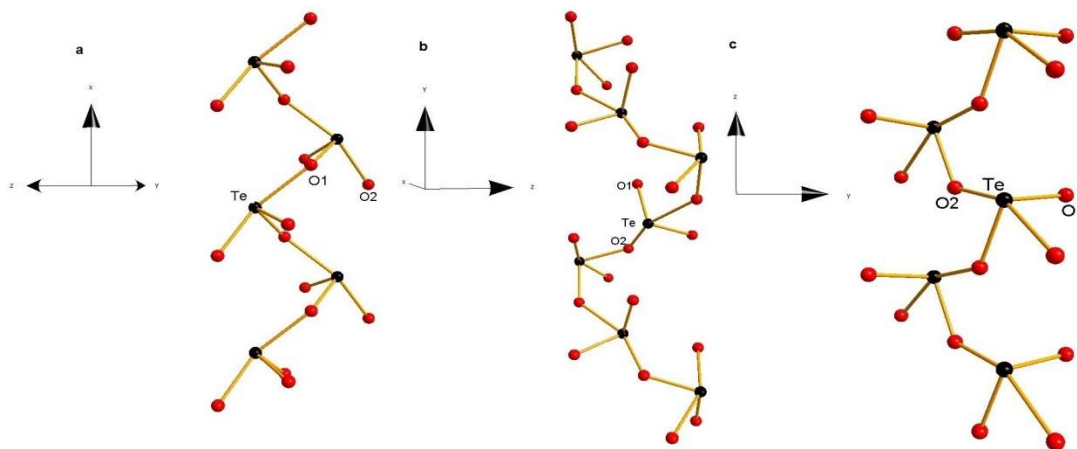


Figure III.21 : Représentation de la structure de la phase $TeO_2-\gamma$ le long de l'axe x (a), le long de l'axe y (b) et le long de l'axe (c).

• ***TeO₂-β***

La phase tellurite $TeO_2\text{-}\beta$ cristallise dans un système orthorhombique (Pbca, $Z = 8$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 12,035 \text{ \AA}$, $b = 5,464 \text{ \AA}$, $c = 5,607 \text{ \AA}$ [38]. Dans cette structure, l'atome de tellure est au centre d'une bipyramide à base triangulaire (disphénoïde) légèrement déformée, voisine de celle observée dans la phase paratellurite $TeO_2\text{-}\alpha$. Par rapport au composé $TeO_2\text{-}\alpha$, les disphénoïdes ont perdu leur symétrie C_2 . Leurs deux distances équatoriales, de même que les deux distances axiales, ne sont plus égales (respectivement $1,87 \text{ \AA} / 1,89 \text{ \AA}$ et $2,07 \text{ \AA} / 2,15 \text{ \AA}$). Au sein de cette structure, l'enchaînement des disphénoïdes est très différent de celui observé dans le cas de la phase paratellurite⁴³. En effet, les entités TeO_4E (où E caractérise la paire libre) sont alternativement liées les unes aux autres par des ponts simples asymétriques $Te - O_2 - Te$ ($d_{Te-O_2} = 1,89$ et $2,03 \text{ \AA}$) et des ponts doubles $Te <O_1> Te$ ($d_{Te-O_1} = 1,86$ et $2,32 \text{ \AA}$) également asymétriques (figure III.22a et III.22b). L'enchaînement de ces disphénoïdes permet de former des feuilletés définis dans le plan (zOy), perpendiculaire à l'axe x, et séparés par des distances d'environ 3 \AA (figure III.22c).

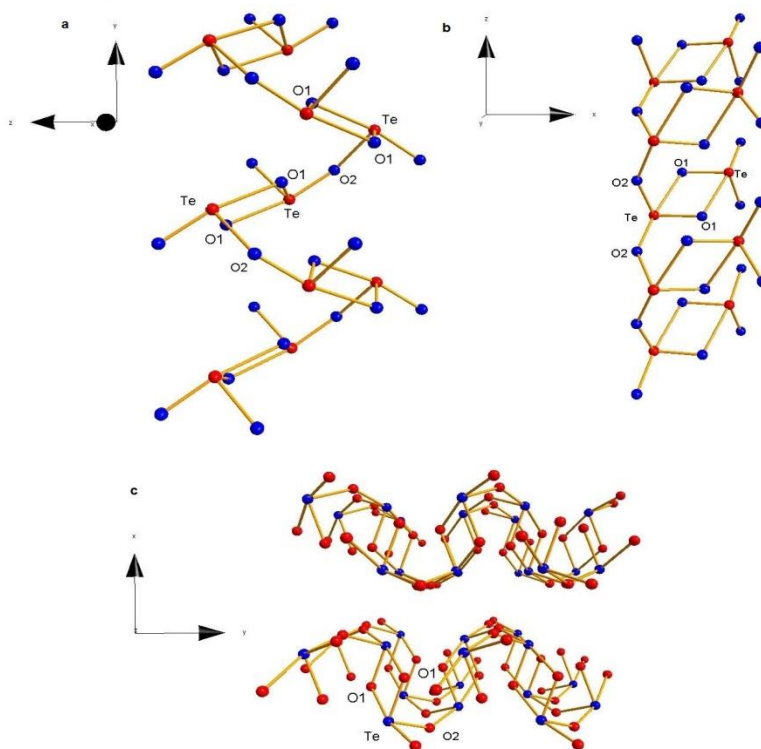


Figure III.22 : Représentation de la structure de la phase $TeO_2\text{-}\beta$ le long de l'axe x (a), le long de l'axe y (b) et le long de l'axe (c).

⁴³ Pour rappel, dans $TeO_2\text{-}\alpha$, les disphénoïdes sont liés les uns aux autres par l'intermédiaire de ponts très asymétriques $Te-O-Te$ formés par la jonction entre une liaison axiale et équatoriale.

- $SiO_2 / TiO_2 / SnO_2$

Ces trois structures, de type rutile ($P4_2/mmm$ $Z=2$), sont formées d'un réseau tridimensionnel d'octaèdres MO_6 quasi réguliers, liés les uns aux autres par leurs sommets et formant des ponts M-O-M pratiquement symétriques (figure III.23). Chaque octaèdre est caractérisé par la présence de quatre liaisons M-O₁ identiques ainsi que de deux liaisons M-O₂ également identiques. Les paramètres de maille et longueurs de liaisons de chacune des structures considérées sont présentés dans le tableau III.14.

Structure	a = b (Å)	c (Å)	d _{M-O} (Å)
SiO ₂ (Stishovite) [45]	4,179	2,667	1,758 (x4), 1,810 (x2)
TiO ₂ [46]	4,594	2,959	1,948 (x4), 1,981 (x2)
SnO ₂ [47]	4,730	3,180	2,048 (x4), 2,054 (x2)

Tableau III.14 : Paramètres structuraux des composés SiO₂ / TiO₂ / SnO₂.

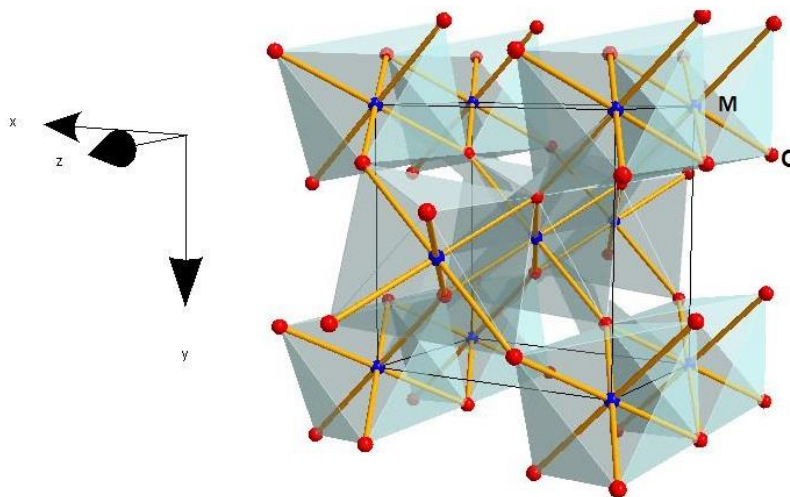


Figure III.23 : Représentation de la structure d'un composé de type MO₂ (M = Si⁴⁺, Ti⁴⁺ et Sn⁴⁺).

- Li_2O / Na_2O

Ces structures, de type anti-fluorine ($Fm-3m$, $Z=4$), correspondent à un réseau cubique à faces centrées d'anions O²⁻, à l'intérieur duquel les huit sites tétraédriques sont occupés par les cations M (figure III.24). Le tableau III.15 présente l'ensemble des paramètres structuraux relatifs à chacune des structures présentées.

Structure	$a = b = c$ (Å)	d_{M-O} (Å)
Li_2O [46]	4,620	2,001 (x4)
Na_2O [37]	5,503	2,383 (x4)

Tableau III.15 : Paramètres structuraux des composés Li_2O / Na_2O .

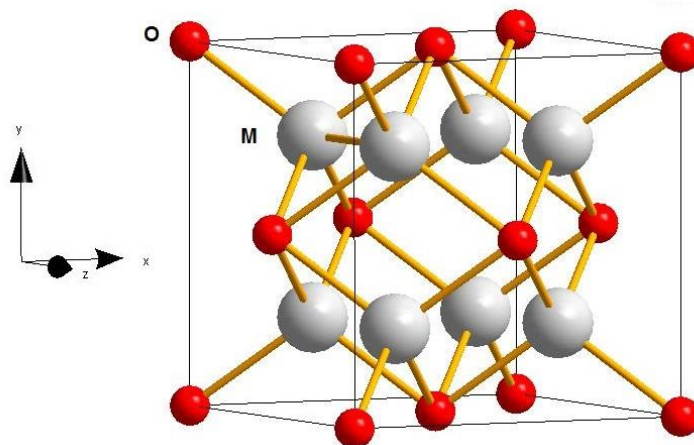


Figure III.24 : Représentation de la structure d'un composé de type M_2O ($M = Li^+$ et Na^+).

- ***CaO / SrO / BaO***

Ces deux structures, ($Fm-3m$, $Z=4$), correspondent à un réseau cubique à faces centrées d'anions O^{2-} , à l'intérieur duquel les quatre sites octaédriques sont occupés par les cations M (figure III.25). Le tableau III.16 présente l'ensemble des paramètres structuraux relatifs à chacune des structures présentées.

Structure	$a = b = c$ (Å)	d_{M-O} (Å)
CaO [43]	4,836	2,418 (x6)
SrO [41]	5,041	2,520 (x6)
BaO [50]	5,539	2,770 (x6)

Tableau III.16 : Paramètres structuraux des composés CaO / SrO .

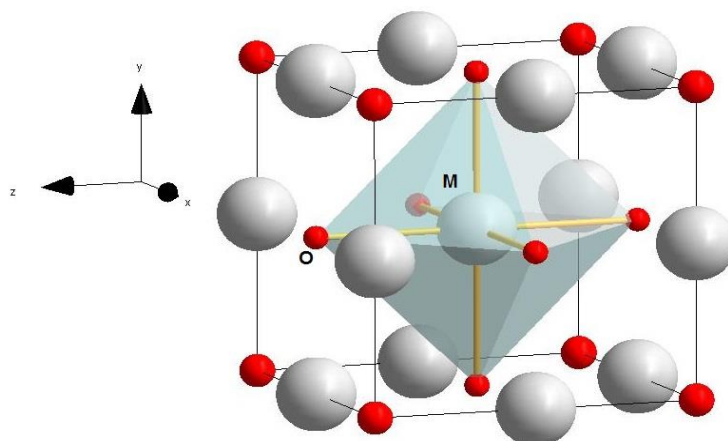


Figure III.25 : Représentation de la structure d'un composé de type MO ($M = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ et Ba^{2+}).

- ***ZrO₂ cubique et tétragonale***

Le composé ZrO₂ existe sous trois formes cristallines à pression atmosphérique : cubique, tétragonale et monoclinique. Dans un souci de limiter la durée des temps de calculs, seules les variétés cubique et tétragonale de la zirconite seront présentées, en raison du nombre important d'atomes présents au sein de la maille cristalline de la variété monoclinique (24 atomes). La variété cubique cristallise dans une maille dont les paramètres sont les suivants : $a = b = c = 5,1 \text{ \AA}$ (Fm3m, Z= 2) [43]. Cette structure, de type fluorine, correspond à un réseau cubique à faces centrées de cations Zr⁴⁺, à l'intérieur duquel les huit sites tétraédriques sont occupés par les anions O²⁻ (figure III.26a). Chaque cation Zr⁴⁺ est donc situé au centre d'un cube formé par huit anions O²⁻, dont la distance Zr-O est égale à 2,133 Å.

La variété tétragonale, quant à elle, cristallise dans une maille dont les paramètres sont : $a = b = 3,64 \text{ \AA}$ et $c = 5,27 \text{ \AA}$ (P4₂/nmc, Z=2) [44]. Elle correspond à une distorsion du réseau initial de la fluorine à laquelle est associé un déplacement du sous-réseau anionique selon l'axe z. En effet, la moitié des atomes d'oxygène se déplace le long de la direction [100] et l'autre moitié dans la même direction mais dans le sens opposé, créant ainsi un allongement de la maille selon l'axe z et donc une augmentation du paramètre c. Les atomes de zirconium sont au centre de tétraèdres réguliers à l'intérieur desquels la distance Zr-O est égale à 2,065 Å (figure III.26b).

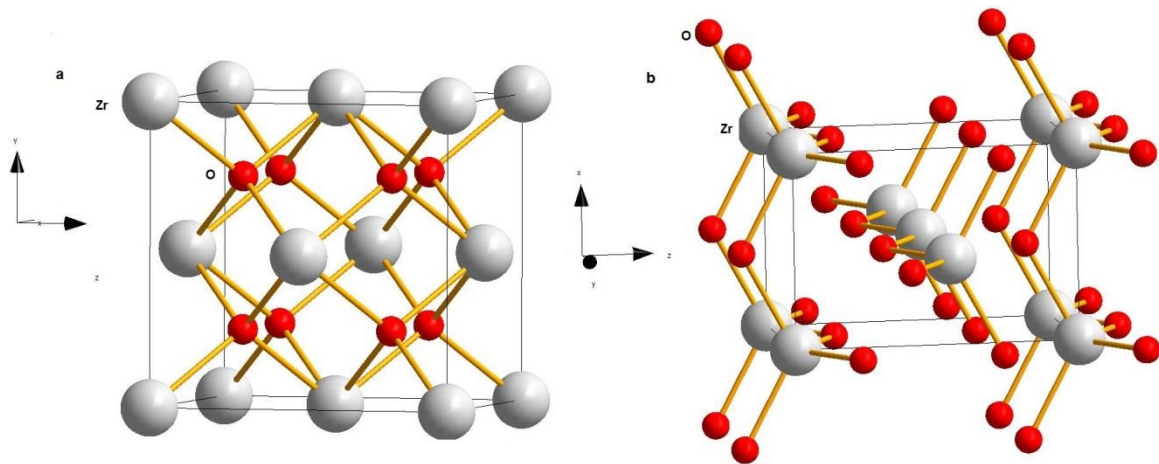


Figure III.26 : Représentation de deux polymorphes de la zircone. (a) Zircone cubique, (b) Zircone tétragonale.

- *SiO₂-cristobalite*

La phase SiO₂ cristobalite cristallise dans le même groupe d'espace que la phase paratellurite TeO₂-α dont le groupe d'espace est P4₁2₁2. Ses paramètres de maille sont les suivants : a = b = 4,994 Å et c = 7,012 Å [48]. Son arrangement atomique, très similaire à celui de TeO₂-α est caractérisé par la présence de tétraèdres réguliers SiO₄ dont les distances Si-O sont très proches de 1,60 Å. Comme pour TeO₂-α, les tétraèdres SiO₄ sont organisés de telle façon qu'il forme une chaîne hélicoïdale le long de l'axe z de la maille cristalline (figure III.27). Chaque tétraèdre est composé de deux types de liaisons : deux liaisons Si-O₁ de longueur 1,599 Å ainsi que deux liaisons Si-O₂ de longueur 1,606 Å.

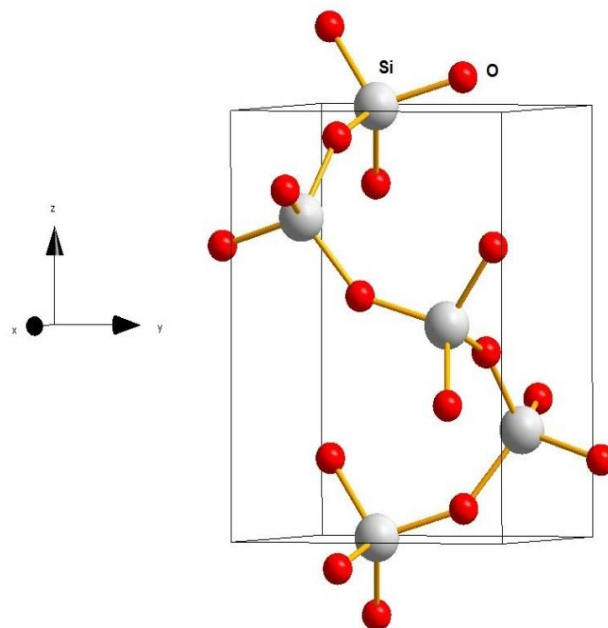


Figure III.27 : Représentation de la structure de la cristobalite.

- *PbO*

Le composé PbO cristallise dans un système tétragonale dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 3,974 \text{ \AA}$ et $c = 5,022 \text{ \AA}$ (P4/mmm, $Z= 2$) [35]. Cette structure bidimensionnelle est caractérisée par la présence de feuillets constitués de pyramides à bases carrées PbO₄. Ces feuillets, distants d'environ $3,8 \text{ \AA}$, sont définis dans le plan (xOy) de la maille cristalline, et « empilés » le long de l'axe z de celle-ci (figure III.28).

A l'intérieur de ces feuillets, chaque pyramide PbO₄, dont les distances Pb-O sont toutes égales à $2,311 \text{ \AA}$, partage chacun de ces atomes d'oxygène avec quatre autres pyramides voisines, formant alors le long des axes x et y de la maille cristalline des chaînes symétriques constituées de ponts simples Pb-O-Pb ($\text{Pb-O-Pb} = 118,6^\circ$). Enfin, il peut être noté que les pyramides PbO₄ sont alternativement orientées dans un sens puis dans l'autre (+z et -z) le long de la direction [110] du plan (xOy).

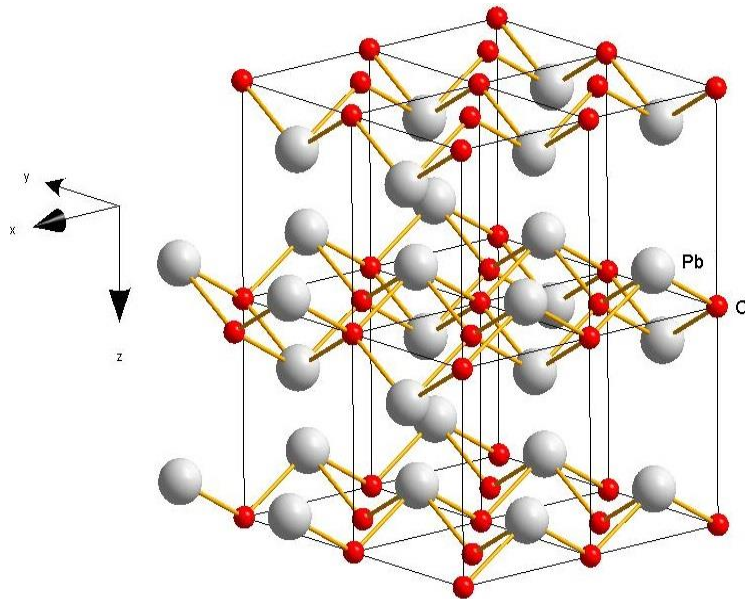


Figure III.28 : Représentation de la structure du composé PbO.

• **PtO₂**

Le composé PtO₂ cristallise dans un système trigonal dont les paramètres de maille dans la maille hexagonale sont les suivants : $a = b = 3,1 \text{ \AA}$ et $c = 4,161 \text{ \AA}$ (P-3m1, Z= 1) [34]. Cette structure bidimensionnelle est caractérisée par la présence de feuillets d'octaèdres réguliers PtO₆ distants d'environ 4 \AA , définis dans le plan (a,b) de la maille cristalline, et « empilés » le long de l'axe c de celle-ci (figure III.29). A l'intérieur de ces feuillets, chaque octaèdre est lié à six autres octaèdres voisins par l'intermédiaire de six arrêtes O-O (voir figure III.29), formants alors six ponts doubles Pt-O-Pt ($d_{\text{Pt-O}} = 2,07 \text{ \AA}$ et $\text{Pt-O-Pt} = 96,96^\circ$). Par conséquent, il se forme le long de l'axe x des chaînes infinies de ponts doubles Pt-O-Pt, et une alternance de ponts simples O-Pt-O et de ponts doubles O-Pt-O le long de l'axe y.

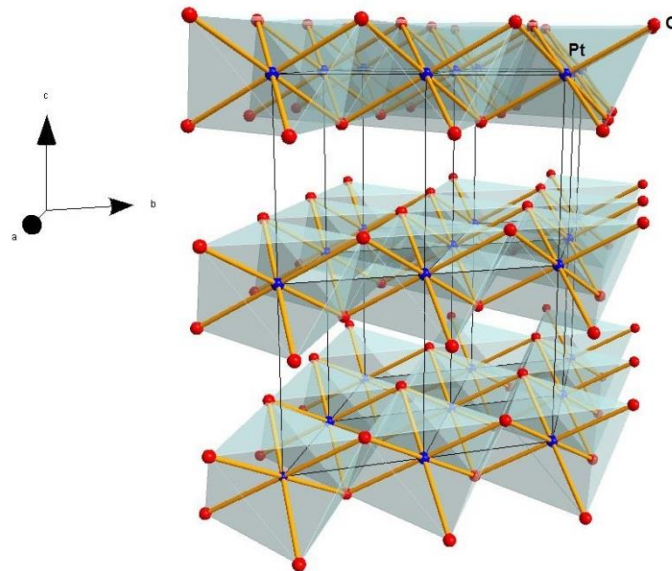


Figure III.29 : Représentation de la structure du composé PtO₂.

• **Nb₂O₅**

Le composé Nb₂O₅ cristallise dans un système monoclinique dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 12,822 \text{ \AA}$, $b = 4,902 \text{ \AA}$, $c = 5,549 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,5^\circ$ (C12₁/c1, Z= 4) [39]. Cette structure tridimensionnelle est caractérisée par la présence d'octaèdres NbO₆ déformés et liés les uns aux autres par l'intermédiaire de leurs sommets (figure III.30). A l'intérieur de chaque octaèdre trois types de liaisons Nb-O peuvent être distinguées : La liaison Nb-O₁ dont la distance est égale à $1,914 \text{ \AA}$, les liaisons Nb-O₂, au nombre de deux, égales à $1,81$ et $2,049 \text{ \AA}$, et enfin, les liaisons Nb-O₃, au nombre de trois et égales à $1,954$, $2,123$ et $2,196 \text{ \AA}$.

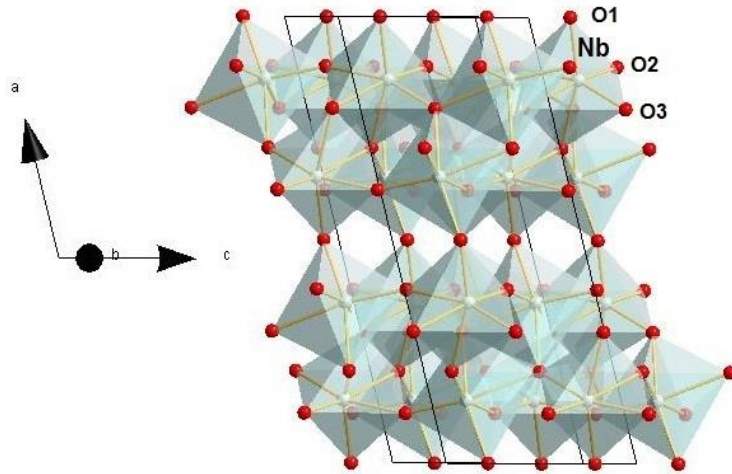


Figure III.30 : Représentation de la structure du composé Nb_2O_5 .

- Al_2O_3

Le composé Al_2O_3 cristallise dans un système hexagonal dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 12,993 \text{ \AA}$ et $c = 4,76 \text{ \AA}$ ($R-3cH$, $Z= 6$) [47]. Dans cette structure tridimensionnelle, les ions O^{2-} forment un empilement hexagonal compact à l'intérieur duquel les ions Al^{3+} occupent les deux tiers des sites octaédriques (figure III.31). A l'intérieur des octaèdres AlO_6 deux liaisons Al-O peuvent être distinguées. D'une part celles dont la distance est égale à $1,853 \text{ \AA}$, au nombre de trois, d'autre part, celles égales à $1,974 \text{ \AA}$, également au nombre de trois.

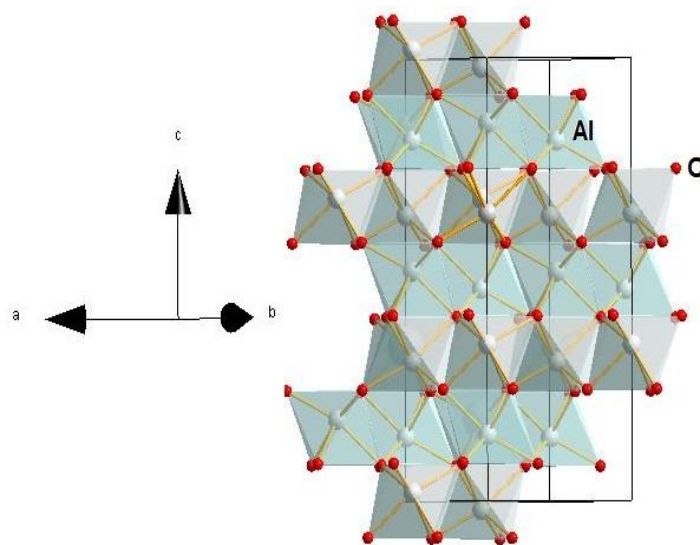


Figure III.31 : Représentation de la structure du composé Al_2O_3 .

• $Na_2TeO_4 / SrTeO_4 / Li_2TeO_4$

Le composé Na_2TeO_4 existe sous deux formes cristallines : monoclinique et orthorhombique. Dans le cadre de ce travail, seule la variété orthorhombique (Pbcn, $Z = 4$) sera étudiée. Ses paramètres de maille sont $a = 5,80 \text{ \AA}$, $b = 12,24 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$ [51]. Sa structure est formée de chaînes d'octaèdres non réguliers, orientées le long de l'axe z de la maille cristalline, liés les uns aux autres par arrêtes, c'est-à-dire par des ponts doubles formés de deux ponts asymétriques Te-O-Te (figure III.32). La jonction entre les chaînes est assurée par l'intermédiaire des atomes de sodium dont les distances avec les atomes d'oxygènes sont comprises entre 2,20 et 2,68 \AA . Au sein de chaque octaèdre, deux types de liaisons Te-O peuvent être distinguées. D'une part, les liaisons Te-O₁ formant les ponts doubles, au nombre de quatre, et de longueurs 1,97 (x2) et 2,07 \AA (x2), d'autre part, les liaisons terminales Te-O₂, au nombre de deux, et de longueurs 1,85 \AA . L'angle du pont asymétrique Te-O₁-Te impliqué dans le pont double est égal à 103,05°.

Le composé $SrTeO_4$, quant à lui, possède une symétrie identique à celle de Na_2TeO_4 . Ses paramètres sont : $a = 5,574 \text{ \AA}$, $b = 13,114 \text{ \AA}$ et $c = 5 \text{ \AA}$ (Pbcn, $Z = 4$) [55]. Son agencement structural est strictement le même que celui décrit précédemment (figure III.32). Deux types de liaisons Te-O sont à distinguer : les quatre liaisons Te-O₁ formant les ponts doubles égales à 1,845 \AA et 2,052 \AA avec un angle Te-O₁-Te = 105,7° et deux liaisons Te-O₂ terminales égales à 1,931 \AA . Les liaisons Sr-O, au nombre de six, sont comprises entre 2,474 et 2,611 \AA .

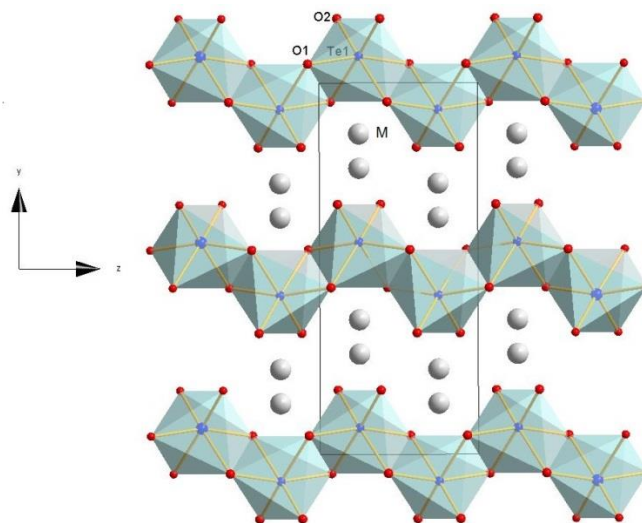


Figure III.32 : Représentation d'une structure de type $M_{10u2}TeO_4$ ($M = Na^+$ et Sr^{2+}).

Enfin, le composé Li_2TeO_4 , cristallise dans un système tétragonal ($P4_122$, $Z = 4$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = 6,045 \text{ \AA}$ et $c = 8,29 \text{ \AA}$ [54]. Outre une symétrie différente, Li_2TeO_4 possède un arrangement structural identique à celui de Na_2TeO_4 ou SrTeO_4 (figure III.33). Les explications faites ci-dessus d'appliquent donc ici. Les quatre liaisons Te- O_1 formant les ponts sont égales à $1,963$ (x2) et $2,042 \text{ \AA}$ (x2) avec un angle $\text{Te-O}_1\text{-Te} = 102,05^\circ$, tandis que les deux liaisons Te- O_2 terminales sont égales à $1,91 \text{ \AA}$. Enfin les distances Li-O sont comprises entre $2,104$ et $2,22 \text{ \AA}$.

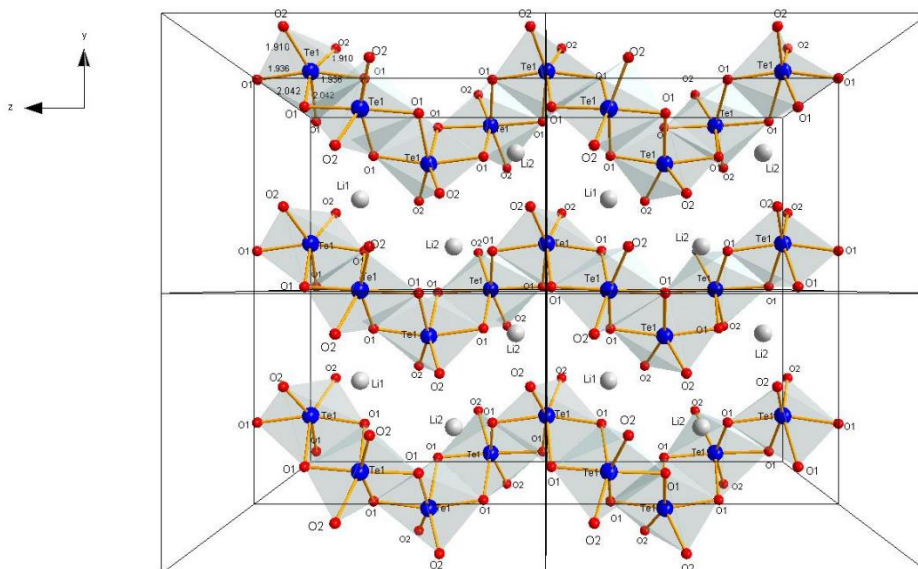


Figure III.33 : Représentation de la structure du composé Li_2TeO_4 .

• $\text{Na}_4\text{TeO}_5/\text{Li}_4\text{TeO}_5$

Le composé Li_4TeO_5 cristallise dans un système triclinique ($P -1$, $Z = 2$), dont les paramètres de maille sont : $a = 5,175 \text{ \AA}$, $b = 7,749 \text{ \AA}$, $c = 5,098 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,86^\circ$, $\beta = 102,02^\circ$ et $\gamma = 107,75^\circ$ [56]. Sa structure est formée de dimères isolés $[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$, correspondant à deux octaèdres TeO_6 déformés et liés l'un à l'autre par une arête c'est-à-dire par un pont double formé de deux ponts quasi-symétriques Te-O-Te (figure III.34). Chacun des octaèdres formant le dimère est constitué de quatre liaisons courtes Te- O_1 , Te- O_3 , Te- O_4 , Te- O_5 respectivement égales à $1,865$, $1,884$, $1,876$ et $1,896 \text{ \AA}$, ainsi que de deux liaisons plus longues Te- O_2 , impliquées dans la formation du pont double et égales à $2,021$ et $2,029 \text{ \AA}$. L'angle du pont quasi-symétrique Te- O_1 -Te impliqué dans le pont double est égal à $101,35^\circ$. Enfin, Les jonctions entre dimères sont assurées par des octaèdres LiO_6 formés de six liaisons Li-O comprises entre $2,025$ et $2,402 \text{ \AA}$.

Concernant le composé Na_4TeO_5 , dont les paramètres de maille sont : $a = 5,714 \text{ \AA}$, $b = 8,462 \text{ \AA}$, $c = 5,63 \text{ \AA}$, $\alpha = 101,21^\circ$, $\beta = 102,22^\circ$ et $\gamma = 109,25^\circ$ [53], celui-ci possède le même groupe d'espace que Li_4TeO_5 , par conséquent la description réalisée ci-dessus s'applique également (figure III.34). Seules les distances Te-O et Na-O diffèrent du fait de la nature différente du cation alcalin. En effet, les quatre liaisons courtes de l'octaèdre TeO_6 (Te-O₁, Te-O₃, Te-O₄, Te-O₅) sont respectivement égales à 1,9, 1,904, 1,914 et 1,928 \AA alors que les deux liaisons Te-O₂ impliquées dans le pont double sont égales à 2,042 et 2,077 \AA , avec un angle Te-O₁-Te = 102,05°. Enfin, les liaisons de l'octaèdre NaO_6 sont comprises entre 2,225 et 2,776 \AA .

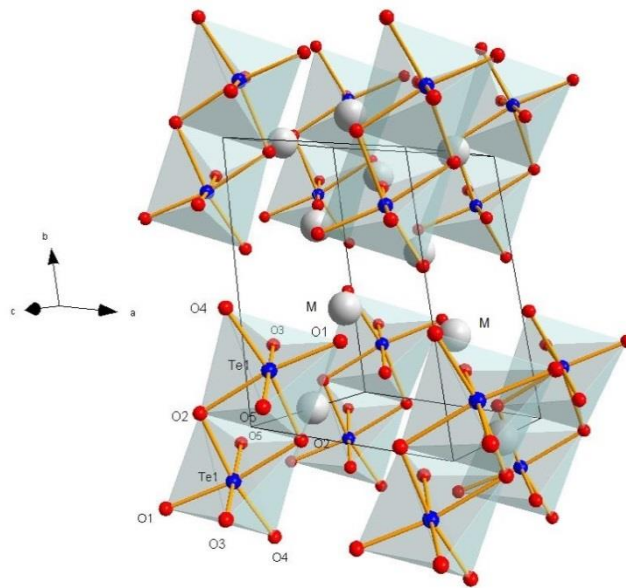


Figure III.34 : Représentation d'une structure de type M_4TeO_5 ($\text{M} = \text{Li}^+$ ou Na^+).

• Li_6TeO_6

Le composé Li_6TeO_6 cristallise dans un système trigonal ($R\text{-}3C$, $Z = 2$), dont les paramètres de maille sont : $a = b = c = 5,1281 \text{ \AA}$ et $\alpha = 101,105^\circ$ [57]. Sa structure est caractérisée par la présence d'octaèdres isolés réguliers de longueur de liaison Te-O = 1,927 \AA (x6) (figure III.35). Les jonctions entre octaèdres sont assurées par cinq liaisons Li-O dont les longueurs sont 1,946, 1,969, 2,066, 2,076 et 2,374 \AA .

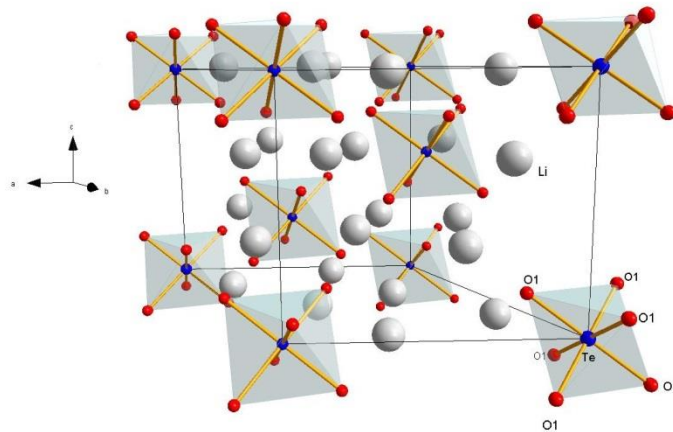


Figure III.35 : Représentation de la structure de la structure du composé Li_6TeO_6 .

• **BaTe_2O_6**

Le composé BaTe_2O_6 cristallise dans un système orthorhombique (Cmcm, $Z=4$) dont les paramètres de maille sont : $a = 5,569 \text{ \AA}$, $b = 12,796 \text{ \AA}$ et $c = 7,32 \text{ \AA}$ [52]. Cette structure bidimensionnelle est caractérisée par la présence de feuillets définis dans le plan (a, c), formés de rangées d'octaèdres Te^{6+}O_6 orientées le long de l'axe c de la maille cristalline. A l'intérieur de ces rangées, chaque octaèdre partage deux de ses sommets avec deux octaèdres voisins pour former des ponts symétriques $\text{Te}^{6+}\text{-O-Te}^{6+}$. La jonction entre ces rangées est assurée par des pyramides à base carrée Te^{4+}O_5 isolées, dont le sommet est alternativement orienté dans la direction b ou $-b$, le long de l'axe c de la maille cristalline. A l'intérieur de ces pyramides, chaque oxygène de la base est lié à un octaèdre voisin grâce à des ponts asymétriques $\text{Te}^{4+}\text{-O-Te}^{6+}$. L'oxygène apical de la pyramide, quant à lui, est lié à deux atomes de baryum, et forme des rangées Ba-O-Ba orientées le long de l'axe a de la maille (figure III.36).

A l'intérieur des octaèdres, deux types de liaisons sont à distinguer. D'une part, les liaisons $\text{Te}^{6+}\text{-O}_1$, au nombre de deux, et égales à $1,924 \text{ \AA}$. Ce sont elles qui sont impliquées dans la jonction entre les octaèdres en formant des ponts $\text{Te}^{6+}\text{-O}_1\text{-Te}^{6+}$. D'autre part, les liaisons $\text{Te}^{6+}\text{-O}_3$, au nombre de quatre, et égales à $1,902 \text{ \AA}$. Elles sont impliquées dans la jonction avec les polyèdres TeO_5 qui, quant à eux, sont également caractérisés par deux types de liaisons. Tout d'abord les liaisons $\text{Te}^{4+}\text{-O}_3$, au nombre de quatre, de longueurs égales à $2,125 \text{ \AA}$, et impliquées dans la jonction avec les octaèdres en formant des ponts $\text{Te}^{4+}\text{-O}_3\text{-Te}^{6+}$, puis la liaison terminale $\text{Te}^{4+}\text{-O}_2$ du polyèdre, très courte, orientée le long de l'axe b de la maille et égale à $1,83 \text{ \AA}$.

Elle est impliquée dans la jonction entre les pyramides Te^{4+}O_5 et les rangées Ba-O₂-Ba, dont les distances Ba-O₂ sont égales à 2,865 Å.

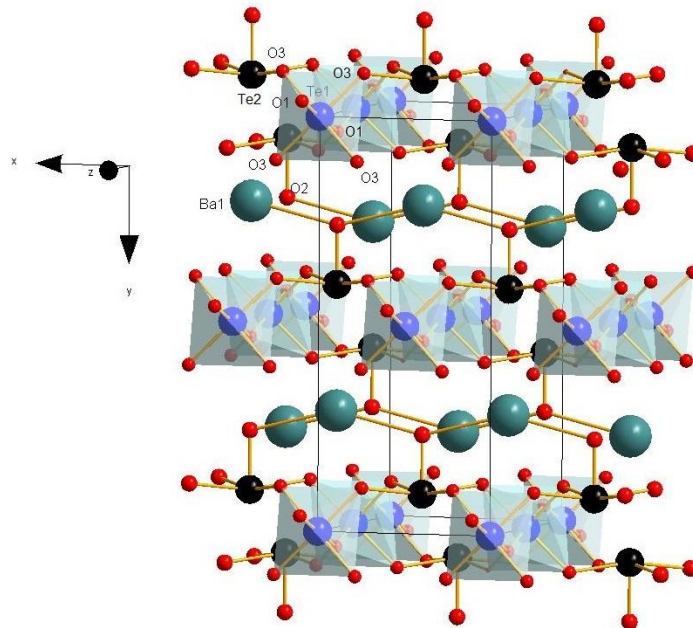


Figure III.36 : Représentation de la structure du composé BaTe_2O_6 .

- ***Li₂TeO₃***

Le composé Li_2TeO_3 cristallise dans un système trigonal ($C_{12}/m1$, $Z = 4$), dont les paramètres de maille sont : $a = 5,06 \text{ \AA}$, $b = 9,56 \text{ \AA}$, $c = 13,72 \text{ \AA}$ et $\alpha = 95,5^\circ$ [58]. Sa structure est caractérisée par la présence de feuillets définis dans le plan (a,b), formés de polyèdres TeO_3 isolés liés les uns aux autres par les atomes de lithium (figure III.37). Ces feuillets sont « empilés » le long de l'axe z de la maille, et séparés par des distances d'environ 9,5 Å. Cette très forte distance entre les feuillets implique que ceux-ci ne sont liés que par de très faibles interactions, de type Van der Waals, conférant à cette structure un caractère bidimensionnel. Chaque polyèdre est constitué par deux types de liaisons Te-O. D'une part, une liaison Te-O₁ de longueur égale à 1,925 Å, d'autre part, une liaison Te-O₂, plus courte, au nombre de deux, de longueur égale à 1,858 Å. Les distances Li-O, quant à elles, au nombre de quatre, sont comprises entre 1,913 et 2,007 Å.

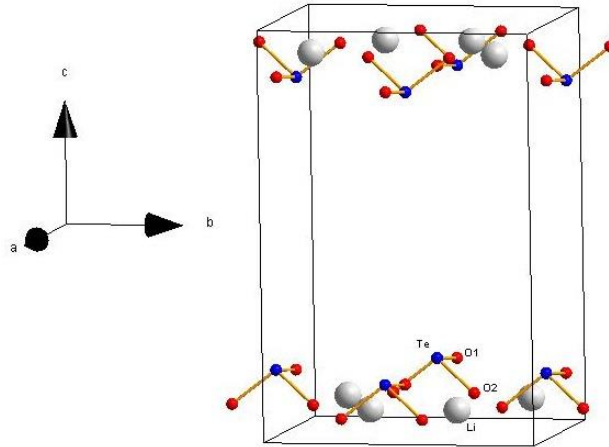


Figure III.37 : Représentation de la structure du composé Li_2TeO_3 .

Bibliographie.

- [1] Thomas, P. A., *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21, p. 4611-4627, 1988
- [2] D.S.Yakovlev, A. P. Mirgorodsky, A.V.Tulub, B.F.Shehegolev, *Optics and spectroscopy*, 92, p. 449. 2002
- [3] M. Soulis, A. Mirgorodsky, T.Merle-Méjean, P. Thomas, *Philosophical magazine letter*, 87, p. 979-988. 2007
- [4] Dužek, M., Loub, J., *Powder Diffraction*, 3, p. 175-176, 1988
- [5] J. Cornette, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, M. Colas, M. B. Smirnov, O. Masson and P. Thomas, *J. Raman Spectrosc.* 42, 758-764, 2011
- [6] J. Moret, O.Lindqvist, *Comptes rendus de séances de l'académie des sciences, Serie C : Science Chimiques*, 275, p.207-210. 1972
- [7] J. Moret, O.Lindqvist, *Acta Chemica Scandinavica*, 26, p. 829. 1972
- [8] Berkaine, N., Thèse de l'université de Limoges, 2009
- [9] B. R. Sahu and L. Kleinman, *Phys. Rev. B* 69, 193101-1-193101-4, 2004
- [10] N.Uchida, *Phys. Rev. B* 4, 3736-3745, 1971
- [11] V. Dimitrov and S. Sakka. *J. Applied Physics*, 79(3), 1736-1740, 1996.
- [12] F.X. Gan and F-Y. Lin, *Chin. Phys.* 2, 462, 1982
- [13] A. Nozik, *Ann. Rev. Phys. Chem.* 29, 189-222, 1978
- [14] H. Philipp, *J. Phys. Chem.* 29, 189, 1978
- [15] *Handbook of Chemistry and Physics*, 62nd ed, edited by R. C. Weast (Chemical Rubber Co., Boca Raton, 1981)
- [16] V. Dimitrov and S. Sakka. *J. Applied Physics.*, 79(3), 1741-1745, 1996.
- [17] R.W. Boyd. *Non Linear Optics*. Academic Press, 2002
- [18] V.Dimitrov, S. H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka, *J. Ceram Soc. Jpn*, 101, 59-63, 1993.
- [19] K. Terashima, T. Uchino, T. Hashimoto, T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan* 105, 288-293, 1997
- [20] K. Terashima, T. Hashimoto, T. Uchino, S.H. Kim, T. Yoko, *J. Ceram. Soc. Japan* 104, 1008-1014, 1996
- [21] K. Terashima, T. Shimoto, T.Yoko, *Phys. Chem. Glasses* 38, 211-217, 1997
- [22] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, P.Thomas. *J. Phys. Chem. A*, 116, 9361-9369, 2012
- [23] R.A.H. El-Mallawany, *Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data*, second ed., CRC Press, (2012).
- [24] S. M. Salem, *J. of Alloys and Compounds*, 503, 242-247, 2010
- [25] E. Yousef, M. Hotzel, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 342, 82-88, 2004
- [26] N.V. Ovcharenko, T.V. Smirnova, *J. Non-Cryst. Solids*, 29, 121-126, 2001

- [27] G. Vijaya Prakash, D. Narayana Rao, A.K. Bhatnagar, *Solid State Commun.*, 119, 39-44, 2001
- [28] J.C.S. Moraes, J.A. Nardi, S.M. Sidel, B.G. Mantovani, K. Yukimitu, V.C.S. Reynoso, L.F. Malmonge, N. Ghofraniha, G. Ruocco, L.H.C. Andrade, S.M. Lima, *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 2146-2150, 2010
- [29] M.E. Lines, *Phys. Rev. B*, 41, 3372-3382, 1990
- [30] M.E. Lines, *Phys. Rev. B*, 41, 3383-3390, 1990
- [31] M.E. Lines, *Phys. Rev. B*, 43, 11978-11990, 1991
- [32] M. Soulis, T. Merle.-Méjan., A. P Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, M. B. Smirnov, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, p. 199-202, 2008.
- [33] Hoekstra, H.R., Siegel, S., Gallagher, F.X., *Advances in Chemistry Series*, 98, 39-53, 1971
- [34] Boher, P., Garnier, P., Gavarri, J.R., Hewat, A.W., *Journal of Solid State Chemistry*, 57, 343-350, 1985
- [35] Tobaldi, D.M., Tucci, A., Sever Skapin, A., Esposito, L., *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2481-2490, 2010
- [36] Zhuravlev, Yu.N., Obolonskaya, O.S., *Journal of Structural Chemistry*, 51(6), 1005-1013, 2010
- [37] H. Beyer, *Z. Kristallogr.*, 124, 228-237, 1967
- [38] Perez-Walton, Santiago, Valencia-Balvin, Camilo, Dalpian, Gustavo, M., Osorio-Guillen, Jorge M, *Physica Status Solidi B - Basic Solid State Physics*, 250(8), 1644-1650, 2013
- [39] J.-C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Mejean, et B. Frit, *J. Phys. Chem. Solids*, 61, 1499-1507, 2000
- [40] Lukacevic, I, *Physica B, Condensed Matter*, 406(18), 3410-3416, 2011
- [41] G. Katz, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 54, no. 10, pp. 531-531, 1971.
- [42] Ghebouli, M.A., Ghebouli, B., Bouhemadou, A., Fatmi, M., Bouamama, K, *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 1440-1447, 2011
- [43] G. Teufer, *Acta Crystallographica*, vol. 15, no. 11, pp. 1187-1187, Nov. 1962.
- [44] Sugiyama, M., Endo, S., Koto, K., *Mineralogical Journal (Japan)*, 13, 455-466, 1987
- [45] Zhuravlev, Yu.N., Obolonskaya, O.S., *Journal of Structural Chemistry*, 51(6), 1005-1013, 2010
- [46] Brown, A.S., Spackman, M.A., Hill, R.J., *Acta Crystallographica. Section A: Foundations of Crystallography*, 49, 513-527, 1993
- [47] Yong-II Kim and al. *Journal of Luminescence*, 115 :1, 2005.
- [48] Gupta, A., Kumar, A., Hegde, M.S., Waghmare, U.V. *Journal of Chemical Physics*, 132, 194702-1-194702-8, 2010
- [49] Liu Lingun, Bassett, W.A, GR. *Journal of Geophysical Research*, 77(26), 4934-4937, 1972
- [50] Daniel, F., Maurin, M., Moret, J., Philippot, E., *Journal of Solid State Chemistry*, 22, p. 385-391. 1977
- [51] Kocak, M., Platte, C., Troemel, M., *Acta Crystallographica B* (24,1968-38,1982), 35, 1439-1441, 1979
- [52] Untenecker, H., Hoppe, R., *Journal of the Less-Common Metals*, 132, p. 79-92, 1987

Chapitre III : Vers l'origine des propriétés optiques des oxydes de tellure et généralisation à d'autres systèmes

[53] Daniel, F., Moret, J., Philippot, E., Maurin, M., *Journal of Solid State Chemistry*, 22, p. 113-119, 1977

[54] Hottentot, D., Loopstra, B.O., *Acta Crystallographica B* (24, 1968-38, 1982), 35, 728-729, 1979

[55] Mauret, J., Daniel, F., Loeksanto, W., Maurin, M., Philippot, E., *Acta Crystallographica E*, 34, p. 3156-3160, 1978

[56] Wisser, T., Hoppe, R., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 573, p. 133-142, 1989

[57] Kuban, R.J, *Crystal Research and Technology*, 18, 85-90, 1983

Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques linéaires et non-linéaires du composé TeO₃-β.

Introduction

Le chapitre III a permis de mettre en évidence que le composé TeO₃-β possédait une susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 parmi la plus élevée au sein des composés oxydes. Pourtant, rien dans la composition chimique où la structure du composé TeO₃-β ne pouvait laisser envisager de telles propriétés non-linéaires. Afin de comprendre l'origine structurale des fortes propriétés optiques non-linéaires du composé TeO₃-β, les plus petites entités structurales constituant son réseau, à savoir les liaisons Te-O, ont été considérées. En effet, celles-ci ont régulièrement été désignées comme étant l'une des sources des fortes propriétés optiques non-linéaires des oxydes de tellure (voir chapitre II).

Soulis et al [1], lors de l'étude de clusters linéaires de type (TeO₂)_n ont clairement montré que la principale contribution de l'hyperpolarisabilité γ de ces clusters provenait des liaisons axiales (liaisons faibles) qui maintiennent liées les unes aux autres les quasi-molécules TeO₂. Par ailleurs, il a été montré que durant la dissociation de ces clusters, via l'allongement progressif des liaisons axiales, l'hyperpolarisabilité croissait très rapidement et devenait gigantesque aux environs du point de dissociation, c'est-à-dire juste avant la rupture des liaisons axiales Te-O [2]. D'un point de vue physique, ce comportement peut être aisément expliqué en considérant un oscillateur quasi-harmonique. En représentant un tel oscillateur par une charge Z et par un ressort dont la constante de force k dépend de sa longueur L , la dépendance de la polarisabilité linéaire avec la distance L peut être décrite par la relation (IV.1),

$$\alpha(L) \sim \frac{Z^2}{k(L)} \quad (\text{IV.1})$$

Et l'hyperpolarisabilité par la relation (IV.2),

$$\gamma(L) \sim \frac{Z^2}{k^3(L)} \quad (\text{IV.2})$$

Ces deux équations suggèrent que α et γ doivent en principe devenir gigantesques lorsque la constante de force k tend vers 0, c'est-à-dire lorsque la distance L tend vers l'infini ∞ . Ainsi, en tenant compte du fait que la majeure partie du nuage électronique de valence des cristaux iono-covalents est concentrée à l'intérieur des liaisons interatomiques formant les puits de potentiels, il peut être conclu que, lors d'un allongement de liaison, les puits doivent s'aplatir et former des « vallées de potentiels », dont la courbure diminue avec l'augmentation de la distance L . Une telle configuration favorise le déplacement des électrons dans le solide (sous l'effet d'une excitation extérieure tel un champ électrique) et donc l'obtention de fortes propriétés. En d'autres termes, cela signifie que, théoriquement, des liaisons chimiques longues doivent générer de fortes valeurs de α et de γ .

Dans le cadre de la théorie quantique de la polarisabilité électronique des cristaux, les susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires peuvent être considérées comme des fonctions du dipôle de transition p (associé au passage d'un état énergétique initial vers un état final), et de l'énergie de transition $E = h\nu_g$ correspondante (ν_g étant la fréquence du photon associée à la transition). De manière simplifiée, elles peuvent être présentées de la façon suivante,

$$\chi^{(1)} = \frac{p^2}{E_g} \quad (\text{IV. 3})$$

$$\chi^{(3)} = \frac{p^4}{E_g^3} \quad (\text{IV. 4})$$

Ici, E_g correspond au gap énergétique existant entre les bandes de valence (état initial) et de conduction (état final) d'une phase cristallisée donnée, et p le dipôle de transition associé. Ces deux équations montrent donc sans équivoque qu'une augmentation des valeurs de $\chi^{(1)}$ et de $\chi^{(3)}$ peut être attribuée à une baisse progressive de l'écart énergétique entre la bande de valence et celle de conduction. Cette évolution peut aisément se justifier par le fait que le passage des électrons d'une bande à l'autre (sous l'effet d'un champ électrique par exemple) devient de plus en plus facilité au fur et à mesure de la baisse de l'écart énergétique, augmentant de facto la délocalisation électronique et donc les propriétés optiques.

Cette évolution, mise en parallèle avec celle décrite à partir des équations IV.1 et IV.2, suggère que l'évolution du gap énergétique est intrinsèquement liée à celle de la longueur de la liaison chimique. Par conséquent, l'augmentation des propriétés optiques (α/γ ou $\chi^{(1)}/\chi^{(3)}$) impliquent pour ces deux approches (classique et quantique) la même origine, à savoir l'allongement de la liaison chimique, qui en principe est un signe précurseur de sa rupture.

Par ailleurs, la littérature indique que le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est relativement instable avec la température [3-11]. En effet, lors d'une élévation de température (à 550°C environ), les octaèdres TeO_6 se transforment progressivement en disphénoïde TeO_4 et amorcent la transformation de la phase $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (figure IV.1), dont la première étape correspond à la transformation du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers la phase Te_2O_5 à laquelle est associée une perte partielle des atomes d'oxygène, via la rupture de certaines liaisons Te-O des octaèdres. Le système évolue par la suite en la phase Te_4O_9 puis, au final, en la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

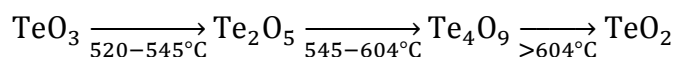


Figure IV.1 : Etapes et températures associées au processus de décomposition thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Les températures sont celles déterminées par J. Cornette dans le cadre de sa thèse [3] mais varient d'un auteur à l'autre [4-11]. Il s'agit de l'étude la plus récente menée sur cette transformation.

Compte tenu de tout ce qui vient d'être dit, dans ce chapitre, l'hypothèse de travail consistera à supposer que la forte susceptibilité optique non-linéaire du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est liée à l'instabilité des liaisons Te-O formant son réseau. Si tel est le cas, les effets les plus intéressants doivent apparaître lorsque la distance L , c'est-à-dire la liaison Te-O, augmente et approche de son point critique (qu'il faudra déterminer), c'est-à-dire le moment qui précède la dissociation (ou disparition) de la liaison Te-O.

De plus, la simplicité structurale du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, rend plus facile cette étude. En effet, dans ce composé, le nuage électronique de valence (par octaèdre) peut être considéré comme étant constitué de douze électrons de valence répartis sur les six liaisons identiques Te-O de l'octaèdre TeO_6 (six électrons provenant de l'atome de tellure, six provenant de l'atome d'oxygène), et de vingt-quatre électrons non-liants périphériques formants les paires libres des atomes d'oxygène (2 paires libres pour chaque atome d'oxygène).

Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

Celles-ci pouvant être difficilement considérées comme fortement hyperpolarisables, la logique oblige à s'intéresser plus particulièrement aux liaisons Te-O du polyèdre TeO_6 comme l'unique source des fortes propriétés de ce matériau.

Gardant à l'esprit toutes ces remarques, le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ constitue un bon modèle pour comprendre davantage la façon dont les propriétés non-linéaire des solides sont corrélées à l'arrangement atomique et la structure électronique de ceux-ci. Cette idée est à la base de l'étude qui va être menée au sein de cette partie, dans laquelle les comportements de la structure électronique et des propriétés optiques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vont être considérés comme des fonctions de la liaison Te-O.

A ce titre, une étude expérimentale et théorique du comportement en pression (isostatique) puis en température du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ va être menée. L'étude expérimentale sera menée sur deux fronts. Tout d'abord, une étude par diffraction des rayons X sera entreprise afin d'évaluer directement l'influence de la pression sur la structure cristalline du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en termes de longueurs de liaisons Te-O, et de mettre en évidence les changements structuraux, typiquement des transitions de phases, pouvant éventuellement se produire au sein de ce composé. Parallèlement, une étude par spectroscopie Raman sera réalisée afin de suivre l'évolution de la signature vibrationnelle du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, intrinsèquement liée à la distance Te-O, avec la pression puis la température.

L'étude théorique, quant à elle, aura pour objectif d'évaluer l'effet de ces deux paramètres thermodynamiques, et plus particulièrement l'effet des variations de longueurs de la liaison Te-O qui y sont associées, sur les susceptibilités optiques, le gap énergétique et la contribution des orbitales atomiques du tellure dans la liaison Te-O. Pour y parvenir, cette étude sera menée sur une structure de référence dont la maille sera progressivement dilatée (allongement de la distance Te-O) et comprimée (diminution de la distance Te-O). Toutefois, il paraît important de souligner que dans cette étude théorique, il s'agit donc de considérer des systèmes statiques ($T=0\text{K}$). Ce dernier point sera développé davantage ultérieurement. Enfin, les études expérimentales et théoriques seront corrélées.

I. Approche expérimentale.

I.1. Diffraction des Rayons X.

I.1.1. Rappel sur la diffraction des Rayons X.

Le principe de la diffraction sur poudre consiste à irradier un échantillon polycristallin avec un faisceau de rayons X (quasi)monochromatique et de mesurer l'intensité diffractée par l'échantillon sous un angle, en particulier les directions et intensités des faisceaux diffractés. L'ensemble des raies de diffraction et le fond continu constituent le diagramme de diffraction de l'échantillon, lequel est non seulement caractéristique de la structure du composé (métrique et symétrie du réseau cristallin, nature et position des atomes dans la maille) mais aussi de sa microstructure en particulier la taille des cristallites et les microdéformations.

I.1.2. Méthodologie et conditions expérimentales.

L'étude en pression du composé TeO₃-β par diffraction des rayons X a été réalisée à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), en collaboration avec D. Chernyshov sur la ligne Swiss-Norwegian (SNBL, Swiss-Norwegian Beamlines). Pour y parvenir, le composé TeO₃-β est soumis à une pression isostatique croissante comprise entre la pression atmosphérique P_{atm} et 123 kbar (P_{atm} ; 9 ; 14,75 ; 25,75 ; 37,25 ; 47 ; 55,8 ; 69 ; 82 ; 96,8 et 123 kbar). La pression est appliquée via une cellule à enclumes de diamant tandis que la pression est transmise à l'échantillon grâce à un mélange méthanol/éthanol. Concernant les conditions expérimentales utilisées pour la mesure par diffraction des rayons X, celles-ci sont reportées dans le tableau IV.1.

A chaque pression, la structure du composé TeO₃-β est affinée par la méthode de Rietveld [12], à partir des diagrammes de diffraction des rayons X associés. Le principe de cette méthode consiste à ajuster par la méthode des moindres carrés un diagramme de diffraction calculé à partir d'un modèle structural et microstructural, aux données expérimentales. Cette méthode d'ajustement global est bien connue et une description précise en est faite dans *The Rietveld Method* de R. A. Young [13].

L'affinement proposé dans ce chapitre a été réalisé au laboratoire grâce au logiciel Fullprof [14], les paramètres ajustés étant : les paramètres de maille, les positions atomiques, les taux d'occupation, les facteurs de déplacement atomique, les facteurs d'échelle, le fond continu et enfin les paramètres de profil de raies. Le traitement des données n'étant pas au cœur de notre problématique, seul le résultat, c'est-à-dire les paramètres structuraux (paramètres de maille, positions atomiques) seront présentés par la suite.

Longueur d'onde	0,697 Å
Détecteur	MAR345
Distance échantillon - détecteur	250 mm

Tableau IV.1 : paramètres expérimentaux utilisés lors de l'étude en pression du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ par diffraction des rayons X.

I.1.3. Résultats

L'ensemble des paramètres structuraux des structures obtenues par affinement structural est présenté dans les tableaux IV.2. En raison de sa symétrie, la structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ peut être décrite à la fois dans une maille hexagonale et rhomboédrique. Toutefois, dans la mesure où le nombre d'atomes présent dans la deuxième maille (8) est nettement plus faible que dans la première (24), c'est précisément celle-ci qui sera utilisée pour le calcul des propriétés (optique et électronique). C'est pourquoi seuls les paramètres structuraux de la maille rhomboédrique sont indiqués.

P (Kbar)	a (Å)	α (°)	xO	yO	zO	$d_{\text{Te-O}}$ (Å)	Te-O-Te (°)
atmosphérique	5,1810	56,40	-0,121	-0,379	0,250	1,889	141,20
9	5,1740	56,28	-0,118	-0,382	0,250	1,891	140,20
14,75	5,1687	56,20	-0,118	-0,382	0,250	1,889	140,10
25,75	5,1589	56,03	-0,120	-0,380	0,250	1,878	140,90
37,25	5,1502	55,87	-0,118	-0,382	0,250	1,876	140,20
47	5,1402	55,74	-0,116	-0,384	0,250	1,875	139,70
55,8	5,1353	55,63	-0,114	-0,386	0,250	1,873	139,40
69	5,1257	55,47	-0,113	-0,387	0,250	1,869	139,00
82	5,1172	55,33	-0,112	-0,388	0,250	1,866	138,70
96,8	5,1083	55,19	-0,110	-0,390	0,250	1,862	138,40
123	5,0977	54,99	-0,109	-0,391	0,250	1,858	138,10

Tableau IV.2 : Paramètres structuraux du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la pression, exprimés dans une maille rhomboédrique. Seules les coordonnées fractionnaires de l'atome d'oxygène le long des axes x, y et z sont mentionnées. Celles de l'atome de tellure sont (0, 0,0).

Entre la pression atmosphérique et 123 kbar aucun changement structural majeur n'est observé. Seuls les paramètres de maille et les positions atomiques subissent une modification sous l'effet de la pression, dont la principale conséquence sur la structure n'est autre qu'une diminution de la longueur de la liaison Te-O (figure IV.2). En effet, celle-ci diminue de 0,0288 Å pour une variation de pression d'environ 120 kbar. Outre cette évolution logique, l'absence de changement de symétrie du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ indique qu'aucune transformation de phase ne s'opère dans cet intervalle de pression.

A titre de comparaison, il peut être noté que le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est beaucoup moins stable en pression que son homologue tellurate et que sa symétrie change à partir de 10 kbar (tétragonale \rightarrow orthorhombique) et subit de multiples autres transformations (sujettes à discussion dans la littérature) à des pressions plus élevées [15-20].

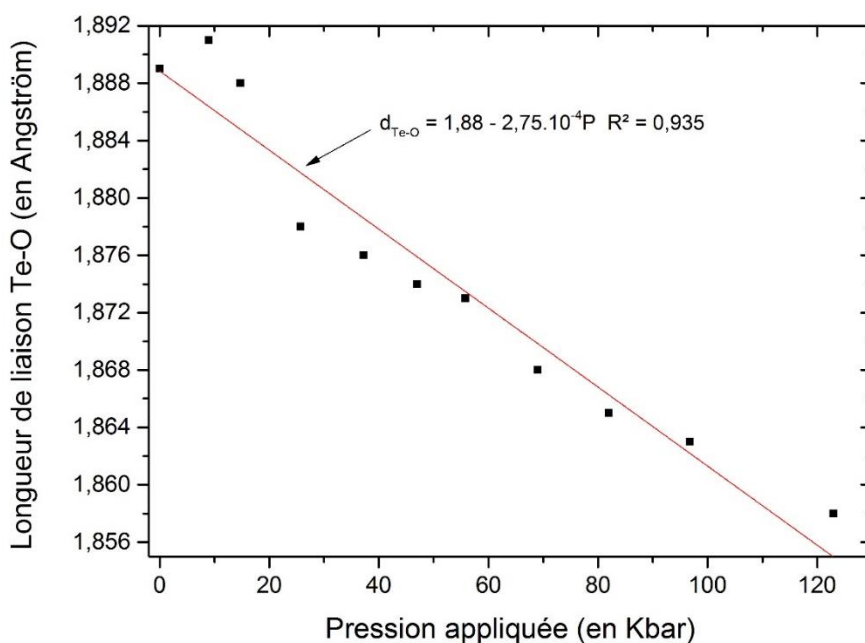


Figure IV.2 : Evolution de la longueur de liaison Te-O de l'octaèdre TeO_6 du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la pression appliquée.

De cette évolution, une relation permettant de modéliser l'évolution de la distance Te-O en fonction de la pression peut être définie,

$$(d_{\text{Te-O}})_{\text{expérimentale}} = 1,88 - 2,75 \cdot 10^{-4} \cdot P \quad R^2 = 0,935 \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{soit } \Delta(d_{\text{Te-O}})_{\text{expérimentale}} = - 2,75 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta P \quad (\text{IV.6})$$

Remarque : Il est important de noter que la distance Te-O associée à la structure définie à pression atmosphérique est assez faible (1,88 Å) en comparaison de ce que l'on peut trouver dans la littérature, où l'on rencontre plutôt des distances Te-O de l'ordre de 1,9 Å (1,911 [21] et 1,918 Å [9]).

I.2. Spectroscopie Raman.

I.2.1. Rappel sur la spectroscopie Raman.

La spectroscopie Raman est une technique optique qui permet d'obtenir des informations sur les modes de vibration d'un matériau. L'effet Raman, phénomène sur lequel repose cette technique, est un phénomène de diffusion de la lumière résultant de l'interaction d'un système polyatomique avec une radiation électromagnétique. Il fut mis en évidence expérimentalement par C.V. Raman en 1928 [22], ce qui lui valut le prix Nobel de physique en 1930 [23]. Les bases théoriques furent posées successivement par Cabannes [24], Rocard [25], Raman et Krishnan [26]. La diffusion des ondes électromagnétiques par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition d'ondes de très faibles intensités du fait qu'un seul photon sur un million est diffusé (contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh.), et dont les fréquences sont différentes de celle de l'onde incidente. Il s'agit d'une diffusion inélastique de la lumière où, les pertes ou gains d'énergie de l'onde incidente, sont associés aux mouvements de vibrations des atomes.

I.2.2. Rappel sur le spectre Raman du composé TeO₃-β.

Dans des conditions normales de températures et de pressions (20°C, 1bar), le spectre Raman du composé TeO₃-β (figure IV.3) est caractérisé par une bande de vibration très intense, localisée aux moyennes fréquences, à 333 cm⁻¹, dominant tout le spectre et correspondant au mode de vibration A_{1g}. Plus précisément, ce dernier correspond au déplacement de l'atome d'oxygène le long de la bissectrice du pont symétrique Te-O-Te ($\nu_{Te-O-Te}^{Sym}$) [27]. Trois autres bandes de vibrations de très faibles intensités, attribuées au mode de vibration E_g, peuvent être observées à 261, 487 et 663 cm⁻¹. La première correspond au déplacement symétrique de l'atome d'oxygène en dehors du plan Te-O-Te ($\nu_{Te-O-Te}^{Sym+out}$) alors que la deuxième fréquence possède la même signification physique que celle associée à la bande de vibration localisée à 333cm⁻¹ ($\nu_{Te-O-Te}^{Sym}$).

Enfin, la dernière fréquence de vibration (663 cm^{-1}) correspond au déplacement (asymétrique) de l'atome d'oxygène dans un plan perpendiculaire à la bissectrice du pont symétrique Te-O-Te ($\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{Asym}}$) [27]. Cette vibration n'est pas visible sur la figure IV.3.

Remarque : les différents modes ont été attribués par calcul de dynamique de réseau (logiciel Lady) précédemment au laboratoire.

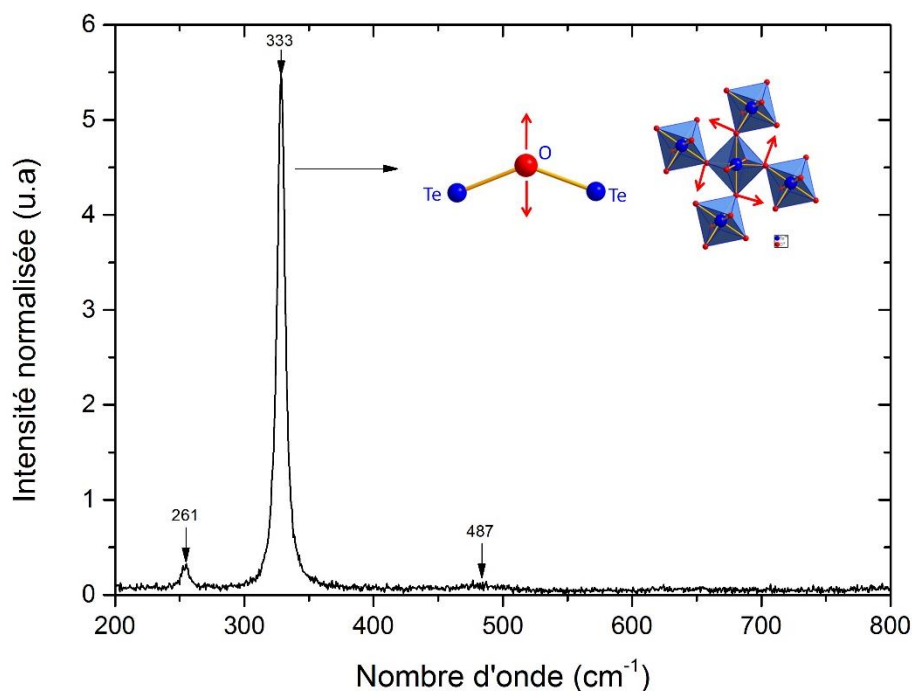


Figure IV.3 : Spectre Raman du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans l'intervalle $[200\text{-}800\text{ cm}^{-1}]$.

I.2.3. Spectroscopie Raman en pression.

I.2.3.1. Méthodologie et conditions expérimentales.

L'étude en pression du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ par spectroscopie Raman a été menée à l'institut Charles Gerhardt de Montpellier en collaboration avec J. Haines. Afin de réaliser l'étude sous pression, le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est soumis à une pression isostatique croissante comprise entre la pression atmosphérique P_{atm} et 89,6 kbar (P_{atm} ; 2,4 ; 5,9 ; 8,9 ; 13,6 ; 17,2 ; 20,8 ; 25,5 ; 46,9 ; 60,9 ; 72,7 et 89,6 kbar). La pression est appliquée via une cellule à enclumes de diamant tandis que la pression est transmise à l'échantillon grâce à du glycérol. Concernant les conditions expérimentales utilisées pour la mesure par spectroscopie Raman, celles-ci sont reportées dans le tableau IV.3.

Spectromètre	Horiba Jobin-Yvon Labram Aramis
Objectif	x 50LWD
Longueur d'onde	473 nm (laser diode)
Filtre de densité	D2
Puissance sur l'échantillon	150 mW
Configuration	Simple avec réseaux 1800 traits/mm
Temps d'acquisition	300 secondes

Tableau IV.3 : paramètres expérimentaux utilisés lors de l'étude en pression du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ par spectroscopie Raman.

I.2.3.2. Résultats.

L'évolution du spectre Raman du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la pression est présentée à la figure IV.4. Pour plus de visibilité, seule la région spectrale contenant la bande principale de vibration, entre 310 et 420 cm^{-1} , est représentée sur la figure IV.4. L'intensité de chaque spectre est normalisée par rapport à son aire de façon à ce que les spectres soient comparables les uns par rapport aux autres.

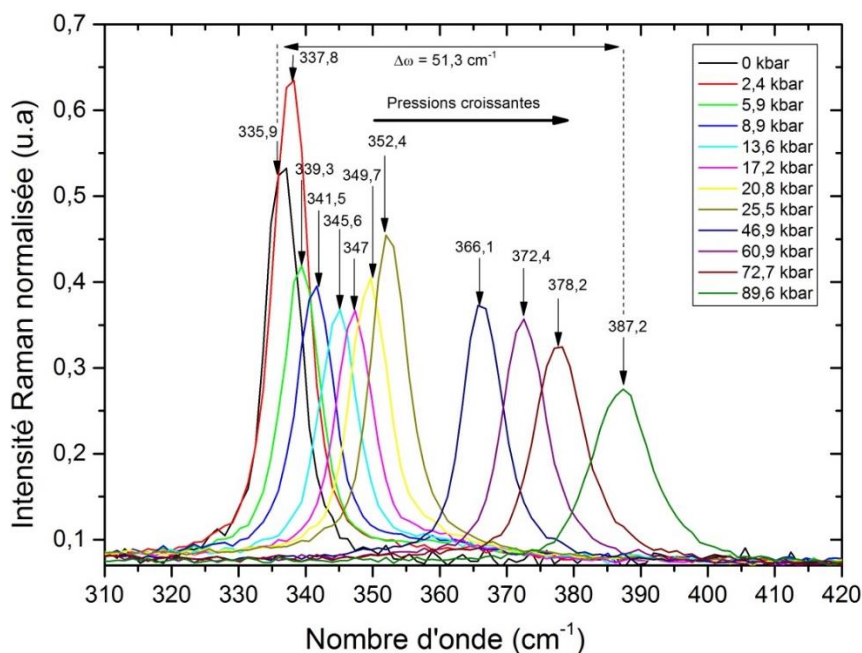


Figure IV.4 : Evolution du spectre Raman du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la pression dans la gamme spectrale [310-420] cm^{-1} .

Avec l'augmentation de la pression, la principale bande de vibration est progressivement déplacée vers les plus hautes fréquences du fait de la diminution de la longueur des liaisons Te-O. Initialement localisée à 335,9 cm^{-1} à pression atmosphérique, la principale bande de vibration est décalée jusqu'à 387 cm^{-1} à 89,6 kbar ($\Delta\omega=51 \text{ cm}^{-1}$ pour 90 kbar environ).

A partir de la représentation de l'évolution de la fréquence du mode de vibration A_{1g} en fonction de la pression (figure IV.5) les relations suivantes peuvent être déduites,

$$\omega = 337,18 + 0,55.P \quad R^2 = 0,988 \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{Soit } \Delta\omega = 0,55.\Delta P \quad (\text{IV.8})$$

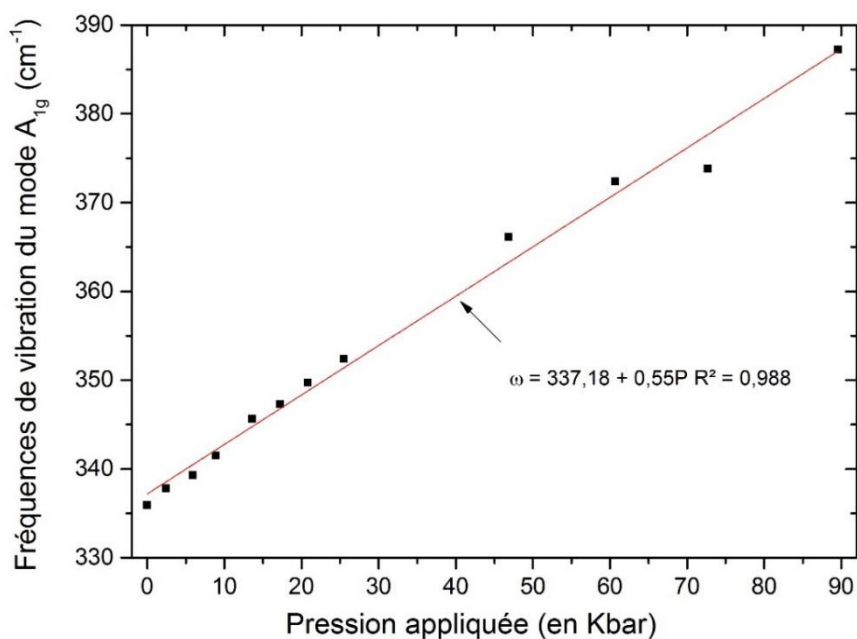


Figure IV.5 : Evolution de la fréquence du mode de vibration A_{1g} du composé TeO₃-β en fonction de la pression appliquée.

I.2.4. Spectroscopie Raman en température.

I.2.4.1. Méthodologie et conditions expérimentales.

L'étude en température du composé TeO₃-β par spectroscopie Raman a été réalisée au sein du laboratoire SPCTS. Pour ce faire, l'analyse est effectuée sous air et l'échantillon est placé dans un four Linkam THMS 1500, puis sa température est élevée jusqu'à 650°C avec une vitesse de montée de 5°C/min. Les acquisitions, d'une durée de 5 secondes par température, débutent à partir de 300°C, et sont réalisées tous les 50°C jusqu'à 400°C, puis tous les 10°C au-delà de cette température. Concernant les paramètres expérimentaux utilisés pour l'acquisition des spectres Raman, ceux-ci sont reportés dans le tableau IV.4.

Spectromètre	Horiba Jobin-Yvon T64000
Objectif	x 50LWD
Longueur d'onde	514,532 nm
Filtre de densité	Aucun
Puissance sur l'échantillon	20 mW
Configuration	Simple avec réseaux 1800 traits/mm
Temps d'acquisition	5 secondes

Tableau IV.4 : paramètres expérimentaux utilisés lors de l'étude en température du composé TeO₃-β par spectroscopie Raman.

I.2.4.2. Résultats

Il est important de bien comprendre qu'ici, l'objectif n'est pas d'étudier les transitions de phases relatives au composé TeO₃-β, mais uniquement l'effet de la température sur son spectre Raman jusqu'à sa décomposition complète, afin d'obtenir des informations sur les liaisons Te-O qui lui sont associées. Par conséquent, les spectres Raman au sein desquels la signature spectroscopique du composé TeO₃-β aura totalement disparu ne seront pas considérés. A ce titre, l'évolution du spectre Raman du composé TeO₃-β en fonction de la température est présentée à la figure IV.6. L'intensité de chaque spectre est corrigée du facteur de Bose-Einstein et normalisée par rapport à son aire.

Afin de ne pas surcharger la figure IV.6 de données inutiles, deux régions spectrales ont été considérées. D'une part, celle contenant la principale bande de vibration du composé TeO₃-β, entre 290 et 360 cm⁻¹, d'autre part, celle contenant les premières bandes de vibrations de phases autre que celle du composé TeO₃-β, entre 500 et 750 cm⁻¹. Enfin, au-delà de 400°C, les spectres Raman sont représentés tous les 20°C jusqu'à 600°C.

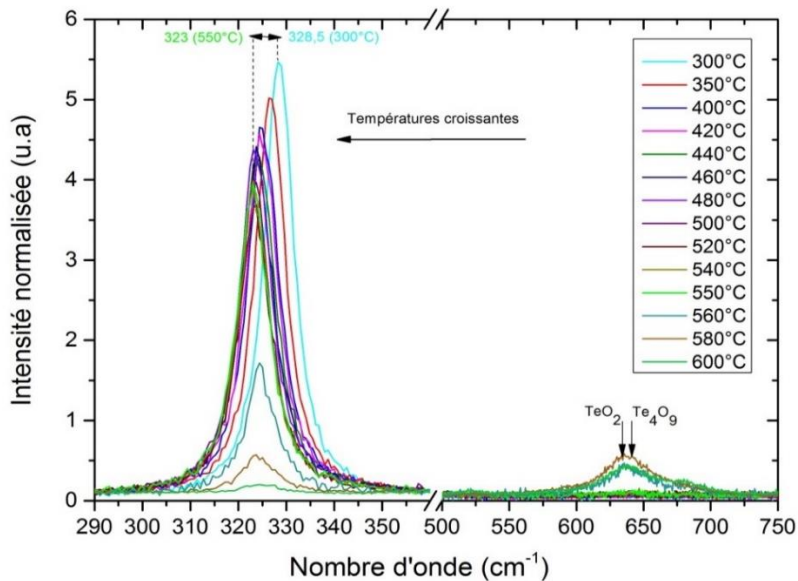


Figure IV.6 : Evolution du spectre Raman du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la température, dans la gamme spectrale $[290\text{-}360\text{ cm}^{-1}]$ et $[500\text{-}750\text{ cm}^{-1}]$.

Avec l'augmentation de la température, un très léger déplacement de la principale bande de vibration vers de plus basses fréquences est observé de même qu'une diminution de l'intensité qui lui est associée. Afin de mieux appréhender l'effet de la température sur la signature spectroscopique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, l'évolution de la fréquence et de l'intensité intégrée de la bande de vibration du mode A_{1g} associée à chaque spectre Raman en fonction de la température, est représentée à la figure IV.7. L'intensité intégrée est déterminée par la modélisation de la bande de vibration du mode A_{1g} à l'aide d'une fonction lorentzienne.

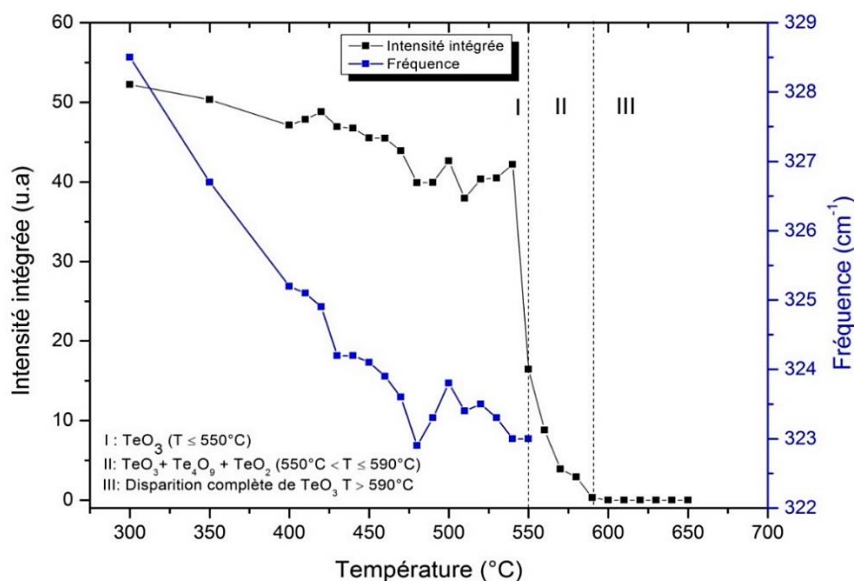


Figure IV.7 : Evolution de la fréquence et de l'intensité intégrée de la bande de vibration du mode de vibration A_{1g} du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la température.

Trois zones peuvent être distinguées. Une première zone entre 300°C et 550°C, où seul le composé TeO₃-β est présent. L'intensité intégrée de la bande de vibration A_{1g} diminue faiblement jusqu'à 540°C puis chute drastiquement entre 540 et 550°C. Parallèlement, la fréquence de vibration, initialement égale à 329 cm⁻¹ devient, à 550°C, égale à 322 cm⁻¹ ($\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$) du fait de l'allongement des liaisons Te-O sous l'effet de la température. Une deuxième zone, entre 550°C et 590°C, où, en plus du composé TeO₃-β, apparaît les premières bandes de vibrations des composés TeO₂ et Te₄O₉. L'intensité intégrée devient rapidement proche de zéro et il n'est plus possible d'évaluer précisément la fréquence de vibration du mode A_{1g}. Enfin, une troisième zone où, au-delà de 590°C, le composé TeO₃-β a totalement disparu. L'intensité intégrée est nulle.

Dans l'intervalle de température [550-600°C], les liaisons Te-O formant le pont Te-O-Te à l'origine du mode de vibration A_{1g} sont, du fait du mouvement des atomes d'oxygène sous l'effet de l'agitation thermique croissante, progressivement brisées. Une partie des atomes d'oxygène quitte alors le solide jusqu'à destruction complète du réseau tridimensionnel d'octaèdres TeO₆ initial (à 600°C). D'autre part, le faible décalage en fréquence observé ($\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$) témoigne d'un allongement extrêmement restreint de la liaison Te-O du composé TeO₃-β jusqu'à sa décomposition totale, ce qui atteste clairement de sa « fragilité ».

II. Approche théorique.

II.1. Méthodologie.

Afin de simuler l'effet de la pression et de la température sur le composé TeO₃-β, sa maille élémentaire va être successivement comprimée puis dilatée de manière à réduire ou augmenter la longueur de la distance Te-O respectivement. Les calculs étant effectués dans des conditions statiques (T=0K, atomes immobiles), l'effet de l'agitation thermique sur le réseau n'est pas reproduit, seules les variations de longueur de la distance Te-O sont simulées. Le point de départ d'une telle étude est de considérer une structure de référence, à partir de laquelle il sera possible de comprimer et dilater progressivement la maille cristalline. Pour ce faire, la maille du composé TeO₃-β a été considérée [23].

Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques du composé TeO₃-β

Par la suite, les paramètres de maille ont été uniformément comprimés de 2%, 4%, 6% et 8%, puis dilatés de 2%, 4%, 6%, 8% et 10%. De plus, afin de pouvoir déterminer par le calcul les propriétés optiques et électroniques de chacune de ces structures, celles-ci doivent être préalablement optimisées. Ici, l'optimisation totale est à proscrire, car si telle était le cas, chaque structure tomberait dans le même minimum énergétique et posséderait les mêmes paramètres structuraux. Il ne serait donc pas possible d'observer une quelconque évolution de propriété en fonction de la distance Te-O. Par conséquent, il est impératif d'envisager une optimisation géométrique partielle. Dans ce cas, le volume de la maille élémentaire de chaque structure considérée ici est fixé (a , b , c , α , β et γ constants), de sorte que seuls les atomes qui la composent puissent se relaxer. Seules les positions atomiques et donc les liaisons Te-O changent. Les paramètres structuraux optimisés relatifs à toutes ces structures, obtenus ici avec le logiciel SIESTA et exprimés dans la maille rhomboédrique du composé TeO₃-β sont reportés dans le tableau IV.5.

Variation volumique (%)	Paramètre de maille (Å)	Angle α (°)	$d_{\text{Te-O}}$ (Å)
-8	4,7690	56,4231	1,876
-6	4,8727	56,4231	1,9
-4	4,9763	56,4231	1,923
-2	5,0800	56,4231	1,947
0	5,1837	56,4231	1,968
2	5,2874	56,4231	1,987
4	5,3911	56,4231	2,002
6	5,4947	56,4231	2,022
8	5,5984	56,4231	2,034
10	5,7021	56,4231	2,058

Tableau IV.5 : paramètres de maille, angles et longueurs de liaisons Te-O des différentes structures du composé TeO₃-β obtenus avec le logiciel SIESTA suite à la compression et à la dilatation de sa maille. La ligne en rose pâle correspond à la structure de référence.

II.2. Résultats.

L'ensemble des propriétés électroniques et optiques calculées à partir des structures définies dans le tableau IV.5 est rassemblé dans le tableau IV.6. Ces résultats seront analysés puis discutés dans les sections suivantes.

Variation volumique (%)	$d_{\text{Te-O}}$ (Å)	Gap (eV)	$\langle\chi^{(1)}\rangle$ (sans unité)	$\langle\chi^{(3)}\rangle$ (10^{-13} esu)
-8	1,876	1,99	3,86	14,25
-6	1,9	1,6	4,22	27,2
-4	1,923	1,32	4,58	50
-2	1,947	1,12	4,87	75,8
0	1,968	0,986	5,15	140,1
2	1,987	0,8	5,58	246,7
4	2,002	0,7	5,9	349
6	2,022	0,577	6,3	534,5
8	2,034	0,52	6,6	708,8
10	2,058	0,393	7,6	1533,6

Tableau IV.6 : longueurs de liaisons Te-O, Gap, susceptibilité optique linéaire et non-linéaire des différentes structures du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dilatées et comprimées. La ligne en rose pâle correspond à la structure de référence.

II.2.1. Influence d'une variation de la distance Te-O sur le gap énergétique.

L'évolution du gap énergétique en fonction de la longueur de la liaison Te-O est présentée à la figure IV.8.

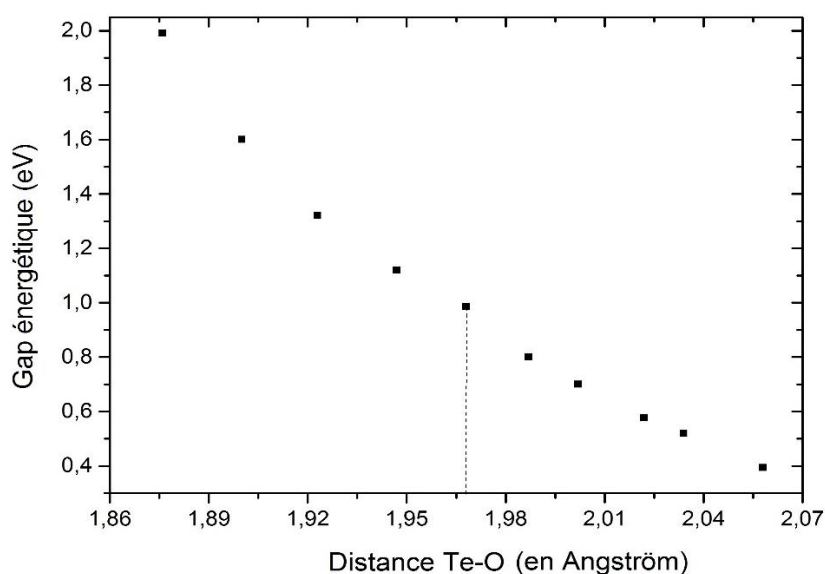


Figure IV.8 : Evolution du gap énergétique en fonction de la longueur de liaison Te-O de l'octaèdre TeO_6 du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. La ligne en pointillé indique la distance Te-O de la structure de référence.

L'analyse de la figure IV.8 montre de façon claire la très forte dépendance du gap énergétique vis-à-vis de la longueur de la liaison Te-O. En effet, celui-ci décroît rapidement lorsque la distance Te-O augmente⁴⁴, et tend vers 0 pour une distance Te-O égale à 2,058 Å.

Une analyse plus poussée du gap énergétique (figure IV.9) permet de mettre en évidence l'impact de la variation de la distance Te-O sur l'énergie du bas de la bande de conduction et celle du haut de la bande de valence à partir desquelles le gap énergétique est calculé. Il apparaît que c'est la baisse plus marquée de l'énergie de la bande de conduction par rapport à celle de la bande de valence qui soit à l'origine de la baisse du gap énergétique.

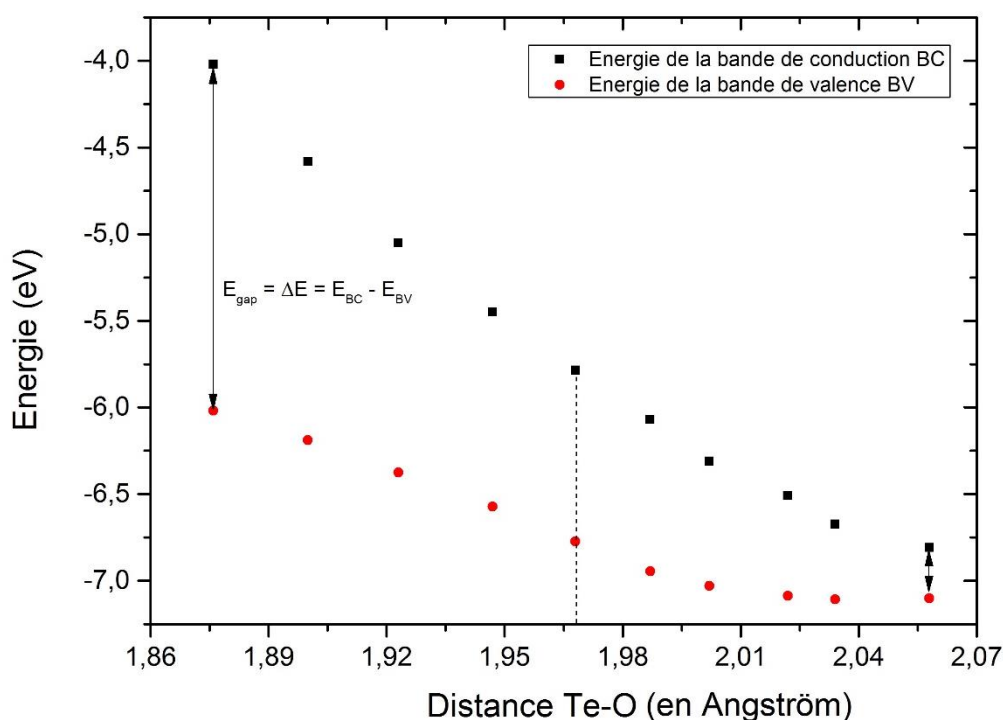


Figure IV.9 : Evolution de l'énergie de la bande de valence et de conduction en fonction de la longueur de liaison Te-O de l'octaèdre TeO_6 du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. La ligne en pointillé indique la distance Te-O de la structure de référence.

⁴⁴ Cette évolution est cohérente avec ce que l'on peut trouver dans la littérature concernant l'étude en pression des propriétés électroniques (gap énergétique) de composés oxydes tels que TiO_2 [28], ZnO [29] et Ag_2O [30] par exemple.

II.2.2. Influence de la variation de la distance Te-O sur les propriétés optiques.

Le chapitre précédent et la partie introductive de ce chapitre ont montré que le gap énergétique était un facteur clé quant à l'origine des fortes propriétés optiques, en particulier non-linéaires, chez les composés oxydes. En effet, un écart énergétique faible entre la bande de valence et de conduction (associée à une variation de la distance Te-O, voir figures IV.8 et IV.9) favorise le passage des électrons d'une bande à l'autre, c'est à dire leur délocalisation dans le solide et par conséquent l'obtention de fortes propriétés.

A ce titre, les figures IV.10 et IV.11 représentent l'évolution des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes associées aux différentes structures du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ présentées dans le tableau IV.5, en fonction, d'une part, du gap énergétique, d'autre part, de la distance Te-O de chacune d'elles.

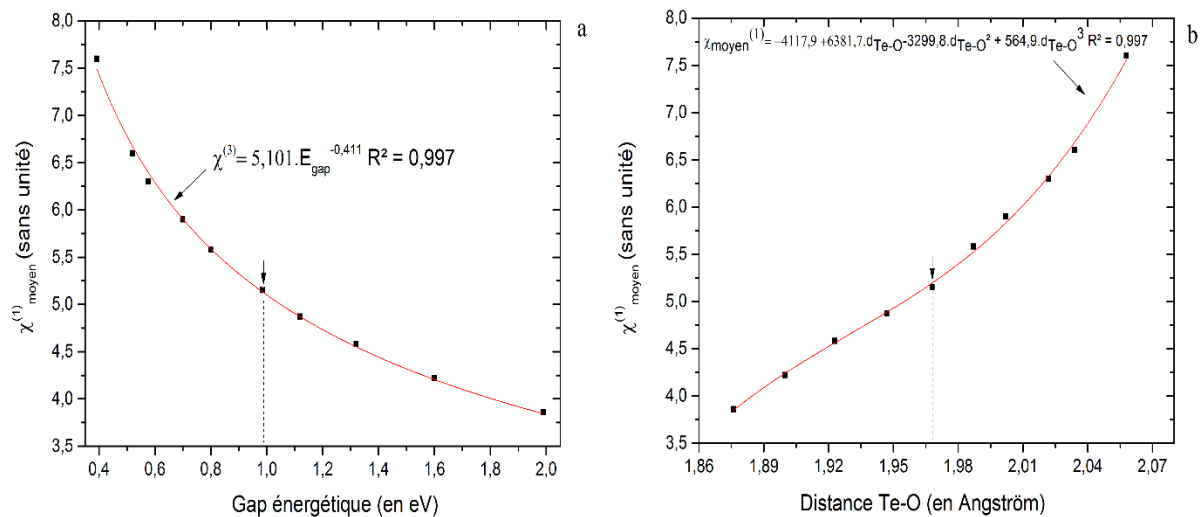


Figure IV.10 : (a) Evolution de la susceptibilité optique linéaire d'ordre 1 moyenne en fonction du gap énergétique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, (b) Evolution de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 1 moyenne en fonction de la longueur de liaison dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. La ligne en pointillé indique la distance Te-O de la structure de référence.

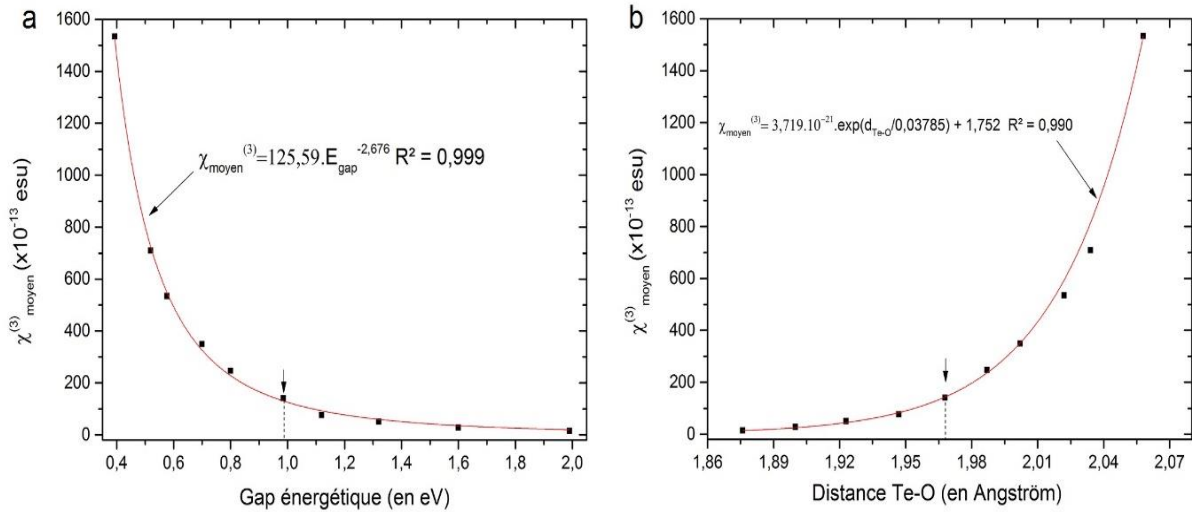


Figure IV.11 : (a) Evolution de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 moyenne en fonction du gap énergétique du composé TeO₃-β, (b) Evolution de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 moyenne en fonction de la longueur de liaison dans le composé TeO₃-β. La ligne en pointillé indique la distance Te-O de la structure de référence.

L'analyse de ces deux figures montre plusieurs choses. Tout d'abord, la baisse du gap énergétique impacte significativement les valeurs de susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes. En effet, les propriétés non-linéaires sont multipliées par un facteur 107 entre la première et la dernière valeur ($14,25 \cdot 10^{-13}$ esu \rightarrow $1533,6 \cdot 10^{-13}$ esu), tandis que les propriétés linéaires sont multipliées par un facteur 2 environ ($3,86 \rightarrow 7,6$).

D'autre part, les propriétés optiques atteignent des valeurs maximales lorsque le gap énergétique du composé TeO₃-β devient proche de zéro. A cet instant, la longueur des liaisons Te-O devient égale à 2,058 Å. Au-delà de cette distance, il n'est plus possible d'optimiser géométriquement les structures car elles n'ont plus aucune cohérence cristallochimique. Cette limite de dilatation traduit en réalité une limite d'allongement de la liaison Te-O, qui au-delà d'une certaine longueur, n'existe plus. Ce problème sera discuté plus précisément ultérieurement.

La modélisation des points représentant l'évolution des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes en fonction du gap énergétique permet de mettre en évidence deux équations mathématiques (IV.9 et IV.10) telles que,

$$\langle \chi^{(1)} \rangle = \frac{5,101}{E_{gap}^{0,411}} \quad R^2 = 0,997 \quad (\text{IV. 9})$$

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = \frac{125,59}{E_{gap}^{2,676}} \quad R^2 = 0,999 \quad (\text{IV. 10})$$

On notera que la forme mathématique de ces deux fonctions, en particulier la deuxième, est globalement en accord avec celle présentée dans la partie introductive de ce chapitre,

$$\chi^{(1)} = \frac{p^2}{E_g} \quad (\text{IV. 3})$$

$$\chi^{(3)} = \frac{p^4}{E_g^3} \quad (\text{IV. 4})$$

Enfin, la modélisation des points représentant l'évolution des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes en fonction de la distance Te-O permet de mettre en évidence deux fonctions mathématiques telle que,

$$\langle \chi^{(1)} \rangle = -4117,9 + 6381,7d_{Te-O} - 3299,8d_{Te-O}^2 + 569,9d_{Te-O}^3 \quad R^2 = 0,997 \quad (\text{IV. 11})$$

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = 3,719 \cdot 10^{-21} \cdot \exp\left(\frac{d_{Te-O}}{0,03785}\right) + 1,752 \quad R^2 = 0,990 \quad (\text{IV. 12})$$

Remarque : la forme mathématique des fonctions choisies pour modéliser l'ensemble des jeux de points considérés ici est celle qui a permis d'obtenir le meilleur coefficient de corrélation R² parmi plusieurs types de fonctions testées (puissance, exponentielle, polynomiale etc.).

II.2.3. Influence de la variation de la distance Te-O sur la contribution des orbitales atomiques de l'atome de tellure.

Afin d'obtenir davantage d'informations sur les liaisons Te-O des octaèdres TeO₆, l'évolution des populations des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure (5s, 5p et 5d) dans la liaison Te-O en fonction de la distance Te-O a été considérée. Celle-ci est présentée à la figure IV.12.

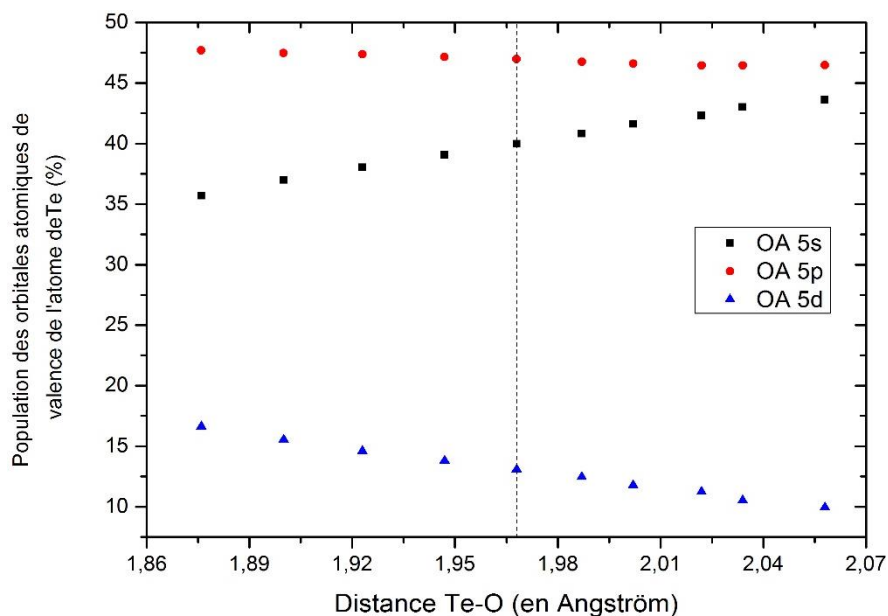


Figure IV.12 : Evolution des populations des orbitales atomiques s, p et d de l'atome de tellure dans la liaison Te-O de l'octaèdre TeO_6 en fonction de la longueur de liaison Te-O dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. La ligne en pointillés indique la distance Te-O de la structure de référence.

Entre 1,876 et 2,058 Å, la population des orbitales atomiques s augmente d'environ 23% alors que celles des orbitales atomiques p reste globalement constante. En revanche, la population des orbitales atomiques d, chute de près de 53%.

Par rapport à la structure de référence (ligne en pointillé sur la figure IV.12) cette évolution se traduit par une baisse de 7% de la population des orbitales atomiques s et de 40% de celle des orbitales atomiques d.

III. Discussion

Le point central de cette étude concerne les deux caractéristiques principales du composé TeO₃-β, à savoir, sa forte susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3, et son instabilité thermique. Afin de comprendre l'origine de ces deux caractéristiques et ne pas créer de confusions, celle-ci vont être traitées distinctement.

III.1. Origine de la forte susceptibilité optique non-linéaire du composé TeO₃-β.

Afin de répondre le plus correctement possible à cette problématique, il va être considéré qu'au réseau du composé TeO₃-β peut être associé deux types d'oscillateurs.

Le premier est un oscillateur électronique, à l'intérieur duquel les électrons de valence sont placés dans un puits de potentiel entre les atomes de tellure et d'oxygène. C'est cet oscillateur qui donne naissance à la liaison chimique Te-O. Sa fréquence propre ν_{osc} est liée au gap énergétique par la relation $E_g = h\nu_{osc}$.

Le deuxième est un oscillateur atomique dont la fréquence ($\omega^2 = k/m$) est déterminée par la constante de force k de la liaison Te-O, impliquant que cette liaison peut être assimilée à un ressort élastique (de constante de force k) assurant la stabilité du réseau. Par ailleurs, il peut être noté que la fréquence du mode de vibration A_{1g} (ω_{A1g}), c'est-à-dire celle de l'oscillateur en question, est la seule valeur expérimentalement mesurable pouvant attester de sa stabilité.

Le facteur fondamental régissant les caractéristiques physiques de ces deux oscillateurs est la distance Te-O, ce qui implique que leurs caractéristiques sont essentiellement dépendantes de la pression (diminution de la distance Te-O) et de la température (augmentation de la distance Te-O).

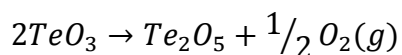
Le tableau IV.6 (page 152, qui retrace l'ensemble des propriétés électroniques et optiques calculées) permet de considérer le comportement de l'oscillateur électronique, dont les caractéristiques sont mises en évidence par l'intermédiaire des calculs ab initio.

Il en ressort que pour une distance Te-O égale à 2,058 Å, soit un allongement de 0,09 Å par rapport à la distance Te-O de référence, le gap énergétique du composé TeO₃-β tend vers 0, indiquant alors la disparition de l'oscillateur électronique (c'est-à-dire de la liaison Te-O).

Pour une distance Te-O supérieure à 2,058 Å, la détermination des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires ainsi que celle du gap énergétique devient impossible, en raison de l'incohérence cristallographique des structures au-delà de cette distance Te-O. Cette limite calculatoire traduit donc bel et bien une limite d'allongement de la liaison Te-O, qui au-delà d'une certaine longueur, appelée longueur ou distance critique L_{crit} , n'a plus de sens d'un point de vue chimique.

A cet instant, lorsque la distance Te-O devient égale à L_{crit} , les calculs ab initio montrent que la disparition du gap énergétique du composé TeO₃-β génère une très forte augmentation des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes. C'est donc au moment où la liaison Te-O est la plus instable, la plus fragile, que les propriétés optiques sont les plus élevées.

L'analyse des données expérimentales présentées précédemment a révélé plusieurs informations importantes. En effet, en accord avec la figure IV.6 (page 149, qui représente l'évolution du spectre Raman du composé TeO₃-β avec la température), en chauffant sous air le composé TeO₃-β depuis la température ambiante jusqu'à 550°C, le mode de vibration A_{1g} manifeste un comportement « normal » : la bande de vibration se déplace très légèrement vers les plus basses fréquences ($\Delta\omega = 7 \text{ cm}^{-1}$) et l'intensité de la bande de vibration diminue progressivement. Puis, au-delà de 550°C, son intensité chute brutalement et disparaît. Le système, alors instable, cherche une nouvelle composition et une nouvelle structure afin de minimiser son énergie. Il se produit alors la réaction chimique suivante,



A ce moment, lorsque la bande de vibration A_{1g} disparaît, le spectre Raman ne contient plus aucunes informations sur l'existence des liaisons Te-O de l'octaèdre TeO₆. Cela signifie que les liaisons Te-O formant les ponts Te-O-Te à l'origine du mode de vibration A_{1g} , se rompent brutalement sous l'effet de l'agitation thermique.

A partir des relations IV.6 et IV.8 déterminées expérimentalement, il est possible d'estimer l'allongement de la liaison Te-O associé à une élévation de la température depuis la température ambiante jusqu'à 550°C (température au-delà de laquelle la liaison Te-O se rompt) et à laquelle correspond un décalage en fréquence de 7 cm⁻¹. Cet allongement est estimé à 0,003 Å (contre 0,09 Å théoriquement).

$$\Delta(d_{\text{Te-O}})_{\text{expérimentale}} = - 2,75 \cdot 10^{-4} \cdot \Delta P \quad (\text{IV.6})$$

$$\Delta\omega = 0,55 \cdot \Delta P \quad (\text{IV.8})$$

Ce très faible allongement, estimé à 0,003 Å, suggère que la rupture des liaisons Te-O de l'octaèdre TeO₆ intervient lorsque la distance Te-O est quasiment identique à celle définie à température ambiante, traduisant ainsi leur grande « fragilité ». Ces résultats, mis en parallèle avec ceux obtenus par les calculs ab initio, qui pour rappel montrent que les propriétés optiques sont maximales lorsque les distances Te-O sont les plus fragiles, suppose que les fortes propriétés optiques du composé TeO₃-β sont intrinsèquement liées à ses liaisons Te-O et à la « fragilité » qui les caractérise.

Au-delà de ces résultats, une interrogation demeure. En effet, l'étude expérimentale montre que la rupture des liaisons Te-O intervient pour un allongement nettement plus petit que celui déterminé par les calculs (0,003 Å contre 0,09 Å). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la détermination de la distance critique théorique est réalisée dans des conditions statiques (où « rien ne bouge »). En fait, les calculs ne reproduisent que l'allongement de la liaison chimique associé à une élévation de la température mais aucunement l'agitation thermique correspondante, ce qui explique la différence observée. Tout ce passe comme si la liaison Te-O s'allongeait, sans qu'il n'y ait d'agitation thermique. Cette distance critique théorique correspond donc à la longueur de dissociation de la liaison Te-O dans le cas d'un réseau purement statique.

D'un point de vue expérimental, cette étude présente un intérêt certain. En effet, deux relations (IV.11 et IV.12) liant les susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires moyennes à la longueur des liaisons Te-O ont été précédemment définies.

$$\langle \chi^{(1)} \rangle = -4117,9 + 6381,7d_{Te-O} - 3299,8d_{Te-O}^2 + 569,9d_{Te-O}^3 \quad R^2 = 0,997 \quad (IV. 11)$$

$$\langle \chi^{(3)} \rangle = 3,719 \cdot 10^{-21} \cdot \exp\left(\frac{d_{Te-O}}{0,03785}\right) + 1,752 \quad R^2 = 0,990 \quad (IV. 12)$$

Ainsi, en considérant que l'allongement de la distance Te-O peut être estimé à 0,003 Å lors d'une élévation de température d'environ 550°C⁴⁵, les propriétés optiques, en particulier non-linéaires, augmentent significativement.

Dans ce cas, une hausse des propriétés non-linéaires de l'ordre de 8% est observée. En revanche, dans le cas des propriétés linéaires, aucune variation significative n'est observée. La température, via l'allongement de la distance Te-O, est donc un paramètre clé pour l'obtention de fortes propriétés optiques non-linéaires.

III.2. Origine de l'instabilité thermique du composé TeO₃-β.

Même si la partie précédente apporte un élément de réponse évident quant à la compréhension de l'instabilité thermique du composé TeO₃-β, à savoir le fait que la liaison Te-O est, à température ambiante, instable, celui-ci n'est pas suffisant pour comprendre réellement ce phénomène thermique. A ce titre, le rôle des orbitales atomiques d de l'atome de tellure impliqué dans la formation des liaisons Te-O de l'octaèdre TeO₆ est primordial.

Comme cela a été indiqué dans le chapitre III, la constitution chimique des deux polyèdres TeO₆ et TeO₄ est radicalement différente. En effet, dans l'octaèdre TeO₆, l'atome de tellure est hybridé sp³d² alors qu'il est hybridé sp³d dans le disphénoïde TeO₄. Il y a donc moitié moins d'orbitales d occupées dans le disphénoïde TeO₄ que dans l'octaèdre TeO₆. Gardant à l'esprit cette observation, il est intéressant de se focaliser sur le comportement de ces orbitales atomiques dans l'octaèdre TeO₆ (figure IV.12, page 156). Ainsi, durant l'élongation synchrone des liaisons Te-O, depuis leur distance « normale » (c'est-à-dire celle de la structure de référence) vers la distance critique, la population des orbitales atomiques d de l'atome de tellure chute de près de 40%. En parallèle, la population des orbitales atomiques s augmente légèrement alors que celle des orbitales atomiques p reste globalement constante.

⁴⁵ En prenant par exemple comme distance Te-O de référence la distance Te-O de la structure totalement optimisée du composé TeO₃-β ayant permis le calcul de son $\langle \chi^{(3)} \rangle$ théorique au chapitre III, c'est-à-dire 1,99 Å.

Dès lors, l'hybridation de l'atome de tellure devrait prendre la forme sp^3d plutôt que sp^3d^2 , initiant la transformation des polyèdres TeO_6 vers les polyèdres TeO_4 . Cette « sensibilité » de la population des orbitales atomiques d de l'atome de tellure vis-à-vis de la distance Te-O, apparaît comme une clé pour la compréhension de l'instabilité thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Dans l'hybridation sp^3d^2 , les orbitales atomiques d sont celles qui possèdent la plus haute énergie. Ce sont donc les plus instables et les plus vulnérables à une variation de la distance Te-O générée par une augmentation de la température. Ainsi, l'hybridation sp^3d^2 des octaèdres TeO_6 devient, lors d'une élévation de la température, de moins en moins énergétiquement favorable. Par conséquent, pour minimiser l'énergie du système, deux des six électrons de valence de l'atome de tellure cessent de participer à la formation de deux liaisons Te-O et forment la paire électronique libre localisée autour de ce dernier.

Ainsi, la formation de cette paire libre, qui correspond au passage d'une valence égale à six de l'atome de tellure à une valence égale à quatre, est la voie par laquelle le réseau du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (sous l'effet de la température) franchit la barrière énergétique relative à la redistribution des électrons autour de l'atome de tellure, c'est-à-dire le changement d'hybridation $\text{sp}^3\text{d}^2 \rightarrow \text{sp}^3\text{d}$ ($\text{TeO}_6 \rightarrow \text{TeO}_4$). Dans ce mécanisme, la baisse de la contribution des orbitales atomiques d dans la liaison Te-O est un facteur déterminant.

Cette étude, réalisée ici dans le cas d'un réseau statique, semble donc tout à fait pertinente pour rendre compte de la transformation structurale apparaissant expérimentalement dans le réseau du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ à 550°C .

Conclusion et perspectives.

Dans ce chapitre, une étude approfondie de l'origine structurale des propriétés optiques linéaires et non-linéaires du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a été entreprise par l'intermédiaire d'une étude expérimentale et théorique.

L'étude expérimentale avait pour objectif d'évaluer l'impact de la température et de la pression sur la structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, notamment en termes de variation de la distance Te-O. Cette étude, menée à la fois par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence que la rupture en température (et sous air) des liaisons Te-O intervenait pour un allongement égale à $0,003 \text{ \AA}$ par rapport à la distance Te-O de la structure définie à température ambiante, suggérant sans équivoque la très faible stabilité de ces liaisons.

L'approche théorique, dont l'objectif était d'évaluer l'impact d'une variation de la distance Te-O sur les propriétés optiques et électroniques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a montré que ces propriétés optiques étaient fortement corrélées aux liaisons Te-O des octaèdres TeO_6 . En effet, les propriétés optiques linéaires et non-linéaires augmentent lorsque les liaisons Te-O s'allongent, et atteignent de fortes valeurs pour une distance Te-O appelée distance critique, précédant le moment de la dissociation de la liaison Te-O. Cette distance critique a été évaluée théoriquement à $2,058 \text{ \AA}$, soit un allongement de $0,09 \text{ \AA}$ par rapport à la distance Te-O de la structure de référence, c'est-à-dire celle de la structure à partir de laquelle la maille élémentaire a été dilatée pour les calculs. Lorsque la distance Te-O devient égale à la distance critique, le gap énergétique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ tend vers 0, caractérisant alors la disparition des liaisons Te-O.

Ces résultats, mis en parallèle avec ceux obtenu expérimentalement, semble indiquer que les propriétés fortes propriétés optiques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ sont intrinsèquement liées à ses liaisons Te-O et à la fragilité qui les caractérisent. Par ailleurs, la forte différence entre l'allongement critique expérimental ($0,003 \text{ \AA}$) et théorique ($0,09 \text{ \AA}$) des liaisons Te-O, peut s'expliquer par le fait que l'ensemble des calculs est réalisé dans des conditions statiques, de sorte que l'agitation thermique n'est pas reproduite.

Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

Enfin, l'estimation des populations des orbitales atomiques de valence de l'atome de tellure dans la liaison Te-O lors de son allongement, suggère que la forte diminution de la population des orbitales atomiques d, amorce la transition du polyèdre TeO_6 (hybridé sp^3d^2) vers le polyèdre TeO_4 (hybridé sp^3d) à l'origine de la décomposition du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

De ces deux études expérimentale et théorique, il ressort donc que les deux caractéristiques principales du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, à savoir ses fortes propriétés optiques et son instabilité thermique, possèdent la même origine structurale. En effet, dans les deux cas, celle-ci est liée à la faible stabilité des liaisons Te-O, c'est-à-dire, par extension, à la faible stabilité de l'hybridation sp^3d^2 .

Bibliographie.

- [1] M. Soulis, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, M. B. Smirnov, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, 199-202. 2008
- [2] M.B. Smirnov, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, P. Thomas. *J. Phys. Chem. A*), 116, 9361-9369, 2012
- [3] J. Cornette, Thèse de l'Université de Limoges, 2010
- [4] Montignie, E., *Bulletin de la société chimique française*, 564. 1946
- [5] Dumora, D. e. H., P., *Compte rendu de l'académie des sciences. Paris*, 276-278. 1968
- [6] J. Loub, J. R., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 361, 87-93. 1968
- [7] J. Loub, J. R., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 365, 308-314. 1969
- [8] Demina, L. A., Khodyakova, I. A., Dolgikh, V. A., Vorob'eva, O. I., Novoselova, A. V., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 26, 577-582. 1981
- [9] Ahmed M. A. K., Fjellvag H., Kjekshus H., *Journal of the chemical society, Dalton transactions* 4542-4549, 2000
- [10] Rios, E. G., *Comunicaciones a la academia*, 621-630, 1981
- [11] Itkin, V. and Alcock, C., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 17, 533-538, 1996
- [12] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 2, 65-71, 1969
- [13] R. A. Young, *The Rietveld Method*, New Ed. OUP Oxford, 1995
- [14] J. Rodríguez-Carvajal, *FULLPROF Program Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns*. ILL Grenoble: 1990
- [15] P. S. Peercy and I. J. Fritz, *Phys. Rev. Lett.* 32, 466-469, 1974
- [16] T. G. Worlton, R. A. Beyerlein, *Phys. Rev. B* 12, 1899-1907, 1975
- [17] L. C. Ming, M. H. Manghnani, *Center Academic Publications Japan, Tokyo*, 329-347, 198
- [18] L. G. Liu, *J. Phys. Chem. Solids* 48, 719-722, 1987
- [19] A. Jayaraman and G. A. Kourouklis, *Pramana* 36, 133-141, 1991
- [20] T. Sato, N. Funamori, T. Yagi, N. Miyajima, *Phys. Rev. B* 72, 092101, 2005
- [21] Dužek, M., Loub, J., *Powder Diffraction*, 3, 175-176. 1988
- [22] Raman C.V. and Krishnan K.S., *Nature*, 121, 501-502, 1928
- [23] Raman C.V., *Nobel Lectures, Physics 1922-1941*, 267-275, 1930
- [24] Cabannes J., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 186, 1201-1202, 1928
- [25] Rocard Y., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 186, 1107- 1109, 1928
- [26] Raman C.V. and Krishnan K.S., *Proceeding of the Royal Society of London*, A122, 23-35, 192

Chapitre IV : Vers l'origine des propriétés optiques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

- [27] J. Cornette, T. Merle-Méjean, A. P. Mirgorodsky, M. Colas, M. B. Smirnov, O. Masson and P. Thomas, J. Raman Spectrosc. 42, 758-764, 2011
- [28] T. Mahmood, C. Cao, W.S. Khan, Z. Usman, F. K. Butt and S. Hussain, Physica B 407, 958–965, 2012
- [29] Q.-B. Wang., C. Zhou, L. Chen, X.C. Wang, K.H. Ha Optics Communications 312, 185–191, 2014
- [30] Haleem Ud Din, A.H. Reshak, Computational Materials Science 83, 474–480, 2014

Chapitre V : Synthèse de verres à base d'oxyde de tellure

VI – Synthèse et caractérisation d'un matériau

diélectrique micro-ondes.

Dans ce dernier chapitre, et compte tenu des résultats obtenus précédemment, la synthèse de verres tellurates, c'est-à-dire à base d'octaèdres TeO_6 , va être envisagée. Il s'agira de la première partie de ce chapitre. Outre les fortes propriétés optiques des tellurates, ceux-ci possèdent également de bonnes propriétés diélectriques micro-ondes, en particulier de très faibles pertes diélectriques ($\tan\delta < 10^{-4}$ à 10 GHz) et de fortes constantes diélectriques relatives ($\epsilon_r > 30$). Ils sont par conséquent, des candidats prometteurs en vue d'une intégration dans des dispositifs micro-ondes. C'est pourquoi, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du composé tellurate $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ qui d'après les premiers résultats référencés dans la littérature possèdent des propriétés diélectriques intéressantes.

I. Synthèse de verres tellurates.

Introduction

Le chapitre III a clairement mis en évidence, via une approche périodique, que l'évolution croissante de la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 au sein des quatre composés du système binaire $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ était directement corrélée à la proportion croissante en octaèdres TeO_6 au sein de leurs structures respectives. L'approche moléculaire, quant à elle, a montré que l'ajout de tels polyèdres, même en faible proportion dans des chaînes de disphénoïdes, était une condition favorable à l'obtention d'une forte non-linéarité. Ces résultats théoriques laissent donc supposer qu'il serait intéressant d'envisager l'élaboration puis la caractérisation de systèmes vitreux à base d'oxydes de Te^{6+} ou de composés mixtes $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$. Malgré des résultats théoriques prometteurs en termes de propriétés, l'élaboration de tels verres s'annonce particulièrement délicate. En effet, l'instabilité thermique inhérente à la quasi-totalité des matériaux tellurates, démontrée dans le chapitre IV pour le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans le cadre d'une étude théorique et expérimentale, laisse supposer qu'il sera difficile d'obtenir des verres à partir de ces composés, puisqu'aucun d'entre eux n'est stable au-delà de 600°C , alors que la gamme de température (de fusion) généralement utilisée pour l'obtention de verres de tellure se situe entre 800 et 900°C .

D'autre part, même en supposant qu'il soit possible d'élaborer des verres à partir d'oxydes de Te^{6+} , l'autre point délicat est la mise en évidence de l'existence de polyèdres de Te^{6+} . En effet, compte tenu de l'instabilité des matériaux tellurates en température, il est tout à fait envisageable que le cation Te^{6+} se réduise partiellement voire totalement en Te^{4+} sous l'effet de la température. Gardant ce risque à l'esprit pour la mise au point des conditions de synthèse, il est impératif de considérer des techniques de caractérisations susceptibles de pouvoir, si besoin, distinguer les deux degrés d'oxydation de l'atome de tellure.

Deux techniques semblent pouvoir répondre à cette problématique : la spectroscopie photo-électronique X (appelée XPS pour X-ray Photoelectron Spectroscopy) et la spectroscopie Raman. La première technique renseignera directement sur le degré d'oxydation sous lequel l'atome de tellure existe dans l'échantillon mais ne donnera aucune indication quant à son environnement structural.

La deuxième technique, elle, ne renseignera pas directement sur l'état d'oxydation de l'atome de tellure, mais l'analyse des bandes de vibrations pourra donner des informations sur la nature du polyèdre de tellure, ce qui, indirectement, informera sur l'état d'oxydation du tellure. C'est pourquoi, il sera nécessaire de coupler ces deux techniques.

I.1. Voies de synthèse envisagées.

Plusieurs voies de synthèse ont été testées :

Une première solution a consisté, à la vue du chapitre III, à considérer un système binaire $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$, à l'intérieur duquel le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ était introduit en tant que modificateur de réseau. Cette solution impliquait, compte tenu de l'instabilité thermique de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (figure V.1), de trouver des compositions susceptibles de former des verres dont la température de fusion était impérativement inférieure à $500\text{-}550^\circ\text{C}$. Les essais réalisés n'ont pas permis d'obtenir de résultats concluants. En effet, aucune composition vitreuse n'a pu être obtenue dans ces conditions expérimentales. Il convient même d'ajouter qu'aucune composition n'a pu être fondue.

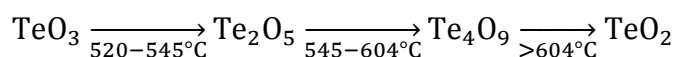


Figure V.1 : Etapes et températures associées au processus de décomposition thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ [1].

Une deuxième solution, dérivée de la première et certainement plus envisageable, a consisté à considérer des systèmes binaires TeO_2 -oxyde métallique remplissant les mêmes critères qu'indiqués précédemment, c'est-à-dire présentant des compositions vitreuses pour lesquelles la température de fusion est inférieure à $500\text{-}550^\circ\text{C}$. Puis, en partant de telles compositions, le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a été introduit en quantités données afin de former un système ternaire TeO_2 -oxyde métallique- TeO_3 . Les systèmes binaires susceptibles de répondre à ces critères sont les systèmes TeO_2 -oxyde alcalins, bien connu dans la littérature pour former des verres, et auxquels sont généralement associés des températures de fusion, c'est-à-dire des températures eutectiques, relativement faibles (tableau V.1).

Système binaire	Températures eutectique(s)	Compositions eutectiques
$\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ [2]	425°C	$75\text{TeO}_2\text{-}25\text{Li}_2\text{O}$
$\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ [3]	413°C	$72\text{TeO}_2\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$
	420°C	$62\text{TeO}_2\text{-}28\text{Na}_2\text{O}$
	458°C	$83,3\text{TeO}_2\text{-}16,7\text{Na}_2\text{O}$
$\text{TeO}_2\text{-Rb}_2\text{O}$ [4]	400°C	$83\text{TeO}_2\text{-}17\text{Rb}_2\text{O}$
	412°C	$78\text{TeO}_2\text{-}22\text{Rb}_2\text{O}$
	500°C	$63,5\text{TeO}_2\text{-}36,5\text{Rb}_2\text{O}$
$\text{TeO}_2\text{-Cs}_2\text{O}$ [2]	435°C	$77\text{TeO}_2\text{-}23\text{Cs}_2\text{O}$
	500°C	$93\text{TeO}_2\text{-}7\text{Cs}_2\text{O}$

 Tableau V.1 : Températures et compositions eutectiques associées aux systèmes binaires TeO_2 -oxyde alcalin envisagés pour la synthèse de verre tellurate.

Même si plusieurs compositions vitreuses ont pu être obtenues dans les systèmes $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O}\text{-TeO}_3$ puis $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}\text{-TeO}_3$, et ce, pour une température de fusion égale à 450°C (trempé à l'air), il n'a pas été possible de mettre en évidence la présence du cation Te^{6+} aussi bien par spectroscopie Raman que par XPS. La forte proportion du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ par rapport au composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, 3% (théorique) dans le meilleur des cas, ainsi que le caractère réducteur de la phase tellurite vis-à-vis de son homologue tellurate explique très certainement ce résultat.

Une troisième et dernière solution a consisté à définir un système binaire oxyde tellurite-oxyde tellurate. Dans ce cas, le choix de l'oxyde tellurate à utiliser s'avère délicat puisque la plupart de ces oxydes se réduisent totalement ou partiellement à relativement basse température (~300-500°C). Toutefois, certains oxydes, en particulier ceux dont la structure est constituée d'octaèdres TeO_6 isolés, possèdent une plage de stabilité thermique relativement importante (décomposition au-delà de 850°C dans certains cas) du fait qu'aucuns oxydes tellurites n'y sont associés⁴⁶, ce qui permet de s'affranchir des contraintes liées à la température évoquées précédemment.

De plus, les oxydes tellurates constitués octaèdres TeO_6 isolés présentent un autre avantage, lié cette fois à leur signature vibrationnelle. En effet, les spectres Raman de ce type de structure sont caractérisés par la présence, au-delà de 600 cm^{-1} , d'une unique bande de vibration intense, de type stretching, dont l'attribution correspond à la vibration symétrique des liaisons Te-O de l'octaèdre isolé TeO_6 [1]. Cela constitue un atout pour la mise en évidence du cation Te^{6+} , puisque la signature vibrationnelle est ici uniquement liée au polyèdre constitutif du matériau, en l'occurrence l'octaèdre TeO_6 , et non à une jonction entre polyèdres (comme cela peut être le cas dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$) qui, sous l'effet de la température, a de fortes probabilités de se rompre. Ainsi, en supposant qu'il soit possible d'obtenir des verres à partir de ces composés et que l'octaèdre soit conservé lors du traitement thermique, il est légitime de penser que sa signature vibrationnelle le sera également. Dans ce cas, l'interprétation des spectres Raman des verres s'opère par comparaison avec les spectres obtenus sur les matériaux cristallisés correspondants.

Des trois solutions présentées ici, c'est la dernière (troisième solution) qui a donné les résultats les plus exploitables. C'est donc celle qui sera présentée dans la suite de ce chapitre.

⁴⁶ Par exemple, à la phase tellurate $\text{Li}_2\text{Te}^{6+}\text{O}_4$ correspond, après réduction de l'ion Te^{6+} , la phase tellurite $\text{Li}_2\text{Te}^{4+}\text{O}_3$, à la phase $\text{Li}_4\text{Te}^{6+}\text{O}_5$ correspond la phase $\text{Li}_4\text{Te}^{4+}\text{O}_4$ etc. Pour les phases tellurates à octaèdres isolés, comme par exemple $\text{Li}_6\text{Te}^{6+}\text{O}_6$, il n'existe pas de phase tellurite $\text{Li}_6\text{Te}^{4+}\text{O}_5$ associée.

I.2. Voie de synthèse choisie : le système $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$.

Le choix de l'oxyde tellurite s'est porté sur le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ en raison de sa forte non-linéarité et sa faculté à former des verres. Celui de l'oxyde tellurate s'est porté sur le composé Mg_3TeO_6 (constitué d'octaèdres isolés TeO_6) du fait de son protocole de synthèse simple.

I.2.1. Le composé Mg_3TeO_6 .

I.2.1.1. Structure.

Le composé Mg_3TeO_6 cristallise dans un système hexagonal ($R\text{-}3C$, $Z = 2$), dont les paramètres de maille sont : $a = b = 8,615 \text{ \AA}$ et $c = 10,315 \text{ \AA}$ [5]. Sa structure est caractérisée par la présence d'octaèdres isolés réguliers de longueur de liaison $\text{Te-O} = 1,915 \text{ \AA}$ (x6) (figure V.2). Les jonctions entre octaèdres sont assurées par cinq liaisons Mg-O dont les longueurs sont respectivement égales 2,022, 2,048, 2,123, 2,130 et 2,158 \AA .

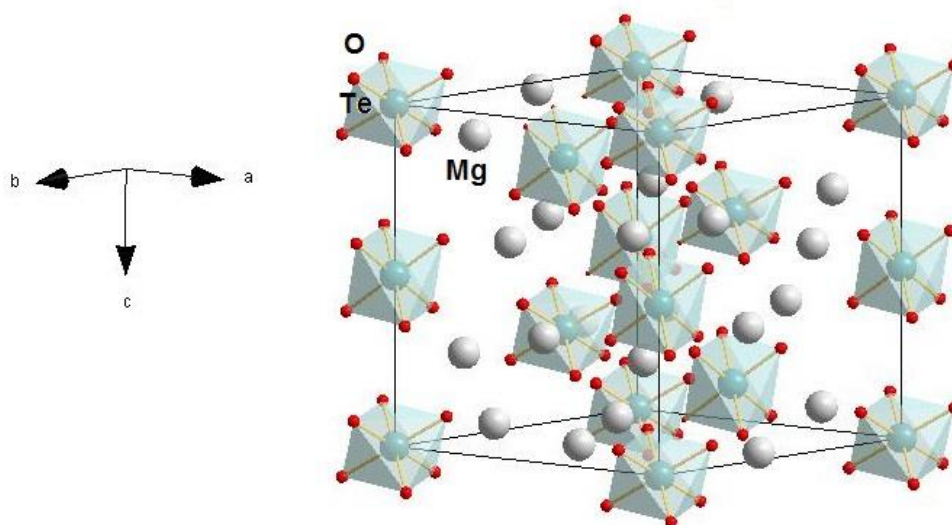
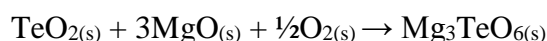


Figure V.2 : Structure du composé Mg_3TeO_6 .

I.2.1.2. Protocole de synthèse.

Le composé Mg_3TeO_6 est obtenu par voie solide grâce au mélange, dans des proportions stœchiométriques, des oxydes $TeO_2-\alpha$ et MgO . Afin d'assurer l'homogénéité du mélange, celui-ci est placé au sein d'un broyeur planétaire durant 30 minutes. La réaction chimique, réalisée sous air à une température de $850^\circ C$ pendant 10h avec une montée et une descente en température de $5^\circ C/min$ s'écrit,



Remarque : Les composés $TeO_2-\alpha$ et MgO sont commerciaux ($TeO_2-\alpha$: Alfa Aesar, pureté de 99,9995%, MgO : Aldrich, pureté 98%).

La pureté de la poudre synthétisée est par la suite contrôlée par diffraction des rayons X (figure V.3). Le montage utilisé ici, de type Bragg-Brentano ($\theta-2\theta$) est le diffractomètre D8, commercialisé par la société Brüker, utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre. L'analyse du diffractogramme montre que, outre la phase Mg_3TeO_6 , aucune autre n'est détectée, attestant de la pureté du composé synthétisé.

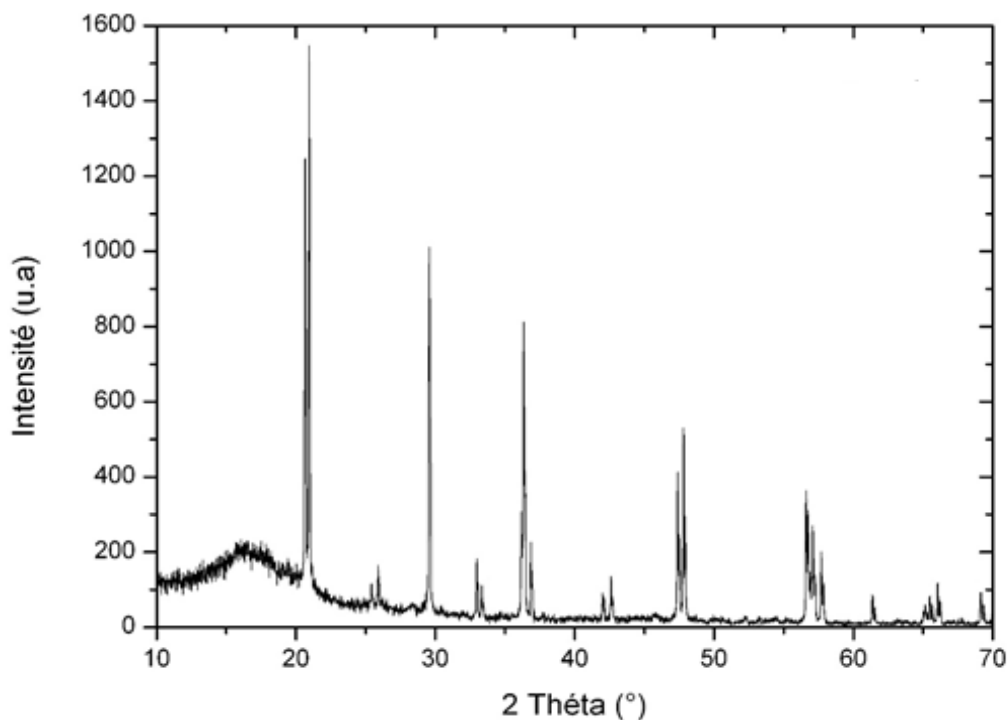


Figure V.3 : Diffractogramme de l'échantillon synthétisé dans la gamme angulaire $[10-70^\circ]$ avec un pas de $0,021^\circ$.

I.2.1.3. Caractérisation Raman.

Le spectre Raman du composé Mg_3TeO_6 est présenté à la figure V.5. Celui-ci est obtenu à l'aide d'un spectromètre Jobin Yvon (T64000) associé à un LASER à gaz (Ar/Kr^+) à la longueur d'onde 514 nm. Son spectre Raman est caractérisé par la présence aux hautes fréquences, d'une bande de vibration très intense, localisée à 780 cm^{-1} , correspondant au mode de vibration ν_1 de l'octaèdre TeO_6 , et liée à la vibration d'élongation synchrone de l'ensemble des liaisons Te-O de l'octaèdre TeO_6 . Une deuxième bande d'intensité plus faible est également observée à 688 cm^{-1} , et correspond aux modes de vibrations ν_2 de l'octaèdre TeO_6 (figure V.4) [1]. C'est précisément ces deux bandes, mais surtout la première, qui servira de référence pour caractériser la présence de polyèdres TeO_6 dans le spectre Raman des compositions vitreuses du système TeO_2 - Mg_3TeO_6 .

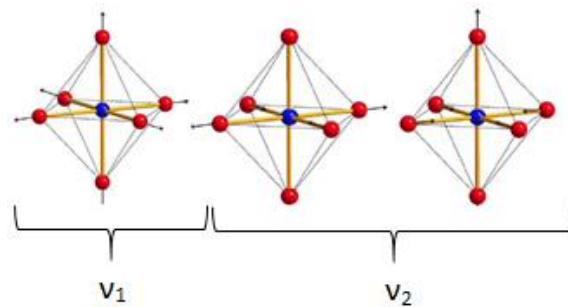


Figure V.4 : Modes de vibration ν_1 et ν_2 de l'octaèdre TeO_6 .

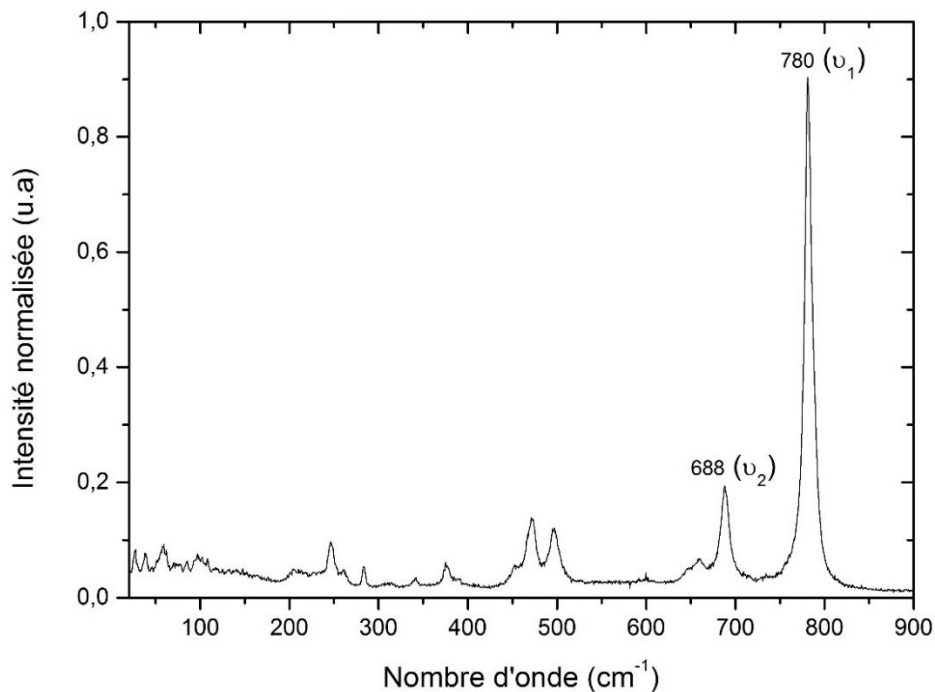


Figure V.5 : Spectre Raman du composé Mg_3TeO_6 dans la gamme spectrale $[20-1200\text{ cm}^{-1}]$. L'intensité est normalisée par rapport à l'aire sous le spectre.

I.2.1.3. Etude de la stabilité thermique.

Avant d'envisager la synthèse de verres à partir du composé Mg_3TeO_6 , il est impératif de s'assurer de la stabilité du composé aux températures traditionnellement utilisées pour la synthèse de verre de tellure (entre 800 et 900°C). Pour ce faire, deux échantillons de poudres du composé Mg_3TeO_6 ($m = 0,25\text{g}$), notés E_1 et E_2 sont chauffés (dans un four à moufles) à des températures de 800 et 900°C, puis analysés par diffraction des rayons X (figure V.6).

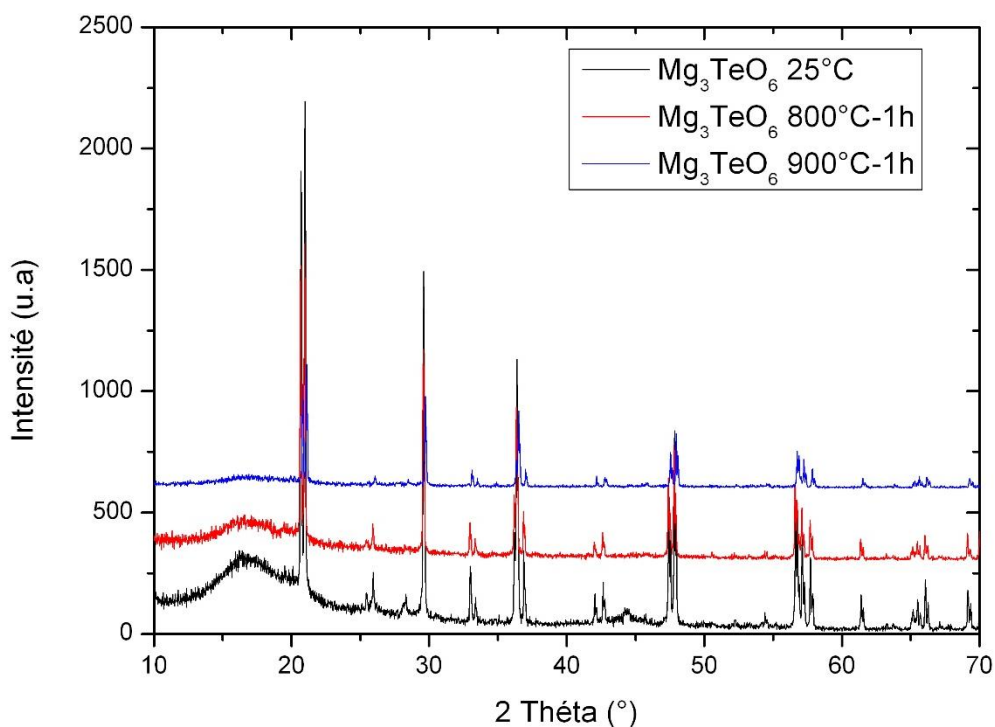


Figure V.6 : Diffractogramme des trois échantillons de Mg_3TeO_6 ayant subi un traitement thermique à 800, 850 et 900°C pendant 1h dans le four à moufles.

A 800 et 900°C, aucun changement structural n'est observé par rapport au diagramme de diffraction des rayons X du composé Mg_3TeO_6 à température ambiante. Compte tenu de ces résultats, il est clair que chacune de ces deux températures peut être envisagées pour l'élaboration de verre tellurates. La température de travail sera fixée à 800°C.

Remarque : Bien sûr, une analyse calorimétrique différentielle aurait permis de déterminer précisément la température de décomposition du composé Mg_3TeO_6 et d'ajuster la température de travail. Toutefois, l'objectif était d'évaluer le comportement de ce matériau lorsque celui est soumis à des conditions identiques à celles rencontrées dans un four, c'est-à-dire une montée en température rapide et brutale à des températures susceptibles d'être utilisées lors de la synthèse de verre de tellure, à savoir 800-900°C maximum. Une analyse thermique classique n'aurait en effet pas permis de reproduire de telles conditions.

I.3. Protocole de synthèse des verres.

Les verres du système binaire TeO_2 - Mg_3TeO_6 sont synthétisés à partir du mélange, dans des proportions données (en pourcentage molaire), des oxydes TeO_2 - α et Mg_3TeO_6 . Les poudres sont mélangées manuellement dans un mortier en agate durant 30 minutes. Les mélanges (0,25 grammes) sont ensuite introduits dans des creusets en platine puis placés dans un four à 800°C pendant 1h (pour assurer une bonne homogénéité) pour être finalement trempés dans un bain de glace. Parmi les compositions testées (tableau V.2), seule la composition 90 TeO_2 -10 Mg_3TeO_6 , a permis d'obtenir un verre. Celui-ci est transparent et de coloration jaune clair. Les autres compositions n'ont pas fondu.

Compositions testées	Aspect de l'échantillon
60 TeO_2 -40 Mg_3TeO_6	Poudre jaune clair
70 TeO_2 -30 Mg_3TeO_6	Poudre Jaune clair
80 TeO_2 -20 Mg_3TeO_6	Poudre Jaune clair
90 TeO_2 -10 Mg_3TeO_6	Transparent – jaune clair

Tableau V.2 : Compositions des échantillons réalisés dans le système binaire TeO_2 - Mg_3TeO_6 .

Dans de telles conditions de trempe, il n'est pas possible d'obtenir de pastille mais seulement des éclats, ce qui en termes de caractérisations physico-chimiques rend impossible certaines analyses, notamment les caractérisations optiques. Par conséquent, il n'y a aucun intérêt à utiliser de grosses quantités de poudres, c'est pour cette raison que celles utilisées dans les mélanges (0,25 grammes) sont faibles. Des conditions de trempe moins sévères ont préalablement été testées sur les compositions présentées au tableau V.2, mais n'ont pas permis d'obtenir de verres. C'est pourquoi des conditions de trempe plus sévère (trempe dans un bain de glace) avaient, par la suite, été envisagées.

I.4. Caractérisation structurale et thermique.

I.4.1. Diffraction des Rayons X.

Suite au processus de trempe, l'ensemble des échantillons est analysé par diffraction des rayons X. Pour plus de visibilité, le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons cristallisés et celui de l'échantillon vitreux sont présentés sur des figures distinctes, à savoir à la figure V.7 et V.8 respectivement.

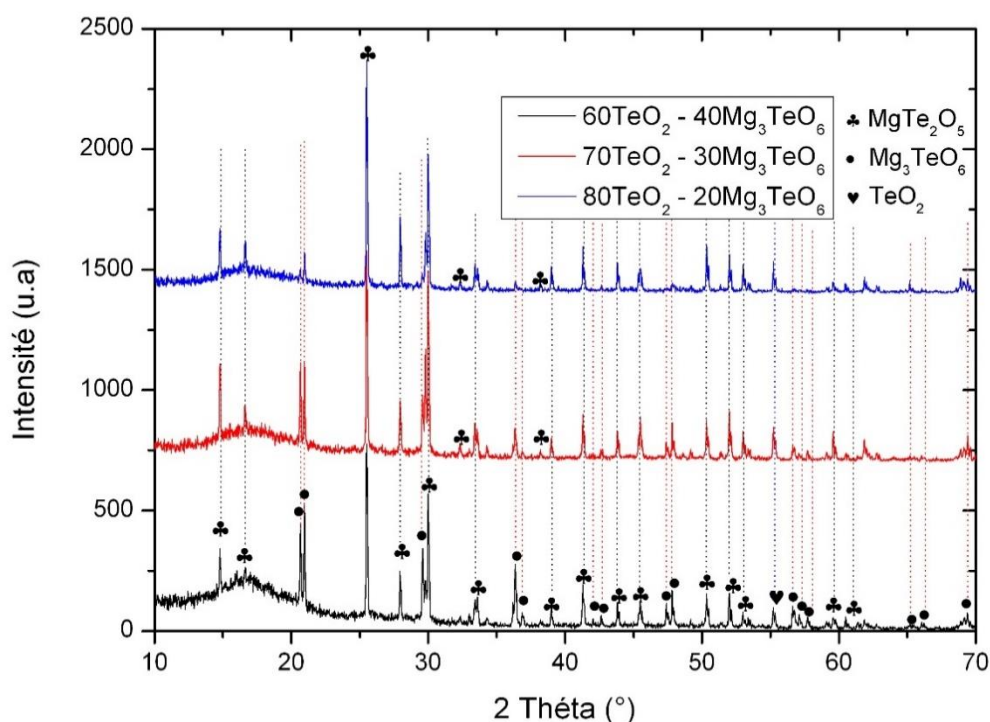
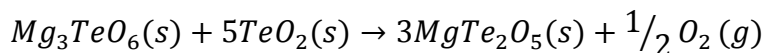


Figure V.7 : Diffractogrammes des échantillons de compositions $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (avec $x = 20, 30, 40$), dans la gamme angulaire $[10-70^\circ]$ avec un pas de $0,021^\circ$.

L'analyse des diffractogrammes des trois échantillons du système $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (avec $x = 20, 30, 40$) (figure V.7) permet de mettre en évidence plusieurs choses. Tout d'abord, quelle que soit la composition, trois phases peuvent être distinguées après trempe : MgTe_2O_5 , majoritairement, Mg_3TeO_6 , dans une moindre mesure, puis TeO_2 , minoritairement. Concernant la phase MgTe_2O_5 , où l'atome de tellure est au degré d'oxydation 4+, son apparition suppose nécessairement une réaction chimique entre les deux réactifs situés au sein du milieu réactionnel, en l'occurrence les composés TeO_2 et Mg_3TeO_6 .

Par conséquent, la disparition progressive de la phase Mg_3TeO_6 au sein des diffractogrammes des trois compositions considérées ici (on notera en effet la disparition progressive des pics de diffraction de la phase tellurate à 20, 37, 42, 48 et 66°) serait due, en plus de son introduction dans des proportions de plus en plus faibles dans chacune des compositions, à sa réaction avec le composé $TeO_2-\alpha$ pour former la phase tellurite $MgTe_2O_5$ (voir réaction). Cette réaction chimique traduit donc le fait qu'il est extrêmement difficile de s'affranchir des contraintes de réduction des cations Te^{6+} même en considérant des phases tellurates stables en température. Afin d'empêcher l'apparition de la phase $MgTe_2O_5$ une synthèse sous flux d'oxygène pourrait être envisagée. Malheureusement, le laboratoire ne dispose pas de l'équipement nécessaire.



Enfin, la présence ultra-minoritaire de la phase $TeO_2-\alpha$ au sein des diffractogrammes, pourtant introduite en proportion majoritaire (90% molaire) dans les mélanges initiaux, suggère qu'une partie très importante du composé $TeO_2-\alpha$ s'est « amorphisée » sous l'effet du traitement thermique alors que l'autre a certainement réagi avec le composé Mg_3TeO_6 . Dans ce cas, la présence de pics de diffraction de fortes intensités sur les diffractogrammes ne permet pas de distinguer d'enveloppe amorphe dans chacun des trois diffractogrammes (excepté à 17° environ, mais cela correspond à la diffusion du porte échantillon).

Sans surprise, la figure V.8 indique que l'échantillon de composition 90 TeO_2 -10 Mg_3TeO_6 présente une structure globalement amorphe. Outre le pic prononcé à 17°, relatif à la diffusion du porte échantillon (figure V.8) le diagramme de diffraction se caractérise par des raies élargies à 27 et 50° en 2θ d'intensités plus faibles et caractéristiques de la structure amorphe de l'échantillon.

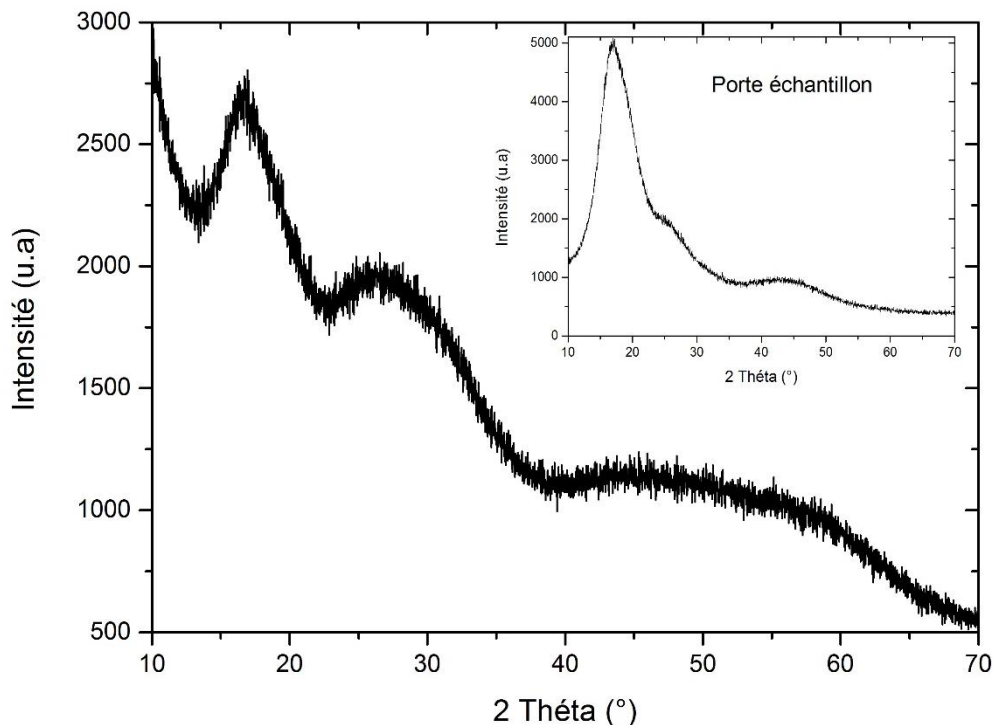


Figure V.8 : Diffractogramme de l'échantillon de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$, dans la gamme angulaire $[10\text{-}70^\circ]$ avec un pas de $0,021^\circ$. L'encart situé en haut à droite de la figure correspond au diffractogramme du porte échantillon, obtenu dans les mêmes conditions que le diffractogramme de l'échantillon $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$.

I.4.2. Spectroscopie Raman.

Afin d'obtenir une information sur la structure locale des échantillons synthétisés, ces derniers sont analysés par spectroscopie Raman. Comme pour la diffraction des Rayons X, les spectres Raman des échantillons cristallisés ainsi que celui du composé Mg_3TeO_6 (utilisé comme référence) d'une part, et le spectre Raman de l'échantillon vitreux d'autre part, sont présentés sur des figures distinctes, à savoir à la figure V.9 et V.10 respectivement. Les intensités de chaque spectre sont normalisées par rapport à l'aire sous chacun d'eux.

Remarque : Afin de s'assurer de la reproductibilité des mesures faites, plusieurs acquisitions sont réalisées. Les analyses ont montré, pour chaque échantillon, des spectres homogènes et reproductibles quelle que soit la zone considérée.

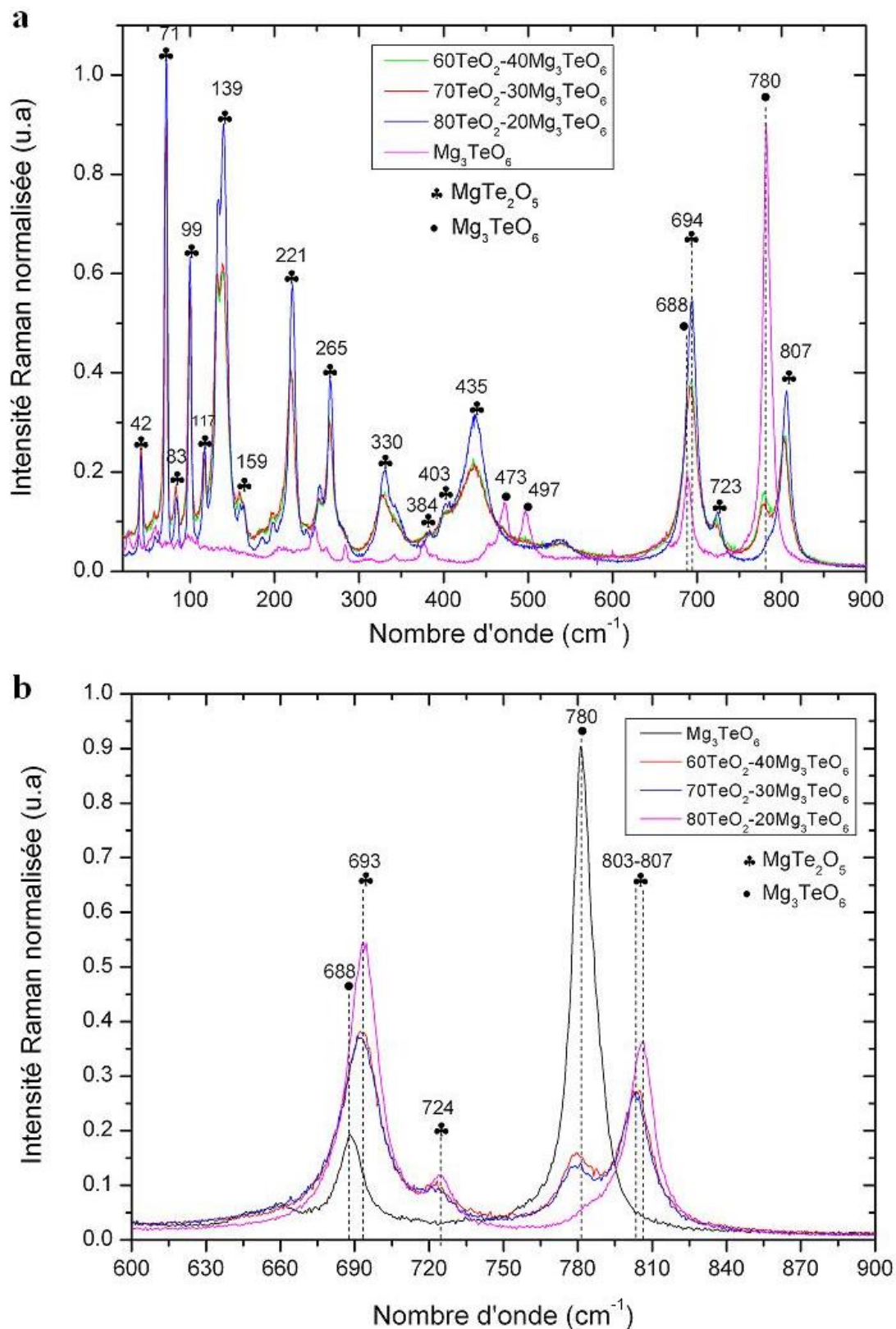


Figure V.9 : (a) Spectres Raman des échantillons de compositions $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (avec $x = 20, 30, 40$) et du composé Mg_3TeO_6 , dans la gamme spectrale $[20-900 \text{ cm}^{-1}]$. (b) Zoom sur la gamme spectrale, $[600-900 \text{ cm}^{-1}]$.

Les spectres Raman de la figure V.8 permettent de mettre en évidence deux phases : MgTe_2O_5 , majoritairement, et Mg_3TeO_6 , minoritairement. Ici, la zone de fréquence à considérer est la zone comprise entre 600 et 900 cm^{-1} (figure V.9b), à l'intérieur de laquelle on retrouve les deux principales bandes de vibrations du composé Mg_3TeO_6 , localisées à 688 et 780 cm^{-1} , ainsi que trois bandes de vibrations du composé MgTe_2O_5 , localisées à 695, 723 et 807 cm^{-1} . Les deux premières vibrations (à 695 et 723 cm^{-1}) correspondent à la vibration d'élongation asymétrique des quasi-molécules TeO_2 du polyèdre $\text{Te}_2\text{O}_5^{2-}$ constitutifs de la structure du composé MgTe_2O_5 , alors que la dernière vibration (807 cm^{-1}) correspond à la vibration d'élongation symétrique des quasi-molécules TeO_2 [6].

L'analyse des spectres Raman des trois échantillons de compositions $(100-x)\text{TeO}_2-x\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (avec $x = 20, 30, 40$) montre que les intensités (normalisées) de toutes les bandes de vibrations de la phase MgTe_2O_5 augmentent avec la diminution de x , attestant d'une proportion de plus en plus forte de ce composé dans chacun des échantillons (figure V.9a et 9b). L'origine de cette augmentation s'explique sans aucun doute selon la même hypothèse que celle formulée lors de l'étude par diffraction des rayons X (réaction entre $\text{TeO}_2-\alpha$ et Mg_3TeO_6).

Il est donc tout à fait logique d'observer, parallèlement à cette évolution, une diminution de l'intensité des bandes de vibrations de la phase Mg_3TeO_6 , en particulier à 780 cm^{-1} (figure V.8b), à laquelle il faut également ajouter l'effet de la baisse de la proportion du composé Mg_3TeO_6 dans les mélanges. Cette bande de vibration (celle à 780 cm^{-1}), de faible intensité dans les deux échantillons de composition $60\text{TeO}_2-40\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ et $70\text{TeO}_2-30\text{Mg}_3\text{TeO}_6$, diminue légèrement en passant de l'une à l'autre, alors que celle localisée à 688 cm^{-1} n'est plus observable dès la composition $60\text{TeO}_2-40\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (figure V.9b). Enfin dans le dernier échantillon de composition $80\text{TeO}_2-20\text{Mg}_3\text{TeO}_6$, la bande localisée à 780 cm^{-1} a quasiment disparu, seul un faible épaulement situé dans le bas de la bande localisée juste après, à 807 cm^{-1} (figure V.8a et b), permet encore de la distinguer.

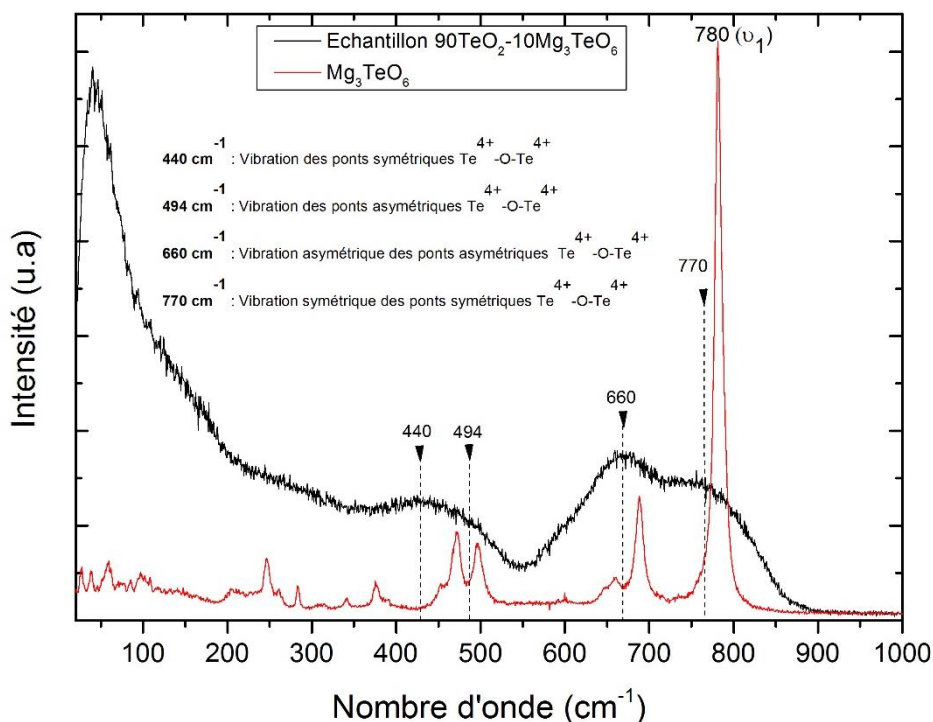


Figure V.10 : Spectre Raman du composé 90TeO₂-10Mg₃TeO₆ dans la gamme spectrale [20-1000 cm⁻¹]. Le spectre Raman du composé Mg₃TeO₆ est représenté en rouge alors que les positions des bandes de vibrations principales caractéristiques du verre pur de TeO₂ sont indiquées en pointillés.

La figure V.10 montre, au même titre que la figure V.8, que l'échantillon de composition 90TeO₂-10Mg₃TeO₆ est amorphe du fait de l'absence de raies fines caractéristiques des phases cristallisées. L'analyse de ce spectre Raman permet de mettre en évidence deux choses. Premièrement, ce spectre est caractéristique des verres à base de TeO₂. En effet, on retrouve aux moyennes fréquences, entre 400 et 500 cm⁻¹, la large bande de vibration caractéristique des ponts Te⁴⁺-O-Te⁴⁺. Plus précisément, cette large bande peut être décomposée en deux contributions. Une première, localisée à 440 cm⁻¹, correspondant à la vibration des ponts symétriques Te⁴⁺-O-Te⁴⁺, typiques de ceux que l'on peut rencontrer dans la phase TeO₂-γ. Une deuxième contribution, localisée à 494 cm⁻¹, correspondant à la vibration des ponts asymétriques Te⁴⁺-O-Te⁴⁺, typiques de ceux rencontrés dans la phase TeO₂-α. Aux plus hautes fréquences, deux autres bandes de vibrations peuvent être distinguées. D'une part, celle localisée à 660 cm⁻¹ et caractéristique de la vibration asymétrique ν_{as} des ponts Te-O-Te asymétriques, d'autre part, celle localisée à 770 cm⁻¹, caractéristique de la vibration asymétrique ν_{as} des ponts Te⁴⁺-O-Te⁴⁺ symétriques [7]. Par ailleurs, on n'observe pas de trace, à 780 cm⁻¹ (ν₁), de la bande de vibration relative à l'octaèdre TeO₆.

Trois raisons peuvent expliquer ce résultat. Premièrement, la forte proximité entre la fréquence de la bande de vibration à mettre en évidence (à 780 cm^{-1}) et celle correspondant à la vibration symétrique des ponts symétriques $\text{Te}^{4+}\text{-O-Te}^{4+}$ (à 770 cm^{-1}). Deuxièmement, la faible proportion du composé Mg_3TeO_6 par rapport au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ dans le mélange initial. Troisièmement, la réduction d'une partie du composé Mg_3TeO_6 par la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (selon la réaction chimique présentée à la page 177) qui diminue davantage la proportion en octaèdres TeO_6 dans le mélange réactionnel. Par conséquent, il est impossible, à la vue de ce spectre, de dire s'il existe ou non des octaèdres TeO_6 dans ce verre.

I.4.3. Spectrométrie XPS.

La spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X ne permettent pas de mettre en évidence de signature spectroscopique caractéristique de la présence d'octaèdre TeO_6 dans l'échantillon de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$. C'est pourquoi des mesures XPS ont été réalisées puisque cette technique de caractérisation est sensible à la structure électronique de chaque atome.

I.4.3.1. Principe.

La spectroscopie des photoélectrons X (XPS, X-ray, Photoelectron Spectroscopy) est une méthode physique d'analyse de surface. Son principe repose sur l'interaction d'un rayonnement X avec la matière qui entraîne l'émission d'électrons issus des niveaux atomiques excités : les photoélectrons. L'échantillon est excité par une onde électromagnétique d'énergie d'excitation $h\nu$ suffisamment grande pour extraire les électrons de cœur du matériau. L'absorption de l'énergie par l'échantillon induit une émission d'électrons photo-excités (figure V.11).

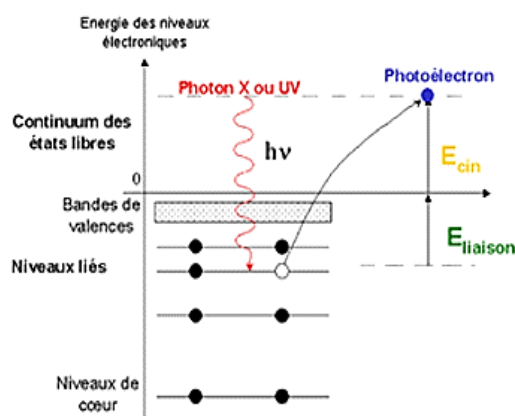


Figure V.11 : Schéma de principe de la spectroscopie des photoélectrons X.

Ces photoélectrons sont émis avec une énergie cinétique $E_c = h\nu - E_B$, où E_B est l'énergie de liaison caractérisant un électron d'un niveau électronique donné. L'énergie cinétique des photoélectrons détectés caractérise à la fois l'atome émetteur (étude semi-quantitative) mais aussi l'environnement chimique autour d'un élément, c'est-à-dire les liaisons existantes autour de l'atome analysé (étude qualitative).

C'est une technique d'analyse de surface étant donné le faible libre parcours moyen des photoélectrons dans la matière. Elle permet de sonder une épaisseur maximale de 10 nm environ. Les analyses ont été effectuées en utilisant l'équipement Axis Ultra DLD Kratos du laboratoire SPCTS en collaboration avec E. Laborde. L'appareillage est constitué principalement : d'une chambre d'analyse ultra vide, d'une source de rayons X monochromatiques, d'un canon ionique (utilisé pour éliminer les impuretés de surface) et d'un système de détection des photoélectrons.

Le faisceau X (source monochromatique) est obtenu par l'émission sous bombardement ionique d'une anode d'aluminium, du rayonnement ($Al K\alpha$, $h\nu = 1486,6$ eV). L'analyse des photoélectrons X s'effectue pour des pressions inférieures à 10^{-6} Pa (environ) dans la chambre d'analyse. L'énergie cinétique du photoélectron libéré par le matériau est mesurée par l'analyseur hémisphérique à système optique pré-retardateur et les électrons émis sont détectés au moyen d'une série de multiplicateurs à électrons secondaires.

Les données enregistrées par l'XPS sont traitées à l'aide d'un logiciel VG Scientific : Eclipse Software[®]. Après soustraction d'une ligne de base, ce logiciel permet de réaliser un traitement du spectre par décomposition des pics à l'aide de composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes. Pour chaque pic caractéristique, le nombre de photoélectrons est compté et la composition de l'échantillon est déduite de l'aire normalisée. On utilise les aires normalisées pour le calcul des pourcentages atomiques des différents éléments (équation V.1),

$$\text{Aire normalisée} = \frac{\text{aire du pic}}{T(E) \times \lambda(E) \times \sigma} \quad (\text{V.1})$$

Avec $T(E)$, la fonction de distribution du spectromètre.

$\lambda(E)$, libre parcours moyen des photoélectrons dans le solide.

σ , la section efficace de photo-ionisation du niveau étudié.

I.4.3.2. Etude préalable.

Comme cela a été mentionné précédemment, la pertinence de cette technique de caractérisation repose essentiellement sur sa faculté à pouvoir distinguer les degrés d'oxydation d'un même élément chimique. Cependant, afin que cela soit possible, il est impératif que la proportion de chacun des ions de degrés d'oxydation donné soit suffisamment élevée pour que leurs signaux respectifs puissent être correctement et distinctement détecté par l'appareil.

C'est pourquoi, avant toute analyse, une étude en fonction de la composition a été menée sur six pastilles constituées, chacune, d'un mélange $\text{TeO}_2/\text{TeO}_3$ différent : TeO_3 / $50\text{TeO}_2-50\text{TeO}_3$ / $65\text{TeO}_2-35\text{TeO}_3$ / $85\text{TeO}_2-15\text{TeO}_3$ / $95\text{TeO}_2-5\text{TeO}_3$ et TeO_2 (en pourcentage molaire). L'objectif est double. Premièrement, il s'agira de s'assurer que l'on peut distinctement détecter les signaux des cations Te^{4+} et Te^{6+} , et ce, quel que soit la composition du mélange $\text{TeO}_2/\text{TeO}_3$ considéré. Pour ce faire, chaque spectre sera décomposé afin de séparer les contributions et positions des signaux des cations Te^{4+} et Te^{6+} . De cette décomposition il sera alors possible d'étudier l'évolution des aires associées à ces deux contributions en fonction de la proportion de chacun des cations dans les mélanges considérés.

Deuxièmement, il s'agira de mesurer leurs proportions (expérimentales) et de les comparer aux proportions théoriques. Par la suite, ces résultats serviront de référence pour la mise en évidence de la présence du cation Te^{6+} dans la composition $90\text{TeO}_2-10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (la seule qui a permis d'obtenir un verre). Ces résultats sont présentés aux figures V.12 et V.13. Les signaux des cations Te^{4+} et Te^{6+} apparaissant dans un intervalle d'énergie restreint, entre 574 et 580 eV, seule cette gamme d'énergie sera considérée par la suite.

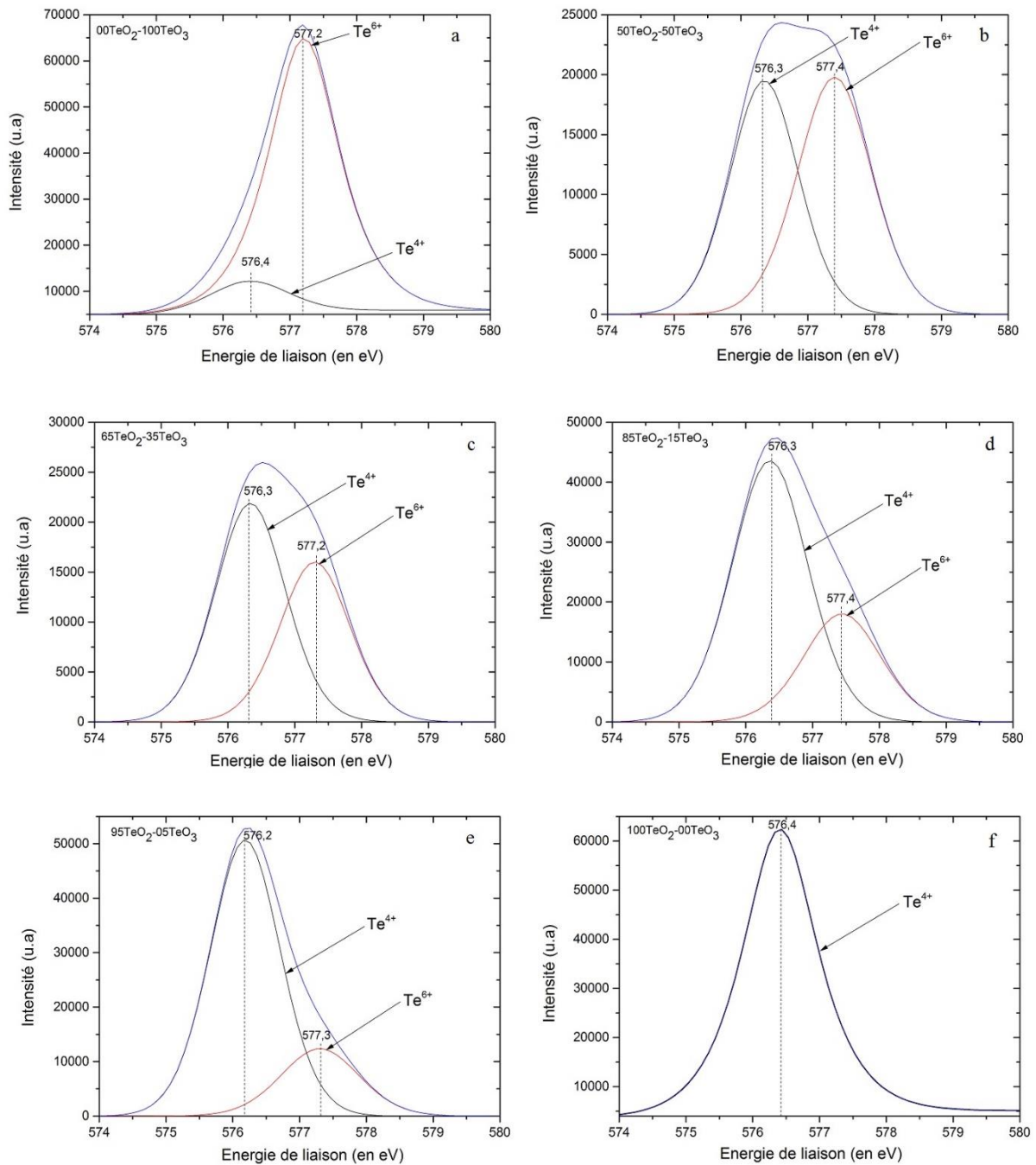


Figure V.12 : Spectres XPS des échantillons $\text{TeO}_2/\text{TeO}_3$ de compositions du système $x\text{TeO}_3 + (100-x)\text{TeO}_2$ (avec $x = 100, 50, 35, 15, 5, 0$) dans la gamme d'énergie [574-580 eV]. (a) TeO_3 , (b) $50\text{TeO}_2-50\text{TeO}_3$, (c) $65\text{TeO}_2-35\text{TeO}_3$, (d) $85\text{TeO}_2-15\text{TeO}_3$, (e) $95\text{TeO}_2-5\text{TeO}_3$, (f) TeO_2 .

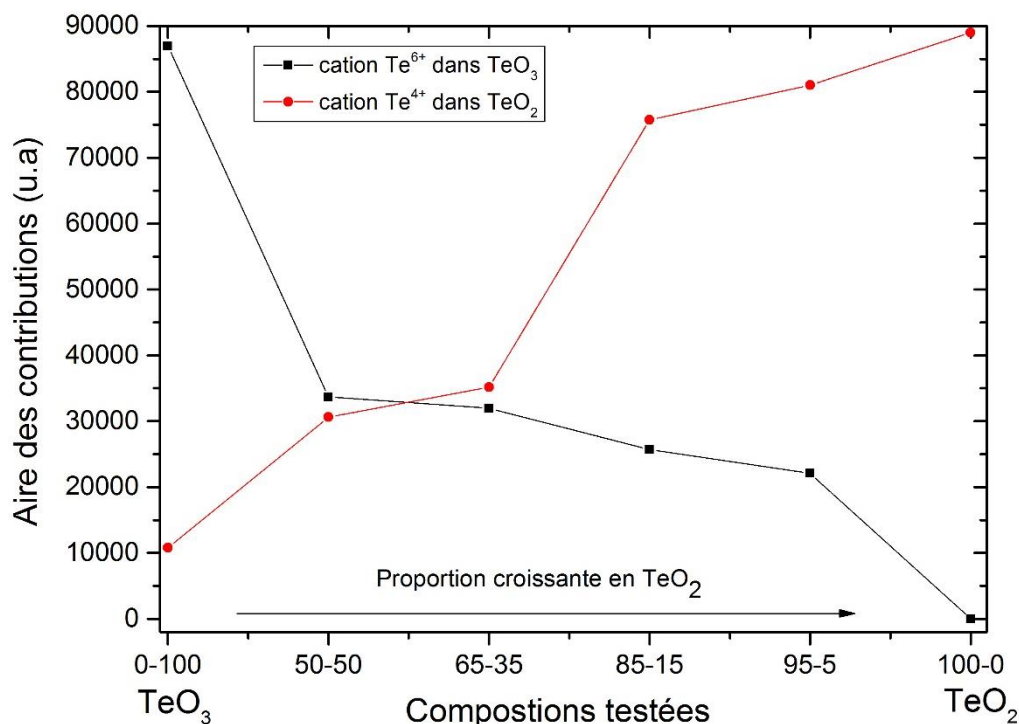


Figure V.13 : Evolution de aires de chacune des bandes d'énergie des cations Te^{4+} et Te^{6+} en fonction de la proportion en $\text{TeO}_2/\text{TeO}_3$.

Concernant la première composition (0 $\text{TeO}_2/100\text{TeO}_3$), seul le cation Te^{6+} est présent. Son signal apparaît à 577,2 eV. Malgré tout, des traces du cation Te^{4+} sont observées dans ce premier échantillon à 576,4 eV. Son origine provient certainement du fait que le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ utilisé pour la synthèse de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ n'a pas été complètement oxydé par l'oxydant I_2O_5 utilisé à cet effet ($\text{TeO}_2 + \text{I}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{TeO}_3 + \text{I}_2\text{O}_{4(g)}$). Dans la deuxième composition (50 $\text{TeO}_2/50\text{TeO}_3$), la distinction des signaux des cations Te^{4+} et Te^{6+} est évidente, même s'il existe une forte proximité en terme d'énergie. En effet le signal du cation Te^{4+} apparaît à 576,3 eV alors que celui du cation Te^{6+} apparaît à 577,4 eV.

Par la suite, à mesure que la proportion (molaire) en cation Te^{6+} diminue, son signal devient de moins en moins visible, et disparaît totalement pour la composition (100 $\text{TeO}_2/0\text{TeO}_3$) où seul le signal du cation Te^{4+} apparaît à 576,4 eV (figure V.12). Concrètement, cette tendance se traduit par une baisse puis une disparition de l'aire associée à la bande d'énergie du cation Te^{6+} dans chacun des mélanges, alors que celle du cation Te^{4+} suit exactement l'évolution inverse (figure V.13).

De ces aires, il est possible d'extraire les proportions des cations Te^{6+} et Te^{4+} présents dans les différents mélanges $\text{TeO}_2/\text{TeO}_3$. Celles-ci sont reportées dans le tableau V.3.

Compositions théoriques (% molaire)			Compositions mesurées (% molaire)		
Te^{4+}	Te^{6+}	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$	Te^{4+}	Te^{6+}	$\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$
50	50	1	48,1	51,9	0,93
65	35	1,85	57,5	42,5	1,35
85	15	5,66	70,6	29,4	2,40
95	5	19	78,5	21,5	3,65

Tableau V.3 : Comparaisons des proportions en cations Te^{4+} et Te^{6+} théoriques et mesurées expérimentalement.

D'après le tableau V.3, il semble clair qu'à mesure que les mélanges évoluent depuis la composition 50-50 vers la composition 95-5, les estimations des proportions deviennent de moins en moins précises. Afin de suivre plus précisément cette évolution, une relation entre les proportions molaires mesurées expérimentalement et celles théoriquement introduites a été établie via la représentation de l'évolution du rapport molaire $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ mesuré expérimentalement en fonction du rapport molaire $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ théorique (figure V.14). Cette relation sera utilisée par la suite lors de la caractérisation de l'échantillon vitreux de composition $90\text{TeO}_2-10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$.

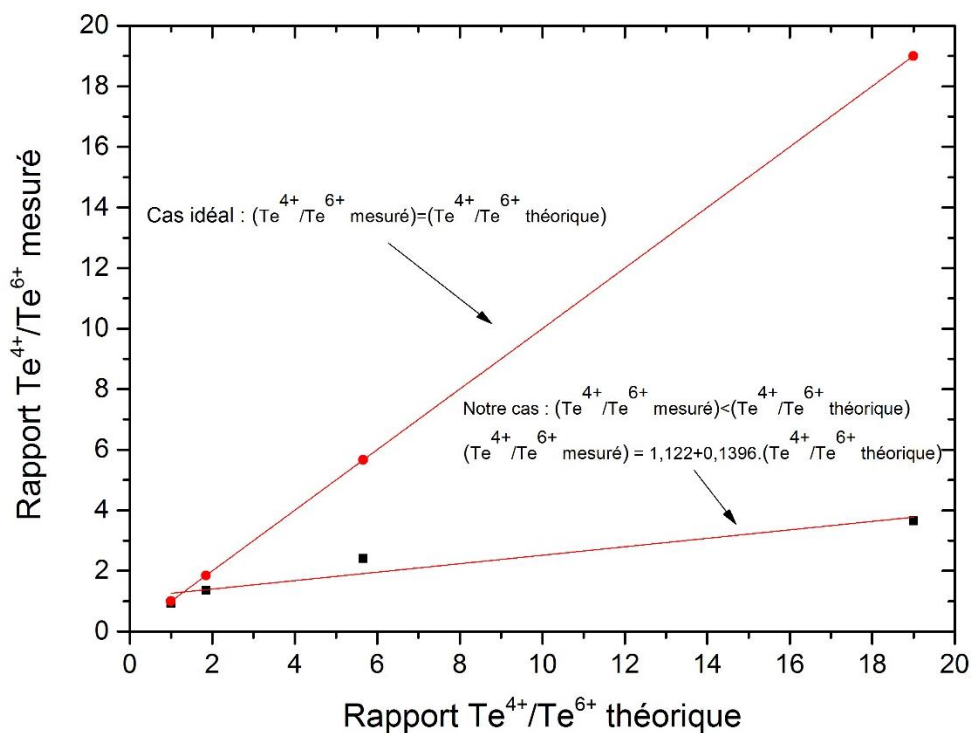


Figure V.14 : Evolution du rapport $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ mesuré en fonction du rapport $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ théorique expérimentalement.

Cette étude préalable montre donc qu'il est parfaitement possible de distinguer les signaux des cations Te^{4+} et Te^{6+} , et ce, même pour de faible proportion en cation Te^{6+} (5% théorique). En revanche, l'estimation des proportions est globalement imprécise.

I.4.3.3. Etude de l'échantillon $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$.

Fort des résultats de ces travaux préliminaires, l'échantillon de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ est analysé. Son spectre est présenté à la figure V.15.

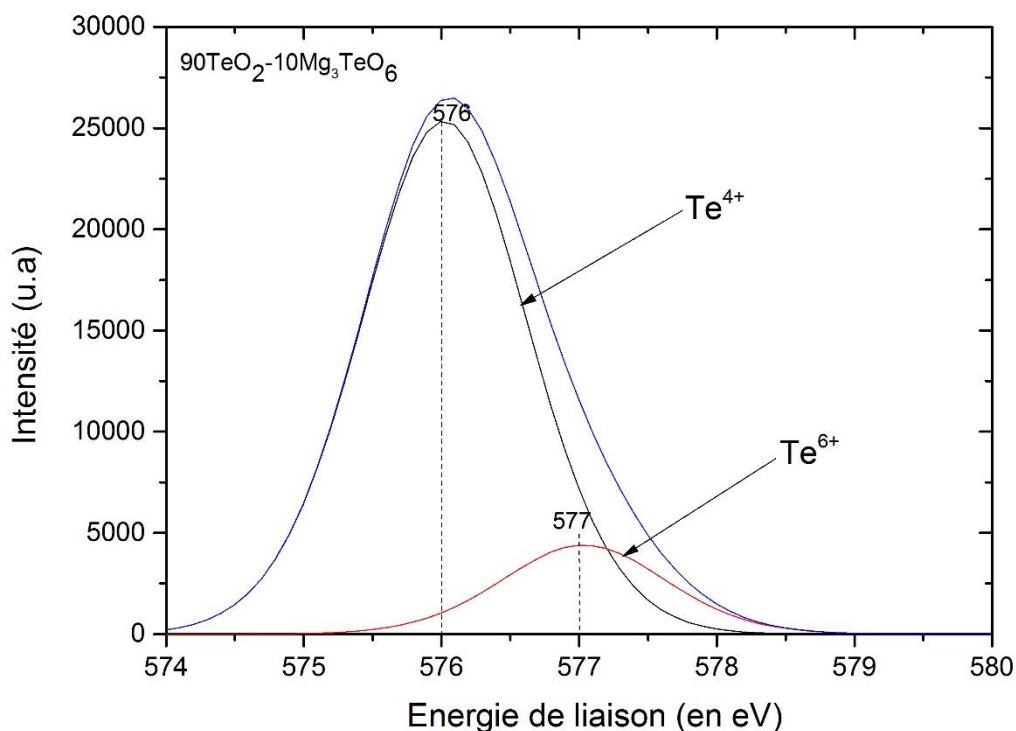


Figure V.15 : Spectres XPS de l'échantillon de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$.

L'analyse du spectre XPS de la composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$, est délicate car la dissymétrie de la bande est assez faible. La décomposition de la bande d'énergie fait apparaître deux contributions. Une première, localisée à 576 eV, relative au cation Te^{4+} , et une deuxième, localisée à 577 eV attribuée au cation Te^{6+} . L'analyse des aires permet d'estimer respectivement à 85,4 et 14,6% molaire la proportion en Te^{4+} et Te^{6+} présente dans le verre (soit un rapport $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+} = 5,85$). Toutefois, compte tenu des résultats de l'étude préliminaire, il est clair que les quantités de Te^{4+} et Te^{6+} mesurées ne correspondent pas à ce qu'il y a réellement dans le mélange initial. En utilisant la relation établie à la figure V.14, il est possible d'estimer la proportion théorique en cations Te^{6+} présente dans l'échantillon vitreux.

Le rapport $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$ mesuré est dans ce cas égal à 33,87, soit une proportion en cations Te^{4+} et Te^{6+} respectivement égale à 97,1 et 2,9%. La quantité initiale de cations Te^{6+} a donc été divisée par un facteur 3,5, traduisant une forte réduction des cations Te^{6+} , probablement sous l'effet du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. C'est pourquoi, à l'avenir, une synthèse sous flux d'oxygène pourrait être envisagée.

I.4.4. Résumé de la caractérisation structurale.

L'analyse par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman des trois échantillons cristallisés du système $(100-x)\text{TeO}_2\text{-}x\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ (avec $x=20, 30, 40$) indique une diminution progressive des intensités des pics de diffraction et des bandes de vibration de la phase Mg_3TeO_6 avec la diminution de x . Outre l'effet de l'introduction dans des proportions de plus en plus faible de la phase Mg_3TeO_6 au sein des différents mélanges, cette évolution se justifie également par la réduction de la phase tellurate par le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, au profit de la formation de la phase tellurite MgTe_2O_5 . Cette réaction de réduction démontre donc qu'il est extrêmement difficile de s'affranchir des contraintes de réduction, même pour des phases stables en température. Par ailleurs, l'analyse de l'échantillon vitreux de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ par spectroscopie Raman ne permet de dire s'il y a, oui ou non, des octaèdres TeO_6 dans cet échantillon. Seule l'analyse XPS de cet échantillon montre de façon univoque que celui-ci est constitué d'une petite quantité de cations Te^{6+} , estimée à 2,9% molaire, et environ 3,5 fois plus faible que la quantité initialement introduite (10% molaire).

I.4.5. Analyse calorimétrique différentielle.

L'échantillon de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$ est analysé par analyse calorimétrique différentielle sous atmosphère contrôlée au moyen d'un appareil de type Netzsch STA 409. L'échantillon pulvérulent, d'une masse d'environ 30 mg, est placé dans un petit creuset en platine non scellé. La mesure est réalisée sous air, entre 30 et 650°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min.

L'interprétation des résultats de cette analyse thermique (figure V.16) permet de mettre en évidence trois phénomènes caractéristiques. Premièrement, un phénomène de transition vitreuse observé à 410°C.

La température de transition vitreuse T_g est mesurée au point d'inflexion du changement de pente du signal calorimétrique associé à cette transition. Deuxièmement, un phénomène exothermique identifié à partir de 429°C et correspondant à la cristallisation de l'échantillon dans le composé $MgTe_2O_5$ (c'est ce qu'a révélé l'étude par diffraction des rayons X en température de l'échantillon vitreux).

La température de cristallisation T_c est obtenue en prenant l'intersection de l'extrapolation de la pente montante du pic exothermique avec l'extrapolation de la ligne de base. La proximité des températures de transition vitreuse et de cristallisation démontre par ailleurs une faible stabilité du verre ($\Delta T = T_g - T_c = 19^\circ C$), expliquant l'impossibilité d'obtenir une pastille à partir de cette composition. Enfin, un phénomène de fusion est observé à partir de 622°C.

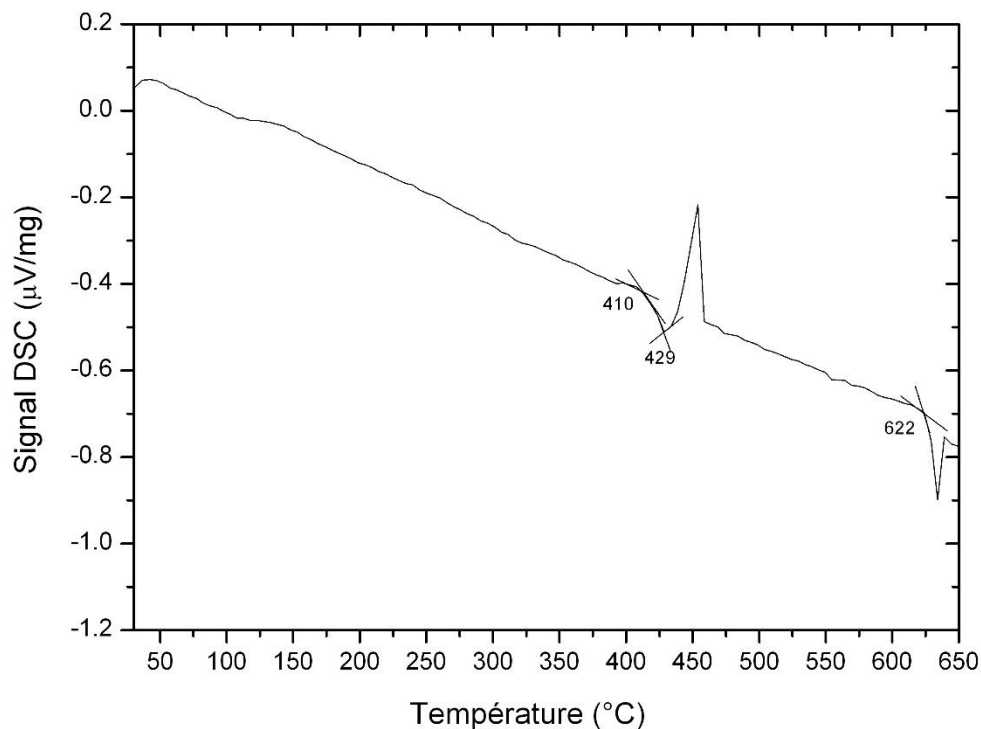


Figure V.16 : Analyse calorimétrique différentielle du verre de composition $90TeO_2-10Mg_3TeO_6$.

Conclusion et perspectives.

L'étude du système binaire $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$ a permis de mettre en évidence un verre de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$, de faible stabilité thermique. Les résultats liés à la mise en évidence de la présence des cations Te^{6+} se sont révélées délicates. En effet, la comparaison du spectre Raman du verre avec celui du composé Mg_3TeO_6 ne permet pas de mettre en évidence dans son spectre, la bande de vibration de l'octaèdre TeO_6 , localisée à 780 cm^{-1} . Dans ces conditions, il est impossible de dire s'il existe des octaèdres TeO_6 dans l'unique échantillon vitreux. En revanche, l'analyse XPS de cet échantillon indiquent clairement la présence des cations Te^{6+} (en faible quantité : 2,9% molaire).

Les résultats de cette première partie montrent qu'il est particulièrement difficile de synthétiser et de caractériser des verres tellurates. En effet, même en s'affranchissant des contraintes liées à la décomposition des phases tellurates avec la température, la réactivité entre les réactifs initiaux est un deuxième problème. Dans le cas étudié ici, le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ réagit avec le composé Mg_3TeO_6 pour former une phase tellurite MgTe_2O_5 , traduisant une réduction de la phase tellurate par le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (c'est ce qu'ont montré les études menées par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman). Dans notre cas, le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ n'apparaît pas comme l'oxyde formateur⁴⁷ le plus adapté. Malheureusement, c'est le seul qui, parmi les essais réalisés, a permis d'obtenir une composition fusible et vitreuse.

De plus, compte tenu des résultats théoriques du chapitre III, il est clair que l'ajout d'octaèdres TeO_6 dans un réseau de disphénoïdes TeO_4 est une condition favorable à l'obtention d'une forte non-linéarité. Par conséquent, l'ajout d'octaèdres TeO_6 via le composé Mg_3TeO_6 dans le réseau du verre de TeO_2 devrait augmenter ces propriétés. C'est pourquoi, mesurer les propriétés non-linéaires, c'est-à-dire la susceptibilité optique non-linéaire d'ordre 3 de ce verre pourrait prouver indirectement la présence du cation Te^{6+} en son sein. Toutefois, la stabilité thermique très faible (19°C) de cet échantillon ne permet pas d'obtenir de pastilles vitreuses.

⁴⁷ On appelle oxyde formateur les oxydes simples pouvant conduire à eux seuls à la formation de verres.

II. Synthèse, frittage et caractérisation du matériau diélectrique micro-onde Bi₆Te₂O₁₅.

La dernière partie de ce manuscrit sera consacrée à l'étude d'un matériau diélectrique micro-ondes prometteur en vue d'une application dans la technologie LTCC, Bi₆Te₂O₁₅. Ainsi, avant de rentrer dans le « vif du sujet », quelques rappels généraux concernant la technologie LTCC et les propriétés diélectriques seront effectués, puis, le protocole de synthèse et de frittage de Bi₆Te₂O₁₅ sera décrit et enfin la caractérisation de ses propriétés diélectriques sera présentée.

II.1. Rappels sur les matériaux diélectriques micro-ondes et la technologie LTCC.

Le domaine des fréquences micro-ondes se situe dans un intervalle compris entre 300 MHz et 300 GHz ce qui correspond à un intervalle de longueur d'onde compris entre 1m et 1mm (figure V.17). La majorité des applications micro-ondes concerne les systèmes Radars mais aussi ceux de communication parmi lesquels on peut citer les systèmes de communication personnel, la diffusion par satellite de la télévision ou encore le positionnement global par satellite (GPS) qui utilisent des fréquences allant de 0,8 à 94 GHz [8].

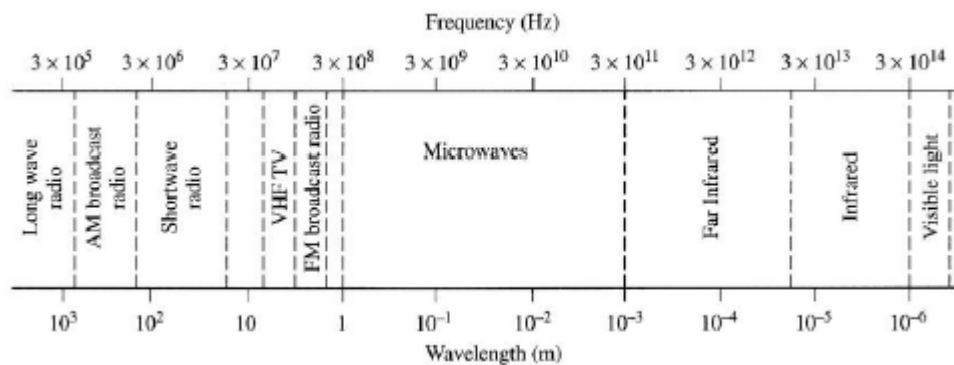


Figure V.17 : Gamme de fréquences et de longueur d'ondes [8].

Ces dernières années, la technologie sans fil a connu un développement rapide. En effet, le nombre grandissant d'utilisateurs et d'applications impose de trouver de nouvelles solutions pour améliorer les performances des dispositifs cités ci-dessus, notamment en termes d'encombrement, et de spécifications électriques qui sont en général très contraignantes. A cet égard, les concepteurs cherchent à réduire l'encombrement et la masse qui leur sont associés tout en maintenant de bonnes performances électriques. Satisfaire ces spécifications est particulièrement délicat.

En effet, la réduction de l'encombrement se fait souvent au détriment des propriétés diélectriques (constante et pertes diélectriques). Il est donc indispensable de rechercher le meilleur compromis en fonction des contraintes d'utilisation. Dans ce contexte, les technologies multicouches offrent de nombreuses possibilités afin de répondre à l'ensemble de ces contraintes.

Les procédés de technologies multicouches « Temperature Cofired Ceramic » sont apparus au début des années 1990 et consistent à empiler des plaques céramiques diélectriques⁴⁸, préalablement munis de motifs conducteurs, de résistances, de capacités, et de trous métallisés (vias) afin d'assurer les connexions entre plaques. Après laminage, elles subissent un traitement thermique sous atmosphère pour une soudure aux interfaces.

Pour une température de frittage supérieure 1000°C, on parle de procédé céramique à haute température (**H**igh **T**emperature **C**ofired **C**eramic, HTCC) et de procédé céramique à basse température (**L**ow **T**emperature **C**ofired **C**eramic, LTCC) pour des températures inférieures à 1000°C [9]. Ces dernières années, la technologie LTCC a largement attiré l'attention pour leurs avantages par rapport à d'autres technologies de substrat [10]. En effet, la technologie LTCC permet la structuration tridimensionnelle (3D) en haute précision et l'intégration verticale de circuits électroniques, permettant d'augmenter la densité des composants et de diminuer ainsi la taille globale des structures et les coûts de design [10].

Comme cela a été indiqué précédemment, cette technologie permet de produire des circuits multicouches à partir de simples feuilles de céramique laminées ensemble et cuites en une seule étape⁴⁹. La mise au point de matériaux LTCC ayant une température de frittage inférieure à 1000°C permet l'utilisation de métaux faiblement résistifs comme l'or, le cuivre et l'argent et donc d'améliorer les performances des circuits réalisés.

⁴⁸ Obtenues traditionnellement à partir d'un mélange de verre, d'alumine, de composés organiques et de solvant.

⁴⁹ Pour plus de détails concernant les étapes de fabrication d'un module LTCC, une description précise est réalisée dans les travaux de thèse d'A. Kahil [11].

D'autre part, les matériaux utilisés pour la technologie LTCC nécessitent de bonnes propriétés diélectriques. Quatre sont généralement utilisées pour estimer la qualité d'un matériau pour ce type d'application : la constante diélectrique relative, les pertes diélectriques et les coefficients de stabilité de la permittivité et de la fréquence de résonance avec la température. En effet, il est impératif que la constante diélectrique soit élevée, les pertes diélectriques faibles, et enfin, une bonne stabilité de la constante diélectrique et de la fréquence de résonance avec la température. Ces propriétés seront explicitées plus précisément dans la section suivante.

Avec la technologie LTCC, l'intégration des composants se fait aussi bien horizontalement que verticalement et permet ainsi la conception de circuits utilisant les trois dimensions. Grâce à cette approche multicouches et à la possibilité « d'enterrer » des composants passifs, ce procédé correspond à la demande actuelle concernant l'augmentation de la densité d'intégration des circuits avec des réductions de dimensions pouvant aller jusqu'à 50% comparé des circuits imprimés traditionnels (**P**rinted **C**ircuit **B**oard, PCB).

II.2. Rappels sur les principales propriétés diélectriques.

- *La constante diélectrique.*

Dans un matériau diélectrique linéaire, homogène et isotrope, le champ d'induction électrique D (exprimé en $A.s.m^{-2}$ ou $C.m^{-2}$), également appelé déplacement électrique, est défini, en fonction du champ électrique E (exprimé en $V.m^{-1}$), par la relation V.2,

$$D = \varepsilon.E \text{ (V.2)}$$

Dans cette expression, ε (exprimée en $F.m^{-1}$) correspond à la permittivité diélectrique du matériau considéré (ou constante diélectrique). Elle se réduit à un scalaire dans le cas d'un matériau isotrope et à une grandeur tensorielle dans le cas d'un matériau anisotrope. Cette grandeur physique tient son origine dans l'existence du phénomène de polarisation au sein des matériaux diélectriques et décrit la réponse d'un matériau à un champ électrique donné. Plus précisément, il s'agit de la faculté d'un matériau à générer une densité de flux électrique plus ou moins élevée pour des valeurs de champ électrique plus ou moins fortes.

Mathématiquement, elle peut se définir comme le produit entre la permittivité diélectrique du vide notée ϵ_0 et la permittivité diélectrique relative notée ϵ_r . Cette dernière grandeur, dont la signification physique est la même que celle de ϵ s'obtient donc par le rapport ϵ/ϵ_0 . Elle a été introduite afin d'obtenir une grandeur indépendante de tout système d'unité. Bien qu'étant sans dimension, la permittivité relative dépend entre autres, de la température, de la tension appliquée ainsi que de la fréquence.

- **Les pertes diélectriques.**

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée au sein d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique. Elles sont directement fonction de la concentration en défaut, notamment ponctuel, au sein du matériau considéré. D'un point de vue plus mathématique, les pertes diélectriques sont exprimées par la tangente de l'angle des pertes δ qui correspond à l'angle complémentaire de l'angle de déphasage θ qui existe entre la tension sinusoïdale $U = U_0 \cos(\omega t)$ appliquée aux bornes du matériau (assimilé à un condensateur) et l'intensité $I = I_0 \cos(\omega t + \theta)$ du courant qui le traverse (figure V.18).

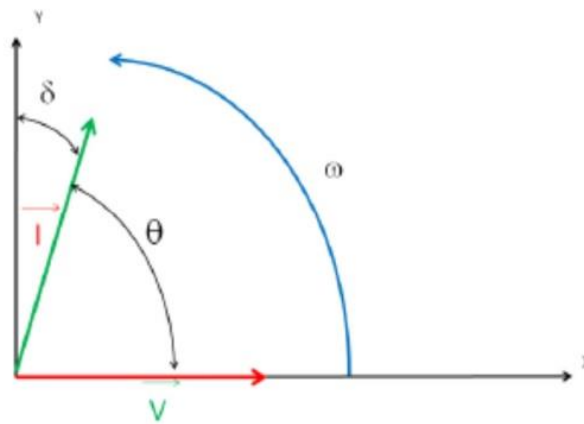


Figure V.18 : Représentation schématique du déphasage entre la tension U et l'intensité I .

Bien sûr, les pertes diélectriques seront d'autant plus faibles que l'angle de pertes δ sera faible (c'est-à-dire que l'angle de déphasage θ sera proche de $\pi/2$). Aussi, il peut être noté que l'énergie dissipée dans le matériau diélectrique sous l'effet du champ électrique s'exprime par le produit $UI \cos(\theta)$. Par ailleurs, les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté Q , est lié aux pertes diélectriques par la relation V.3,

$$Q = \frac{1}{\tan\delta} \quad (\text{V. 3})$$

On définit également le facteur de mérite par le produit $Q.f$ qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de mesure.

Au sein d'un matériau diélectrique, deux types de pertes peuvent être distinguées : les pertes intrinsèques et extrinsèques. Dans le premier cas, les pertes sont généralement associées à la présence de défauts ponctuels tels que les dopants ou les impuretés, les lacunes, les paires de défauts (paire de Schottky ou de Frenkel) qui peuvent être la cause de rupture de périodicité dans le réseau. Dans le deuxième cas, les pertes peuvent être associées à la présence de joints de grains, d'inclusions ou bien de phases secondaires (impuretés) dans les céramiques.

- ***Coefficient de stabilité de la constante diélectrique et de la fréquence de résonance en fonction de la température.***

La stabilité de la permittivité ε en température exprime la variation relative de la partie réelle de la permittivité en fonction de la température. Cette propriété diélectrique s'exprime en ppm/K et est définie par la relation V.4,

$$\tau_\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon(T_1)} \cdot \frac{\varepsilon(T_2) - \varepsilon(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (\text{V. 4})$$

De la même façon, la stabilité de la fréquence de résonance f en température exprime la variation relative de la fréquence de résonance en fonction de la température. Cette propriété diélectrique s'exprime en ppm/K et est définie par la relation V.5,

$$\tau_f = \frac{1}{f(T_1)} \cdot \frac{f(T_2) - f(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (\text{V. 5})$$

Pour les applications visées, il sera préférable que la valeur de τ_f et τ_ε soit égale ou proche de 0.

II.3. Cahier des charges du matériau idéal.

En vue d'une potentielle application dans le domaine de la technologie LTCC, le matériau candidat doit répondre à un cahier des charges strictes, tant au niveau de sa synthèse et de sa mise en forme, qu'au niveau de ses caractéristiques diélectriques intrinsèques. Cette technologie étant basée sur le co-frittage (frittage naturel) de circuits en 3 dimensions par empilement de bandes céramiques coulées liées les unes aux autres par des électrodes métalliques, le premier critère à considérer est la température de frittage.

Traditionnellement, les céramiques pour l'électronique se densifient au-delà de 1100°C, excluant totalement l'utilisation d'électrodes conductrices en argent, de très bonnes qualités en raison de leurs propriétés électriques (métal ayant la plus faible résistance électrique, $\rho_{Ag} = 1,6 \mu\Omega.cm$), mais dont la température de fusion (960°C) est trop faible. A ces températures (1100°C), les seuls conducteurs internes possibles sont le platine, le tungstène ou encore le molybdène, métaux à la fois chers et présentant de mauvaises performances électriques ($\rho_{Pt} = 10,6 \mu\Omega.cm$; $\rho_W = 5,5 \mu\Omega.cm$; $\rho_{Mo} = 5,8 \mu\Omega.cm$).

La réduction de la température de frittage des céramiques en deçà de 1000 ou 900°C est donc primordiale pour envisager le cofrittage avec l'argent ou bien les alliages palladium/argent. Le seul critère de la température de frittage n'est toutefois pas suffisant pour définir le choix du matériau candidat. En effet, l'absence de réactivité chimique entre l'électrode métallique et le matériau céramique doit également être considérée. Bien sûr, d'autres problématiques inhérentes à la mise en forme et au frittage de dispositifs LTCC pourraient être abordées, comme par exemple : l'adhérence des électrodes sur le matériau céramique, les problèmes de diffusion ou bien de délamination et de contrainte au moment du frittage (en raison de vitesse de retrait différentes des matériaux constitutifs du dispositif). Ces problématiques sont cependant difficiles à appréhender tant que le dispositif LTCC n'est pas fritté.

Dans le cadre de ce travail, il ne sera pas question de l'élaboration d'un tel dispositif, mais plutôt de la recherche et de la caractérisation d'un matériau céramique dense à base de tellure, susceptible d'être utilisé dans cette technologie et présentant les critères suivants : Une faible température de frittage (inférieure à 900°C) et une inertie chimique vis-à-vis des électrodes métalliques, en particulier celles en argent.

Par ailleurs, le choix du matériau est guidé par la qualité de ses propriétés diélectriques. Comme indiqué précédemment, quatre semblent pertinentes pour en juger : la constante diélectrique relative, les pertes diélectriques et les coefficients de stabilité de la permittivité et de la fréquence de résonance avec la température.

Ici, l'objectif sera de trouver un matériau, facile à synthétiser, dont la constante diélectrique est supérieure à 30, stable avec la température, et dont les pertes sont de l'ordre ou inférieures à 10^{-4} pour des fréquences inférieures à 10 GHz. Bien sûr, les propriétés diélectriques mentionnées sont intimement liées à la microstructure du matériau, donc, par extension, à son élaboration et plus particulièrement à son frittage. Il apparaît donc clair que l'étude du frittage sera un paramètre clé de ce travail.

II.4. Choix du matériau.

Parmi les matériaux à base de tellure, ceux constitués de bismuth sont particulièrement intéressants. En effet, les composés Bi_2TeO_6 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ semblent, d'après les quelques études menées sur ces matériaux [12-13], satisfaisants en termes de température de frittage ($< 900^\circ\text{C}$) et de propriétés diélectriques (tableau V.4), faisant d'eux des candidats potentiels pour la technologie LTCC. En effet, les constantes diélectriques relatives sont fortes (> 30), les pertes diélectriques assez faibles (de l'ordre de 10^{-4}) de même que le coefficient de stabilité de la fréquence en température.

Composé	Température de frittage / durée	ϵ_r	$\tan\delta$	τ_f	Fréquence (GHz)
Bi_2TeO_6	$720^\circ\text{C} / 15\text{h}$	56	$5,48.10^{-4}$	-49 ppm/K	5,7
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$	$650^\circ\text{C} / 10\text{h}$	39	$2,82.10^{-4}$	-43 ppm/K	6,5
$\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	$800^\circ\text{C} / 10\text{h}$	33	$1,75.10^{-4}$	-85 ppm/K	7,2

Tableau V.4 : Paramètres de frittage et propriétés diélectriques des matériaux Bi_2TeO_6 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$ et $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

La technique de frittage utilisée sur ces trois matériaux par les auteurs correspond à un frittage « conventionnel », à la fois long et auquel est associé des taux de porosité non négligeables, compris entre 2 et 6%. C'est pourquoi l'utilisation d'une technique de frittage non-conventionnelle telle que le SPS (Spark Plasma Sintering), dont le principe sera explicité dans la suite de ce chapitre, sera choisie.

En effet, le principal intérêt de cette technique est d'abord lié à des considérations purement pratiques dans la mesure où elle réduit significativement la durée de la procédure de frittage (montée en température plus rapide, palier isotherme plus court), tout en permettant d'atteindre des taux de densification très élevés (donc des porosités faibles). De plus, l'application d'une pression uniaxiale à simple effet est susceptible d'abaisser la température de frittage du fait d'une proximité plus forte entre les grains. Dans le cas des trois matériaux cités ci-dessus, c'est un point important, car les températures de frittage de chacun de ces matériaux sont assez proches de celles de leur décomposition (730°C pour Bi_2TeO_6 et [815-830°C] pour $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$), ce qui laisse une marge de sécurité assez faible dans le cas d'un four mal calibré.

D'autre part, il est probable que de telles conditions de frittage, atypiques en comparaison de celles utilisées pour le frittage naturel (conventionnel), auront un impact sur la microstructure des matériaux étudiés et donc sur les propriétés diélectriques associées. En effet, l'utilisation du frittage SPS permet, d'après plusieurs auteurs, d'obtenir des microstructures plus homogènes et constituées de grains de plus petites taille, que celles obtenues par frittage conventionnel (pour un même lot de poudre initial) [14-15]. Aussi, il a été constaté que la durée limitée du palier isotherme réduisait fortement le développement de phases secondaires [14]. Concernant les propriétés diélectriques, certains auteurs ont constaté qu'elles étaient légèrement meilleures dans le cas du frittage SPS [14-15]. Cependant, lorsque la température de frittage est trop élevée, le frittage SPS est susceptible de provoquer l'apparition de grains de taille « anormale » (c'est-à-dire un grossissement exagéré par rapport aux autres grains) et de porosité [16]. La conséquence immédiate d'une telle situation est une dégradation significative des propriétés diélectriques.

Des mesures diélectriques seront effectuées de manière à comparer les résultats avec ceux obtenus pour les matériaux du système Bi-Te-O frittés conventionnellement [12]. Ces mesures seront complétées par l'évolution des pertes et de la constante diélectrique en fonction de la température mais aussi de la fréquence. Des trois composés mentionnés, tous possèdent une température de frittage inférieure à la température de fusion de l'argent. Bi_2TeO_6 apparaît comme le plus prometteur en termes de propriétés diélectrique, mais sa réactivité avec l'argent constitue un inconvénient majeur. De plus, sa synthèse est extrêmement complexe.

En effet, elle nécessite de travailler sous une pression élevée d'oxygène, dispositif que le laboratoire ne possède pas. Par conséquent, ce matériau n'a pas été considéré. Le choix s'est alors porté sur le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ dont l'élaboration est beaucoup plus simple. Certes, ses caractéristiques diélectriques sont globalement un peu plus faibles que celles de $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, mais son absence de réactivité avec l'argent est un avantage certain.

Les paragraphes suivants présenteront la synthèse puis le frittage non-conventionnel du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. L'objectif est double. D'une part, améliorer son protocole de frittage notamment en termes de durée et de température de frittage, d'autre part, étudier l'influence de cette technique sur sa microstructure et ses propriétés diélectriques, en comparaison de celles obtenues par frittage conventionnel.

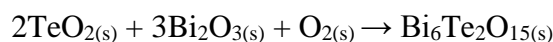
II.5. Le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

II.5.1. Structure.

Le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ cristallise dans un système orthorhombique ($Z = 4$) dont les paramètres de maille sont les suivants : $a = 22,736 \text{ \AA}$, $b = 10,613 \text{ \AA}$ et $c = 5,398 \text{ \AA}$ [12, 17]. Il n'est malheureusement pas possible de donner davantage d'informations sur la structure du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. En effet, aucune autres données (positions atomiques, agencement atomique) n'est disponible dans la littérature.

II.5.2. Protocole de synthèse.

Le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ est obtenu par voie solide grâce au mélange, dans des proportions stœchiométriques, des oxydes $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et Bi_2O_3 . Afin d'assurer l'homogénéité du mélange, celui-ci est placé au sein d'un broyeur planétaire durant 30 minutes. La réaction chimique, réalisée dans un four tubulaire sous flux d'oxygène à une température de 730°C pendant 20h avec une montée et une descente en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ s'écrit,



Remarque : Les composés $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et Bi_2O_3 sont commerciaux ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$: Alfa Aesar, pureté de 99,9995%, Bi_2O_3 : Interchim, pureté 99,975%).

La poudre obtenue (de coloration marron claire) est de nouveau placée au sein du broyeur planétaire durant 30 minutes afin d'éliminer les agrégats ayant pu se former durant le processus de synthèse. La pureté de la poudre synthétisée est alors contrôlée par diffraction des rayons X (figure V.19). L'analyse du diffractogramme montre que seule la phase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ est détectée, attestant de la pureté du composé synthétisée.

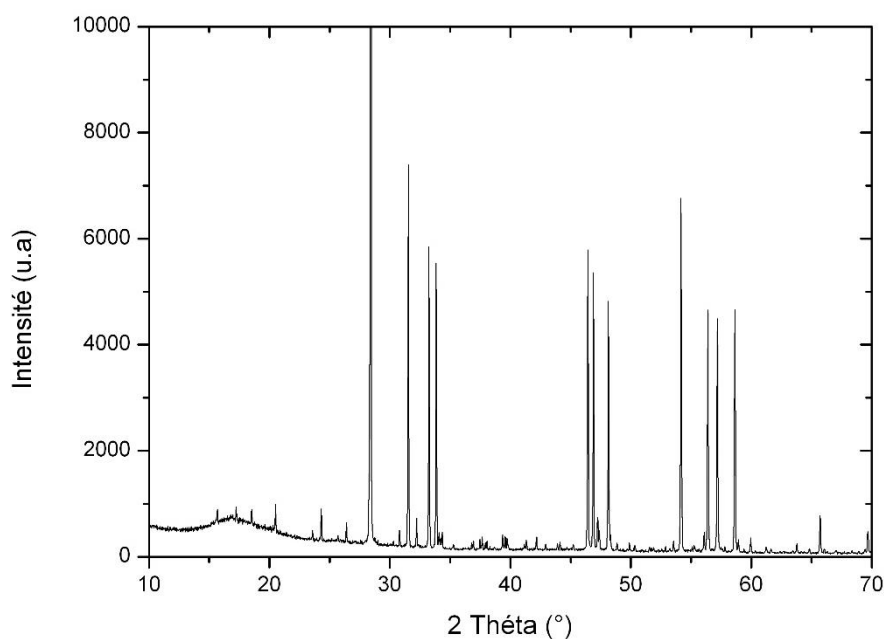


Figure V.19 : Diffractogramme de l'échantillon synthétisé dans la gamme angulaire [10-70°] avec un pas de 0,021°.

II.5.3. Analyse calorimétrique différentielle.

Afin de vérifier la validité de la température de décomposition annoncée dans la littérature concernant le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, une analyse calorimétrique différentielle est réalisée. L'échantillon pulvérulent, d'une masse d'environ 30 mg, est placé dans un petit creuset en platine non scellé. La mesure, présentée à la figure V.20, est réalisée sous air entre 30 et 1000°C avec une vitesse de chauffe de 2°C/min.

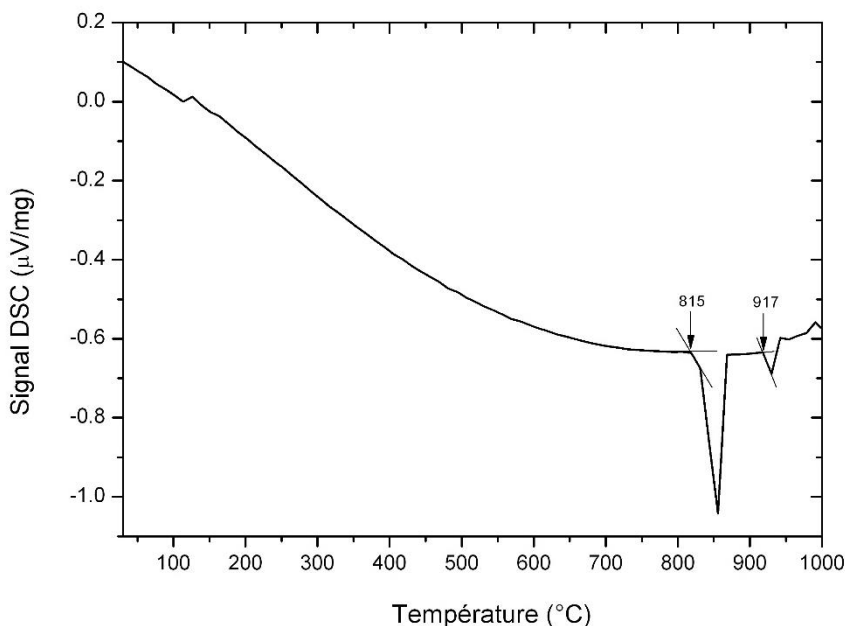


Figure V.20 : Analyse Thermique Différentielle du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ entre 20 et 900°C.

D'après la figure V.20, aucun phénomène thermique n'est observé entre la température ambiante et 815°C. Au-delà de cette dernière température, deux phénomènes endothermiques apparaissent. Le premier, à partir de 815°C, correspondant à la décomposition du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, le deuxième, à partir de 917°C, correspondant à la fusion de l'échantillon. Ces deux températures sont en accord avec celles annoncées dans la littérature : décomposition entre 815 et 830°C en $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{13}$ [18], fusion à 920°C [12, 18, 19]). A la vue de ce résultat, il est clair que la température de frittage indiquée dans la littérature, à savoir 800°C, doit être abaissée.

II.5.4. Analyse granulométrique.

Une analyse granulométrique, à l'aide d'un granulomètre LASER CILAS 1064 a été réalisée. Les résultats de l'analyse (figure V.21) révèlent que la distribution des tailles de grains est quasiment monomodale et centrée sur 5,89 μm . Cette taille moyenne de particule (D_{50}) apparaît assez élevée en comparaison de celle mesurée par Udovic et al [12] dans le cadre de leur étude, à savoir 0,8 μm .

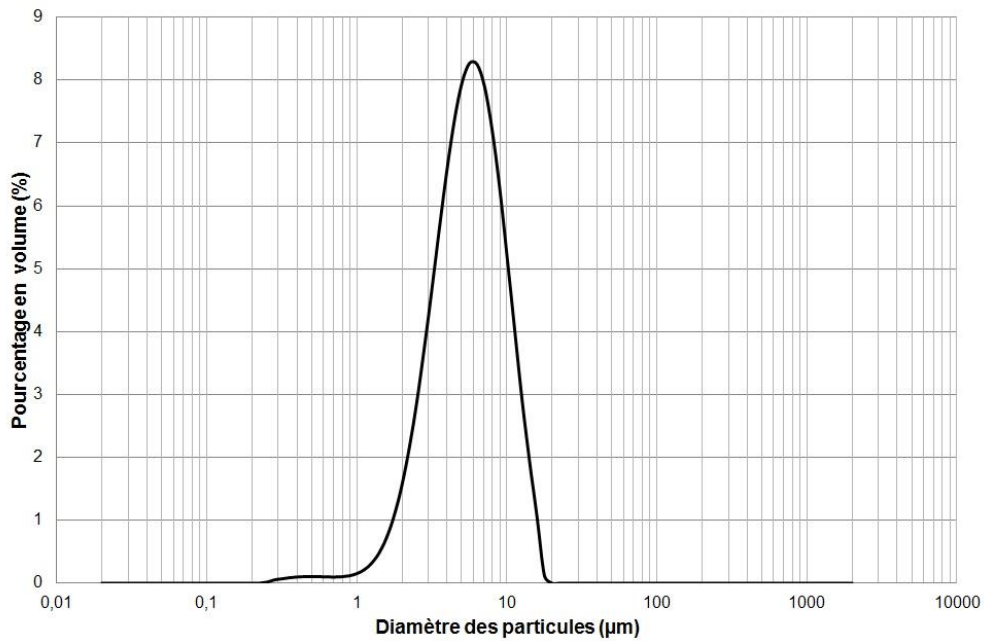


Figure V.21 : Répartition granulométrique en volume de la poudre de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

II.6. Frittage et caractérisation du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

II.6.1. Rappels sur le frittage « Spark Plasma Sintering ».

Le frittage flash ou Spark Plasma Sintering (SPS) s'appuie sur l'application d'un courant électrique ou d'un champ électrique directement sur l'échantillon afin d'assurer une montée en température extrêmement rapide. Cette nouvelle méthode de frittage non conventionnelle a permis d'améliorer les cinétiques de densification et les propriétés (mécaniques, optiques, électriques...) de nombreux matériaux [20]. Le principe de fonctionnement du frittage flash SPS, schématisé à la figure V.22, est proche de celui du frittage sous charge. Il s'agit d'exercer une pression uniaxiale sur un échantillon pulvérulent, ce dernier étant placé dans une matrice flottante en graphite. Des impulsions de courant électrique sont alors appliquées aux extrémités des pistons afin d'assurer la montée en température, par effet Joule, de l'ensemble des parties conductrices du système.

Les impulsions de courant continu sont le plus souvent employées comme type de signal électrique, mais d'autres formes de courant peuvent aussi être utilisées (courant continu, courant alternatif, des impulsions de courant continu ou encore une combinaison de plusieurs de ces types de courant).

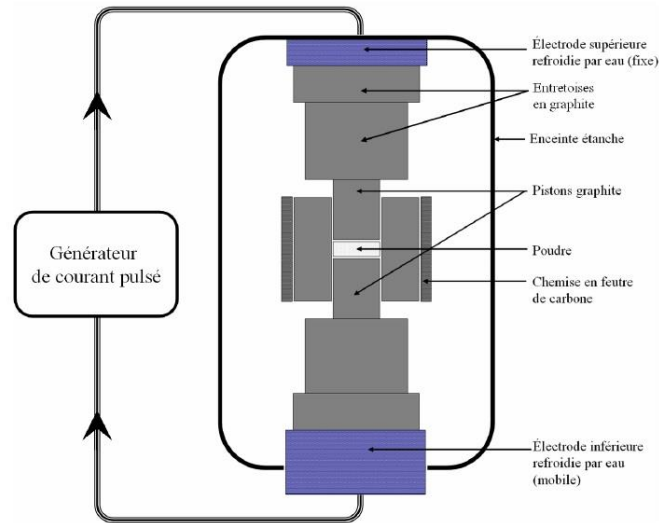


Figure V.22 : Schéma de principe d'un montage de frittage SPS.

Le principal avantage de cette technique de frittage réside dans l'extrême rapidité de la montée en température, jusqu'à plusieurs centaines de degrés par minute. En effet, contrairement à un mode de chauffage radiatif, c'est-à-dire utilisant une résistance chauffante (comme dans un four), l'échantillon, s'il est conducteur électrique, peut être chauffé directement par effet Joule. Dans le cas contraire (échantillon isolant), le chauffage est réalisé par conduction thermique à partir des pistons et de la matrice en graphite qui, dans ce cas, constituent les éléments chauffants du système. Les appareillages utilisés possèdent en général une limite de fonctionnement en température de l'ordre de 2000°C pour une charge uniaxiale appliquée pouvant atteindre 200 kN.

Des mécanismes de densification spécifiques seraient, d'après la littérature, activés par la mise en œuvre de séquences d'impulsions de courant électrique. Toutefois, la connaissance de ces mécanismes de frittage intervenant lors du frittage SPS reste limitée et encore à l'étude.

Remarque : Etant donnée la géométrie particulière d'un montage SPS, il existe de nombreuses interrogations sur l'homogénéité de la température du système (échantillon, matrice et pistons). Lors du frittage SPS, la montée en température de l'échantillon s'effectue principalement par effet Joule (cas d'un matériau conducteur) ou par conduction thermique (cas d'un matériau isolant) [20-23]. Cela suggère qu'un gradient thermique puisse apparaître dans l'ensemble matrice/échantillon, surtout lors de montée en température rapide. De nombreuses études ont confirmé cette hypothèse et montré que les températures de traitement thermique généralement reportées dans la littérature sont entachées d'erreurs [24-29].

II.6.2. Protocole de frittage.

L'un des objectifs de cette étude est d'améliorer le protocole de frittage du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. Pour rappel, celui-ci avait été fritté conventionnellement sous air à 800°C pendant 10h. Afin d'optimiser ce protocole, un frittage non-conventionnel a été privilégié. Pour mener à bien cet objectif, plusieurs paramètres doivent être considérés : La masse de l'échantillon, sa forme, son diamètre, le contact entre le piston et la poudre, la vitesse de montée et de descente en température, la pression appliquée, l'atmosphère, la température de frittage, et bien entendu la durée du palier isotherme.

Parmi cette liste, les trois premiers paramètres doivent être distingués des autres, du fait qu'il s'agit de paramètres fixes qui n'auront pas vocation à changer lors des tests présentés par la suite. En revanche, chacun des six autres paramètres est dans un premier temps fixé arbitrairement et sera ajusté en fonction des résultats. Ceux-ci sont reportés dans le tableau V.5. La durée totale du protocole n'excède pas 30 minutes.

Masse de l'échantillon	1g
Forme	Cylindrique
Diamètre	8 mm
Contact entre la poudre et le piston	Direct
Vitesse de montée	100°C/min
Vitesse de descente	100°C/min
Pression appliquée	50 MPa
Atmosphère	Argon
Température de frittage	700°C
Durée du palier isotherme	10 min

Tableau V.5 : Principaux paramètres expérimentaux utilisés lors des premiers essais de frittage SPS de la poudre de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

La pastille obtenue présente deux particularités principales. D'une part, elle est fissurée, d'autre part, elle s'est partiellement décomposée. En effet, d'après le diagramme de diffraction des rayons X des faces inférieures et supérieures d'un morceau poli de la pastille (figure V.23), deux phases sont mises en évidence : La phase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, majoritairement, puis la phase tellurite Bi_2TeO_5 , minoritairement (à 27 et 45°).

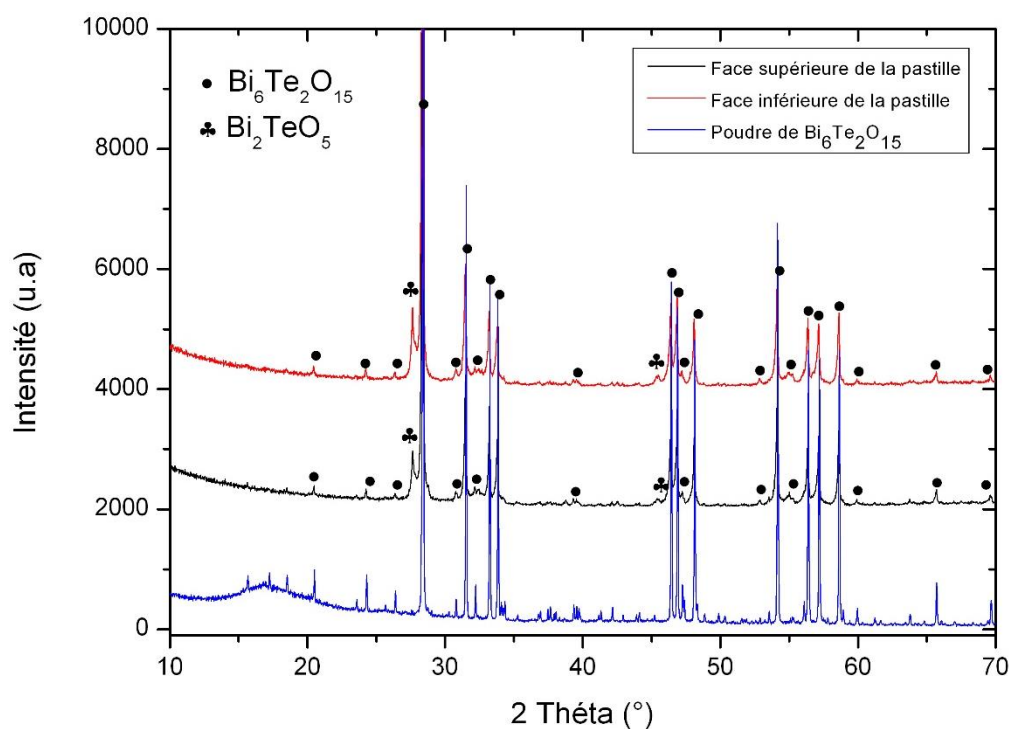


Figure V.23 : Diffractogramme des faces inférieures et supérieures de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ dans la gamme angulaire [10-70°] avec un pas de 0,021°.

Afin d'éviter la fissuration de la pastille ainsi que sa décomposition, les mesures suivantes ont été prises : Tout d'abord, la vitesse de descente en température a été réduite. En effet, un refroidissement rapide de la pastille conduit, d'une façon analogue à celle d'un verre, à l'apparition d'importantes contraintes mécaniques au sein de cette dernière. Ainsi, un refroidissement lent doit en principe permettre aux contraintes de relaxer. C'est pourquoi la vitesse de refroidissement a été réduite par trois. Par ailleurs, les contraintes mécaniques dans la pastille étant directement proportionnelles à la pression appliquée lors du protocole de frittage, il est tentant de baisser également la pression utilisée. Malgré tout, celle-ci a été conservée, et ce pour deux raisons. D'une part, car cette pression n'apparaît pas excessive, d'autre part, car il faut pouvoir densifier correctement la pastille.

Par la suite, le contact entre le piston et la pastille a été modifiée et la durée de frittage réduite. Initialement en contact direct avec le carbone des pistons supérieurs et inférieurs de la matrice, les faces supérieures et inférieures de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ sont dorénavant recouvertes par une fine couche d'alumine⁵⁰. Seule la surface latérale de la pastille est en contact avec le carbone de la matrice. L'objectif de cette mesure est simple. Il s'agit de supprimer le contact entre le carbone et le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ afin d'en limiter la réaction de réduction et donc l'apparition de phases parasites. C'est d'ailleurs ce que l'on observe à la figure V.23, puisqu'une partie des cations Te^{6+} du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ est réduite en cations Te^{4+} pour former la phase Bi_2TeO_5 . Malgré tout, la faible proportion de cette dernière phase dans le diffractogramme de la figure V.23 montre que ce phénomène, bien qu'existant, reste limité, très probablement en raison de la faible température de frittage et du faible temps de palier.

Par conséquent, gardant à l'esprit que la partie latérale de la pastille reste en contact avec la matrice, la température de frittage est réduite de 50°C alors que la durée de frittage est divisée par trois. Enfin, l'atmosphère reste identique à celle utilisée précédemment, de même que la durée globale du protocole de frittage (30 minutes). L'ensemble des paramètres utilisés est rassemblé dans le tableau V.6.

⁵⁰ La température de frittage étant relativement basse, la couche d'alumine ne peut en aucun cas être densifiée lors du frittage, elle sera donc simple à enlever.

Masse de l'échantillon	1g
Forme	Cylindrique
Diamètre	8 mm
Contact entre la poudre et le piston	Séparés par une couche d'alumine
Vitesse de montée	100°C/min
Vitesse de descente	30°C/min
Pression appliquée	50 MPa
Atmosphère	Argon
Température de frittage	650°C
Durée du palier isotherme	3 min

Tableau V.6 : Principaux paramètres expérimentaux utilisés lors des seconds essais de frittage SPS de la poudre de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

II.6.3. Caractérisation structurale.

Après traitement thermique, la pastille ne présente aucune fissuration. Par la suite, les faces supérieures, inférieures et latérales (tranche) de la pastille obtenue sont polies afin d'enlever la couche d'alumine présente en surface, et le maximum de carbone présent sur les parties latérales de la pastille. Aucune fissuration de la pastille n'est observée suite à cette étape. Enfin, la pastille subit un recuit à 600°C durant 5h afin d'éliminer les traces de carbone pouvant persister notamment au niveau de la surface latérale de la pastille. L'analyse par diffraction des rayons X de la face supérieure et inférieure de la pastille (figure V.24) indique la présence d'une seule phase : $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. Aucune trace de la Bi_2TeO_5 n'est détectée. On notera également que certains pics de diffractions (de faibles intensités) de la phase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, localisés dans les intervalles angulaires [15-20°], [35-45°] et [49-53°] ont disparu. A la vue de ces résultats, il est clair que les changements opérés sur les conditions de frittage ont été bénéfiques.

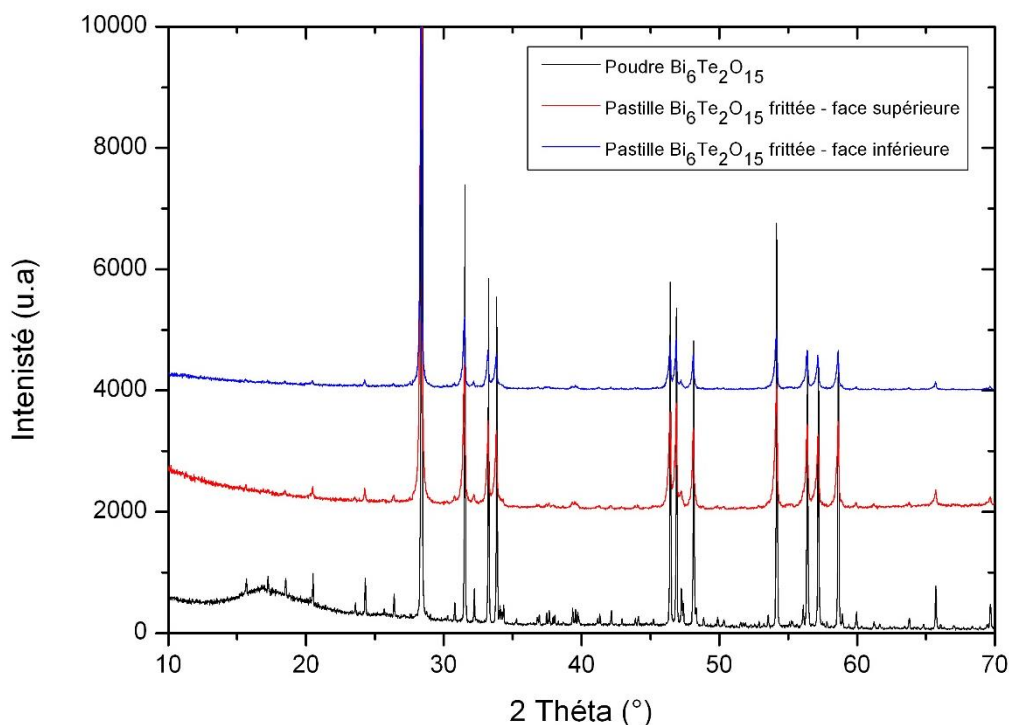


Figure V.24 : Diffractogramme des faces inférieures et supérieures de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ dans la gamme angulaire $[10-70^\circ]$ avec un pas de $0,021^\circ$.

La surface latérale ne pouvant pas être analysée par diffraction des rayons X, celle-ci est caractérisée par spectroscopie Raman. A ce titre, trois zones ont été sondées. Leurs spectres respectifs sont présentés à la figure V.25 et indiquent une parfaite superposition avec toutes les bandes de vibrations du spectre de référence du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ obtenu à partir de la poudre de départ⁵¹. Cependant, aux hautes fréquences, une bande de vibration de très faible intensité, localisée à 762 cm^{-1} , est à signaler. Il s'agit de la phase Bi_2TeO_5 [30], dont la présence semble logique compte tenu des résultats obtenus lors des premiers essais de frittage. En effet, la partie latérale de la pastille étant, à la différence des surfaces supérieures et inférieures, en contact avec la matrice en carbone, celui-ci a réduit une partie de la phase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. Ce phénomène apparait cependant très limité. Ce résultat suggère donc que, malgré l'étape de polissage et de recuit, il est difficile d'éliminer complètement la réaction de réduction du cation Te^{6+} engendrée par la pollution au carbone de la pastille.

⁵¹ Le spectre du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ étant relativement complexe du fait de la multitude de bandes de vibrations dans l'intervalle de fréquences considérées et compte tenu de l'absence de données cristallographiques, l'interprétation du spectre du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ ne sera pas approfondie.

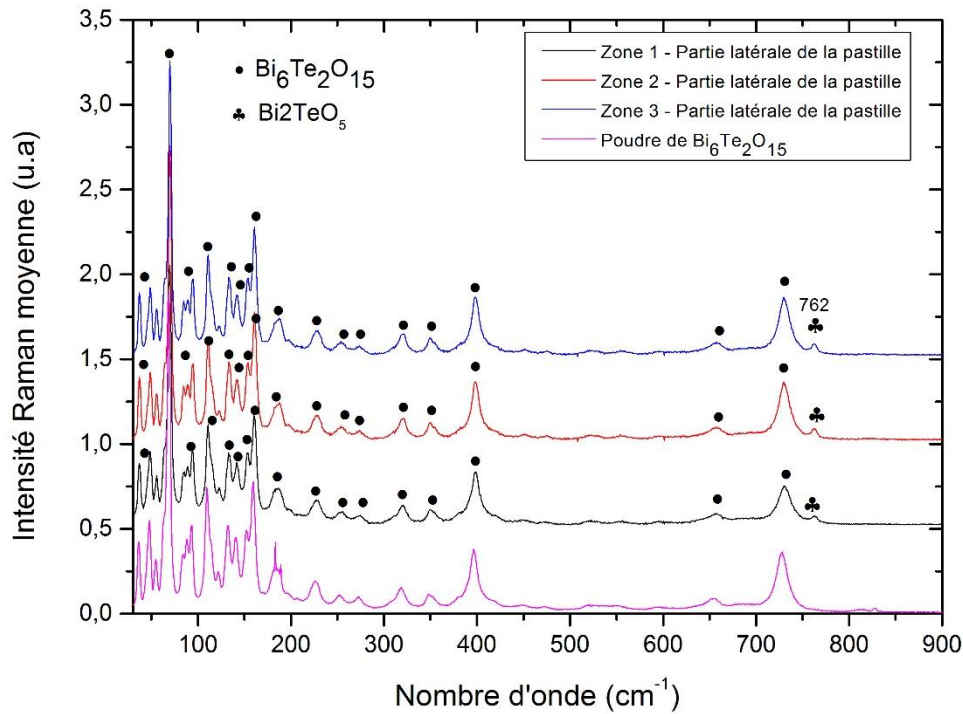


Figure V.25 : Spectres Raman de trois zones de la partie latérale (tranche) de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ dans la gamme spectrale $[30\text{-}900\text{ cm}^{-1}]$.

II.6.4. Caractérisation physico-chimique.

II.6.4.1. Mesure de densité et taux de densification.

La pastille frittée étant (quasiment) pure, il est désormais possible d'estimer le taux de densification τ qui lui est associé (équation V.6). Pour rappel, celui-ci est caractérisé par le rapport entre les masses volumiques expérimentale et théorique du matériau considéré tel que,

$$\tau = \frac{\rho_{\text{expérimentale}}}{\rho_{\text{théorique}}} \times 100 \quad (\text{V. 6})$$

En principe, plus la valeur de τ est importante, plus la densification du matériau sera forte et plus sa porosité sera faible. Il s'agit d'un critère important, car une forte porosité impactera directement les propriétés diélectriques. La masse volumique théorique est calculée à partir de la relation V.7,

$$\rho_{théorique}(g.cm^3) = \frac{MZ}{N_a V} \quad (V.7)$$

Avec M, la masse molaire du matériau ($g.mol^{-1}$).

Z, le nombre de motif présent dans la maille élémentaire du matériau.

N_a , le nombre d'Avogadro (mol^{-1}).

V, le volume de la maille élémentaire du matériau (cm^3).

Dans ce cas, il s'agit de considérer que le matériau ne présente aucune porosité. Ici $\rho_{théorique} = 8,9212 g.cm^{-3}$. La masse volumique expérimentale, quant à elle, est estimée par la méthode de la poussée d'Archimède. La mesure, réalisée trois fois, a permis de déterminer une masse volumique expérimentale moyenne égale à $8,6536 g.cm^{-3}$, soit un taux de densification de 97%, relativement proche de celui obtenu par Udovic et al [12] dans le cadre du frittage conventionnel du composé $Bi_6Te_2O_{15}$ (98% environ).

Bien que satisfaisant, deux tentatives ont été réalisées afin d'augmenter ce taux. Pour ce faire, les paramètres définis dans le tableau V.6 ont été modifiés : la pression a été augmentée. Dans le premier cas, la pression est fixée à 80 MPa puis 100 MPa dans le second. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir de résultats satisfaisants du fait de la fissuration des deux pastilles après traitement thermique. D'autres tests (à des pressions plus faibles) devront être effectués afin d'améliorer la valeur du taux de densification.

II.6.4.1. Microscopie électronique à balayage.

La pastille densifiée de $Bi_6Te_2O_{15}$ est analysée par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'évaluer l'homogénéité de sa microstructure. Pour ce faire la pastille est préalablement révélée thermiquement⁵² à 800°C pendant 10h afin de visualiser correctement les grains et joints de grains de la pastille. Deux zones ont été analysées : la surface et le cœur. Leurs microstructures sont présentées à la figure V.26.

⁵² En chauffant l'échantillon à haute température pendant une durée suffisante, les joints de grains se creusent légèrement par diffusion préférentielle et/ou évaporation.

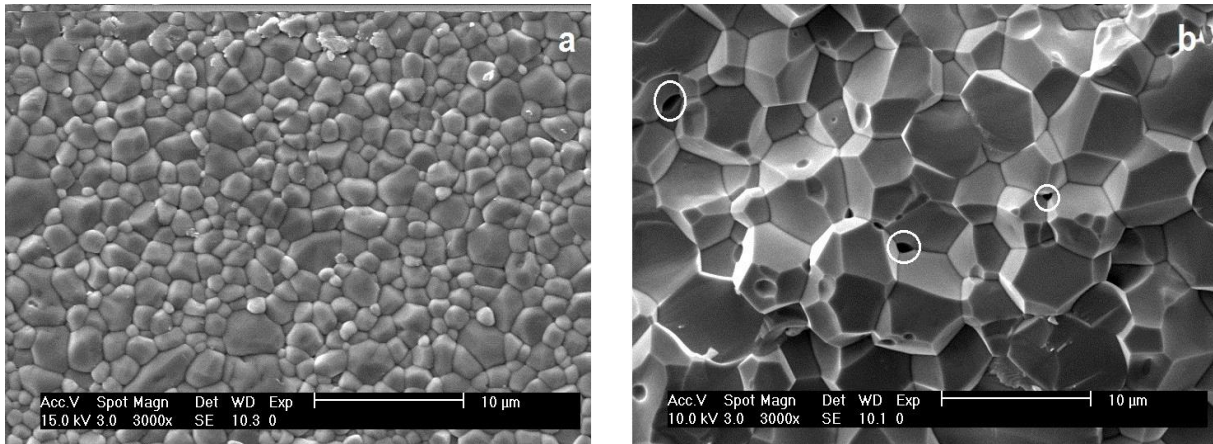


Figure V.26 : Clichés MEB de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. (a) Surface de la pastille, (b) Zone de cœur de la pastille. Les cercles blancs indiquent la présence de quelques pores.

L'analyse de ces clichés révèle une microstructure fine et constituée de grains de taille globalement homogène, malgré la présence de quelques grains un peu plus gros que les autres, en particulier au niveau de la surface de la pastille (figure V.26a). A ce titre, la taille des grains semble inférieure à la taille moyenne estimée précédemment par granulométrie LASER ($5,89 \mu\text{m}$). Par ailleurs, la présence de nombreux pores est à signaler dans la zone de cœur (figure V.26b). Leur présence apparaît cependant assez logique compte tenu du taux de densification de la pastille, d'une valeur égale à 97%. Si l'on compare la microstructure obtenue par Udovic et al [12] (figure V.27a) dans le cadre du frittage conventionnel du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ et celle obtenue ici (figure V.27b), on note que ces deux microstructures sont assez similaires en termes de tailles de grains et d'homogénéité, même si la microstructure issue du frittage conventionnel semble être un peu moins homogène que celle issue du frittage SPS.

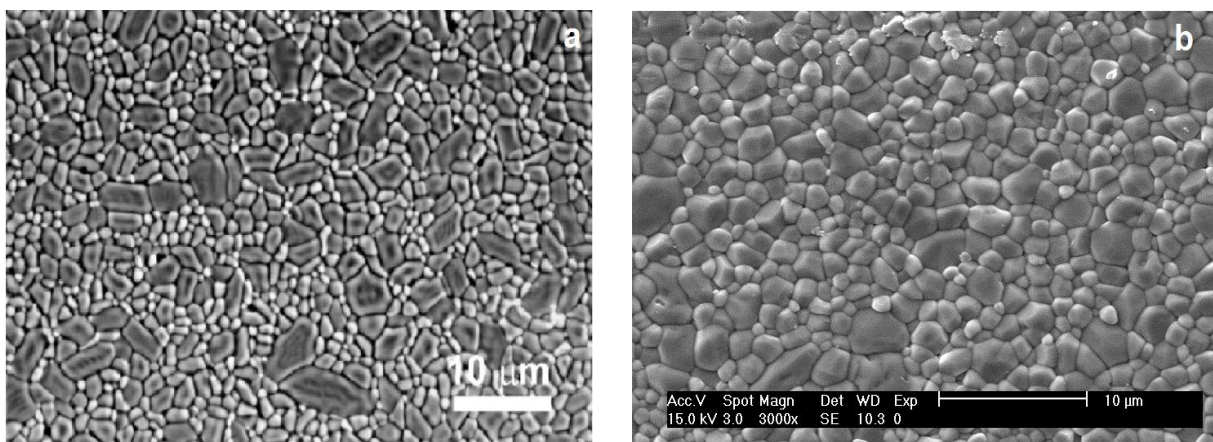


Figure V.27 : Comparaison des clichés MEB de la surface de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. (a) dans le cadre d'un frittage conventionnel, Udovic et al [11] (b) dans le cadre d'un frittage SPS.

II.6.5. Résumé.

L'utilisation d'une technique de frittage non-conventionnelle a permis d'améliorer significativement le protocole de frittage initial du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. En effet, d'une température de frittage initialement égale à 800°C (et proche de la température de décomposition de la phase $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$), celle-ci est désormais égale à 650°C , tandis que la durée du palier isotherme est passée de 10 heures à 3 minutes. Par extension, en tenant compte des montées et descentes en température, la durée totale du traitement thermique est réduite à 30 minutes au lieu d'une quinzaine d'heures initialement.

La caractérisation structurale de la pastille obtenue, menée à la fois par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman n'a montré aucune autre phase que celle désirée sur les faces inférieures et supérieures de la pastille, alors que des traces de la phase Bi_2TeO_5 ont été observée sur sa partie latérale. La mesure de sa densité a permis de déterminer un taux de densification satisfaisant de l'ordre de 97 %. Enfin, la microscopie électronique à balayage montre une structure globalement homogène composée de grains de tailles assez semblables. Partant de cela, il est possible de caractériser les propriétés diélectriques de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

II.7. Caractérisation des propriétés diélectriques du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

Quatre propriétés vont être considérées : la constante diélectrique relative, les pertes diélectriques et les coefficients de stabilité de la constante diélectrique et de la fréquence de résonance en température. Parmi ces propriétés, les deux premières seront dans un premier temps considérées à température ambiante, puis, par la suite, en fonction de la température. De cette dernière étude il sera alors possible d'extraire les deux dernières propriétés à partir des équations V.4 et V.5 indiquées précédemment. Ces mesures, réalisées au laboratoire XLIM de Limoges en collaboration avec Damien Passerieux et Olivier Tantot, reposent sur la méthode dite en cavité résonnante. Le principe de cette technique est explicité dans la partie suivante.

II.7.1. Mesure en cavité résonante.

La méthode de la cavité résonante fait partie des techniques de mesure de la constante diélectrique et des pertes diélectriques les plus anciennes. Une cavité résonante peut avoir une forme géométrique quelconque. Les cavités les plus classiques sont les cavités métalliques rectangulaires ou cylindriques (comme celle utilisée ici) remplies d'air, dans lesquelles on insère l'échantillon à caractériser (figure V.28). La complexité de l'analyse électromagnétique dépend de la forme de la cavité.

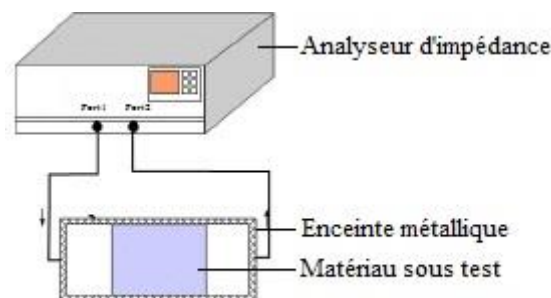


Figure V.28 : Schéma du dispositif de mesure en cavité résonante.

Le principe de fonctionnement d'une cavité résonante repose sur le phénomène de résonance des ondes électromagnétiques. L'analyseur de réseau génère une onde électromagnétique à l'intérieur de l'enceinte métallique. A des fréquences particulières, dites fréquences de résonance, l'énergie emmagasinée sous forme électrique est égale à l'énergie emmagasinée sous forme magnétique en valeur moyenne : la cavité résonne. Les modes de résonance de la cavité sont appelés modes propres et sont notés TE_{mnp} (ceux considérés ici sont les modes TE_{011} et TE_{013}). Les différences observées entre les fréquences de résonance à vide et avec l'échantillon, ainsi que la mesure du facteur de qualité, permettent de déterminer les propriétés diélectriques de l'échantillon.

Les méthodes de mesure en cavité résonante présentent une grande sensibilité et sont particulièrement bien adaptées à la caractérisation des matériaux de très faibles pertes. Les principales sources d'erreur de mesure de ces techniques viennent des pertes métalliques, de la difficulté d'usinage de l'échantillon, ainsi que de la présence d'une lame d'air entre le matériau et les parois métalliques de la cavité.

Le handicap majeur provient du caractère mono-fréquence de la mesure, dans le sens où la mesure de la constante diélectrique est possible uniquement aux fréquences de résonance de la cavité. Cela signifie que plusieurs cavités (et autant d'échantillons de matériau) sont nécessaires pour couvrir une large bande de fréquences. A titre d'exemple, les dimensions de la cavité varient de quelques mètres à quelques millimètres pour couvrir la bande 100 MHz – 100 GHz. C'est pourquoi, le domaine d'utilisation des techniques de mesure en cavité fermée se réduit en général à 500 MHz -5 GHz. Enfin, cette technique de mesure suppose implicitement des variations lentes de la permittivité dans la bande de fréquences couvertes par les points de mesure.

II.7.2. Mesure à l'ambiante et en température.

Les mesures réalisées à température ambiante sont présentées au tableau V.7. A titre de comparaison les propriétés mesurées par Udovic et al [12], également à température ambiante, sont indiquées.

	Fréquence (GHz)	ϵ_r	$\tan\delta$
$\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	8,54	31,40	$4,06 \cdot 10^{-4}$
$\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ [12]	7,20	33,00	$1,75 \cdot 10^{-4}$

Tableau V.7 : Mesures diélectriques à température ambiante de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

Deux remarques peuvent être faites. Premièrement, les propriétés diélectriques mesurées ici sont extrêmement proches de celles reportées dans la littérature. En effet, il existe un écart faible entre les constantes diélectriques relatives (environ 6%), tandis que les pertes diélectriques sont du même ordre de grandeur (10^{-4}). Deuxièmement, cette proximité suggère que le mode de frittage utilisé, qu'il soit conventionnel ou non, n'a ici aucune influence sur les propriétés diélectriques du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, peut être en raison de microstructures assez semblables (figure V.24).

Remarque : Il est important de garder à l'esprit que le taux de porosité au sein de la pastille (environ 3%) est perfectible et que la présence d'impureté peut certainement, à termes, être éliminée. Par conséquent, il est tout à fait légitime de supposer que les propriétés mesurées ici peuvent encore être améliorées.

Les propriétés diélectriques sont ensuite mesurées en fonction de la température, entre 20 et 80°C. Dans ce cas, la cavité résonnante est placée au sein d'une étuve. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau V.8.

	Fréquence (GHz)	ϵ_r	$\tan\delta$	τ_f (ppm/K)	τ_ϵ (ppm/K)
22°C	8,54	31,40	$4,06 \cdot 10^{-4}$	-70,6 (-85 [12])	109 (-150 [31])
40°C	8,53	31,50	$4,3 \cdot 10^{-4}$		
60°C	8,52	31,60	$4,4 \cdot 10^{-4}$		
80°C	8,51	31,60	$4,5 \cdot 10^{-4}$		

Tableau V.8 : Mesures diélectriques en température de la pastille de $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$.

Aucune modification majeure n'est observée dans l'intervalle de température considérée. La constante diélectrique relative augmente de moins de 1% alors que les pertes diélectriques enregistrent une hausse plus importante, de l'ordre de 10%. Dans la lignée des résultats précédents, les valeurs de τ_ϵ et de τ_f (calculées à partir des équations V.4 et V.5 respectivement) demeurent assez proches de celles calculées dans la littérature.

Conclusion et perspectives.

A la vue de l'ensemble des résultats de cette partie, il semble que le frittage SPS ne soit surtout qu'une technique pratique d'un point de vue temporel, du fait du gain de temps qu'elle apporte, mais aussi d'un point de vue « matériau », du fait de la réduction de la température de frittage qu'elle génère. En revanche, elle n'influence aucunement les propriétés diélectriques qui restent très proches de celles rencontrées dans la littérature.

A l'avenir, deux axes de recherche sont à considérer : Tout d'abord, il faut poursuivre l'étude du frittage afin d'améliorer le taux de densification (c'est-à-dire réduire la porosité) et éliminer la présence d'impuretés. Pour cela, une étude précise en fonction de la pression doit être entreprise et une réduction de la température de frittage est à envisager. Enfin, des mesures d'accordabilité⁵³ sont à prévoir, de même que des mesures à basses fréquences.

⁵³ L'accordabilité caractérise l'aptitude d'un matériau donné à changer sa permittivité relative en fonction du champ électrique appliqué.

Bibliographie.

- [1] J. Cornette, Thèse de l'Université de Limoges, 2010
- [2] R. S. Roth, Phase Equilibria Diagrams, Volume XI, figures 9115-9800, Ed. by the American Ceramic Society, 1995
- [3] E. M. Levin, H. F. McMurdie, Phase Diagrams for Ceramists, Volume III, figures 4150-4999, Ed. By the American Ceramic Society, 1975
- [4] R. S. Roth, T. Negas, L. P. Cook, Phase Diagrams for Ceramists, Volume IV, figures 5000-5590, Ed. By the American Ceramic Society, 1981
- [5] H. Schulz, G. Bayer. *Naturwissenschaften*, 57, 393-393, 1970
- [6] G. Subodh, R. Ratheesh, M. V. Jacob, M. T. Sebastian, *J. Mater. Res.*, Vol. 23, No. 6, 1551-1556, 2008
- [7] M. Soulis, Thèse de l'Université de Limoges, 2007
- [8] Pozar, D. M., John Wiley & Sons, 1998
- [9] O. Salmela, P. Ikalainen, *Wireless Communications Conference*, p. 162-164, 1997
- [10] L. Rigaudeau, P. Ferrand, D. Baillargeat, S. Bila, S. Verdeyme, M. Lahti, T. Jaakola, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, vol. 54, n°6, p. 2620-2627, 2006
- [11] A. Kahil, Thèse de l'Université de Limoges, 2010.
- [12] M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov, *J. Am. Ceram. Soc.*, 87 [4] 591-597, 2004
- [13] M. Udovic, M. Valant, D. Suvorov, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 953-958, 2004
- [14] I. Lorite, M. A. Rodriguez, F. Azough, R. Freer, J. F. Fernandez, *J. Am. Ceram. Soc.*, 95 [3], 1023-1028, 2012
- [15] J. H. Noh, H. S. Jung, J. K. Lee, J. R. Kim, K. S. Hong, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 2937-2940, 2007
- [16] P. Fu, W. Lu, W. Lei, Y. Xu, X. Wang, J. Wu, *Ceram. Inter.* 39, 2481-2487, 2013
- [17] B. Frit and M. Jaymes, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 78, 402-406, 1974
- [18] H. Sakai, M. Yamamoto, S. Nakashima, and Y. Maeda, *Hyperfine Interact*, 90, 401-405, 1994G. G.
- [19] Gospodinov, K. M. Gjurova, *Thermochim. Acta*, 83, 243-252, 1985
- [20] R. Orrù, R. Licheri, A.M. Locci, A. Cincotti, G. Cao, *R: Reports*, 63 [4-6] 127-287, 2009
- [21] M. Tokita, *NewCeramics*, 7 [7] 63-74, 1994
- [22] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, *Journal of Materials Science*, 41 [3] 763-777, 2006
- [23] M. Nanko, K. Matsumaru, K. Ishizaki, *Proc. SPS Kenkyu-Kai*, 7 82-83, 2002
- [24] U. Anselmi-Tamburini, S. Gennari, J. Garay, Z. Munir, *Materials Science and Engineering A*, 394 [1-2] 139-148, 2005
- [25] W. Yucheng, F. Zhengyi, *Materials Science and Engineering B*, 90 [1-2] 34-37, 2002

- [26] K. Matsugi, H. Kuramoto, T. Hatayama, O. Yanagisawa, *Journal of Materials Processing Technology*, 134 [2] 225-232, 2003
- [27] X. Wang, S.R. Casolco, G. Xu, J.E. Garay, *Acta Materialia*, 55 [10] 3611-3622, 2007
- [28] J. Räthel, M. Herrmann, W. Beckert, *Journal of the European Ceramic Society*, 29 [8] 1419-1425, 2009
- [29] G. Antou, M. Gendre, G. Trolliard, A. Maître, *Journal of Materials Research*, 24 [2] 404-412, 2009
- [30] R.S. Klein, W. Fortin, I. Foldvari, G. E. Kugel, *Journal of physics. Condensed matter*, vol. 10, n°16, pp. 3659-3668, 1998
- [31] Harrop, P., J., *J. of Mat. Science*, 4, p. 370-374, 1969

Conclusion générale et perspectives.

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'approfondir la compréhension de l'origine des propriétés optiques linéaires et non-linéaires des matériaux à base d'oxyde de tellure, à travers l'étude des matériaux tellurates et tellurites. Si la littérature mondiale faisait état d'un nombre important de publications concernant les propriétés optiques des tellurites, il n'existait strictement aucune information concernant les tellurates.

A ce titre, Nabil Berkaine a été le premier à s'intéresser, dans le cadre de sa thèse, au plus connu des composés tellurates, en l'occurrence $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Il a alors montré (théoriquement) que ses propriétés étaient parmi les plus fortes jamais calculées pour des composés oxydes de types M_nO_m , ouvrant un nouvel axe de recherche pour le laboratoire. Malheureusement, cet auteur ne proposait que très peu d'hypothèses pour justifier ces incroyables propriétés, notamment par rapport aux composés tellurites de référence, en l'occurrence $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et γ .

C'est donc au travers de cette stimulante problématique que l'étude des quatre phases du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$ ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ $x = 0$, Te_4O_9 $x = 1/4$, Te_2O_5 $x = 1/2$, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ $x = 1$) a été entreprise. Dans ce système, à l'intérieur duquel la proportion en octaèdres TeO_6 croît continuellement lorsque x augmente, c'est-à-dire à mesure que l'on évolue vers le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, plusieurs résultats majeurs ont été obtenus. Tout d'abord, l'estimation via une approche périodique, des propriétés optiques des quatre phases de ce système a montré que les propriétés non-linéaires augmentaient avec l'ajout croissant en octaèdres TeO_6 alors que les propriétés linéaires restaient globalement constantes.

Afin de justifier plus particulièrement l'évolution des propriétés non-linéaires, une analyse de la structure de ces phases a été menée. Celle-ci a permis de mettre en évidence une « polymérisation » progressive, c'est-à-dire une augmentation du nombre de ponts Te-O-Te au sein des quatre phases de ce système. Possédant initialement une structure de type îlots, le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ se transforme alors progressivement en une structure tridimensionnelle, en l'occurrence le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Conclusion générale et perspectives

D'autre part, le calcul des gaps énergétiques associés à chacune de ces structures a montré que celui-ci diminuait à mesure que les propriétés non-linéaires augmentaient. Ces deux paramètres constituent les deux conditions nécessaires à l'apparition du phénomène de délocalisation électronique qui, pour bon nombre d'auteurs, est à l'origine des propriétés non-linéaires des oxydes de tellure.

Cette étude montre donc, d'une part, l'existence de ce phénomène électronique, d'autre part, que celui-ci devient prépondérant à mesure que l'on évolue depuis le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ vers le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Par ailleurs, une étude de la population des différentes orbitales atomiques de l'atome de tellure dans la liaison Te-O a montré que la forte augmentation de celle des orbitales atomiques d lors du changement d'hybridation $sp^3d \rightarrow sp^3d^2$ associé à la transformation des entités structurales $\text{TeO}_4 \rightarrow \text{TeO}_6$, était à l'origine des deux paramètres cités ci-dessus.

En effet, en favorisant un environnement octaédrique autour de l'atome de tellure, les orbitales atomiques d permettent la formation de deux liaisons Te-O supplémentaires par rapport au disphénoïde TeO_4 . Par conséquent, la possibilité de jonctions entre les différents polyèdres augmente et la « polymérisation » aussi. Concernant l'évolution du gap énergétique, il convient de rester plus prudent, mais il est certain que les orbitales atomiques d, en augmentant leur participation dans la liaison Te-O, contribue à la baisse du gap énergétique. Ce mécanisme, observé ici à l'échelle de la phase cristallisée, a également été observé à une échelle plus locale, à travers une approche moléculaire, menée sur les deux polyèdres H_6TeO_6 et H_4TeO_4 ainsi que sur les quatre clusters $\text{H}_{10}\text{Te}^{4+}_4\text{O}_{13}$, $\text{H}_{12}\text{Te}^{4+}_3\text{Te}^{6+}\text{O}_{15}$, $\text{H}_{14}\text{Te}^{4+}_2\text{Te}^{6+}_2\text{O}_{17}$ et $\text{H}_{18}\text{Te}^{6+}_4\text{O}_{21}$, démontrant la complémentarité de ces deux approches.

Par la suite, une étude plus globale entreprise sur des oxydes de types M_nO_m et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$ a permis de mettre en évidence qu'il était possible de classer les uns par rapport aux autres, les susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires de ces composés en fonction de leurs gaps énergétiques, mais qu'il était très difficile de le faire en fonction du « degré de polymérisation ». Ce dernier critère ne trouve en réalité de pertinence que lorsque l'on considère des systèmes chimiques composés des mêmes atomes.

Conclusion générale et perspectives

D'une façon générale, les tendances observées ici dans ces trois études théoriques sont en accord avec la littérature (comme par exemple celle du $\chi^{(3)}/\chi^{(1)}$ avec le gap énergétique), notamment avec celle relatives aux verres. Cela laisse donc supposer que l'ensemble des conclusions réalisées ici peuvent être transposées au cas des matériaux vitreux. Malgré tout, l'absence de données expérimentales reste préjudiciable car il n'est pas possible de valider complètement la pertinence des valeurs calculées.

Compte tenu de ces très fortes propriétés non-linéaires, une étude plus approfondie du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a été réalisée. Même si l'étude du système $(1-x)\text{TeO}_2+x\text{TeO}_3$ a apportée des éléments de réponses sur l'origine des propriétés optiques de ce matériau (gap énergétique faible, et grand nombre de ponts Te-O-Te), ceux-ci ne sont pas complètement satisfaisants du fait qu'il s'agit surtout de critères comparatifs. A ce titre, une étude à la fois expérimentale et théorique de la structure du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, a montré deux résultats importants.

Premièrement, les liaisons Te-O influencent grandement les propriétés optiques. En effet, une variation de la distance Te-O impacte directement les valeurs de gaps énergétiques, qui elles-mêmes impactent les propriétés optiques linéaires et non-linéaires. Plus précisément, ces propriétés optiques deviennent maximales lorsque la liaison Te-O devient instable, c'est-à-dire lorsqu'elle s'allonge et atteint une distance critique L_{crit} , précédent le moment de sa dissociation. A cet instant, le gap énergétique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ tend vers 0. Toutefois, cette distance critique, déterminée théoriquement par l'intermédiaire de calculs ab initio ne correspond pas à la réalité.

En effet, l'étude en température (et sous air) du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ par spectroscopie Raman a montré que le très faible décalage en fréquence de la bande de vibration du mode de vibration A_{1g} provoqué par une température d'environ 550°C (température au-delà de laquelle $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ se décompose totalement) ne pouvait pas générer un allongement suffisant pour que la distance Te-O atteigne la distance critique prédite par les calculs, mais seulement une très petite variation. Cette différence provient essentiellement du fait que, dans les calculs, un réseau statique est considéré ($T=0\text{K}$).

Conclusion générale et perspectives

L'agitation thermique des atomes n'est pas reproduite, mais seulement l'allongement de la liaison Te-O. Cette distance critique théorique correspondrait donc à la distance Te-O au-delà de laquelle la liaison disparaît dans le cas d'un réseau statique. Malgré tout, cette très faible variation expérimentale de la distance Te-O montre, qu'à température ambiante, les liaisons Te-O du réseau du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ sont extrêmement proches de leur rupture. D'un point de vue expérimental, ces résultats laissent également supposer que la température est un paramètre clés pour augmenter les propriétés non-linéaires.

D'autre part, une étude de la contribution des orbitales atomiques de l'atome de tellure dans la liaison Te-O, a montré que la participation des orbitales atomiques d chutait drastiquement, depuis la distance Te-O de référence jusqu'à la distance critique. Ce résultat indique que l'hybridation sp^3d^2 de l'octaèdre ne devient plus, à mesure de l'allongement de la distance Te-O, énergétiquement favorable pour maintenir une configuration octaédrique. Par conséquent, le système évolue vers un état d'hybridation sp^3d , celle du disphénoïde (ce qui amorce la transformation $\text{TeO}_3\text{-}\beta \rightarrow \text{TeO}_2\text{-}\alpha$), plus favorable d'un point de vue énergétique, expliquant pourquoi le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est instable sous l'effet de la température.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, deux études expérimentales ont été menées. La première portait sur la synthèse de verre à base d'oxydes tellurate. Dès le départ, la tâche s'annonçait extrêmement délicate du fait l'instabilité thermique des matériaux tellurates (réduction en Te^{4+}) et de la difficulté expérimentale à mettre en évidence le cation Te^{6+} . Parmi plusieurs solutions testées, seulement une, a permis d'obtenir des résultats probants. Il s'agit de celle faisant intervenir un composé dont la structure se caractérise par la présence d'octaèdres isolés TeO_6 , qui a permis de s'affranchir des contraintes liées à la température. En effet, ce type de structure est certainement la configuration la plus stable en température pour les matériaux tellurates. A cet égard, un système $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$ a été considéré. Dans ce système, une seule composition vitreuse a pu être obtenue. Il s'agit de la composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Mg}_3\text{TeO}_6$. L'analyse XPS de cet échantillon a clairement mis en évidence une petite quantité de cations Te^{6+} au sein de cet échantillon, de l'ordre de 2,9% molaire.

Conclusion générale et perspectives

La deuxième étude expérimentale portait sur la synthèse, le frittage et la caractérisation du matériau diélectrique $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. Ses propriétés diélectriques prometteuses en font un bon candidat pour la technologie LTCC. L'objectif était, à travers l'utilisation d'une technique de frittage non conventionnelle (le SPS), d'optimiser le procédé de frittage, en abaissant notamment la température de frittage (« conventionnelle »), trop proche de sa température de décomposition, et la durée du frittage beaucoup trop longue. L'objectif était d'évaluer l'effet de ces nouvelles conditions de frittage sur la microstructure et les propriétés du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$. L'utilisation de la technologie SPS a permis d'abaisser de 150°C la température de frittage, celle-ci passant de 800°C à 650°C . La durée totale du protocole, initialement égale à 15h environ, a été réduite à 30 minutes. Concernant les propriétés diélectriques, le frittage SPS ne semble avoir aucune influence particulière puisqu'aucune modification majeure n'a été observée par rapport aux données reportées dans la littérature.

A l'avenir, les axes de recherche suivants doivent être sérieusement envisagés :

D'un point de vue théorique,

Il faut poursuivre le calcul des propriétés optiques et électroniques d'autres oxydes de types M_nO_m et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$ (voire d'autres types d'oxydes) afin de compléter les tendances décrites précédemment. Enfin, une étude analogue à celle réalisée sur le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ pourrait être faite sur le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ afin de comparer le comportement de ces deux matériaux lors d'une variation de la distance Te-O (sont-ils gouvernés par les mêmes mécanismes ?). La complexité du nuage électronique du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ rendra certainement les interprétations plus difficiles.

D'un point de vue expérimental,

Il faut poursuivre l'étude expérimentale des verres à base d'oxyde de tellure Te^{6+} . Tout d'abord, il est impératif d'envisager d'autres solutions de synthèses afin d'obtenir des pastilles vitreuses. Cette étape est en effet indispensable en vue d'une caractérisation des propriétés optiques. Deuxièmement, d'autres techniques de caractérisations (RMN par exemple) doivent être considérées afin de compléter les analyses XPS. Ces travaux sont actuellement en cours au laboratoire, avec la fusion puis la trempe de la phase mixte $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$.

Conclusion générale et perspectives

Enfin, concernant le composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, il est impératif d'améliorer sa densification et de compléter la base de données sur ces propriétés diélectriques. D'autre part, il faut envisager sérieusement son introduction dans des dispositifs LTCC.

Résumé

Depuis plusieurs années, le laboratoire SPCTS de Limoges a focalisé son attention sur l'étude des matériaux tellurates (à base de cations Te^{6+}), dont les propriétés optiques non-linéaires du troisième ordre ($\chi^{(3)}$) doivent être encore supérieures à celles des matériaux tellurites (à base de cations Te^{4+}) traditionnellement considérés. En effet, les calculs ab initio montrent que les propriétés non-linéaires d'ordre trois du composé tellurate $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ sont environ 10 fois plus élevées que celles du composé tellurite $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. A ce titre, une étude théorique du système $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ a été entreprise afin de comprendre l'origine structurale de cette importante différence de propriétés. Les résultats de cette étude ont montré que cette différence était liée à l'augmentation du « degré de polymérisation » et à la diminution du gap énergétique associées à chacune des phases de ce système et ce, avec le taux croissant en cations Te^{6+} . Ces conclusions ont ensuite été généralisées à travers une étude plus globale menée sur un grand nombre de composés oxydes de type M_nO_m et $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$. Une attention particulière a été portée aux propriétés non-linéaires du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Une étude expérimentale puis théorique a permis de mettre en évidence que ses exceptionnelles propriétés non-linéaires étaient directement corrélées aux propriétés des liaisons chimiques le constituant. Compte tenu de l'ensemble de ces résultats, la synthèse de verres tellurates a été envisagée à travers l'étude du système $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$. Outre leurs forts intérêts pour l'optique, les matériaux tellurates sont aussi de bons candidats en vue d'une intégration dans des dispositifs de type « Low Temperature Cofired Ceramics ». C'est pourquoi, l'étude du composé $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ a été entreprise. A cet égard, son protocole de frittage a été optimisé au moyen de la technologie « Spark Plasma Sintering » (SPS), et ses propriétés diélectriques mesurées se sont révélées prometteuses.

Mots clés : Tellurate, calcul ab initio, DFT, $\chi^{(3)}$, LTCC

Abstract

For several years, SPCTS laboratory of Limoges has focalized his attention to the study of tellurate materials (Te^{6+} cations-based compounds), whose third order non-linear optical properties ($\chi^{(3)}$) must be superior to those of tellurite materials (Te^{4+} cations-based compounds) traditionally considered. Indeed, ab initio calculations show those the third order non-linear optical properties of the $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ tellurate compound are about 10 time higher than that of $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ tellurite phase. In this connection, the theoretical study of the $(1-x)\text{TeO}_2 + x\text{TeO}_3$ system was undertaken in order to understand the structural origins of these properties. Results have shown that the increasing of the “polymerization degree” and the decreasing of the energetical gap associated to each structure of this system, with the increasing ratio of Te^{6+} cations were at the origin of this change of properties. These conclusions were generalized through the study of many oxide compounds such as M_nO_m and $\text{M}_n\text{Te}_p\text{O}_m$. A special attention was paid to the non-linear properties of the $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ compound. Experimental and theoretical studies allowed highlighting that its exceptional properties were correlated to its chemical bonding properties. Taking into account all these results, the synthesis of tellurate glasses was investigated, through the study of the $\text{TeO}_2\text{-Mg}_3\text{TeO}_6$ binary system. Besides their great interest for optical applications, tellurate materials are also good candidates for LTCC applications. Therefore the study of the $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$ compound was also managed in this work. Its sintering process was optimized using the “Spark Plasma Sintering” technology, and its dielectric properties measurements have evidenced very promising values.

Key words: Tellurate, ab initio modelling, DFT, $\chi^{(3)}$, LTCC.