

Université de Limoges
Ecole doctorale Science - Technologie - Santé
Faculté des Sciences et Techniques
Laboratoire "Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface"
UMR – CNRS 6638

Thèse N° 37-2009

Thèse
pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES
Spécialité : matériaux céramiques et traitements de surface
présentée et soutenue par

Nabil BERKAÏNE

le 15 octobre 2009

Propriétés optiques non-linéaires
de composés métastables
du système $TeO_2 - Bi_2O_3$:
apports de la chimie quantique

JURY :

Rapporteurs

M. T. Cardinal Chargé de Recherche, HDR, ICMCB, Bordeaux (France)

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

Examineurs

M. J. C. Champarnaud-Mesjard Professeur, SPCTS, Limoges (France)

M. J. Junquera Enseignant Chercheur, CITIMAC, Santander (Espagne)

M. O. Masson Maître de Conférences, HDR, SPCTS, Limoges (France)

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

Invités

M. J. R. Duclère Maître de Conférences, SPCTS, Limoges (France)

Mlle. E. Orhan Maître de Conférences, SPCTS, Limoges (France)

Nabil BERKAÏNE

Propriétés Optiques Non-Linéaires
de composés métastables
du système $TeO_2 - Bi_2O_3$
Apports de la chimie quantique

©2009

All rights reserved

Université de Limoges

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire "Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface"

A mes parents
A toute ma famille :
Thanemirth.

Remerciements

Si j'ai écrit l'essentiel de ces pages, nombreux sont ceux qui y ont apporté leurs corrections, ou simplement leur amicale influence. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

Tout d'abord, je remercie Thierry Chartier, directeur de recherche CNRS et directeur du laboratoire "Sciences des Procédés Céramiques et de traitements de surface", pour l'accueil qui m'a été réservé dans son laboratoire.

Je remercie tout spécialement Philippe Thomas, directeur de recherche au SPCTS, Emmanuelle Orhan et Olivier Masson maîtres de conférences à l'université de Limoges, qui ont dirigé ce travail de thèse pour leurs conseils avisés qui m'ont permis de progresser. Leur disponibilité, leur patience et leurs constante bonne humeur font partie de leur nombreuses qualité humaines. Ma gratitude va au-delà de ce que peuvent exprimer des remerciements aussi protocolaires.

Je tiens à remercier les rapporteurs de mon manuscrit, Thierry Cardinal chargé de recherche HDR de "l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux", et Michaël Smirnov directeur de recherche du "Fock Institute of Physics" de Saint-Pétersbourg. Je leurs suis reconnaissant de leurs remarques avisées et de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je remercie Jean-Claude Champarnaud-Mesjard, professeur à l'université de Limoges, d'avoir accepté de présider le jury lors de ma soutenance.

Un grand merci à Javier Junquera, enseignant-chercheur au laboratoire "Ciencias de la Tierra y la Materia Condensada" à Santander, pour nos discussions fort instructives et ses conseils pertinents sur la partie "calculs quantiques" de ce travail.

Les calculs présentés dans ce manuscrit ont été réalisés sur le ordinateur CALI de l'Université de Limoges. Un grand merci donc à toute l'équipe CALI, en particulier à Xavier Montagutelli.

Merci également à tous les collègues et amis du laboratoire sans qui ce travail se réduirait à bien peu de choses : Maggy Colas et Thèrese Merle-Méjean pour le Raman, Pascal Marchet pour la DSC, Vincent Couderc pour le laser Infrarouge, Andreï Mirgorodsky pour nos discussions très ... philosophiques, Bernadette Talbot et Hélène Memy.

Un énorme merci à tous les copains du labo : Jean-René pour la génération de seconde harmonique (et pour ton délicieux gâteau Breton), Richard pour la diffraction des rayons X (tes compétences n'ont d'égales que la quantité de blanc de nanar que tu peux ingurgiter!), l'adorable Fanny, David (ton frère est cool), Julie (mmmmh Juliiiiie...), Fafou (la personne la plus gentille au monde), Laura (Michael Jackson n'est pas mort, il vit toujours dans nos coeurs), Patricia (J'ai toujours les restes de ton gâteau au chocolat d'il y a 2 ans), les Martinet, Don Di vita (le rital), Lévêque (notre champion de foot) et Pierrot (la bière du vendredi soir me manquera beaucoup!).

La liste pourrait se perpétuer longtemps encore, je remercierai donc dans le désordre et d'un seul élan Lin-chao-mei (alias Marie), Etienne, Matsou, Sedan, Karine, Nini, Alan, Sandra, Hayat, Abid, Chantal, Souad, Marion, Marina, Petra et Emilie.

Je n'oublie pas ici tous ceux qui ont constitué ma vie hors du laboratoire, et dont l'influence est loin d'être négligeable : Harout, Wenjie, Huipei, Dong Hun, Jong Jun, Sunny, Alilou Rougi, Hakim Latchitchi, Massi, Mourad mon p'tit viou, MT, Younes, Mourad le lapin bleu, Assia, Djamel, Gaoua, et bien d'autres encore. Merci à vous, mes amis, pour tout ce que vous avez su m'apporter, au bons moments, aux aventures vécues ensemble et aux aventures à venir!

Je souhaite terminer cette page en remerciant une personne très importante pour moi, Fang Fang pour m'avoir supporté et soutenu durant toutes ces années.

Vive le HEAVY METAL! Le rock n'est pas mort!!!

Table des matières

Introduction	1
Bibliographie	8
I Synthèse et caractérisation structurale	9
I.1 Présentation des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$	9
I.1.1 Rappel bibliographique	9
I.1.2 Le dioxyde de tellure: TeO_2	11
I.1.2.1 $TeO_2-\alpha$	13
I.1.2.2 $TeO_2-\gamma$	13
I.1.3 L'oxyde de bismuth: Bi_2O_3	15
I.2 Procédé de synthèse	17
I.3 Caractérisation structurale et vibrationnelle	18
I.3.1 Conditions expérimentales	18
I.3.1.1 Diffraction des rayons X	18
I.3.1.2 Diffusion Raman	20
I.3.1.3 Analyse calorimétrique différentielle	21
I.3.2 Résultats et discussion	21
I.3.2.1 Analyse de la structure moyenne	21
I.3.2.2 Estimation de la taille et des microdéformations des domaines cohérents de diffraction	30
I.3.2.3 Spectroscopie Raman	37
I.3.2.4 Analyse calorimétrique	39
I.4 Conclusion	46
Bibliographie	50
II Génération de seconde harmonique dans les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$	51

II.1	Généralités sur l'optique non-linéaire	51
II.1.1	La polarisation de la matière	51
II.1.2	L'optique non-linéaire	52
II.1.3	La non-linéarité du second ordre	53
II.1.3.1	La génération de seconde harmonique (<i>GSH</i>)	54
II.1.3.2	Génération de la somme et de la différence des fréquences	55
II.1.4	Accord de phase	55
II.1.5	Propriétés de symétrie	59
II.1.5.1	Influence de la symétrie du cristal	59
II.1.5.2	La symétrie de Kleinman	61
II.1.5.3	La valeur effective de la susceptibilité du second ordre	62
II.1.6	Système d'unité	63
II.2	Dispositif expérimental	64
II.3	Résultats et discussion	69
II.3.1	Vérification de la non-linéarité du second ordre	69
II.3.2	Caractérisation de l'accord en phase	71
II.3.3	Estimation des susceptibilités <i>ONL</i> du 2 ^{ème} ordre	74
II.3.4	Variation du signal de <i>GSH</i> avec le taux de <i>TeO₂</i>	79
II.4	Conclusion	83
	Bibliographie	86
III	Calcul DFT des susceptibilités ONL de cristaux	87
III.1	La théorie quantique	87
III.1.1	Schrödinger, la fameuse équation	87
III.1.2	Fonction d'onde et orbitales moléculaires	90
III.1.3	Les méthodes de résolution approchées	92
III.1.3.1	Le principe variationnel	93
III.1.3.2	La méthode SCF de Hartree-Fock	94
III.1.3.3	Les méthodes post-Hartree-Fock	96
III.1.3.4	La théorie de la fonctionnelle de la densité	99
III.1.4	Application aux systèmes périodiques	107
III.2	Les nouveaux concepts de la polarisation	109
III.2.1	Le problème de la polarisation dans les solides macroscopiques	109
III.2.2	La polarisation par la phase de Berry	110
III.2.3	Le champ électrique fini	111

III.3 Estimation des susceptibilités ONL	113
III.3.1 Détails des paramètres de nos calculs	117
III.3.2 Résultats et discussion	120
III.3.2.1 Optimisations géométriques	120
III.3.2.2 Calculs des susceptibilités ONL	126
III.3.3 Conclusion	134
Bibliographie	137
IV Application aux matériaux tellurites	139
IV.1 Calcul des susceptibilités ONL du second ordre des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$	140
IV.1.1 Construction d'un modèle structural pour le calcul des susceptibilités ONL	140
IV.1.2 Résultats et discussion	142
IV.2 Discussion sur l'origine du fort $\chi^{(3)}$ dans les matériaux tellurites	145
IV.2.1 Les paramètres agissant sur la polarisabilité	146
IV.2.1.1 L'électronégativité et la dureté chimique	146
IV.2.1.2 De la molécule au cristal	147
IV.2.1.3 Comparaison entre TeO_2 et SiO_2	148
IV.2.1.4 Proposition d'une nouvelle formule empirique pour l'estimation de l'indice de réfraction non-linéaire	151
IV.2.2 Discussion sur la non-linéarité optique du troisième ordre dans les phases cristallines TeO_2	157
IV.3 Conclusion	161
Bibliographie	166
Conclusion générale	167

Introduction

Le domaine de 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 ...). Aujourd'hui, différentes applications sont développées, parmi lesquelles :

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. Cette fonction trouve également des applications en médecine. En chirurgie, par exemple, un faisceau laser est guidé par une fibre optique afin de découper une tumeur ou de réparer une rétine.

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.

L'oscillation paramétrique, principalement utilisée pour produire des lumières avec des longueurs d'onde impossibles à obtenir avec les lasers habituels ou encore lorsque ce laser spécifique existe mais qu'il est difficile de le miniaturiser (par exemple les diodes lasers). Ce type d'applications a peu d'intérêt pour le grand public. En revanche, elles sont très prisées dans le domaine militaire pour le brouillage de signaux, par exemple, car elles permettent un accès à un plus large domaine spectral, en particulier aux bandes de transmission atmosphériques. Comme autre intérêt, nous pouvons citer les dispositifs de spectroscopie utilisés dans la recherche scientifique, où les oscillateurs paramétriques permettent l'accès à des longueurs d'ondes bien précises lorsque c'est nécessaire.

On peut également citer le récent intérêt de l'optique en informatique. La célèbre loi de Moor [1] prévoit une augmentation de la performance des microprocesseurs d'un facteur deux tous les deux ans. Cependant, les microprocesseurs électroniques actuels ont bientôt atteint leurs limites tant au niveau de la performance qu'au niveau du degré de miniaturisation. Il est donc clair que pour poursuivre l'avancée technologique dans ce domaine, il est nécessaire de se tourner vers de nouveaux procédés et matériaux. L'idée actuelle est d'élaborer des microprocesseurs à partir de semiconducteurs tout-optiques qui échangent des signaux entièrement lumineux.

Jusqu'à maintenant, les matériaux de référence qui servent à la construction de ces différents dispositifs sont généralement à base de silice SiO_2 . Outre les performances de ces matériaux, la principale raison de leur utilisation est leur abondance dans la nature (59% de la croûte terrestre) [2].

Cependant il est évident que pour améliorer les performances de ces dispositifs, 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 sont très prometteurs. En effet, ils possèdent des indices de réfraction linéaire n_0 élevés ($\approx 2,27$ contre 1,47 pour la silice). Il a également été montré que ces matériaux possèdent des coefficients optiques non-linéaires particulièrement élevés. La susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ des verres à base de TeO_2 , par exemple, est environ cinquante fois plus grande que celle des verres à base de silice SiO_2 [3–10].

Par ailleurs, les matériaux à base de TeO_2 possèdent aussi la particularité de doubler la fréquence (c'est à dire réduire de moitié la longueur d'onde) d'une lumière de façon naturelle lorsqu'il s'agit d'un cristal non-centrosymétrique dans des condition d'accord de phase ainsi que par une modification du matériau lorsqu'il s'agit d'un verre (par exemple les techniques de polarisation (poling) thermique ou optique) [11–13]. L'ensemble de ces propriétés rendent les matériaux tellurites très prometteurs pour différentes applications technologiques dont celles citées plus haut.

Le laboratoire "Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface" (*SPCTS*) de Limoges (France) se consacre depuis plusieurs années à l'étude et à la caractérisation des matériaux à base de TeO_2 à la fois dans des états ordonnés (cristaux)

et désordonnés (verres).

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ces études. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'étude du système binaire $TeO_2 - Bi_2O_3$, et plus précisément aux phases métastables de la partie riche en oxyde de tellure du diagramme de phase (entre 94% et 100% en moles de TeO_2).

El-Farissi a été le premier à identifier ces phases [14]. Ensuite O. Durand dans ses travaux de thèse [15] a effectué une caractérisation structurale par diffraction des rayons X et a montré que ces phases particulières, du fait de leur nature métastable, possèdent des structures très proches de celle de la phase $TeO_{2-\gamma}$. O. Durand a également rapporté une observation intéressante. L'intensité de génération de seconde harmonique (*i.e.* la capacité de doubler la fréquence d'un rayonnement électromagnétique) augmente de façon significative avec l'augmentation du taux de TeO_2 dans un domaine de composition restreint (94% à 95,5% en moles de TeO_2).

En plus de l'intérêt industriel, les matériaux tellurites suscitent aussi un intérêt en science fondamentale. Il s'agit de comprendre l'origine des propriétés optiques non-linéaires (*ONL*) exceptionnelles de ces matériaux tellurites. En effet, l'origine des propriétés *ONL* dans les matériaux tellurites n'est toujours pas complètement identifiée. Celle-ci a par le passé souvent été attribuée à la présence de la paire électronique libre sur l'atome de Te^{IV} [16, 17]. Cependant l'arrangement structural doit aussi certainement avoir une influence. Notre équipe de recherche travaille depuis plusieurs années sur cette thématique.

Tout d'abord, une étude théorique sur la base de calculs *ab initio* d'orbitales moléculaires localisées des unités structurales TeO_4 et TeO_3 (qui sont les unités classiquement observées dans la structure des phases cristallisées et vitreuses à base de TeO_2) a été menée [16, 17]. Il a ainsi été montré que l'unité TeO_4 possède une susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 beaucoup plus élevée que celle de l'entité TeO_3 et que cette propriété devait être attribuée à la paire libre de l'atome de tellure présent dans l'entité TeO_4 . Puis une deuxième étude a également été développée au sein du laboratoire [18] dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). L'idée était dans ce cas de comparer les propriétés optiques non-linéaires de molécules hypothétiques de TeO_2 de tailles et de géométries différentes. Cette étude a montré clairement que les propriétés *ONL* d'un verre de TeO_2 ne pouvaient être reproduites que dans le cas d'un ensemble de molécules polymérisées sous forme de chaîne; la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 augmentant avec la longueur de la chaîne. La délocalisation des électrons le long de ces chaînes serait

l'origine la plus probable de cette propriété.

Afin de compléter ces investigations menées à l'échelle moléculaire, il est maintenant indispensable de s'intéresser à des phases cristallines de TeO_2 , qui elles, existent réellement. Nous étudierons en particulier les variétés α et γ . C'est la tâche à laquelle nous nous sommes également appliqués dans ces travaux de thèse. Malheureusement, la situation des cristaux est différente de celle des molécules et deux difficultés surviennent : l'application théorique du champ électrique macroscopique et le calcul de la polarisation macroscopique. Nous exposerons notre contribution quant à ces deux problématiques.

L'objectif de ce travail de recherche est de caractériser, dans un premier temps, de façon plus fine et plus rigoureuse les propriétés structurales mais aussi les propriétés de génération de seconde harmonique (*GSH*) des phase métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. En outre, nous exploiterons l'observation faite par O. Durand quant à la variation significative de l'intensité de *GSH* avec la composition dans le but d'apporter des éléments de réponses sur le rôle de l'arrangement structural dans les propriétés *ONL* des matériaux tellurites. Dans un deuxième temps, nous introduirons une méthode théorique qui nous permet de calculer les susceptibilités optiques non-linéaires de phases cristallines que nous validerons et appliquerons aux matériaux tellurites.

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Après cette introduction générale, nous présenterons en détails, dans le chapitre I, les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ en rapportant l'historique bibliographique. Nous décrirons ensuite le procédé de synthèse qui a conduit à l'obtention de ces phases métastables. Enfin, nous détaillerons et analyserons les résultats des caractérisations structurales menées par diffraction des rayons X et spectroscopie de diffusion Raman.

Dans le chapitre II, nous discuterons de nos mesures expérimentales de génération de seconde harmonique des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Nous exposerons, entre autre, pour la première fois la valeur de la susceptibilité optique non-linéaire de deuxième ordre du polymorphe γ de TeO_2 . Enfin, nous discuterons de la variation surprenante de l'efficacité de la non-linéarité optique du deuxième ordre de ces phases. Afin de rationaliser ce phénomène, nous introduirons quelques hypothèses que nous vérifierons.

Pour faciliter la corrélation des propriétés optiques non-linéaires de différents ordres avec la structure atomique dans les phases solides, nous introduirons dans le chapitre III une méthode basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*) qui permet de calculer les susceptibilités *ONL* de cristaux. Mais dans un premier temps, nous rappellerons plusieurs concepts de chimie quantique, notamment la théorie de la fonctionnelle de la densité et la théorie moderne de la polarisation utiles à la compréhension de nos travaux.

Finalement, dans le chapitre IV, nous appliquerons cette méthode théorique à certains matériaux tellurites afin de mettre en évidence une tendance qui nous permettrait enfin de corréler les propriétés *ONL* des tellurites à leurs arrangements structuraux. Ce dernier chapitre sera divisé en deux parties principales. La première partie permettra de discuter des résultats concernant les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Ceux-ci nous permettront d'expliquer la variation de l'intensité de génération de seconde harmonique vue au chapitre II. Quant à la deuxième partie, elle servira à exposer nos réflexions par rapport à l'origine des valeurs élevées de la non-linéarité du troisième ordre ($\chi^{(3)}$) des matériaux tellurites. Pour construire notre raisonnement, nous combinerons certains concepts chimiques fondamentaux avec les résultats des calculs de susceptibilités non-linéaires de différentes phases cristallines : α et γ de TeO_2 et SiO_2 cristobalite.

Bibliographie

- [1] G.E. Moore. *Electronics*, 38 :8, 1965.
- [2] *Encyclopaedia Britannica*, <http://encyclopedia.jrank.org/>.
- [3] Raouf El-Mallawany. *Tellurite glasses handbook*. CRC PRESS, 2002.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] S.H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka. *J. Amer. Ceram. Soc.*
- [8] S.-H. Kim. *J. Mater. Res.*, 14 :1074, 1999.
- [9] A. Fargin, E. and Berthereau, T Cardinal, G.L. Flem, L. Ducasse, L. Canioni, P. Segonds, L. Sarger, and A. Ducasse. *J. Non-Cryst. Solids*, 203 :96, 1996.
- [10] J. Lin, W. Huang, Z. Sun, C.S. Ray, and D.E. Day. *J. Non-Cryst. Solids*, (336) :189, 2004.
- [11] G.S. Murugan, E. Fargin, V. Rodriguez, F. Adamietz, M. Couzi, T. Buffeteau, and P. Le Coustumer. *J. Non-cryst. solids*, 344 :158, 2004.
- [12] G. Vrillet, P. Thomas, V. Couderc, A. Barthelemy, and J.C. Champarnaud-Mesjard. *J. Non-cryst. solids*, 345 & 346 :417, 2004.
- [13] C. Lasbrugnals, P. Thomas, O. Masson, J.C. Champarnaud-Mesjard, E. Fargin, V. Rodriguez, and M. Lahay. *Optical Materials*, 31 :775, 2009.

-
- [14] M. El-Farissi. *Caractérisation structural et propriétés électriques de nouveaux matériaux oxydes à base de Bi III, Te IV et Ln III*. Thèse de l'Université de Limoges, 1987.
- [15] O Durand. *Propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordonnées dans le système $TeO_2 - Bi_2O_3$* . Thèse de l'Université de Limoges N°30, 2006.
- [16] S. Suehara, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, and S. Inoue. *Phys. Rev. B*, 70 :205121, 2004.
- [17] S. Suehara, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, and S. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids*, 345 :730, 2004.
- [18] A. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean, and M. Smirnov. *Phys. Rev. B*, 73 :134206, 2006.

Chapitre I

Synthèse et caractérisation structurale

I.1 Présentation des phases métastables du système



Les phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ ont été choisies pour deux raisons. D'une part, compléter le diagramme de phases de ce système binaire dans ce domaine de compositions (94% à 95,5% en moles de TeO_2) en effectuant une caractérisation structurale plus poussée par rapport à ce qui a été publié jusqu'à présent dans la littérature. D'autre part, les propriétés optiques non-linéaires (génération de seconde harmonique) de ces matériaux nous intéressent particulièrement. Afin de pouvoir discuter de ces propriétés, qu'on présentera dans le chapitre II, une bonne connaissance de la structure de ces matériaux est également nécessaire à ce niveau. Pour cela, nous avons principalement utilisé la diffraction des rayons X et la diffusion Raman. En complément, nous avons effectué une analyse calorimétrique différentielle afin de caractériser le domaine de températures dans lequel nos échantillons restent stables.

I.1.1 Rappel bibliographique

La figure I.1 représente le diagramme de phases du système $TeO_2 - Bi_2O_3$, déterminé par Schmidt et Oppermann en 1997 [1]. Y sont reportés six composés définis : $Bi_{12}TeO_{20}$, $Bi_{10}Te_2O_{19}$, $Bi_{16}Te_5O_{34}$, Bi_2TeO_5 , $Bi_2Te_2O_7$ et $Bi_2Te_4O_{11}$ [2, 3], mais également certaines phases métastables. Ces phases métastables, non stoechiométriques de formule générale $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$, sont obtenues en refroidissant brutalement dans l'eau des

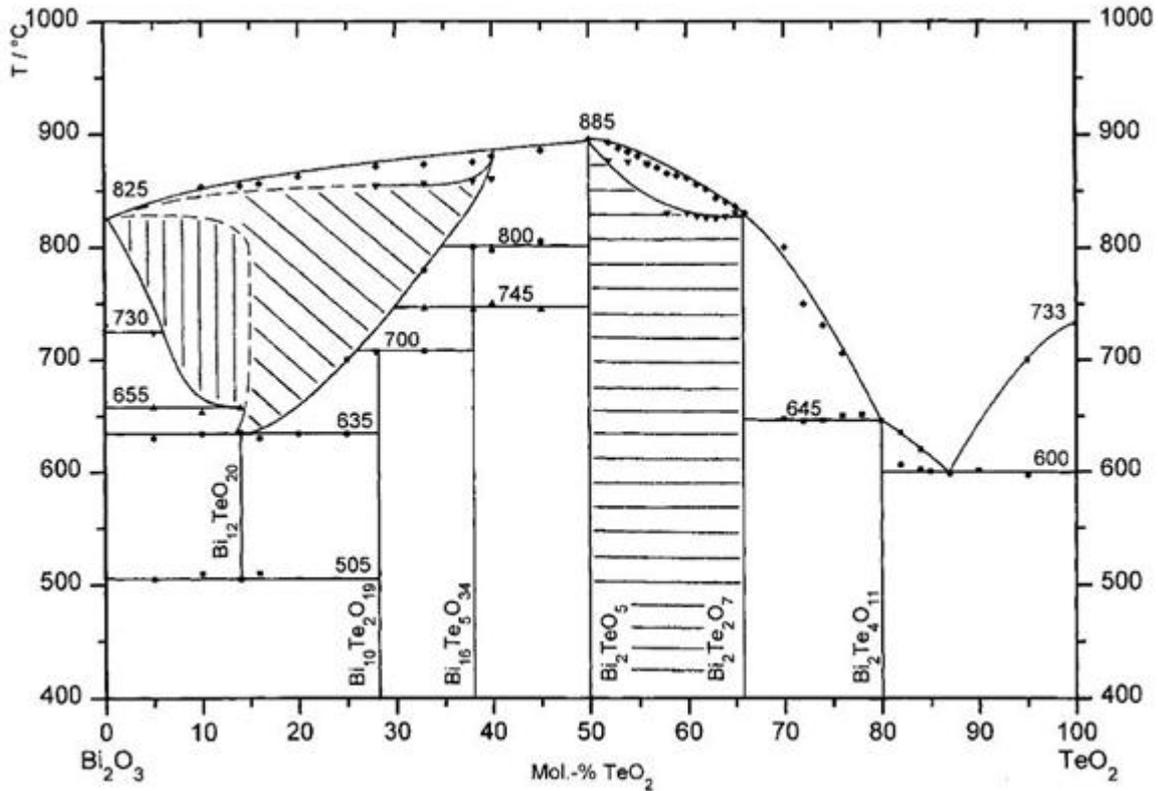


FIGURE I.1 – Diagramme de phases du système $Bi_2O_3 - TeO_2$.

mélanges d'oxydes qui se trouvaient préalablement à l'état liquide à haute température.

Bernard Frit *et al.* [2,3] ont étudié la partie de compositions correspondant à $0 < x < 0,50$ et ont mis en évidence trois domaines de phases différents : un domaine de phases de symétrie quadratique ($0 < x \leq 0,05$), un domaine de phases de symétrie cubique à faces centrées ($0,065 \leq x \leq 0,20$) et un domaine de phases de symétrie orthorhombique ($0,33 \leq x \leq 0,50$).

Par la suite, en 1987, El Farissi a complété cette étude en s'intéressant à la partie restante plus riche en tellure qui correspond à $0,50 \leq x \leq 1,00$ [4] et a identifié plusieurs autres domaines de phases : un domaine de solution solide cubique à faces centrées pour $0,5 < x \leq 0,846$, un étroit domaine vitreux pour $0,846 < x \leq 0,867$, un domaine de solutions solides orthorhombiques pour $0,867 < x \leq 0,905$ et un domaine vitreux pour

$0,905 < x \leq 1,00$.

Du point de vue structural, le domaine de solution solide cubique ($0,5 < x \leq 0,846$) a été étudié de façon approfondie par O. Durand [5]. Cependant, très peu d'informations structurales ont été reportées dans la littérature concernant la solution solide orthorhombique. C'est justement à ces phases de solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ que nous nous sommes intéressés dans ce travail de thèse.

Dans les paragraphes suivants, nous allons rappeler les caractéristiques structurales des deux composés définis qui délimitent le domaine de compositions de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$, à savoir $Bi_2Te_4O_{11}$ et $TeO_2-\alpha$ mais également le polymorphe $TeO_2-\gamma$ dont la structure est similaire à celles des phases de cette solution solide orthorhombique.

I.1.2 Le dioxyde de tellure : TeO_2

L'atome de tellure est classé dans la famille de groupe *VIA* et de période 5 du tableau de classification périodique des éléments (voir le tableau périodique à la figure I.3). La configuration de ses électrons de valence est la suivante : $5s^25p^4$. Lorsque le degré d'oxydation de l'atome de tellure dans le composé TeO_2 est égal à IV, les électrons $5p^4$ interagissent avec des électrons des atomes d'oxygène pour former des liaisons chimiques tandis que la paire électronique $5s^2$ reste inerte. Dans les composés $Te^{IV}O_2$, l'activité stéréochimique de la paire libre du tellure engendre des polyèdres TeO_4 qui adoptent une forme de disphénoïde (voir la figure I.2).

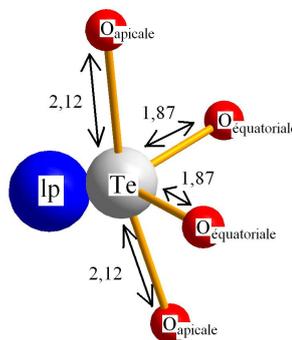


FIGURE I.2 – Disphénoïde TeO_4 dans la phase $TeO_2-\alpha$. “lp” désigne la paire électronique libre de l'atome de tellure. Les distances affichées sont données en Å.

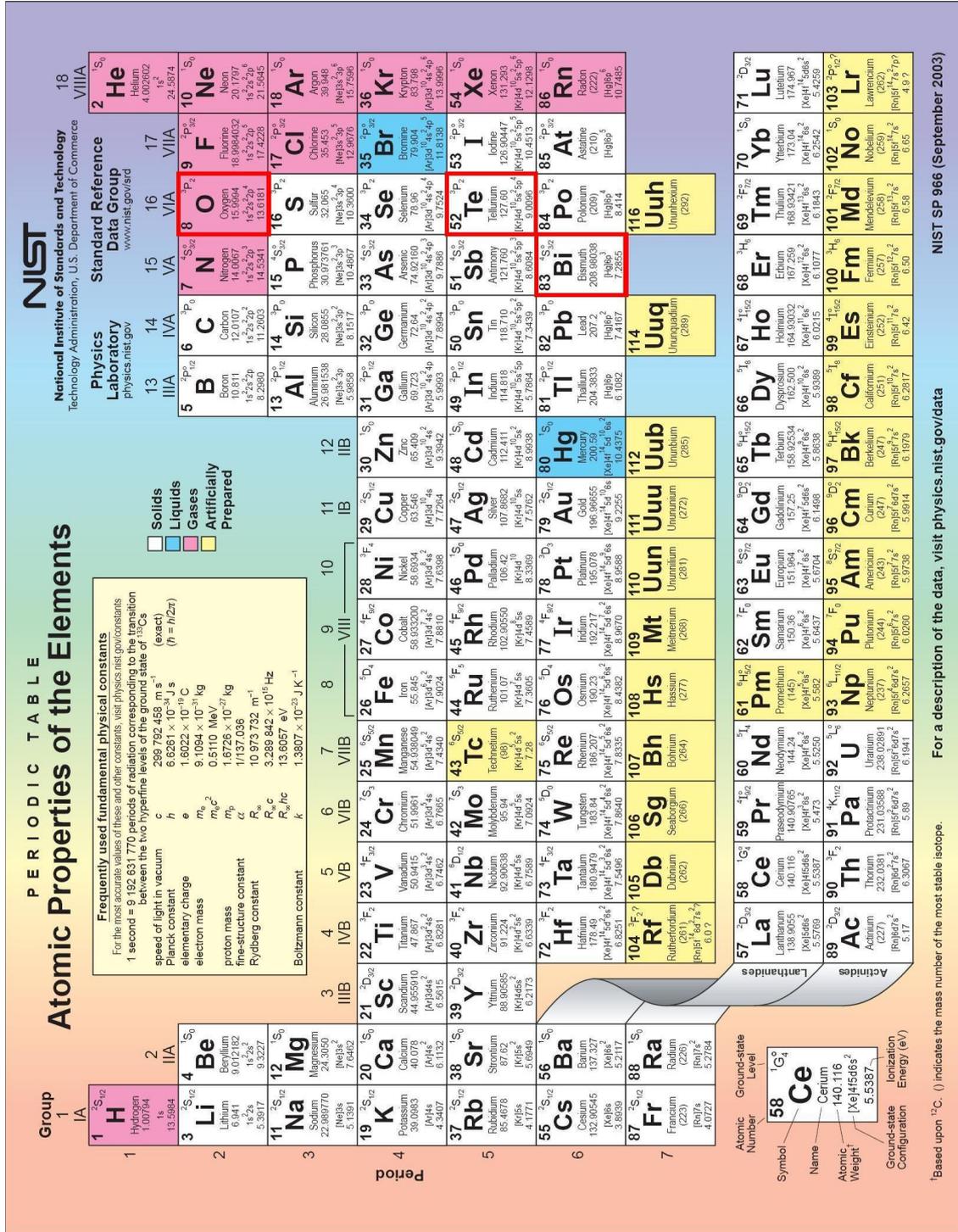


FIGURE I.3 – Tableau de classification périodique des éléments de Mendeleïev. Les éléments principaux utilisés dans ce travail de thèse (à savoir Te, Bi et O) sont encadrés en rouge.

Le disphénoïde TeO_4 est considéré classiquement comme l'unité structurale de base pour la construction des cristaux de $Te^{IV}O_2$. Les structures cristallines construites à partir de ces entités structurales contiennent des cavités, des tunnels ou des plans dans lesquels les paires libres interagissent plus ou moins entre elles.

I.1.2.1 $TeO_2-\alpha$

$TeO_2-\alpha$ est le polymorphe de TeO_2 le plus stable à température ambiante. Il cristallise dans une maille tétragonale avec le groupe d'espace $P4_12_12$. Les paramètres de maille et les positions des atomes de Wyckoff sont repris dans la table I.1. L'atome de tellure occupe le centre d'une bipyramide à base triangulaire formée par deux atomes d'oxygène et par la paire libre du tellure et dont les sommets sont également des atomes d'oxygène (fig. I.4).

Deux liaisons $Te - O$ sont distinguées. Une longue, apicale de 2,12 Å et une courte équatoriale de 1,87 Å. Dans $TeO_2-\alpha$, les disphénoïdes sont reliés entre eux par les sommets pour former un réseau tridimensionnel.

a,b (Å)	4,808		
c (Å)	7,612		
	x/a	y/b	z/c
Te	0,0268	0,0268	0
O	0,1386	0,2576	0,1862
$d(Te - O)_1$ (Å)	1,879		
$d(Te - O)_2$ (Å)	2,121		

TABLE I.1 – Paramètres de maille, positions de Wyckoff et distances $Te - O$ de la phase $TeO_2-\alpha$.

I.1.2.2 $TeO_2-\gamma$

$TeO_2-\gamma$ est une phase métastable. Jusqu'à maintenant, le seul procédé de synthèse qui permet d'obtenir cette phase est la cristallisation du verre TeO_2 . De plus, la formation de cette phase est toujours accompagnée par la formation de la phase stable $TeO_2-\alpha$ en petite quantité.

$TeO_2-\gamma$ est une phase très intéressante car c'est la phase cristalline la plus proche du verre TeO_2 du point de vue structural. Elle sert donc de modèle pour toute étude des

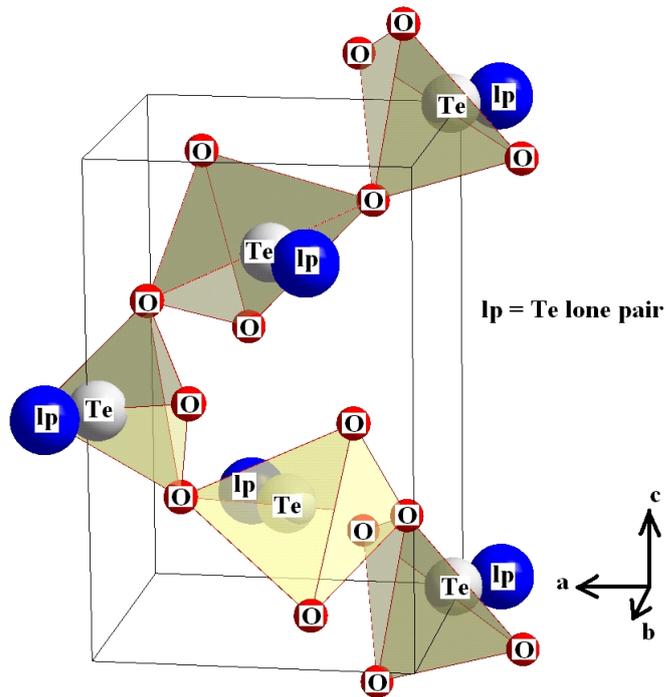


FIGURE I.4 – Représentation en perspective de la maille de $TeO_2-\alpha$.

verres à base de TeO_2 . En effet, il a été montré par spectroscopie Raman que les bandes de vibrations du verre enveloppent parfaitement celles de $TeO_2-\gamma$ [6].

$TeO_2-\gamma$ cristallise dans le système orthorhombique avec le groupe d'espace $P2_12_12_1$ (fig. I.5). Tout comme la phase α , la structure de γ est constituée d'un réseau tridimensionnel de disphénoïdes TeO_4 . La différence ici est que le disphénoïde est fortement déformé et engendre quatre liaisons $Te - O$ différentes : 1,86 (Å) ; 1,94 (Å) ; 2,02 (Å) et 2,20 (Å) (voir le tableau I.2). Deux types d'atomes d'oxygène sont distingués : O_I et O_{II} qui forment deux ponts différents avec les atomes de tellure ($Te - O_I - Te$: 1,86-2,20 (Å) et $Te - O_{II} - Te$: 1,94-2,02 (Å)). Si nous supposons que la distance $Te - O$ à 2,20 (Å) (lignes discontinues fig. I.5 de) est trop longue pour former une liaison chimique, alors la structure peut être vue comme étant une chaîne linéaire infinie d'unités TeO_3 qui sont reliées par des ponts symétriques $Te - O_{II} - Te$ (1,94-2,02 Å) dans la direction z .

a (Å)	4,898		
b (Å)	8,576		
c (Å)	4,351		
	x/a	y/b	z/c
Te	0,9696	0,1016	0,1358
O	0,7590	0,2810	0,1730
O	0,8550	0,0360	0,7270
$d(Te - O)_1$ (Å)	1,859		
$d(Te - O)_2$ (Å)	1,948		
$d(Te - O)_3$ (Å)	2,019		
$d(Te - O)_4$ (Å)	2,197		

TABLE I.2 – Paramètres de maille, positions de Wyckoff et distances $Te - O$ de la phase $TeO_{2-\gamma}$.

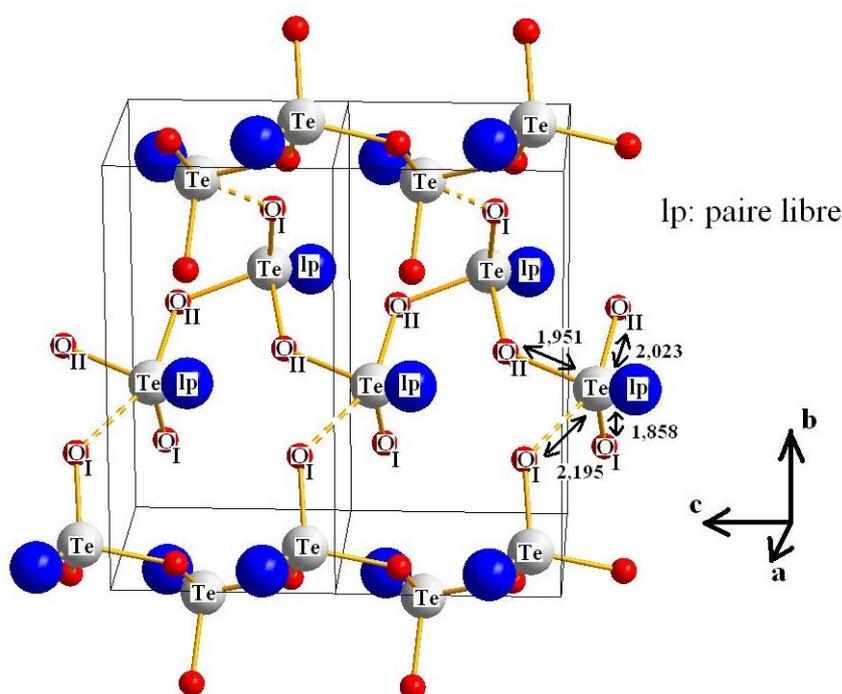


FIGURE I.5 – Représentation en perspective de deux mailles de $TeO_{2-\gamma}$. Visualisation de la chaîne linéaire le long de la direction c .

I.1.3 L'oxyde de bismuth : Bi_2O_3

Tout comme l'atome de tellure, l'atome de bismuth, lorsqu'il est engagé avec des atomes d'oxygène, possède une paire électronique libre non liante. L'oxyde de bismuth

présente quatre variétés allotropiques (α , β , γ et δ) [7–9]. Étant donné qu'on s'intéresse à la partie très riche en tellure, entre 94% et 95,5% en moles de TeO_2 , nous négligerons celles-ci et ne présenterons que le composé $Bi_2Te_4O_{11}$ qui délimite par la gauche du diagramme de phases le domaine de composition qui nous intéresse.

La structure de la phase $Bi_2Te_4O_{11-\alpha}$ a été résolue en 1992 par Rossel *et al.* [10]. Cette phase cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ (n°14). Les paramètres de maille sont les suivants : $a = 6,991$ (Å), $b = 7,959$ (Å), $c = 18,896$ (Å) et $\beta = 95,176$ (°). La maille contient quatre unités formulaires $Bi_2Te_4O_{11}$. Rossel décrit cette structure comme une sur-structure fluorine déficitaire en anions où des feuillets de composition $Bi_2Te_2O_7$ et des feuillets de composition Te_2O_4 peuvent être isolés (voir la figure I.6).

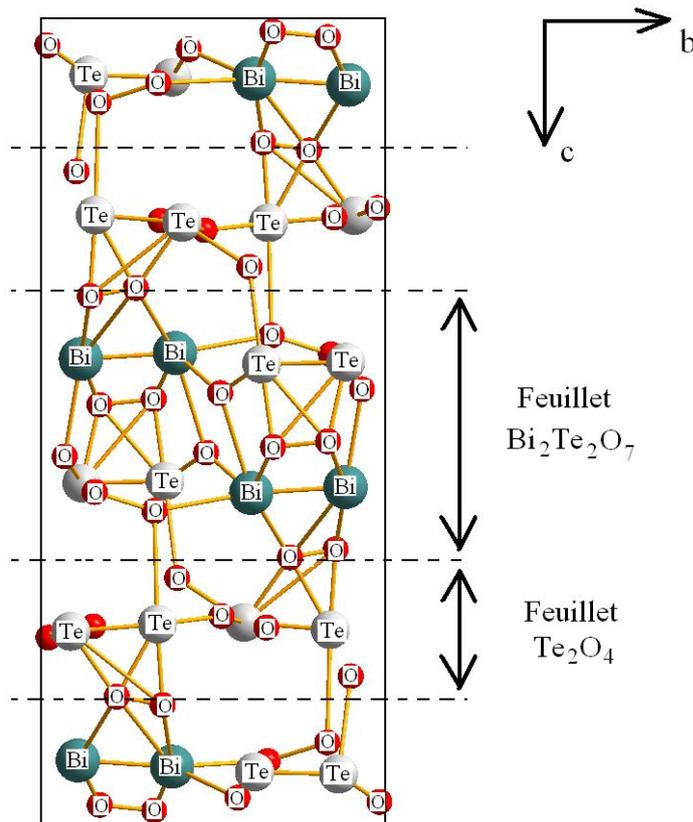


FIGURE I.6 – Projection de la structure cristalline de la phase $Bi_2Te_4O_{11}$ dans le plan bc .

I.2 Procédé de synthèse

Quatre échantillons de phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de formule $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$ avec $0,867 \leq x \leq 0,905$ ont été préparés à partir d'un mélange molaire de TeO_2 pur (94; 94,75; 95 et 95,5 pourcents molaires) et Bi_2O_3 (6; 5,25; 5 et 4,5 pourcents molaires). Les produits de départ sont les suivants : Bi_2O_3 - α commercial Aldrich de pureté 99,999% et TeO_2 - α commercial Alpha de pureté 99,995 %.

Le mode opératoire adéquat a été préalablement déterminé par O. Durand pendant ses travaux de thèse [5] en faisant varier certains paramètres tels que la température, le temps de palier ainsi que la vitesse de refroidissement. Il consiste tout d'abord à mélanger dans des proportions convenables les oxydes TeO_2 et Bi_2O_3 . Ce mélange est ensuite homogénéisé par un broyage prolongé dans un mortier en agate puis mis dans un tube en or (matière inerte chimiquement par rapport à nos oxydes) que nous avons scellé. Les mélanges sont portés à la fusion (800°C) depuis la température ambiante avec une vitesse de montée en température de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Après un maintien de 1h à la température de palier (800°C), ces mélanges sont trempés rapidement dans de l'eau à la température ambiante sans pour autant contrôler de façon précise la vitesse de refroidissement. Ce cycle thermique est schématisé à la figure I.7.

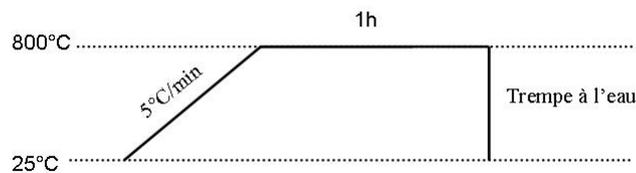


FIGURE I.7 – Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$.

Afin de contrôler que les mélanges réactionnels ne subissent aucune variation de masse, nous avons pesé systématiquement les tubes avant et après le cycle thermique. Car une prise de masse peut indiquer en particulier une oxydation du mélange réactionnel. Après chaque synthèse, l'homogénéité et la nature des produits obtenus sont contrôlées par diffraction des rayons X.

Les produits ainsi obtenus sont des poudres transparentes de couleur jaune clair pour la phase à 94 % en moles de TeO_2 et vert/bleu pour celles à 94,75%; 95% et 95,5 % en moles de TeO_2 . Ces observations sont résumées dans le tableau I.3.

x	Pourcentage molaire de TeO_2	Nature des produits obtenus	Couleur des poudres
0,914	95,5	Phase orthorhombique + $TeO_{2-\alpha}$	vert/bleu
0,905	95	Phase orthorhombique + $TeO_{2-\alpha}$	vert/bleu
0,900	94,75	Phase orthorhombique	vert/bleu
0,887	94	Phase orthorhombique	jaune clair

TABLE I.3 – Nature et couleurs des produits de synthèse obtenus pour différentes compositions du système $TeO_2 - Bi_2O_3$, de formule générale $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$.

I.3 Caractérisation structurale et vibrationnelle

I.3.1 Conditions expérimentales

I.3.1.1 Diffraction des rayons X

Lors d'études cristallographiques, les matériaux sont souvent utilisés sous forme de poudres. En effet, l'obtention d'une poudre est généralement plus facile par rapport à celle d'un monocristal. Cette poudre est en réalité formée d'un grand nombre de petits cristaux, appelés cristallites, orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres.

La diffraction des rayons X sur poudre est une technique très intéressante et même fondamentale en chimie de l'état solide. Elle permet l'obtention de plusieurs informations quant à la nature de la phase (où des phases dans le cas de l'existence de plusieurs phases) et la structure des échantillons analysés. Cependant, pour la détermination structurale, la diffraction des rayons X sur monocristal est plus efficace. Celle-ci permet de récolter plus d'informations que la technique sur poudre. Dans notre étude, nous avons utilisé ces deux techniques pour analyser nos échantillons.

Les diagrammes de diffraction X sur poudres ont été collectés à la température ambiante en utilisant la radiation du cuivre $K_{\alpha 1}$ avec un diffractomètre Bragg-Brentano Bruker D8 Advance disposant d'un détecteur à grande capacité de comptage. Les données

de chacun de nos échantillons ont d'abord été enregistrées de façon rapide puis enregistrées de façon plus fine entre 18 et 70 ° (2θ) avec un pas de 0,00263 ° (2θ).

La préparation des échantillons pour l'acquisition des données est une étape délicate pour obtenir les meilleurs résultats possibles. Afin d'avoir une bonne statistique d'échantillons, nous avons utilisé des poudres ayant une faible granulométrie (inférieure à 20 μm) tout en prenant soin de les étaler de sorte à ce qu'elles occupent l'espace du porte-échantillon de façon naturelle (aléatoire) sans nous aider d'une quelconque pression (une plaque plane pour forcer l'égalisation du niveau du porte-échantillon par exemple). Nous avons également ajouté un mouvement de rotation au porte-échantillon avec une vitesse de 15 tours/min.

Une fois les diagrammes de diffraction enregistrés, nous avons effectué des affinements de type "Whole Pattern Fitting" et de Rietveld avec le programme FullProf [11] afin d'affiner soit les paramètres de maille soit la structure complète de nos échantillons. Ces méthodes consistent à générer un diagramme de diffraction théorique à partir d'un modèle structural connu et de modifier certains paramètres (paramètres de maille, largeurs des raies, positions atomiques) jusqu'à ce que le diagramme calculé épouse le diagramme expérimental. Comme nous verrons plus tard, les diagrammes de nos échantillons sont proches de celui de la phase $TeO_2-\gamma$. Nous avons alors pris la structure de $TeO_2-\gamma$ comme modèle.

Pour analyser la taille des domaines cohérents ainsi que les microcontraintes, nous avons étudié le profil des raies de diffraction avec le programme Peakoc [12].

La nature métastable de nos échantillons ainsi que le procédé de synthèse (trempe rapide) n'est pas favorable à la formation de monocristaux de bonne qualité. Malgré ces conditions, nous avons quand même réussi à trier certains cristaux suffisamment gros ($\approx 100 \mu m$) pour une analyse par diffraction des rayons X sur monocristal.

Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre automatique Nonius Kappa CCD à quatre cercles. Ce montage utilise la radiation $K\alpha$ du molybdène. La collecte des données ainsi que l'identification des paramètres de la maille élémentaire ont été effectuées avec le suite de programme Nonius. La détermination structurale a été menée dans le cadre du groupe d'espace $P2_12_12_1$ à partir des positions cationiques localisées par méthode directe avec le programme SHELXL97 [13]. Les conditions d'enregistrement, pour l'échantillon de

composition 95 % en mole de TeO_2 par exemple, sont résumées dans le Tableau I.4, ceux-ci étant presque identiques pour les autres compositions.

Longueur d'onde (Å)	0,71073
Coefficient d'absorption (mm^{-1})	23,854
F(000)	282
Dimensions du cristal (mm)	0,043 x 0,095 x 0,090
Domaine angulaire (2θ)	4,75° - 32,00°
Limites d'enregistrement	-7 = h= 7, -12 = k = 12, -6 = l = 6
Nombre de réflexions mesurées	9353
Nombre de réflexions indépendantes	626 ($R_{int} = 0,0954$)
Méthode d'affinement	Moindres carrés sur F2
Données/Contraintes/Paramètres	626 / 0 / 39
GofF sur F2	1,467
R ($I > 4\sigma(I)$)	$R_1 = 0,0509$, $wR_2 = 0,1465$
R (sur l'ensemble des données)	$R_1 = 0,0584$, $wR_2 = 0,1509$

TABLE I.4 – Conditions d'enregistrement et d'affinement des données de diffraction sur monocristal pour la phases métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95 % en mole de TeO_2 .

I.3.1.2 Diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une technique optique qui permet d'obtenir des informations sur les modes de vibration d'un matériau. Le principe de la spectroscopie Raman est basé sur le phénomène de diffusion Raman découvert en 1928 par Sir Chandrashekhara Venkata Râman (prix Nobel de Physique en 1930). Lorsqu'un faisceau lumineux éclaire un matériau, ce dernier va diffuser une partie de la lumière incidente. La plupart de cette diffusion se fera à la même énergie que celle de la lumière incidente (diffusion Rayleigh). Une très faible partie se fera à une énergie différente (diffusion inélastique). C'est cette diffusion inélastique qui met en jeu des modes de vibration, encore appelés phonons. Si on mesure l'énergie des photons diffusés inélastiquement, on peut alors déterminer les modes de vibration du matériau. Mais tous les modes de vibration ne seront pas forcément actifs. Pour qu'ils soient observables ils doivent obéir à des règles de sélection [14].

Le dispositif utilisé pour notre étude est un spectromètre Jobin-Yvon 6400 équipé d'une caméra CCD et d'une source excitatrice à argon ionisé, de longueur d'onde

$\lambda = 514,532 \text{ nm}$, Stabilite 2017 de Spectra Physics. Comme nos échantillons sont métastables, afin d'éviter leur décomposition sous l'effet du laser, nous avons fixé les paramètres suivants : une faible puissance de laser de 300 mW et un temps rapide d'acquisition de 40s. Les spectres Raman ont été enregistré entre 15 cm^{-1} et 900 cm^{-1} au travers d'un microscope (x50). Le diamètre du spot laser est d'environ $1 \mu\text{m}$. L'évolution en température des échantillons a été suivie par chauffage de 20 à $550 \text{ }^\circ\text{C}$ (vitesse de chauffage de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) en utilisant un four LINKAM THS600.

I.3.1.3 Analyse calorimétrique différentielle

L'analyse calorimétrie différentielle (pour l'anglais, Differential Scanning Calorimetry *DSC*) mesure les différences de flux de chaleur entre l'échantillon et une référence (qui peut être de l'air par exemple) pendant un cycle de température. Elle permet de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des verres, la température de fusion (T_f), la température de cristallisation (T_c) et les enthalpies de réaction.

L'échantillon et la référence sont alors placés dans un même four. Une sonde permet de contrôler et d'enregistrer l'évolution de la température de l'appareil. Voici les cycles de températures que nous avons enregistrés :

1-une montée de 30°C à 600°C avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$;

2-une descente de 600°C à la température ambiante avec une vitesse de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Pour éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four, les analyses sont réalisées sous un gaz inerte. Il s'agit de l'azote avec un flux de $5 \text{ ml}/\text{min}$.

I.3.2 Résultats et discussion

I.3.2.1 Analyse de la structure moyenne

La figure I.8 montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de nos échantillons avec le taux croissant de tellure. Les bâtonnets en haut de la figure indiquent la position des pics de Bragg de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

L'analyse de ces diagrammes fait ressortir plusieurs informations. Le premier pic de diffraction apparaît vers 20° (2θ). Le fond continu de l'ensemble de ces diagrammes semble relativement plat au premier regard, mais lorsqu'on regarde de plus près, ce dernier

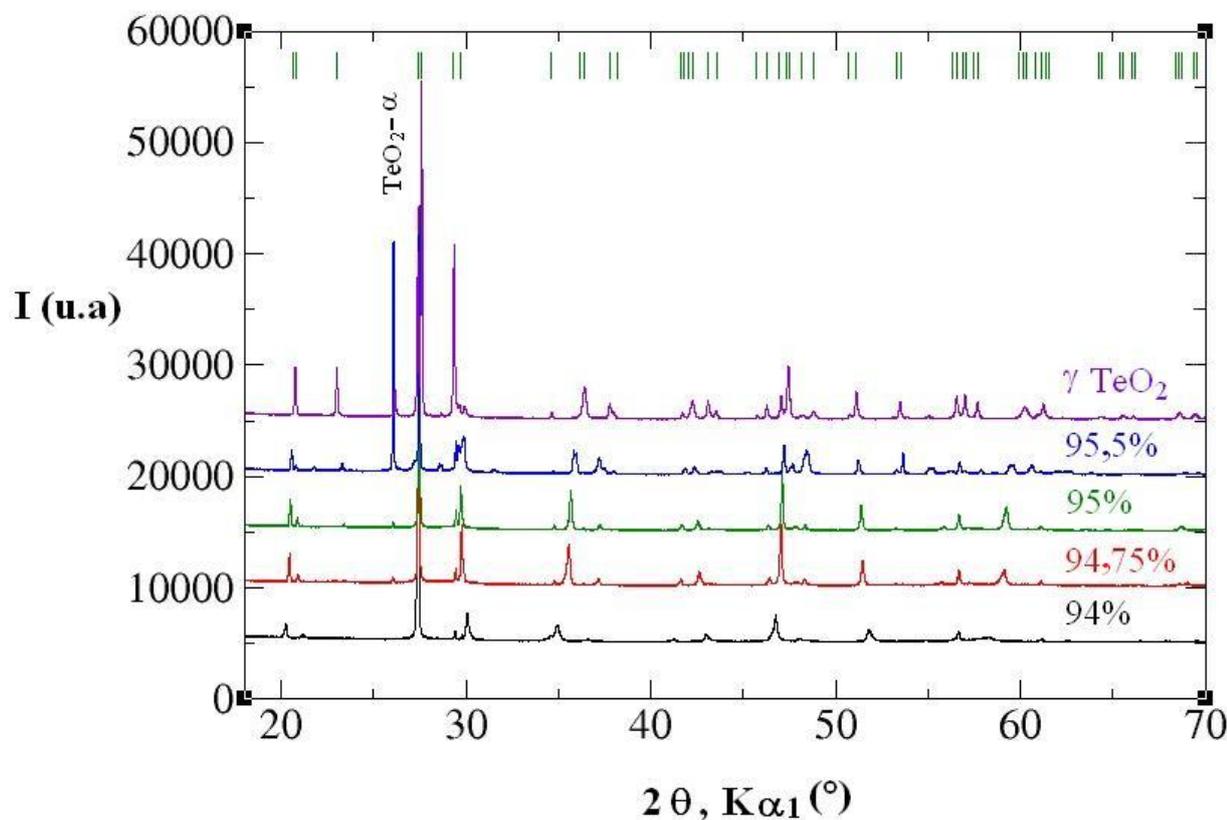


FIGURE I.8 – Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec le taux croissant de TeO_2 . Le pourcentage molaire de TeO_2 dans le mélange $TeO_2 - Bi_2O_3$ est affiché au dessus du diagramme correspondant.

presente quelques modulations, comme nous le constatons à la figure I.9.

Les raies de diffractions sont assez fines mais présentent néanmoins un élargissement de plus en plus important indiquant éventuellement l'existence de microdistortions réticulaires ou/et des tailles de grains finies. Enfin, l'intensité des pics diffractés décroît rapidement avec 2θ si bien qu'un temps d'acquisition plus important est nécessaire pour faire apparaître des pics de diffraction après 60° (2θ).

On constate également un déplacement des positions des raies de diffraction d'une composition à une autre. On voit, de plus, que ces positions convergent vers celles de la phase $TeO_2-\gamma$ lorsque on augmente le taux de TeO_2 dans la composition. Ceci indique

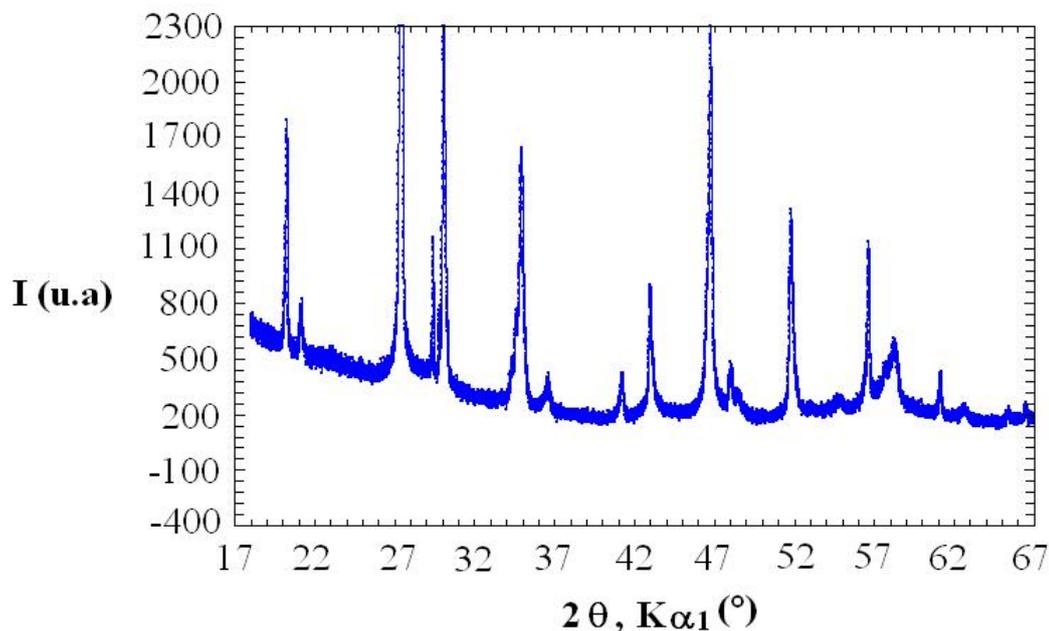


FIGURE I.9 – Agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95,5% en moles de TeO_2 . Remarquez la ligne de base qui paraît modulée.

que les paramètres de mailles de nos échantillons tendent vers ceux de la phase $TeO_2-\gamma$.

La figure I.10 montre un exemple d'affinement effectué pour la phase à 95% en taux de tellure en utilisant le groupe d'espace $P2_12_12_1$. Nous constatons à première vue que la structure moyenne de cette phase peut être décrite dans le groupe d'espace utilisé, confirmant ainsi les résultats précédents trouvés dans la littérature [4, 5]. Si on regarde de plus près, on s'aperçoit cependant que les positions de certaines raies ne sont pas exactement reproduites. Nous présentons un exemple dans les figures I.11-(a) et I.11-(b). Prenons, par exemple, le pic à $20,9^\circ$ (2θ). Il correspond à l'indice $(0\ 2\ 0)$. On peut penser à forcer la coïncidence du pic théorique avec le pic expérimental. Pour cela, il suffit de jouer sur le paramètre de maille b , mais ceci engendre le décalage de tous les autres pics qui dépendent de l'indice de miller k , dont certains qui étaient à la bonne position au départ (figure I.11-(b)).

Par ailleurs certaines raies qui doivent être uniques d'après le groupe d'espace, possèdent des épaulements. On a vérifié certains points qui auraient pu être à l'origine de cet effet. Nous savons que cet effet n'est pas dû à la présence d'une autre phase. Les

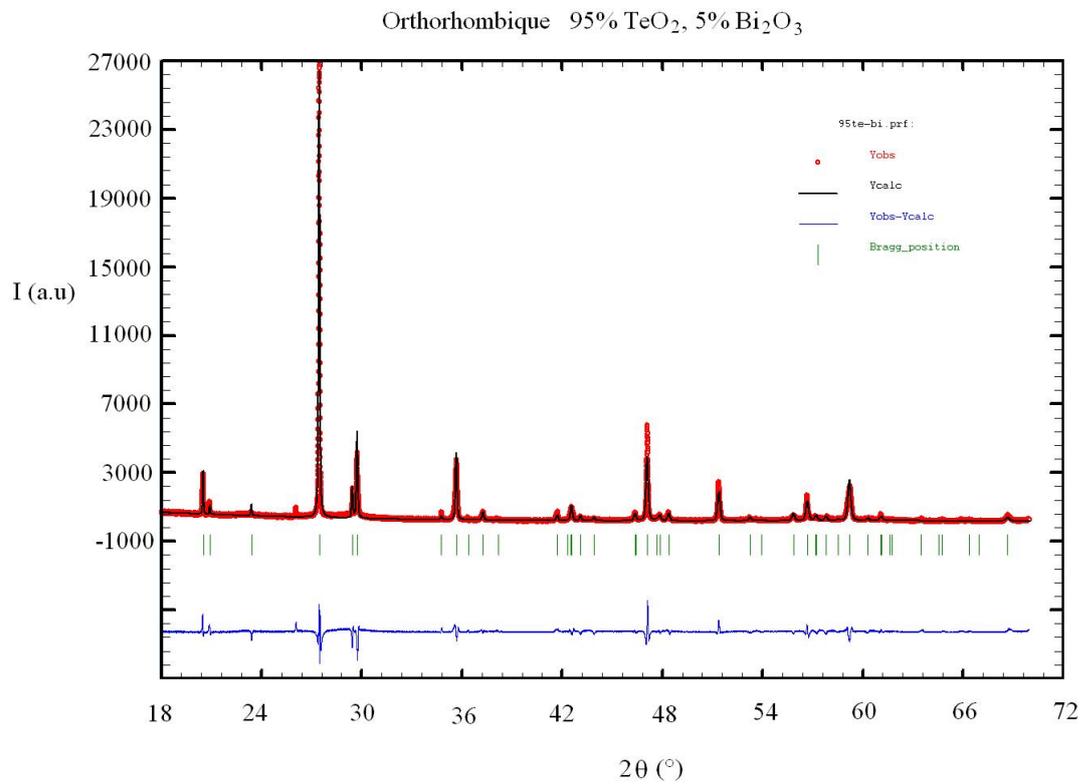


FIGURE I.10 – Exemple d’affinement de type “Whole Pattern fitting” effectué sur la phase de composition 95% en moles de TeO_2 .

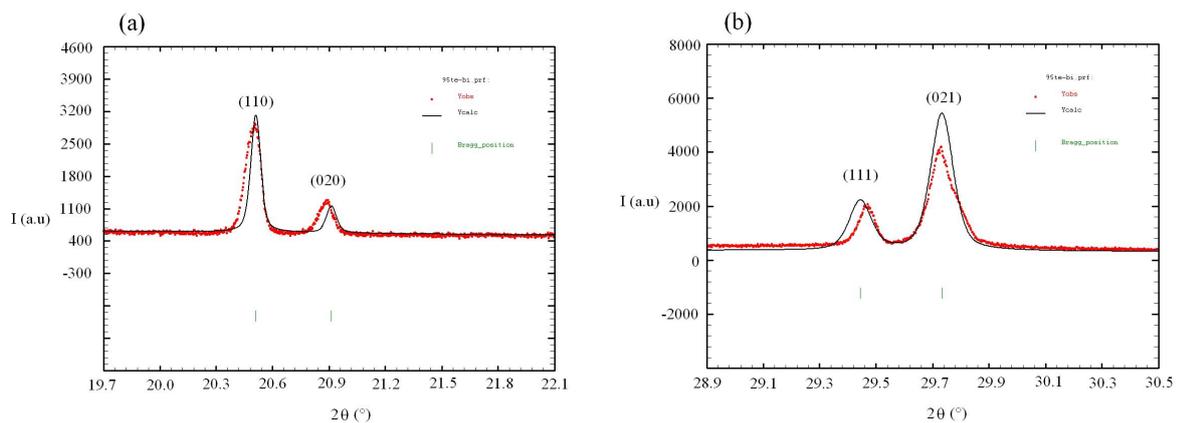


FIGURE I.11 – Agrandissement de la figure I.10 sur certaines raies de diffraction de la phase de composition 95 % en mole de TeO_2 dont la position n’a pas été reproduite exactement par notre affinement.

deux phases les plus probables d'apparaître sont les deux composés définis qui délimitent ce domaine de compositions dans le diagramme de phases, à savoir $Bi_2Te_4O_{11}$ et $TeO_2-\alpha$ (phases les plus stables énergétiquement dans cette région du diagramme). La phase $Bi_2Te_4O_{11}$ est absente et la phase $TeO_2-\alpha$ est présente en très petite quantité dans les échantillons de compositions 94% à 95% en moles de TeO_2 et 6 à 5% en moles de Bi_2O_3 et n'est pas la cause de ces dédoublements. Par ailleurs, si ces dédoublement étaient dus à une autre phase, on aurait forcément eu l'apparition d'autres raies au fur et à mesure de l'évolution de l'angle 2θ , or ce n'est pas le cas.

Nous avons alors pensé à un effet de composition. Afin de vérifier ce point, nous avons simulé un diagramme de diffraction contenant deux phases de compositions proches sans que cela ne soit satisfaisant. La dernière hypothèse qui nous reste est que la métrique du réseau utilisée soit erronée. Par conséquent, le groupe d'espace $P2_12_12_1$ que nous avons utilisé n'est pas tout à fait adapté. On peut imaginer une légère distorsion de la maille orthorhombique, par exemple, des angles α , β et γ pas tout à fait droits, ce qui expliquerait le dédoublement de certaines raies. On peut également penser à une maille multiple. Nous avons effectué plusieurs essais dans cette voie là mais nous n'avons malheureusement pas trouvé jusqu'ici une maille adéquate. Cependant, comme le groupe d'espace $P2_12_12_1$ semble décrire de façon moyenne la métrique de la maille, nous le gardons à défaut d'un meilleur groupe d'espace. Notons par ailleurs que cet effet est important pour la phase à 94% en moles de TeO_2 et il s'affaiblit au fur et à mesure qu'on augmente le taux de TeO_2 . Les paramètres de maille correspondant à chaque composition sont rassemblés dans le tableau I.5.

Pourcentage molaire de TeO_2	94%	94,75%	95%	95,5%	$TeO_2-\gamma$
a (Å)	5,130	5,046	5,029	5,005	4,898
b (Å)	8,391	8,483	8,488	8,519	8,576
c (Å)	4,204	4,236	4,247	4,260	4,351
Volume (Å ³)	180,96	181,32	181,29	181,64	182,76

TABLE I.5 – Paramètres de maille des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ et de la phase $TeO_2-\gamma$.

A partir de 95% en moles de TeO_2 , on a l'apparition d'une deuxième phase. Il s'agit de $TeO_2-\alpha$. La proportion de celle-ci augmente d'une façon importante avec l'augmentation

du taux de TeO_2 dans la composition. Cette quantité a été estimée avec la méthode de Rietveld et reportée dans le tableau I.6.

Pourcentage molaire de TeO_2	Proportion de la phase $TeO_{2-\alpha}$ dans l'échantillon (%)
95,5	41
95	4
94,75	2
94	0

TABLE I.6 – Fraction volumique de la phase $TeO_{2-\alpha}$ dans les échantillons de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$.

Concentrons nous maintenant sur la raie de diffraction située vers 23° (2θ) et d'indice de Miller (0 1 1) (voir fig. I.8). Nous remarquons qu'elle est inexistante pour la phase de composition 94% en TeO_2 , commence à apparaître pour la phase à 95% pour enfin croître en intensité pour celle à 95,5% et au delà. Afin de remonter à ce qui est à l'origine de cette signature, nous avons tenté de résoudre la structure de ces différents échantillons par la technique de diffraction sur monocristal. Bien que le procédé de synthèse (trempe) ainsi que la nature métastable de ces phases ne soient pas adaptés à la formation de monocristaux, nous avons réussi à en isoler quelques uns. De petites tailles certes, mais qui sont tout de même exploitables. Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.7 pour les échantillons de compositions 94% et 95% en TeO_2 .

En utilisant cette technique, le groupe d'espace $P2_12_12_1$ semble également bien décrire ces phases métastables. En effet, comme le montre la figure I.12, présentant un exemple d'images de précessions du réseau réciproque pour la phase de composition 95 % en TeO_2 , les taches de diffraction mesurées coïncident bien avec les positions des réflexions théoriques en utilisant le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et les paramètres de maille correspondant à cette composition.

Encore une fois, il apparaît clairement que la structure de ces phases métastables est très similaire à celle de la phase $TeO_{2-\gamma}$. On peut donc considérer ces phases comme une solution solide de $TeO_{2-\gamma}$ avec Bi_2O_3 . Nous notons aussi que les facteurs de déplacement anisotrope sont plus importants dans la direction z (U33) que ceux obtenus dans les autres directions (voir Tableau I.8). Ceci nous indique la présence de désordre sur la position des cations le long de l'axe z .

		94%	95%	$TeO_2-\gamma$
a		5,139	5,029	4,898
b		8,393	8,501	8,576
c		4,200	4,242	4,351
Te/Bi	x/a	0,979(6)	0,981(0)	0,970(1)
	y/b	0,104(5)	0,109(1)	0,102(2)
	z/c	0,236(5)	0,220(1)	0,136(4)
O_I	x/a	0,773(2)	0,772(2)	0,759(3)
	y/b	0,288(1)	0,286(8)	0,281(2)
	z/c	0,187(3)	0,183(2)	0,173(4)
O_{II}	x/a	0,853(3)	0,856(2)	0,855(3)
	y/b	0,042(1)	0,039(1)	0,036(2)
	z/c	0,743(2)	0,738(2)	0,727(3)

TABLE I.7 – Positions atomiques et paramètres de maille des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% et 95 % en moles de TeO_2 déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données relatives à la phase $TeO_2-\gamma$ sont celles reportées à la référence [15] et sont rappelées ici dans un but comparatif.

	U11	U22	U33	U12	U23	U13
Te/Bi	27(1)	15(1)	31(1)	7(1)	-2(1)	-3(1)
O_I	29(5)	19(4)	49(5)	12(3)	-10(4)	14(5)
O_{II}	33(5)	35(5)	26(3)	-6(4)	-5(3)	0(3)

TABLE I.8 – Facteurs de déplacements anisotropes moyens des atomes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dans la structure de la phase de composition 95% en moles de TeO_2 .

De plus, l'affinement structural par cette technique montre un important déplacement de la position moyenne des cations Te/Bi dans cette même direction z . C'est en fait ce déplacement qui joue sur l'intensité du pic de diffraction vers l'angle 23° (2θ) dont nous avons parlé plus haut.

Nous avons représenté la structure moyenne de l'échantillon de composition 94% en TeO_2 à la figure I.13 et nous l'avons comparée à celle de la phase $TeO_2-\gamma$

Au premier regard, les deux structures semblent similaires. Les phases de composition 94% en TeO_2 et $TeO_2-\gamma$ sont constituées d'enchaînements linéaires infinis d'unités TeO_3

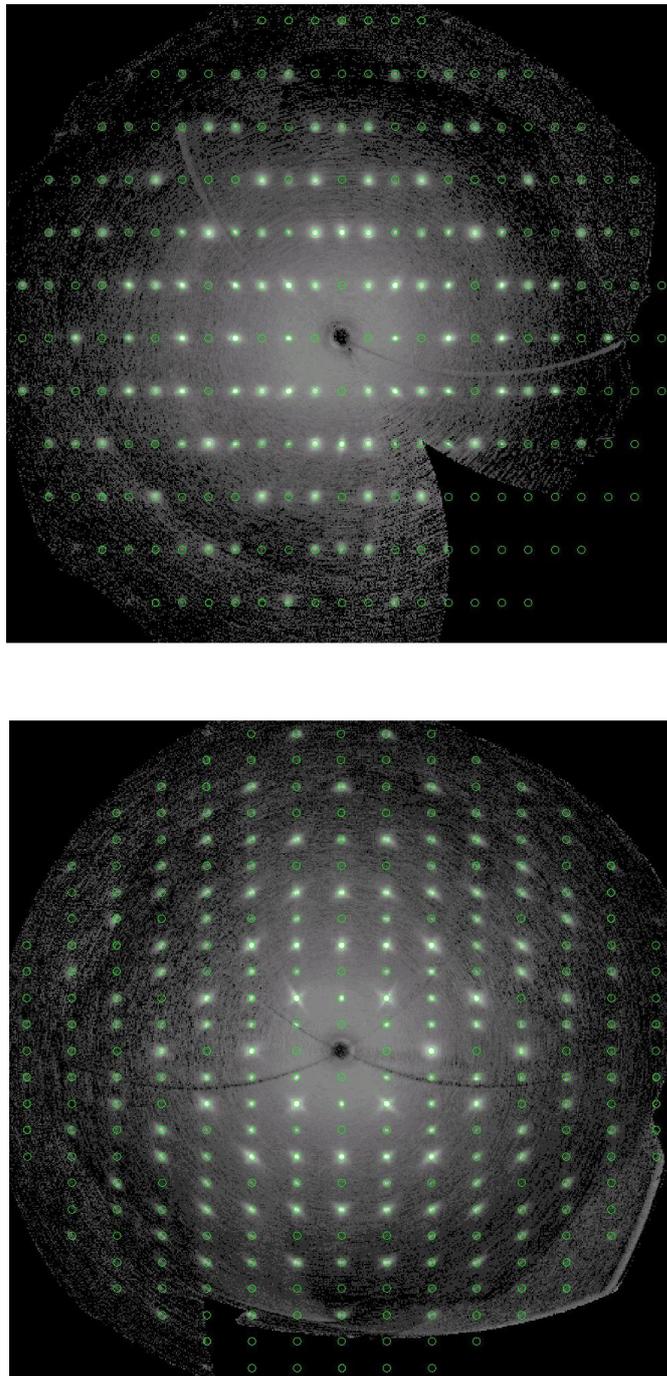


FIGURE I.12 – Coupes du réseau réciproque obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95 % en moles de TeO_2 . En haut le plan $(0\ k\ l)$, en bas le plan $(h\ k\ 0)$. Les cercles représentent les positions des réflexions théoriques en utilisant le groupe d'espace $P2_12_12_1$.

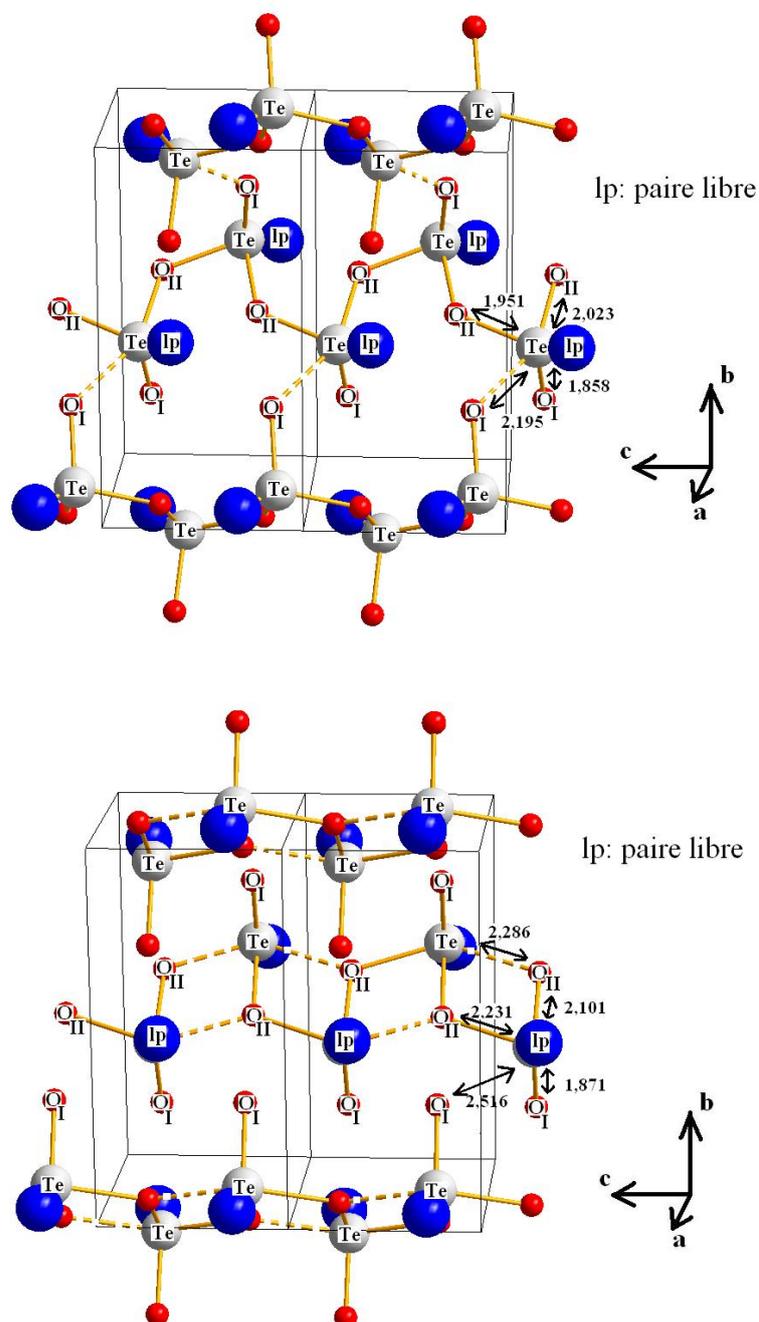


FIGURE I.13 – Structure de la phase $TeO_2\text{-}\gamma$ en haut, et de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en moles de TeO_2 en bas. Les distances affichées sur la figure sont en Å.

dans la direction z . Lorsqu'on regarde plus attentivement et en tenant compte des liaisons longues, il apparaît que les disphénoïdes TeO_4 sont orientés différemment.

En effet, deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs sont orientés dans des directions presque opposées dans la phase à 94% en TeO_2 alors que ce n'est pas le cas pour la phase $TeO_{2-\gamma}$. De plus, une orientation différente du disphénoïde devrait impliquer une orientation différente de la paire libre de l'atome de tellure. Afin de la localiser plus précisément, nous avons utilisé un programme développé au sein du laboratoire *SPCTS* qui permet de localiser la position de la paire libre [16].

L'idée de ce programme est très simple et purement géométrique. La paire libre de l'atome Te^{IV} est considérée comme une sphère de rayon 1,15 Å. Elle est ensuite placée dans la structure à côté de l'atome de tellure, là où l'encombrement stérique le permet. Ce programme a été conduit sur un grand nombre de phases cristallines contenant l'oxyde $Te^{IV}O_2$. Il a ensuite été validé par comparaison avec les résultats obtenus en utilisant la Fonction de Localisation Electronique ELF (pour l'anglais, Electron Localisation Function) [17, 18].

Après avoir calculé la position de la paire libre de l'atome de tellure pour la phase de composition 94% en moles de TeO_2 et la phase $TeO_{2-\gamma}$, il apparaît que deux paires libres voisines sont également orientées dans des directions presque opposées.

Par ailleurs, le déplacement de la position z/c du cation joue particulièrement sur la liaison la plus longue du disphénoïde TeO_4 . Lorsque ce déplacement z/c est important (cas de la phase à 94% de TeO_2), cette liaison s'allonge et le cation qui était au départ lié à l'atome d'oxygène d'une chaîne voisine se sépare définitivement de lui et vient se lier à un autre atome d'oxygène, qui lui, se trouve dans la même chaîne que le cation formant ainsi des ponts doubles $Te < O > Te$ (voir la figure I.13).

I.3.2.2 Estimation de la taille et des microdéformations des domaines cohérents de diffraction

La méthode de Williamson et Hall [19] permet d'estimer la taille moyenne et le taux moyen de déformations apparentes des domaines diffractants à partir des largeurs des raies de diffraction.

La largeur d'une raie de diffraction mesurée contient plusieurs contributions. Une partie due à l'instrument de mesure, une autre due à la taille des domaines cohérents et enfin

une troisième contribution qui est due à la présence de microdéformations dans le réseau cristallin. La largeur instrumentale est habituellement estimée en mesurant un matériau cristallin le plus “parfait” possible, donnant le minimum d’élargissement intrinsèque. Un des matériaux largement utilisé est un standard du NIST (National Institute of Standards and Technology) : le LaB₆ (SRM660), que nous avons utilisé dans notre étude. Ainsi les largeurs mesurées ne proviennent majoritairement que de l’instrument utilisé.

L’hypothèse de Williamson et Hall est de considérer que la largeur β des raies propres à l’échantillon est simplement la somme de la largeur due à l’effet de taille β_{r_c} et de la contribution des micro-déformations β_D .

$$\beta = \underbrace{\frac{\lambda}{r_c \cos \theta}}_{\beta_{r_c}} + \underbrace{\eta \tan \theta}_{\beta_D} \quad (\text{I.1})$$

$$\Rightarrow \beta \frac{\cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{r_c} + \eta \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (\text{I.2})$$

Ce qui donne dans les unités du réseau réciproque :

$$\beta^* = \frac{1}{r_c} + \frac{\eta}{2} d^* \quad (\text{I.3})$$

λ est la longueur d’onde du rayonnement utilisée ;

θ est l’angle de diffraction ;

β est la largeur intégrale des raies de diffraction ;

η est le taux de microdéformations.

C’est à dire que β^* dépend linéairement de d^* . Ainsi, l’ordonnée à l’origine de la droite obtenue correspondra à l’inverse de la taille des domaines cohérents alors que la pente correspondra au taux de microdéformations.

Afin d’extraire les largeurs β de nos échantillons, nous avons analysé le profil de chaque raie individuellement avec le programme Peakoc [12]. Nous avons d’abord modélisé ces raies en nous basant sur l’indexation théorique sans tenir compte des épaulements. La figure I.14 représente l’évolution des largeurs à mi-hauteurs de nos échantillons et du LaB₆ par rapport à l’angle 2θ .

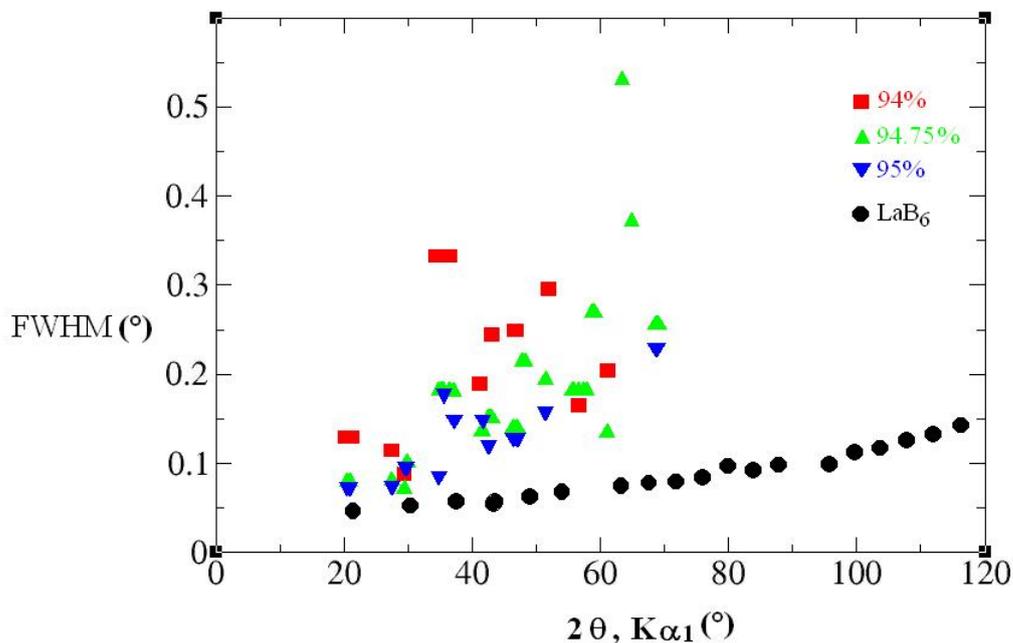


FIGURE I.14 – Evolution des largeurs à mi-hauteurs (FWHM) des raies de diffractions des échantillons de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de compositions 94%; 94,75% et 95%. Comparaison avec les largeurs du composé LaB_6 (largeurs instrumentales).

Cette figure montre que les largeurs de raies de nos échantillons sont beaucoup plus importantes que celles du composé LaB_6 indiquant que ces élargissements possèdent une importante contribution intrinsèque aux échantillons. De plus les largeurs correspondants à nos échantillons présentent une forte dispersion. Ce type d'anisotropie d'élargissement est généralement due à la géométrie des cristallites et/ou à une anisotropie de microdéformation. Cependant dans notre cas, il n'a pas été possible de définir une tendance systématique de cette anisotropie avec les indices (h k l) si bien que nous avons plutôt essayé de voir si cette anisotropie ne pouvait pas être due à la mauvaise description de la métrique du réseau cristallin dont nous avons parlé dans la sous-section précédente. Nous avons alors modélisé ces raies de diffraction en séparant cette fois-ci les raies principales imposées par le groupe d'espace $P2_12_12_1$ et les épaulements. Les tracés de Williamson-Hall sont reportés à la figure I.15.

Il faut reconnaître que le choix d'insérer des raies supplémentaires n'est parfois pas évident. Pour illustrer ce fait, nous présentons aux figures I.16 et I.17 les profils de quelques raies que nous avons utilisées pour le tracé de Williamson-Hall. La raie vers $20^\circ (2\theta)$, par

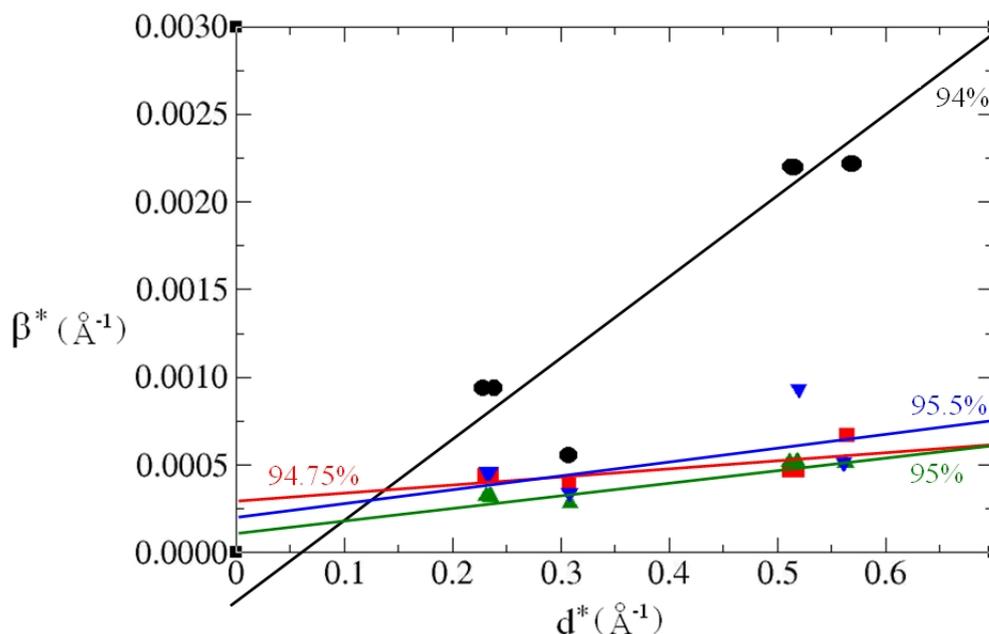


FIGURE I.15 – Diagramme de Williamson-Hall pour les phases métastables du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TeO}_2$ à 94% ; 94,75% ; 95% et 95,5% en taux de TeO_2 .

exemple, pour la phase de composition 94% en TeO_2 est clairement constituée de 2 pics, tandis qu'un seul pic suffit pour décrire cette même raie pour la phase de composition 95,5% en TeO_2 . Cependant, afin d'être certains de comparer les mêmes largeurs, nous avons fait le choix de décrire une même raie de diffraction pour toutes les compositions avec un même nombre de pics même quand cela n'est pas nécessaire (pas de dédoublement).

Revenons aux diagrammes de Williamson-Hall et commentons les. Les élargissements semblent cette fois plus ou moins isotropes. Les échantillons de compositions 94,75% ; 95% et 95,5% en TeO_2 semblent se comporter de la même façon. Les droites obtenues en effectuant les régressions linéaires par les moindres carrés de ces points pour ces compositions présentent de faibles pentes indiquant de faibles microdéformations. De plus, les ordonnées à l'origine de ces droites semblent plus ou moins faibles indiquant des tailles des domaines cohérents assez importantes. L'échantillon de composition 94% en TeO_2 , quant à lui, se comporte de façon complètement différente. En effet, l'allure des largeurs β^* en fonction de d^* est beaucoup plus pentue que celle des autres compositions. Ce qui veut dire que le taux de microdéformation est beaucoup plus important ici. Concernant l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en effectuant une régression linéaire

par les moindres carrés, celle-ci est obtenue négative, ce qui correspond au cas absurde de tailles des domaines cohérents négatives. Dans le meilleur des cas, en tenant compte des incertitudes (erreurs instrumentales lors de l'enregistrement des diagrammes de diffraction des rayons X, et écarts-types de la modélisation des raies de diffractions.) l'ordonnée à l'origine de cette droite se rapproche de zéro.

Afin de suivre alors l'évolution des tailles des domaines cohérents avec la composition pour tous nos échantillons, nous les avons estimées en négligeant les microdéformations et en tenant compte que de la raie la plus proche de l'origine (vers 20° (2θ)). Ce choix alternatif est justifié par le fait que l'effet des microdéformations est moins important aux faibles angles et décroît au fur et à mesure que l'on s'approche de l'origine. Les résultats de nos estimations pour les phases de compositions 94% ; 94,75% ; 95% et 95,5 % en TeO_2 dans le cas où l'on tient compte à la fois de toutes les raies et des microdéformations ; et dans le cas où l'on tient compte que de la raie la plus proche de l'origine (vers 20° (2θ)) sont reportés dans le tableau I.9.

Composition	Taille (μm) en prenant que la raie à 20°	Taille (μm) en tenant compte des microdéformations	Taux de microdéformations
94%	0,106	–	0,009340
94,75%	0,225	0,318	0,000845
95 %	0,312	0,737	0,001393
95,5 %	0,215	0,363	0,001272

TABLE I.9 – Valeurs des tailles et des microdéformations des domaines diffractants, déduits de l'affinement des raies de diffraction des rayons X sur les échantillons de compositions 94 ; 94,75 ; 95 et 95,5 % en moles de TeO_2 .

Ces résultats montrent que la taille des domaines cohérents augmente en partant de la phase 94 % jusqu'à la phase 95% puis décroît au-delà. D'autre part, le taux moyen de microdéformations diminue fortement de la phase 94% à la phase 94,75% en TeO_2 puis reste relativement constant pour les deux autres compositions. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ce domaine de composition est limité à la gauche et à la droite du diagramme de phase par une phase vitreuse de compositions comprises entre 92 - 94% et 96 - 100% en TeO_2 respectivement. Le réseau cristallin gagne en cohérence plus on s'éloigne de ces phases vitreuses et il se trouve que les phases 94,75 et 95 % sont à mi-chemin et

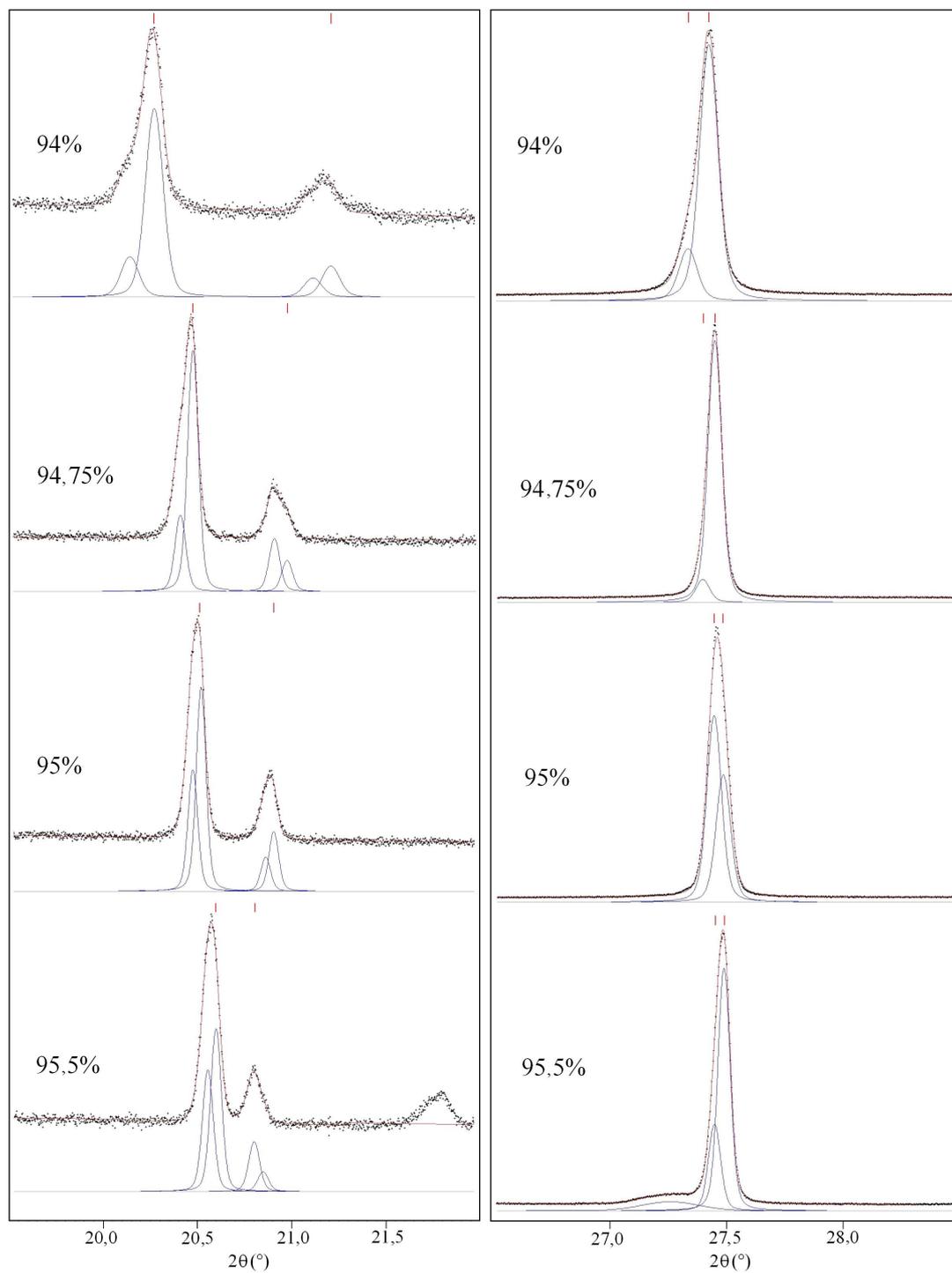


FIGURE I.16 – Profils des raies de diffraction utilisées pour l'extraction des largeurs intégrales β qui ont servi au tracé de Williamson-Hall.

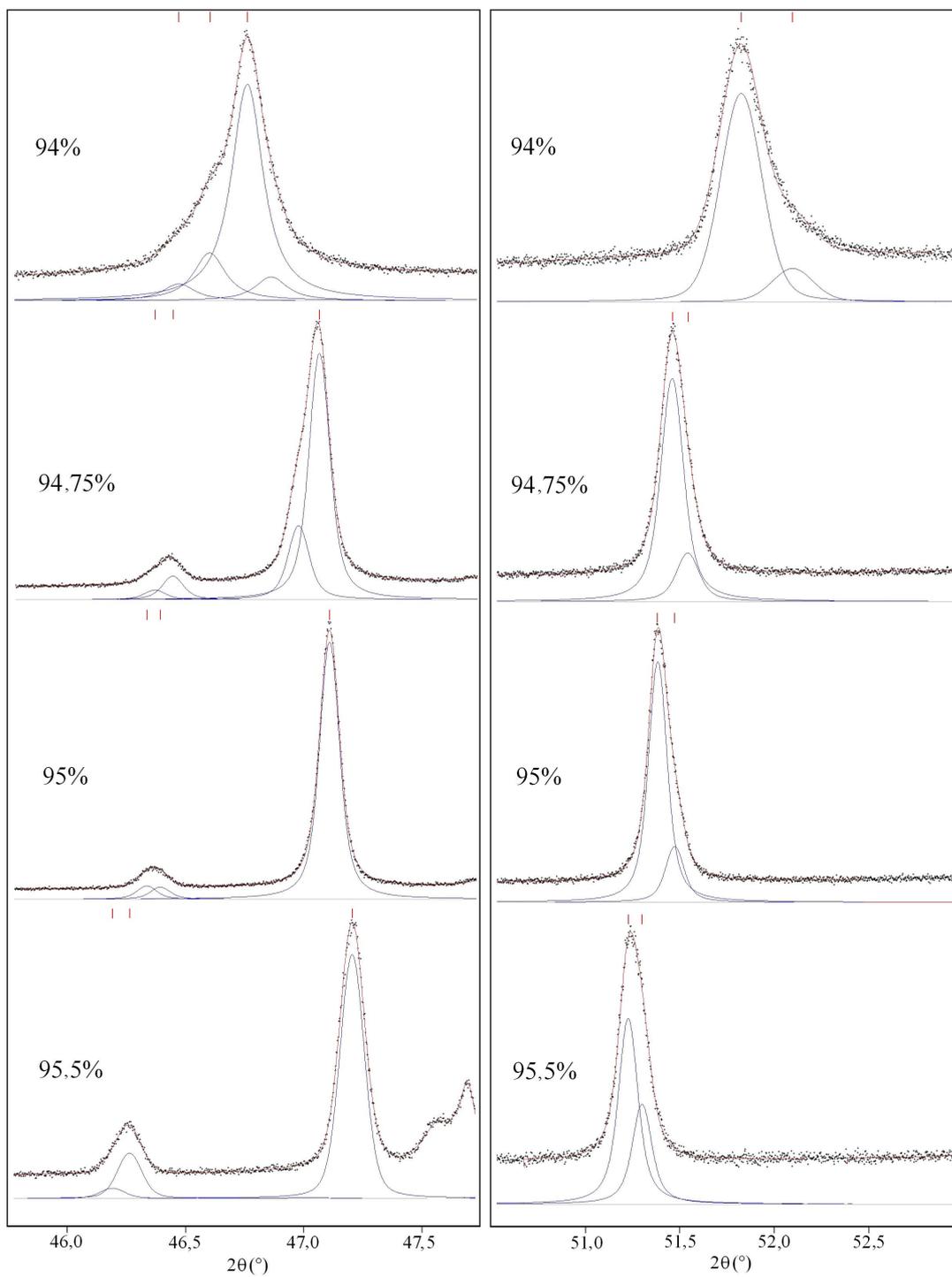


FIGURE I.17 – Profils des raies de diffraction utilisées pour l'extraction des largeurs intégrales β qui ont servi au tracé de Williamson-Hall.

correspondraient alors au minimum de déformation.

I.3.2.3 Spectroscopie Raman

Avant de discuter des spectres de diffusion Raman de nos échantillons, rappelons celui de la phase $TeO_2-\gamma$ dont la structure est proche. Il est présenté à la figure I.18, ainsi que celui de la phase $TeO_2-\alpha$ et ceux de nos échantillons.

Le spectre vibrationnel Raman de la phase $TeO_2-\gamma$ a d'abord été analysé par A. P. Mirgorodsky *et al.* par comparaison avec le spectre théorique modélisé à partir de la structure cristalline et des constantes de forces associées à chaque type de liaisons [20], puis confirmé par M. Soulis en suivant les processus de condensation de la molécule TeO_2 [21].

Voici les conclusions apportées. Ce spectre est caractérisé par une bande intense située à 683 cm^{-1} qui correspond au mouvement d'élongation en phase des liaisons $Te - O$ terminales. Cette bande est suivie d'une autre bande de faible intensité à 812 cm^{-1} qui est son correspondant asymétrique.

Nous constatons la présence d'une autre bande intense de fréquence 426 cm^{-1} , attribuée au mouvement de vibration symétrique des ponts $Te - O_{II} - Te$ avec son pendant antisymétrique à 611 cm^{-1} . Ce sont ces deux bandes qui montrent l'aptitude de la molécule TeO_2 à polymériser.

Les bandes situées dans les basses fréquences correspondent aux translations des chaînes les unes par rapport aux autres (vers 66 cm^{-1}), et aux rotations des chaînes sur elles-mêmes (vers 77 cm^{-1}).

Essayons maintenant d'analyser les spectres vibrationnels de nos échantillons. L'allure générale de ces spectres paraît similaire à celle observée pour le spectre de $TeO_2-\gamma$, ce qui veut dire que les structures à courtes et moyennes distances sont proches. On retrouve effectivement toutes les bandes de la phase $TeO_2-\gamma$ dans les spectres de nos échantillons, avec des largeurs de plus en plus importantes au fur et à mesure qu'on augmente le taux de bismuth dans la composition indiquant un désordre local. Deux différences majeures sont observées dans nos échantillons. La première est la bande à très basse fréquence observée à 66 cm^{-1} pour $TeO_2-\gamma$ qui baisse d'intensité à mesure qu'on augmente le taux de bismuth dans la composition jusqu'à disparaître complètement pour la phase de composition 94% en TeO_2 . La deuxième différence est observée au niveau de la bande large située entre 370 et 450 cm^{-1} . Lorsqu'on compare cette bande avec celles situées

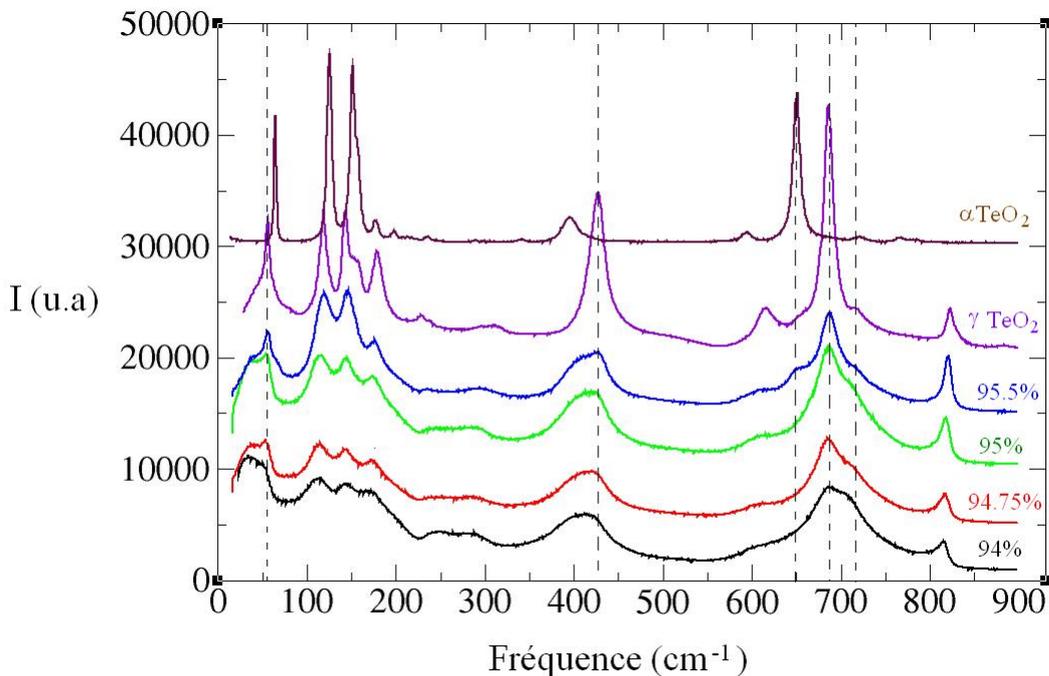


FIGURE I.18 – Spectres de diffusion Raman des phases α et γ de TeO_2 et des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94% ; 94,75% ; 95% et 95,5 % en moles de TeO_2).

dans la même région spectrale pour les phases TeO_2 - γ et α , on a envie de dire que c'est simplement une composition des bandes de ces deux phase α et γ . La bande relative à γ est bien présente, mais pas celle relative à α , plus exactement elle existe mais pas avec une telle intensité sinon on aurait également eu une bande beaucoup plus intense à 650 cm^{-1} .

Afin de comprendre l'origine de ces bandes, rappelons la structure cristalline de nos échantillons. La diffraction des rayons X a révélé que ces échantillons possèdent des structures proches de la phase TeO_2 - γ . La différence la plus importante a été remarquée au niveau des paramètres de maille et du déplacement des cations le long de l'axe z . Dans la structure, ce déplacement intervient tout particulièrement dans la liaison la plus longue du disphénoïde TeO_4 . Dans la phase TeO_2 - γ , cette liaison assure la connexion des chaînes linéaires infinies par le biais du pont asymétrique $Te - O_I - Te$ (voir la figure I.13).

Au fur et à mesure que la composante z/c du cation augmente, cette liaison s'allonge et le cation qui était au départ lié à l'atome d'oxygène d'une chaîne voisine se sépare

définitivement de lui et vient se lier à un autre atome d'oxygène, qui lui se trouve dans la même chaîne que le cation formant ainsi des ponts doubles $Te < O > Te$. Ce qui veut dire que dans la phase de composition 94% en TeO_2 , où la valeur z/c du cation est la plus importante, les chaînes linéaires sont complètement indépendantes les unes des autres (voir la figure I.13).

C'est justement la signature de cet effet structural que nous pensons voir dans les spectres Raman de nos échantillons. Si l'on se réfère à l'interprétation effectuée par M. Soulis [21], la bande à 66 cm^{-1} et son épaulement à 77 cm^{-1} correspondraient respectivement aux mouvement de translation des chaînes les unes par rapport aux autres et aux rotations des chaînes sur elles-mêmes, les deux, générées par les ponts asymétriques $Te - O_I - Te$. Il est donc prévisible de ne plus observer ces deux vibrations lorsque les ponts $Te - O_I - Te$ n'existent plus. C'est ce que l'on observe dans le spectre Raman de la phase à 94% en TeO_2 .

Par ailleurs, une analyse plus attentive de ces spectres vibrationnels nous montre que la bande à 66 cm^{-1} est corrélée avec celle à 426 cm^{-1} . En effet, la décroissance en intensité de la première est suivie d'une légère décroissance de la deuxième. Nous pensons que ceci est aussi la conséquence du changement structural cité un peu plus haut. Lorsque les ponts simples symétriques $Te - O_{II} - Te$ de départ se transforment en ponts doubles, les entités concernées par ces ponts doubles deviennent encore plus liées que dans le cas des ponts simples. Dans ce cas, la bande relative à ces ponts doit vibrer à une fréquence plus basse. Ce qui pourrait expliquer en partie l'étalement de la bande située à 426 cm^{-1} pour $TeO_{2-\gamma}$ vers les basses fréquences dans les spectres de nos échantillons. Evidemment, ceci n'explique pas la largeur importante de cette bande qui est plutôt due à un important désordre local déjà révélé par diffraction des rayons X. Rappelons que les facteurs de déplacement anisotrope de ces phases sont très importants dans la direction z (voir Tableau I.8) indiquant la présence de désordre sur la position des cations le long de l'axe z . C'est précisément dans cette direction que se trouvent les chaînes linéaires des unités TeO_2 reliées entre elles par les ponts symétriques $Te - O_{II} - Te$ dont la signature Raman est cette bande de vibration entre 370 et 450 cm^{-1} .

I.3.2.4 Analyse calorimétrique

Afin de caractériser la stabilité thermique de nos échantillons, nous avons effectué une analyse calorimétrique différentielle. Les résultats de cette mesure sont présentés à la figure

I.19.

Nous observons, pour tous les échantillons, un pic endothermique vers 600 °C qui correspond au plateau eutectique, ce qui est cohérent avec le diagramme de phase. Le pic eutectique est normalement suivi d'un autre pic, également endothermique, qui nous indique le passage complet de la phase solide à la phase liquide.

Remarquons à présent les deux pics exothermiques vers 425 °C et 500 °C à la composition 94 % en TeO_2 et qui sont beaucoup plus décalés vers les basses températures pour les trois autres échantillons.

Comme ces phases sont métastables, il est possible que l'une de ces transformations corresponde à la décomposition de la phase orthorhombique vers les deux composés définis qui bornent ce domaine de composition dans le diagramme de phases à savoir $TeO_2-\alpha$ et $Bi_2Te_4O_{11}$, stables thermodynamiquement. A quoi donc correspondrait alors l'autre transformation ?

Pour suivre l'évolution structurale à chaque température, une mesure par diffraction des rayons X en température paraît bien adaptée. Malheureusement, comme l'enregistrement d'un diagramme exploitable dure au moins 30 min, nos échantillons se trouvent décomposés en $TeO_2-\alpha$ et $Bi_2Te_4O_{11}$ avant la fin de l'enregistrement d'un seul diagramme dès 300 °C.

Nous nous sommes alors tournés vers la spectroscopie Raman en température, le temps d'acquisition étant très faible (40 s). Nous avons représenté à la figure I.20 les spectres à différentes températures des échantillons à 94% et 94,75 % en moles de TeO_2 , ce dernier ayant un comportement avec la température similaire à celui des deux autres compositions (95 % et 95,5 %).

Pour l'échantillon à 94 % en TeO_2 , dans l'intervalle de températures du premier pic endothermique observé lors de l'analyse DSC, nous remarquons une évolution du spectre Raman similaire à celle que nous avons observée en fonction de la composition avec le taux croissant en TeO_2 (voir fig. I.18). Les bandes s'affinent avec l'augmentation de la température alors que l'intensité du pic basse fréquence à 66 cm^{-1} croît. Nous pouvons donc penser que la phase métastable orthorhombique subit le même type d'évolution structurale en augmentant soit la température soit le taux de TeO_2 . C'est à dire, la diminution de la composante z/c du cation qui engendre la transformation des ponts doubles de la phase de composition 94% en ponts simples que nous trouvons dans la phase $TeO_2-\gamma$.

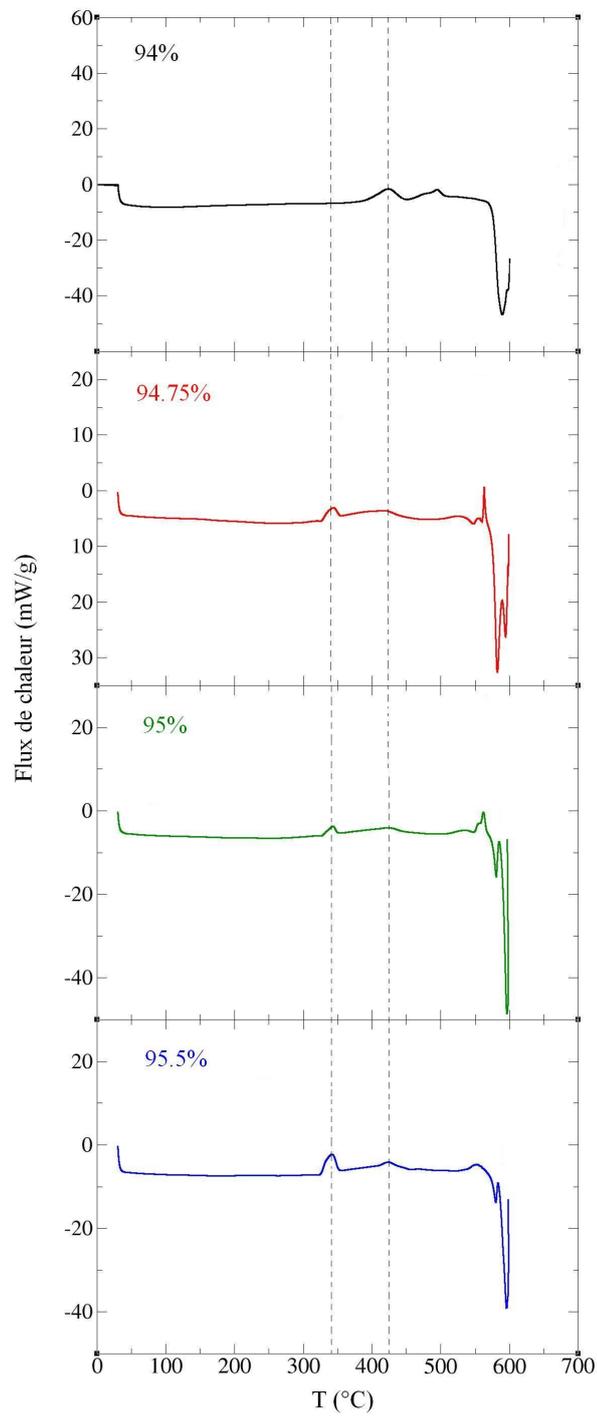


FIGURE I.19 – Courbes de DSC des échantillons des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de compositions 94%; 94,75 %; 95 % et 95,5 % en moles de TeO_2 .

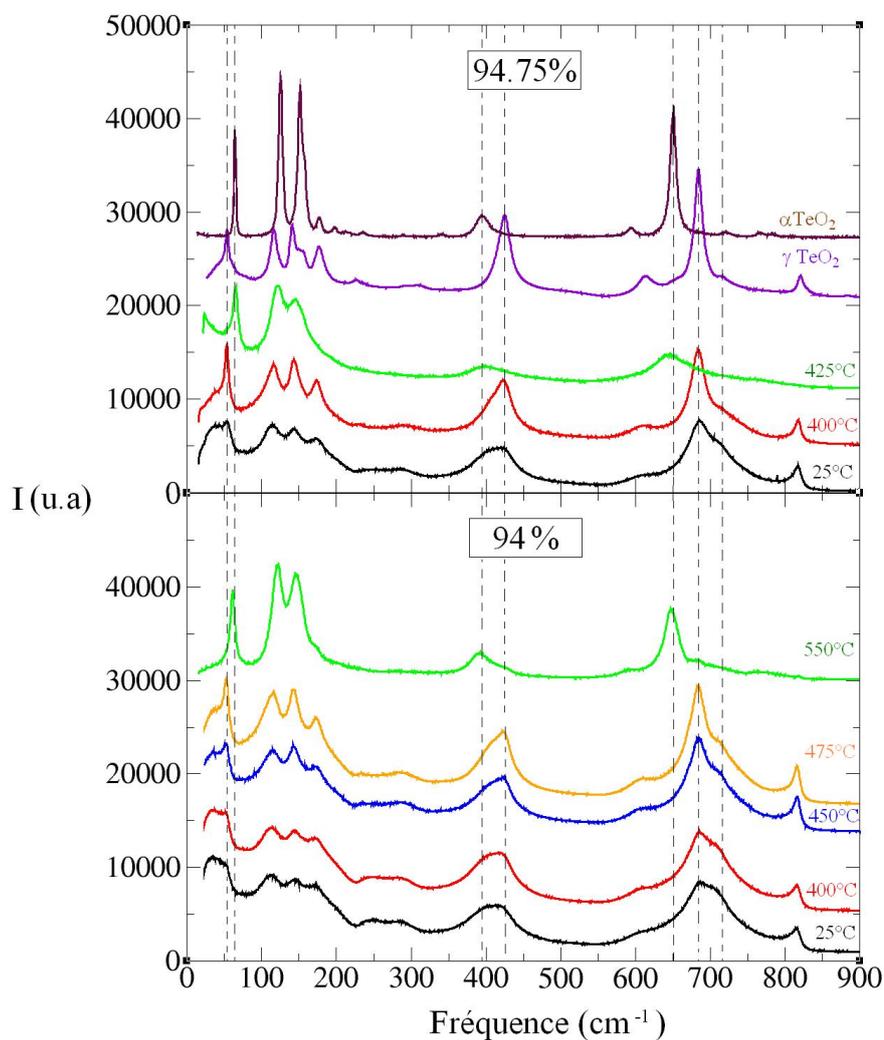


FIGURE I.20 – Spectres de diffusion Raman en température des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94 % et 94,75 % en moles de TeO_2 .

Vers 550°C, notre échantillon se trouve décomposé en les phase $TeO_2-\alpha$ et $Bi_2Te_4O_{11}$. C'est cette transformation qu'on voit apparaître par le deuxième pic exothermique lors de l'analyse DSC.

Concernant la phase à 94,75 % en TeO_2 , ces mêmes transformations sont observées mais à des températures plus basses. La première transformation structurale s'arrête vers 400°C alors que la décomposition en $TeO_2-\alpha$ et $Bi_2Te_4O_{11}$ apparaît à 425°C, ce qui est

cohérent avec l'analyse DSC. Ceci se produit également avec les deux autres échantillons (95 % et 95,5 % en TeO_2). Le fait que la phase de composition 94% en TeO_2 se comporte ici différemment par rapport aux autres compositions rejoint l'analyse faite précédemment sur les diagrammes de Williamson-Hall de ces mêmes composés mais que nous n'arrivons pas à expliquer.

Par ailleurs, il est important de préciser que ces transformations sont irréversibles. En effet, pendant ces mesures, nous avons enregistré systématiquement un spectre à la température donnée, puis un deuxième après le retour à l'ambiante et les deux sont identiques.

La spectroscopie Raman nous a déjà donné plusieurs informations qui ont permis d'expliquer les mesures DSC. Il serait tout de même intéressant de voir ce que donne la diffraction des rayons X. Maintenant que l'on sait que ces transformations sont irréversibles, nous avons pensé à d'abord recuire nos échantillons avec le même cycle thermique que la mesure DSC et ensuite enregistrer le diagramme de diffraction des rayons X à température ambiante. Les résultats de ces mesures sont illustrés aux figures [I.21](#), [I.22](#).

Après avoir analysé les spectres Raman et observé que l'évolution avec la température était similaire à celle avec la composition, nous nous attendions à obtenir des diagrammes de diffraction des rayons X qui vont dans ce sens.

Cependant, le résultat obtenu est surprenant. La décomposition est bien obtenue à la température attendue (550°C pour l'échantillon 94 % et 425 °C pour les autres), mais l'évolution du diagramme aux températures qui précèdent cette décomposition est différente de celle obtenue avec la composition. Contrairement à l'évolution observée avec la composition, la raie vers 23° (2θ) n'apparaît pas. Les deux raies vers 27° (2θ) sont bien séparées ici alors qu'elles sont superposées dans l'évolution avec la composition.

Nous nous sommes alors posé la question suivante. La bande de vibration Raman à 66 cm^{-1} est due à la translation des chaînes linéaires infinies entre elles par le biais de la liaison Te-O la plus longue, elle même créée par la position du cation z/c dont la signature dans le diagramme X est la raie à 23° (2θ). Or ici, cette raie de diffraction est inexistante et on observe malgré tout l'apparition de la bande de vibration Raman à 66 cm^{-1} à partir d'une certaine température, contredisant ainsi notre analyse spectroscopique précédente.

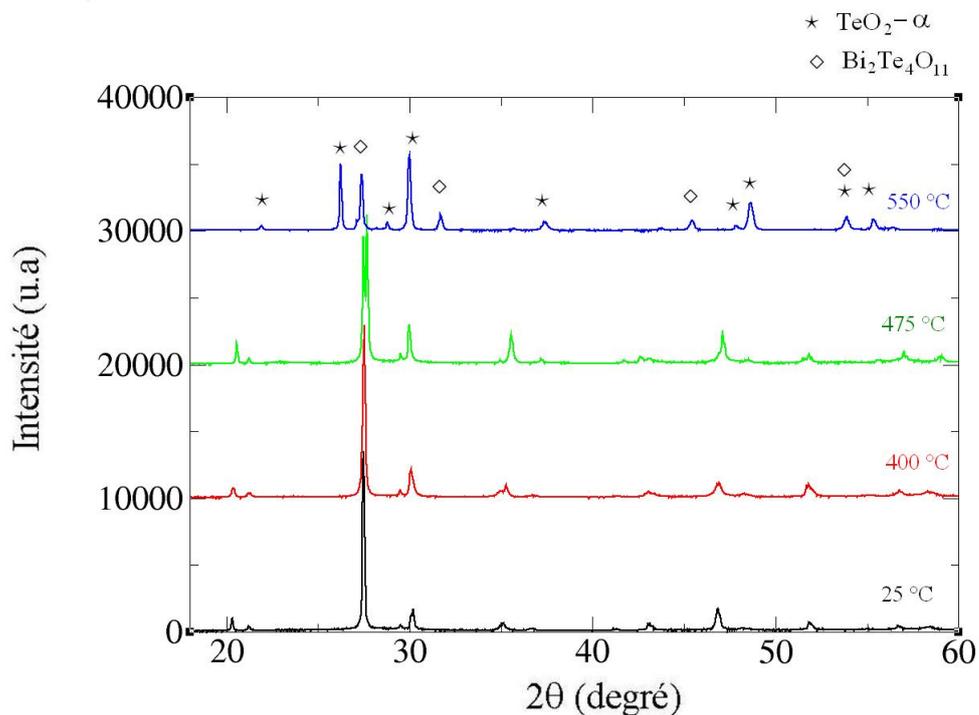


FIGURE I.21 – Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec la température de la phase métastable orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en moles de TeO_2 . Ceci n'est pas le résultat d'une thermo-diffraction. Les diagrammes ont été enregistrés à l'ambiante après recuit des échantillons aux températures indiquées sur la figure.

Afin de comprendre, nous avons effectué un affinement de type Rietveld de la structure de la phase 94 % en taux de tellure recuite à la température 475 °C. Nous comparons dans le tableau I.10 la structure de la phase 94 % à la température ambiante avec son recuit à 475 °C. L'analyse de ces deux structures montre que la distance $Te - O$ qui sépare les chaînes linéaires infinies entre elles se raccourcit avec le recuit et se rapproche de celle de $TeO_2-\gamma$. En effet, elle passe de 2,502(Å) à température ambiante à 2,420 (Å) à 475 °C toujours pour la phase 94% en taux de tellure. Bien que la distance 2,420 (Å) paraît toujours importante, elle semble suffisante pour faire apparaître le mouvement de vibration des chaînes entre elles dont la signature est la bande Raman à 66 cm^{-1} .

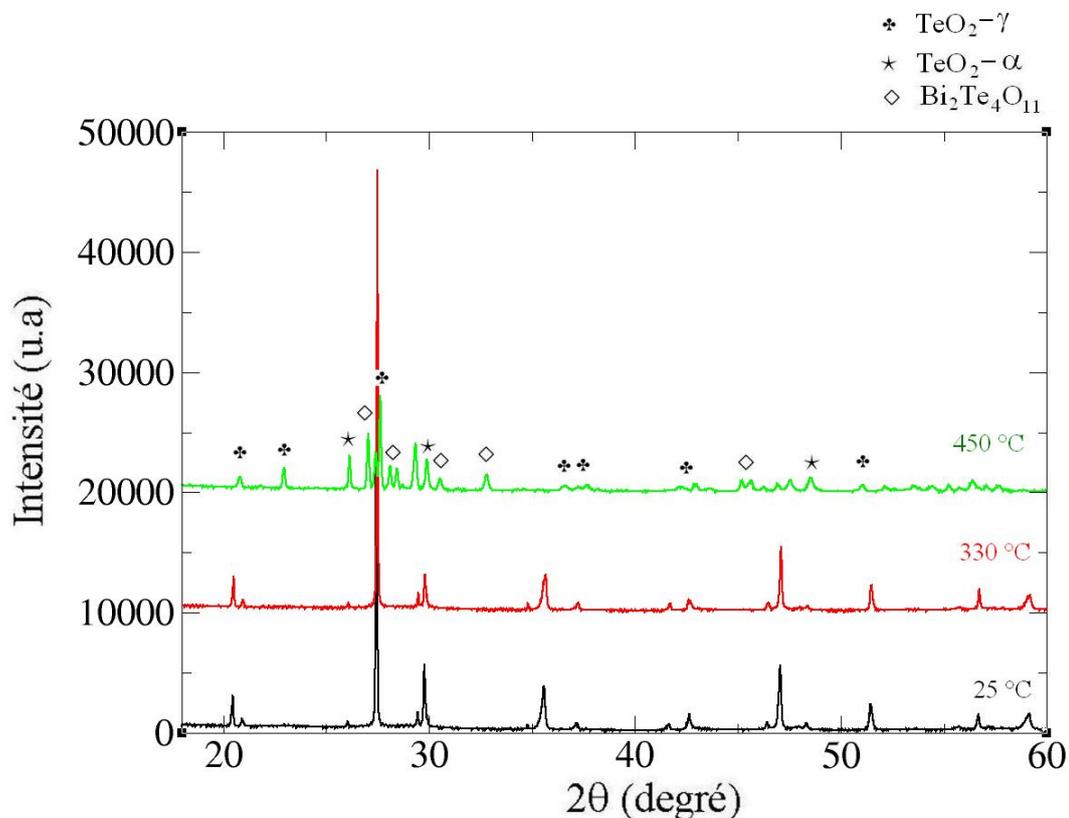


FIGURE I.22 – Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec la température de la phase métastable orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94,75% en moles de TeO_2 . Ceci n'est pas le résultat d'une thermo-diffraction. Les diagrammes ont été enregistrés à l'ambiante après recuit des échantillons aux températures indiquées sur la figure.

	25°C			475°C			$TeO_2-\gamma$		
a (Å)	5,135			5,056			4,898		
b (Å)	8,393			8,410			8,576		
c (Å)	4,202			4,267			4,351		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Te/Bi	0,977	0,1028	0,224	0,976	0,108	0,239	0,970	0,102	0,136
O_I	0,769	0,295	0,203	0,748	0,287	0,180	0,759	0,281	0,173
O_{II}	0,833	0,063	0,648	0,865	0,065	0,606	0,855	0,036	0,727
$d(Te - O)_4$ (Å)	2,502			2,420			2,197		

TABLE I.10 – Affinement Rietveld de la structure de la phase 94 % à la température ambiante et de son recuit à 475 °C.

I.4 Conclusion

Nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation structurale et thermique des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ avec les compositions suivantes : 94 % ; 94,75 % ; 95 % et 95,5 % en moles de TeO_2 .

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X combinée à des affinements de types "Whole Pattern Fitting" et Rietveld ainsi que l'extraction des largeurs des raies de diffraction ont été particulièrement difficiles indiquant la complexité de ces phases. En effet, les raies de diffraction de ces phases ne sont pas symétriques et semblent souvent dédoublées. Bien que l'on puisse penser à une légère distorsion de la maille orthorhombique utilisée, nous n'avons pu jusqu'à présent déterminer aucun autre groupe d'espace et aucune métrique complètement satisfaisants ; si bien que $P2_12_12_1$ est toujours le meilleur groupe d'espace pour décrire ces phases.

L'ensemble des techniques utilisées a révélé que les structures de ces phases sont généralement proches de celle la phase $TeO_{2-\gamma}$. Ces phases peuvent être alors considérées comme des solutions solides de Bi_2O_3 dans $TeO_{2-\gamma}$. Quelques différences ont toutefois été mises en évidence. La position z/c du cation augmente lorsqu'on passe de la phase $TeO_{2-\gamma}$ à la phase de composition 94%. Ce déplacement du cation implique la transformation des chaînes à ponts simples de la phase $TeO_{2-\gamma}$ en chaînes à ponts doubles $Te < O > Te$ dans la phase de composition 94%. Une orientation différente des disphénoïdes TeO_4 et des paires électroniques libres des atomes de tellure a également été observée entre la phase $TeO_{2-\gamma}$ et la phase de composition 94%.

Par ailleurs, le réseau cristallin de ces phases présente des microdéformations assez importantes en gardant une cohérence jusqu'à environ 200 nm en moyenne.

Enfin, nous avons complété cette étude par une analyse thermique. Celle-ci a révélé que ces phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94,75% ; 95% et 95,5% en moles de TeO_2) sont stables jusqu'à 320 °C. Au-delà de cette température, quelques changements structuraux apparaissent (légères modifications des paramètres de maille) avant d'arriver à une décomposition complète en TeO_2 et $Bi_2Te_4O_{11}$ à 425 °C. Par contre la phase de composition 94 % en moles de TeO_2 se comporte de façon complètement différente par rapport aux autres compositions en étant beaucoup plus stable car ces mêmes

transformations sont observées mais à des températures plus élevées (425 et 520°C). Le comportement différent de la phase de composition 94 % en moles de TeO_2 par rapport aux autres compositions a également été observé lors de l'analyse de la microstructure en mettant en évidence un taux de microdéformation beaucoup plus élevé par rapports aux autres compositions. La cause du comportement particulier de la phase de composition 94% reste inconnue.

Bibliographie

- [1] P. Schmidt and H. Oppermann. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623 :174, 1997.
- [2] G. Perez and P. Hagemuller. *Revue de Chimie Minérale*, 8 :453, 1971.
- [3] B. Frit and M. Jaymes. *Revue de Chimie Minérale*, 9 :837, 1972.
- [4] M. El-Farissi. *Caractérisation structurale et propriétés électriques de nouveaux matériaux oxydes à base de Bi^{III} , Te^{IV} et Ln^{III}* . Thèse de l' Université de Limoges., 1987.
- [5] O. Durand. *Propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordonnées dans le système $TeO_2 - Bi_2O_3$* . Thèse de l'Université de Limoges N°30, 2006.
- [6] O. Noguera, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, M. Smirnov, P. Thomas, and J.C. Champarnaud. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 330 :50, 2003.
- [7] G. Malmros. *Acta. Chem. Acad.*, 24 :2, 1970.
- [8] J.W. Medernach and R.L. Synder. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 61 :11, 1978.
- [9] W.S. Chumb and R.L. Rittner. *J. Amer. Ceram.*, 65 :1055, 1943.
- [10] H.J. Rossell, M. Leblanc, G. Férey, D.J.M. Bevan, D.J. Simpson, and M.R. Taylor. *Australian Journal of Chemistry*, 45 :1415, 1992.
- [11] J. Rodriguez-Carvajal. Fullprof program, 2004.
<http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>.
- [12] O. Masson. Peakoc program, 2006.
<http://www.esrf.fr/computing/scientific/PEAKOC/MAIN.htm>.
- [13] G.M. Sheldrick. Shelxl-97, program for refinement of crystal structures, 1997.
- [14] René Poilblanc et Francois Crasnier. Spectroscopies infrarouge et raman. *EDP Science*, 2006.
- [15] J.C. Champarnaud-Mesjard, S. Blanchandin, P. Thomas, A. Mirgorodski, T. Merle-Méjean, and B. Frit. *J. Phys. Chem. Sol.*, 61 :1499, 2000.

- [16] O. Masson and D. Hamani. Communication privée. *SPCTS, Université de Limoges, France*.
- [17] B. Silvi and A. Savin. *Nature*, 371 :683, 1994.
- [18] D. Hamani. *Thèse de l'Université de Limoges*, soutenance prévue en octobre 2010.
- [19] G.K. Williamson and W.H Hall. *Acta Metallurgica*, 1 :22, 1953.
- [20] A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud, P. Thomas, and B. Frit. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61 :501, 2000.
- [21] M. Soulis. *Structure et propriétés optiques non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure : approche cristallographique et calculs ab-initio*. Thèse de l'Université de Limoges, 2007.

Chapitre II

Génération de seconde harmonique dans les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$

Les phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ possèdent des structures non-centrosymétriques. Cette condition est nécessaire pour l'apparition d'effets liés à la non-linéarité optique du deuxième ordre comme la génération de seconde harmonique qui nous intéresse particulièrement.

Nous avons alors effectué des mesures expérimentales de génération de seconde harmonique, sur des échantillons de poudres, dont nous présentons et discutons les résultats dans ce chapitre. Mais avant cela, rappelons brièvement quelques définitions et principes théoriques généraux sur les phénomènes d'optique non-linéaire.

II.1 Généralités sur l'optique non-linéaire

II.1.1 La polarisation de la matière

Lorsqu'on place un matériau conducteur sous un champ électrique, on obtient un libre déplacement des charges électriques (électrons, ions) sur tout le volume du matériau, autrement dit, on assiste au passage du courant électrique. Si maintenant on réalise cette même expérience avec un matériau parfaitement isolant, les charges ne seront plus conduites mais légèrement déplacées par rapport à leurs positions initiales. On parle alors

de polarisation.

Cette grandeur physique macroscopique est très importante dans l'étude des propriétés des matériaux diélectriques (isolants). Elle désigne la densité de dipôles électriques $\vec{\mu}$. Son unité dans le système international est le $\frac{Coulomb}{m^2}$:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (II.1)$$

Les moments dipolaires $\vec{\mu}_i$ caractérisent quant à eux des dipôles électriques. Dans l'exemple d'un noyau (de charge $+q$) et d'un électron (charge $-q$) distants de r , le moment dipolaire $\vec{\mu}$ s'écrit :

$$\vec{\mu} = q\vec{r} \quad (II.2)$$

Ce concept a été introduit par Faraday alors qu'il étudiait le comportement des isolants électriques dans des champs électrostatiques.

II.1.2 L'optique non-linéaire

Un rayonnement électromagnétique comme son nom l'indique est constitué d'un champ magnétique et d'un champ électrique. Une lumière agit donc sur un isolant de la même façon qu'un champ électrique seul (polarisation des charges).

Lorsqu'on éclaire un isolant, la polarisation se traduit par la transmission, la diffusion, ou encore l'absorption et la ré-émission de la lumière. La polarisation induite (P) est alors proportionnelle au champ électrique (ξ) dont la lumière appliquée est la source :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \chi^{(1)}\vec{\xi} \quad (II.3)$$

où P_0 est la polarisation statique, et le terme $\chi^{(1)}$ est la polarisabilité linéaire macroscopique plus fréquemment appelé "susceptibilité optique linéaire". C'est un tenseur de degré 2 (matrice 3x3) . Il correspond aux phénomènes linéaires cités au début de ce paragraphe.

Dans le cas d'un éclairage intense (cas d'un laser puissant par exemple), la contribution non-linéaire de la réponse de ce même milieu n'est plus négligeable engendrant, en plus de la transmission et diffusion habituelles, la génération d'autres effets

optiques telle que la génération d'harmoniques (*i.e.* fréquences multiples de la fréquence fondamentale). La nouvelle polarisation s'écrit alors sous forme de puissances successives du champ électrique [1].

$$\begin{aligned} U. \text{ at. } : P &= P_0 + \chi^{(1)}\xi + \chi^{(2)}\xi^2 + \chi^{(3)}\xi^3 + \dots \\ Sys. \text{ int. } : P &= P_0 + \varepsilon_0\chi^{(1)}\xi + \varepsilon_0\chi^{(2)}\xi^2 + \varepsilon_0\chi^{(3)}\xi^3 + \dots \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

-Le terme P_0 est la polarisation statique.

-Le premier terme $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire.

-Le second terme $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre. C'est un tenseur de degré 3 (matrice 3x3x3). Ce terme donne lieu entre autre à l'émission de lumière à la fréquence double du rayonnement incident ;

-Le troisième terme $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre. C'est un tenseur de degré 4 (matrice 3x3x3x3). Comme effet optique lié à ce terme, on peut citer l'émission d'une lumière à la fréquence triple du rayonnement incident.

$-\varepsilon_0$ est la permittivité du vide dont la valeur est égale à $8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{Farad}}{\text{m}}$.

II.1.3 La non-linéarité du second ordre

Les interactions issues de la non-linéarité du deuxième ordre sont des interactions paramétriques dans lesquelles des ondes lumineuses interagissent les unes avec les autres [2].

Dans le cas, par exemple, de deux champs avec des fréquences différentes $\xi_1(\omega_1)$ et $\xi_2(\omega_2)$, ces champs sont couplés pour former le champ résultant ξ .

$$\xi^2 = (\xi_1 + \xi_2)^2 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + 2\xi_1\xi_2 \quad (\text{II.5})$$

Quant au tenseur susceptibilité du second ordre $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p; \omega_n, \omega_m)$, il est défini comme une constante issue de la proportionnalité entre l'amplitude de la polarisation non-linéaire du second ordre et l'amplitude du champ électrique :

$$P_i(\omega_p) = \sum_{jk} \sum_{n,m} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_p; \omega_n, \omega_m) \xi^2(\omega_n, \omega_m) \quad (\text{II.6})$$

La conservation de l'énergie E implique la conservation des fréquences ω des rayonnements mis en jeu. Car si :

$$E_{\text{photon}(p)} = E_{\text{photon}(n)} + E_{\text{photon}(m)} \quad (\text{II.7})$$

et :

$$E_{\text{photon}} = \hbar\omega \quad (\text{II.8})$$

alors :

$$\omega_p = \omega_n + \omega_m \quad (\text{II.9})$$

Cependant, ces interactions optiques sont efficaces seulement lorsque la condition de l'accord de phase est satisfaite [2–4]. L'onde initiale génère une onde de polarisation dans le matériau qui vient se propager au côté de l'onde initiale. Mais l'actuelle onde lumineuse provoquée par cette polarisation se propage avec une vitesse différente qui est déterminée par l'indice de réfraction du matériau pour cette longueur d'onde spécifique. Ceci cause des déphasages entre les ondes intervenant dans ce processus (fondamentales et générées) par le matériau qui conduisent à des combinaisons destructives. Nous parlerons plus en détails de cette condition un peu plus loin dans ce manuscrit.

Sous des conditions correctement optimisées, il est possible d'obtenir plus de 50 % d'efficacité de conversion (parfois même plus de 80 %) en focalisant un faisceau laser intense dans un cristal non-linéaire (par exemple : KDP , KTP , $LiNbO_3$, etc ...) [5–7].

Selon la façon de combiner les fréquences, il en résulte différents effets non-linéaires du second ordre que l'on exposera dans les paragraphes suivants.

II.1.3.1 La génération de seconde harmonique (*GSH*)

La génération de seconde harmonique est un processus non-linéaire du deuxième ordre dans lequel des photons de même énergie interagissant avec un matériau non-linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons [8]. L'énergie du photon résultant sera égale à la somme des énergies des deux photons de départ. Ceci se traduit dans la description ondulatoire par une onde possédant une fréquence double des ondes initiales, et la moitié

de la longueur d'onde initiale (fig. II.1).

$$\omega_2 = 2\omega_1 \quad (\text{II.10})$$

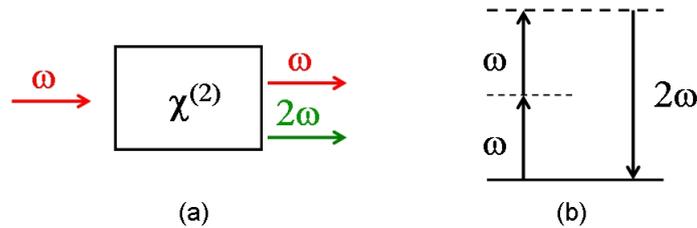


FIGURE II.1 – Processus de génération de seconde harmonique schématisant l'interaction de l'onde fondamentale ω avec un milieu non-linéaire.

Dans la plupart des cas, l'onde fondamentale est délivrée par un rayonnement laser, et l'onde à la fréquence doublée (la seconde harmonique) est générée sous forme d'un rayonnement se propageant dans la même direction. Cette technique est largement utilisée, notamment pour générer de la lumière verte à 532 nm à partir d'un laser infrarouge à 1064 nm. Certains pointeurs laser verts utilisent d'ailleurs cette technique.

II.1.3.2 Génération de la somme et de la différence des fréquences

Dans le cas de la génération de la somme ou de la différence des fréquences, deux ondes lumineuses avec les fréquences ω_1 et ω_2 interagissent dans un matériau non-linéaire (diélectrique où les tenseurs de susceptibilités non linéaires sont non-nuls) pour donner naissance à une nouvelle onde lumineuse dont la fréquence est la somme (fig. II.2) ou la différence (fig. II.3) des deux fréquences initiales [9].

II.1.4 Accord de phase

Tel que nous l'avons mentionné précédemment, afin d'obtenir une grande efficacité de conversion il est nécessaire que la lumière fondamentale (à convertir) et la lumière de seconde harmonique (convertie) soient en phase. Autrement dit, la différence entre la résultante des vecteurs d'ondes $k(\omega_i)$ des ondes fondamentales incidentes et le vecteur

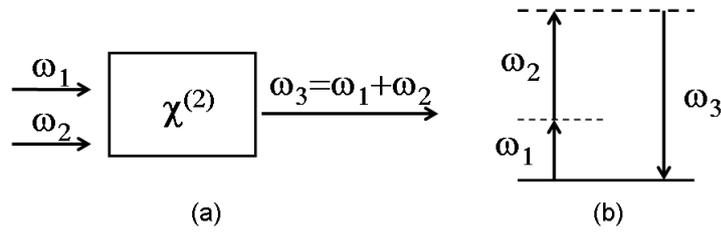


FIGURE II.2 – Processus de génération de la somme des fréquences schématisant l'interaction des ondes fondamentales ω_1 et ω_2 avec un milieu non-linéaire.

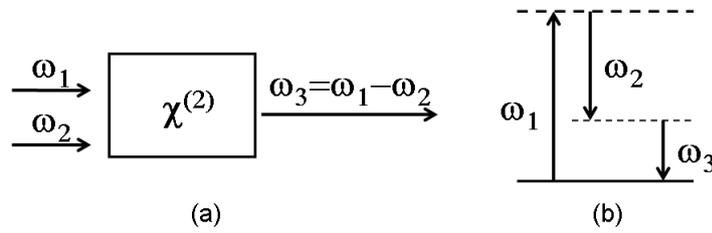


FIGURE II.3 – Processus de génération de la différence des fréquences schématisant l'interaction des ondes fondamentales ω_1 et ω_2 avec un milieu non-linéaire.

d'onde $k(2\omega)$ de l'onde générée, notée Δk , doit être nulle [10].

Ceci est représenté dans le cas de la génération de seconde harmonique à la figure II.4 :

$$\Delta k = 2k(\omega) - k(2\omega) \tag{II.11}$$

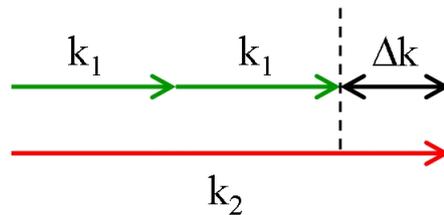


FIGURE II.4 – Représentation schématique du déphasage des vecteurs d'ondes.

Sans cette condition, les ondes générées au cours de la propagation dans le milieu non-linéaire se déphasent et finissent par interférer de façon destructive. Lorsque l'accord de phase est réalisé, les ondes interfèrent de façon constructive.

Si on rappelle que la quantité de mouvement d'un photon est :

$$\vec{p} = \hbar \vec{k} \quad (\text{II.12})$$

(avec : \hbar la constante de Planck réduite et \vec{k} le vecteur d'onde), alors la relation d'accord de phase traduit tout simplement la conservation de la quantité de mouvement des photons.

En réalité, le déphasage Δk se produit après avoir traversé une certaine longueur spécifique à chaque matériau. Cette longueur est appelée "Longueur de cohérence (l_c)" et est définie de la façon suivante :

$$l_c = \frac{\pi}{\Delta(k)} \quad (\text{II.13})$$

En tenant compte de cet effet, l'intensité de la seconde harmonique, par exemple, générée est donnée par la formule suivante et est schématisée à la figure II.5 :

$$I(2\omega) = (I_{max}(2\omega)) \frac{\sin^2(\Delta k L/2)}{(\Delta k L/2)^2} \quad (\text{II.14})$$

L est la longueur du matériau non-linéaire traversé par l'onde à la fréquence fondamentale et $\Delta k = 2k(\omega) - k(2\omega)$.

Cette formule est en fait une fonction périodique fortement amortie. Pour obtenir un taux de conversion optimal, il est nécessaire de s'affranchir de ce processus en se plaçant dans les conditions d'accord de phase [10].

La figure II.5 illustre le comportement de l'équation (II.14). On voit clairement que l'efficacité du doublage de fréquence est maximale quand Δk est nul. Cette efficacité diminue fortement dès que la valeur absolue de la quantité $\Delta k L/2$ augmente.

Contrairement au principe de conservation de l'énergie qui est toujours vérifié, l'accord de phase est une condition qui ne se réalise pas toujours. En effet, la vitesse de la lumière dans un matériau dispersif varie selon la longueur d'onde à cause de la variation de l'indice de réfraction. Dans certains cristaux non-linéaires, une combinaison particulière

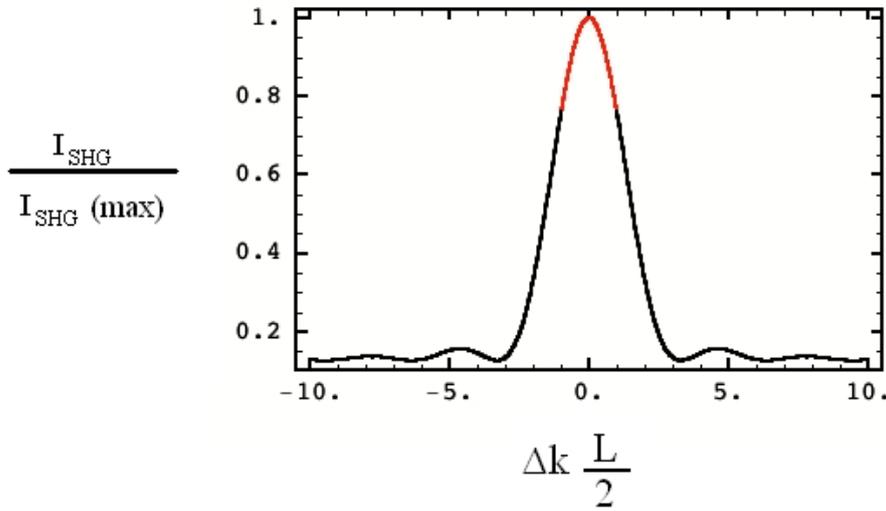


FIGURE II.5 – Représentation de l'évolution de $I(2\omega)/(I_{max}(2\omega))$ en fonction du déphasage $\Delta kL/2$.

des conditions d'orientation du cristal et de température fait en sorte que, à cause de la biréfringence, la lumière fondamentale et celle de seconde harmonique sont confrontées au même indice de réfraction et restent donc en phase en se propageant (fig. II.6).

$$n_o(2\omega) = n_e(\omega)$$

où $n_o(2\omega)$ est l'indice de réfraction ordinaire de la lumière à la fréquence 2ω et $n_e(\omega)$ l'indice de réfraction extra-ordinaire de la lumière à la fréquence ω .

Cette méthode est appelée "Accord de phase par biréfringence" (birefringent phase matching *BPM*). Sa découverte est attribuée à Joseph Paul D. Maker en 1962 [11].

Toujours la même année (1962), une nouvelle méthode d'accord de phase a été imaginée par Nicolas Bloembergen (prix Nobel de physique en 1981) et John Armstrong ainsi qu'indépendamment par P. A. Franken. Cette méthode est appelée "Quasi-accord de phase" (Quasi Phase Matching *QPM*). Elle est basée sur la modulation périodique du signe du coefficient non-linéaire dans le matériau défini. Le signe de la non-linéarité du matériau est donc inversé à chaque longueur de cohérence. Ceci équivaut à rajouter une phase π au désaccord de phase, c'est-à-dire à renverser le sens du transfert d'énergie entre les ondes. Les interférences destructives qui ont normalement lieu à chaque longueur de

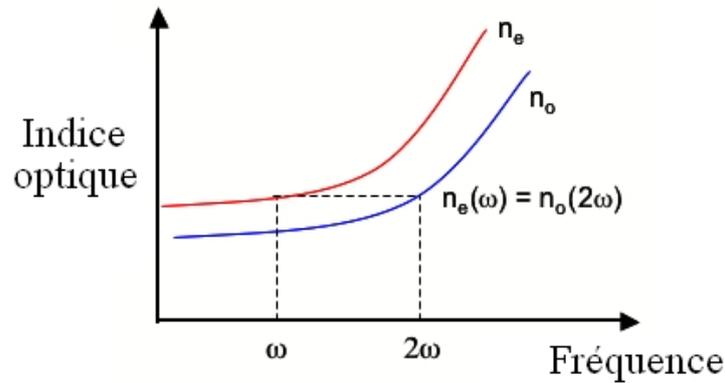


FIGURE II.6 – Accord de phase par biréfringence : coïncidence de $n_e(\omega)$ avec $n_o(2\omega)$.

cohérence sont supprimées, et la puissance des ondes générées peut croître continuellement à la traversée du milieu non-linéaire [2, 12, 13].

Pour illustrer cette méthode, nous pouvons citer l'exemple du niobate de lithium périodiquement polé *PPLN* (pour l'anglais : Periodically Poled Lithium Niobate) réalisé par l'équipe de Matuo Yamada des laboratoires Sony à la fin des années 1990, puis par celle de Martin Fejer de l'Université de Stanford. Cet exemple consiste à découper des plaquettes dans le matériau, puis à les coller ensemble en alternant l'orientation (voir la figure II.7) de sorte à réaliser le quasi-accord de phase.

II.1.5 Propriétés de symétrie

II.1.5.1 Influence de la symétrie du cristal

La forme des tenseurs des susceptibilités optiques linéaires et non-linéaires est régie par la symétrie du cristal [1]. Afin de schématiser cette propriété, prenons le cas simple d'un cristal dont l'arrangement atomique dans les directions x et y est identique, et différent selon la direction z . Ce qui veut dire que la structure du cristal sera exactement la même après une rotation de 90° autour de l'axe z . Par conséquent, la polarisation obtenue dans la direction x sera exactement la même que dans la direction y . L'élément du tenseur susceptibilité du deuxième ordre $\chi_{zxx}^{(2)}$ sera donc égal à $\chi_{zyy}^{(2)}$. Pour généraliser ce schéma, plus notre cristal possède d'éléments de symétrie, plus les composantes des

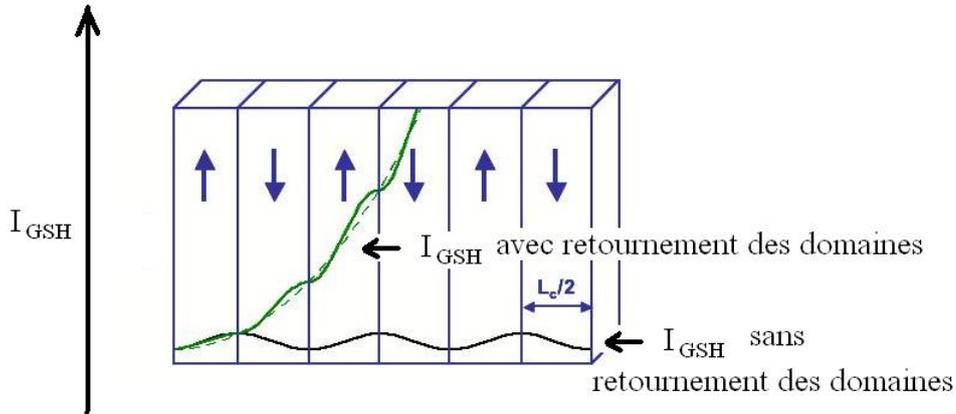


FIGURE II.7 – Schéma d'un cristal périodiquement retourné, et évolution de l'intensité générée dans le cristal dans le cas où il y a ou pas retournement des domaines.

tenseurs susceptibilité optique seront dépendantes les unes des autres (égalité par exemple).

Cependant, la susceptibilité du deuxième ordre en particulier est naturellement annulée dans un cristal centrosymétrique (possédant un centre d'inversion). Ceci est démontré de la façon suivante. Si on applique un champ électrique ξ dans un cristal quelconque, on obtient la polarisation non-linéaire du deuxième ordre suivante :

$$P^{(2)} = \chi^{(2)}\xi^2 \quad (\text{II.15})$$

Si maintenant on applique le même champ électrique mais dans la direction opposée ($-\xi$), la nouvelle polarisation sera :

$$\begin{aligned} P'^{(2)} &= \chi^{(2)}(-\xi)^2 \\ &= \chi^{(2)}(\xi)^2 \\ &= P^{(2)} \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Si le cristal est centrosymétrique, la polarisation non-linéaire du second ordre $P'^{(2)}$ est l'opposé de $P^{(2)}$. Ce qui nous mène au résultat suivant :

$$P^{(2)} = -P^{(2)} = 0 \quad (\text{II.17})$$

et donc,

$$\chi^{(2)} = -\chi^{(2)} = 0 \quad (\text{II.18})$$

démontrant ainsi l'absence de génération de seconde harmonique au sein d'un cristal centrosymétrique.

II.1.5.2 La symétrie de Kleinman

En 1962, Kleinman du laboratoire Bell Telephone, analyse et décompose les mécanismes agissant sur la non-linéarité du deuxième ordre. Ils sont au nombre de quatre. Trois mécanismes sont reliés aux mouvement des ions et dépendent fortement de la fréquence, et un quatrième, indépendant de la fréquence, qui est lui relié aux processus électroniques. Pour que ce dernier mécanisme soit prédominant, la fréquence de la radiation doit être supérieure à la fréquence de résonance des ions. Ainsi, à haute fréquence, les processus non-linéaires du deuxième ordre deviennent indépendants de la fréquence [14].

Voyons concrètement de quoi il s'agit. Dans le cas général, la susceptibilité ONL $\chi_{ijk}^{(2)}$ dépend de la fréquence. La permutation des indices i, j, k est donc suivie de la permutation des fréquences :

$$\begin{aligned} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_1 = -\omega_2 + \omega_3) \\ &= \chi_{kij}^{(2)}(\omega_2 = \omega_3 - \omega_1) \\ &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_2 - \omega_2) \\ &= \chi_{jik}^{(2)}(\omega_1 = \omega_3 - \omega_2) \\ &= \chi_{kji}^{(2)}(\omega_2 = -\omega_1 + \omega_3) \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

D'après Kleinman, en supposant qu'on soit dans des conditions où le mécanisme électronique prédomine, $\chi^{(2)}$ ne dépend plus de la fréquence. Il est donc possible maintenant

de permuter les indices i, j, k sans qu'il soit nécessaire de permuter les fréquences :

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) &= \chi_{jki}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\
 &= \chi_{kij}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\
 &= \chi_{ikj}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\
 &= \chi_{jik}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2) \\
 &= \chi_{kji}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 + \omega_2)
 \end{aligned} \tag{II.20}$$

En combinant ce résultat connu sous le nom "Les conditions de symétries de Kleinman" avec les propriétés de symétrie du cristal, le tenseur de susceptibilité optique peut être extrêmement simplifié.

Le résultat de Kleinman permet d'alléger l'écriture du tenseur $\chi^{(2)}$ en employant la notation de Voigt suivante :

$$d_{il} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \tag{II.21}$$

jk :	xx	yy	zz	yz=zy	zx=xz	xy=yx
l :	1	2	3	4	5	6

Le tenseur de susceptibilité optique non-linéaire peut alors être représenté par seulement une matrice 3x6

$$d_{il} = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{vmatrix} \tag{II.22}$$

En tenant compte des libres permutations d'autres indices supplémentaires, on obtient finalement que 10 éléments d_{il} indépendants :

$$d_{il} = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{16} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{14} & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & d_{23} & d_{13} & d_{14} \end{vmatrix} \tag{II.23}$$

II.1.5.3 La valeur effective de la susceptibilité du second ordre

Pour des directions de propagation et de polarisation données, il est possible d'exprimer la polarisation non-linéaire qui donne naissance à la seconde harmonique par une valeur moyenne du tenseur de susceptibilité du deuxième ordre :

$$P(2\omega) = 2d_{eff}\xi^2(\omega) \quad (\text{II.24})$$

d_{eff} est donc obtenue en évaluant la somme sur les termes $\chi^{(2)}$ dans l'équation (II.6).

Midwinter et Warner en 1965 ont proposé une description générale de d_{eff} pour chaque classe cristalline [15]. Ils ont montré par exemple que pour un cristal de classe 3m (comme le composé $LiNbO_3$) :

$$d_{eff} = d_{31}\sin\theta - d_{22}\cos\theta\sin 3\phi \quad (\text{II.25})$$

θ est l'angle entre le vecteur de propagation et l'axe cristallographique z ;

ϕ est l'angle azimutal entre le vecteur de propagation et le plan cristallographique xOz .

Pour le cristal $TeO_2-\alpha$, dont le groupe d'espace est $P4_12_12$:

$$d_{eff} = \sqrt{\frac{5}{7}}(d_{14}) \quad (\text{II.26})$$

II.1.6 Système d'unité

L'unité la plus souvent employée pour les grandeurs d'optiques non-linéaires est l'unité électrostatique esu (pour l'anglais, electrostatic unit) du système cgs . Ce système tend de plus en plus à laisser la place au système d'unité international SI plus universel et plus "cohérent". Car comme l'unité esu est employée pour plusieurs grandeurs différentes à la fois (capacité, courant, potentiel électrique, charge, ...), ceci peut amener des doutes et des confusions quant aux grandeurs mises en jeu. Il nous a donc semblé important de rappeler dans le tableau II.1 les unités utilisées pour quelques grandeurs physiques dans les systèmes d'unités suivants : $u.a.$, cgs et SI . Nous reportons également les relations suivantes, permettant de passer des systèmes SI et cgs , des susceptibilités ONL $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$ et de la polarisation P .

$$\frac{\chi^{(2)}(SI)}{\chi^{(2)}(esu)} = \frac{4\pi}{10^{-4}c} \quad (\text{II.27})$$

$$\frac{\chi^{(3)}(SI)}{\chi^{(3)}(esu)} = \frac{4\pi}{(10^{-4}c)^2} \quad (\text{II.28})$$

$$\frac{P(SI)}{P(esu)} = \frac{10^3}{c} \quad (\text{II.29})$$

où $c = 3 \cdot 10^8 m/s$.

Grandeur	<i>u.a</i>	<i>SI</i>	<i>cgs</i>
masse	masse de l'électron m_e	$9,109383 \cdot 10^{-31}$ kg	$9,109383 \cdot 10^{-28}$ g
longueur	bohr	$0,529177 \cdot 10^{-10}$ m	$0,529177 \cdot 10^{-8}$ cm
énergie	énergie de Hartree E_h ($1 \text{ Ry} = \frac{1}{2} E_h$)	$4,359744 \cdot 10^{-18}$ J	$4,359744 \cdot 10^{-11}$ erg
temps	u.a de temps $\frac{h}{E_h}$	$2,418884 \cdot 10^{-18}$ s	$2,418884 \cdot 10^{-18}$ s
capacité	$\frac{e^2}{E_h}$	$5,887894 \cdot 10^{-21}$ Farad 1 Farad = $1 \frac{C}{V}$	$5,291776 \cdot 10^{-9}$ statfarad
charge	charge élémentaire e	$1,602177 \cdot 10^{-19}$ C	$4,803211 \cdot 10^{-10}$ statcoul (ou <i>esu</i>)
potentiel électrique	$\frac{E_h}{e}$	27,211375 V	$9,076737 \cdot 10^{-2}$ statvolt (ou <i>esu</i>)
moment dipolaire	$e \cdot bohr$	$8,478352 \cdot 10^{-30}$ C.m	$2,541749 \cdot 10^{-18}$ statcoul.cm
polarisation	$\frac{e}{bohr^2}$	$8,478352 \frac{C}{m^2}$	$1,715259 \cdot 10^7 \frac{statcoul}{cm^2}$
champ électrique	$\frac{E_h}{e \cdot bohr}$	$5,142212 \cdot 10^{11} \frac{V}{m}$	$2,156140 \cdot 10^8 \frac{statvolt}{cm}$
susceptibilité optique $\chi^{(1)}$	sans dimension	sans dimension	sans dimension
susceptibilité ONL $\chi^{(2)}$	$\frac{e \cdot bohr}{E_h}$	$1,944688 \cdot 10^{-12} \frac{V}{m}$	$4,637958 \cdot 10^{-9} \frac{cm}{statvolt}$ (ou <i>esu</i>)
susceptibilité ONL $\chi^{(3)}$	$\frac{e \cdot bohr}{E_h^2}$	$4,752365119 \cdot 10^{-23} \frac{m^2}{V^2}$	$3,398924 \cdot 10^{-15} \frac{cm^2}{statvolt^2}$ (ou <i>esu</i>)

TABLE II.1 – Conversion entre les systèmes d'unité *u.a*, *SI* et *cgs* de quelques grandeurs physiques.

II.2 Dispositif expérimental

Du fait de la nature métastable des phases orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (de 94 % à 95,5 % en moles de TeO_2) nous n'avons pas pu obtenir des monocristaux assez grands pour une mesure de *GSH* classique. Nous nous sommes alors tournés vers la technique alternative de la mesure de *GSH* sur poudre proposée par Kurtz et Perry [16]. Celle-ci consiste à appliquer une lumière fondamentale à un échantillon de poudre enfermé dans une capsule transparente et inerte. Le signal de seconde harmonique récolté

sera alors la réponse moyennée sur toutes les particules qui forment la poudre.

Cette technique est moins précise que celle appliquée aux monocristaux car elle fait appel à plusieurs suppositions arbitraires comme lors de l'estimation de la longueur de cohérence que nous discuterons un peu plus loin dans ce chapitre. Nous citons toutefois les avantages suivants. Les particules étant disposées de façon aléatoire, statistiquement, on aura toujours la contribution des grains qui seront orientés de sorte à générer des réponses de façon constructive tandis que sur monocristal, il est nécessaire de trouver la bonne orientation qui favorise l'accord de phase. L'autre avantage est qu'il est possible de mesurer le signal de génération de seconde harmonique (*GSH*) d'un matériau non accordable en phase, chose qui est plus difficile à faire sur un monocristal. Nous avons expliqué dans la section précédente que pour les matériaux non accordables en phase, le maximum d'intensité de *GSH* est obtenu à la longueur de cohérence; il suffit donc simplement de contraindre les grains à avoir la même taille que la longueur de cohérence, un peu à la façon du "quasi accord de phase" que nous avons décrit précédemment.

Cette méthode nous permettra de vérifier l'existence ou l'absence d'accord de phase dans les matériaux étudiés. En effet, en classant la poudre selon des familles de tailles de grains différentes, il sera possible de suivre l'évolution de l'intensité du signal de génération de seconde harmonique (*GSH*) mesurée avec la taille des grains. Si l'intensité augmente avec la taille des grains (ce qui est analogue, dans le cas de la technique sur monocristal, à la largeur du cristal), le matériau sera accordable en phase. Si la croissance de l'intensité du signal de génération de seconde harmonique (*GSH*) est suivie d'une décroissance avec la taille des grains, après avoir atteint un maximum à une taille de grains égale à la longueur de cohérence l_c , cela voudra dire que le matériau est non accordable en phase. En effet, la nature de la courbe reflète donc l'accordabilité en phase (ou la non-accordabilité en phase) du matériau. Ces deux signatures sont illustrées à la figure II.8 et sont décrites en détails dans la référence [16].

D'autre part, la méthode de Kurtz et Perry nous permet d'évaluer les coefficients optiques non-linéaires de façon relative à des cristaux standards tels que le *quartz- α* et le *niobate de lithium* en utilisant les formules de Midwinter décrites précédemment [15].

Le dispositif expérimental utilisé pour nos mesures de génération de seconde harmonique est schématisé à la figure II.9.

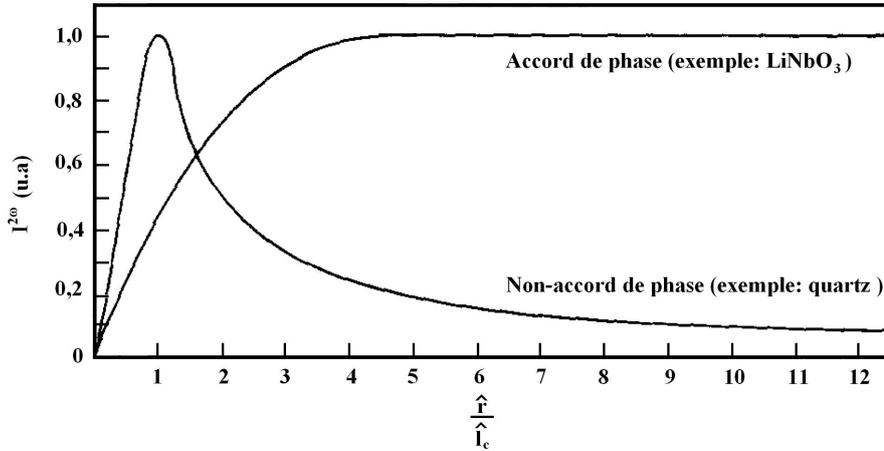


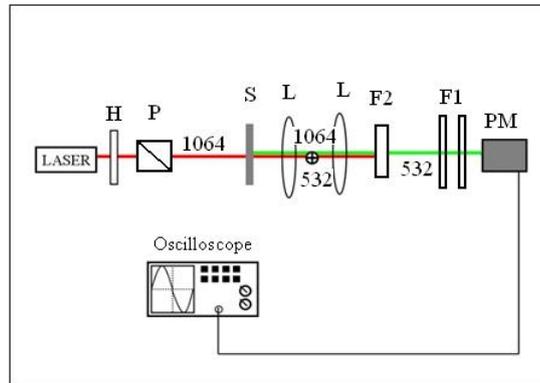
FIGURE II.8 – Evolution de l’intensité de seconde harmonique en fonction de la taille moyenne des grains \hat{r} présentée ici par rapport à la longueur de cohérence moyenne \hat{l}_c : cas d’un matériau accordable en phase et d’un matériau non-accordable en phase.

La source lumineuse employée est un nano-laser Infrarouge “passively Q-switched PowerChip”, qui émet une radiation à la longueur d’onde $\lambda = 1064$ nm, pulsé à un taux de répétition de 1 KHz , et possède une largeur du pulse de 500 ps. L’énergie du rayonnement fondamental (à 1064 nm) est contrôlée en utilisant une lame demi-onde couplée avec un polariseur. L’énergie maximale à la sortie qui peut être délivrée à l’échantillon est 50 μJ /pulse. L’intensité de seconde harmonique générée par l’échantillon est détectée par un tube photomultiplicateur et est mesurée par un oscilloscope. Afin de récolter seulement le signal de la seconde harmonique générée par nos échantillons (lumière verte de longueur d’onde 532 nm dans ce cas), un filtre interférentiel à 532 nm (noté F2 dans la figure II.9) associé à deux filtres Infrarouge en verres colorés BG-18 (noté F1 dans la figure II.9) ont été placés devant le photomultiplicateur.

De plus, une extrême attention a été portée à la vérification que le signal détecté correspond effectivement à la génération de seconde harmonique (voir la section II.3.1). En outre, nous avons également systématiquement vérifié que la fréquence du signal de GSH est effectivement 1 kHz .

Pendant la phase d’essai, nous avons noté que nos échantillons des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ sont immédiatement endommagés sous le rayonnement focalisé. Il a donc été nécessaire de travailler avec un faisceau laser non focalisé de diamètre en

a)



b)

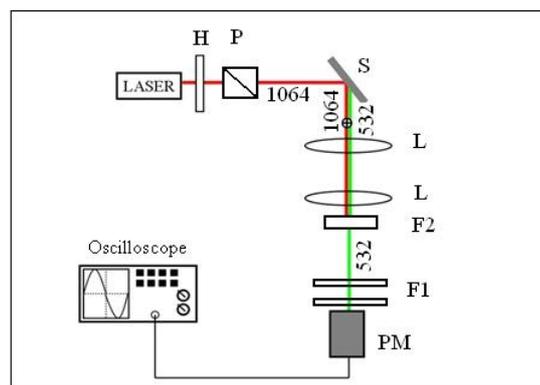


FIGURE II.9 – Représentation schématique du montage expérimental que nous avons utilisé pour les mesures de génération de seconde harmonique sur des échantillons de poudres. a) montage en transmission, b) montage en réflexion, H : lame demi-onde, P : cristal polariseur, S : échantillon, L : lentille, F2 : filtre interférentiel à 532 nm, F1 : 2 filtres Infrarouge, PM : tube photomultiplicateur.

sortie de 2 mm, afin de réduire la densité d'énergie reçue par l'échantillon.

Comme la réponse de *GSH* de poudres dépend sensiblement de la taille des particules r [16], nos échantillons polycristallins des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ ont été tamisés et séparés en six gammes distinctes de taille de particules : < 20 ; 20-40 ;

40-63 ; 63-80 ; 80-100 et 100-250 μm .

Afin d'estimer l'efficacité de GSH relative de nos échantillons, une comparaison appropriée avec des matériaux étalons est absolument nécessaire. Il s'agit dans notre étude du $LiNbO_3$ (Alfa Aesar 99.9995 %) et du SiO_2 *quartz- α* lavé et calciné pour analyse (2 provenances différentes : NIST et MERCK). Ces derniers ont également été tamisés dans les mêmes intervalles granulométriques. L'intensité de GSH brute a été normalisée par rapport à la compacité des poudres tassées. La compacité a été mesurée dans un tube capillaire de 1,5 mm de diamètre. L'intensité de GSH a également été corrigée du carré du coefficient de réflexion (R_ω) : ce dernier est obtenu à partir des mesures de réflexion diffuse effectuées en utilisant une sphère d'intégration, installée sur un spectrophotomètre Cary 5000.

Comme il a été discuté dans le chapitre I consacré à la caractérisation structurale, des proportions variables de la phase $TeO_2-\alpha$ ont été révélées par diffraction des rayons X. Cette proportion dépend de la composition de nos composés. Ainsi, en plus des corrections effectuées au niveau de la compacité et de la réflexion à ω , les intensités de GSH ont également été corrigées de la proportion de $TeO_2-\alpha$ présente dans nos échantillons. En supposant que le signal de GSH mesuré est proportionnel au volume de la matière, nous avons estimé l'intensité de GSH réelle de chaque composition du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ avec la relation suivante :

$$I_{GSH}^{exp}(TeO_2 - Bi_2O_3) = a.I_{GSH}(TeO_2 - \alpha) + (1 - a).I_{GSH}^{reel}(TeO_2 - Bi_2O_3) \quad (\text{II.30})$$

Où a est la fraction volumique de $TeO_2-\alpha$ et où la notation entre parenthèses ($TeO_2 - Bi_2O_3$) indique que l'on se réfère à une composition donnée des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$.

Dans nos mesures de GSH , nous estimons les barres d'erreurs à environ 10 %. Ces barres d'erreurs incluent les erreurs dues aux mesures des compacités, ainsi qu'aux fluctuations de l'énergie du laser.

Pour réaliser nos mesures, des échantillons de poudres ont été placés séparément dans des cellules fabriquées à partir d'un carton perforé dont les trous font 5 mm de diamètre qui est ensuite mis en sandwich entre deux lames de verre transparentes. L'épaisseur des

cellules est de 0,3 mm, ce qui nous permet, d'après les tailles de grains analysées, d'obtenir une statistique suffisante.

Nous soulignons finalement que les intensités de *GSH* montrées dans ce manuscrit correspondent à l'addition des signaux transmis et réfléchi . Comme il est indiqué dans [16], l'addition de ces deux composantes de *GSH* (transmission et réflexion) est extrêmement importante. En effet, lorsque la taille des particules diminue, le signal de seconde harmonique réfléchi se développe tandis que celui transmis diminue (relativement à la situation où ils sont égaux) [16]. Ainsi, la mesure de l'intensité de *GSH* dans une seule de ces deux directions peut mener à des résultats incorrects.

II.3 Résultats et discussion

Des mesures de génération de seconde harmonique *GSH* ont donc été effectuées sur cinq échantillons de poudres dont quatre correspondent aux phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94 %; 94,75 %; 95 %; 95,5 % en moles de TeO_2) et la phase $TeO_{2-\gamma}$. Nous exploitons nos divers résultats dans les sous-sections suivantes.

II.3.1 Vérification de la non-linéarité du second ordre

Comme la génération de seconde harmonique (*GSH*) est un phénomène non-linéaire du deuxième ordre, la dépendance de l'énergie de seconde harmonique doit être quadratique en fonction de l'énergie de la fondamentale [1]. Dans la référence [17], les auteurs ont exprimé la puissance du signal de *GSH* de la façon suivante :

$$P(2\omega) = \frac{K.l_c^2.P^2(\omega)}{A} \quad (\text{II.31})$$

Où l_c est la longueur de cohérence, A la surface du rayon, K une constante qui dépend du matériau et qui est proportionnelle à $d^2(2\omega)$, et $P(\omega)$ la puissance de la fondamentale.

Si on applique la fonction logarithme à l'équation (II.31), on aura :

$$\ln P(2\omega) = \ln(K') + 2.\ln P(\omega) \quad (\text{II.32})$$

Avec K' une autre constante qui inclue la précédente constante K . Alors, théoriquement, si le phénomène physique observé est réellement une génération de la seconde harmonique,

la pente de la courbe qui représente le logarithme de la puissance de GSH en fonction du logarithme de la puissance fondamentale doit être strictement égale à 2. C'est ce que nous avons systématiquement vérifié pour chacun de nos échantillons à l'exception de celui qui contient 94 % de TeO_2 pour lequel la réponse de seconde harmonique est trop faible pour être détectée à une autre puissance fondamentale que celle maximale. Les données de cette expérience sont reportées à la figure II.10. Pour chaque cas, nous pouvons constater clairement que la pente est très proche de 2, démontrant ainsi que le signal détecté est effectivement de la génération de seconde harmonique (GSH).

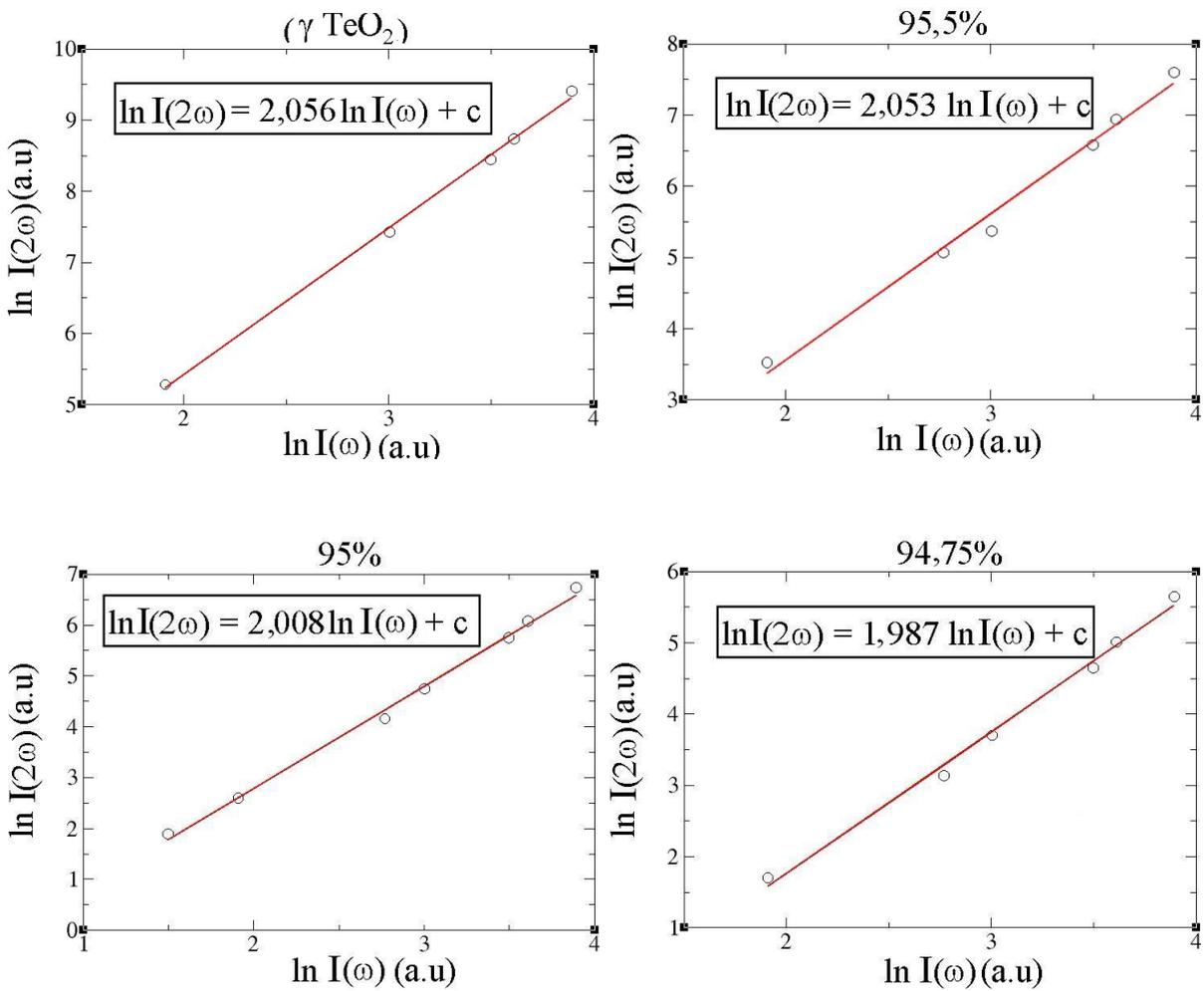


FIGURE II.10 – Evolution de l'intensité de la seconde harmonique en fonction de l'énergie fondamentale après application de la fonction logarithme pour les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94,7 5%; 95 %; 95,5 % en moles de TeO_2 et la phase $TeO_2-\gamma$. Les cercles représentent les points expérimentaux tandis que les lignes sont les "fits" correspondants.

II.3.2 Caractérisation de l'accord en phase

Comme nous l'avons discuté dans la partie expérimentale, il a été montré que l'efficacité de génération de seconde harmonique GSH des poudres dépend sensiblement de la taille des particules [16]. Nous avons donc mesuré les intensités de GSH en fonction de la taille des particules pour chaque composition étudiée dans le système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Les résultats sont illustrés par la figure II.11. La nature de la courbe reflète l'accordabilité en phase (ou la non-accordabilité en phase) du matériau. La figure II.11-(a-d) montre que l'intensité de GSH augmente pour les particules de taille inférieure à la longueur de cohérence apparente et diminue lorsque la taille des particules devient plus grande que la longueur de cohérence. Ainsi, on peut conclure que les courbes traduisent la caractère de non-accordabilité en phase de ces quatre échantillons de poudres. Les trois échantillons suivants, $94\%TeO_2 - 6Bi_2O_3$; $94,75\%TeO_2 - 5,25Bi_2O_3$ et $95\%TeO_2 - 5Bi_2O_3$, se comportent de façon similaire, car les courbes montrent que le maximum d'intensité de GSH est obtenu pour la même valeur de taille de particules soit pour la gamme de tailles 63-80 μm (voir figure II.11). Cependant, l'échantillon $95,5\%TeO_2 - 4,5Bi_2O_3$ semble se comporter différemment. En effet, la valeur maximale d'intensité est déplacée vers les plus grandes valeurs de taille de grains (la gamme 80-100 μm), suggérant, peut-être, certains changements structuraux.

Concernant la phase $TeO_2-\gamma$, il apparaît clairement qu'elle se comporte différemment des autres échantillons en présentant un caractère d'accord de phase. Ce dernier est décrit par une augmentation de l'intensité de GSH avec la taille croissante des particules jusqu'à atteindre un pallier. D'après les résultats de diffraction des rayons X, on sait que des changements structuraux se produisent dans cette gamme de composition de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Les résultats de GSH reflètent donc que quelque chose se produit au sein de ces composés, qui pourrait être d'origine structurale : nous en discuterons plus loin dans ce chapitre.

Par ailleurs, nous reportons pour la première fois la nature d'accordabilité de phase de $TeO_2-\gamma$. Nos mesures révèlent également que $TeO_2-\alpha$ n'est pas accordable en phase (pas montré ici) comme il a été reporté par Y. Porter *et al.* [18].

Il est nécessaire de faire à ce stade une remarque sur la définition de la taille des particules utilisée lors de la mesure de GSH par la méthode de Kurtz et Perry. Cette technique est en théorie sensible à la dimension des domaines cristallins, *i.e.* la taille des cristallites. Les mesures présentées dans cette section suggèrent que les cristallites

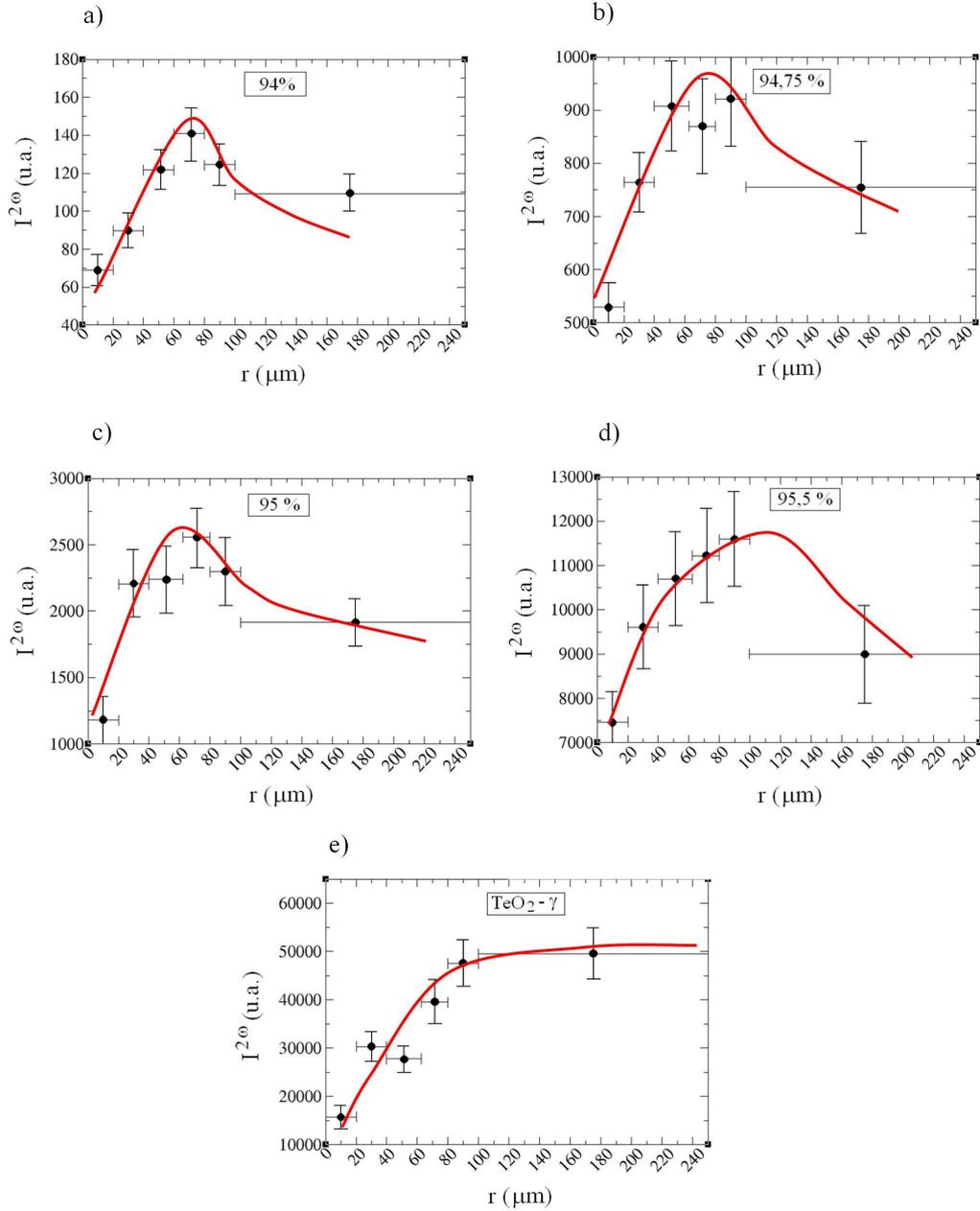


FIGURE II.11 – Evolution de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la taille des particules r dans les échantillons métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94 % ; 94,75 % ; 95 % ; 95,5 % en moles de TeO_2) et la phase $TeO_2-\gamma$. Les courbes ne servent qu'à guider l'oeil et ne sont pas des "fits". La barre verticale indique une erreur sur l'intensité de GSH estimée à 10 % tandis que la barre horizontale indique en fait les domaines de taille de grains.

présentent des tailles de quelques μm à une centaine de μm puisque l'on observe clairement des évolutions du signal de *GSH* jusqu'à ces dimensions. Or, comme nous l'avons vu au chapitre I, la taille des domaines cohérents obtenus par diffraction des rayons X (voir le tableau II.2) est plutôt de l'ordre de 200 nm, soit plus de 100 fois inférieure. Ce qui veut dire que les grains de poudres sont finalement formés de plusieurs cristallites.

Composition	taille moyenne des domaines cohérents ($\mu\text{ m}$)
94%	0,106
94,75%	0,225
95 %	0,312
95,5 %	0,215

TABLE II.2 – Estimation de la taille moyenne des domaines cohérents par diffraction des rayons X.

Il semble donc surprenant de constater que la méthode de *GSH* de Kurtz et Perry donne des résultats satisfaisants dans notre cas, où la gamme de granulométrie obtenue par tamisage s'étend de 20-40 ; 40-63 ; 63-80 ; 80-100 à 100-250 μm .

On peut cependant proposer les explications suivantes. Il est connu que la taille des domaines cohérents obtenue par diffraction des rayons X, et plus particulièrement avec des méthodes simplifiées telles que la méthode de Williamson-Hall (utilisée dans ce travail), peut être bien inférieure à la taille des cristallites [19]. Dans ce cas, la taille des domaines mesurés par la méthode de Williamson-Hall est plutôt proche des distances entre les sous-joints de grains que de la taille des cristallites. Ceci est illustré à la figure II.12. On peut donc imaginer que le phénomène de *GSH* mettant en jeu un rayonnement de longueur d'onde bien plus grande que le rayonnement X n'est pas sensible aux faibles désorientations du réseau cristallin entre sous-joints de grains (quelques $1/10^{\text{ème}}$ de degré à quelques degré).

La microscopie électronique serait une technique bien adaptée pour mettre en évidence ce type de défauts. Malheureusement nos échantillon, étant métastables, ils se décomposent sous le flux d'électrons lors des observations.

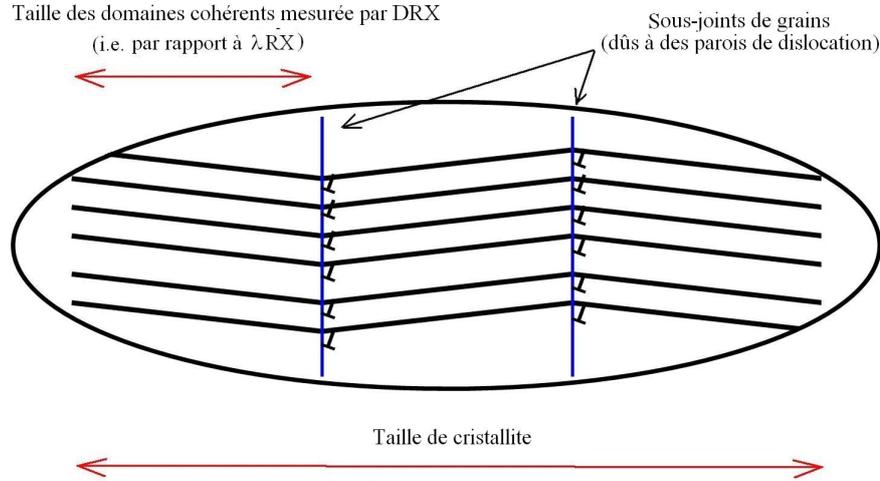


FIGURE II.12 – Illustration schématique d’un faible défaut de dislocation et des domaines de cohérences vu par rapports aux rayons X et aux rayonnement mis en jeu dans le processus de génération de seconde harmonique.

II.3.3 Estimation des susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre

Comme nous l’avons vu précédemment, Midwinter a proposé une formule permettant d’estimer les éléments d_{ijk} du tenseur susceptibilité ONL du deuxième ordre. Cette formule dépend du groupe d’espace du cristal et de la susceptibilité du second ordre effective moyenne $\langle d_{eff} \rangle$ [15].

$\langle d_{eff} \rangle$ est obtenu facilement en comparant l’intensité de *GSH* du matériau qu’on souhaite connaître avec celle de matériaux étalons tels que le *quartz* et *LiNbO₃*. Les phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ et la phase $TeO_2-\gamma$ sont décrites dans le groupe d’espace $P2_12_12_1$. En supposant que les conditions de Kleinman soient satisfaites [14], ce groupe d’espace induit trois éléments identiques du tenseur du deuxième ordre [3] :

$$d_{14} = d_{25} = d_{36} \quad (II.33)$$

La phase $TeO_2-\alpha$ appartient au groupe d’espace $P4_12_12$. Par conséquent, le tenseur de susceptibilité du second ordre correspondant possède deux éléments dont les valeurs sont opposées [3] :

$$d_{14} = -d_{25} \quad (\text{II.34})$$

Pour tous ces matériaux, d'après Midwinter [15] nous avons la relation suivante :

$$\langle d_{eff} \rangle^2 = \frac{5}{7}(d_{14})^2 \quad (\text{II.35})$$

Pour des matériaux non accordables en phase, l'intensité de *GSH* doit être comparée à celle du *quartz- α* qui est lui aussi non accordable en phase [16]. Le rapport d'intensité de *GSH* s'écrit alors :

$$\frac{I^{2\omega}(TeO_2 - Bi_2O_3)}{I^{2\omega}(SiO_2)} = \frac{[(\langle d_{eff} \rangle^2)^{\frac{l_c^2}{2r}}](TeO_2 - Bi_2O_3)}{[(\langle d_{eff} \rangle^2)^{\frac{l_c^2}{2r}}](SiO_2)} \quad (\text{II.36})$$

Avec $I^{2\omega}$ l'intensité à 2ω , l_c la longueur de cohérence, r la taille moyenne des particules et où $r \gg l_c$. Les notations entre parenthèses ($TeO_2 - Bi_2O_3$) et (SiO_2) indiquent que l'on se réfère respectivement aux phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$, et au *quartz- α* .

La longueur de cohérence (l_c) est définie de la façon suivante :

$$l_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right| = \frac{\lambda}{4(n_\omega - n_{2\omega})} \quad (\text{II.37})$$

Où Δk est le vecteur d'onde de déphasage (également appelé le moment de déphasage), λ la longueur d'onde fondamentale, et n_ω et $n_{2\omega}$ les indices de réfraction à ω et 2ω , respectivement.

D'après la référence [16], la longueur de cohérence moyenne (l_c) pour SiO_2 est égale à $20 \mu\text{m}$. Plus encore, pour la plupart des matériaux non-accordables en phase, la longueur de cohérence typique se situe entre 1 et $20 \mu\text{m}$ [17].

Il a été reporté plusieurs fois dans la littérature que la longueur de cohérence de divers matériaux est toujours supposée égale à $10 \mu\text{m}$ [18, 20, 21]. Cependant, ceci est simplement une approximation pratique car il n'y a absolument aucune raison particulière pour que l_c soit égale à $10 \mu\text{m}$. En fait, dans le cas de $TeO_2-\alpha$, en prenant en compte la dispersion des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire, d'après D. S. Chemla *et al.* [22], on arrive à une longueur de cohérence de l'ordre de $3 \mu\text{m}$. D'après S. Singh *et al.*, la longueur de cohérence doit être de l'ordre de $2,5 \mu\text{m}$ [23]. De plus, nous devons considérer la dépendance de la longueur de cohérence avec l'orientation du cristal. En effet, S. Singh

et al. ont indiqué dans la référence [23] que la longueur de cohérence l_c^{14} est égale à 8,35 μm .

Dans le cas d'un matériau sous forme de poudre, la longueur de cohérence doit donc résulter de la moyenne de toutes ces valeurs précédentes, ce qui rend la détermination d'une valeur précise de l_c extrêmement difficile.

Dans notre étude, toutes les susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre ont été alors calculées en utilisant la longueur de cohérence "arbitraire" de 5 μm . Cette dernière a été finalement choisie car elle se situe plus ou moins au centre de l'intervalle 2,5 - 8,35 μm . Nous soulignons le caractère arbitraire de ce choix, expliquant ainsi pourquoi nous parlons uniquement "d'estimation" des susceptibilités optiques d_{eff} .

Pour les matériaux accordables en phase, le rapport d'intensité est effectué par rapport au composé $LiNbO_3$ qui est lui même accordable en phase. Dans ce cas, la longueur de cohérence dépend sensiblement de l'orientation du cristal par rapport à la direction de propagation de la lumière (accord de phase par biréfringence). La largeur angulaire dans laquelle se produit l'accord de phase est petite. Par conséquent, seulement une petite fraction des particules va avoir la bonne orientation [16]. Ce paramètre étant impossible à estimer pour une poudre, Kurtz et Perry proposent d'utiliser une longueur de cohérence moyenne fictive qu'on notera Γ_{PM} , avec $\Gamma_{PM} \ll r$, et dont la valeur sera comprise entre 1 et 10 μm .

Le rapport d'intensité pour les matériaux accordables en phase s'écrira alors :

$$\frac{I^{2\omega}(TeO_2 - \gamma)}{I^{2\omega}(LiNbO_3)} = \frac{[(\langle d_{eff} \rangle^2)(\pi^2/4)\Gamma_{PM}](TeO_2 - \gamma)}{[(\langle d_{eff} \rangle^2)(\pi^2/4)\Gamma_{PM}](LiNbO_3)} \quad (\text{II.38})$$

Où les notations entre parenthèses $(TeO_2 - \gamma)$ et $(LiNbO_3)$ indiquent que l'on se réfère respectivement à la phase $TeO_{2-\gamma}$, et au $LiNbO_3$.

Si on suppose maintenant que $\Gamma_{(TeO_2-\gamma)} = \Gamma_{(LiNbO_3)}$, alors l'équation (II.38) sera réduite à :

$$\frac{I^{2\omega}(TeO_2 - \gamma)}{I^{2\omega}(LiNbO_3)} = \frac{[(\langle d_{eff} \rangle^2)](TeO_2 - \gamma)}{[(\langle d_{eff} \rangle^2)](LiNbO_3)} \quad (\text{II.39})$$

En utilisant les équations (II.35), (II.36) et (II.39) et en fixant $d_{eff}(LiNbO_3) = 28,2 pm/V$, $d_{eff}(quartz) = 0,28 pm/V$ [18], nous avons calculé les éléments $\langle d_{eff} \rangle$ et d_{14} pour toutes nos phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ mais aussi pour les polymorphes $TeO_2-\alpha$ et γ .

De plus, nous avons sélectionné les données de GSH collectées pour les gammes suivantes de tailles de grains : $63 < r < 80 \mu m$ et $80 < r < 100 \mu m$, que nous avons moyennées. En effet, d'après la référence [16], les équations (II.36) et (II.39) ne sont applicables que lorsque la taille moyenne des particules est suffisamment plus grande que la longueur de cohérence ($r \gg l_c$, ou $r \gg \Gamma_{PM}$) : ces inégalités sont effectivement satisfaites pour ces tailles de grains. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau II.3.

Composé	$\frac{I_{GSH}(\text{échantillon})}{I_{GSH}(\text{quartz})}$	$\langle d_{eff} \rangle^2$ (pm^2/V^2)	$\langle d_{eff} \rangle$ (pm/V)	d_{14} (pm/V)
94 %	0,19	0,23	0,485	0,57
94,75 %	1,30	1,59	1,26	1,49
95 %	4,38	5,35	2,31	2,74
95,5 %	21,79	26,57	5,16	6,10
$TeO_2-\gamma$	65,6 - 0,078*	62,24	7,89	9,33
$TeO_2-\alpha$	4,11	5,01	2,24	2,65

TABLE II.3 – Valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre obtenues expérimentalement pour les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94 % ; 94,75 % ; 95 % et 95,5 % en moles de TeO_2) et les phases $TeO_2-\gamma$ et $TeO_2-\alpha$. Les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ et la phase $TeO_2-\alpha$ sont comparées au *quartz* tandis que la phase $TeO_2-\gamma$ est comparée à la fois au *quartz* et au $LiNbO_3$ (représenté par le symbole *). Ces données ont été obtenues pour les populations de tailles de grains $63 < r < 80 \mu m$ et $80 < r < 100 \mu m$.

Nous allons maintenant comparer nos résultats de GSH obtenus pour $TeO_2-\alpha$ avec ce qui a été publié dans la littérature. On s'intéressera d'abord à l'intensité de GSH .

D'après les résultats de nos mesures de GSH , nous avons trouvé que le rapport $I_{2\omega}(TeO_2 - \alpha)/I_{2\omega}(SiO_2 - \alpha)$ est égal à 4,11 (voir table II.3), donc, nettement plus élevé que le rapport de 1,7 mesuré par G. Vrillet *et al.* [24]. Cependant, nous rappelons ici que notre rapport $I_{2\omega}(TeO_2 - \alpha)/I_{2\omega}(SiO_2 - \alpha)$ a été déterminé pour des populations de

tailles de grains de $63 < r < 80 \mu\text{m}$ et $80 < r < 100 \mu\text{m}$, alors que G. Vrillet *et al.* avaient utilisé des échantillons contenant simultanément toutes les tailles de grains possibles.

Evidemment, le rapport $I_{2\omega}(TeO_2 - \alpha)/I_{2\omega}(SiO_2 - \alpha)$ dépend légèrement de la taille des grains, et il a été trouvé, en effectuant la moyenne sur toutes les populations de tailles de particules (à l'exception des deux gammes extrêmes), que ce rapport dérive vers 4,91. En revanche, notre rapport est très proche de celui publié par Y. Porter *et al.* in [18] (i.e. 5, pour des tailles de grains comprises entre 45 et 63 μm).

Nous allons voir maintenant comment notre valeur calculée d_{ijk} , en considérant une longueur de cohérence de 5 μm , se compare avec les valeurs d_{ijk} reportées dans la littérature. Nous citerons ici seulement les valeurs d_{ijk} déterminées sous les mêmes conditions d'irradiation, i.e. un signal de seconde harmonique généré après irradiation à 1064 nm.

D'après les résultats sur monocristal, il a été déterminé que $d_{14}(TeO_2 - \alpha) = 1,9 \pm 0,2$ $d_{11}(SiO_2 - \alpha)$ [23]. De plus, D. S. Chemla *et al.* ont trouvé que $d_{14}(TeO_2 - \alpha) = 1,3 \pm 0,1$ $d_{11}(SiO_2 - \alpha)$ [22]. Egalement, B. F. Levine a mesuré que $d_{14}(TeO_2 - \alpha)/d_{11}(SiO_2 - \alpha) = 1,86 \pm 15\%$ [25]. En considérant que $d_{11}(SiO_2 - \alpha) = 0,4$ pm/V [3], nous obtenons que $d_{14}(TeO_2 - \alpha) \approx 6,59$ $d_{11}(SiO_2 - \alpha)$, c'est-à-dire 3,5 à 4 fois plus que dans la littérature.

Étonnamment, nos résultats sont très semblables aux résultats obtenus par M. Okada *et al.* [26] et B. F. Levine [25], utilisant le processus de mélange de la somme des fréquences entre les rayons laser aux longueurs d'ondes de 1064 et de 532 nm. En effet, ces auteurs ont rapporté un $d_{14}(TeO_2 - \alpha)/d_{11}(SiO_2 - \alpha)$ égal à 6,9 et à 6,75, respectivement. Dans nos conditions, il serait possible d'avoir un mélange des sommes des fréquences entre la deuxième harmonique produite et la longueur d'onde fondamentale. Un tel processus pourrait alors être à l'origine des valeurs apparentes élevées de d_{14} . Cependant, une étude expérimentale dans ce sens est nécessaire pour vérifier cette possibilité.

Donc, notre résultat est dans le même ordre de grandeur mais diffère néanmoins par un facteur 3,5-4 des données mentionnées ci-dessus. Plus encore, nous avons calculé un rapport $(\langle d_{eff}(TeO_2 - \alpha) \rangle^2 / \langle d_{eff}(SiO_2 - \alpha) \rangle^2)^{1/2}$ égal à 8,1. Ce rapport est donc un peu moins de 2 fois supérieur au rapport 4,5 ratio publié par Y. Porter *et al.* dans la référence [18]

Finalement, notre valeur calculée de 2,65 pm/V pour $\langle d_{eff}(TeO_2 - \alpha) \rangle$ (voir tableau II.3) diffère très peu de la valeur $\langle d_{eff}(TeO_2 - \alpha) \rangle = 2,47$ pm/V du monocristal [18].

Pour résumer, nous notons que notre valeur de susceptibilité optique non-linéaire ONL du second ordre de $TeO_2-\alpha$ est légèrement différente de celles reportées dans la littérature, mais reste bien dans le même ordre de grandeur.

Il est cependant important de garder à l'esprit, que comme les mesures de GSH ont été obtenues sur des poudres et non pas à partir de monocristaux, ces valeurs restent plutôt approximatives. En outre, l'erreur principale faite sur le calcul des valeurs de d_{eff} et de d_{14} provient de l'estimation faite pour la valeur de l_c ou de Γ_{PM} . Sachant que l'intensité de GSH dépend du carré de la longueur de cohérence, cette erreur peut s'avérer conséquente. Par exemple, en supposant maintenant que la longueur de cohérence est égale à $10 \mu\text{m}$, comme pour la majorité des matériaux non-accordables en phase [18, 20, 21], le coefficient d_{14} sera également divisé par un facteur 2, par rapport à ce que nous avons précédemment calculé, menant à une nouvelle valeur de $1,32 \text{ pm/V}$; c.-à-d. 3,33 fois celle de $d_{11}(SiO_2 - \alpha)$, valeur qui est toujours plus élevée mais déjà plus en accord avec les rapports de S. Singh et al. [23] et B. F. Levine [25].

Nous souhaiterions terminer cette partie en commentant notre valeur expérimentale du rapport $I(TeO_2 - \gamma)/I(quartz)$ par rapport à ce qui a été publié dans la littérature. G. Vrillet *et al.* ont montré que l'intensité de GSH de la phase $TeO_2-\gamma$ était de l'ordre de 70 fois celle du *quartz*, et ce pour toutes les granulométries confondues [24]. Nous avons trouvé un rapport de 65,6; c'est-à-dire très proche de la valeur de G. Vrillet *et al.* Là encore, nous tenons à souligner la concordance de nos résultats expérimentaux avec les résultats déjà publiés dans la littérature.

II.3.4 Variation du signal de génération de seconde harmonique avec le taux de TeO_2

Une observation très intéressante résulte de nos mesures de GSH et confirme ce qui avait déjà été mis en évidence par O. Durand [27]. L'intensité de GSH augmente de manière surprenante avec l'augmentation du taux de TeO_2 dans nos phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (voir la figure II.13). On note, en effet, une réponse de GSH quasi-nulle pour la phase à la composition 94 % en TeO_2 et cette réponse évolue jusqu'à devenir relativement importante pour la phase de composition 95,5 % en

TeO_2 et la phase $TeO_{2-\gamma}$.

L'objectif ici est de préciser les raisons probables d'une telle variation qui se produit dans un domaine de compositions aussi restreint (de 94 % à 95,5 %). D'une façon générale, les paramètres qui peuvent contribuer à cette variation sont (i) la taille des particules et (ii) la structure cristalline.

(i)-La taille des particules

Dans la technique de *GSH* sur poudre, lorsque $r < l_c$, l'intensité de *GSH* est proportionnelle à la taille des particules [16]. On peut imaginer qu'une variation importante de la taille des cristallites entre 94% et 95,5% puisse expliquer cette évolution. Comme nous l'avons vu dans la section II.3.2, la taille à considérer ici n'est pas celle mesurée par diffraction des rayons X (*DRX*) mais plutôt celle définie par les tamis. D'ailleurs la taille mesurée par DRX n'évolue quasiment pas avec la composition. Afin de vérifier cette possibilité, nous avons tracé sur la figure II.13 l'évolution des intensités de *GSH* en fonction du taux croissant en TeO_2 pour cinq populations de tailles de grains. Notons que ce type d'étude n'avait pas été fait. Il s'agit des tailles suivantes : $r < 20 \mu m$, $20 < r < 40 \mu m$, $40 < r < 63 \mu m$, $63 < r < 80 \mu m$ et $80 < r < 100 \mu m$. Exactement la même évolution est observée, quelque soit la taille des grains. Ces tracés sont d'une grande importance. En effet, dans le cas de matériaux non-accordables en phase, l'intensité de *GSH* est fonction de la susceptibilité optique non-linéaire, de la longueur de cohérence moyenne et aussi de la taille des grains.

Ainsi, il apparaît clairement que l'augmentation extraordinaire de l'intensité de *GSH* (une multiplication par un facteur de 115 - voir la table II.3) dans un domaine étroit de composition (de 94 % à 95,5 % en TeO_2) est définitivement indépendante de la taille de grains.

(ii)- La structure cristalline

La résolution structurale par diffraction des rayons X des phases orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (voir chapitre I) a montré que le cation se déplace fortement le long de l'axe Oz avec le taux croissant de TeO_2 . Ceci engendre une orientation différente des disphénoïdes TeO_4 présents dans la structure. La réponse de *GSH* serait-elle alors liée à ce changement structural ?

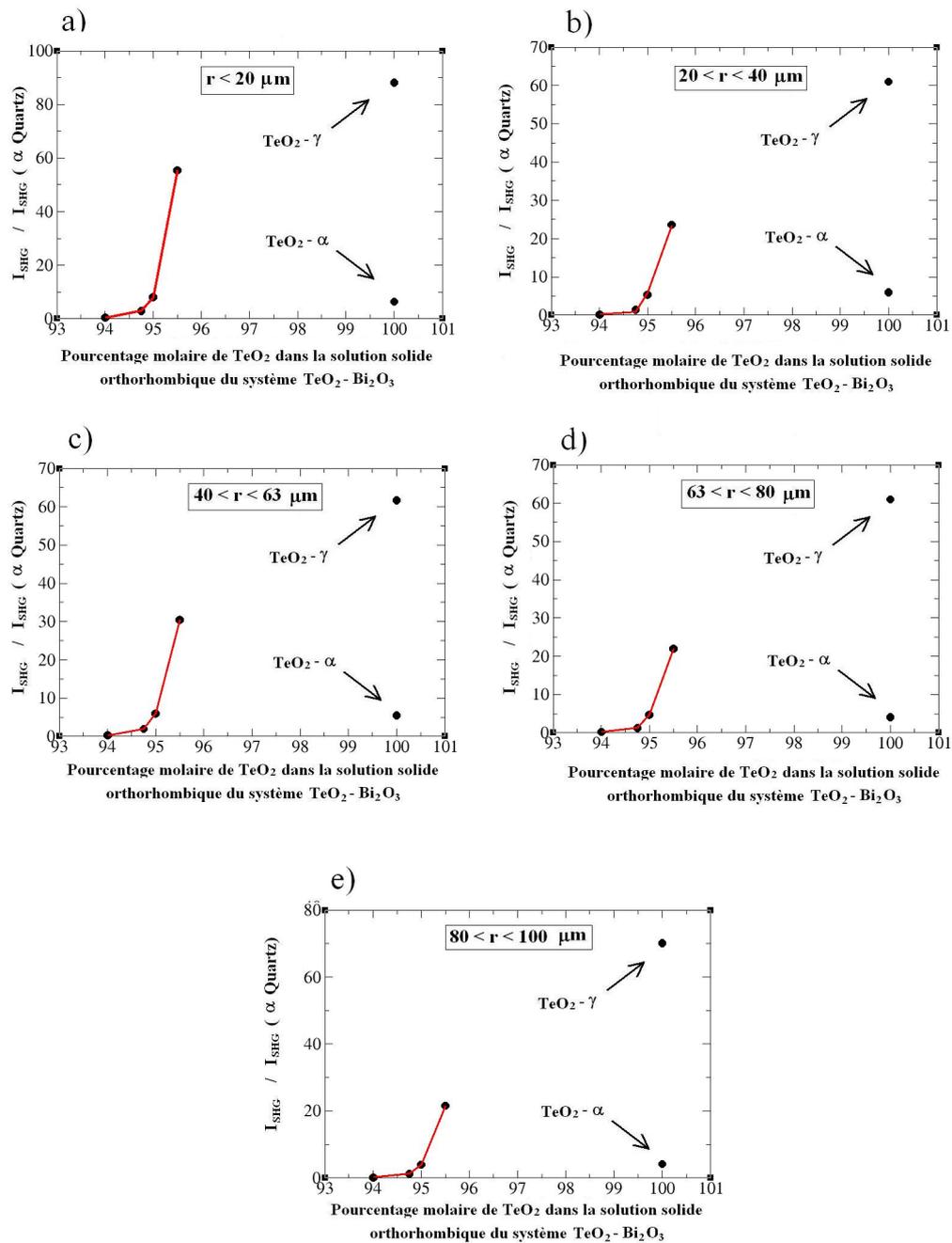


FIGURE II.13 – Evolution de l'intensité de GSH avec la composition en TeO_2 dans la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ pour cinq granulométries différentes : a) $r < 20 \mu m$, b) $20 < r < 40 \mu m$, c) $40 < r < 63 \mu m$, d) $63 < r < 80 \mu m$ et e) $80 < r < 100 \mu m$.

Les structures cristallines moyennes ont déjà été résolues pour ces phases dans le chapitre (I) par diffraction des rayons X. Les structures des cas extrêmes de la phase à 94% en moles de TeO_2 et de la phase $TeO_{2-\gamma}$ sont présentées dans le chapitre I, à la figure I.13.

Comme il a été discuté dans le chapitre I, malgré qu'elles semblent similaires à première vue, ces deux structures montrent une orientation différente des disphénoïdes TeO_4 qui les constituent.

En effet, deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs sont orientés dans des directions presque opposées dans la phase à 94% en moles de TeO_2 alors que ce n'est pas le cas pour la phase $TeO_{2-\gamma}$. De plus, une orientation différente du disphénoïde implique une orientation différente de la paire libre de l'atome du tellure, dont le rôle important dans les propriétés optiques non-linéaires des matériaux tellurites a été reporté à plusieurs reprises dans la littérature.

Cependant, afin de s'assurer que cette évolution du signal de GSH est bien due à ces modifications structurales, nous nous proposons d'effectuer des calculs de chimie quantique notamment en calculant théoriquement les susceptibilités optiques non-linéaires de ces structures. Ceci sera discuté dans le chapitre IV de ce manuscrit.

Par ailleurs, nous avons montré que tous ces matériaux sont non-accordables en phase à l'exception de la phase $TeO_{2-\gamma}$, qui elle, est accordable en phase (voir la figure II.11). Il apparaît que le pic d'intensité de GSH centré vers $40 < r < 63\mu m$ qui est bien résolu pour la phase à 94% en TeO_2 s'élargit et s'aplatit progressivement avec le taux croissant en TeO_2 jusqu'à ce qu'il soit complètement plat pour la phase $TeO_{2-\gamma}$. Cela indique que le caractère de non-accord de phase est réduit progressivement avec le taux de tellure jusqu'à laisser complètement la place au caractère d'accord de phase. Cette analyse pourrait apparaître cohérente car les matériaux accordables en phase possèdent une efficacité de GSH plus importante que les matériaux non-accordables en phase. Enfin, la supposition d'une origine de nature structurale, quant à l'augmentation de l'intensité de GSH , semble également en accord avec la modification de la nature d'accordabilité en phase (passage de non-accordable à accordable) des différents matériaux étudiés.

II.4 Conclusion

Nous nous sommes intéressés dans ce chapitre aux propriétés optiques non-linéaires du second ordre des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Grâce à la technique de génération de seconde harmonique sur poudres, nous avons montré que ces matériaux sont doubleurs de fréquence. De plus, la non-accordabilité en phase a été révélée pour tous ces matériaux excepté pour la phase $TeO_2-\gamma$, qui elle, est accordable en phase.

Par ailleurs, en comparant les intensités de génération de seconde harmonique de ces matériaux par rapport à d'autres matériaux bien connus, nous avons été capable de déterminer approximativement les éléments du tenseur de la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre.

Nous avons noté que cette susceptibilité optique croît de façon surprenante avec la croissance du taux en TeO_2 dans la composition. Nous avons corrélé cette variation du signal avec le caractère de non-accord de phase qui évolue en un caractère d'accord de phase. Cependant, afin de vérifier l'influence de l'arrangement structural sur cet effet, nous nous proposons d'effectuer des calculs théoriques de chimie quantique que nous développerons dans les chapitres III et IV.

Bibliographie

- [1] P. N. Butcher and D. Cotter. *The elements of nonlinear optics*. Cambridge university press, 1990.
- [2] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P.S. Pershan. *Phys. Rev.*, 127 :1918, 1962.
- [3] R. W. Boyd. *Non Linear Optics*. Academic Press, 2002.
- [4] P. A. Franken, A. E. Hill, C.W. Peters, and G. Weinreich. *Phys. Rev. Lett.*, 7 :118, 1961.
- [5] Z. Y. Ou and al. *Opt. Lett.*, 17(9) :640, 1992.
- [6] R. Paschotta and al. *Opt. Lett.*, 19(17) :1325, 1994.
- [7] T. Südmeyer and al. *Opt. Express*, 19(3) :1546, 2008.
- [8] *Encyclopedia of laser physics and technology*.
[http : //www.rp – photonics.com/frequency _ doubling.html](http://www.rp-photonics.com/frequency_doubling.html).
- [9] M. Bass and al. *Phys. Rev. Lett.*, 8(1) :18, 1962.
- [10] Y. R. Shen. *The Principles of Nonlinear Optics*. 2006.
- [11] P.D. Maker, R.W. Terhune, M Nisenoff, and C.M. Savage. *Phys. Rev. Lett.*, 8 :21, 1962.
- [12] R. L. Byer. *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater*, 6 :549, 1997.
- [13] M. M. Fejer, D. A Magel, D. H. Jundt, and R.L. Byer. *IEEE J. Quantum Electron*, 28 :2631, 1992.
- [14] D. A. Kleinman. *Phys. Rev.*, 126(6) :1977, 1962.
- [15] J.E. Midwinter and J. Warner. *Brit. J. Appl. Phys*, 16 :1135, 1965.
- [16] S.K. Kurtz and T.T. Perry. *J. App. Phys*, 39 :3798, 1968.
- [17] J. P. Dougherty and S. K. Kurtz. *J. Appl. Cryst.*, 9 :145, 1976.

- [18] Y. Porter, K. Min Ok, N. S. P. Bhuvanesh, and P. S. Halasyamani. *Chem. Mater.*, 13 :1910, 2001.
- [19] J.G. Van Berkum, R. Delhez, Th. H. De Keijser, and E.J. Mittemeijer. *Acta. Cryst.*, 152 :730, 1996.
- [20] J. Goodey, J. Broussard, and P.S. Halasyamani. *Chem. Mater.*, 14 :2002, 3174.
- [21] K.M. Ok, N.S.P. Bhuvanesh, and P.S. Halasyamani. *J. Solid State Chem.*, 161 :57, 2001.
- [22] D.S. Chemla and J. Jerphagnon. *Appl. Phys. Lett.*, 20(6) :222, 1972.
- [23] S. Singh, W.A. Bonner, and L.G. Van Uitert. *Phys. Lett.*, 38A :407, 1972.
- [24] G. Vrillet, C. Lasbruggas, P. Thomas, O. Masson, V. Couderc, A. Barthélémy, and J.-C. Champarnaud-Mesjard. *J. Mater. Sci.*, 41(1) :305, 2006.
- [25] B. F. Levine. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-9 :946, 1973.
- [26] M. Okada, K. Takizawa, and S. Ieiri. *J. Appl. Phys.*, 48 :4163, 1977.
- [27] O Durand. *Propriétés structurales et vibrationnelles des phases désordonnées dans le système $TeO_2 - Bi_2O_3$* . Thèse de l'Université de Limoges N°30, 2006.

Chapitre III

Calcul DFT des susceptibilités ONL de cristaux

Nous allons maintenant introduire une méthode permettant de calculer les susceptibilités optiques non-linéaires (*ONL*) de différents ordres d'un cristal quelconque. Cette méthode nous servira, entre autre, dans le chapitre IV, à estimer les coefficient *ONL* du deuxième ordre des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$.

Cependant, pour pouvoir l'utiliser, il est impératif de pouvoir la valider en reproduisant les valeurs expérimentales de certaines phases cristallines dont les susceptibilités ONL sont bien connues telles que $LiNbO_3$, KH_2PO_4 et SiO_2 *crystalite- α* . Nous appliquerons également cette méthode aux phases TeO_2 - α et $-\gamma$.

Mais avant d'aborder la partie principale de notre étude, nous trouvons nécessaire de rappeler certains concepts de chimie quantique.

III.1 La théorie quantique

III.1.1 Schrödinger, la fameuse équation

Dans l'interprétation standard de la mécanique quantique, l'état quantique, encore appelé fonction d'onde, est la description la plus complète d'un système physique. L'équation de Schrödinger est une équation qui décrit l'évolution de l'état quantique d'un système physique dans le temps. Cette équation porte le nom de son père, Erwin

Schrödinger (prix Nobel de physique en 1933), qui l'a découverte en 1926.

Pour une seule particule, un électron par exemple, elle s'écrit de la façon suivante :

$$\hat{H}\Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \quad (\text{III.1})$$

où :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r, t) \quad (\text{III.2})$$

$\Psi(r, t)$ est la fonction d'onde de la particule à la position r et au temps t
 m sa masse

\hat{H} est l'opérateur Hamiltonien

V est l'énergie potentiel dans lequel la particule à la position r et au temps t

i est l'unité imaginaire

\hbar est la constante de Planck réduite ($\hbar = \frac{h}{2\pi}$)

∇^2 est l'opérateur Laplacien, $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

Dans le cas de plusieurs particules, comme dans un atome ou une molécule, Ψ sera fonction de leurs positions (r_1, r_2, r_3, \dots) et du temps t .

Si V ne dépend pas du temps, l'équation de Schrödinger peut être simplifiée en séparant la variable de position de la variable de temps. Il sera alors possible d'écrire la fonction d'onde comme étant le produit d'une fonction d'espace et d'une fonction temporelle.

$$\Psi(r, t) = \Psi(r)\tau(t) \quad (\text{III.3})$$

En remplaçant cette écriture dans l'équation (III.1) après avoir négligé la fonction temporelle, on aboutit à la très familière équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (\text{III.4})$$

Où E est un scalaire, appelé "valeur propre" de \hat{H} . C'est l'énergie totale du système.

Cette forme est souvent suffisante en chimie théorique et elle sera utilisé dans le cadre de notre étude. Nous reviendrons cependant sur la forme dépendante du temps pour le cas particulier des calculs de susceptibilités ONL.

La résolution de cette équation, également appelée équation aux valeurs propres, permet d'obtenir l'énergie d'un système mais aussi beaucoup d'autres propriétés. En théorie, résoudre cette équation permet de tout connaître du système.

Citation de Schrödinger : “if we can solve this equation we know everything about the system”

Rappelons maintenant succinctement quelques notions sur les opérateurs en chimie quantique. A chaque observable physique (*Obs*) correspond un opérateur (*Ôbs*), l’opérateur Hamiltonien \hat{H} par exemple est l’opérateur énergie. La seule valeur possible qui peut correspondre aux mesures physiques de l’observable H sera la valeur propre E (eq. (III.4)). Mais pour l’obtenir numériquement, la connaissance de la fonction d’onde (appelée fonction propre) Ψ sera requise. En général, pour retrouver un opérateur, il suffit simplement d’écrire l’expression de l’observable sous la forme “mécanique classique” et de remplacer la coordonnée position x par l’opérateur position \hat{x} et chaque moment linéaire par l’opérateur $-i\hbar\frac{\partial}{\partial x}$. C’est ce qu’on retrouve par exemple dans le premier terme de l’hamiltonien de l’équation (III.2) correspondant à l’énergie cinétique.

L’approximation de Born-Oppenheimer, 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.

L’équation de Schrödinger à n électrons de positions r et à N noyaux de positions R peut ainsi être séparée en une partie nucléaire et une partie électronique. Puisque la fonction d’onde nucléaire dépend uniquement des coordonnées des noyaux, la fonction d’onde électronique sera alors calculée pour une position donnée des noyaux et dépendra de paramètres liés aux coordonnées nucléaires. L’expression de l’hamiltonien électronique en unités atomiques sera alors la suivante :

$$\hat{H} = - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2}_{\hat{T}(r)} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}}_{\hat{V}_{el-noy}} + \overbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}}^{\hat{V}_{el-el}} \quad (\text{III.5})$$

Le premier terme correspond à l’opérateur énergie cinétique des électrons $\hat{T}(r)$, le deuxième à l’opérateur énergie (potentielle) d’interaction électron-noyau \hat{V}_{el-noy} et enfin le troisième à l’opérateur répulsion électronique \hat{V}_{el-el} .

Si on souhaite obtenir l’énergie totale (électrons + noyaux), on ajoutera à l’hamiltonien

électronique le terme :

$$\sum_{I=1}^N \sum_{J=I+1}^N \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|}$$

qui correspond à l'opérateur énergie de répulsion noyau-noyau.

Il n'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.

III.1.2 Fonction d'onde et orbitales moléculaires

La fonction d'onde d'un système d'électrons dans un champ de noyaux est utile pour la valeur de l'énergie du système qu'elle nous permet de connaître. En elle-même, elle n'a aucune signification physique. Par contre, son carré est directement lié à la distribution de la densité électronique.

Ainsi :

$$|\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad (\text{III.6})$$

représente la probabilité de trouver simultanément les électrons $1, 2, \dots, n$ dans les éléments de volumes $dr_1 dr_2 \dots dr_n$.

D'autre part, la probabilité de trouver ces n électrons dans tout l'espace doit être égale à 1 puisque ces électrons sont forcément quelque part.

$$\int \int \dots \int |\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)|^2 dr_1 dr_2 \dots dr_n = 1 \quad (\text{III.7})$$

Une fonction d'onde qui satisfait cette équation est dite normalisée.

Nous avons défini précédemment la fonction d'onde comme n'étant dépendante que des coordonnées spatiales r . En fait, elle comprend également une coordonnée de spin. Cette grandeur quantique est associée au mouvement de rotation inhérent à l'électron. Pour un seul électron, l'opérateur de spin \hat{s} n'accepte que deux valeurs propres : $+1/2$ et $-1/2$. Les fonctions propres de spin associées sont appelées respectivement α et β . Nous allons donc introduire la coordonnée x qui comprendra à la fois des coordonnées spatiales \vec{r} et le spin.

La fonction d'onde d'un système multi-électronique doit être antisymétrique par rapport à l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux électrons :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, \underbrace{x_i, x_j}, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, \underbrace{x_j, x_i}, \dots, x_n) \quad (\text{III.8})$$

Cette propriété découle du principe d'indiscernabilité des électrons. La probabilité de trouver le système électronique dans une configuration donnée reste inchangée si on intervertit les coordonnées spatiales et de spin de deux électrons :

$$|\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_j, \dots, x_n)|^2 = |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_j, x_i, \dots, x_n)|^2 \quad (\text{III.9})$$

Le principe d'antisymétrie de la fonction d'onde polyélectronique respecte en même temps le principe d'exclusion de Wolfgang Ernest Pauli (prix Nobel de physique en 1945). Celui-ci interdit à deux électrons d'occuper le même espace quand ils ont le même spin :

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, x_n) = -\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, x_n) \quad (\text{III.10})$$

Cette égalité n'est possible que si $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_i, x_i, \dots, x_n) = 0$. L'écriture la plus simple et la plus utilisée de la fonction d'onde qui tient compte de cette propriété est celle du déterminant de John Clark Slater. Celui-ci utilise l'approximation orbitalaire dont le principe est d'écrire la fonction d'onde polyélectronique à l'aide de ce que l'on appelle "orbitale moléculaire" :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(x_1) & \psi_2(x_1) & \cdots & \psi_n(x_1) \\ \psi_1(x_2) & \psi_2(x_2) & \cdots & \psi_n(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x_n) & \psi_2(x_n) & \cdots & \psi_n(x_n) \end{vmatrix} \quad (\text{III.11})$$

Les orbitales ψ_i sont en fait des fonctions d'ondes monoélectroniques (appelées spin-orbitales) qui décrivent les états stationnaires des électrons. Dans un atome, on parle d'orbitales atomiques. Lorsque les orbitales atomiques de plusieurs atomes interagissent, on parle d'orbitales moléculaires. Donc, tout comme la fonction d'onde, une orbitale atomique indique la probabilité de présence d'un électron autour du noyau d'un atome isolé.

Cette façon d'écrire la fonction d'onde sous la forme d'un déterminant est très astucieuse. On tient implicitement compte de toutes les permutations possibles pour

les électrons et les spin-orbitales. D'autre part, les propriétés d'un déterminant sont exactement celles que l'on recherche pour être en adéquation avec le principe d'exclusion de Pauli. Si on permute deux lignes ou deux colonnes, un déterminant change de signe. Permuter deux lignes revient à changer les coordonnées de spin et d'espace de deux électrons. On a donc la propriété d'antisymétrie par rapport à cet échange. De plus, un déterminant avec deux lignes ou deux colonnes identiques est nul. Si une spin-orbitale est occupée deux fois, deux colonnes seront identiques, ce qui annule la fonction d'onde.

III.1.3 Les méthodes de résolution approchées

Pour la présentation des différentes méthodes de résolution approchées de l'équation de Schrödinger, nous utiliserons la notation particulière du physicien et mathématicien britannique Paul Adrien Maurice Dirac (prix Nobel de physique en 1933) dans le but de faciliter l'écriture des équations de la mécanique quantique. Il est donc nécessaire de la définir. Celle-ci est porte le nom anglais de "bracket" qui signifie "crochet de parenthèse", en l'occurrence le bra-ket $\langle \Psi | \Psi \rangle$ est composé du bra : ' $\langle \Psi |$ ' et du ket : ' $| \Psi \rangle$ '.

Cette notation souligne en fait l'aspect vectoriel de la fonction d'onde. Prenons par exemple une fonction d'onde totale $\Psi(\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n)$ qui est composée des orbitales $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$. Le ket $| \Psi \rangle$ définit alors un vecteur :

$$| \Psi \rangle = \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix} \quad (\text{III.12})$$

Le bra $\langle \Psi |$ est lui le complexe conjugué du vecteur $| \Psi \rangle$ (i.e. la transposition horizontale du vecteur correspondant) :

$$\langle \Psi | = \left[\psi_1^* \quad \psi_2^* \quad \dots \quad \psi_n^* \right] \quad (\text{III.13})$$

De cette façon :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \begin{bmatrix} \psi_1^* & \psi_2^* & \cdots & \psi_n^* \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \psi_1 \\ \psi_2 \\ \vdots \\ \psi_n \end{bmatrix} = \sum_{i=1}^n \psi_i^* \cdot \psi_i \quad (\text{III.14})$$

La somme continue donnera :

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \int \Psi^* \Psi dr \quad (\text{III.15})$$

où : Ψ^* est la notation algébrique du complexe conjugué de Ψ .

III.1.3.1 Le principe variationnel

Dans le cas idéal, un système moléculaire pour lequel on définit un opérateur hamiltonien \hat{H} exact, admet plusieurs fonctions propres avec comme valeurs propres les énergies des différents états électroniques de la molécule. L'énergie la plus basse E_0 , correspond à l'état fondamental de la molécule dont la fonction d'onde est Ψ_0 .

$$\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 \quad (\text{III.16})$$

Dans la pratique, on ne connaît pas cette fonction d'onde exacte Ψ_0 . Même si on impose une forme particulière, comme par exemple un déterminant de Slater, il n'est pas certain qu'on puisse jamais la trouver ! Donc si on prend n'importe quelle fonction d'onde Ψ_{essai} valide (normalisée, son carré intégrable et satisfaisant la condition d'antisymétrie), on est certain de cette inégalité :

$$\langle \Psi_{essai} | \hat{H} | \Psi_{essai} \rangle \geq E_0 \quad (\text{III.17})$$

Ce qui veut dire que la fonction d'onde Ψ_{essai} qui donnera l'énergie E_{essai} la plus faible (se rapprochant donc de l'énergie exacte E_0) sera la fonction d'onde la plus proche de la fonction d'onde exacte. C'est ce qu'on appelle "le Principe variationnel".

Rappelons que la façon la plus simple d'approximer la fonction d'onde polyélectronique est de l'écrire sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cependant afin de simplifier les calculs, il est d'usage courant de remplacer ces orbitales atomiques par des fonctions mathématiques plus familières comme par exemple des fonctions "gaussiennes" contenant un certain nombre de coefficients $\{c_i\}$. L'ensemble de ces nouvelles fonctions est appelé "Base atomique". Pour se rapprocher le plus possible de la fonction d'onde exacte,

il suffira alors de faire varier les coefficients $\{c_i\}$ dans l'équation (III.4) jusqu'à obtenir l'énergie la plus basse. C'est l'approximation variationnelle de l'énergie.

III.1.3.2 La méthode du champ auto-cohérent de Hartree et Fock

Aujourd'hui, la méthode Hartree-Fock (HF) peut paraître grossière voire obsolète. Néanmoins, comme elle introduit des concepts importants en chimie quantique, nous trouvons nécessaire de la présenter dans le but d'introduire d'autres méthodes plus évoluées comme la théorie de la fonctionnelle de la densité *DFT*.

Pour résoudre l'équation aux valeurs propres (III.4), l'idée de Douglas Rayner Hartree et de Vladimir Alexandrovitch Fock consiste d'abord à approximer la fonction d'onde totale Ψ sous la forme d'un déterminant de Slater construit à partir de n spin-orbitales ψ_i . Ensuite, une deuxième approximation est faite au niveau de l'hamiltonien électronique qui est écrit en une somme d'opérateurs monoélectroniques appelés opérateurs de Fock $f(i)$. Chacun de ces opérateurs $f(i)$ représente l'influence moyenne du champ électrostatique de tous les autres électrons.

Pour arriver à cet opérateur, l'hamiltonien d'un système à n électrons est d'abord décomposé en deux contributions. L'une dépend de l'énergie cinétique de chaque électron et du potentiel coulombien créé par les noyaux V_{ext} . Ce terme sera lui-même écrit en une somme d'opérateurs monoélectroniques sur tous les électrons appelés "opérateurs de coeur" notés h_i .

L'autre contribution est celle de l'interaction coulombienne électron-électron. C'est cette partie qui constitue la difficulté pour toutes les méthodes de résolution de l'équation de Schrödinger. Il est impossible de calculer exactement ce terme.

$$\hat{H} = \underbrace{-\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^N \frac{Z_k}{|r_i - R_k|}}_{\sum_{i=1}^n \hat{h}_i} + \underbrace{\sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \frac{1}{|r_i - r_j|}}_{interactions \text{ élec-élec}} \quad (\text{III.18})$$

$$\hat{H}_{HF} = \sum_i \hat{f}(i) \quad (\text{III.19})$$

$$f(i) = \hat{h}_i + \sum_b [\hat{J}_b(i) - \hat{K}_b(i)] \quad (\text{III.20})$$

\hat{J} et \hat{K} sont des opérateurs particuliers. \hat{J} est l'opérateur coulombien qui représente l'interaction de Coulomb pour un électron avec la distribution moyenne des charges des

autres électrons. Lui est associée l'intégrale de Coulomb. Par exemple pour des intégrales à deux électrons, donc deux spin-orbitales occupées :

$$\hat{J}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[\int \frac{|\psi_j(x_2)|^2}{|r_1 - r_2|} dx_2 \right] \psi_i(x_1) \quad (\text{III.21})$$

\hat{K} est l'opérateur d'échange. Sans signification physique, il est simplement la conséquence de l'antisymétrie du déterminant de Slater. Lui est associée l'intégrale d'échange :

$$\hat{K}_j(x_1)\psi_i(x_1) = \left[\int \frac{\psi_j^*(x_2)\psi_i(x_2)}{|r_1 - r_2|} dx_2 \right] \psi_j(x_1) \quad (\text{III.22})$$

En appliquant l'opérateur de Fock à l'orbitale atomique ψ_i on obtient l'énergie correspondante :

$$\langle \psi(i) | \hat{f} | \psi(i) \rangle = \varepsilon_i \langle \psi(i) | \psi(i) \rangle \quad (\text{III.23})$$

Pour avoir l'énergie électronique totale, il suffit de faire une sommation sur tous les électrons tout en moyennant sur toutes les combinaisons de spin-orbitales :

$$\sum_{i,j} \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle = \sum_{i,j} \varepsilon_i \langle \psi_i | \psi_j \rangle \quad (\text{III.24})$$

Lorsque $i = j$, $\langle \psi(i) | \psi(i) \rangle = 1$ (caractéristique d'une fonction normalisée). L'entité $\langle \psi_i | \psi_j \rangle$ est le recouvrement (partage) électronique entre les orbitales i et j qu'on notera s_{ij} .

Nous introduisons également le terme :

$$F_{ij} = \langle \psi_i | \hat{f} | \psi_j \rangle \quad (\text{III.25})$$

En remplaçant (III.25) dans l'équation (III.24) on arrive alors aux équations de Clemens Roothan [1] :

$$\sum_{i,j} F_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_i s_{ij} \Rightarrow \sum_{i,j} (F_{ij} - \varepsilon_i s_{ij}) = 0 \quad (\text{III.26})$$

L'équation (III.26) peut être exprimée par la notation matricielle suivante :

$$[F] - [\varepsilon][S] = 0 \quad (\text{III.27})$$

Où :

$[F]$ est la matrice de Fock constituée des éléments F_{ij} .

$[\varepsilon]$ est la matrice constituée par les énergies ε_i .

$[S]$ est la matrice de recouvrement orbitalaire dont les éléments sont s_{ij} .

Comme l'équation matricielle (III.27) représente un système d'équation non-linéaire, elle ne peut être résolue que par une méthode itérative. Chaque solution à l'itération m dépendra ainsi de celle à l'itération $m - 1$. Le calcul se poursuivra jusqu'à ce que la différence entre celles-ci soit suffisamment faible. (i.e. jusqu'à ce que le champ électrostatique provoqué par les autres électrons dans les autres orbitales ressenti par un électron soit stationnaire). C'est le critère de convergence.

Cette procédure est la méthode du champ auto-cohérent notée *SCF* (pour l'anglais "Self Consistent Field").

L'énergie électronique totale pourra être obtenue en sommant toutes les énergies individuelles de chaque électron.

$$\langle \Psi | \hat{H}_{HF} | \Psi \rangle = E_{HF} = \sum_i^n \varepsilon_i \quad (\text{III.28})$$

III.1.3.3 Les 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. Chaque électron est traité individuellement dans le potentiel moyen des autres électrons. Donc quoi que l'on fasse, l'énergie HF aura une limite inférieure qu'elle ne passera jamais et sera strictement supérieure à l'énergie exacte E_0 . La différence d'énergie $E_{HF} - E_0$ est appelée énergie de corrélation E_{corr} . L'objet des méthodes post-HF est de réduire cette lacune d'Hartree-Fock en estimant au mieux E_{corr} .

Il existe un grand nombre de solutions post-HF. On distingue essentiellement deux catégories : les méthodes perturbatives dont on citera la méthode Møller-Plesset (MP) et les méthodes dites "multiconfigurationnelles" dont on citera la méthode d'interaction de configurations (CI). Elles sont présentées ici à titre informatif afin de donner au lecteur une vue d'ensemble des méthodes de résolution de l'équation de Shrödinger basées sur la fonction d'onde.

Interaction de configurations (CI)

Cette méthode corrige celle de Hartree-Fock en introduisant la fonction d'onde totale Ψ de façon plus étendue, plus précise.

L'idée est d'introduire l'interaction électronique en définissant de nouvelles orbitales fictives "virtuelles" et de les ajouter aux orbitales réelles occupées telles qu'elles sont définies dans la méthode HF. Ceci est la signification du terme "configuration". Ensuite, On autorisera les électrons qui se trouvaient dans les orbitales réelles à occuper ces orbitales virtuelles. Ce qui veut dire, en fait, qu'on introduit des excitations. D'où le terme "interaction".

Tout comme la fonction d'onde de HF, ces nouveaux états seront eux aussi décrits par des déterminants de Slater. La nouvelle fonction d'onde sera alors la combinaison linéaire de plusieurs déterminants de Slater. En théorie une combinaison linéaire de tous les déterminants construits sur une base infinie d'orbitales donnerait lieu à la fonction d'onde exacte :

$$\Psi_{CI}^{exacte} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{ia} a_i^a \Psi_i^a + \sum_{ijab} a_{ij}^{ab} \Psi_{ij}^{ab} + \dots \quad (\text{III.29})$$

Où :

Ψ_{CI}^{exacte} est la fonction d'onde de l'état fondamental du système

Ψ_{HF} est le déterminant de HF

Ψ_i^a est le déterminant correspondant à l'excitation d'un électron de l'orbitale réelle i vers l'orbitale virtuelle a (simple excitation)

Ψ_{ij}^{ab} est le déterminant de l'excitation de deux électrons des orbitales réelles i, j vers les orbitales virtuelles a, b (double excitation)

Dans la pratique, la notion de l'infini est insaisissable. Le nombre de déterminants utilisé n'est jamais infini. Mais en prenant tous les déterminants possibles et en optimisant tous les coefficients de manière variationnelle on obtient l'énergie de corrélation la plus précise pour la base choisie. Ce calcul est appelé "CI complet" (pour l'anglais : full CI). Cependant, le nombre de déterminants à définir dépend du nombre d'électrons que le système contient et du nombre des fonctions de base qui décrivent ces électrons. Chaque combinaison [électron, fonction de base] est définie par un déterminant. Dans le cas d'un système à n électrons, et N fonctions de bases atomiques, le nombre de déterminants pour un "full CI" est égal à $\frac{n!}{N!(N-n)!}$. La limite est très vite atteinte rien qu'au niveau du stockage de ce nombre important de déterminants dans la mémoire de l'ordinateur. Ce qui

est d'usage alors est de s'arrêter à la deuxième ou la troisième excitation dont le résultat est déjà très satisfaisant.

Méthode des perturbations Møller-Plesset (MP)

Le principe de la méthode des perturbations est relativement simple. Il consiste à séparer un problème particulier en une partie connue que l'on sait exactement résoudre et une petite perturbation. Christian Møller et Milton Spinoza Plesset [2], en 1934, ont adapté ce principe à l'équation de Schrödinger. La partie connue du problème est l'hamiltonien de Hartree-Fock qu'on sait maintenant résoudre, et que l'on notera \hat{H}_0 . La perturbation noté \mathcal{V} est justement la partie qui manque à l'hamiltonien approximé par HF pour faire un hamiltonien total \hat{H} qui se situe au niveau de l'interaction électron-électron. Cela revient à enlever l'approximation de l'interaction moyenne et rajouter l'interaction instantanée réelle :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\mathcal{V}, \text{ avec } \lambda \text{ paramètre de perturbation} \quad (\text{III.30})$$

$$\mathcal{V} = \hat{H} - \hat{H}_0 = \sum_i \sum_j \frac{1}{r_i - r_j} - (\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij}) \quad (\text{III.31})$$

L'équation de Schrödinger perturbée s'écrit alors :

$$\hat{H}|\Psi_i\rangle = (\hat{H}_0 + \lambda\mathcal{V})|\Psi_i\rangle = E_i|\Psi_i\rangle \quad (\text{III.32})$$

Si $\lambda = 0$, alors $H = H_0$, $\Psi_i = \Psi_i^{(0)}$ et $E_i = E_i^{(0)}$.

Quand la perturbation augmente de zéro jusqu'à une valeur finie la nouvelle fonction d'onde et la nouvelle énergie doivent changer continuellement. Celles-ci peuvent être écrites comme des développements en série de Taylor en puissance du paramètre de perturbation λ .

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots \quad (\text{III.33})$$

$$\Psi_i = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \lambda^3 \Psi_i^{(3)} + \dots \quad (\text{III.34})$$

Le facteur λ ne sert qu'à définir les ordres du développement et est toujours pris égal à 1.

$$\begin{aligned}
 \text{Ordre 0} & \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(0)} = 0 \\
 \text{Ordre 1} & \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(1)} = (E_i^{(1)} - \mathcal{V})\Psi_i^{(0)} \\
 \text{Ordre 2} & \Rightarrow (H_0 - E_i^{(0)})\Psi_i^{(2)} = (E_i^{(1)} - \mathcal{V})\Psi_i^{(1)} + E^2\Psi_i^{(0)}
 \end{aligned} \tag{III.35}$$

L'hamiltonien à l'ordre zéro doit avoir des valeurs propres et des fonctions propres connues, c'est le cas pour \hat{H}_0 (Méthode HF) :

$$\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \tag{III.36}$$

Les termes d'ordre 1 peuvent alors être calculés à partir des termes de l'ordre 0 que l'on connaît.

$$E_i^{(1)} = \langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle \tag{III.37}$$

Ceux de l'ordre 2 sont à leur tour calculés à partir des termes de l'ordre 1 qui eux-mêmes sont calculés avec ceux de l'ordre 0.

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \frac{|\langle \Psi_i^{(0)} | \mathcal{V} | \Psi_j^{(0)} \rangle|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \tag{III.38}$$

Le développement final de cette équation donne :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i,j} \sum_{a,b} \frac{\langle ia|jb\rangle - \langle ib|ja\rangle}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} \tag{III.39}$$

Ainsi de suite, les termes de même ordre sont regroupés afin de constituer la perturbation à l'ordre n sur l'énergie.

L'énergie totale est la somme des énergies obtenues à l'ordre 0, 1, 2 \dots et n . Ce développement de l'énergie de corrélation en termes de perturbation a été d'abord énoncé par Rayleigh et Schrödinger. Møller-Plesset n'ont fait que l'adapter à l'hamiltonien Hartree-Fock et l'utiliser comme hamiltonien à l'ordre zéro.

III.1.3.4 La théorie de la fonctionnelle de la densité

Toutes les méthodes basées sur la fonction d'onde présentées jusqu'ici (HF et post-HF) sont appelées "méthodes *ab initio*". Nous allons maintenant introduire une méthode totalement différente et révolutionnaire qui constitue une alternative de choix aux

méthodes post-HF. C'est la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité . Elle est souvent appelée par son acronyme *DFT* (pour l'anglais, Density Functional Theory). Elle se retrouve souvent classée dans la famille *ab initio* dans le sens où c'est une méthode totalement théorique. En fait, l'existence de paramètres ajustés mathématiquement (parfois même de façon empirique) dans les fonctionnelles que nous décrirons plus loin fait dire aux puristes que la *DFT* n'est pas une méthode *ab initio*. Nous n'entrerons pas dans cette polémique et réserverons ce terme aux méthodes basées sur la fonction d'onde.

La *DFT* s'appuie en effet sur un tout autre objet : la densité électronique. Là est justement la révolution.

Quoi de plus compliqué que la fonction d'onde ? Une fonction de n électrons avec chacun quatre variables (une de spin σ et trois spatiales r). Pierre Hohenberg et Walter Kohn (prix Nobel de chimie en 1998) nous proposent une alternative : la seule et unique densité électronique $\rho(r)$ qui n'a que trois variables quelque soit le nombre d'électrons. De plus, c'est une observable physique mesurable par diffraction des rayons X.

$$\rho(r) = n \int |\Psi(r)|^2 dr \quad (\text{III.40})$$

L'énergie y apparaît maintenant comme une fonctionnelle (une fonction de fonction) de la densité électronique et s'écrit $E[\rho]$. Pour la retrouver, une procédure à champ auto-cohérent *SCF* sera également utilisée.

La formulation de la DFT est justifiée par les deux théorèmes de Hohenberg-Kohn (H-K) qui relie des systèmes de n électrons sans interactions dans un potentiel externe $V_{ext}(r)$ à la densité électronique du système réel. Le système de n électrons est caractérisé par l'hamiltonien suivant :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + V_{ext}(r)$$

Le premier théorème H-K [3] nous dit que si nous connaissons la densité électronique du système dans un potentiel externe V_{ext} également connu, alors nous pouvons déterminer de façon unique l'hamiltonien et donc accéder à l'énergie et à la fonction d'onde de l'état fondamental. Cela signifie que l'énergie ainsi que toutes les propriétés du système peuvent être complètement déterminées si l'on connaît la densité électronique de l'état fondamental et deviennent alors une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(r)] \quad (\text{III.41})$$

Hohenberg et Kohn décrivent la fonctionnelle énergie totale comme ceci :

$$E_{HK}[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (\text{III.42})$$

où $F_{HK}[\rho]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn indépendante du potentiel externe V_{ext} et définie comme ceci :

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (\text{III.43})$$

$T[\rho]$ est la fonctionnelle d'énergie cinétique

$V_{ee}[\rho]$ la fonctionnelle énergie de répulsion électron-électron

Le second théorème H-K nous montre comment il est possible de déterminer $\rho(r)$ en incorporant le principe variationnel à l'énergie E_0 de l'état fondamental. La densité de l'état fondamental est celle qui donnera lieu à l'énergie la plus basse :

$$E[\rho] \geq E_0 \quad (\text{III.44})$$

Cependant l'existence de cette solution ne permet pas pour autant d'obtenir l'énergie exacte E_0 . La fonctionnelle universelle $F_{HK}[\rho]$ ne peut malheureusement pas être calculée de façon exacte car les fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ ne sont pas connues explicitement. En effet, les énergies cinétique et potentielle d'un gaz d'électrons en interaction sont inconnues.

Walter Kohn et Lu Jeu Sham ont alors reformulé l'expression de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn en extrayant des fonctionnelles $T[\rho]$ et $V_{ee}[\rho]$ les parties non-classiques (quantiques) et en les rassemblant dans une seule et nouvelle fonctionnelle appelée "d'échange-corrélation" noté $E_{XC}[\rho]$. [4].

$$F_{HK}[\rho] = T_S[\rho] + J[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (\text{III.45})$$

où :

$$T_S[\rho] = \sum_i \langle \psi_i | \frac{-1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle \quad (\text{III.46})$$

est l'énergie cinétique des électrons qui n'interagissent pas (approximation de l'énergie cinétique réelle).

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (\text{III.47})$$

est l'interaction coulombienne classique entre paires d'électrons (également appelée potentiel de Hartree)

$E_{XC}[\rho]$ est l'énergie d'échange-corrélation qui contient la partie non classique de l'énergie de répulsion, mais aussi l'écart de T_S par rapport à $T[\rho]$.

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_S[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (\text{III.48})$$

L'intérêt de cette reformulation introduite par Kohn et Sham est que l'on peut maintenant appliquer ces équations pour chaque électron individuellement et ainsi définir un hamiltonien monoélectronique.

On arrive alors aux équations de Kohn-Sham monoélectroniques qui, contrairement à l'équation de Schrödinger définie au début de ce chapitre, peuvent être résolues analytiquement, si toutefois le potentiel d'échange-corrélation $V_{XC} = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho}$ qui contient en plus de l'échange et la corrélation électronique les corrections de l'énergie cinétique est connu :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + \frac{\partial J[\rho]}{\partial \rho} + V_{ext}(r) + V_{XC} \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r), \quad (\text{III.49})$$

$\psi_i(r)$ sont appelées les orbitales KS. Ce sont les plus bas états propres ayant ε_i comme valeurs propres. La résolution des équations de Kohn-Sham va permettre de déterminer les orbitales $\psi_i(r)$ à la condition que la fonction d'onde correspondante $|\Psi\rangle = \sqrt{\frac{1}{N!}} |\psi_1 \psi_2 \cdots \psi_n\rangle$ donne par minimisation la densité exacte de l'état fondamental.

$$\rho(r) = \sum_i^n \sum_{\sigma} |\psi_i(\sigma, r)|^2 \quad (\text{III.50})$$

La solution de Kohn-Sham dépend d'elle-même. En effet, le potentiel de Kohn-Sham dépend de la densité électronique, qui elle-même est calculée à partir des fonctions d'ondes des électrons indépendants. Ces dernières dépendent à leur tour du potentiel calculé à partir de la densité, *etc ...*

Cette approche conduit donc, comme avec la méthode de Hartree-Fock, à un traitement SCF. En partant d'une valeur arbitraire de départ, on calcule en boucle les valeurs de

densité, potentiel et fonctions d'ondes jusqu'à une situation stationnaire où ces différentes valeurs n'évoluent plus.

Le problème est qu'une forme exacte et utilisable de la fonctionnelle d'échange-corrélation $E_{XC}[\rho]$ n'est toujours pas connue à ce jour.

Il existe beaucoup d'approximations pour lesquelles les parties d'échanges et de corrélations sont souvent séparées.

Pour qu'une fonctionnelle soit valide, elle doit obéir à deux conditions.

La première condition contraint la fonctionnelle à donner des résultats en accord avec l'expérience. Pour cela, sir John Anthony Pople (prix Nobel de chimie en 1998) à développé une procédure de validation nommée test "Gaussian- n " [5–8].

La deuxième condition contraint la fonctionnelle à être en accord avec les caractéristique physiques et mathématiques du trou d'échange-corrélation. La notion de trou d'échange-corrélation n'est autre que les trous de Fermi et de Coulomb et est représentée par h_{xc} (pour l'anglais, exchange-correlation hole) :

$$h_{xc}(r_1, r_2) = \rho(r_2)f(r_1, r_2) \quad (\text{III.51})$$

où :

$f(r_1, r_2)$ est la fonction de corrélation de paires tenant compte de la corrélation de Fermi et de Coulomb dans l'interaction entre deux électrons. Elle satisfait la relation suivante :

$$\int \rho(r_2)f(r_1, r_2)dr_2 = -1 \quad (\text{III.52})$$

Le trou de Fermi est l'endroit où deux électrons de même spin sont interdits. Il représente donc l'échange :

$$\int h_x\rho(r_2)dr_2 = -1 \quad (\text{III.53})$$

Le trou de coulomb correspond au point de rebroussement de deux électrons. Il représente donc la corrélation :

$$\int h_c\rho(r_2)dr_2 = 0 \quad (\text{III.54})$$

Cependant le trou d'échange-corrélation ne contient aucune information sur la partie de l'énergie cinétique quantique qui se trouve dans E_{XC} . Un moyen simple de considérer cette contribution ainsi que les composants quantiques de l'interaction électronique est

la connexion adiabatique [9–12]. Par analogie avec le concept thermodynamique d'un processus adiabatique, il est possible de concevoir une connexion entre le système irréel non-interagissant et le système réel interagissant tout en gardant la densité fixe grâce au paramètre λ dit "force de couplage" variant de 0 à 1.

L'application de ce concept aboutit à l'utilisation de la moyenne sphérique du trou d'échange corrélation $\bar{h}_{xc}(r_1, r_2)$ plutôt que le trou lui même h_{xc} .

$$\bar{h}_{xc}(r_1, r_2) = \int_0^1 h_{xc}(r_1, r_2) d\lambda \quad (\text{III.55})$$

Il existe plusieurs familles de fonctionnelles d'échange-corrélation dont l'objectif maintenant est de reproduire au mieux les caractéristiques physiques de \bar{h}_{xc} . Nous citerons dans ce manuscrit les plus usuelles.

(a) Approximation de la densité locale LDA (pour l'anglais, Local Density Approximation) :

La fonctionnelle *LDA* est définie par

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \epsilon_{XC}(\rho(r)) dr$$

Cette approximation se base sur le modèle du gaz d'électrons uniforme de densité $\rho(r)$, où $\epsilon_{XC}(r)$ est l'énergie d'échange-corrélation par particule. Dans ce terme il est possible de séparer la contribution d'échange ϵ_x de la contribution de corrélation ϵ_c

$$\epsilon_{XC} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{III.56})$$

Le terme ϵ_x appelé "échange de Dirac", même s'il a été repris plus tard par Slater, est approximé de la façon suivante :

$$\epsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{III.57})$$

Quant à l'approximation du terme ϵ_c , elle est obtenue sur la base de résultats de calculs Monte-Carlo quantiques réalisés par David M. Ceperley et Berni J. Alder (CA) [13, 14]. Ainsi, nous obtenons une formulation de la fonctionnelle d'échange-corrélation, mais ce

n'est pas suffisant. Il faut de plus que cette fonctionnelle vérifie la condition de Pople en étant capable de reproduire le résultat expérimental d'une cinquantaine de molécules.

Malgré que cette approximation apporte une grande amélioration par rapport aux résultats "Hartree-Fock", on reste encore imprécis.

(b) Approximation du gradient généralisé *GGA* (pour l'anglais, *Generalized Gradient Approximation*) :

Cette approximation tente d'améliorer la fonctionnelle locale *LDA* en prenant en compte l'inhomogénéité du système. Ceci est faisable en appliquant un gradient à la densité :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr$$

où ϵ_{xc} est la densité d'énergie d'échange-corrélation.

Ici encore les contributions d'échange et de corrélation sont séparées :

$$\epsilon_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c \quad (\text{III.58})$$

L'autre grand défaut de l'approximation *LDA* se situe dans la partie d'échange. Une formulation améliorée fut alors proposée :

$$\epsilon_x = \epsilon_x^{LDA} - \int F(s(r)) \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \quad (\text{III.59})$$

où $F(s)$ est une fonction du gradient de densité

et :

$$s(r) = \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho^{\frac{4}{3}}(r)} \quad (\text{III.60})$$

De manière générale, les fonctionnelles *GGA* sont construites selon deux types de procédures différentes. La première procédure est totalement empirique et on peut citer comme exemple la fonctionnelle d'échange de Becke notée B88 [15] :

$$F^B(s) = \frac{\beta s^2}{1 + 6\beta s \sinh^{-1}(s)} \quad (\text{III.61})$$

où β est un paramètre empirique déterminé par une interpolation numérique des résultats expérimentaux obtenus sur un grand nombre de molécules.

La deuxième procédure, plus rationnelle, consiste à construire les fonctionnelles sur la base des principes de la mécanique quantique. On citera, par exemple, la fonctionnelle PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [16] que l'on utilisera dans le cadre de notre étude.

$$F^{PBE}(s) = 1 + \frac{\alpha s^2}{1 + \beta s^2} \quad (\text{III.62})$$

avec :

$$\alpha=0,21951 \text{ et } \beta=0,2730$$

(c) Les fonctionnelles hybrides

L'approximation *GGA* a apporté beaucoup d'améliorations, cependant, mais elle reste encore imprécise. Comme l'imprécision la plus importante se situe dans la partie échange, afin de se rapprocher encore plus de E_{XC} exacte, Axel Becke propose d'utiliser l'énergie d'échange de Hartree-Fock qui elle est exacte en terme d'orbitales de Kohn-Sham. Malheureusement le résultat est catastrophique vu que le terme d'échange-corrélation KS contient en plus de celui de HF la partie non classique de l'énergie cinétique.

L'idée alors est d'utiliser une proportion de cet échange exact HF et de compenser les erreurs en ajoutant aussi des contributions de fonctionnelles *GGA* et *LDA*. Les taux de ces contributions seront optimisés de sorte à reproduire 56 énergies d'atomisation, 42 potentiels d'ionisation, et 8 affinités protoniques de molécules de la base de données de Pople Gaussian-2 (*G2*) (qui contient 55 molécules).

$$E_{XC} = aE_X^{HF} + bE_{XC}^{LDA} + cE_{XC}^{GGA} \quad (\text{III.63})$$

Ainsi, la fonctionnelle de la densité la plus utilisée *B3LYP* [17–19] qui a donné lieu à l'article [17] le plus cité en chimie est construite de la façon suivante :

$$E_{XC}^{B3LYP} = aE_x^{HF} + (1 - a)E_x^{LDA} + bE_x^B + cE_c^{LYP} + (1 - c)E_c^{LDA} \quad (\text{III.64})$$

où

E_c^{LYP} est la fonctionnelle de corrélation *GGA* proposé par Lee, Yang et Parr,

avec : $a = 0,20$; $b = 0,72$ et $c = 0,81$

III.1.4 Application aux systèmes périodiques

Les calculs quantiques décrits jusqu'ici sont définis pour un système fini (une molécule). Pour un système périodique comme un cristal dans lequel un motif est périodiquement reproduit, les équations de chimie quantique doivent tenir compte de cette périodicité. Dans le cas d'un cristal, le plus petit volume de matière reproductible est appelé "maille élémentaire". C'est une boîte tridimensionnelle définie par trois vecteur a, b, c et trois angles α, β, γ appelés "paramètres primitifs". Les vecteurs \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} forment la base de l'espace vectoriel réel. L'ensemble des translations de cette maille dans les trois directions \vec{a}, \vec{b} et \vec{c} reproduit le cristal macroscopique.

Dans l'espace réel, certaines grandeurs algébriques possèdent des formes non-linéaires et donc difficilement exploitables. Afin de rendre la tâche plus facile, il suffit simplement de trouver un nouvel espace algébrique de travail dans lequel les propriétés et les équations nécessaires au traitement cristallographique possèdent des formes linéaires plus exploitables. Cette astuce mathématique est appelée "espace dual" mais en cristallographie on parle d' "espace réciproque".

Pour retrouver cet espace réciproque, il suffit simplement de changer de base vectorielle :

$$\begin{aligned}\vec{a}^* &= \frac{1}{V_m} \cdot \vec{b} \wedge \vec{c} \\ \vec{b}^* &= \frac{1}{V_m} \cdot \vec{c} \wedge \vec{a} \\ \vec{c}^* &= \frac{1}{V_m} \cdot \vec{a} \wedge \vec{b}\end{aligned}\tag{III.65}$$

où : (a^*, b^*, c^*) est la base de l'espace réciproque

V_m est le volume de la maille dans l'espace réel :

$$V_m = (\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}) = \vec{a} \cdot (\vec{b} \wedge \vec{c})\tag{III.66}$$

Les huit sommets de la maille sont appelés "noeuds" et l'ensemble de ces noeuds forment le réseau réticulaire. Dans l'espace réel on parle de "réseau réticulaire direct". Son

correspondant dans l'espace réciproque est appelé "réseau réticulaire réciproque".

L'adaptation des équations de la chimie quantique aux systèmes périodiques a été effectuée en 1928 par le physicien américain Felix Bloch (prix Nobel de physique en 1952) durant ses travaux de thèse .

Citation de F. Bloch :

"... J'ai trouvé, à mon propre émerveillement, que l'onde des électrons différait des ondes planes des électrons libres seulement par une modulation périodique. Ceci était tellement simple que je ne pensais pas que ça pouvait être une découverte, mais quand je l'ai montré à Heisenberg, il a dit tout de suite : C'est ça !"

Le théorème de Bloch stipule que si le potentiel $V(r)$ est périodique avec la même périodicité de la maille de l'espace réel p :

$$V(r + p) = V(r) \quad (\text{III.67})$$

alors les solutions $\psi(r)$ de l'équation aux valeurs propres :

$$\hat{H}\psi(r) = E\psi(r) \quad (\text{III.68})$$

sont de la forme :

$$\psi_k(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (\text{III.69})$$

avec $u_k(r)$ périodique avec la même périodicité p de la maille de l'espace réel :

$$u_k(r + p) = u_k(r) \quad (\text{III.70})$$

k est un vecteur d'onde défini dans l'espace réciproque. C'est en réalité un pseudo-moment de l'électron qui remplace le moment $\frac{p}{\hbar}$ de l'électron, où p est la quantité de mouvement, lorsqu'on passe du problème d'un électron qui se déplace dans un milieu continu à celui d'un électron dans un potentiel périodique. Conventionnellement, on choisit k plus proche du noeud 0 du réseau réciproque que de tout autre noeud. Toutes les valeurs de k qui donnent lieu à des états uniques sont appelées " k points" et forment un domaine appelé "première zone de Brillouin" [20].

Ainsi pour décrire et caractériser entièrement les solution ψ , on peut se contenter de faire varier le pseudo-moment k dans la première zone de Brillouin. Les niveaux énergétiques obtenus pour cet ensemble de k points sont appelés “bandes d’énergies”. On simplifie généralement cette description en considérant les variations de l’énergie E en fonction de k selon les directions de plus hautes symétries de cet espace.

A partir de là on définit les bandes de valence et de conduction qui sont respectivement les niveaux énergétiques occupés et vacants. Celles-ci sont multiples, mais les propriétés de transport électronique dépendent principalement de la structure de la bande de conduction la plus basse (CB) et de celle de la bande de valence la plus élevée (VB). Les intervalles d’énergie entre CB et VB sont appelés “bandes interdites”. Elles correspondent en fait aux bandes pour lesquelles il n’existe aucune valeur de k . La différence énergétique la plus basse entre CB et VB est appelée “*gap* énergétique” (pour l’anglais, *bandgap*).

III.2 Les nouveaux concepts de la polarisation

Après cette présentation des méthodes quantiques, nous allons expliquer la manière dont nous en avons extrait la polarisation, nécessaire à l’obtention des grandeurs optiques non-linéaires recherchées. Dans cette section, nous présenterons comment il est possible de calculer dans la pratique la polarisation macroscopique P d’un cristal notamment en présentant l’approche proposée par Ivo Souza, Jorge Iñiguez et David Vanderbilt [21].

III.2.1 Le problème de la polarisation dans les solides macroscopiques

La polarisation s’écrit pour un système fini de volume V à N noyaux et n électrons :

$$P = \frac{1}{V} \left[\underbrace{\left(\sum_i^N e \cdot Z_i \cdot R_i \right)}_{P_{ions}} - \underbrace{\left(e \cdot \int r \rho(r) dr \right)}_{P_{électrons}} \right] \quad (\text{III.71})$$

Où :

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

La plupart des propriétés macroscopiques comme les tenseurs de susceptibilités optiques non-linéaire sont simplement des dérivées de P par rapport à une perturbation comme un

champ électrique par exemple. Pour aboutir à ces propriétés, il est souvent suffisant de considérer la différence de polarisation ΔP entre deux états (avant et après la perturbation).

Pour un système périodique infini, un cristal par exemple, l'équation (III.71) n'est plus applicable. En réalité c'est seulement la composante électronique qui pose problème, le traitement de la polarisation ionique étant trivial. On ne s'intéressera alors dans tout ce qui suit qu'à la contribution électronique de la polarisation.

Un système périodique, par définition, possède un motif reproductible à l'infini. Cette notion n'est pas compatible avec l'opérateur position \hat{r} de l'équation (III.71), celui-ci n'obéissant à aucune condition aux limites.

Pour illustrer ce problème, considérons le potentiel périodique V avec une périodicité p :

$$V(r + p) = V(r) \quad (\text{III.72})$$

$$(r + p)V(r + p) = rV(r) + pV(r) \neq rV(r) \quad (\text{III.73})$$

Ce problème de non-périodicité de l'opérateur position \hat{r} intervient également au niveau de l'introduction du champ électrique. Ce dernier est introduit facilement dans les systèmes finis sous forme de potentiel V_ξ :

$$V_\xi(r) = e \cdot \xi \cdot r \quad (\text{III.74})$$

mais il sera nécessaire d'imposer des conditions aux limites adaptées pour obtenir la compatibilité désirée avec les systèmes périodique infinis. Nous verrons les solutions apportées dans les sections suivantes.

III.2.2 La polarisation par la phase de Berry

Le problème de la polarisation macroscopique dans les systèmes infinis a été résolu par King-Smith, Vanderbilt et Resta [22–24] en utilisant “la phase de Berry”. Celle-ci est une propriété d'une phase géométrique de la zone de Brillouin dans laquelle sont définis des états de Bloch occupés ψ_{nk} [25, 26]. Ceci peut être traduit mathématiquement par le produit du déterminant de la matrice de recouvrement dans le volume de la zone de

Brillouin en balayant tous les k points [27] :

$$P.b_i = \frac{fe}{\Omega} \left(\frac{1}{N_{\perp}^i} \sum_{l=1}^{N_{\perp}^i} \Im \ln \prod_{j=0}^{N_i-1} \det S(k_j^{(i)}, k_{j+1}^{(i)}) \right) \quad (\text{III.75})$$

Où b_i est le paramètre de maille dans l'espace réciproque, Ω le volume de la maille unité, $S(k_j^{(i)}, k_{j+1}^{(i)})$ est la matrice de recouvrement et N est le nombre de k points. Le terme f représente la dégénérescence de spin.

Cette interprétation de la polarisation n'est vraie que pour la contribution électronique, les états de Bloch ψ_{nk} qui construisent la matrice de recouvrement étant définis pour un système électronique dans l'approximation de Born-Oppenheimer. Ce qui est analogue avec les montages expérimentaux pompe-sonde de générations de seconde et de troisième harmoniques (*GSH* et *GTH*) à haute fréquence conduisant aux susceptibilités du second et du troisième ordre.

Le calcul de la polarisation macroscopique telle qu'elle est décrite ici sous-entend la connaissance des fonctions de Bloch et donc de la densité électronique. Celle-ci doit absolument être résolue et minimisée avant d'appliquer la formule Eq. (III.75).

Nous nous limitons ici à cette explication très simplifiée de la phase de Berry. Pour plus de détails, la lecture du chapitre de D. Vanderbilt et F. Resta dans le livre de la référence [28] est vivement conseillée.

III.2.3 Le champ électrique fini

Nous avons vu que le champ électrique introduit sous forme de potentiel V (eq. (III.74) utilisé pour les systèmes finis (molécules, clusters) n'était pas adapté pour les systèmes périodique infinis (cristaux) à cause de sa nature scalaire qui rend impossible la minimisation de l'énergie par la théorie variationnelle.

$$E_{total} = E_{\text{à champ zéro}} - e.\xi.r \quad (\text{III.76})$$

r correspond à une position donnée dans le cristal. Comme un cristal est assimilé à un système périodique infini, r pourra alors donner lieu à une position infinie. L'énergie totale

du système n'a plus de limite inférieure et le système n'a donc plus d'état fondamental! Ce qui est absurde.

Essayons de mieux expliquer ce phénomène. La figure III.1 montre les bandes

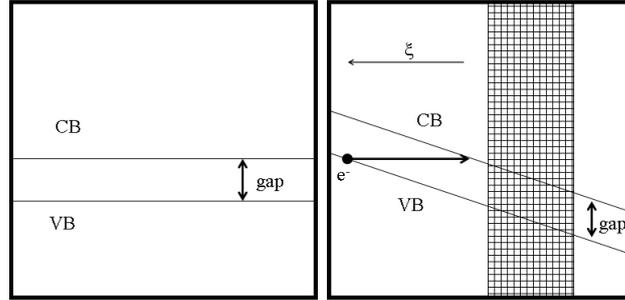


FIGURE III.1 – Bandes de valence et de conduction dans un isolant. À gauche sans champ électrique, à droite avec champ électrique.

électroniques d'un isolant (CB , VB) en présence d'un champ électrique. Comme on peut le voir, le champ fait courber le gap énergétique. L'énergie potentielle des électrons est donc plus basse à droite de la figure qu'à gauche. Il sera donc possible de faire baisser l'énergie du système en transférant horizontalement la charge de la bande de valence VB vers la bande de conduction CB . A cause de cette connexion, appelée "effet tunnel de Zener" (pour l'anglais, Zener tunneling), un cristal infini dans un champ électrique n'a pas de véritable état fondamental.

Cependant pour des valeurs de champ suffisamment faibles, cet effet de connexion des bandes sera négligeable (partie hachurée de la figure III.1). Le système pourra alors être décrit par des fonctions de Wannier (ou de Bloch) dépendantes du champ électrique.

$$\mathcal{F} = E_{KS} - \Omega \xi \cdot P \quad (\text{III.77})$$

E_{KS} est l'énergie de Kohn-Sham décrite par des fonctions de Bloch non perturbées (sans le champ électrique);

Ω est le volume de la maille;

P est la polarisation macroscopique qui pourra être calculée à partir de la phase de Berry.

On arrive à une sorte de cercle vicieux où pour avoir la polarisation induite, il est nécessaire d'appliquer le champ électrique alors que le champ électrique est applicable au système par le biais de la polarisation.

La solution à ce problème est donnée par Baroni *et al.* [29]. Celle-ci utilise la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbée *DFPT* (pour l'anglais, Density Functional Perturbation Theory). L'idée est d'introduire le champ électrique dans le système comme une perturbation qui agira à la fois sur l'hamiltonien et les fonctions de Bloch. La procédure sera analogue à la méthode habituelle des perturbations qu'on a vu précédemment (Møller-Plesset par exemple, voir la section IV.1.3.3). Les fonctions de Bloch corrigées à un degré donné de la perturbation seront utilisées pour le calcul de la polarisation avec l'équation (III.75).

Souza et al [21] proposent quant à eux une toute autre solution. Celle-ci permet même de s'affranchir de la contrainte du faible champ. Leur approche consiste à manipuler l'hamiltonien dépendant du champ électrique de façon dynamique.

A l'instant $t = 0 \Rightarrow H(t) = H^0(t)$ l'hamiltonien standard.

A l'instant t , le nouvel Hamiltonien sera fonction du champ :

$$H(t) = H^0(t) + H^\xi(t) \quad (\text{III.78})$$

Où

$$H^\xi(t) = e.\xi(t).r \quad (\text{III.79})$$

Il a été montré dans [21] que cette interprétation tient également compte de la périodicité.

La nouvelle densité qui servira au calcul de la polarisation est obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger dépendante du temps en termes de fonctions de Bloch u_{uk} et de l'hamiltonien standard auquel sera combiné le potentiel électrique scalaire :

$$(H_k^0 + ie\xi.\partial_k)|u_{kn}\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|u_{kn}\rangle \quad (\text{III.80})$$

III.3 Estimation des susceptibilités ONL

Maintenant que l'on sait comment calculer une polarisation macroscopique induite par l'application d'un champ électrique homogène, intéressons nous aux susceptibilités optiques non-linéaires. Dans cette section nous allons introduire une méthode qui permet

d'estimer celles-ci.

On a vu dans le chapitre II que lorsqu'une lumière traverse un matériau isolant, il s'ensuit une polarisation de la matière et que cet effet est dû à la composante électrique du rayonnement électromagnétique. Si le rayonnement appliqué est suffisamment intense, tel un laser puissant, la polarisation induite \vec{P} aura une forme non-linéaire et peut être exprimée par un développement de Taylor avec un ordre croissant du champ électrique $\vec{\xi}$.

$$P_i = P_{i0} + \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j} \xi_j + \sum_{j,k} \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \xi_j \xi_k + \sum_{j,k,l} \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k \partial \xi_l} \xi_j \xi_k \xi_l \quad (\text{III.81})$$

L'indice i représente la direction dans laquelle la polarisation est calculée, les indices j, k, l représentent les directions \vec{x}, \vec{y} et \vec{z} . Les susceptibilités macroscopiques sont les dérivées de la polarisation en fonction du champ électrique [30] :

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j} \quad (\text{III.82})$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \quad (\text{III.83})$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k \partial \xi_l} \quad (\text{III.84})$$

l'équation (III.81) peut donc être exprimée dans le système d'unités SI :

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \xi_j + \varepsilon_0 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots \quad (\text{III.85})$$

Où

P_0 est la polarisation permanente ;

ε_0 la permittivité du vide ;

ξ le champ électrique dans les directions j, k, l ;

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

P et ξ sont des entités macroscopiques.

Une fois la polarisation obtenue par *DFT* à travers la méthode décrite précédemment, les éléments des tenseurs optiques peuvent être déduits en adoptant le schéma suivant. Dans le chapitre II, nous avons exposé l'influence de la symétrie spatiale du cristal sur la forme des tenseurs de susceptibilités optiques.

Pour un cristal complètement anisotrope, l'équation (III.85) implique respectivement 9, 27 et 81 éléments pour les tenseurs $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$. Ces nombres peuvent être réduits de façon significative en considérant la symétrie du cristal [31]. Les éléments non nuls pour chacun des cristaux qui nous intéressent ici sont rassemblés dans le tableau III.1.

Afin d'obtenir un élément tensoriel en particulier, il suffit de réduire l'équation (III.85)

	$\chi^{(1)}$	$\chi^{(2)}$	$\chi^{(3)}$
$LiNbO_3$		$yyy = \begin{cases} -yxx \\ -xxy \\ -xyx \end{cases}$ $xxz = yyz$ $xzx = yzy$ $zxx = zyy$ zzz	$zzzz, xxxx = yyyy, xxyy = yyxx, xyxy = yxxy,$ $xyxy = yxyx, yyzz = xxzz, zyzy = zxzx,$ $xxxx = -xyyz = -yxzy = -yyxz, zzyy = zzxx,$ $xxzx = -xyzy = -yxzy = -yyzx, zyyz = zxxx,$ $xzxx = -xzyy = -yzxy = -yzyx, yzzz = xzzx,$ $zxxx = -zxyy = -zyxy = -zyyx, yzyz = xzzx$
KH_2PO_4 (KDP)	xx	$xyz = yxz$ $xzy = yzx$ $zxy = zyx$	$xxxx = yyyy, zzzz$
SiO_2	yy	$xyz = -yxz$	$yyzz = xxzz, yzzy = xzzx, xxyy = yyxx$ $yzyz = xzxx, xyxy = yxyx, zzyy = zzxx$ $zyyz = zxxx, zyzy = zxzx, xyyx = yxxy$
$TeO_2-\alpha$	zz	$xzy = -yzx$ $zxy = -zyx$	
$TeO_2-\gamma$		xyz, yxz xzy, yzx zxy, zyx	$xxxx, yyyy, zzzz, yyzz, xxzz, yzzy, xzzx$ $xxyy, yyxx, yzyz, xzxx, xyxy, yxyx, zzyy$ $zzxx, zyyz, zxxx, zyzy, zxzx, xyyx, yxxy$

TABLE III.1 – Éléments non nuls des différents tenseurs de susceptibilités optiques pour $LiNbO_3$, KDP, SiO_2 cristobalite- α , et $TeO_2-\alpha$ et $-\gamma$.

en choisissant judicieusement la direction du champ électrique appliqué de façon à annuler tous les autres termes de l'équation (III.85). En suivant cette méthode, presque toutes les susceptibilités optiques non-linéaires peuvent être obtenues en fittant la courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué.

Pour mieux comprendre cette idée, développons en détail le calcul de l'élément $\chi_{xzy}^{(2)}$ de $TeO_2-\alpha$ par exemple. Le développement de l'équation (III.85) pour ce cas, en tenant compte des éléments non nuls du tenseur de susceptibilité optique pour ce groupe d'espace ($P4_12_12$, D_4), est réduit à :

$$\begin{aligned}
P_x = P_{x0} + \varepsilon_0(\chi_{xx}^{(1)}\xi_x & \\
+ \chi_{xzy}^{(2)}\xi_z\xi_y + \chi_{xyz}^{(2)}\xi_y\xi_z & \\
+ \chi_{xzzx}^{(3)}\xi_z\xi_z\xi_x + \chi_{xyxy}^{(3)}\xi_y\xi_x\xi_y + \chi_{xxzz}^{(3)}\xi_x\xi_z\xi_z & \quad (III.86) \\
+ \chi_{xyyx}^{(3)}\xi_y\xi_y\xi_x + \chi_{xxxy}^{(3)}\xi_x\xi_y\xi_y + \chi_{xxxx}^{(3)}\xi_x\xi_x\xi_x & \\
+ \chi_{xzzz}^{(3)}\xi_z\xi_x\xi_z) &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_y = P_{y0} + \varepsilon_0(\chi_{yy}^{(1)}\xi_y & \\
+ \chi_{yzx}^{(2)}\xi_z\xi_x + \chi_{yxz}^{(2)}\xi_x\xi_z & \\
+ \chi_{yzzz}^{(3)}\xi_z\xi_z\xi_y + \chi_{yzyz}^{(3)}\xi_z\xi_y\xi_z + \chi_{yyzz}^{(3)}\xi_y\xi_z\xi_z & \quad (III.87) \\
+ \chi_{yyyy}^{(3)}\xi_y\xi_y\xi_y + \chi_{yyyx}^{(3)}\xi_y\xi_x\xi_x + \chi_{yxyx}^{(3)}\xi_x\xi_y\xi_x & \\
+ \chi_{yxxy}^{(3)}\xi_x\xi_x\xi_y) &
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
P_z = P_{z0} + \varepsilon_0(\chi_{zz}^{(1)}\xi_z & \\
+ \chi_{zyx}^{(2)}\xi_y\xi_x + \chi_{zxy}^{(2)}\xi_x\xi_y & \\
+ \chi_{zzzz}^{(3)}\xi_z\xi_z\xi_z + \chi_{zzyy}^{(3)}\xi_z\xi_y\xi_y + \chi_{zzxx}^{(3)}\xi_z\xi_x\xi_x & \quad (III.88) \\
+ \chi_{zyzy}^{(3)}\xi_y\xi_z\xi_y + \chi_{zyyz}^{(3)}\xi_y\xi_y\xi_z + \chi_{zxxz}^{(3)}\xi_x\xi_z\xi_x & \\
+ \chi_{zxzx}^{(3)}\xi_x\xi_x\xi_z) &
\end{aligned}$$

L'élément $\chi_{xzy}^{(2)}$ qui nous intéresse apparaît dans la composante P_x du vecteur polarisation. Pour faire disparaître tous les autres, on doit appliquer un champ électrique de composantes égales dans les directions \vec{y} et \vec{z} et de composante nulle dans la direction \vec{x} , *i.e.* $\vec{\xi} = (0, \xi, \xi)$.

P_x à cette étape du développement est égale à :

$$P_x = P_{x0} + \varepsilon_0(\chi_{xzy}^{(2)} + \chi_{xyz}^{(2)})\xi^2 \quad (III.89)$$

En supposant que les conditions de symétrie de Kleinman soient vérifiées(cf. III), [32], on a :

$$\chi_{xzy}^{(2)} = \chi_{xyz}^{(2)} \quad (III.90)$$

donc :

$$P_x = P_{x0} + 2\varepsilon_0\chi_{xzy}^{(2)}\xi^2 \quad (III.91)$$

Le fit des points calculés (P_x, ξ) par le polynôme de l'équation III.91 est représenté à la figure III.2. Celui-ci nous permet d'extraire aisément la susceptibilité désirée.

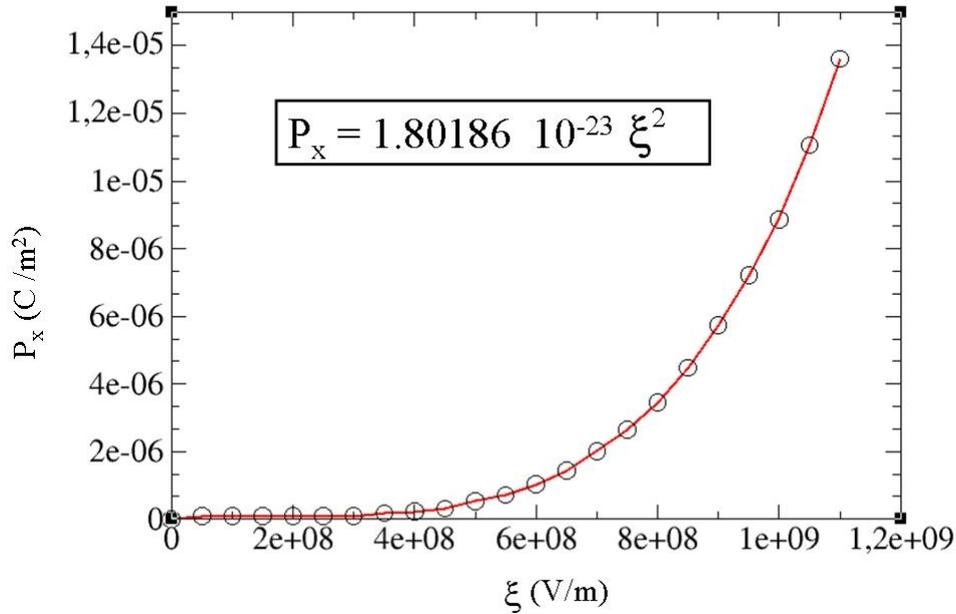


FIGURE III.2 – Evolution de la composante P_x du vecteur polarisation macroscopique en fonction du champ électrique $\vec{\xi} = (0, \xi, \xi)$ pour la phase $TeO_2\text{-}\alpha$. Les points calculés sont représentés par des cercles et le fit est représenté par la courbe.

III.3.1 Détails des paramètres de nos calculs

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, les équations algébriques de la méthode *DFT* adaptées pour les cristaux, que nous avons définies au début de ce chapitre, sont introduites informatiquement (implémentées) dans le programme libre SIESTA 2.0 [33, 34]. C'est ce programme que nous avons choisi d'utiliser dans notre étude. Cependant, il est important de savoir qu'il existe beaucoup d'autres programmes informatiques de chimie quantique qui font plus ou moins la même chose mais avec des traitements numériques différents.

Les interactions électroniques sont approximées avec la fonctionnelle de densité de Perdew, Becke et Ernzerhof (*PBE*)[16]

Pour calculer la polarisation macroscopique induite par un champ électrique fini, les équations proposés par Souza *et al.* [21] et présentées dans la section IV.2.3 ont été également implémentées dans une version personnelle du programme SIESTA 2.0 par notre collaborateur Javier Junquera de l'Université de Cantabria (Espagne) qui est d'ailleurs un des co-auteur du programme.

Souvent, la base atomique utilisée pour décrire les orbitales atomiques est composée de fonctions mathématiques plus familières, par exemple des fonctions gaussiennes ou des ondes planes. La méthode SIESTA, utilise des fonctions particulières appelées "Orbitales Atomiques Numériques" (pour l'anglais, Numerical Atomic Orbitals *NAO*) [35]. Il s'agit en réalité de fonctions définies sur une grille numérique.

En chimie théorique, plus le système possède d'électrons (cas de cations lourds par exemple) plus le calcul est long. Afin d'alléger et de réduire le temps de calcul, les électrons de coeur qui n'interviennent pas dans la liaison chimique peuvent être remplacés par un potentiel correspondant à l'un des états stationnaires de ces électrons, c'est le "pseudo-potentiel".

Le programme SIESTA possède la particularité d'imposer l'utilisation des pseudo-potentiels. La base atomique ne servira alors que pour décrire les électrons de valence.

Un pseudo-potentiel est spécifique à chaque atome. Nous les avons générés pour tous les éléments chimiques qui composent les phases cristallines qui nous intéressent. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de Troullier-Martin avec le programme atom [36]. Avant d'utiliser un pseudo-potentiel, il est nécessaire de vérifier que ce dernier reproduit bien les résultats obtenus avec les électrons qu'il remplace. Ceci est fait facilement en comparant les énergies de l'élément chimique (X) obtenues d'une part avec tous les électrons, d'autre part avec le pseudo-potentiel, dans différentes configurations électroniques ($X^0, X^+, X^{2+}, X^-, X^{2-}$). Si les deux résultats sont très proches, le pseudo-potentiel est bon.

Après ces tests, les configurations de valence suivantes sont explicitement incluses dans nos simulations :

Li : $2s^1$

O : $2s^2$ et $2p^4$

Si : $3s^2$ et $3p^2$

P : $3s^2$ et $3p^3$

K : $3s^2$, $3p^6$ et $4s^1$

Nb : $4s^2$, $4p^6$ et $4d^4$

Te : $5s^2$ et $5p^4$

Afin d'éviter certaines oscillations qui apparaissent près du noyau en utilisant des pseudo-potentiels générés avec notre fonctionnelle de type *GGA*, nous avons inclu de petites corrections partielles de noyau [37] pour tous les atomes.

Les paramètres qui ont servi à générer nos pseudo-potentiels (rayon de coupure pour chaque moment angulaire des couches électroniques considérées, rayon de superposition entre la densité de charge totale du coeur et la densité partielle corrigée) sont rassemblés dans le tableau III.2.

	Te	Si	Li	Nb	K	P	O
Configuration de référence	$5s^2$	$3s^2$	$2s^1$	$4s^2$	$3s^2$	$3s^2$	$2s^2$
	$5p^4$	$3p^2$	$2p^0$	$4p^6$	$3p^6$	$3p^3$	$2p^4$
	$5d^0$	$3d^0$	$3d^0$	$4d^4$	$3d^0$	$3d^0$	$3d^0$
	$4f^0$	$4f^0$	$4f^0$	$4f^0$	$4f^0$	$4f^0$	$4f^0$
Rayon de coupure (u.a.)	<i>s</i>	2,00	1,77	2,25	1,60	1,90	2,00
	<i>p</i>	2,00	1,96	2,25	1,50	1,60	1,90
	<i>d</i>	3,00	2,11	2,50	1,50	1,80	1,50
	<i>f</i>	3,00	2,11	2,50	2,00	1,50	1,50
correction du coeur (u.a.)	1.30	1.50	–	1,50	1.10	1.40	1.17
Effet relativiste	oui	non	non	oui	oui	oui	non

TABLE III.2 – Paramètres utilisés pour la génération des pseudo-potentiels des atomes Te, Si, Li, Nb, K, P et O en utilisant le programme “ATOM” livré avec la suite “SIESTA2.0” (configuration électronique de référence, rayon de coupure pour chaque moment angulaire des couches électroniques considérées, rayon de superposition entre la densité de charge totale du coeur et la densité partiel corrigée).

Pour la partie d'optimisation de géométrie pour nos calculs, nous avons échantillonné la zone de Brillouin avec 216 k points (6x6x6) selon la procédure de Monkhorst et Pack [38] .

Pour le bon fonctionnement du programme SIESTA, on a besoin de définir un autre paramètre appelé “grille de coupure” (pour 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. Dans SIESTA, ce paramètre est une astuce mathématique qui permet certains ajustements numériques. Il permet de minimiser certaines fluctuations numériques issues de la transformée de Fourier de la densité électronique. Il améliore donc indirectement la qualité de la description de la densité électronique. Dans nos calculs, nous avons fixé un mesh cutoff de 400 Rydberg.

Une fois tous les paramètres définis, on procède au calcul d'optimisation de géométrie en autorisant les atomes à bouger jusqu'à ce que les forces atomiques soient suffisamment faibles (inférieures à $0,005 \text{ eV.Å}^{-1}$ dans notre cas).

Nous avons vu que le calcul de la polarisation macroscopique par la phase de Berry se fait sur le volume de la zone de Brillouin qui elle-même est définie par un ensemble discret de k points. Il est donc évident que le nombre de k points utilisé influencera la valeur de la polarisation. Afin de quantifier cet effet, nous avons testé différents jeux de k points et suivi l'évolution de la polarisation induite.

III.3.2 Résultats et discussion

La méthode de calcul de la polarisation macroscopique décrite ci-dessus n'a à ce jour jamais été utilisée pour le calcul des propriétés *ONL*. Elle n'existe en effet, pour l'instant, que dans une version personnelle de SIESTA appartenant à J. Junquera. Il nous apparaît donc indispensable de tester la validité des résultats obtenus.

Pour ce faire, nous avons choisi trois phases dont les susceptibilités *ONL* sont bien connues : *LiNbO₃*, *KDP* et *SiO₂ cristobalite- α* .

Puis avant d'exposer les résultats calculés pour les phases métastables du système *TeO₂ – Bi₂O₃* qui feront l'objet du chapitre suivant, nous présenterons les calculs effectués pour les polymorphes α et γ de *TeO₂*.

III.3.2.1 Optimisations géométriques

(a) *LiNbO₃*

Le niobate de lithium cristallise sous deux formes présentant des propriétés électriques différentes. Un état ferroélectrique stable jusqu'à 1480 °C [39] et un état paraélectrique au-delà. Les deux phases possèdent une structure pérovskite rhomboédrique. La phase stable ferroélectrique a été largement étudiée expérimentalement et théoriquement ce qui constitue alors une bonne référence pour nos calculs. Elle est de symétrie rhomboédrique avec dix atomes par maille (groupe d'espace R_3c) (voir fig.III.3).

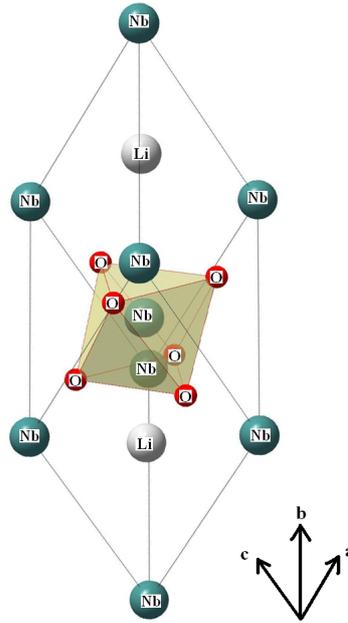


FIGURE III.3 – Vue en perspective de la maille rhomboédrique du niobate de lithium $LiNbO_3$.

Chaque atome de niobium est localisé au centre d'un octaèdre tandis que chaque atome de lithium est entouré par cinq octaèdres NbO_6 .

Nous avons regroupé dans le tableau III.3 les paramètres de maille ainsi que les coordonnées fractionnaires des atomes. Ceux-ci sont issus des données expérimentales [40] de nos calculs DFT , mais également d'une autre optimisation théorique effectuée avec un autre programme DFT appelé "ABINIT" par Veithen [39].

Nous trouvons que notre structure optimisée par les calculs est en bon accord avec la structure déterminée expérimentalement. Par ailleurs nos résultats de calculs sont également très proches de ceux obtenus avec le programme ABINIT utilisant la même fonctionnelle d'échange-corrélation que nous (PBE) mais des fonctions de base

atomique différentes des nôtres. En effet, la méthode SIESTA décrit les orbitales atomiques avec des orbitales numériques alors que le programme ABINIT utilise des ondes planes, qui sont plus conventionnelles.

	Diffraction X [40]			Nos calculs SIESTA			ABINIT [39]		
a,b,c (Å)	5,499			5,554			5,513		
α, β, γ (°)	55,857			55,614			56,270		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Li	0,274	0,274	0,274	0,280	0,280	0,280	0,282	0,282	0,282
Nb	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O	0,359	0,112	0,721	0,366	0,106	0,720	0,358	0,111	0,720
$d(Li - O)$ (Å)	2,065			2,076			2,080		
$d(Nb - O)$ (Å)	1,880			1,893			1,893		

TABLE III.3 – Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille rhomboédrique de $LiNbO_3$ ainsi que les distances *métal – oxygène*.

(b) *KDP*

Le dihydrogénophosphate de potassium *KDP* à la température ambiante cristallise dans une maille tétragonale avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$. Tout comme le niobate de lithium, *KDP* a été sujet à bon nombre de mesures expérimentales dans le domaine de l'optique linéaire et non-linéaire, particulièrement pour la génération de seconde harmonique [41].

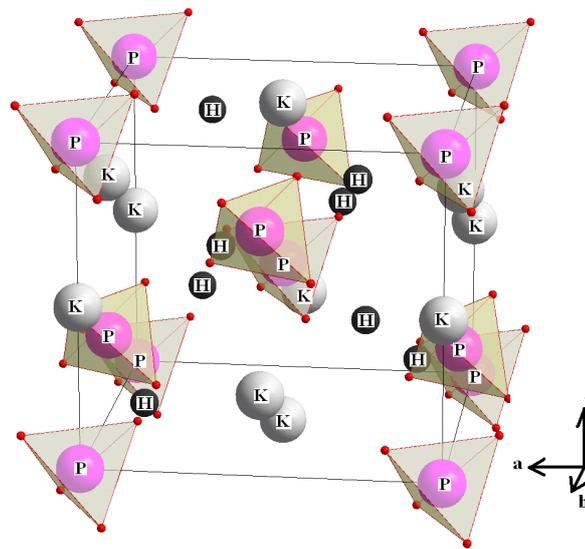


FIGURE III.4 – Vue en perspective de la maille élémentaire du dihydrogène phosphate de potassium (*KDP*).

La maille élémentaire contient 30 atomes. Les atomes de phosphore sont situés au centre de tétraèdres PO_4 , tandis que les atomes de potassium sont situés au centre de quatre atomes de phosphore dans les plans $(0\ 0\ 1)$ (voir fig. III.4).

Le Tableau III.4 recueille les paramètres de mailles et les coordonnées fractionnaires des atomes obtenus par nos calculs ainsi que les données expérimentales déterminées par diffraction des rayons X [42].

Comme nous pouvons le constater, notre structure calculée présente une bonne concordance avec la structure expérimentale.

	Diffraction X [42]			Nos calculs SIESTA		
a,b (Å)	7,444			7,334		
c (Å)	6,967			6,752		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
K	0	0	0,5	0	0	0,5
P	0	0	0	0	0	0
O	0,148	0,083	0,126	0,155	0,085	0,133
H	0,141	0,250	0,125	0,151	0,250	0,125
$d(K - O)$ (Å)	2,825			2,723		
$d(P - O)$ (Å)	1,539			1,577		

TABLE III.4 – Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de KH_2PO_4 (*KDP*) ainsi que les distances *métal – oxygène*.

(c) SiO_2 *crystalobalite- α*

La phase SiO_2 *crystalobalite- α* a été choisie parce qu'elle cristallise dans le même groupe d'espace que la paratellurite $TeO_2-\alpha$, $P4_12_12$, et avec des arrangements atomiques très similaires. (voir fig. III.5).

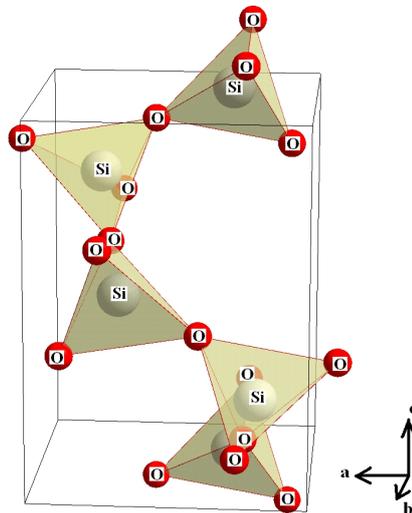


FIGURE III.5 – Vue en perspective de la maille élémentaire de SiO_2 *crystalobalite- α* .

Dans le cas de la cristobalite, les entités SiO_4 sont des tétraèdres réguliers et toutes les distances $Si - O$ sont très proches de 1,60 Å. Comme pour $TeO_2-\alpha$ les tétraèdres

SiO_4 sont organisés de telle façon à former une chaîne hélicoïdale le long de l'axe z .

Nos résultats structuraux sont directement comparés aux valeurs expérimentales et sont en bon accord (tableau III.5).

	Diffraction X [43]			Nos calculs SIESTA			ABINIT [44]		
a,b (Å)	4,994			4,994			5,073		
c (Å)	7,012			6,936			7,085		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Si	0,295	0,295	0	0,305	0,305	0	0,300	0,300	0
O	0,241	0,095	0,175	0,236	0,118	0,186	0,238	0,108	0,182
$d(Si - O)_1$ (Å)	1,599			1,629			1,646		
$d(Si - O)_2$ (Å)	1,606			1,638			1,646		

TABLE III.5 – Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de SiO_2 *crystalite- α* ainsi que les distances *métal – oxygène*.

(d) TeO_2 - α et $-\gamma$

Les matériaux tellurites présentent un intérêt central dans ce travail de thèse. Nous avons vu, au chapitre I que la structure des différents polymorphes de $Te^{IV}O_2$ est régie par la paire électronique libre de l'atome du tellure. Nous trouvons donc important de vérifier que notre méthode de calcul théorique reproduise bien ces arrangements atomiques particuliers.

Nous nous sommes particulièrement intéressés aux deux phases α et γ dont les structures cristallines sont décrite dans le chapitre I.1.

La première, parce que c'est la phase la plus stable à la température ambiante et la deuxième à cause de sa structure très proche de celle des phases métastables $TeO_2 - Bi_2O_3$ qui font l'objet de cette thèse.

Les résultats de nos optimisations géométriques sont présentés dans les tableaux III.6 et III.7.

Les deux phases ont convergé facilement. La configuration sous forme de disphénoïde des entités TeO_4 est respectée. L'effet stérique de la paire libre est ainsi conservé dans nos optimisations géométriques.

	Diffraction X [45]			Nos calculs SIESTA		
a,b (Å)	4,808			4,987		
c (Å)	7,612			7,606		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Te	0,0268	0,0268	0	0,0261	0,0261	0
O	0,1386	0,2576	0,1862	0,1418	0,2494	0,1973
$d(Te - O)_1$ (Å)	1,879			1,955		
$d(Te - O)_2$ (Å)	2,121			2,192		

TABLE III.6 – Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de $TeO_2-\alpha$ ainsi que les distances *métal – oxygène*.

	Diffraction X [46]			Nos calculs SIESTA		
a (Å)	4,898			5,181		
b (Å)	8,576			8,636		
c (Å)	4,351			4,446		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Te	0,9696	0,1016	0,1358	0,9632	0,1034	0,1368
O	0,7590	0,2810	0,1730	0,7770	0,2935	0,1750
O	0,8550	0,0360	0,7270	0,8616	0,0380	0,7259
$d(Te - O)_1$ (Å)	1,859			1,9123		
$d(Te - O)_2$ (Å)	1,948			1,9830		
$d(Te - O)_3$ (Å)	2,019			2,1165		
$d(Te - O)_4$ (Å)	2,197			2,3147		

TABLE III.7 – Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de $TeO_2-\gamma$ ainsi que les distances *métal – oxygène*.

Les deux variétés de TeO_2 sont bien reproduites avec une légère surestimation des distances $Te - O$ (2 à 5 %) (tableaux III.6 et III.7) ce qui est typique des fonctionnelles *GGA* (pour l'anglais, Generalized Gradient Approximation).

III.3.2.2 Calculs des susceptibilités ONL

Maintenant que nous avons en notre possession des structures stables dans leur états fondamentaux par rapport aux approximations introduites dans nos calculs théoriques, nous pouvons procéder au calcul de la polarisation macroscopique pour différentes valeurs de champ électrique afin d'en extraire les susceptibilités optiques.

Dans l'équation (III.75), nous pouvons constater que la polarisation se fait en passant par le réseau réciproque. La valeur de la polarisation, par conséquent les susceptibilités ONL, dépendent donc du nombre de k points utilisés pour définir la zone de Brillouin. Nous avons alors effectué un test en échantillonnant, avec la méthode de Monkhorst et Pack [38], la zone de Brillouin avec un jeu de départ de 64 k points (4x4x4), que nous avons augmenté progressivement. L'objectif est de noter les polarisations obtenues à chaque jeu de k points et de voir à partir duquel la polarisation reste stationnaire.

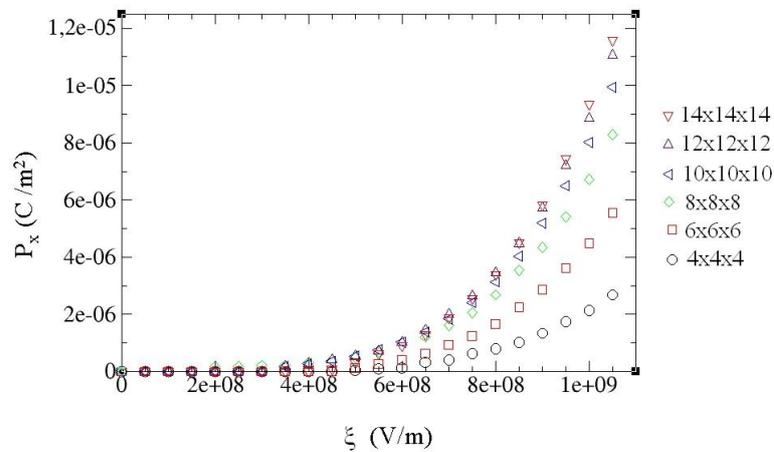


FIGURE III.6 – Evolution de la composante P_x du vecteur polarisation en fonction du champ électrique $\xi_y = \xi_z = \xi$, $\xi_x = 0$ pour différents jeux de k points. Les valeurs de k points représentées sur la figure sont les éléments diagonaux de la matrice selon l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$.

Dans la figure III.6 nous avons représenté la variation de la polarisation en fonction du champ électrique pour différents jeux de k points (4x4x4, 6x6x6, 8x8x8, 10x10x10, 12x12x12, 14x14x14). Nous pouvons constater qu'effectivement le nombre de k points choisi influence énormément la valeur calculée de la polarisation surtout aux grands champs électriques. On note en effet des écarts importants entre les valeurs calculées pour le jeu de k points 4x4x4 et celles obtenues à 6x6x6 par exemple. Cependant, on remarque une stabilisation qui débute à partir des k points (12x12x12).

Voyant maintenant la conséquence sur les susceptibilités ONL.

Dans les figures III.7 et III.8 nous avons représenté les valeurs de l'élément du deuxième

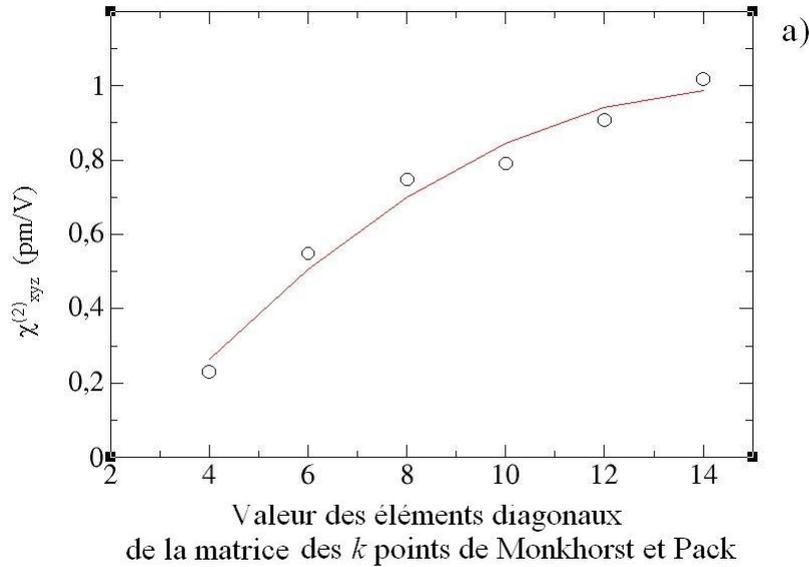


FIGURE III.7 – Evolution de la susceptibilité $\chi_{xyz}^{(2)}$ en fonction du nombre de k points. Les valeurs présenté en abscisse sont les éléments diagonaux de la matrice des k points de l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$.

ordre $\chi_{xyz}^{(2)}$ et celui du troisième ordre $\chi_{xxxx}^{(3)}$ de $TeO_2-\alpha$ calculées pour divers ensembles de k points.

Comme on s'y attendait, l'influence du nombre de k points apparaît bien. Une différence importante est notée pour $\chi^{(2)}$ entre les ensembles $4 \times 4 \times 4$ et $14 \times 14 \times 14$ de k points qui est d'environ 80%. Cette différence relative décroît fortement avec le nombre croissant de k points et elle commence à être raisonnable à partir de la configuration $8 \times 8 \times 8$ pour laquelle la différence relative est approximativement égale à 20%. Pour un nombre de k points plus élevé, la courbe devrait atteindre un palier qu'on commence d'ailleurs à voir apparaître sur la figure III.7.

Pour ce qui concerne la susceptibilité du troisième ordre $\chi^{(3)}$, la figure III.8 montre que la sensibilité aux k points est beaucoup plus importante. En effet, le jeu de k points $14 \times 14 \times 14$ où l'on a noté une stabilisation de $\chi_{xyz}^{(2)}$ n'est toujours pas suffisant pour $\chi_{xxxx}^{(3)}$. Pour atteindre le pallier de convergence, un ensemble plus élevé de k points est nécessaire.

On aurait pu pousser l'étude encore plus loin en considérant des jeux de k points au delà de $14 \times 14 \times 14$ mais le temps de calcul devenait prohibitif. Pour exemple, le calcul d'un

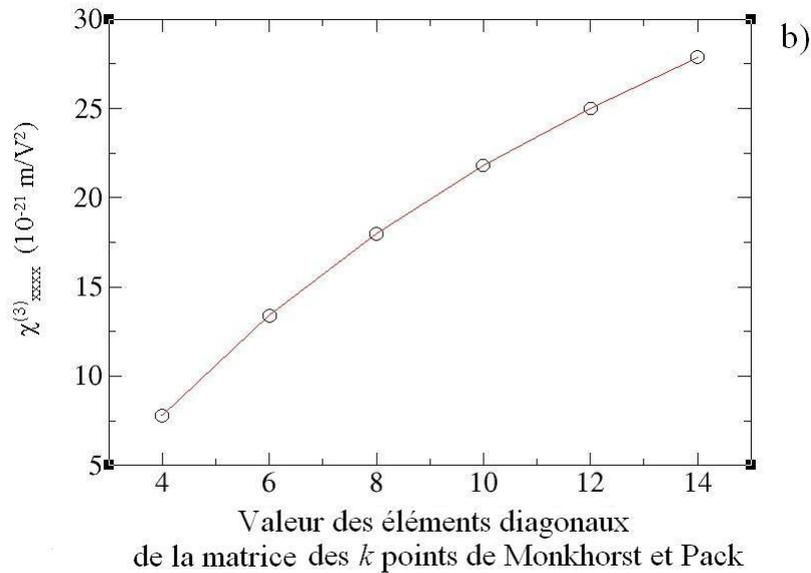


FIGURE III.8 – Evolution de la susceptibilité $\chi_{xxxx}^{(3)}$ en fonction du nombre de k points. Les valeurs présentées en abscisse sont les éléments diagonaux de la matrice des k points de l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$.

point (P, ξ) à (14x14x14) pour $TeO_2-\alpha$ dure entre 1 à 2 jours avec notre ordinateur, selon les nombre de cycles néssaire pour la convergence *SCF*.

Evidemment, plus le nombre de k points utilisé est élevé, plus le temps nécessaire au calcul l'est aussi. De plus, afin d'effectuer un "fit" de bonne qualité pour l'extraction des susceptibilités optiques non-linéaires, nous devons obtenir au moins 20 points. Il a donc fallu fixer un compromis entre le temps de calcul et l'acceptabilité de l'imprécision.

En résumé, afin d'obtenir de bonnes valeurs des susceptibilités ONL avec cette méthode, la zone de Brillouin doit absolument être définie avec un nombre de k points très élevé. Malheureusement ceci fait augmenter considérablement les besoins en machines et en temps de calculs. Néanmoins, la configuration 14x14x14 semble donner des valeurs raisonnables surtout quand on pense à l'imprécision des mesures expérimentales qui sont comprises entre 10 et 30%. Tous les résultats présentés par la suite ont été calculés avec le jeu 14x14x14.

Par ailleurs, les variations des valeurs absolues des susceptibilités ne devraient pas être un problème dans le cas d'une étude comparative pour des matériaux ayant approximativement le même volume de maille et le même nombre d'atomes par maille à la seule condition d'employer les mêmes matrices de k points.

Susceptibilités du deuxième ordre

Les susceptibilités du second ordre sont présentées avec la notation contractée qui est plus usuelle en supposant bien sûr que la symétrie de Kleinman soit effective [31, 32] (voir chapitre II).

$$d_{il} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (\text{III.92})$$

avec $l = jj$ ou $l = jk = kj$

Nous avons rassemblé les résultats de nos calculs concernant $LiNbO_3$ et KDP dans le tableau III.8. Nous les avons comparés avec les mesures expérimentales et nous notons une bonne concordance. Les éléments d_{il} sont en effet tout à fait bien reproduits, ce qui est très encourageant. L'implémentation du champ fini dans le programme de SIESTA semble ainsi être une méthode fiable pour calculer les susceptibilités non-linéaires macroscopiques du second ordre dans les cristaux.

Nous obtenons, cependant, des coefficients positifs pour $LiNbO_3$ alors qu'ils sont tous négatifs dans les résultats publiés par Veithen avec le programme ABINIT.

Les signes des valeurs expérimentales sont également différents des nôtres avec d_{33} négatif et d_{22} et d_{31} positifs. Expérimentalement, on peut concevoir la non fiabilité du signe obtenu alors qu'avec le fit des points calculés théoriquement le signe du coefficient correspond au sens de la courbure de la fonction quadratique $P = P_0 + d_{il}\xi^2$. Il est donc, en principe, facilement obtenu. Malheureusement, le groupe d'espace du cristal $LiNbO_3$ fait que la composante de la polarisation qui contient l'élément d_{il} qui nous intéresse contient également la susceptibilité linéaire $\chi^{(1)}$ dont la valeur est linéairement proportionnelle au champ et donc toujours beaucoup plus grande que le terme du deuxième ordre.

$$P = P_0 + \chi^{(1)}\xi + d_{il}\xi^2 + \dots \quad (\text{III.93})$$

Composé	symétrie	$d_{il}(10^{-9}esu)$		
		Nos calculs SIESTA	ABINIT	Expérience
KH_2PO_4	$42m (D_{2d})$	$d_{36} = -1,7$		$1.1^{[31]}$
$LiNbO_3$	$3m (C_{3v})$	$d_{22} = +5,3$ $d_{31} = +17,2$ $d_{33} = +71$	$-2,9^{[47]}$ $-19^{[47]}$ $-72^{[47]}$	$7,4^{[31]}$ $14^{[31]}$ $-98^{[31]}$
SiO_2	$422 (D_4)$	$d_{14} = 0,33$		
$TeO_2-\alpha$	$422 (D_4)$	$d_{14} = -1,6$ $d_{25} = +1,6$ $d_{36} = 0$		$1,4^{[48]}, 5.9^{[49]}$
$TeO_2-\gamma$	$222 (D_2)$	$d_{14} = 9,64$ $d_{25} = 7,91$ $d_{36} = 8,7$		22

TABLE III.8 – Valeurs de la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre de quelques composés obtenus avec nos calculs SIESTA comparés avec celles obtenues par d'autres auteurs en utilisant le programme ABINIT et celles mesurées expérimentalement.

Cette situation fait que la contribution de l'allure linéaire du terme $\chi^{(1)}\xi$ prédomine dans la courbe de la polarisation en fonction du champ électrique par rapport à la contribution de l'allure parabolique du terme quadratique $d_{il}\xi^2$. Par conséquent, le sens de la courbure de la partie quadratique est difficilement décelable. Rappelons tout de même que ceci n'enlève rien à la qualité de la valeur absolue de ces coefficients qui eux sont très proches des résultats trouvés dans la littérature (voir tab. III.8).

Intéressons nous maintenant aux phases $TeO_2-\alpha$ et $-\gamma$. La phase $TeO_2-\alpha$ a fait l'objet de plusieurs mesures expérimentales de génération de seconde harmonique aussi bien sur monocristal [48, 49] que sur poudre [51] en utilisant la méthode de Kurtz et Perry que nous avons nous même reproduit dans le chapitre II. Quant à la phase métastable $TeO_2-\gamma$, la mesure expérimentale des coefficients optiques du deuxième ordre a été effectuée pour la première fois lors de ce travail de thèse (voir chapitre II). La validation de notre méthode de calcul des susceptibilités optiques non-linéaires pourra donc également se faire sur ces

deux phases là.

En comparant nos susceptibilités du second ordre calculées avec celles obtenues expérimentalement, un très bon accord en ressort. Nous avons également noté que la symétrie spatiale de la matrice d est très bien reproduite dans nos calculs. Pour $TeO_2-\alpha$ nous avons $d_{14} = -d_{25}$, et pour $TeO_2-\gamma$: $d_{14} = d_{25} = d_{36}$. Les valeurs elles mêmes sont doublement intéressantes. La grande valeur de la phase γ confirme la grande efficacité optique non-linéaire des matériaux tellurites. De plus, le calcul concernant la phase $TeO_2-\alpha$ donne des résultats étonnants dans le sens où ceux-ci ne sont pas nuls, corroborant nos mesures expérimentales (chapitre II) ainsi que les données expérimentales obtenues par Chemla, Porter et Sinhg [48, 51, 52].

Rappelons que la règle de Kleinman interdit la génération de seconde harmonique dans des cristaux ayant un groupe d'espace $P4_12_12$ lorsque la contribution électronique prédomine. Ceci impose donc l'annulation de tous les éléments du tenseur. En effet, en considérant seulement la symétrie du cristal :

$$d_{14} = -d_{25} \quad (\text{III.94})$$

Si l'on applique maintenant la symétrie de Kleinman qui autorise la permutation des indices :

$$\begin{aligned} d_{14} &= \frac{1}{2} \chi_{123}^{(2)} \\ &= \frac{1}{2} \chi_{213}^{(2)} \\ &= d_{25} \end{aligned} \quad (\text{III.95})$$

La seule solution à ces deux équations est que $d_{14} = d_{25} = 0$.

Cependant, certains scientifiques ont montré que la loi de Kleinman n'était pas applicable dans les composés chiraux à cause de l'effet chiro-optique [53]. $TeO_2-\alpha$ et SiO_2 *crystalite* présentent justement un caractère chiral lié à la chaîne hélicoïdale (voir les figures I.4 et III.5), ce qui explique, sans doute, la valeur non nulle de leur susceptibilité de second ordre.

Susceptibilités du troisième ordre

Malgré que la convergence des susceptibilités ONL du troisième ordre par rapport au nombre de k points ne soit pas encore atteinte, nous les avons quand même calculées pour

$TeO_2-\alpha$, $TeO_2-\gamma$ et SiO_2 cristobalite- α . Comme les mesures expérimentales des coefficients du troisième ordre sont imprécises (10 à 30 % d'erreur), nous espérons que l'erreur induite par nos calculs en utilisant le jeu de k points 14x14x14 sera du même ordre. Par ailleurs, nous ne cherchons pas l'extrême précision. Si les ordres de grandeur sont reproduits, ça sera déjà très encourageant. C'est ce que nous allons montrer dans cette étude comparative.

Nous récapitulons nos résultats dans le tableau III.9. Malheureusement il n'y a encore à ce jour aucune donnée expérimentale disponible concernant les phases cristallines du dioxyde de tellure.

Composé	symétrie	$\chi^{(3)}(10^{-13}esu)$		
		Nos calculs SIESTA	Crystal06	Expérience
SiO_2	422 (D_4)	$xxxx = 0,3$ $yyyy = 0,3$ $zzzz = 2,5$	$0,5^{[54]}$ $0,5^{[54]}$ $0,6^{[54]}$	$0,28^{[55]}$
$TeO_2-\alpha$	422 (D_4)	$xxxx = 20,0$ $yyyy = 20,0$ $zzzz = 32,6$	$18,4^{[54]}$ $18,4^{[54]}$ $32,1^{[54]}$	
$TeO_2-\gamma$	222 (D_2)	$xxxx = 10,8$ $yyyy = 20,4$ $zzzz = 19,5$		$14,1^{[55]}$

TABLE III.9 – Valeurs de la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre de quelques composés obtenus avec nos calculs SIESTA comparés avec celles obtenues par d'autres auteurs en utilisant le programme CRYSTAL06 et celles mesurées expérimentalement.

La seule valeur de $\chi^{(3)}$ reportée a été mesurée sur le verre correspondant [55] mais nous pouvons penser que celles mesurée sur les variétés cristallines devraient être dans la même gamme. En effet, nous avons vu dans le chapitre I qu'effectivement la structure de $TeO_2-\gamma$ est la plus proche de celle du verre parmi les différents polymorphes de TeO_2 . Ainsi nous nous attendons à ce que le $\chi^{(3)}$ du verre soit proche du $\chi^{(3)}$ de $TeO_2-\gamma$, ce qui est vérifié par les calculs.

Nos résultats ont été également comparés à ceux obtenus en suivant la méthode de calcul employée dans le programme CRYSTAL06 [54] qui utilise des fonctions gaussiennes pour la base atomique pour tous les électrons du système (pas de pseudo-potentiel).

Ceux-ci sont pratiquement identiques.

Par ailleurs, il est important de noter que les valeurs de $\chi^{(3)}$ des variétés α et γ de TeO_2 sont en moyenne 60 % plus élevée que celle de SiO_2 , ce qui est en accord avec les mesures expérimentales.

III.3.3 Conclusion

Nous avons introduit dans ce chapitre une méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), qui permet d'estimer les susceptibilités optiques non-linéaires du deuxième et du troisième ordre de systèmes périodiques.

Nous avons validé cette méthode à travers différents cristaux de référence SiO_2 , $LiNbO_3$ et KDP . La méthode a aussi été appliquée aux phases cristallines α et γ de TeO_2 , les résultats obtenus sont également satisfaisants.

Cette méthode est techniquement facile à mettre en oeuvre, demande des ressources informatiques raisonnables et semble fiable. Elle constitue alors un outil de prédiction intéressant pour obtenir les valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires de cristaux en particulier lorsque ceux-ci sont difficile à obtenir expérimentalement (phases métastables, difficulté de faire croître les monocristaux, ...).

Bibliographie

- [1] C.C.J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23 :69, 1951.
- [2] C. Møller and M. S. Plesset. *Phys.Rev.*, 46 :618, 1934.
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136 :B864, 1964.
- [4] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, page 140, 1965.
- [5] J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, and L.A. Curtiss. *J. Chem. Phys.*, 90 :5622, 1989.
- [6] L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 93 :2537, 1990.
- [7] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, G.W. Trucks, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, 94 :7221, 1991.
- [8] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, and J.A. Rassolov, V. Pople. *J. Chem. Phys.*, 109 :7764, 1998.
- [9] J. Harris and R.O. Jones. *J. Phys.*, F 4 :1170, 1970.
- [10] O. Gunnarson and B.I. Lundqvist. *Phys. Rev. B*, 13 :4274, 1976.
- [11] D.C. Langreth and J.P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 15 :2884, 1977.
- [12] R.A. Harris. *J. Chem. Phys.*, 81 :2403, 1984.
- [13] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. *Can. J. Phys.*, 58 :1200, 1980.
- [14] D.M. Ceperley and B.J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45 :566, 1980.
- [15] A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, 1988.
- [16] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18) :3865, 1996.
- [17] C. Lee, Yang W., and R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.
- [18] A. D. Becke. *J. Chem. Phys.*, 98 :5648, 1993.
- [19] P. J. Stevens, J. F. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. *J. Phys. Chem.*, 98 :11623, 1994.

- [20] L. Brillouin. *C.R. Acad. Sci.*, 191 :292, 1930.
- [21] I. Souza, J. Iñiguez, and Vanderbilt D. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :085106, 2004.
- [22] R.D. King-Smith and D. and Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 47 :1651, 1993.
- [23] R. Resta. *ferroelectrics*, 136 :51, 1992.
- [24] R. Resta. *Rev. Mod. Phys*, 66 :899, 1994.
- [25] *Geometric phases in physics*. World Scientific, 1989.
- [26] R. Resta. *J. Phys : Condens. Matter*, 12 :R107, 2000.
- [27] I. Souza, J. Iñiguez, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.*, 2002.
- [28] *Conceptual foundations of materials*. Elsevier Amsterdam, 2006.
- [29] S. Baroni, S. de Gironcoli, and A. Dal Corso. *Rev. Mod. Phys.*, 73 :515, 2001.
- [30] E. Roman, J. R. Yates, M. Veithen, D. Vanderbilt, and I. Souza. *Phys. Rev. B*, 74 :245204, 2006.
- [31] R. W. Boyd. *Non Linear Optics*. Academic Press, 2002.
- [32] D. A. Kleinman. *Phys. Rev.*, 126(6) :1977, 1962.
- [33] J.M. Soler and al. *J. Phys. Condens. Matter*, 14 :2745, 2002.
- [34] <http://www.uam.es/siesta>.
- [35] J. Junquera, O. Paz, D. Sánchez-Portal, and E. Artacho. *Phys. Rev. B*, 64 :235111, 2001.
- [36] N. Troullier and J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993, 1991.
- [37] S Louie, S. Froyen, and M.L. Cohen. *Phys. Rev. B*, 26 :1738, 1982.
- [38] H. J. Monkhorst and J. D. Pack. *Phys. Rev. B*, 13 :5188, 1976.
- [39] M. Veithen and Ph. Ghosez. *Phys. Rev. B*, 65 :214302, 2002.
- [40] H. Boysen and F. Altorfer. *Acta Crystallogr. Sect. B : Struct. Sci.*, B50 :405, 1994.
- [41] V. Rodriguez. *J. Chem. Phys.*, 128 :064707, 2008.
- [42] K. Itoh and M. Uchimoto. *Ferroelectrics*, 217 :155, 1998.
- [43] Yong-Il Kim and al. *Journal of Luminescence*, 115 :1, 2005.
- [44] S. Coh and D. Vanderbilt. *Phys Rev B*, 78 :054117, 2008.
- [45] P. A. Thomas. *J. Phys. C*, 21 :4611, 1988.
- [46] S. Blanchandin, P. Marchet, P. Thomas, J.C. Champarnaud-Mesjard, B. Frit, and A. Chagraoui. *J. Mater. Sci.*, 34(17) :4285, 1999.

-
- [47] P Hermet, M. Veithen, and Ph. Ghosez. *J. Phys. : Condens. Matter*, 19 :456202, 2007.
- [48] D.S. Chemia and J. Jerphagnon. *Appl. Phys. Lett.*, 20(6) :222, 1972.
- [49] B. F. Levine. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-9 :946, 1973.
- [50] *See section IV.2.1.*
- [51] Y. Porter, K. Min Ok, N. S. P. Bhuvanesh, and P. S. Halasyamani. *Chem. Mater.*, 13 :1910, 2001.
- [52] S. Singh, W. A. Bonner, and L. G. Van Uitert. *Phys. Lett. A*, 38 :407, 1972.
- [53] G.J. Simpson. *ChemPhysChem*, page 1301, 2004.
- [54] M. Ben Yahia, E. Orhan, A. Beltran, O. Masson, T. Merle-Méjean, A. Mirgorodski, and P. Thomas. *J. Phys. Chem. B*, 112(35) :10777, 2008.
- [55] S.H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76 :2486, 1993.

Chapitre IV

Application aux matériaux tellurites

Un outil fiable permettant d'estimer les susceptibilités optiques non-linéaires de cristaux a été introduit dans le chapitre précédent. Nous allons maintenant l'appliquer à certains matériaux tellurites dans le but d'obtenir des informations qui permettront de proposer une explication quant à l'origine des propriétés optiques non-linéaires (ONL) dans ces matériaux.

Ce chapitre sera divisé en deux parties principales. Dans la première, nous nous intéresserons aux propriétés ONL du deuxième ordre des phase métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (de 94 % à 95,5 % en moles de TeO_2) afin de vérifier la deuxième hypothèse du chapitre II : il s'agit de vérifier si réellement la variation de la non-linéarité du second ordre est intrinsèque à la structure de ces phases.

Dans la deuxième partie, nous nous concentrerons sur l'origine de la forte susceptibilité ONL du troisième ordre dans les matériaux tellurites après une brève synthèse des différents paramètres contribuant à l'effet de polarisation. Nous mettrons notamment en évidence l'influence de la paire libre de l'atome du tellure en comparant les valeurs de la susceptibilité non-linéaire du troisième ordre ($\chi^{(3)}$) des composés $Te^{IV}O_2$ (existence de la paire libre) et $Te^{VI}O_3$ (absence de la paire libre).

IV.1 Calcul des susceptibilités ONL du second ordre des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$

Afin de vérifier si l'arrangement atomique des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (de 94 à 95,5 % en moles de TeO_2) est corrélé à l'évolution de l'efficacité de la génération de seconde harmonique (*GSH*) nous avons analysé, dans les chapitres I et II, la structure cristalline de chaque composition. L'étude par diffraction des rayons X nous a montré que la structure de ces phases sont proches de la phase $TeO_2-\gamma$ mais avec une orientation différente des disphénoïdes TeO_4 et des paires libre des atomes de tellure. La transformation des ponts simples $Te - O_{II} - Te$ dans la phase $TeO_2-\gamma$ en ponts doubles $Te < O > Te$ dans la phase de composition 94% en moles de TeO_2 a également été mis en évidence.

Notre méthode de calcul des susceptibilités ONL appliquée à ces phases métastables va nous permettre de savoir clairement si la réponse de *GSH* expérimentale est due à ces changements structuraux.

IV.1.1 Construction d'un modèle structural pour le calcul des susceptibilités ONL

La structure moyenne de ces phases orthorhombiques métastables est définie dans le groupe d'espace $P2_12_12_1$. La maille élémentaire contient huit anions et quatre cations. Ces cations peuvent être soit des atomes de tellure, soit des atomes de bismuth disposés statistiquement sur les sites cristallographiques 4a tout en respectant la composition. Pour se rapprocher le plus possible de la structure réelle, il est important de tenir compte de la proportion "Bi/Te". Par exemple, pour la composition à 94% en TeO_2 , on a 6 " Bi_2 " soit 12 atomes de bismuth pour 94 atomes de tellure. Pour ce faire, il est nécessaire de construire une super-maille, composée de plusieurs mailles élémentaires, suffisamment grande pour tenir compte de cette proportion "Bi/Te". Malheureusement, l'utilisation de grandes mailles de ce genre rend les calculs quantiques très longs. Ceci est particulièrement vrai pour le calcul de la polarisation, car, comme nous l'avons montré dans le chapitre III, la zone de Brillouin doit être décrite avec un grand nombre de k points. Afin de contourner ce problème, nous avons imaginé la construction d'une nouvelle maille en tenant compte des observations suivantes. La caractérisation structurale expérimentale a révélé que toutes ces phases orthorhombiques sont de type $TeO_2-\gamma$. A chaque fois que l'on augmente

la quantité de Bi_2O_3 dans le mélange, des atomes de tellure sont substitués par des atomes de bismuth avec le ratio correspondant dans la structure initiale de $TeO_{2-\gamma}$. Notre hypothèse est de dire que comme la quantité d'atomes de bismuth dans le mélange est relativement faible (7 à 11 %) alors le paramètre le plus important à prendre en compte n'est pas la présence de l'atome de bismuth en lui même mais son effet sur la structure cristalline. Cet effet a d'ailleurs bien été mis en évidence lors de l'étude structurale menée au chapitre I et nous le rappelons ici :

- évolution des paramètres de maille : les paramètres b et c diminuent avec l'augmentation du taux de bismuth et le paramètre a augmente ;
- la composante z/c de la position du cation augmente de façon importante avec l'augmentation du taux de bismuth.

Dans la suite, nous n'utiliserons donc que des mailles élémentaires contenant uniquement des atomes de tellure et des atomes d'oxygène, en négligeant les atomes de bismuth, ces derniers étant pris en compte indirectement par leurs effets sur la structure. Il nous faut maintenant obtenir les structures qui correspondraient à des minimums d'énergies par rapport à la méthode de calcul quantique. Pour ce faire nous avons suivi cette méthode :

- (a)- prendre une maille $TeO_{2-\gamma}$ complètement relaxée et optimisée avec notre méthode de calcul ;
- (b)- construire deux structures qui correspondraient aux compositions 95% TeO_2 - 5% Bi_2O_3 et 94% TeO_2 - 6% Bi_2O_3 en augmentant la position z/c de l'atome de tellure conformément à l'expérience ;
- (c)- fixer les positions des quatre atomes de tellure et laisser seulement les atomes d'oxygène ainsi que les paramètres de maille relaxer jusqu'à obtenir les positions d'équilibres.

Nous présentons le résultat de l'optimisation géométrique de ces structures dans le tableau IV.1.1. Nous observons que les structures calculées des phases à 94% et 95% en TeO_2 sont très proches de celles obtenues expérimentalement par diffraction des rayons X. On note effectivement la même évolution des paramètres de maille et des positions des atomes d'oxygène entre nos calculs et l'expérience, ce qui valide notre modèle structural.

		94%	95%	$TeO_{2-\gamma}$
	a	5,281 (5,139)	5,233 (5,029)	5,181 (4,898)
	b	8,445 (8,393)	8,539 (8,501)	8,636 (8,576)
	c	4,152 (4,200)	4,145 (4,242)	4,445 (4,351)
Te/Bi	x/a	0,979 (0,979)	0,981 (0,981)	0,963 (0,970)
	y/b	0,104 (0,104)	0,109 (0,109)	0,103 (0,102)
	z/c	0,236 (0,236)	0,220 (0,220)	0,136 (0,136)
O_I	x/a	0,786 (0,773)	0,776 (0,772)	0,777 (0,759)
	y/b	0,298 (0,288)	0,298 (0,286)	0,293 (0,281)
	z/c	0,240 (0,187)	0,188 (0,183)	0,175 (0,173)
O_{II}	x/a	0,850 (0,853)	0,846 (0,856)	0,862 (0,855)
	y/b	0,045 (0,042)	0,040 (0,039)	0,038 (0,036)
	z/c	0,750 (0,743)	0,741 (0,738)	0,726 (0,727)

TABLE IV.1 – Paramètres de maille et positions atomiques des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94% et 95% en moles de TeO_2) et de la phase $TeO_{2-\gamma}$. Les données entre parenthèses sont les valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X.

IV.1.2 Résultats et discussion

Les résultats des calculs théoriques de la susceptibilité ONL du deuxième ordre, $d = \frac{1}{2}\chi^{(2)}$, obtenus en utilisant la méthode présentée au chapitre III sur la phase $TeO_{2-\gamma}$ ainsi que les deux structures qui correspondent aux phases 94 et 95% sont rassemblés dans le tableau IV.2.

Taux en TeO_2 (mole %)	94%	95%	$TeO_{2-\gamma}$
d_{14} (pm/V) calculé	0,6	2,3	4,0
d_{14} (pm/V) mesuré	0,57	2,74	9,33

TABLE IV.2 – Susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre calculées et mesurées des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94% et 95% en moles de TeO_2) et de la phase $TeO_{2-\gamma}$.

Ce résultat est très intéressant. Malgré que nos valeurs calculées ne reproduisent pas exactement les valeurs mesurées, elles reproduisent la même tendance. La susceptibilité d_{il} calculée évolue de la même façon que celle mesurée dans le chapitre II. Ce qui veut dire que la variation de l'efficacité de génération de seconde harmonique observée dans les phases

métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ est bien due à l'arrangement structural, confirmant ainsi l'hypothèse (ii) introduite dans le chapitre II.

Il était cependant prévisible de ne pas retrouver exactement les valeurs expérimentales par le calcul. D'une part, comme nous l'avons exposé au chapitre III, le calcul quantique introduit beaucoup d'approximations tandis que les mesures expérimentales reposent sur l'estimation de paramètres tel que la longueur de cohérence. D'autre part, nos calculs ont été effectués sur un cristal parfait (*i.e.* parfaitement périodique et infini) alors que ce n'est pas le cas expérimentalement. De plus, dans nos calculs nous avons négligé la présence effective des atomes de bismuth.

Nous avons déjà analysé ces différentes structures en les comparant entre elles dans le chapitre I. Au premier regard, les deux structures qui correspondent aux phases à 94% et 95% en TeO_2 et celle de la phase $TeO_{2-\gamma}$ sont constituées d'enchaînements linéaires infinis d'unités TeO_3 dans la direction z . Lorsque l'on regarde plus attentivement et en tenant compte des liaisons longues, il apparaît que les disphénoïdes TeO_4 sont orientés différemment. En effet, deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs sont orientés dans des directions presque opposées dans la phase à 94% en TeO_2 alors que ce n'est pas le cas pour la phase $TeO_{2-\gamma}$. De plus, nous avons constaté que les ponts simples $Te - O_{II} - Te$ dans $TeO_{2-\gamma}$ ont laissé place à des ponts doubles $Te <O> Te$ dans la phase de composition 94% en TeO_2 . Une orientation différente du disphénoïde devrait impliquer une orientation différente de la paire libre de l'atome de tellure. Nous avons calculé plus précisément la position de cette paire libre (voir chapitre I) pour les deux cas extrêmes : la phase à 94% en TeO_2 dont la réponse GSH est faible et la phase $TeO_{2-\gamma}$ dont la réponse de GSH est forte. Nous rappelons ce résultat à la figure IV.1.

En observant ces deux structures, il apparaît clairement que la paire libre est déplacée de façon significative. Deux paires libres consécutives sont orientées dans des directions presque opposées dans la phase à 94% en TeO_2 alors que ce n'est pas le cas pour la phase $TeO_{2-\gamma}$ (voir figure IV.2). Plus encore, le vecteur résultant des moments dipolaires des quatre liaisons $Te - O$ (schématisé par des flèches dans la figure IV.2) de deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs sont également orientés dans des directions presque opposées dans la phase à 94% en TeO_2 alors que ce n'est pas le cas pour la phase $TeO_{2-\gamma}$.

Comme la non-linéarité optique du deuxième ordre est très sensible à ce genre de symétrie, ceci pourrait être la cause de la diminution de l'efficacité de GSH lorsque l'on passe de la

phase $TeO_2-\gamma$ à la phase de composition 94% en moles de TeO_2 .

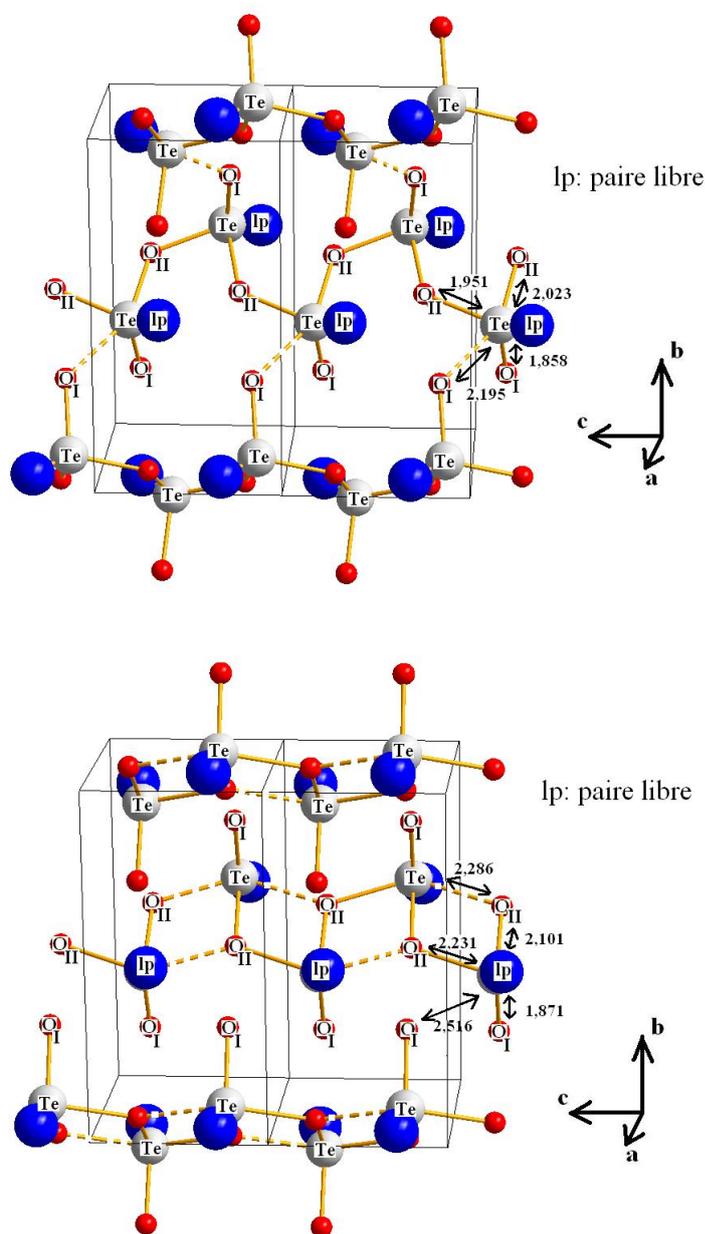


FIGURE IV.1 – Structure de la phase $TeO_2-\gamma$ (en haut), et de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en TeO_2 (en bas). Les distances affichées sur la figure sont en Å.

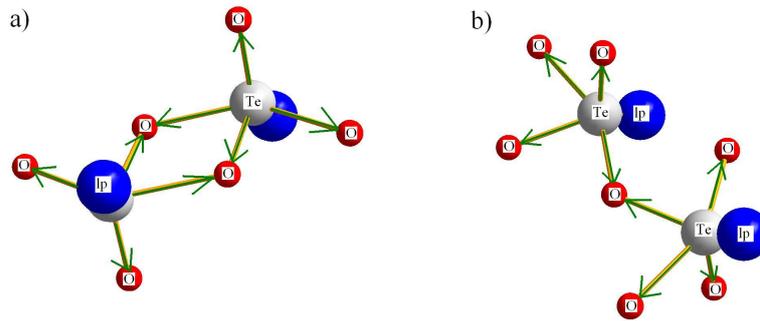


FIGURE IV.2 – Deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs dans : a) la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en TeO_2 et b) la phase $TeO_2-\gamma$. Les flèches schématisent les moments dipolaires cation-anion.

IV.2 Discussion sur l'origine de la forte hyperpolarisabilité des matériaux tellurites

Voilà maintenant plusieurs années que les matériaux à base d'oxyde de tellure (tellurites) sont connus pour leurs propriétés optiques non-linéaires considérées comme particulièrement élevées pour des oxydes. La non-linéarité du troisième ordre dans des verres tellurites a en effet été mesurée approximativement 50 fois plus élevée que dans la silice. Cependant nous ne comprenons pas encore parfaitement l'origine de cette grande différence entre les tellurites et la silice. Dans la référence [1], les auteurs ont déduit, d'après les résultats de leurs mesures interférométriques expérimentales, que la forte hyperpolarisabilité de la paire libre de l'atome Te^{IV} dans les composés à base de TeO_2 était à l'origine des valeurs élevées des indices ONL. La conclusion de cette étude est appuyée par des études théoriques plus récentes [2,3] basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité sur des unités structurales isolées TeO_4 et TeO_3 en montrant l'importance de la paire libre de l'atome de tellure dans l'hyperpolarisabilité de ces entités.

Cependant, une autre série de calculs théoriques [4,5] a été également effectuée dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité mais sur différentes molécules hypothétiques susceptibles d'exister dans le verre de TeO_2 . Ces études ont mis en évidence l'importance de l'arrangement spatial des atomes et suggèrent une autre origine des valeurs élevées des susceptibilités ONL des matériaux tellurites en révélant une prédominance de l'effet de délocalisation électronique dans les chaînes $(TeO_2)_n$ par rapport à l'effet de la

paire libre.

Afin d'identifier clairement l'importance des différents facteurs (paire libre de l'atome de tellure, arrangement spatial), il est nécessaire d'effectuer des analyses théoriques sur des phases cristallines de TeO_2 , qui elles, existent réellement. Nous essaierons donc dans cette partie d'apporter notre contribution quant à la clarification de cette question.

Afin d'établir un raisonnement cohérent quant à l'origine de cette grande différence d'hyperpolarisabilité entre la silice et les matériaux tellurites, nous allons dans un premier temps discuter de la polarisabilité en général. Nous citerons certains modèles qui ont fait leurs preuves en chimie moléculaire et nous les appliquerons. Ceci fait, nous comparerons un à un les paramètres intervenant sur l'effet de polarisation dans les composés suivants : SiO_2 *quartz- α* et *crystalobalite- α* et les variétés cristallines α et γ de TeO_2 .

Enfin dans la dernière partie de ce chapitre, nous examinerons le rôle de la paire libre de l'atome du tellure sur les valeurs de la non-linéarité du troisième ordre.

IV.2.1 Les paramètres agissant sur la polarisabilité

IV.2.1.1 L'électronégativité et la dureté chimique

Dans la nature, les atomes, à l'exception des gaz rares, réagissent entre eux pour former des molécules. Dans le but de formaliser simplement la réaction chimique, Pauling introduit en 1932 le concept de l'électronégativité [6] comme étant la force d'un atome à attirer des électrons lorsqu'il est engagé dans une liaison chimique.

Une échelle absolue d'électronégativité a été établie, plusieurs années plus tard, par Mulliken [7]. Ce dernier définit l'électronégativité comme étant la moyenne entre les valeurs absolues du potentiel d'ionisation I et l'affinité électronique A .

$$\text{électronégativité} = \chi = \frac{I + A}{2} \quad (\text{IV.1})$$

C'est à dire la moyenne des énergies de la HOMO (la plus haute orbitale moléculaire occupée) et la LUMO (la plus basse orbitale moléculaire inoccupée).

En 1963, Pearson propose la notion de dureté/mollesse [8,9] en se basant sur des observations empiriques acidobasiques où les acides forts préfèrent réagir avec des bases

fortes et les acides faibles (mous) préfèrent réagir avec des bases faibles (molles). Le modèle de Pearson définit la dureté chimique η dans une molécule comme ceci :

$$\eta = \frac{I - A}{2} \quad (\text{IV.2})$$

Ce concept nous renseigne directement sur la capacité de transférer des électrons de la HOMO à la LUMO dans un atome et même dans une molécule. Plus la dureté η est importante plus les électrons de ce système (*i.e.* atome ou molécule) lui sont liés (énergie d'ionisation très grande) et donc plus il est stable. A l'inverse, plus la dureté η est faible moins les électrons externes du système (*i.e.* atome ou molécule) lui sont liés. Par conséquent, quand un atome est mou (dureté faible), ses électrons externes se déplacent plus facilement. Il sont donc plus polarisables.

En chimie ces deux concepts de l'électronégativité et de la dureté/mollesse sont très utiles pour expliquer simplement la réactivité chimique. Il est d'ailleurs d'usage en chimie organique, dans le cas de compétitions de plusieurs espèces par exemple, de prévoir quelles espèces réagissent entre elles en priorité rien qu'en comparant la polarisabilité des espèces qui interviennent.

Il a alors été remarqué que la polarisabilité d'un composé dépend de quatre indicateurs [10] :

- 1- la nature des atomes qui le composent (taille, numéro atomique) : plus un atome est gros, plus il est polarisable ;
- 2- le type des liaisons qui relient ces atomes : plus une liaison est longue, plus elle est faible et donc plus elle est polarisable ;
- 3- la présence ou non d'électrons non liants (paire libre) ;
- 4- l'existence d'effets de délocalisations électroniques (conjugaison, hyperconjugaison) [11] : par exemple, la chaîne conjuguée $H_2C = CH - CH = CH_2$ est plus polarisable que la chaîne non conjuguée $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_3$.

IV.2.1.2 De la molécule au cristal

Dans les cristaux, la HOMO et la LUMO sont respectivement le haut de la bande de valence BV et le bas de la bande de conduction BC . L'électronégativité correspond au potentiel chimique (souvent identifié au niveau de Fermi E_f) et la dureté chimique

correspond à la moitié du *gap* énergétique entre BV et BC .

$$\eta = \frac{1}{2}E_{gap} \quad (\text{IV.3})$$

Comme une dureté faible conduit à une polarisabilité importante, il s'ensuit que plus le *gap* est faible plus la polarisabilité est importante.

En 1996, V. Dimitrov et S. Sakka ont confirmé cette idée. Ils ont suivi l'évolution du *gap* (et donc la dureté) de différents cristaux d'oxydes inorganiques avec leur indices optiques linéaire et non-linéaire [12]. Ils ont conclu qu'effectivement, plus le *gap* est faible plus l'indice de réfraction linéaire n_0 est important. De plus, l'indice de réfraction non-linéaire n_2 augmente lui aussi. Ces deux entités n_0 et n_2 sont respectivement liés à la polarisabilité linéaire $\chi^{(1)}$ et à la polarisabilité non-linéaire du troisième ordre $\chi^{(3)}$ [13] :

$$n_0^2 = \chi^{(1)} + 1 \quad (\text{IV.4})$$

$$n_2(esu) = \frac{3\pi}{n_0}\chi^{(3)}(esu) \quad (\text{IV.5})$$

où $\chi^{(3)}$ est une estimation effective du tenseur total.

Ce résultat est très important, car il montre qu'une corrélation existe entre la polarisabilité linéaire et l'hyperpolarisabilité. D'ailleurs, V. Dimitrov et S. Sakka, dans cette même étude [12], ont suivie l'évolution de l'indice n_2 en fonction de n_0 de plusieurs cristaux d'oxydes et ont remarqué que l'augmentation de n_0 est toujours suivi de l'augmentation de n_2 .

IV.2.1.3 Comparaison entre TeO_2 et SiO_2

Comparons maintenant les phases cristallines TeO_2 - α et $-\gamma$ et le SiO_2 *quartz*- α du point de vue des indicateurs de polarisabilité cités dans la sous-section IV.2.1.1. Nous avons présenté cette comparaison sous forme de tableau (tableau IV.3).

Avant de considérer des effets "fins" comme celui de la présence de la paire libre ou de la délocalisation électronique, on peut déjà simplement estimer la polarisabilité. Comme nous le constatons dans le tableau IV.3, le *gap* de l'oxyde de tellure est 2,5 à 2,7 fois plus faible que celui de l'oxyde de silicium. Ce qui veut dire que le *quartz* est beaucoup plus "dur" chimiquement et donc la polarisation électronique est beaucoup moins aisée pour le *quartz* que les polymorphes α et γ de TeO_2 . Lorsqu'on analyse maintenant d'un point de

Indicateur	$TeO_2-\alpha$	$TeO_2-\gamma$	SiO_2 quartz- α
Gap énergétique du cristal oxyde (eV)	3,79 ^[12]	3,37 ^[14]	9,05 ^[12]
Dureté η (eV) du cristal oxyde	1,895	1,685	4,525
Energie d'ionisation du cation X^{+4} de l'oxyde (XO_2) I (KJ/mol)	5668	5668	16091
Distance O–Métal (Å)	1,8-2,1	1,9-2,2	1,5-1,6
Paire électronique non liante	oui	oui	non
Effets de délocalisation électronique (conjugaison, hyperconjugaison,...)	–	Probablement oui ^[4]	Probablement non ^[4]

TABLE IV.3 – Comparaison de quelques grandeurs physiques intervenant dans la polarisabilité dans les composés suivants : $TeO_2-\alpha$, $TeO_2-\gamma$ et $-SiO_2$ quartz- α . La valeur du gap donnée pour $TeO_2-\gamma$ est en réalité celle du verre pur de TeO_2 , les structures de ces deux composés étant très proches.

vue chimique les paramètres qui conduisent à cette importante différence de polarisabilité, il apparaît que les liaisons $Te - O$ sont plus longues (1,25 fois en moyenne), donc moins fortes et par conséquent plus polarisables que les liaisons $Si - O$. Il apparaît également que l'énergie d'ionisation du cation Te^{4+} (les atomes Te et Si se trouvent à un degré d'oxydation 4+ dans ces composés) est beaucoup plus faible que celle du cation Si^{4+} (de l'ordre de 2,8 fois). Il s'ensuit alors que le cation Te^{4+} est beaucoup plus polarisable que le cation Si^{4+} . Cette grosse différence d'énergie d'ionisation est à rapprocher à la présence de paires électroniques non liantes dans les systèmes tellurites, alors qu'il n'en est rien pour la silice. Enfin, des effets de délocalisations électroniques, sous l'effet du champ électrique, apparaissent au sein de certaines molécules de TeO_2 si l'on se réfère à l'étude menée par Mirgorodsky *et al.* [4].

Nous comprenons donc de façon simple et qualitative pourquoi l'oxyde de tellure est plus polarisable, et même plus hyperpolarisable (par extrapolation à l'étude de Dimitrov et Sakka) que l'oxyde de silicium. Maintenant, pour aller plus loin, il serait intéressant de voir plus concrètement le rôle joué par la paire libre de l'atome de tellure ainsi

que les éventuels effets de délocalisation électronique. Ces deux éléments sont reliés à l'arrangement atomique au sein de la structure : la paire libre de l'atome de tellure aux effets stériques, géométriques ; et les effets électroniques à la nature des liaisons chimiques, car il est plus probable de voir apparaître ces effets de délocalisation des électrons dans des composés ayant des chaînes formées de liaisons de longueurs identiques (*i.e.* ponts symétriques).

Cette notion de délocalisation électronique, qui sera fréquemment évoquée à propos des composés tellurites du fait de leurs chaînes à ponts symétriques, est développée dans ce qui suit. L'effet de conjugaison, par exemple, consiste à stabiliser (*i.e.* abaisser l'énergie totale) d'un système atomique en délocalisant une liaison π le long d'une chaîne. Afin que ce schéma se produise, il est important que certaines conditions sur les orbitales mises en jeu (position spatiale et énergie) à chaque noeud de la chaîne soient vérifiées. Ceci se traduit dans la structure du composé par le fait que la chaîne est formée de ponts parfaitement symétriques, car des longueurs de liaisons différentes conduisent à des orbitales d'énergies différentes. Mettre en évidence concrètement l'effet de délocalisation électronique n'est pas trivial, surtout dans les phases solides. En effet, dans une molécule, l'effet de délocalisation électronique peut être quantifié, par des calculs théoriques de structure électronique, en analysant le recouvrement des orbitales de liaisons mais ce travail est beaucoup plus ardu dans le cas de systèmes périodiques. Dans tout ce qui suit, nous sous-entendons la possibilité d'avoir des effets de délocalisation électronique dans les composés tellurites en se fiant uniquement au fait d'avoir des chaînes formées de ponts symétriques ou pas.

Il est évident que cette condition n'est pas suffisante. Il faut, par exemple, également que les énergies des orbitales (occupées et vacantes) des électrons mis en jeu soient proches. Ce qui revient à ce que le gap énergétique soit faible. Ceci est justement bien vérifié pour les polymorphes α et γ de TeO_2 qui possèdent des gaps d'environ 3,5 eV (proches de ceux des semi-conducteurs $\approx 1 - 2,5$). Ce n'est par contre pas le cas pour SiO_2 *crystalite* pour lequel le gap est beaucoup plus élevé (≈ 9 eV), bien qu'il soit constitué de chaînes à ponts parfaitement symétriques.

IV.2.1.4 Proposition d'une nouvelle formule empirique pour l'estimation de l'indice de réfraction non-linéaire

L'indice de réfraction total d'un matériau sous un champ électrique intense s'écrit :

$$n = n_0 + n_2 \xi^2 \quad (\text{IV.6})$$

où : n_0 est l'indice de réfraction linéaire et ξ le champ électrique.

L'effet de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 devient donc conséquent lors de l'application d'un fort champ électrique sur un matériau diélectrique. On trouve également une autre écriture, qui elle est basée sur la puissance du signal laser I utilisé :

$$n = n_0 + \bar{n}_2 I \quad (\text{IV.7})$$

Nous différencions n_2 et \bar{n}_2 par la différence de l'unité employée : $n_2(esu)$ et $\bar{n}_2(\frac{cm^2}{Watt})$.

Ces deux termes sont liés par la relation suivante :

$$n_2(esu) = \frac{cn_0}{4\pi} \cdot 10^{-7} \bar{n}_2(\frac{cm^2}{Watt}) \quad (\text{IV.8})$$

c étant la célérité de la lumière dans le vide en $\frac{cm}{s}$.

Plusieurs modèles ont été proposés dans le cadre de solides inorganiques afin d'expliquer la nature de n_2 et par conséquent le $\chi^{(3)}$.

L'une des premières formules est celle de Levine et date de 1969 [15]. Celui-ci relie l'indice n_2 au gap ainsi qu'à un autre paramètre C qui est la contribution dite "hétéropolaire" du gap d'énergie.

$$n_2 = \frac{(300)^2 \gamma^2 d^2 [\chi^{(1)}]^3}{E_{gap}^2} \left(\frac{4C^2}{E_{gap}^2} - 1 \right) \quad (\text{IV.9})$$

γ est une constante et d est la distance du plus proche voisin par rapport à un atome donné.

Ensuite, en 1973, Agrawal *et al.* [16] ont montré que la susceptibilité non-linéaire d'ordre trois ($\chi^{(3)}$) dépend de la délocalisation des électrons π et ont suggéré la relation suivante :

$$\chi^{(3)} = \frac{8}{24} \left(\frac{e^4}{K_F^2 E_F^3} \right) \left(\frac{2E_F}{E_{gap}} \right)^6 \quad (\text{IV.10})$$

où : K_F est le vecteur d'onde de Fermi ; E_F est l'énergie de Fermi.

En 1974, Fournier *et al.* [17] ont proposé une équation incluant l'énergie de dispersion E_d qui est définie comme la force moyenne de transition inter-bandes [18].

$$n_2 = \frac{(n_0^2 - 1)(n_0^2 + 2)^2}{48\pi N n_0} \left(\frac{E_d}{E_0^2} \right) \quad (\text{IV.11})$$

où E_0 est l'énergie moyenne de l'oscillateur,
 N la densité des constituants polarisables.

La formule la plus récente et aussi la plus utilisée est celle de Boling *et al.* [19], qui en 1978, ont relié l'indice n_2 à l'indice linéaire n_0 et au nombre d'Abbe ν qui représente en fait la variation de l'indice de réfraction linéaire dans un milieu dispersif :

$$n_2 = \frac{K(n_0 - 1)(n_0^2 + 2)^2}{\nu_d \sqrt{1, 517 + \frac{(n_0^2 + 2)(n_0 + 1)}{6\nu_2}}} \quad (\text{IV.12})$$

où K est un paramètre déterminé de façon empirique et est égal à 68. Malgré que cette relation soit empirique, Boling et al, ont également tenu compte, lors de sa formulation, de l'expression classique et quantique de l'indice de réfraction linéaire.

Le point commun entre ces différentes relations, en plus de leur complexité, est qu'elles montrent toutes que les éléments les plus importants dans la non-linéarité optique du troisième ordre sont l'indice de réfraction linéaire n_0 et le gap énergétique E_{gap} .

Si l'indice non-linéaire n_2 est bien relié à l'indice linéaire n_0 , il est par conséquent aussi relié à la simple polarisabilité linéaire. Comme nous l'avons rappelé plus haut, la chimie moléculaire nous a appris que la polarisabilité est influencée par quatre paramètres :

- 1- la nature des atomes ;
- 2- le type de liaisons qui les relient ;
- 3- la présence ou non d'électrons non liants ;

4- l'existence d'effets de délocalisation électronique.

La nature des atomes constituant le composé peut être représentée par leurs numéros atomiques respectifs. Les liaisons chimiques créées, sont quant à elles, liées aux électrons de valence des atomes interagissants. Dans le cas qui nous intéresse, celui des oxydes, l'anion est toujours l'oxygène. Ce qui veut dire que la nature des liaisons formées est seulement corrélée avec le type de cation qui se lie à l'atome d'oxygène. La taille du cation agit sur la longueur de la liaison alors que la couche de valence nous informe sur les électrons qui interviennent dans les liaisons chimiques.

Oxyde	n_2 calculé 10^{-13} (esu)	n_2 mesuré 10^{-13} (esu)	nombre d'électrons de coeur $Z - V$ du cation	configuration de valence du cation	nombre d'électrons de valence V du cation
<i>MgO</i>	2,98	1,61 - 3,5	10	s^2	2
<i>CaO</i>	3,24	5,20	18	s^2	2
<i>SrO</i>	3,51	5,07	36	s^2	2
<i>BaO</i>	3,90	–	54	s^2	2
<i>B₂O₃</i>	0,48	–	2	s^2p^1	3
<i>Al₂O₃</i>	1,69	1,25	10	s^2p^1	3
<i>Ga₂O₃</i>	4,09	5,80	28	s^2p^1	3
<i>In₂O₃</i>	4,33	–	46	s^2p^1	3
<i>SiO₂</i>	0,98	0,85 - 1,16	10	s^2p^2	4
<i>GeO₂</i>	4,50	–	28	s^2p^2	4
<i>PbO</i>	18,50	–	78	s^2p^2	4

TABLE IV.4 – Indices de réfraction non-linéaires n_2 mesuré et calculé par la formule (IV.12), numéro atomique Z et nombre d'électrons de valence V de quelques composés oxydes binaires.

Nous nous sommes alors proposés de suivre l'évolution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 de différents oxydes avec le nombre d'électrons de coeur (c-à-d le numéro atomique Z auquel on soustrait les électrons de valence V) et d'électrons de valence (V) de chaque cation. Cette séparation est rationnelle car l'électronégativité est proportionnelles au numéro atomique seulement pour des atomes de même famille du tableau de classification périodique. Comme peu de résultats expérimentaux existent, afin de prétendre observer une tendance, nous avons utilisé dans cette étude les données calculées par Gan et Lin [12] en utilisant la relation (IV.12). Ce sont ces mêmes données qui ont servi à l'étude de

Dimitrov et Sakka reliant n_2 au *gap* [12]. Nous les rassemblons dans le tableau IV.4.

Il apparaît clairement que l'indice de réfraction non-linéaire augmente avec la taille du cation. Nous avons alors tracé à la figure IV.3 l'indice n_2 en fonction du nombre d'électrons de coeur du cation. Nous pouvons voir une évolution linéaire de n_2 pour chaque famille d'atomes métalliques ayant le même nombre d'électrons de valence. De plus, l'évolution de ces droites avec le nombre d'électrons de valence est également linéaire. Nous avons en effet tracé dans les figures IV.4 et IV.5 leurs ordonnées et leurs pentes en fonction du nombre d'électrons de valence et, si l'on se réfère au résultat donné par seulement trois points, la tendance est clairement linéaire.

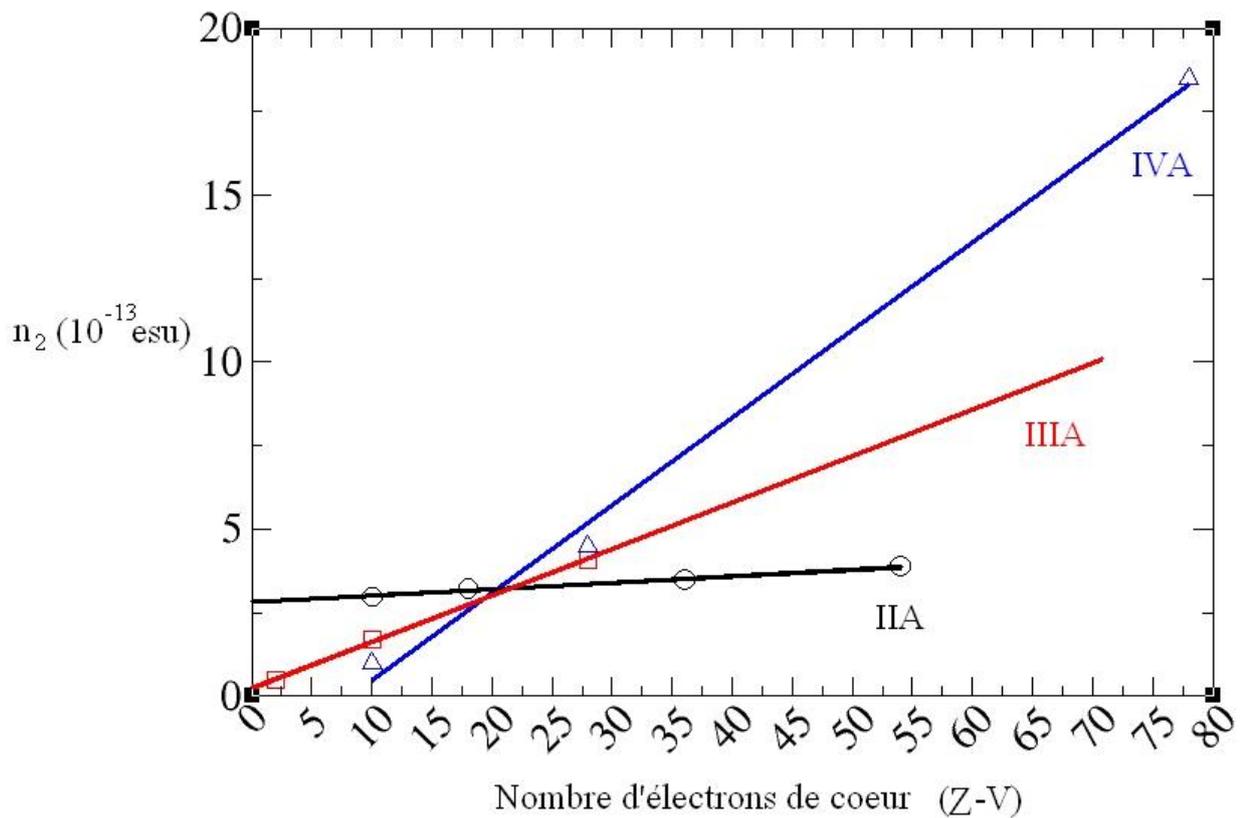


FIGURE IV.3 – Evolution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 avec le nombre d'électron de coeur (*i.e.* numéro atomique Z – nombre d'électrons de valence de l'atome V) pour différents groupes du tableau de classification périodique des éléments.

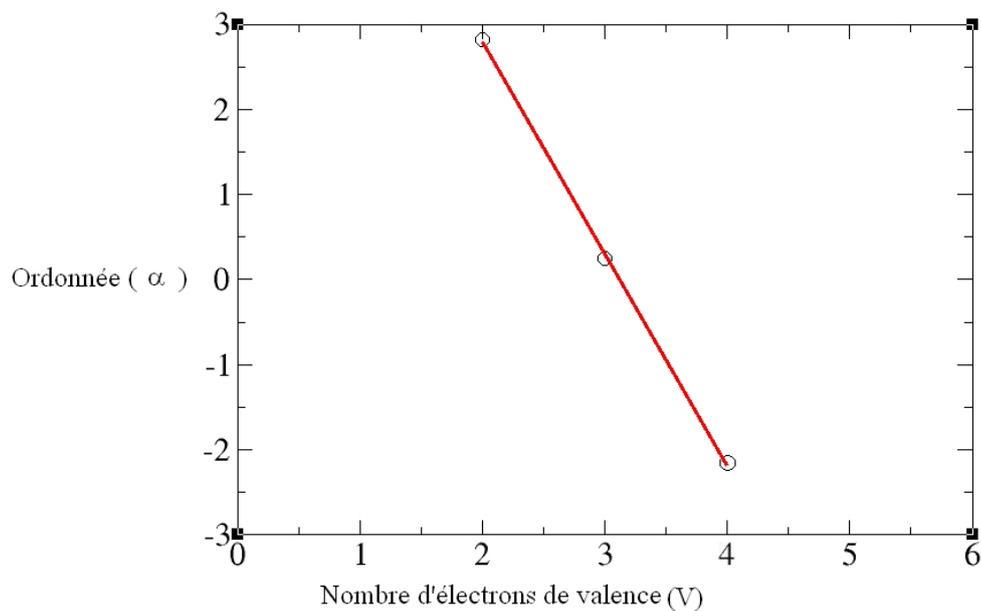


FIGURE IV.4 – Evolution de l'ordonnée des droites obtenues en effectuant des régressions linéaires des points de la figure IV.3 en fonction du nombre d'électrons de valence V .

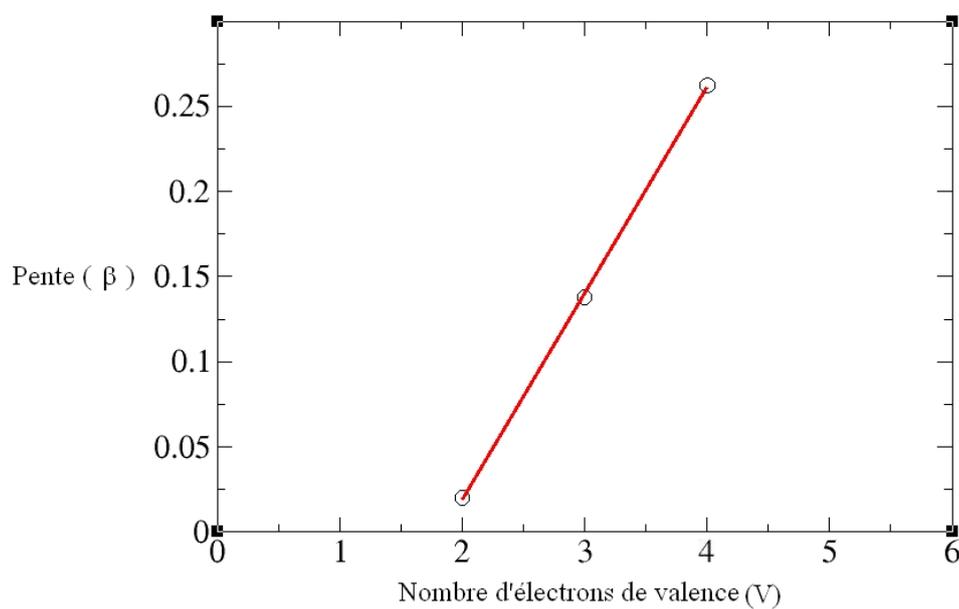


FIGURE IV.5 – Evolution de la pente des droites obtenues en effectuant des régressions linéaires des points de la figure IV.3 en fonction du nombre d'électrons de valence V .

Il est intéressant ici de constater une évolution “rationnelle” de n_2 avec $(Z - V)$, ceci en ayant pris soins de séparer les familles d’éléments contrairement à Dimitrov *et al.* qui ont obtenus, sans avoir séparé leurs données selon les familles d’éléments, des points plutôt dispersés. En effectuant des régressions linéaires de tous ces points, nous avons pu alors établir une formule reliant n_2 au nombre atomique Z et au nombre d’électrons de valence V .

$$n_2 = (a - bV - c(Z - V) + dV(Z - V)) 10^{-13} (esu) \quad (\text{IV.13})$$

avec : $a = 7,767$; $b = 2,487$; $c = 0,223$ et $d = 0,121$.

Même si nous avons conscience que ce type d’évolution est obtenu à partir de valeurs calculées, cette relation permettra aisément de prédire au moins de façon approchée les valeurs de susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre. En effet, le principal avantage est que les grandeurs en jeu (Z et V) sont connues. Dans cette étude, nous nous sommes restreint aux matériaux oxydes binaires, mais nous pensons qu’une évolution similaire est également effective dans le cas d’un autre anion que l’ion oxyde, comme le fluor par exemple. Il faudrait simplement trouver le jeu de valeurs de n_2 .

L’inconvénient de cette relation est qu’elle reproduit mal les valeurs d’indices non-linéaires d’oxydes constitués de métaux de transitions. Ces derniers possédant des orbitales d , les différentes interactions électroniques dans ces systèmes sont plus compliquées. De plus, cette relation ne tient pas compte de la présence ou non d’électrons non liants ainsi que de l’existence d’effets de délocalisation électronique. La valeur de n_2 ainsi obtenue est forcément sous-estimée lorsque ces effets sont présents réellement dans la structure.

Nous pouvons tout de même tirer profit de cette limitation de la façon suivante. Si l’indice non-linéaire n_2 obtenu avec la relation (IV.13) ne tient pas compte ni de la contribution de la paire libre ni de celle des éventuels effets de délocalisation électronique, alors la différence entre cet indice ainsi obtenu et celui mesuré expérimentalement ou calculé théoriquement à partir d’une méthode purement quantique (comme celle présentée dans le chapitre III) nous donnerait la valeur de la somme des contributions de la paire libre et des effets de délocalisation électronique :

$$n_2(\text{mesuré}) - n_2(\text{équation(IV.13)}) = \text{contribution paire libre} + \text{effets électroniques} \quad (\text{IV.14})$$

Voyons le cas du verre pur de TeO_2 dont les valeurs de n_2 et $\chi^{(3)}$ calculées avec la relation (IV.13) et mesurées expérimentalement sont reportées dans le tableau IV.5.

	TeO_2 10^{-13} (esu)
$\chi^{(3)}$ mesurée	14,10 ^[14]
n_2 mesuré	58
$\chi^{(3)}$ calculée à partir de la relation (IV.13)	4
n_2 calculé à partir de la relation (IV.13)	16

TABLE IV.5 – Susceptibilités optiques non-linéaires du verre pur de TeO_2 mesurée expérimentalement et calculée à partir de la relation (IV.13). L'indice de réfraction non-linéaire n_2 a été déduit à partir de la valeur de $\chi^{(3)}$ (et réciproquement) en utilisant la relation (IV.5).

A en croire cette approche, les contributions conjuguées de la paire libre et de l'effet de la délocalisation électronique sont de l'ordre de 71% de la valeur de la susceptibilité optique du troisième ordre totale. Ce résultat, malgré qu'il soit très approximatif, va dans le sens de celui obtenu par M. Soulis *et al.* [5]. En étudiant théoriquement, par la théorie de la fonctionnelle de la densité, la molécule $(TeO_2)_8$, ces auteurs ont réussi à décomposer les différentes contributions (paire libre de l'atome d'oxygène, paire libre de l'atome de tellure, différentes liaisons $Te - O, \dots$) de la valeur de l'hyperpolarisabilité microscopique γ_{xxxx} totale. Dans leur études, il ont montré une contribution négligeable de la paire libre, par contre la contribution des liaisons $Te - O$ qui constituent la chaîne qui fait apparaître l'effet de délocalisation électronique est très importante et constitue 75% de la valeur de l'hyperpolarisabilité totale.

IV.2.2 Discussion sur la non-linéarité optique du troisième ordre dans les phases cristallines TeO_2

Dans cette section, nous allons discuter des valeurs de susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre que nous avons calculées dans le chapitre III à la lumière des observations précédentes et nous les rappelons dans le tableau IV.6.

En analysant les éléments du tenseur ONL du troisième ordre de $TeO_2-\gamma$, il s'avère que les valeurs les plus élevées sont obtenues le long des axes y et z . L'axe z est la direction des chaînes linéaires qui contiennent les ponts symétriques $Te - O_{II} - Te$. Ce résultat

Composé	symétrie	$\chi^{(3)}(10^{-13}esu)$
SiO_2	422 (D_4)	$xxxx = 0,3$ $yyyy = 0,3$ $zzzz = 2,5$
$TeO_2-\alpha$	422 (D_4)	$xxxx = 20,0$ $yyyy = 20,0$ $zzzz = 32,6$
$TeO_2-\gamma$	222 (D_2)	$xxxx = 10,8$ $yyyy = 20,4$ $zzzz = 19,5$

TABLE IV.6 – Valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre des variétés α et γ de TeO_2 et SiO_2 *crystalite*- α obtenues théoriquement avec nos calculs SIESTA.

est cohérent avec le travail de A. Mirgorodsky *et al.* [4]. Ils ont étudié théoriquement des clusters $(TeO_2)_n$ avec différents arrangements structuraux (chaînes, anneaux, sphères,...). Ils ont obtenu la valeur la plus élevée de $\chi^{(3)}$ avec la chaîne linéaire et ont remarqué une importante contribution de l'effet de délocalisation électronique le long de la chaîne. Nous pensons que le même phénomène se produit dans la phase cristalline $TeO_2-\gamma$, car l'effet de délocalisation des électrons est favorisé dans le cas de chaînes constituées de ponts les plus symétriques possibles.

Plus étonnantes sont les valeurs élevées de $\chi^{(3)}$ le long de l'axe y . Dans cette direction, nous avons une séquence alternée ponts symétriques $Te - O_{II} - Te$ / ponts non-symétriques $Te - O_I - Te$. Ce qui conduit au fait que la valeur élevée de la susceptibilité optique du troisième ordre dans cette direction ne peut pas être due à une délocalisation électronique. Mais une observation plus attentive de la structure (voir la figure IV.1-(haut)) nous indique que la paire libre de l'atome de tellure possède un plus grand espace le long de l'axe y que le long de l'axe z où elle est entravée par l'atome de tellure. Nous pensons alors que la paire libre du tellure est plus mobile sous champ électrique (polarisable) dans la direction y . Ceci pourrait être la raison pour laquelle, même sans délocalisation, la susceptibilité est haute dans cette direction.

Le cas de la phase $TeO_2-\alpha$ est beaucoup plus complexe. La probabilité d'avoir un effet de délocalisation électronique ici est très faible, car les ponts $Te - O - Te$ qui forment

les chaînes de cette structure sont fortement dissymétriques (distances $Te - O$: 1,86 et 2,12 Å). Malgré cela, les valeurs de $\chi^{(3)}$ obtenues pour $TeO_2-\alpha$ le long des axes x et y sont dans la gamme de celles calculées pour $TeO_2-\gamma$ le long des axes y et z , tandis que la valeur calculée le long de la chaîne hélicoïdale selon l'axe z est 50 % plus élevée. Nous ne trouvons malheureusement pas d'explication à ce résultat. Cependant, une comparaison avec la phase *SiO₂ cristobalite* (qui possède le même arrangement structural que $TeO_2-\alpha$) suggère l'importance de la chaîne hélicoïdale le long de l'axe z dans la non-linéarité optique du troisième ordre. En effet, la valeur de la susceptibilité $\chi^{(3)}$ le long de cette chaîne hélicoïdale pour ces deux composés est beaucoup plus importante que celles observées dans les autres directions (x et y).

Par ailleurs, la valeur de susceptibilité $\chi^{(3)}$ de $TeO_2-\alpha$ est seulement 13 fois plus élevée que celle de *SiO₂ cristobalite* dans la direction z (contre 67 dans les autres directions) montrant l'importance de l'orientation cristalline pour l'obtention d'un fort indice non-linéaire de troisième ordre. Ce résultat n'est pas contradictoire avec le rapport de 50 habituellement annoncé, car étant obtenu sur les phases vitreuses isotropes, le $\chi^{(3)}$ est en réalité une valeur effective moyenne du tenseur total.

Jusqu'ici nous attribuons les fortes valeurs d'hyperpolarisabilité des matériaux tellurites sans avoir à séparer les contributions de la paire libre de l'atome de tellure et de la symétrisation des ponts $Te - O - Te$ dans les chaînes et donc de la délocalisation électronique. Une façon possible qui permettrait de séparer ces deux contributions est de comparer les polymorphes $TeO_2-\alpha$ et $-\gamma$ où la paire électronique $5s^2$ du tellure n'est pas liante avec une autre phase d'oxyde de tellure dans laquelle cette paire électronique est engagée dans des liaisons chimiques. Cette phase est la phase de composition $Te^{VI}O_3$ dans laquelle l'atome de tellure possède un degré d'oxydation +VI, du fait que les électrons de l'orbitale $5s^2$ interagissent avec les orbitales des atomes d'oxygène de façon liante. Nous sommes conscient que ce composé fait intervenir un atome d'oxygène en plus par rapport aux phases $Te^{IV}O_2$. Elle possède donc plus d'éléments polarisables que les phases $Te^{IV}O_2$. Malgré ce point, nous trouvons intéressant de voir le comportement de la phase $Te^{VI}O_3$ en matière de non-linéarité optique du troisième ordre.

Le composé $Te^{VI}O_3$ cristallise dans le groupe d'espace $R\bar{3}c$. Dans la représentation rhomboédrique, les paramètres de maille sont les suivants : $a = b = c = 5,1947$ (Å), $\alpha = \beta = \gamma = 56,38$ (°). L'atome de tellure occupe le site 6b alors que l'atome d'oxygène

est localisé sur le site 18e. La structure est formée d'octaèdres TeO_6 réguliers avec des liaisons $Te - O$ de longueur 1,918 (Å) [20]. Les positions des atomes dans la maille sont reportées au tableau IV.7 et une illustration de la structure est donnée à la figure IV.6.

	x/a	y/b	z/c
Te	0	0	0
O	0,640	0	0,250

TABLE IV.7 – Positions des atomes Te et O dans la maille rhomboédrique de la phase $Te^{VI}O_3$.

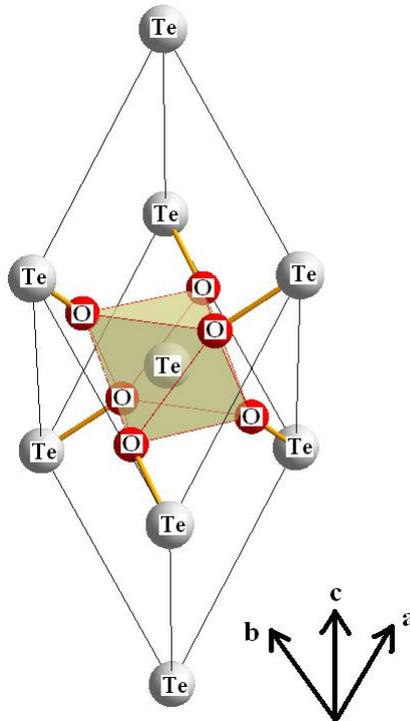


FIGURE IV.6 – Vue en perspective de la maille rhomboédrique de la phase $Te^{VI}O_3$.

Nous avons calculé la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre de cette phase avec la méthode décrite dans le chapitre III, et nous reportons les résultats dans le tableau IV.8.

Ce résultat peut sembler surprenant car la valeur du $\chi^{(3)}$ calculée pour la phase $Te^{VI}O_3$ est cinq fois supérieure à celle obtenue pour les phases $Te^{IV}O_2$. Il nous suggère qu'il n'est

	$Te^{IV}O_{2-\alpha}$	$Te^{IV}O_{2-\gamma}$	$Te^{VI}O_3$
n_0	2,3	2,3	2,4
$\chi_{xxxx}^{(3)}$ (10^{-13} esu)	20,0	10,8	107,2
$\chi_{yyyy}^{(3)}$ (10^{-13} esu)	20,0	20,4	107,2

TABLE IV.8 – Indice de réfraction linéaire n_0 et susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre ($\chi_{xxxx}^{(3)}$ et $\chi_{yyyy}^{(3)}$) calculées théoriquement par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les composés suivants : $Te^{IV}O_{2-\alpha}$, $Te^{IV}O_{2-\gamma}$ et $Te^{VI}O_3$.

peut-être pas important que les électrons de l'orbitale $5s^2$ de l'atome de tellure soient engagés ou non dans une liaison chimique pour faire apparaître une forte susceptibilité optique du troisième ordre. Par contre, l'effet de délocalisation électronique devient de plus en plus prépondérant. Les octaèdres TeO_6 dans la phase TeO_3 étant réguliers, les ponts $Te - O - Te$ sont parfaitement symétriques, ce qui constitue une condition favorable à l'effet de délocalisation électronique.

Notre résultat rejoint celui obtenu par M. Soulis *et al.* [5]. En étudiant théoriquement, par la théorie de la fonctionnelle de la densité, la molécule $(TeO_2)_8$, ces auteurs ont estimé la contribution de la paire libre de l'atome de tellure à seulement 5% de la valeur totale de l'hyperpolarisabilité microscopique γ_{xxxx} alors que la contribution des liaisons $Te - O$ qui constituent la chaîne qui fait apparaître l'effet de délocalisation électronique est plus importante et constitue 75% de la valeur de l'hyperpolarisabilité totale.

Nous avons aussi pensé à calculer les susceptibilités optiques non-linéaires du deuxième ordre dans le cas du composé $Te^{VI}O_3$, mais la structure centrosymétrique de ce composé rend le tenseur $\chi^{(2)}$ complètement nul.

IV.3 Conclusion

Nous avons appliqué notre méthode, précédemment décrite dans le chapitre III, afin d'estimer les valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires de certains matériaux à base de TeO_2 .

Les calculs des susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ ont permis de rationaliser la variation extraordinaire du signal de second harmonique mesuré dans le chapitre II avec la composition de ces phases. En effet, nous avons clairement montré que cette variation est due au changement d'orientation des disphénoïdes TeO_4 et par conséquent des paires électroniques libres des atomes de tellure au sein de ces composés.

Nous avons également introduit une relation empirique reliant l'indice de réfraction non-linéaire n_2 (et donc la susceptibilité optique du troisième ordre) à des grandeurs extrêmement simples, à savoir : le numéro atomique et le nombre d'électrons de valence de l'atome. Cette relation, combinée à des mesures expérimentales, a permis d'estimer la contribution additive de la paire libre et d'éventuels effets électroniques dans la valeur totale du $\chi^{(3)}$. Cette approche a été appliquée sur les composés $TeO_{2-\alpha}$ et $-\gamma$ et a révélé une contribution combinée de la paire libre et des effets de délocalisation électronique de l'ordre de 71% rejoignant les conclusions d'études précédentes menées au laboratoire par une approche moléculaire.

D'autre part, les résultats des calculs quantiques de la susceptibilité ONL du troisième ordre des polymorphe α et γ de TeO_2 mais aussi de la phase $Te^{VI}O_3$, indiquent l'importance des chaînes composées de ponts symétriques $Te - O - Te$ dans la structure par rapport à la paire libre de l'atome de tellure.

En se référant à une étude précédente [4], ce type de chaîne fait apparaître un effet de délocalisation électronique sous champ électrique. Nous avons en effet trouvé des valeurs de susceptibilité *ONL* du troisième ordre du composé $Te^{VI}O_3$ (dont la structure est constituées exclusivement de chaînes à ponts parfaitement symétriques) 5 fois plus importantes que celles obtenues avec les polymorphes α et γ de $Te^{IV}O_2$. Comme le composé $Te^{VI}O_3$ fait intervenir un atome d'oxygène en plus par rapport aux composés $Te^{IV}O_2$, ce résultat comparatif est à prendre avec prudence.

Par ailleurs, la phase $TeO_{2-\alpha}$ dont la structure n'est pas constituée de chaînes symétriques, montre un très fort indice non-linéaire du troisième ordre. La comparaison avec le composé SiO_2 *crystalite*, qui possède le même arrangement structural que $TeO_{2-\alpha}$, suggère l'importance de la présence de chaînes hélicoïdales selon l'axe z de la structure. Cet effet n'a pu être identifié dans cette étude.

Enfin, il aurait été intéressant de calculer les susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Les ponts simples $Te - O_{II} - Te$ de la phase $TeO_2-\gamma$ se transformant en ponts doubles $Te < \overset{\circ}{O} > Te$ dans la phase de composition 94% en taux de TeO_2 , ces calculs nous auraient permis de voir comment se comporte la non-linéarité du troisième ordre dans les cas des chaînes constituées de ponts doubles. Ces calculs feront l'objet d'une étude future.

Bibliographie

- [1] E. Fargin, 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.
- [2] S. Suehara, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, and S. Inoue. *Phys. Rev. B*, 70 :205121, 2004.
- [3] S. Suehara, P. Thomas, A. P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, J. C. Champarnaud-Mesjard, T. Aizawa, S. Hishita, S. Todoroki, T. Konishi, and S. Inoue. *J. Non-Cryst. Solids*, 345 :730, 2004.
- [4] A. Mirgorodsky, M. Soulis, P. Thomas, T. Merle-Méjean, and M. Smirnov. *Phys. Rev. B*, 73 :134206, 2006.
- [5] M. Soulis, T. Merle-Méjean, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, E. Orhan, P. Thomas, and M.B. Smirnov. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :199, 2008.
- [6] L. Pauling. *J. Am. Chem. Soc.*, 54 :3570, 1932.
- [7] J. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 2 :782, 1934.
- [8] R.G. Pearson. *J. Inorg. Chem.*, 27 :734, 1988.
- [9] R.G. Pearson. *J. Org. Chem.*, 54 :1423, 1989.
- [10] P. Vogel. *Chimie Organique, méthodes et modèles*. DeBoeck Université, 1998.
- [11] P. Chaquin. *L'actualité chimique*, n° 303 :44, 2006.
- [12] V. Dimitrov and S. Sakka. *J. Applied Physics.*, 79(3) :1741, 1996.
- [13] R.W. Boyd. *Non Linear Optics*. Academic Press, 2002.
- [14] S.H. Kim, T. Yoko, and S. Sakka. *J. Amer. Ceram. Soc.*
- [15] B. Levine. *Phys. Rev. Lett.*, 22 :787, 1969.
- [16] G. Agrawal, C. Cojan, and C. Flytzanic. *Phys. Rev. B*, 17 :776, 1978.
- [17] J. Fournier and E. Snitzer. *IEEE J. Quantum Electron.*, QE-10 :473, 1974.

- [18] S. Wemple and M. Di Domenico. *Phys. Rev. B*, 3 :1338, 1971.
- [19] N. Boling, A. Glass, and A. Owyong. *IEEE J. Quantum. Electron.*, QE-14(14) :601, 1978.
- [20] M. Dusek and J. Loub. *Powder Diffr.*, 3 :175, 1988.

Conclusion générale

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la thématique de l'étude des propriétés optiques non-linéaires de matériaux à base de TeO_2 . Les phases étudiées sont des phases métastables de symétrie orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ situées dans le domaine de compositions suivant : 94% à 95,5% en moles de TeO_2 et pour lesquelles très peu d'informations structurales étaient connues.

Ce travail s'est articulé autour de deux grandes parties.

La première partie, essentiellement expérimentale, a consisté à caractériser la structure cristalline de ces phases mais aussi leurs propriétés optiques non-linéaires du second ordre. La caractérisation structurale par diffraction des rayons X combinée à des affinements de types "Whole Pattern Fitting" et Rietveld ainsi que l'extraction des largeurs des raies de diffraction ont été particulièrement difficiles à mener, indiquant la complexité de ces phases. Les raies de diffraction ne sont pas symétriques et semblent souvent dédoublées. Bien que l'on puisse penser à une légère distorsion de la maille orthorhombique utilisée, nous n'avons pu jusqu'à présent déterminer aucun autre groupe d'espace et aucune métrique complètement satisfaisants ; si bien que $P2_12_12_1$ est toujours le meilleur groupe d'espace pour décrire ces phases.

L'ensemble des techniques expérimentales utilisées a révélé que les structures de ces phases sont généralement proches de $TeO_2-\gamma$, montrant qu'elles peuvent être considérées comme des solutions solides de Bi_2O_3 dans $TeO_2-\gamma$. Par ailleurs, leur réseau cristallin présente des microdéformations assez importantes en gardant une cohérence jusqu'à environ 200 nm en moyenne. Le comportement thermique de ces phases a également été suivi. La majorité de celles-ci (94,75% ; 95% et 95,5% en moles de TeO_2) sont stables jusqu'à 320 °C. Au-delà de cette température, quelques changements structuraux apparaissent (légères modifications des paramètres de maille) avant d'arriver à une

décomposition complète en $TeO_2\text{-}\alpha$ et $Bi_2Te_4O_{11}$ à 425 °C.

Sur l'ensemble des compositions étudiées (94%, 94,75%; 95% et 95,5% en moles de TeO_2), nous avons montré la particularité de la phase de composition 94%.

Du point de vue structural, la position z/c du cation augmente lorsqu'on passe de $TeO_2\text{-}\gamma$ à la phase de composition 94%. Ce déplacement du cation implique la transformation des chaînes d'entités TeO_3 à ponts simples $Te - O - Te$ caractéristique de $TeO_2\text{-}\gamma$ en chaînes à ponts doubles $Te < O > Te$ pour la phase de composition 94%. Dans ce cas, une orientation différente des disphénoïdes TeO_4 et par conséquent des paires électroniques libres des atomes de tellure est également observée.

Cette phase de composition 94 % en moles de TeO_2 a un comportement thermique différent de celui observé pour les autres compositions : elle est plus stable car les mêmes transformations sont observées à des températures plus élevées (425 et 520°C).

De plus, l'analyse de la microstructure a permis de mettre en évidence un taux de microdéformations beaucoup plus élevé par rapport à ceux calculés pour les autres compositions. La cause du comportement particulier de cette composition au sein de cette solution solide orthorhombique reste encore à préciser.

Les propriétés optiques non-linéaires (*ONL*) du second ordre de ces phases métastables orthorhombiques constituent un intérêt principal dans ce travail de thèse. Nous avons effectué en ce sens des mesures expérimentales de génération de seconde harmonique (*GSH*) sur des échantillons de poudres de ces phases métastables mais aussi sur les variétés α et γ de TeO_2 . Par ces mesures, nous avons démontré que ces matériaux sont doubleurs de fréquence. De plus, la non-accordabilité en phase a été révélée pour tous ces matériaux excepté pour la phase $TeO_2\text{-}\gamma$, qui elle, est accordable en phase.

En comparant les intensités de *GSH* de ces matériaux par rapport à d'autres matériaux étalons (*quartz- α* et *LiNbO₃*), nous avons déterminé les éléments du tenseur de la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre $\chi^{(2)}$.

Par ailleurs, nous avons noté que cette susceptibilité optique croît de façon surprenante avec l'augmentation du taux de TeO_2 dans la composition. Nous avons corrélé cette variation avec le caractère de non-accord de phase qui évolue en un caractère d'accord de phase. Cependant, afin de vérifier l'influence de la modification structurale, mise en évidence par diffraction X et spectroscopie Raman, sur cet effet, nous avons effectué des calculs théoriques de chimie quantique, qui ont été traités dans la deuxième partie de cette

thèse.

Dans cette deuxième partie, nous avons développé une méthode, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*DFT*), qui permet d'estimer les susceptibilités optiques non-linéaires des deuxième et troisième ordres de systèmes périodiques. Nous l'avons validée à travers les cristaux de références suivants : *SiO₂*, *LiNbO₃* et *KDP*. Nous avons également appliqué cette méthode aux phases cristallines α et γ de *TeO₂* et les résultats obtenus sont également satisfaisants car les valeurs des susceptibilités *ONL* calculées sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement.

Cette méthode est techniquement facile à mettre en oeuvre, demande des ressources informatiques tout à fait raisonnables et semble fiable. Elle constitue donc un outil de prédiction intéressant pour obtenir les valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires de cristaux en particulier lorsque ceux-ci sont difficiles à obtenir expérimentalement (phases métastables, difficulté à faire croître les monocristaux, ...).

Nous avons calculé théoriquement, en appliquant cette méthode, les susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre des phases métastables orthorhombiques du système *TeO₂ – Bi₂O₃*. Les résultats obtenus ont permis d'expliquer la variation importante du signal de second harmonique mesuré expérimentalement en fonction de la composition de ces phases. Nous avons clairement montré que cette évolution est bien due au changement structural mis en évidence par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman ; c'est à dire au changement d'orientation des disphénoïdes *TeO₄* et donc des paires électroniques libres des atomes de tellure au sein de ces composés.

Enfin, nous nous sommes également intéressés à la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre des matériaux tellurites. Nous avons introduit une relation empirique reliant l'indice de réfraction non-linéaire n_2 (et donc la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre) à des grandeurs extrêmement simples, à savoir : le numéro atomique et la valence de l'atome. Cette relation appliquée aux composés *TeO₂- α* et *- γ* , et combinée à des mesures expérimentales, a permis d'estimer les contributions à la fois de la paire libre et d'éventuels effets de délocalisation électroniques à environ 71% dans la valeur totale du $\chi^{(3)}$, appuyant ainsi les conclusions d'études précédentes menées au laboratoire par une approche moléculaire.

L'ensemble de ces résultats ne nous permet évidemment pas d'élucider complètement l'origine de la forte susceptibilité *ONL* de ces matériaux mais nous pouvons néanmoins émettre quelques pistes de réflexion :

(i) Les résultats des calculs quantiques de la susceptibilité *ONL* du troisième ordre des phases $Te^{IV}O_{2-\alpha}$, et $-\gamma$ nous ont montré l'importance dans la structure de la présence de chaînes composées de ponts symétriques $Te - O - Te$ et de la paire libre de l'atome de tellure (IV). La délocalisation électronique sous champ électrique le long de ces chaînes serait principalement responsable des fortes valeurs de non-linéarité. Cependant la nature des orbitales mises en jeu reste à préciser.

(ii) Afin de séparer les contributions de la paire libre de l'atome de tellure (IV) et de la délocalisation électronique nous avons étudié les propriétés non-linéaires de l'oxyde de tellure (VI), TeO_3 , pour lequel l'atome de tellure ne possède pas de paire libre et dont la structure est constituée exclusivement de chaînes à ponts parfaitement symétriques. Ce composé présente des valeurs de susceptibilité *ONL* du troisième ordre 5 fois plus importantes que celles calculées pour les polymorphes α et γ de $Te^{IV}O_2$. Nous pouvons donc penser que bien que ce composé possède un atome d'oxygène supplémentaire et que nous ne connaissons pas la contribution de celui-ci sur ces calculs d'hyperpolarisabilité, que la présence de chaînes de plus en plus symétriques est le facteur primordial à l'obtention de fortes non-linéarité d'ordre 3.

(iii) Un point important reste à éclaircir : les fortes valeurs calculées d'indices non-linéaires d'ordre 3 selon la direction z pour les composés $TeO_{2-\alpha}$ et SiO_2 *crystalite*. La comparaison des structures de ces composés nous a montré la présence dans les deux cas selon l'axe z de chaînes hélicoïdales. Sachant que dans le cas de ces deux phases il n'existe pas de chaînes symétriques et que de plus dans le cas de SiO_2 *crystalite* les paires libres sont "absentes" le rôle de ces chaînes hélicoïdales est certainement de première importance. Pour l'instant nous n'avons malheureusement pas pu identifier l'origine de cette propriété selon la direction z .

Malgré que ce travail de thèse ait apporté quelques éléments de réponses cités ci-dessus, beaucoup de points restent à élucider. Ceux-ci feront l'objet d'études futures. A ce titre je résumerai ci-dessous quelques perspectives intéressantes :

- Jusqu'à présent, on a parlé de l'effet de délocalisation électronique dans les chaînes constituées de ponts symétrique $Te - O - Te$ qui existent dans certaines variétés cristallines de TeO_2 et ce de façon hypothétique en se basant sur des études précédentes effectuée sur des molécules. Il sera donc important d'identifier clairement cet effet électronique dans les

phases cristallines en quantifiant le déplacement des électrons. Ceci pourra être envisagé en analysant notamment les structures de bandes et la densité des états électroniques à la fois en présence et en l'absence de champ électrique externe.

- L'étude comparative des valeurs de susceptibilité ONL du troisième ordre des composés $TeO_2-\alpha$ et SiO_2 *cristobalite*, laisse suggérer une contribution importante des chaînes structurales hélicoïdales présentes selon l'axe z dans ces deux phases sur ces valeurs. Il serait donc très intéressant, de clarifier plus précisément le rôle de ce type de chaînes dans la non-linéarité optique du troisième ordre.

- Il serait également intéressant de calculer les susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Les ponts simples $Te - O_{II} - Te$ de la phase $TeO_2-\gamma$ se transformant en ponts doubles $Te < O > Te$ dans la phase de composition 94% en taux de TeO_2 , ces calculs permettraient de voir comment se comporte la non-linéarité du troisième ordre dans les cas des chaînes constituées de ponts doubles.

Liste des tableaux

I.1	Paramètres de maille, positions de Wyckoff et distances $Te - O$ de la phase $TeO_2-\alpha$	13
I.2	Paramètres de maille, positions de Wyckoff et distances $Te - O$ de la phase $TeO_2-\gamma$	15
I.3	Nature et couleurs des produits de synthèse obtenus pour différentes compositions du système $TeO_2 - Bi_2O_3$, de formule générale $Bi_{(1-x)}Te_xO_{(3+x)/2}$	18
I.4	Conditions d'enregistrement et d'affinement des données de diffraction sur monocristal pour la phases métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95 % en mole de TeO_2	20
I.5	Paramètres de maille des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ et de la phase $TeO_2-\gamma$	25
I.6	Fraction volumique de la phase $TeO_2-\alpha$ dans les échantillons de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$	26
I.7	Positions atomiques et paramètres de maille des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% et 95 % en moles de TeO_2 déterminés par diffraction des rayons X sur monocristal. Les données relatives à la phase $TeO_2-\gamma$ sont celles reportées à la référence [46] et sont rappelées ici dans un but comparatif.	27
I.8	Facteurs de déplacements anisotropes moyens des atomes ($\text{Å}^2 \times 10^3$) dans la structure de la phase de composition 95% en moles de TeO_2	27
I.9	Valeurs des tailles et des microdéformations des domaines diffractants, déduits de l'affinement des raies de diffraction des rayons X sur les échantillons de compositions 94; 94,75; 95 et 95,5 % en moles de TeO_2 . . .	34
I.10	Affinement Rietveld de la structure de la phase 94 % à la température ambiante et de son recuit à 475 °C.	45

II.1	Conversion entre les systèmes d'unité u.a, <i>SI</i> et <i>cgs</i> de quelques grandeurs physiques.	64
II.2	Estimation de la taille moyenne des domaines cohérents par diffraction des rayons X.	73
II.3	Valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre obtenues expérimentalement pour les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94 %; 94,75 %; 95 % et 95,5 % en moles de TeO_2) et les phases $TeO_2-\gamma$ et $TeO_2-\alpha$. Les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ et la phase $TeO_2-\alpha$ sont comparées au <i>quartz</i> tandis que la phase $TeO_2-\gamma$ est comparée à la fois au <i>quartz</i> et au $LiNbO_3$ (représenté par le symbole *). Ces données ont été obtenues pour les populations de tailles de grains $63 < r < 80 \mu m$ et $80 < r < 100 \mu m$	77
III.1	Eléments non nuls des différents tenseurs de susceptibilités optiques pour $LiNbO_3$, KDP, SiO_2 <i>cristobalite-α</i> , et $TeO_2-\alpha$ et $-\gamma$	115
III.2	Paramètres utilisés pour la génération des pseudo-potentiels des atomes Te, Si, Li, Nb, K, P et O en utilisant le programme "ATOM" livré avec la suite "SIESTA2.0" (configuration électronique de référence, rayon de coupure pour chaque moment angulaire des couches électroniques considérées, rayon de superposition entre la densité de charge totale du coeur et la densité partiel corrigée).	119
III.3	Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille rhomboédrique de $LiNbO_3$ ainsi que les distances <i>métal - oxygène</i>	122
III.4	Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de KH_2PO_4 (<i>KDP</i>) ainsi que les distances <i>métal - oxygène</i>	124
III.5	Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de SiO_2 <i>cristobalite-α</i> ainsi que les distances <i>métal - oxygène</i>	125
III.6	Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de $TeO_2-\alpha$ ainsi que les distances <i>métal - oxygène</i>	126
III.7	Paramètres de maille et positions atomiques dans la maille de $TeO_2-\gamma$ ainsi que les distances <i>métal - oxygène</i>	126
III.8	Valeurs de la susceptibilité optique non-linéaire du deuxième ordre de quelques composés obtenus avec nos calculs SIESTA comparés avec celles obtenues par d'autres auteurs en utilisant le programme ABINIT et celles mesurées expérimentalement.	131

III.9 Valeurs de la susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre de quelques composés obtenus avec nos calculs SIESTA comparés avec celles obtenues par d'autres auteurs en utilisant le programme CRYSTAL06 et celles mesurées expérimentalement.	133
IV.1 Paramètres de maille et positions atomiques des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94% et 95% en moles de TeO_2) et de la phase $TeO_2-\gamma$. Les données entre parenthèses sont les valeurs expérimentales obtenues par diffraction des rayons X.	142
IV.2 Susceptibilités optiques non-linéaires du second ordre calculées et mesurées des phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94% et 95% en moles de TeO_2) et de la phase $TeO_2-\gamma$	142
IV.3 Comparaison de quelques grandeurs physiques intervenant dans la polarisabilité dans les composés suivants: $TeO_2-\alpha$, $TeO_2-\gamma$ et $-SiO_2$ quartz- α . La valeur du gap donnée pour $TeO_2-\gamma$ est en réalité celle du verre pur de TeO_2 , les structures de ces deux composés étant très proches.	149
IV.4 Indices de réfraction non-linéaires n_2 mesuré et calculé par la formule (IV.12), numéro atomique Z et nombre d'électrons de valence V de quelques composés oxydes binaires.	153
IV.5 Susceptibilités optiques non-linéaires du verre pur de TeO_2 mesurée expérimentalement et calculée à partir de la relation (IV.13). L'indice de réfraction non-linéaire n_2 a été déduit à partir de la valeur de $\chi^{(3)}$ (et réciproquement) en utilisant la relation (IV.5).	157
IV.6 Valeurs des susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre des variétés α et γ de TeO_2 et SiO_2 cristobalite- α obtenues théoriquement avec nos calculs SIESTA.	158
IV.7 Positions des atomes Te et O dans la maille rhomboédrique de la phase $Te^{VI}O_3$	160
IV.8 Indice de réfraction linéaire n_0 et susceptibilités optiques non-linéaires du troisième ordre ($\chi_{xxxx}^{(3)}$ et $\chi_{yyyy}^{(3)}$) calculées théoriquement par la théorie de la fonctionnelle de la densité pour les composés suivants: $Te^{IV}O_2-\alpha$, $Te^{IV}O_2-\gamma$ et $Te^{VI}O_3$	161

Table des figures

I.1	Diagramme de phases du système $Bi_2O_3 - TeO_2$	10
I.2	Disphénoïde TeO_4 dans la phase $TeO_2-\alpha$. “lp” désigne la paire électronique libre de l’atome de tellure. Les distances affichées sont données en Å.	11
I.3	Tableau de classification périodique des éléments de Mendeleïev. Les éléments principaux utilisés dans ce travail de thèse (à savoir Te, Bi et O) sont encadrés en rouge.	12
I.4	Représentation en perspective de la maille de $TeO_2-\alpha$	14
I.5	Représentation en perspective de deux mailles de $TeO_2-\gamma$. Visualisation de la chaîne linéaire le long de la direction c	15
I.6	Projection de la structure cristalline de la phase $Bi_2Te_4O_{11}$ dans le plan bc	16
I.7	Schéma du cycle thermique utilisé pour la synthèse des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$	17
I.8	Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec le taux croissant de TeO_2 . Le pourcentage molaire de TeO_2 dans le mélange $TeO_2 - Bi_2O_3$ est affiché au dessus du diagramme correspondant.	22
I.9	Agrandissement du diagramme de diffraction des rayons X de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95,5% en moles de TeO_2 . Remarquez la ligne de base qui paraît modulée.	23
I.10	Exemple d’affinement de type “Whole Pattern fitting” effectué sur la phase de composition 95% en moles de TeO_2	24
I.11	Agrandissement de la figure I.10 sur certaines raies de diffraction de la phase de composition 95 % en mole de TeO_2 dont la position n’a pas été reproduite exactement par notre affinement.	24

I.12	Coupes du réseau réciproque obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 95 % en moles de TeO_2 . En haut le plan (0 k l), en bas le plan (h k 0). Les cercles représentent les positions des réflexions théoriques en utilisant le groupe d'espace $P2_12_12_1$	28
I.13	Structure de la phase $TeO_2-\gamma$ en haut, et de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en moles de TeO_2 en bas. Les distances affichées sur la figure sont en Å.	29
I.14	Evolution des largeurs à mi-hauteurs (FWHM) des raies de diffractions des échantillons de la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de compositions 94%; 94,75% et 95%. Comparaison avec les largeurs du composé LaB_6 (largeurs instrumentales).	32
I.15	Diagramme de Williasomn-Hall pour les phases métastables du système $Bi_2O_3 - TeO_2$ à 94%; 94,75%; 95% et 95,5% en taux de TeO_2	33
I.16	Profils des raies de diffraction utilisées pour l'extraction des largeurs intégrales β qui ont servi au tracé de Williamson-Hall.	35
I.17	Profils des raies de diffraction utilisées pour l'extraction des largeurs intégrales β qui ont servi au tracé de Williamson-Hall.	36
I.18	Spectres de diffusion Raman des phases α et γ de TeO_2 et des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94%; 94,75%; 95% et 95,5 % en moles de TeO_2).	38
I.19	Courbes de DSC des échantillons des phases orthorhombiques métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de compositions 94%; 94,75 %; 95 % et 95,5 % en moles de TeO_2	41
I.20	Spectres de diffusion Raman en température des phases métastables orthorhombiques du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94 % et 94,75 % en moles de TeO_2	42
I.21	Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec la température de la phase métastable orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en moles de TeO_2 . Ceci n'est pas le résultat d'une thermo-diffraction. Les diagrammes ont été enregistrés à l'ambiante après recuit des échantillons aux températures indiquées sur la figure.	44

I.22	Evolution du diagramme de diffraction des rayons X avec la température de la phase métastable orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94,75% en moles de TeO_2 . Ceci n'est pas le résultat d'une thermo-diffraction. Les diagrammes ont été enregistrés à l'ambiante après recuit des échantillons aux températures indiquées sur la figure.	45
II.1	Processus de génération de seconde harmonique schématisant l'interaction de l'onde fondamentale ω avec un milieu non-linéaire.	55
II.2	Processus de génération de la somme des fréquences schématisant l'interaction des ondes fondamentales ω_1 et ω_2 avec un milieu non-linéaire.	56
II.3	Processus de génération de la différence des fréquences schématisant l'interaction des ondes fondamentales ω_1 et ω_2 avec un milieu non-linéaire.	56
II.4	Représentation schématique du déphasage des vecteurs d'ondes.	56
II.5	Représentation de l'évolution de $I(2\omega)/(I_{max}(2\omega))$ en fonction du déphasage $\Delta kL/2$	58
II.6	Accord de phase par biréfringence: coïncidence de $n_e(\omega)$ avec $n_o(2\omega)$	59
II.7	Schéma d'un cristal périodiquement retourné, et évolution de l'intensité générée dans le cristal dans le cas où il y a ou pas retournement des domaines.	60
II.8	Evolution de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la taille moyenne des grains \hat{r} présentée ici par rapport à la longueur de cohérence moyenne \hat{l}_c : cas d'un matériau accordable en phase et d'un matériau non-accordable en phase.	66
II.9	Représentation schématique du montage expérimental que nous avons utilisé pour les mesures de génération de seconde harmonique sur des échantillons de poudres. a) montage en transmission, b) montage en réflexion, H: lame demi-onde, P: cristal polariseur, S: échantillon, L: lentille, F2: filtre interférentiel à 532 nm, F1: 2 filtres Infrarouge, PM: tube photomultiplicateur.	67
II.10	Evolution de l'intensité de la seconde harmonique en fonction de l'énergie fondamentale après application de la fonction logarithme pour les phases métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94,75%; 95%; 95,5% en moles de TeO_2 et la phase $TeO_2-\gamma$. Les cercles représentent les points expérimentaux tandis que les lignes sont les "fits" correspondants.	70

II.11 Evolution de l'intensité de seconde harmonique en fonction de la taille des particules r dans les échantillons métastables du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ (94 %; 94,75 %; 95 %; 95,5 % en moles de TeO_2) et la phase $TeO_2-\gamma$. Les courbes ne servent qu'à guider l'oeil et ne sont pas des "fits". La barre verticale indique une erreur sur l'intensité de GSH estimée à 10 % tandis que la barre horizontale indique en fait les domaines de taille de grains.	72
II.12 Illustration schématique d'un faible défaut de dislocation et des domaines de cohérences vu par rapports aux rayons X et aux rayonnement mis en jeu dans le processus de génération de seconde harmonique.	74
II.13 Evolution de l'intensité de GSH avec la composition en TeO_2 dans la solution solide orthorhombique du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ pour cinq granulométries différentes: a) $r < 20 \mu m$, b) $20 < r < 40 \mu m$, c) $40 < r < 63 \mu m$, d) $63 < r < 80 \mu m$ et e) $80 < r < 100 \mu m$	81
III.1 Bandes de valence et de conduction dans un isolant. A gauche sans champ électrique, à droite avec champ électrique.	112
III.2 Evolution de la composante P_x du vecteur polarisation macroscopique en fonction du champ électrique $\vec{\xi} = (0, \xi, \xi)$ pour la phase $TeO_2-\alpha$. Les points calculés sont représentés par des cercles et le fit est représenté par la courbe.	117
III.3 Vue en perspective de la maille rhomboédrique du niobate de lithium $LiNbO_3$	121
III.4 Vue en perspective de la maille élémentaire du dihydrogène phosphate de potassium (KDP).	123
III.5 Vue en perspective de la maille élémentaire de SiO_2 cristobalite- α	124
III.6 Evolution de la composante P_x du vecteur polarisation en fonction du champ électrique $\xi_y = \xi_z = \xi$, $\xi_x = 0$ pour différents jeux de k points. Les valeurs de k points représentées sur la figure sont les éléments diagonaux de la matrice selon l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$	127
III.7 Evolution de la susceptibilité $\chi_{xyz}^{(2)}$ en fonction du nombre de k points. Les valeurs présenté en abscisse sont les éléments diagonaux de la matrice des k points de l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$	128
III.8 Evolution de la susceptibilité $\chi_{xxxx}^{(3)}$ en fonction du nombre de k points. Les valeurs présentées en abscisse sont les éléments diagonaux de la matrice des k points de l'échantillonnage de Monkhorst et Pack pour le composé $TeO_2-\alpha$	129

IV.1	Structure de la phase $TeO_{2-\gamma}$ (en haut), et de la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en TeO_2 (en bas). Les distances affichées sur la figure sont en Å.	144
IV.2	Deux disphénoïdes TeO_4 consécutifs dans: a) la phase métastable du système $TeO_2 - Bi_2O_3$ de composition 94% en TeO_2 et b) la phase $TeO_{2-\gamma}$. Les flèches schématisent les moments dipolaires cation-anion.	145
IV.3	Evolution de l'indice de réfraction non-linéaire n_2 avec le nombre d'électron de coeur (<i>i.e.</i> numéro atomique Z – nombre d'électrons de valence de l'atome V) pour différents groupes du tableau de classification périodique des éléments.	154
IV.4	Evolution de l'ordonnée des droites obtenues en effectuant des régressions linéaires des points de la figure IV.3 en fonction du nombre d'électrons de valence V	155
IV.5	Evolution de la pente des droites obtenues en effectuant des régressions linéaires des points de la figure IV.3 en fonction du nombre d'électrons de valence V	155
IV.6	Vue en perspective de la maille rhomboédrique de la phase $Te^{VI}O_3$	160

Résumé

Ce travail porte sur l'étude des propriétés optiques non-linéaires des phases métastables orthorhombiques dans la partie riche en TeO_2 du système $TeO_2 - Bi_2O_3$. Après une étude structurale de ces phases, nous nous sommes intéressés à leurs propriétés optiques non-linéaires (ONL) du 2^{nd} ordre en effectuant des mesures expérimentales de génération de seconde harmonique (GSH). Une variation surprenante de l'intensité de GSH de ces phases avec la composition a été observée. Afin d'en expliquer l'origine, la susceptibilité ONL de 2^{nd} ordre de ces phases a été calculée en appliquant une méthode, préalablement validée, basée sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Cette méthode a aussi été appliquée aux polymorphes α et γ de TeO_2 et à la cristobalite SiO_2 et a permis de mettre en évidence des relations entre les propriétés ONL du 3^{me} ordre des tellurites et leurs arrangements structuraux (les entités, leurs enchaînements, la paire libre de l'atome Te).

Mots clés : Matériaux tellurites, Calculs *ab initio*, DFT, Optique non-linéaire, Susceptibilités d'ordre 2, Susceptibilités d'ordre 3, Génération de seconde harmonique, Diffraction des rayons X, Spectroscopie Raman.

Abstract

This work consisted in the study of non-linear optical properties of orthorhombic metastable phases in the TeO_2 rich part of the $TeO_2 - Bi_2O_3$ phase diagram. After characterizing the structure of these phases, we focused on the study of their 2^{nd} order non-linear optical properties (NLO) by performing second harmonic generation (SHG) experimental measurements. A surprising variation of the SHG efficiency with TeO_2 rate was noted. In order to explain it, the 2^{nd} NLO susceptibility for each TeO_2 rate was calculated by applying a theoretical method based on the density functional theory (DFT). Such model was first validated. This method was also applied to α and γ TeO_2 crystalline phases and cristobalite SiO_2 . We evidenced some relationships between the 3^{rd} order NLO properties of tellurites and their structural arrangements (entities connection, tellurium lone pair).

Key words : Tellurite materials, First principles calculations, DFT, Non linear optics, 2^{nd} order susceptibility, 3^{rd} order susceptibility, Second harmonic generation, X ray diffraction, Raman scattering.