

*à mes parents,
ma frangine et mon frangin,
tatie Margot et tonton Jules,
toute ma « petite » famille.*

« Libérez les atomes ! Libérez les atomes ! ... »

Pierre Bordet

*« Tré chataigné den nou boguo qué nou bonne
annédo, mé tré femmé den nou maisou qué lo
ruino »*

Marcel Lafont

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au sein du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface (S.P.C.T.S., UMR 6638 CNRS) de l'Université de Limoges dirigé par Monsieur le directeur de recherche Thierry CHARTIER. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueillie au sein de son laboratoire.

De la même façon, je suis reconnaissant à la région LIMOUSIN qui a bien voulu financer ce travail de recherche.

Je remercie Monsieur Michel COUZI, DIRECTEUR DE RECHERCHES au laboratoire ISM de Bordeaux (acceptez mes humbles excuses, au moins j'ai bien orthographié votre nom), Monsieur Daniel AVIGNANT, professeur émérite à l'Université de Clermont-Ferrand, pour avoir accepté de rapporter mon travail de thèse.

Merci à Monsieur Patrick SIMON, directeur de recherche, de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse.

Je remercie Monsieur Jean-Claude CHAMPARNAUD-MESJARD, professeur émérite à l'université de Limoges, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

Merci à Monsieur Andreï MIRGORODSKY, professeur à l'Université de Limoges, dont les compétences dans le domaine de la spectrométrie vibrationnelle n'ont pas de limites. Merci également de m'avoir fait partager un petit bout de notre culture française, cher compatriote. Merci à Madame Thérèse MERLE-MEJEAN, professeur à l'I.U.F.M. de Limoges, pour avoir encadré cette thèse en faisant preuve d'une grande disponibilité, pour l'intérêt mais aussi la confiance qu'elle m'a accordée pendant ces trois années.

Monsieur Philippe THOMAS, directeur de recherches au CNRS au laboratoire S.P.C.T.S., pour avoir encadré cette thèse. Merci chef pour la confiance que vous m'avez accordée.

Madame Maggy DUTHREIL-COLAS, chargée de recherche au CNRS au laboratoire S.P.C.T.S, pour avoir contribué à l'épanouissement de cette thèse et pour m'avoir fait pleurer le jour de ma thèse.

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

A Laëtitia et longue vie à Bill.

Sommaire	
Introduction	13
Chapitre I. Cristallochimie des oxydes à base de tellure Te^{VI}	17
I.1. Association des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$	18
I.1.1. Octaèdres discrets TeO_6 ou orthogroupes $[\text{TeO}_6]^{6-}$	20
I.1.2. Motifs dimères ou diorthogroupes	20
I.1.3. Chaînes infinies d'octaèdres associés par sommets : $[\text{TeO}_5]_n^{4-}$	22
I.1.4. Chaînes doubles d'octaèdres associés par sommet : $[\text{Te}_2\text{O}_9]^{6-}$	23
I.1.5. Chaînes simples et complexes d'octaèdres associés par arêtes et/ou sommets : $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$	24
I.1.6. Structure tridimensionnelle	28
I.1.7. Coordinence [4] du tellure VI.	29
I.2. Caractéristiques des octaèdres TeO_6 dans les oxydes de tellure Te^{VI}	29
I.2.1. Longueurs et angles de liaisons	30
I.2.2. Valence du tellure VI dans les tellurates.	34
I.3. Conclusion	36
Chapitre II. Techniques expérimentales, de modélisation et calculs <i>ab initio</i>	39
II.1. Analyses structurales	39
II.2. Les diffractomètres pour échantillons polycristallins	40
II.3. Affinement de Rietveld [53]	40
II.3.1. Fonctions de profil des raies	40
II.3.2. Affinement structural	42
II.4. Spectrométrie vibrationnelle	45
II.4.1. Diffusion Raman	45
II.4.2. Absorption Infrarouge.	54
II.4.3. Modélisation par dynamique de réseau LADY	58
II.4.4. Calculs <i>ab initio</i>	63

II.4.5. Estimation des susceptibilités d'Optiques Non Linéaires (ONL).....	66
II.4.6. Mesures hyperfréquences	69
Chapitre III. Etude cristalochimique et analyse vibrationnelle des phases du système TeO ₂ -TeO ₃	73
III.1. Le composé TeO ₃ -β.....	73
III.1.1. Le composé TeO ₃	73
III.1.2. Synthèse de l'oxyde de tellure VI, TeO ₃ -β	74
III.1.3. Analyse vibrationnelle.....	75
III.2. Le composé TeO ₂ -α.....	88
III.2.1. Description de la structure de TeO ₂ -α	88
III.2.2. Spectres vibrationnels de TeO ₂ -α.....	89
III.2.3. Discussion	93
III.3. Le composé Te ₂ O ₅	96
III.3.1. Description de la structure de Te ₂ O ₅	97
III.3.2. Spectres vibrationnels de Te ₂ O ₅	98
III.4. Le composé Te ₄ O ₉	102
III.4.1. Synthèse de l'oxyde mixte Te ₄ O ₉	103
III.4.2. Description de la structure de Te ₄ O ₉	103
III.4.3. Spectres vibrationnels de Te ₄ O ₉	104
III.5. Evolution en température de TeO ₃ -β vers TeO ₂ -α	110
III.5.1. Analyse thermique.....	111
III.5.2. Thermodiffraction des rayons X, suivi en direct.....	114
III.5.3. Chauffage de TeO ₃ -β dans four.....	116
III.5.4. Discussion	120
III.6. Conclusion.....	122
Chapitre IV. Signatures spectroscopiques de composés à base d'oxyde de tellure VI.	125
IV.2. Octaèdres discrets TeO ₆ ou orthogroupe	127
IV.2.1. L'acide orthotellurique H ₆ TeO ₆	127

IV.2.2. Le composé Tl_6TeO_6	133
IV.3. Les oxydes de tellure VI composés de ponts $Te^{VI}-O-Te^{VI}$ et de liaisons terminales $Te^{VI}-O$	140
IV.3.1. Cas théorique : modélisation empirique par dynamique de réseau.....	140
IV.3.2. Cas de ponts simples.....	143
IV.3.3. Cas des ponts doubles.....	155
IV.3.4. Cas des ponts triples.....	165
IV.4. Discussion.....	172
IV.5. Conclusion.....	177
Chapitre V. Propriétés physiques de composés tellurates.....	179
V.1. Etude d'un composé tellurate diélectrique microonde à basse température de frittage.....	179
V.1.1. La technologie LTCC.....	181
V.1.2. Rappel sur les propriétés diélectriques.....	185
V.1.3. Etat de l'art.....	192
V.1.4. Choix du matériau.....	195
V.1.5. Synthèse et caractérisation du composé Ba_2ZnTeO_6	197
V.1.6. Frittage du composé Ba_2ZnTeO_6	199
V.1.7. Mesures diélectriques microondes.....	201
V.1.8. Conclusion.....	202
V.2. Calculs des susceptibilités non linéaires d'ordre trois (hyperpolarisabilité) des composés du système TeO_2-TeO_3	203
V.2.1. Optimisations géométriques.....	205
V.2.2. Le composé Te_2O_5	206
V.2.3. Le composé Te_4O_9	207
V.2.4. Calculs des susceptibilités du troisième ordre.....	208
V.2.5. Conclusion.....	212
Conclusion générale.....	215

Introduction

Le laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS) s'intéresse depuis de nombreuses années à l'étude des matériaux à base d'oxyde de tellure IV appelés « tellurites » et plus particulièrement sous leur forme vitreuse. L'intérêt croissant porté à ces matériaux est venu de leurs propriétés optiques non-linéaires prometteuses, par exemple des indices de réfraction non linéaires élevés (n_2 supérieur à 2) et des susceptibilités optiques non linéaires d'ordre 3 environ 50 fois supérieures à celle de la silice [1, 2]. Différentes études structurales (à la fois expérimentales et de modélisation à l'échelle atomique) ont démontré le rôle non seulement de la paire électronique libre $5s^2$ présente sur l'atome de tellure (IV) mais également celui de l'organisation structurale à courte et moyenne distance sur les propriétés optiques non linéaires [3-5].

Outre ces matériaux à base d'oxyde de tellure (IV), un intérêt certain est porté depuis quelques années aux matériaux à base d'oxyde de tellure (VI) cristallisés que l'on nomme tellurates. Au sein de ceux-ci l'atome de tellure présente un degré d'oxydation VI et ne possède plus par conséquent de paire électronique libre. L'essor de la technologie LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic) [6-10] nécessitant des matériaux fusibles à basse température et présentant des propriétés diélectriques microondes (en particulier de faibles pertes diélectriques de l'ordre de $\tan\delta=10^{-4}$) est à l'origine du regain d'intérêt porté à ces matériaux tellurates et aux composés mixtes oxyde de tellure (IV) – oxyde de tellure (VI) [8].

Plus récemment une étude théorique menée au SPCTS sur le calcul des susceptibilités non linéaires du composé tellurate « de base » TeO_3 a clairement établi que ce composé présentait des valeurs de non linéarité (susceptibilités non linéaires d'ordre 3) bien supérieures à celles calculées pour les composés tellurites de référence $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [11]. Ce résultat inattendu nous a aussi amené à nous intéresser de plus près à ces tellurates, sachant que ne possédant pas de paire libre l'étude de ces matériaux devait pouvoir nous fournir des informations structurales complémentaires sur la contribution des groupements anioniques (ordre local) et de leurs enchainements (ordre à moyenne distance : en particuliers le rôle des

ponts cation – atome d’oxygène – cation) sur les valeurs de susceptibilités non linéaires d’ordre 3.

Le travail entrepris dans cette thèse sur ces matériaux tellurates s’inscrit dans une démarche scientifique constante au laboratoire SPCTS qui est de corrélérer la structure du matériau à sa propriété.

Pour ce faire nous nous sommes tout d’abord intéressés à la cristallographie particulière des matériaux tellurates. D’une manière générale le polyèdre de coordination classiquement observé pour l’atome de tellure (VI) est un octaèdre TeO_6 plus ou moins déformé. Ces phases tellurates se caractérisent par un environnement anionique simple et unique observé pour l’atome de tellure (VI), un octaèdre plus ou moins régulier. Les différents enchainements possibles de cet octaèdre (isolé, bi-dimensionnel et tri-dimensionnel) permettent de décrire le réseau formé par les atomes de tellure (VI) et d’oxygène dans les phases tellurates connues.

Le travail exposé ici contribue à approfondir notre connaissance de la cristallographie des matériaux tellurates (description structurale systématique de l’ensemble des phases tellurates répertoriées à ce jour), à déterminer la signature spectroscopique (Raman et Infrarouge) des vibrations présentes dans ces structures tellurates, à synthétiser et à caractériser les propriétés diélectriques du composé $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ et à estimer par modélisation *ab initio* les susceptibilités non linéaires d’ordre 3 des composés du système TeO_2 - TeO_3 .

Ce manuscrit est organisé de la façon suivante :

Nous présentons, dans le **chapitre I**, une étude bibliographique et cristallographique sur les oxydes à base de tellure VI. Nous proposons une classification de ces composés en fonction de l’association particulière des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

Le **chapitre II** est dédié à la description des techniques expérimentales spécifiques et des méthodes de modélisation utilisées dans ce travail.

Dans le **chapitre III**, la structure du composé « élémentaire », le trioxyde de tellure VI, TeO_3 - β , est décrite et discutée pour nous conduire à la compréhension plus générale de la cristallographie des autres composés à base d’oxyde de tellure VI. Nous expliquons notamment par analyse vibrationnelle (Infrarouge et Raman) la relation structurale de TeO_3 - β avec des composés XO_3 de type ReO_3 (pérovskite cubique) et une certaine dissemblance avec le composé lui aussi élémentaire à base d’oxyde de tellure IV, TeO_2 - α . Par la suite, nous

analysons par dynamique de réseau les phases du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$: Te_2O_5 et Te_4O_9 . Nous étudions ensuite l'étude de la transformation thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

L'attribution structurale des différentes bandes des spectres vibrationnels des composés à base d'oxyde de tellure VI fait l'objet du **chapitre IV**. Cette analyse est menée en fonction de la nature de l'association des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Elle s'appuie sur des méthodes de modélisation par dynamique de réseau et de simulation par calculs *ab initio*.

Dans le **chapitre V**, nous nous intéressons d'une part à la synthèse, au frittage et aux propriétés diélectriques d'un composé tellurate, $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ et d'autre part, d'un point de vue théorique, prédictif, aux propriétés de susceptibilité optiques non linéaires (ONL) d'ordre trois des phases du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$.

Chapitre I. Cristallochimie des oxydes à base de tellure Te^{VI} .

Au cours des dernières années les études cristallochimiques des composés à base d'oxyde de tellure se sont fortement développées en raison des applications potentielles de ces matériaux, notamment dans les domaines de l'optique non linéaire et des diélectriques microondes. L'atome de tellure, de structure électronique $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$, présente comme le soufre et le sélénium deux degrés d'oxydation : IV et VI. Le degré d'oxydation de l'atome dépend des participations ou non aux liaisons des électrons du sous-niveau 5s. Pour l'atome de tellure Te^{IV} , la présence de la paire libre $5s^2$ non liée implique une distribution du nuage électronique de valence essentiellement asymétrique, alors que pour l'atome de tellure Te^{VI} la distribution du nuage électronique devient symétrique, la paire $5s^2$ est engagée dans les liaisons.

Les composés à base d'oxyde de tellure Te^{IV} sont nommés « tellurites » et ceux à base d'oxyde de tellure Te^{VI} , appelés « tellurates ».

Dans les tellurites, le tellure Te^{IV} possède un environnement de type bipyramide à base trigonale (TeO_4E) dans laquelle une position équatoriale est occupée par la paire électronique libre (E) $5s^2$. Si on considère uniquement les atomes d'oxygène (2 atomes en position axiale et 2 atomes en position équatoriale) le polyèdre de coordination correspond alors à un tétraèdre très déformé appelé disphénoïde. (Figure 1)

Dans les tellurates l'environnement de tellure Te^{VI} plus régulier est généralement de type octaédrique et plus rarement de type tétraédrique. (Figure 2)

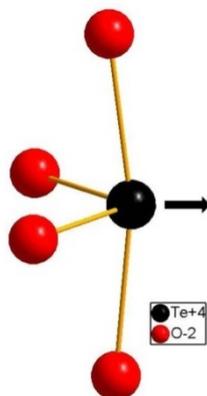


Figure 1. Disphénoïde $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$ dans la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, la flèche désigne la paire électronique libre de l'atome de tellure IV.

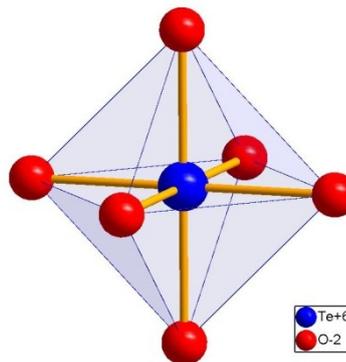


Figure 2. Octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ dans la phase H_6TeO_6 .

L'objet de ce chapitre est de répertorier et d'analyser les différents types structuraux des composés à base d'oxyde de tellure Te^{VI} (tellurates) et des composés mixtes $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$ où les deux degrés d'oxydation sont présents. Nous avons actuellement recensé 72 structures à base d'oxyde de tellure VI possédant au moins un oxyde modificateur.

I.1. Association des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$

Les structures connues des tellurates sont basées sur des arrangements différents d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. On peut envisager des associations d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ par mise en commun d'arêtes, de sommets, d'arêtes et de sommets, ou de faces. On peut aboutir ainsi, à des assemblages d'un nombre fini d'octaèdres, à des structures monodimensionnelles (chaînes), bidimensionnelles (couches), ou tridimensionnelles. Un classement de ces édifices en groupe fini ou infini d'octaèdres est proposé (Wells [12]).

La plupart des tellurates étudiés sont formés de cations A ($\text{A} = \text{H}^+, \text{Me}^+, \dots$) et de polyèdres anioniques type « tellurates ». Ces groupes AX_n ainsi formés ne sont souvent qu'une partie d'un édifice plus vaste, représentatif de la structure, et n'ont donc pas d'individualité propre. Aussi quand nous parlons d'anions dans les structures cristallisées, il s'agit en fait d'octaèdres $(\text{TeO}_6)^{6-}$ discrets ou associés et non d'anions isolés, tels qu'on les rencontre par exemple en solution.

D'une façon générale, les anions tellurates proviennent de l'acide orthotellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$ par des processus de dissociation des fonctions acidobasiques et de condensation entre molécules $\text{Te}(\text{OH})_6$. Partant de cette molécule le nombre d'anions en découlant est limité et on ne peut envisager au maximum que i) six degrés d'ionisation, correspondant à des dissociations entières, ramenées à une molécule d'acide orthotellurique, et ii) trois degrés de condensation correspondant à la perte d'une, deux ou trois molécules d'eau aboutissant ainsi à l'oxyde tellurique TeO_3 . La structure de TeO_3 est constituée d'octaèdres TeO_6 associés par sommet pour former une charpente tridimensionnelle, isotype de FeF_3 . Il faut noter que seule la condensation maximale conduit à une structure tridimensionnelle; TeO_3 [13] est le seul composé de type AX_3 parmi les oxydes de tellure Te^{VI} . Cette structure sera amplement étudiée au chapitre III.

Rappelons que Lindqvist [14] puis Daniel [15] ont proposé une première systématique en fonction de la dissociation et de la condensation des anions tellurates (Tableau 1). Cette étude peut être étendue à de nouveaux types structuraux.

Dissociation	Condensation $\xrightarrow{\hspace{10em}}$			
	$-\text{H}_2\text{O}$	$-2\text{H}_2\text{O}$	$-3\text{H}_2\text{O}$	
	$\text{Te}(\text{OH})_6$	$\text{TeO}(\text{OH})_4$	$\text{TeO}_2(\text{OH})_2$	TeO_3
-1H^+	$\text{TeO}(\text{OH})_5^-$	$\text{TeO}_2(\text{OH})_3^-$	$\text{TeO}_3(\text{OH})^-$	
-2H^+	$\text{TeO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	$\text{TeO}_3(\text{OH})_3^{2-}$	TeO_4^{2-}	
-3H^+	$\text{TeO}_3(\text{OH})_3^{3-}$	$\text{TeO}_4(\text{OH})^{3-}$		
-4H^+	$\text{TeO}_4(\text{OH})_2^{4-}$	TeO_5^{4-}		
-5H^+	$\text{TeO}_5(\text{OH})^{5-}$			
-6H^+	TeO_6^{6-}			

Tableau 1. Systématique de Lindqvist prévue pour la condensation et la dissociation de l'acide orthotellurique $\text{Te}(\text{OH})_6$.

I.1.1. Octaèdres discrets TeO_6 ou orthogroupes $[\text{TeO}_6]^{6-}$.

Les octaèdres TeO_6 sont sans interaction les uns avec les autres ; ils sont appelés orthogroupes ou octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets et forment des groupements anioniques $[\text{TeO}_6]^{6-}$ (Figure 3).

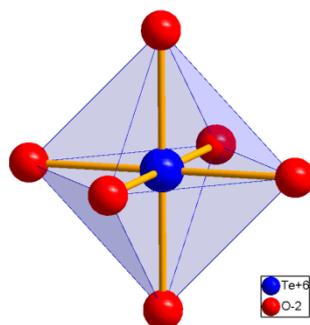


Figure 3. Représentation de l'anion tellurate $[\text{TeO}_6]^{6-}$

Ces octaèdres discrets sont rencontrés dans le composé de référence $\text{Te}(\text{OH})_6$ ou H_6TeO_6 . Celui-ci cristallise dans deux systèmes, l'un monoclinique [16] et l'autre cubique [17]. Dans le système cubique l'octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ est régulier, toutes les distances sont égales à 1,91Å et les angles $\text{O}-\text{Te}^{\text{VI}}-\text{O}$ égaux à 90° .

Les composés contenant des octaèdres discrets correspondent aux formules générales : $\text{Me}^{\text{II}}_3\text{TeO}_6$, $\text{Me}^{\text{III}}_2\text{TeO}_6$ et $\text{Me}^{\text{I}}_6\text{TeO}_6$. Dans ces tellurates on observe deux types de liaisons : une interaction de type électrostatique entre le métal Me et les atomes d'oxygène et une liaison $\text{Te}^{\text{VI}}-\text{O}$ plus covalente. L'annexe 1 répertorie l'ensemble des structures présentant ce type d'unité structurale.

I.1.2. Motifs dimères ou diorthogroupes

Le processus de condensation mis en jeu ici correspond à la perte d'une molécule d'eau, comme l'indique le processus proposé par Lindqvist (Tableau 1).

I.1.2.a. Association de deux octaèdres par arêtes :

$[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$

Ces motifs dimères $[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$ sont rencontrés dans les phases de formule générale Me_4TeO_5 où $\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \dots$, comme Li_4TeO_5 [18] ou Na_4TeO_5 [19] et sont présentés Figure 4.

Les distances entre atomes d'oxygène appartenant à deux groupements $[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$ sont comprises entre 2,68 et 3,22 Å, c'est-à-dire supérieures ou du même ordre de grandeur que la longueur de la liaison de Van der Waals O-O (2,8 Å, d'après Pauling, 1960). Cette liaison correspond à un état d'équilibre où les molécules sont en contact les unes avec les autres, sans qu'il y ait recouvrement appréciable des densités électroniques. Il n'y a donc pas d'interaction significative entre les motifs Te_2O_{10} .

Pour ces composés mettant en jeu la condensation d'une molécule d'eau, le groupement correspondant à la dissociation complète conduit à l'anion $[\text{TeO}_5]^{4-}$ ($[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$). Comme le signale Daniel [15] dans le composé Li_4TeO_5 les octaèdres TeO_6 constituant le dimère $[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$ sont logiquement déformés; existence de huit liaisons relativement courtes (valeur moyennes 1,885 Å) correspondant aux atomes d'oxygène terminaux, et existence de quatre liaisons plus longues (valeur moyennes 2,02 Å) correspondant aux deux atomes d'oxygène impliqués dans un pont Te-O-Te (annexe 2) (Figure 4).

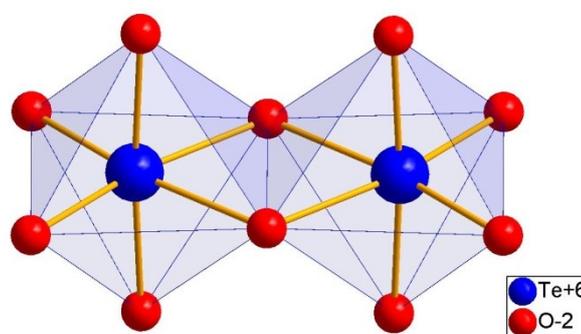


Figure 4. Représentation du diorthogroupe $[\text{Te}_2\text{O}_{10}]^{8-}$

I.1.2.b. Association de deux octaèdres par face :

$[\text{Te}_2\text{O}_9]^{6-}$

L'association de deux octaèdres partageant une face conduit au motif dimère de formule générale $[\text{Te}_2\text{O}_9]^{6-}$ comme le montre la Figure 6. Le seul composé connu actuellement possédant de tels groupements est $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ [20]. Chaque octaèdre est déformé,

les angles O-Te^{VI}-O varient de 90,08° à 101,27°. Deux types de trois liaisons Te^{VI}-O équivalentes sont observés selon que l'on considère les atomes d'oxygène terminaux ou les atomes d'oxygène partagés. La face commune des octaèdres forment un plan chiral.

Les distances de chaque atome d'oxygène d'un groupement [Te₂O₉]⁶⁻ à un autre sont comprises entre 2,68 et 3,22 Å, c'est-à-dire supérieures ou du même ordre de grandeur que la liaison de Van der Waals O-O. Cette liaison correspond à un état d'équilibre où les molécules sont en contact les unes avec les autres, sans qu'il y ait recouvrement appréciable des densités électroniques. Il n'y a donc pas d'interaction significative entre les motifs Te₂O₉ (annexe 2) (Figure 5).

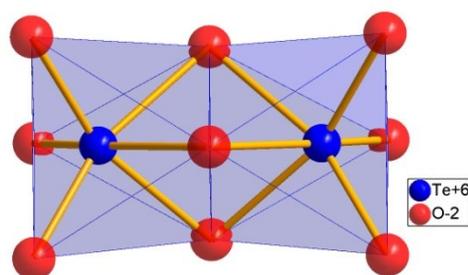


Figure 5. Représentation du diorthogroupe [Te₂O₉]⁶⁻

I.1.3. Chaînes infinies d'octaèdres associés par sommets :

[TeO₅]_n⁴⁻

Le processus de condensation mis en jeu ici correspond également à la perte d'une molécule d'eau comme le montre Lindqvist (Tableau 1).

L'enchaînement d'octaèdres par mise en commun de sommets conduit à la formule anionique [TeO₅]_n⁴⁻. Deux types d'enchaînement d'octaèdres AX₅ sont envisageables; les enchaînements *cis* et les enchaînements *trans*. Dans les tellurates actuellement recensés seul l'enchaînement d'octaèdres de type *trans* (Figure 6) est rencontré. Les composés concernés par ce type d'arrangement structural possèdent des formules de type Me₂TeO₅ comme Hg₂TeO₅ [21] et Pb₂TeO₅ [22] ou Me₂Te₂O₇ comme Hg₂Te₂O₇ [23] et Cd₂Te₂O₇ [24]. Des chaînes *trans*

d'octaèdres sont également rencontrées dans certains composés de l'uranium (Li_4UO_5 et Na_4UO_5) [25].

Les composés possédant ce type d'arrangement sont répertoriés annexe 4.

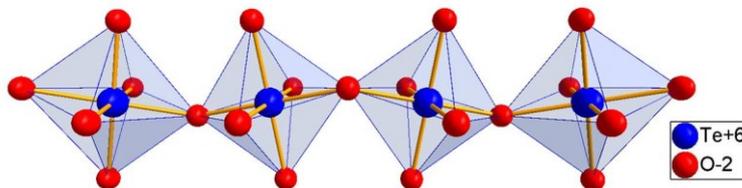


Figure 6. Chaîne infinie d'octaèdres liés par sommet de type trans, $[\text{TeO}_5]_n^{4-}$

I.1.4. Chaînes doubles d'octaèdres associés par sommet :

$[\text{Te}_2\text{O}_9]^{6-}$

Un seul composé tellurate connu possède cet arrangement structural, il s'agit de la phase $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$ [26]. Dans cette structure, deux chaînes « trans » d'octaèdres sont associées par mise en commun de sommets pour former des chaînes doubles (ou rubans) $(\text{Te}_2\text{O}_9)_n^{6-}$ (Figure 7). L'annexe 5 rassemble les distances et angles principaux de cette phase.

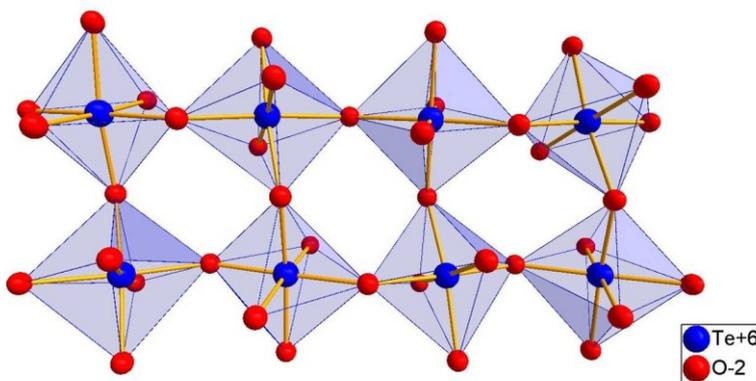


Figure 7. Chaînes doubles d'octaèdres $[\text{Te}_2\text{O}_9]_n^{6-}$ dans la phase $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$

I.1.5. Chaînes simples et complexes d'octaèdres associés par arêtes et/ou sommets : $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$

La perte de deux molécules d'eau dans le processus de condensation conduit à la formulation $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$.

I.1.5.a. Chaînes simples d'octaèdres associés par arêtes : $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$

Ce type d'enchaînement d'octaèdres associés par arêtes peut être décrit de plusieurs manières :

- Les octaèdres liés par arêtes opposées forment une chaîne linéaire.
- Les octaèdres liés par arêtes situés autour d'un axe 4_1 forment une hélice, c'est le cas de la structure de Li_2TeO_4 [27] (Figure 8).
- Les octaèdres associés par arêtes forment une chaîne « *cis* » (type ZrCl_4 [12]) comme dans SrTeO_4 [28] (Figure 9).

Les formules générales de ces composés sont MeTeO_4 ($\text{Me} = \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$) ou Me_2TeO_4 ($\text{Me} = \text{Li}^+, \text{Na}^+$). Les composés possédant cet arrangement sont reportés dans l'annexe 6.

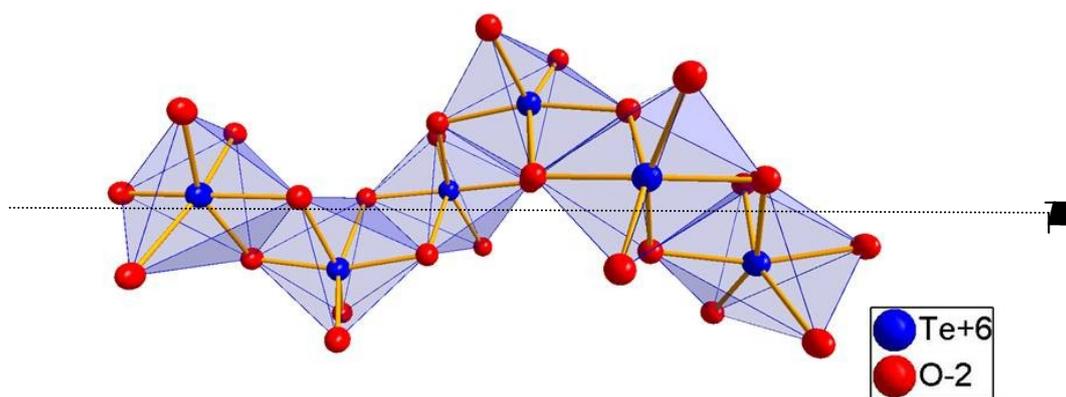


Figure 8. Chaîne hélicoïdale d'octaèdres liés par arêtes, $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$.

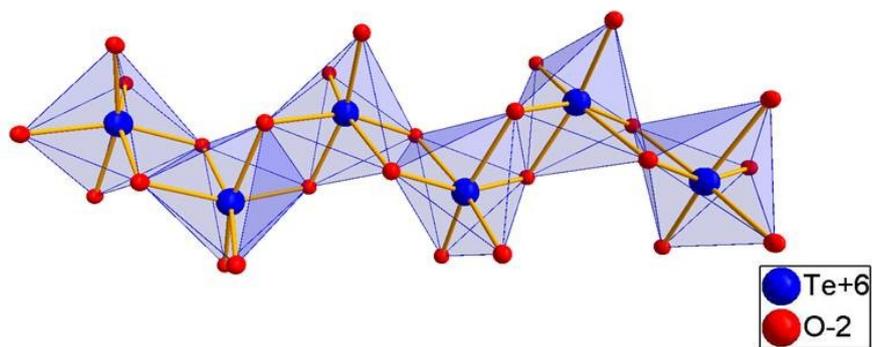


Figure 9. Chaînes « cis » d'octaèdres liés par arêtes de type $ZrCl_4$ [12], $[TeO_4]_n^{2-}$.

I.1.5.b. Chaînes complexes d'octaèdres liés par sommets et par arêtes : $[TeO_4]_n^{2-}$.

Cette chaîne complexe $[TeO_4]_n^{2-}$ qui correspond à l'association d'octaèdres par sommets et par arêtes, peut être décrite comme l'enchaînement de dimères $[Te_2O_{10}]$ (association de deux octaèdres par arêtes) par l'intermédiaire d'octaèdres $[TeO_4]$ partageant quatre de leurs sommets avec ces dimères (Figure 10). A notre connaissance le seul tellurate possédant ce type structural est Ag_2TeO_4 [26] (annexe 7).

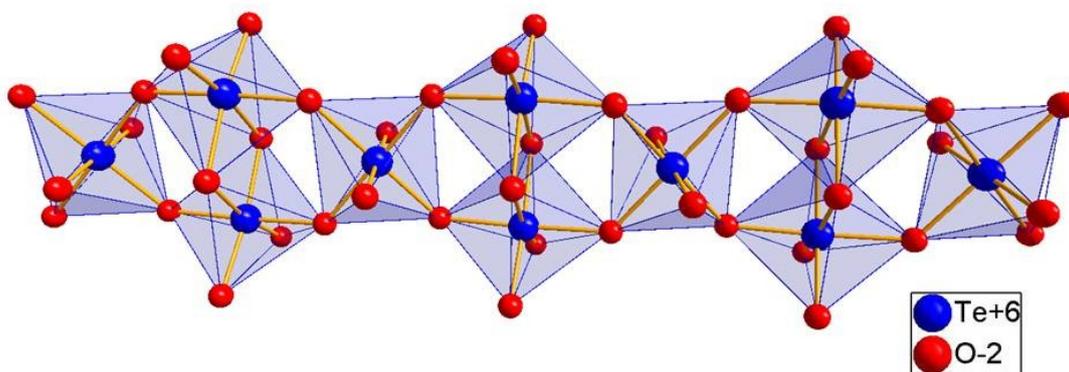


Figure 10. Chaînes complexes d'octaèdres liés par sommets et par arêtes de formule $[TeO_4]_n^{2-}$.

I.1.5.c. Feuillet d'octaèdres liés par sommets : $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$

Les couches de formule AX_4 identiques à celles rencontrées dans les structures type ReO_3 , peuvent être associées entre elles de différentes façons. L'association des couches AX_4 est réalisée par l'intermédiaire d'ions métalliques Me. Dans ces feuillet soit les octaèdres peuvent être liés par sommets formant des couches « trans » type ReO_3 comme dans CuTeO_4 [29], Bi_2TeO_6 [30], Te_2O_5 [31] et H_2TeO_4 [32] (Figure 11), soit on peut rencontrer des couches de type pyrochlore (ou type bronze) comme dans $\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [33] et $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ [34] (Figure 12). Dans ces cas les feuillet sont associés par l'intermédiaire de polyèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ et $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Ces composés sont rassemblés en annexe 8.

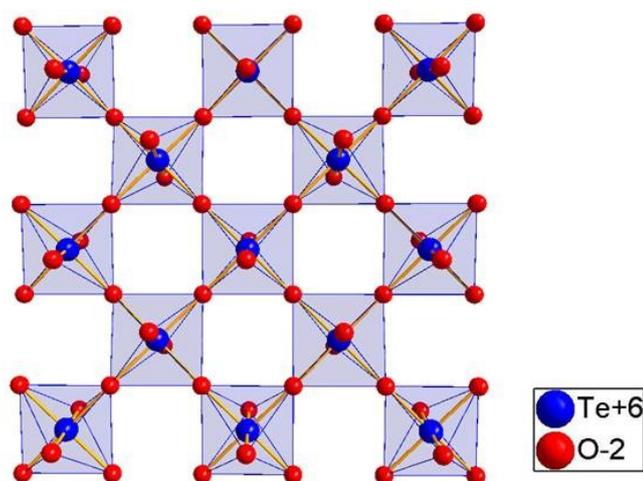


Figure 11. Couche « trans » d'octaèdres liés par sommets de formule $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$ (couche de type ReO_3).

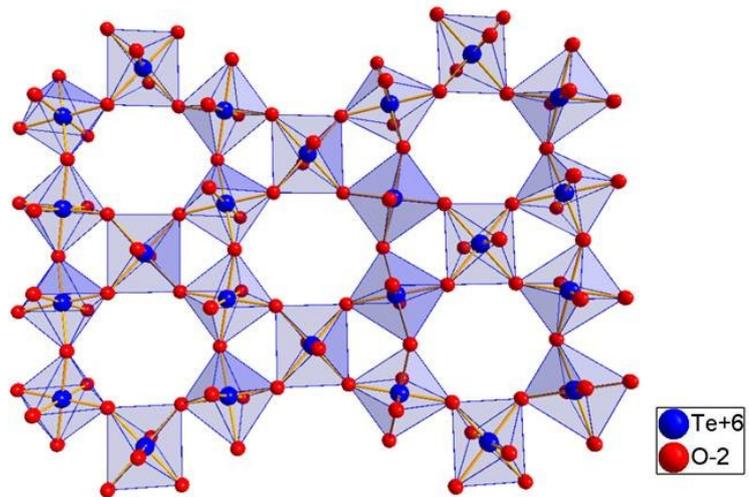


Figure 12. Feuillet type pyrochlore de formule $[\text{TeO}_4]_n^{2-}$.

Remarque :

Un seul tellurate possède un enchainement d'octaèdres en ruban type bronze croisé, il s'agit de $\text{Rb}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$ [35] (Figure 13) (annexe 8).

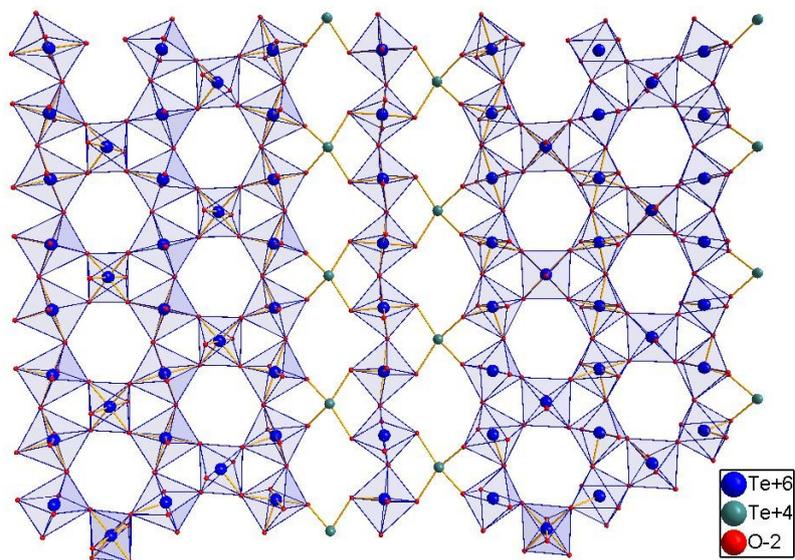


Figure 13. Ruban de type bronze croisé dans la structure de $\text{Rb}_4\text{Te}_8\text{O}_{23}$.

I.1.6. Structure tridimensionnelle

Seule une condensation totale de l'acide orthotellurique permet d'obtenir une structure tridimensionnelle.

- Type BX_3 :

Par déshydratation totale de l'acide orthotellurique H_6TeO_6 , on obtient l'oxyde tellurique TeO_3 - β .

L'association d'octaèdres par sommet conduit à un réseau tridimensionnel BX_3 . L'oxyde tellurique a été obtenu la première fois par Patry en 1935 [36]. L'étude cristallographique de TeO_3 - β réalisé par Dumora et al [13] en 1968 montre que cette structure isotype de FeF_3 dérive du type ReO_3 . L'élimination d'une molécule d'eau dans H_2TeO_4 [32] (voir paragraphe précédent) conduit à la condensation de la structure avec mise en commun des sommets axiaux des octaèdres des couches $[TeO_4]_n^{2-}$, conduisant ainsi au réseau tridimensionnel TeO_3 . Les distances et angles de TeO_3 - β sont rassemblés annexe 9.

- Type B_2X_7 :

L'enchaînement des octaèdres est de type weberite ($A_2B_2X_7$) (Figure 14) comme observé dans les phases tellurates $Ag_2Te_2O_7$ [37] et $Na_2Te_2O_7$ [38]. (Annexe 9)

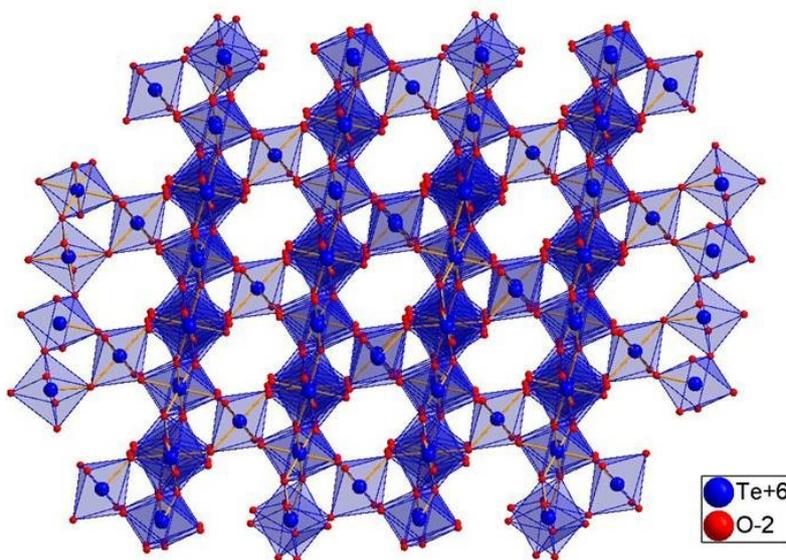


Figure 14. Structure type weberite.

I.1.7. Coordinence [4] du tellure VI.

Dans tous les tellurates décrits jusqu'à présent, l'atome de tellure Te^{VI} possède une coordination octaédrique.

Toutefois une coordinence tétraédrique du Te VI est signalée par différents auteurs dans les phases isotypes K_2TeO_4 , Rb_2TeO_4 , Cs_2TeO_4 et dans $\text{Rb}_6\text{Te}_2\text{O}_9$. Les études spectroscopiques infrarouge réalisées par Tartre et al. [39] sur les phases Me_2TeO_4 (Me = K, Rb, Cs) complétées par spectroscopie Raman sur K_2TeO_4 , révèlent des spectres différents de celui observé pour la phase Na_2TeO_4 dans laquelle le tellure est en coordinence octaédrique. Les spectres infrarouge et Raman de la phase K_2TeO_4 s'interprètent parfaitement dans l'hypothèse d'une coordinence tétraédrique du tellure VI. Cette coordinence tétraédrique du Te^{VI} dans K_2TeO_4 est confirmée par plusieurs études de diffraction des rayons X (Patry [40], Weller [41]).

Ces phases tellurates contenant des tétraèdres TeO_4 peuvent être comparées aux phases sulfates et séléniates dans lesquelles les groupements SO_4^{2-} et SeO_4^{2-} possèdent la même géométrie ([42-44]). Il serait cependant intéressant dans l'avenir de se pencher plus en détail sur cette coordinence [4] de l'atome de tellure VI. Les composés tellurates dans lesquels le tellure VI est en coordinence tétraédrique sont rassemblés en annexe 10.

I.2. Caractéristiques des octaèdres TeO_6 dans les oxydes de tellure Te^{VI} .

L'examen des données structurales rassemblées dans les annexes 1 à 10 ; (longueurs de liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ et angles O-Te-O et Te-O-Te), montre une certaine disparité résultant en partie du type d'enchaînement des octaèdres TeO_6 et de la formule structurale du composé.

Hormis dans les composés H_6TeO_6 [16] et Be_4TeO_7 [45] pour lesquels les octaèdres sont réguliers, tous les autres tellurates contiennent des octaèdres plus ou moins distordus.

I.2.1. Longueurs et angles de liaisons

- Longueurs des liaisons

Deux types de liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ peuvent être distingués :

- Les liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ avec les atomes d'oxygène terminaux, leur valeur moyenne est de 1,915 Å.
- Les liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ avec les atomes d'oxygène pontants, leur valeur moyenne est de 1,970 Å, formant alors des ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$.

L'analyse des longueurs tellure-oxygène montre logiquement que les longueurs de liaison $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{terminal}}$ sont toujours inférieures de 0,1 à 0,2 Å aux longueurs de liaison $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pontant}}$. Ce raccourcissement traduit la répartition préférentielle de la charge anionique sur les atomes d'oxygènes terminaux, conduisant ainsi au renforcement de cette liaison.

La distribution des distances répertoriées dans les différentes structures entre 1,75 et 2,1 Å est présentée à la Figure 15.

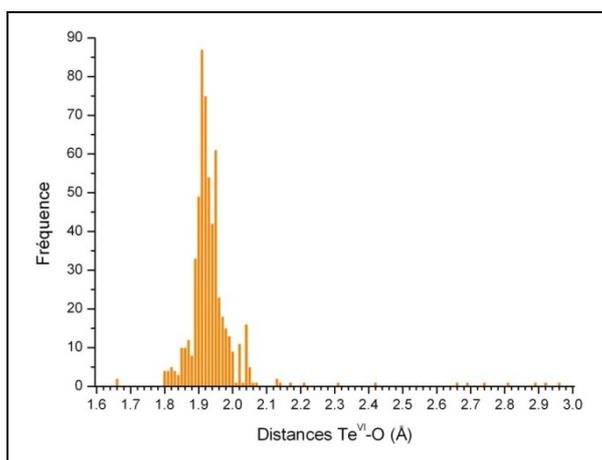


Figure 15. Distribution des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ dans les structures à base d'oxyde de tellure Te^{VI} .

Les distances les plus fréquemment rencontrées dans les octaèdres TeO_6 sont comprises entre 1,80 et 2,06 Å avec un pic à 1,91 Å. Cette dernière valeur attribuée à une liaison $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{terminal}}$ indique que dans l'ensemble des structures considérées le nombre de liaisons Te-O non pontantes des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ est très important.

Remarque : La distribution des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ [46] dans les tellurites (Figure 16) montre que les distances les plus souvent mesurées sont comprises entre 1,85 Å et 2,18 Å. L'histogramme présente deux maxima, l'un autour de 1,87 Å attribué aux liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{équatorial}}$ et l'autre autour de 2,12 Å attribué aux liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_{\text{axial}}$ (dans le cas de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$). Ces distances sont caractéristiques de l'environnement du tellure IV (disphénoïde).

On peut également noter des distances bien supérieures aux distances que l'on peut trouver dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Ce sont des liaisons où les oxygènes sont susceptibles de s'associer avec le tellure VI lors de l'oxydation du tellure IV pour former un octaèdre déformé (Figure 17).

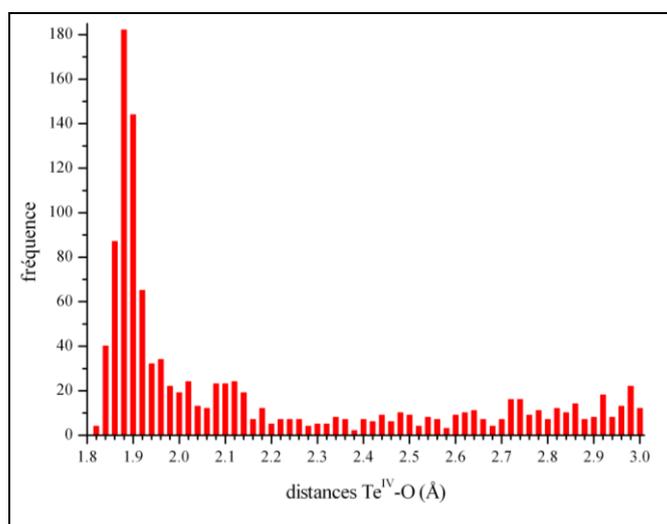


Figure 16. Distribution des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ dans les structures à base d'oxyde de tellure Te^{IV} , analyse effectuée à partir de 100

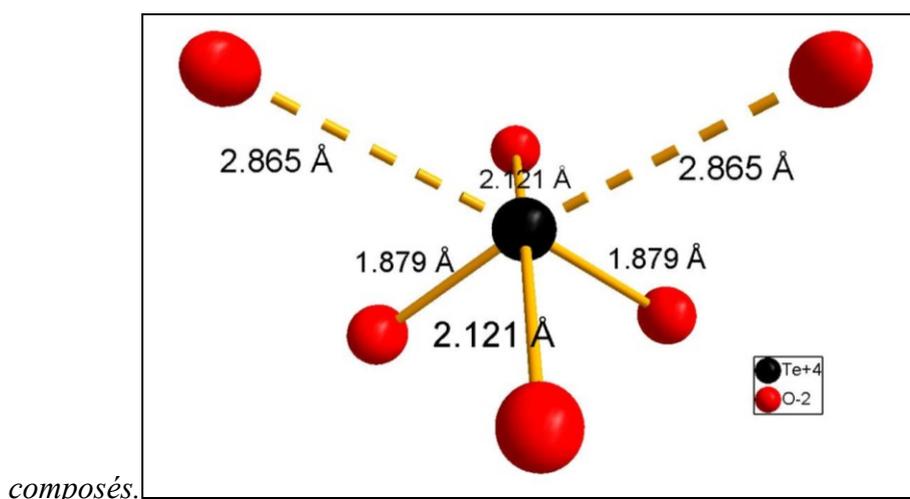


Figure 17. Représentation de l'environnement du tellure Te^{IV} pouvant aboutir à un octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$

Si on considère l'octaèdre TeO_6 entouré uniquement par les autres cations Te^{VI} les plus proches (i-e les associations d'octaèdres) on peut appréhender la déformation de cet octaèdre en analysant théoriquement les variations de longueur $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ du polyèdre TeO_6 .

Mis à part l'octaèdre TeO_6 isolé pour lequel l'environnement est quasi régulier on peut répertorier 3 types de déformations selon les associations d'octaèdres :

- ① [4+2] : 4 liaisons courtes + 2 liaisons longues (Te_2O_{10}), dimères et chaînes *trans*.
- ② [3+3] : 3 liaisons courtes + 3 liaisons longues (Te_2O_9).
- ③ [2+4] : 2 liaisons courtes + 4 liaisons longues : (TeO_4).

La Figure 18 traduit la distribution des liaisons en considérant l'influence du cation métallique Me. On constate une disparité accrue des longueurs de liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ qui peut aller jusqu'à 6 liaisons différentes (Figure 18).

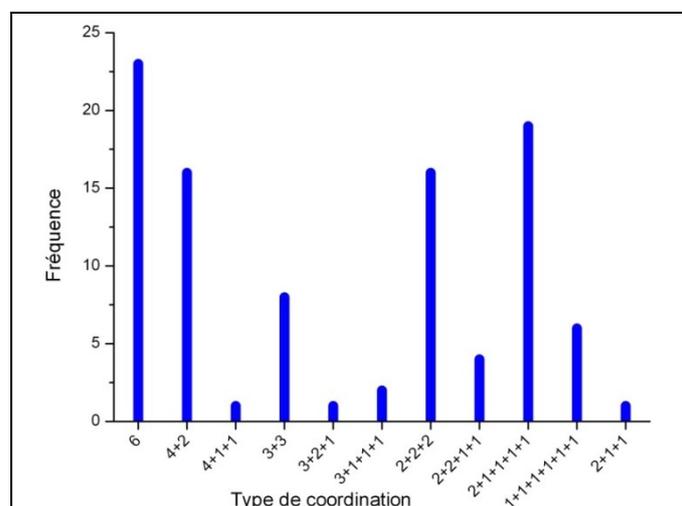


Figure 18. Distribution des types de coordination des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$

Compte-tenu des divers paramètres intervenant sur les longueurs des liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (association des octaèdres, taille, charge et électronégativité des cations Me) il est difficile de proposer des règles générales d'évolution. Néanmoins pour une famille de tellurates donnée comme dans Me_6TeO_6 , Me_3TeO_6 ou Me_2TeO_6 , dans lesquelles les octaèdres sont isolés, on constate une augmentation des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ avec la taille du cation (Figure 19).

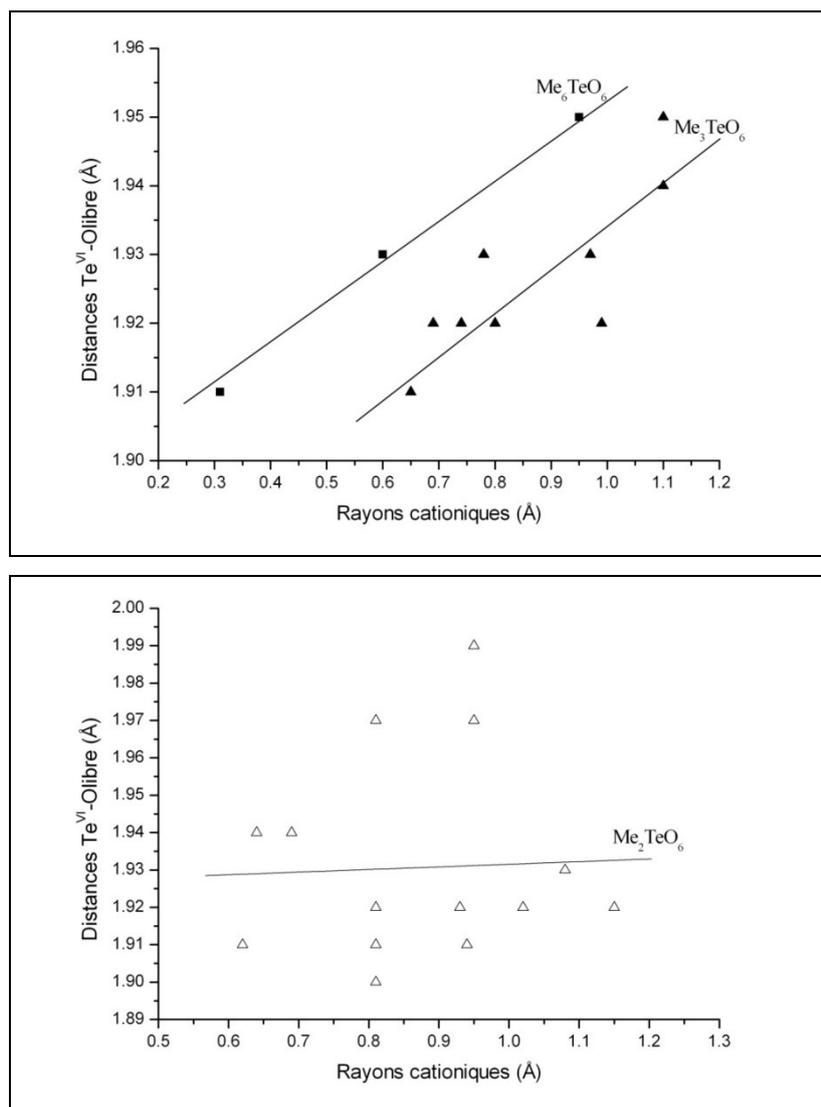


Figure 19. Longueurs de liaison moyennes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ en fonction des rayons des cations

- Angles de liaisons

Il est difficile d'établir une systématique pour l'évolution des angles O-Te-O au sein des octaèdres en raison de l'intervention de divers paramètres (O_{libre} , $\text{O}_{\text{pontant}}$, nature et charge des ions Me, etc...), la Figure 20 montre la déformation des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets dans différents composés en analysant les angles O-Te^{VI}-O.

Cependant on peut signaler que dans H_6TeO_6 [16] et Be_4TeO_7 [45], pour lesquels les octaèdres sont réguliers, les angles O-Te-O sont égaux à 90° .

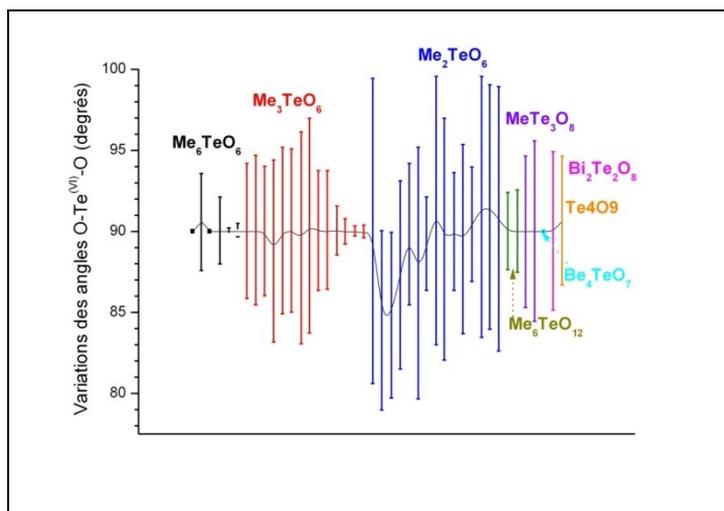


Figure 20. Déformation des angles $O-Te^{VI}-O$ des octaèdres TeO_6 discrets

1.2.2. Valence du tellure VI dans les tellurates.

1.2.2.a. Notion de valence de liaison

Selon Pauling [47], il est possible d'assigner à chaque liaison chimique une valence de liaison telle que la somme des valences de chaque liaison soit égale à la valence de l'atome. En général, la longueur de la liaison est une fonction unique de la valence de liaison, ce qui fournit une méthode puissante de prédiction et d'interprétation des longueurs de liaison dans les structures [48, 49]. Inversement, connaissant des longueurs de liaison, la valence d'un atome donné peut être déterminée.

Diverses méthodes de calcul des valences de liaison sont proposées [48, 50]. La méthode la plus utilisée actuellement a été développée par Brown [51]. La valence de la liaison est donnée par la relation :

$$V_{ij} = \exp \left[\frac{(R_{ij}^0 - d_{ij})}{b} \right]$$

où $b=0.37$ est une constante universelle, d_{ij} est la distance entre les atomes i et j et R_{ij}^0 est un paramètre dépendant des atomes i et j .

Dans une structure donnée, la valence de chaque atome est, d'après Brown [51] :

$$V_i = \sum V_{ij}$$

La sommation est généralement restreinte aux plus proches voisins de l'atome i . Pour déterminer la valence d'un atome de charge inconnue, des compilations des valeurs de R^0_{ij} obtenues pour une grande variété de paires métal-non métal sont utilisées [48, 51].

1.2.2.b. Distribution des sommes de valences de liaisons

Les sommes des valences de liaison des atomes de Te^{VI} dans les différents tellurates répertoriés sont rassemblées dans les annexes 1 à 11. Ces valences de liaisons sont de bons indicateurs pour définir la qualité de la détermination structurale, dans notre cas elles dépendent essentiellement de la précision des longueurs de liaison entre l'atome de Te^{VI} et les atomes d'oxygène. La distribution des valences de liaisons de l'atome de Te^{VI} dans les tellurates étudiés est représentée à la Figure 21.

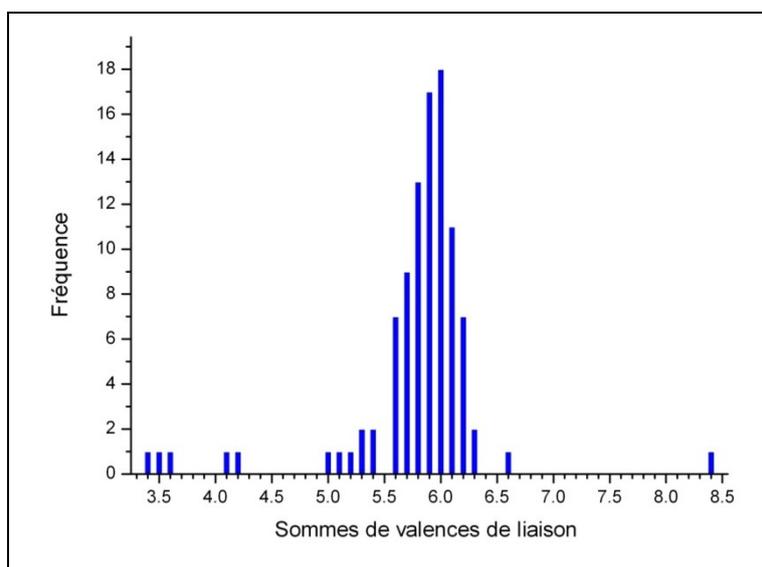


Figure 21. Distribution des sommes de valences de liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ dans les composés à base d'oxyde de tellure Te^{VI} .

Logiquement la valeur moyenne relevée est proche de la valeur théorique de 6 attendu pour le tellure VI. Des écarts à cette valeur sont observés pour certains composés et peuvent être attribués principalement à 2 facteurs :

- Les liaisons considérées ont un caractère covalent marqué et / ou
- Les positions atomiques sont entachées d'erreur (détermination structurale imprécise).

D'autres composés tels que In_2TeO_6 ou Tl_2TeO_6 possèdent des atomes de tellure Te^{VI} dont la valence est un peu plus éloignée de la valence théorique que la majorité des tellurates, leurs valences sont respectivement 6,138 et 5,292 pour le composé In_2TeO_6 et 4,962 et 5,196 pour Tl_2TeO_6 . Ce phénomène est dû à une estimation des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ trop grande, il est donc nécessaire d'affiner la position des atomes de ces structures afin de déterminer avec précision ces distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$. Il s'agit là uniquement d'un affinement et non d'une redétermination structurale car les structures proposées par les auteurs semblent « géométriquement » correctes. A l'inverse, certaines structures comme Bi_2TeO_6 possède des atomes de tellure Te^{VI} dont la valence 8,35 est assez éloignée de la valence théorique 6. Ceci étant dû aux distances anormalement faibles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O} = 1,66 \text{ \AA}$. La structure de Bi_2TeO_6 fera l'objet d'un affinement structural dans le troisième chapitre.

Remarque : Dans le cas des composés possédant un atome de tellure Te^{VI} se trouvant en coordinance tétraédrique et non octaédrique, tel que Cs_2TeO_4 ou $\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$ une valence de 5,1 est obtenue. Il serait là aussi intéressant de réaffiner la structure afin de confirmer l'environnement tétraédrique des atomes de tellure Te^{VI} .

I.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés aux composés à base d'oxyde de tellure Te^{VI} . Nous avons ainsi pu les répertorier, les classer et en analyser la structure du point de vue cristallographique.

Nous avons par ailleurs grâce à des méthodes simples d'analyse de longueurs de liaison, de calcul de valence de liaisons, d'étude angulaire, déterminé quelles doivent être les caractéristiques spécifiques des composés à base d'oxyde de tellure Te^{VI} . Ces caractéristiques sont une coordinance générale octaédrique pour un atome de tellure Te^{VI} , des longueurs de liaisons comprises entre 1,85 Å et 2,18 Å, une valence de liaisons de 6 et des angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ proches de 90°.

Chapitre II. Techniques expérimentales, de modélisation et calculs *ab initio*

L'objet de ce chapitre est d'expliquer les différentes techniques expérimentales que nous avons utilisées pour étudier les matériaux tellurates. Nous expliquons également les méthodes de calculs employées soit pour modéliser des spectres vibrationnels (modélisation par dynamique de réseau et calculs *ab initio*), soit pour évaluer des susceptibilités non linéaires d'ordre trois (χ^3).

II.1. Analyses structurales

L'analyse structurale des échantillons polycristallins se fait à partir des données obtenues par diffraction des rayons X. Les diffractomètres Siemens D5000 et le diffractomètre Brucker D8 sont utilisés pour l'analyse en diffraction des rayons X.

Ces diffractomètres fonctionnent sur le même principe. Un rayonnement X monochromatique incident irradie l'échantillon et ce dernier diffuse un rayonnement produit par l'interaction entre l'onde incidente et l'édifice atomique qui compose l'échantillon irradié.

Si le matériau est cristallisé (ordre à longue distance), l'intensité diffusée est émise dans des directions discrètes de l'espace. Il s'agit du phénomène de diffraction. L'ensemble des faisceaux diffractés constitue le diagramme de diffraction de l'échantillon observé. Il est caractéristique de la structure du composé (paramètres cristallins, nature et position des atomes dans la maille). Les techniques d'enregistrement des diagrammes de diffraction et leurs traitements mathématiques lors des études structurales dépendent de la nature mono ou polycristalline de l'échantillon [52-54].

II.2. Les diffractomètres pour échantillons polycristallins

Le premier diffractomètre utilisé est un diffractomètre Siemens D5000. Il possède une géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ , il est muni d'une source de rayonnement X utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. L'intensité diffractée par l'échantillon est mesurée à l'aide d'un détecteur SolX permettant l'élimination directe de la raie $K\beta$ de l'anticathode de cuivre. Les mesures courantes d'identification de phase effectuées ont été réalisées sur une plage angulaire allant de 10° à 70° en 2θ .

Le deuxième diffractomètre utilisé est un diffractomètre Brucker D8. Il possède également une géométrie Bragg-Brentano θ - 2θ , il est muni d'une source de rayonnement X utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre. Un monochromateur avant en germanium (111) permet d'éliminer la radiation $K\alpha_2$ du cuivre.

Cet appareillage, équipé d'un four Anton Paar, a permis également d'effectuer des thermodiffractions sur échantillons pulvérulents.

II.3. Affinement de Rietveld [55]

L'affinement de Rietveld se fait en modélisant le diagramme de diffraction entier d'un échantillon pulvérulent. Il s'agit d'extraire les informations structurales (intensités des raies) et parfois microstructurales. Cette méthode nécessite de connaître a priori le profil des raies en leur attribuant différentes caractéristiques de largeur, position et intensité. L'affinement proposé dans ce travail a été réalisé grâce au logiciel Fullprof [56].

II.3.1. Fonctions de profil des raies

La loi de Bragg indique les valeurs des angles pour lesquels l'intensité diffractée est non nulle. En pratique il ne s'agit pas de pics de Dirac mais de raies présentant une certaine largeur à mi-hauteur H . La valeur de H peut être déterminée par un polynôme de paramètre $\tan\theta$ et de degré 2, appelé polynôme de Caglioti [57] :

$$H^2 = U \tan^2\theta + V \tan\theta + W$$

Les coefficients de Caglioti U, V et W sont caractéristiques de la résolution du montage expérimental et de la microstructure de l'échantillon.

La première étape consiste donc à déterminer la fonction de profil du diagramme de diffraction. Il existe deux fonctions principales permettant de modéliser la forme d'une raie de diffraction. Il s'agit des fonctions gaussienne $G(2\theta_i)$ et lorentzienne $L(2\theta_i)$, définies de la façon suivante :

$$G(2\theta_i) = \frac{2}{H} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(\frac{-4\ln 2}{H^2} (2\theta_i - 2\theta_h)^2\right)$$

$$L(2\theta_i) = \frac{2}{\pi H} \left(1 + \frac{4}{H^2} (2\theta_i - 2\theta_h)^2\right)^{-1}$$

Dans ces expressions, $2\theta_i$ est l'angle observé et $2\theta_h$ correspond à la position du pic de Bragg théorique. H correspond à la largeur à mi- hauteur du pic de diffraction.

La fonction gaussienne est généralement suffisante pour modéliser la forme des pics dans le cas d'acquisitions en diffraction des neutrons et dans le cas des rayons X, pour des appareils à faible résolution. Pour de plus fortes résolutions, l'élargissement symétrique dû aux aberrations instrumentales est visible, celui-ci étant modélisé par une fonction lorentzienne. Ces deux fonctions, utilisées conjointement, permettent de modéliser correctement le profil expérimental des raies diffractées. Pour cela, la fonction de Voigt, produit de convolution des fonctions gaussienne et lorentzienne, peut être utilisée. Cependant, cette fonction alourdissant considérablement les calculs lors des affinements du profil, c'est la fonction pseudo-Voigt « pV », combinaison linéaire de G et L, qui est couramment utilisée.

$$pV = \eta L(2\theta_i) + (1 - \eta)G(2\theta_i)$$

Le paramètre η , compris entre 0 et 1, est la fraction lorentzienne du profil. La fonction de profil final Φ se présente donc sous la forme

$$\Phi = a(\eta L(2\theta_i) + (1 - \eta)G(2\theta_i))$$

Le paramètre a permet de rendre compte de l'éventuelle asymétrie des pics de diffraction.

II.3.2. Affinement structural

L'affinement structural par la méthode de Rietveld [58, 59] consiste à simuler le diagramme de diffraction dans son ensemble, en rendant la position, l'intensité et le profil de chacune d'entre elles les plus proches possibles du diagramme expérimental. L'intensité des raies est proportionnelle au carré du module du facteur de structure, lui-même dépendant de la position et de la nature des atomes. Au cours de l'affinement, les intensités des raies sont affinées en modifiant légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les fonctions d'agitation thermiques des sites. Les positions des raies sont affinées en modifiant les paramètres de la maille élémentaire. Cet affinement, basé sur un principe d'optimisation locale, nécessite donc d'avoir un modèle de départ proche de la réalité. La méthode utilisée est celle de la minimisation des moindres carrés entre l'intensité calculée à partir du modèle et l'intensité mesurée en chaque point du diagramme. La somme S doit tendre vers 0.

$$S = \sum_i \omega_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2$$

où w_i est un coefficient dépendant du taux de comptage, inversement proportionnel au nombre de coups mesurés par le détecteur.

y_i^{calc} peut être exprimé de la façon suivante :

$$y_i^{calc} = s \sum_{hkl} m L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \Phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

avec : s : facteur d'échelle, m : multiplicité de la raie, L_{hkl} : facteur de Lorentz et de polarisation, F_{hkl} : facteur de structure, Φ : fonction de profil, θ_{hkl} : position du pic de Bragg, θ_i : position calculée, P_{hkl} : facteur prenant en compte l'orientation préférentielle, A : coefficient d'absorption de l'échantillon et y_{bi} : contribution du fond continu.

Le fond continu est le résultat de deux contributions ; le montage en lui-même et l'échantillon, siège possible d'une diffusion incohérente. Le bruit de fond peut être modélisé à l'aide d'une fonction polynomiale.

Pour rendre compte de la pertinence du résultat, des facteurs, appelés facteurs de confiance, sont définis.

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_i |I_i^{obs} - I_i^{calc}|}{\sum_i I_i^{obs}}$$

$$R = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|}{\sum_i y_i^{obs}}$$

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{calc}|^2}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}$$

Le second facteur R_{wp} est pondéré en fonction de l'intensité des raies. Le paramètre w_i permet d'associer à chaque intensité un poids inversement proportionnel au nombre de coups mesurés.

$$w_i \propto \frac{1}{I_i^{obs}}$$

Ce facteur prend en compte aussi bien les réflexions de faible intensité et les pieds de raie. R_{exp} est l'estimation de l'erreur minimale que peut prendre R_{wp} . Il dépend de la statistique de comptage.

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum w_i (I_i^{obs})^2}}$$

avec N le nombre d'observations et P le nombre de variables affinées.

Un dernier terme permet de juger si l'introduction de nouvelles variables améliore l'affinement. Il s'agit du facteur de validité de l'affinement (goodness of fit).

$$GofF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

En pratique, R_{wp} est de l'ordre de 5% et GofF tend vers 1. Il existe aussi le paramètre $\chi^2 = GofF^2$.

II.3.2.a. Stratégies d'affinement

Du fait du principe d'affinement par optimisation locale, il existe plusieurs solutions mathématiques permettant de diminuer l'écart entre les diagrammes observés et calculés (correspondant à des minima locaux). Il convient donc d'être prudent lors d'un affinement de structure et de suivre une stratégie permettant de minimiser les possibilités qui ne sont pas satisfaisantes d'un point de vue physique ou chimique. La stratégie globale d'un affinement est la suivante :

- Affinement du facteur d'échelle et du polynôme modélisant le fond continu
- Affinement des paramètres de maille du modèle pour améliorer le positionnement des raies
- Affinement de U, V, W et des paramètres du profil de raie
- Affinement des positions atomiques (début à proprement parler de l'affinement structural)
- Affinement des taux d'occupation et des facteurs d'agitation thermique des différents sites atomiques

Chacune de ces étapes nécessite une vérification du diagramme complet de diffraction et de la maille élémentaire. Ces vérifications constantes limitent le risque d'aboutir à une structure erronée.

II.4. Spectrométrie vibrationnelle

Au cours de ce travail nous avons utilisé les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Ces spectrométries donnent des informations sur les propriétés dynamiques (vibrationnelles) d'un système atomique. D'une part elles donnent les fréquences propres de ce système, lesquelles caractérisent la forme de la fonction potentiel des interactions interatomiques dans l'espace multidimensionnel des coordonnées normales. D'autre part, à partir des intensités des bandes de vibration nous obtenons des informations sur la distribution de la densité électronique ainsi que sur la déformation du nuage électronique induite par la variation des distances interatomiques ou bien par le champ électromagnétique extérieur.

Les spectrométries de diffusion Raman et d'absorption infrarouge reposent sur le principe de l'interaction matière-rayonnement. Les spectres obtenus représentent alors les vibrations des atomes d'un système soumis à une radiation électromagnétique. Ce qui distingue les deux spectrométries infrarouge et Raman est le transfert d'énergie total dans le cas de l'absorption, partiel dans le cas de la diffusion Raman. Ces deux techniques reposent sur des principes différents et des règles de sélection différentes. D'une façon générale, les modes de vibration actifs en spectrométrie infrarouge correspondent aux mouvements atomiques mettant en jeu une variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration, tandis que les modes de vibration actifs en spectrométrie Raman correspondent aux mouvements de vibration entraînant une perturbation du nuage électronique et par suite une variation du tenseur de polarisabilité du système par rapport aux coordonnées normales.

II.4.1. Diffusion Raman.

L'effet Raman est un phénomène physique de diffusion de la lumière, laquelle comporte en outre les effets Tyndall, Rayleigh et Brillouin, du nom de leur découvreur respectif. Cet effet fut expérimentalement mis en évidence par le physicien indien C.V. Raman en 1928 [60], lauréat du prix Nobel de physique en 1930 pour cette découverte [61], et quasi-simultanément par les physiciens russes G. Landsberg et L. Mandelstam [62, 63], bien que sa prédiction théorique par L. Brillouin [64] puis A. Smekal [65] remonte respectivement à 1922 et 1923.

A la suite de ces premiers travaux, les bases théoriques furent posées par J. Cabannes [66], par Y. Rocard [67] et par C.V. Raman et Krishnan [68]. Les caractères essentiels de l'effet Raman se sont alors dégagés : la diffusion d'une radiation monochromatique par des systèmes polyatomiques entraîne l'apparition de radiations de très faibles intensités dont les fréquences sont différentes, dans le cas de l'effet Raman, de celle de la radiation incidente. Les changements de fréquence observés lors de l'excitation d'un échantillon sont essentiellement liés aux vibrations atomiques. Cependant, l'effet Raman reste un phénomène de très faible intensité car seul un photon sur un million sera diffusé contre un pour dix mille pour l'effet Rayleigh.

Toutefois, la difficulté des réglages en raison de la sensibilité médiocre de l'appareillage fit que la spectrométrie Raman rencontra peu de faveur jusqu'au début des années 1970, notamment au profit de la spectrométrie infrarouge qui s'avérait plus simple à mettre en oeuvre. Il fallut attendre une évolution des techniques au début des années 1970 et plus particulièrement les grands progrès réalisés dans le domaine des lasers, pour que la spectrométrie Raman connaisse un regain d'intérêt certain. Les sources lasers présentent en effet des qualités idéalement adaptées aux mesures de diffusion de la lumière (monochromaticité, très faible divergence, intensité élevée, polarisation connue...) qui permettent par exemple l'analyse d'échantillons microscopiques de manière non destructive avec des temps de mesure très courts. De plus, l'introduction relativement récente de nouveaux systèmes de détection (détecteurs CCD) permet à la spectrométrie Raman d'être très performantes dans de nombreux domaines et d'étudier toutes sortes de matériaux (matériaux minéraux, inorganiques, organiques ou biologiques).

II.4.1.a. Description classique

L'effet Raman peut être traité de façon très simplifiée par la mécanique classique. Écrivons le rayonnement incident monochromatique :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

où ν_0 est la fréquence du faisceau incident.

L'action d'un champ électrique périodique sur un système atomique, dans lequel les atomes sont reliés par des liaisons chimiques, induit la création d'un dipôle \vec{P} dans l'échantillon par

l'intermédiaire de son tenseur de polarisabilité $[\alpha]$, lequel produit une émission électromagnétique secondaire. Nous pouvons donc écrire, en première approximation :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}$$

soit :

$$\vec{P} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Le tenseur $[\alpha]$ dépend des distances interatomiques, lesquelles varient avec les coordonnées normales q_v .

$$q_v = q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

où ν_v représente une fréquence de vibration et q_0 l'amplitude de la coordonnée normale correspondante.

Dans l'hypothèse de la double harmonique le tenseur de polarisabilité s'écrira alors :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_v$$

c'est à dire en tenant compte de l'expression de q_v :

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

de là nous obtenons pour le dipôle induit :

$$\vec{P} = \left([\alpha_0] + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 \cos(2\pi\nu_v t) \right) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

soit :

$$\vec{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t)$$

avec $\cos(2\pi\nu_v t) \cos(2\pi\nu_0 t) = \frac{1}{2} [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v)t)]$

au final, le dipôle induit se présente sous la forme suivante :

$$\vec{P} = [\alpha_0] E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 - \nu_v) t) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial[\alpha]}{\partial q_v} \right)_{q_v=0} q_0 E_0 \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_v) t)$$

Ce dipôle induit donne naissance à trois types d'émission. Le premier correspond à l'émission sans changement de fréquence par rapport à celle de l'excitatrice, ν_0 , ce phénomène s'appelle l'effet Rayleigh, tandis que les deuxième et troisième correspondent à des émissions avec changement de fréquence et sont symétriques de part et d'autre de l'excitatrice. L'un est appelé effet Raman Stokes ($\nu_0 - \nu_v$) et l'autre effet Raman anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_v$).

La description classique, si elle permet d'expliquer la dépendance en fréquence d'un spectre Raman, s'avère cependant incapable de justifier les différences d'intensité observées entre les raies Stokes et les raies anti-Stokes, ces dernières étant systématiquement de plus faibles intensités que leurs homologues à température ambiante.

II.4.1.b. Description quantique.

Nous allons maintenant situer la diffusion Raman dans le diagramme énergétique issu de la théorie atomique quantique. Cette théorie fait appel à un niveau virtuel pour rappeler que le phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction photon-molécule hors des conditions physique de résonance. Les niveaux d'énergie vibrationnels E_v d'un système atomique sont donnés dans le cadre de l'approximation de l'oscillateur harmonique par :

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

où $v=0, 1, 2, \dots$ est le nombre quantique vibrationnel et ν la fréquence classique de vibration qui peut s'écrire :

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k et μ sont respectivement la constante de force d'une vibration et la masse réduite d'une coordonnée normale. Cependant, les niveaux énergétiques s'écrivent aussi comme suit :

$$E_v = h\omega c \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

où ω est le nombre d'onde vibrationnel.

Lors de la diffusion, un photon du faisceau incident placera le système atomique dans un état virtuel (E), qui ne correspond pas à un des états propres, quantifiés, de ce système. Il s'agit simplement d'un choc entre la molécule et un photon d'énergie $E = h\nu_0$.

$$(E) = E_i + h\nu_0$$

où E_i est le niveau énergétique initial du système et ν_0 la fréquence de l'excitatrice.

Depuis ce niveau énergétique fictif, le système atomique va ensuite relaxer vers un niveau énergétique permis E_f . Cette relaxation s'accompagne de l'émission d'un quantum énergétique associé à une fréquence ν_A telle que :

$$E_f = (E) + h\nu_A$$

soit, en se référant au niveau énergétique initial :

$$E_f = E_i + h(\nu_0 - \nu_A)$$

où encore :

$$\Delta E = E_f - E_i = h(\nu_0 - \nu_A)$$

où ΔE représente la variation d'énergie du système atomique sous l'effet du faisceau incident.

En fonction de ΔE , nous pouvons alors distinguer trois situations. Soit le système atomique retrouve son niveau énergétique initial ($E_f = E_i$ et $\Delta E = 0$) avec l'émission d'un photon d'énergie $h\nu_0$ ($\nu_A = \nu_0$). La diffusion est alors élastique, c'est l'effet Rayleigh. Soit le système atomique ne retrouve pas le niveau énergétique initial et la diffusion est inélastique. Dans ce cas de figure deux possibilités s'offrent à ce système atomique. Elle peut tout d'abord se retrouver sur un niveau énergétique supérieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) > 0$), le photon perd alors de l'énergie qui est absorbée par le système atomique. Cette diffusion est nommée Raman Stokes. Ou bien, à l'inverse, le système atomique peut se trouver sur un niveau

énergétique inférieur au niveau énergétique initial ($\Delta E = h(\nu_0 - \nu_A) < 0$). Dans ce cas le système perd de l'énergie au profit du photon. Cette diffusion est dite Raman anti-Stokes (Figure 22 et Figure 23).

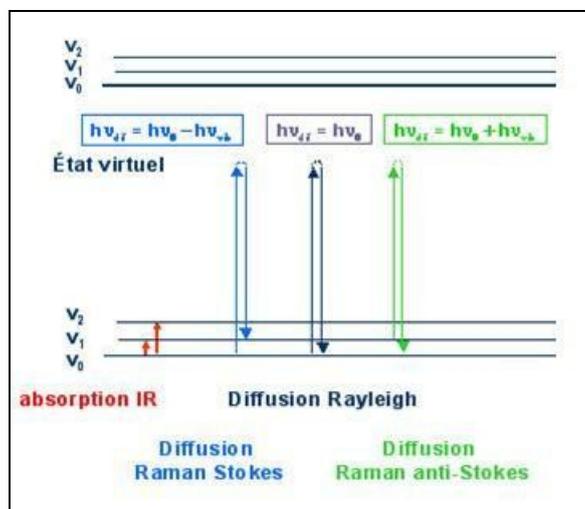


Figure 22. Description du principe de la diffusion Raman en fonction des niveaux énergétiques quantifiés de la molécule.

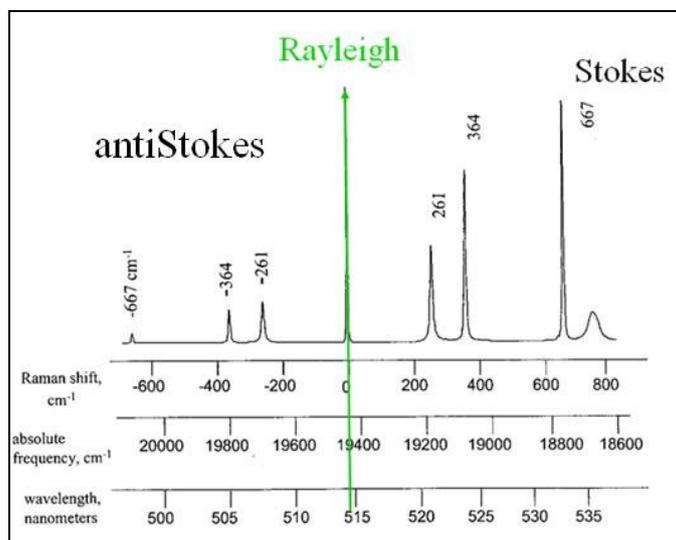


Figure 23. Description du phénomène de diffusion en fonction du nombre d'onde (spectre du chloroforme).

Puisque la diffusion Raman peut se faire aussi bien d'un niveau énergétique inférieur vers un niveau énergétique supérieur que dans le sens inverse, nous retrouvons la symétrie en fréquence prédite par la mécanique classique. Par contre, il nous est maintenant possible

d'expliquer la dissymétrie en intensité de la diffusion Raman. En effet, l'intensité de la transition est proportionnelle à la population N_i du niveau de départ i dont l'énergie est E_i . Or les niveaux énergétiques de départ des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes sont différents.

Le nombre d'atomes possédant à chaque instant les énergies E_0, E_i, \dots , peut être calculé lorsque l'on suppose le système en équilibre thermique à partir de la loi de distribution de Boltzmann. On trouve ainsi que les populations du niveau de départ, N_i , et du niveau d'arrivée, N_f , sont reliées par l'expression :

$$\frac{N_i}{N_f} = \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right)$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression signifie que le niveau inférieur est le plus peuplé et que la population décroît de façon exponentielle en fonction de l'énergie du niveau considéré. La probabilité d'observation de transitions anti-Stokes, partant de niveaux supérieurs, donc moins peuplés, est ainsi bien moindre que la probabilité d'observation de transitions Stokes à la température ambiante.

Maintenant, en écrivant que les intensités sont dans le rapport des populations des niveaux énergétiques et en tenant compte de la loi sur les intensités diffusées (en λ^{-4}), nous obtenons l'équation suivante :

$$\frac{I_{Stokes}(-\Delta\nu)}{I_{anti-Stokes}(\Delta\nu)} = \left(\frac{\nu_0 - \Delta\nu}{\nu_0 + \Delta\nu}\right)^4 \exp\left(\frac{+\Delta E}{k_B T}\right)$$

laquelle donne le rapport des intensités des deux composantes émises par l'oscillateur (la molécule) pour un mode normal de vibration dont le déplacement en fréquence est $\Delta\nu$. Les raies antistokes sont moins intenses que les raies stokes correspondantes à température ambiante. Leurs intensités deviennent d'autant plus faibles que leurs fréquences ν_R sont élevées et que la température s'abaisse.

Règles de sélection.

Dans la théorie de l'effet Raman, on définit un moment dipolaire induit $[P_v]$:

$$[P_v] = \int \psi_f^* P \psi_i dq$$

Soit :

$$[P_v] = [\alpha_0] \vec{E} \int \psi_f^* \psi_i dq + \left(\frac{\partial [\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \vec{E} \int \psi_f^* q \psi_i dq$$

où ψ_i est la fonction d'onde de l'état i , ψ_f celle de l'état f , toutes deux associées à l'opérateur P . L'activité Raman suppose donc que cette expression ne soit pas nulle. Or le premier terme est nul par orthogonalité sauf si $i=f$ (ou $\Delta v=0$), et dans ce cas nous retrouvons la diffusion Rayleigh, laquelle ne dépend que de la polarisabilité permanente $[\alpha_0]$.

Par contre, le second terme est non nul si $\int \psi_f^* q \psi_i dq \neq 0$, c'est à dire si $f = i \pm 1$ (ou $\Delta v = \pm 1$) dans l'hypothèse harmonique), et si $\left(\frac{\partial [\alpha]}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0$, c'est à dire que pour que ce

terme soit non nul l'élément du tenseur de polarisabilité doit varier au cours de la vibration.

L'intensité de la diffusion Raman sera proportionnelle au carré de la valeur $\left(\frac{\partial [\alpha]}{\partial q} \right)$.

II.4.1.c. Dispositif expérimental.

Ce dispositif expérimental classique que nous avons utilisé est constitué de trois parties principales :

- une source excitatrice monochromatique :

Nous utilisons une source laser à argon ionisé STABILITE 2017 de chez SPECTRA PHYSIC ($\lambda_0=514.532\text{nm}$). Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique, le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail ou d'un prémonochromateur extérieur (série de prismes) pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

- un système de détection :

Nous utilisons un système CCD (Charge Coupled Device) SPECTRUM ONE refroidi par azote liquide. Un détecteur CCD est un détecteur multicanal permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. Il est constitué d'une couche de silicium photosensible divisée en pixels par une grille d'électrodes. Chaque pixel, lors de l'application d'une tension sur une électrode forme un puits quantique

qui peut piéger un photoélectron crée par un photon incident au cours de l'acquisition d'un spectre. Les charges ainsi créées sont transférées de pixel en pixel par modification des tensions appliquées sur la grille d'électrode jusqu'au registre de lecture. Le courant obtenu est proportionnel à la quantité de photons incidents et donc au temps d'acquisition durant lequel les photons créent des charges piégées. Un détecteur CCD mesure en sortie d'un spectrographe l'intensité d'un signal et sa longueur d'onde (par la position du signal sur la matrice photosensible et par sa position par rapport à la hauteur de la fente du spectrographe).

II.4.1.d. Microscopie Raman confocale.

Le développement des microscopes, appliqués à la spectroscopie Raman, représente une évolution importante quant à l'emploi de la diffusion Raman. La microscopie Raman utilise la configuration en rétrodiffusion : le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif puis la lumière Raman diffusée est collectée par ce même objectif dans le sens inverse du passage du faisceau incident (Figure 24).

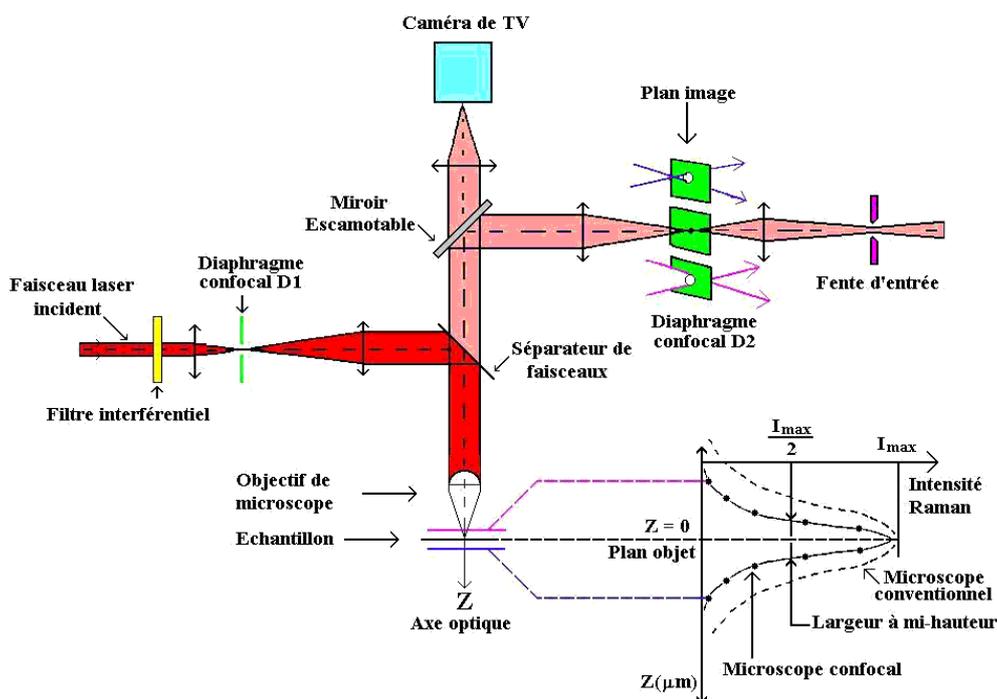


Figure 24. Description schématique d'un système Raman confocale.

Néanmoins, les microscopes conventionnels ne sont pas totalement satisfaisants et, dans le but de pallier à certaines de leurs insuffisances, Minsky [69, 70], dans les années 1960, introduisit

le principe de la microscopie confocale [71]. Une amélioration importante de la résolution spatiale peut ainsi être obtenue lorsque la lumière d'une source ponctuelle est focalisée à la limite de diffraction sur un échantillon et que la lumière diffusée est analysée à travers un diaphragme, appelé diaphragme confocal.

Le système confocal permet de mesurer l'intensité lumineuse réfléchie ou transmise par une toute petite partie de l'échantillon (la profondeur analysée est de l'ordre du micromètre). Ce type de microscopie n'a été adapté sur les systèmes Raman qu'au début des années 1990 [72, 73]. La contribution au signal Raman provient essentiellement de la partie de l'échantillon située dans le plan focal. La lumière due aux régions situées en dehors du plan est fortement atténuée. Le volume analysé est alors de l'ordre du micromètre cube.

II.4.1.e. Dispositif haute température.

Nous avons été amenés à utiliser deux fours pour les mesures en température : un four LINKAM THMS600, contrôlé par un programmeur TMS93, permettant de travailler de la température de l'azote liquide jusqu'à 600°C, et un four LINKAM TS1500, contrôlé par un programmeur TMS92, permettant de travailler de la température ambiante jusqu'à 1500°C sous différentes atmosphères.

Le four LINKAM THMS600 permet de suivre le comportement jusqu'à 600°C des différentes compositions élaborées tandis que le four LINKAM TS1500 est utilisé pour enregistrer le spectre de dioxyde de tellure pur liquide à 800°C. A cette température le rayonnement émis n'est pas encore assez important pour gêner l'observation de la diffusion Raman et de plus nous n'avons jamais réduit les spectres expérimentaux par le facteur de Bose-Einstein.

II.4.2. Absorption Infrarouge.

La lumière infrarouge est un rayonnement électromagnétique ; il possède donc toutes ses propriétés fondamentales : propagation, réflexion, réfraction, interférences, diffraction, diffusion, polarisation... Il est situé dans une région spectrale invisible à l'œil humain, entre les radiations rouges de la lumière visible et les micro-ondes ($0,72\mu\text{m} < \lambda < 1000\mu\text{m}$).

En 1666, Newton connaissait déjà l'existence d'un rayonnement au-delà du spectre visible, du côté rouge, que Sir William Herschel mis en évidence dans le rayonnement solaire dispersé

par un prisme, en 1800, au moyen d'un thermomètre. Ce travail intitulé " experiments of the refrangibility of the invisible rays of the sun " a été présenté à la Royal Society. Cependant, l'étude de ce phénomène spectral ne fit pratiquement aucun progrès jusqu'à l'invention du thermoscope par Léopold Nobili en 1831 et des travaux qui en suivirent. Par la suite, en 1835, Ampère formula le principe de l'origine vibratoire commune de la lumière visible et de la lumière invisible. La démonstration en fut donnée en 1847 par Hippolyte Fizeau et Léon Foucault grâce à des expériences d'interférences qui précisent la détermination des longueurs d'onde du rayonnement infrarouge. Toutefois, il fallut attendre 1881 pour que Abney et Festing enregistrent les spectres de plusieurs liquides organiques puis 1905 pour que William W. Coblentz [74] obtienne les spectres infrarouges de 19 substances et postule que ces bandes appartiennent à une série harmonique. De plus, au début des années 1970, les spectromètres infrarouges à transformée de Fourier remplacent les spectromètres dispersifs, présentant des caractéristiques supérieures, alors la spectrométrie infrarouge devint une technique de caractérisation usuelle (aisée à mettre en oeuvre).

II.4.2.a. Aspect théorique.

A l'opposé des autres modes d'échanges d'énergie, tels que la conduction ou la convection, le rayonnement électromagnétique ne nécessite pas l'existence d'un support matériel : il se propage dans le vide. Lorsque ce rayonnement s'effectue en présence de matière, chaque particule sera susceptible d'absorber le rayonnement voire d'émettre un rayonnement infrarouge et le rayonnement transmis sera généralement différent du rayonnement incident. C'est le cas du corps noir qui est, par définition, capable d'absorber totalement le rayonnement reçu mais qui constitue aussi une source importante de rayonnement infrarouge. D'une façon générale la transmission du rayonnement infrarouge par la matière va dépendre de très nombreux facteurs et en particulier de l'absorption propre à chacun des matériaux traversés, de leur épaisseur, ou, pour les gaz et les liquides de leur concentration (donc de la température et de la pression)... Il en résulte que chacun de ces matériaux possède des zones d'absorptions spécifiques qui correspondent à certains modes de vibration moléculaires (Figure 25).

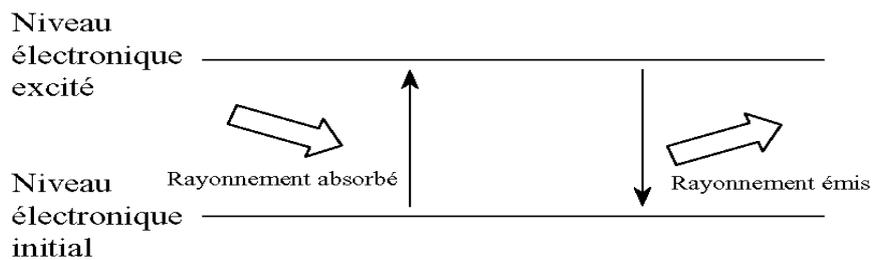


Figure 25. Principe du phénomène d'absorption-émission des photons en infrarouge.

L'intensité incidente du rayonnement I_0 est alors atténuée au cours de la transmission du rayonnement. L'intensité transmise I est donnée par la loi de Beer-Lambert :

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-k_0(\nu)ce)$$

où e représente l'épaisseur de l'échantillon traversé, $k_0(\nu)$ le coefficient d'absorption et c la concentration de l'échantillon. Il est relativement aisé, à partir de cette équation, d'étendre le principe de l'absorption infrarouge à l'ensemble de la matière. De façon générale, les spectres d'absorption ou de transmission infrarouge s'expriment en fonction de la fréquence ν .

Deux conditions doivent alors être remplies pour observer une absorption infrarouge. D'une part, la condition de résonance $\Delta E = h\nu$ doit être satisfaite et d'autre part la variation du moment dipolaire par rapport aux coordonnées normales de vibration doit être non nulle,

$$\text{d'où } \int \psi_i^* \left(\frac{\partial \mu}{\partial q} \right)_{q=0} \psi_f dq \neq 0 \text{ avec } i \neq f$$

II.4.2.b. Dispositif expérimental.

La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier est actuellement la plus courante car elle présente d'énormes avantages par rapport aux systèmes dispersifs classiques. Pour une même résolution, le flux lumineux traversant un interféromètre est toujours très supérieur à celui utilisé dans les appareils dispersifs. Cette meilleure étendue permet de travailler avec des sources de faible intensité. De plus, lors d'une mesure interférométrique, l'ensemble du spectre est observé pendant tout le temps de mesure (tous les éléments spectraux $d\nu$ constituant le spectre à étudier éclairent simultanément le récepteur) tandis que lors d'une

mesure spectroscopique monocanale classique chaque élément n'est observé que durant la courte période où le rayonnement passe devant la fente du monochromateur. Dans le premier cas l'analyse est dite séquentielle et dans le second cas il s'agit d'une analyse multiplexe. La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier, qui surpasse donc les spectromètres à réseau, consiste à générer un interférogramme à l'aide d'un interféromètre de Michelson (Figure 26).

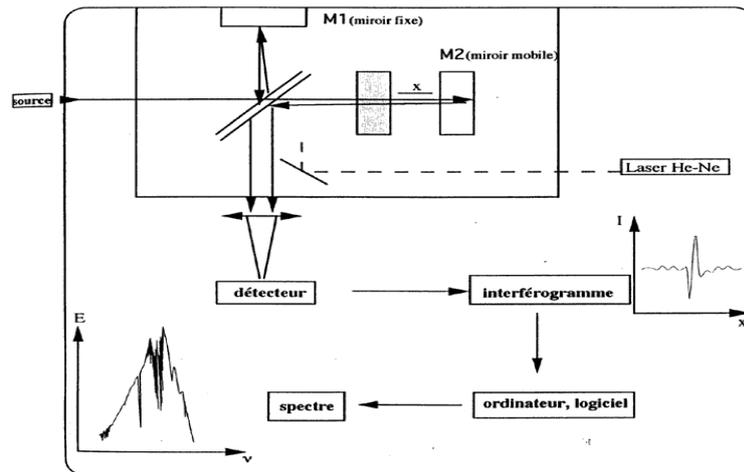


Figure 26. Principe d'un interféromètre de Michelson.

Le signal $I(x)$ s'exprime en fonction de la position x du miroir mobile de l'interféromètre selon la relation :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a \cdot I(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu x) \cdot d\nu$$

où a est la constante de l'appareil, laquelle tient compte des coefficients de réflexion et de transmission de la séparatrice ainsi que de la réponse du détecteur, et $I(\nu)$ l'intensité lumineuse modulée pour chaque élément spectral $d\nu$ issue de l'interféromètre.

Le spectre infrarouge est obtenu en effectuant la transformée de Fourier de l'interférogramme à partir de la relation :

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} a \cdot I(\nu) \cdot \cos(2\pi\nu x) \cdot d\nu$$

Le déplacement du miroir, supposé infini, est en fait limité à une valeur finie L de part et

d'autre de la position d'équilibre. Mathématiquement cette apodisation revient à pondérer le signal $I(x)$ par une fonction de créneau $B(\Delta)$ (« box car ») définie ainsi : $B(\Delta)=1$ si $|L| \leq \Delta$ et $B(\Delta)=0$ si $|L| > \Delta$. Dans ces conditions, une résolution spectrale limite minimale égale à $1/L$ et constante sur la totalité du spectre s'impose.

Deux enregistrements sont nécessaires pour obtenir le spectre de transmission de l'échantillon. Le premier enregistrement $I_0(\nu)$ sert à l'obtention de la référence prenant en compte les paramètres de l'appareil (émittance de la source, rendement de la séparatrice, réponse du détecteur) et de l'atmosphère (gaz absorbants : CO_2 , H_2O ...). Le second enregistrement $I(\nu)$ tient compte des paramètres précédents et de l'absorption de l'échantillon. Le calcul de $\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}$ point par point conduit à l'obtention d'un spectre d'absorption ou de transmission infrarouge.

Nous avons utilisé comme spectromètre infrarouge un spectromètre à transformée de Fourier PERKIN-ELMER SPECTRUM ONE. La source est un global (SiC) dont le modèle est celui du corps noir, lequel est par définition susceptible d'absorber complètement le rayonnement qu'il reçoit. Le contrôle du déplacement d'un miroir se fait à l'aide d'un laser He-Ne de longueur d'onde $\lambda=632,8\text{nm}$ (rouge) alors que l'autre miroir est fixe.

II.4.2.c. Préparation des échantillons.

La spectroscopie de transmission est la technique d'analyse infrarouge la plus simple et la plus couramment utilisée pour des analyses de routine sur de nombreux échantillons. Pour appliquer cette technique dans le cas d'échantillons solides, il est nécessaire, au préalable, de mélanger une petite quantité de l'échantillon (1-3 mg) finement broyé à environ 400 mg d'un composé transparent dans le domaine spectral étudié ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). A cette fin nous employons le bromure de potassium (KBr).

II.4.3. Modélisation par dynamique de réseau LADY

Le logiciel LADY constitue une version améliorée du logiciel CRYME (CRYstal MEchanics) [16]. La modélisation se caractérise par son côté empirique. L'utilisateur détermine lui-même

les paramètres du champ de force qui vont servir à réaliser le calcul souhaité pour une phase cristallisée dont la structure a été préalablement déterminée. Le logiciel LADY permet de décrire différentes propriétés d'un cristal : sa structure, ses propriétés dynamiques dont les états de phonons, les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge, les constantes élastiques et piézoélectriques, mais aussi les propriétés thermodynamiques de ce cristal (comportement sous l'effet de la température et de la pression et toutes les propriétés reliées). Cependant avant toute chose, il est nécessaire de connaître la structure cristalline afin d'introduire les paramètres de maille et les positions atomiques de celle-ci dans le logiciel. Nous avons utilisé ce logiciel essentiellement pour un type de calcul: la modélisation des propriétés physiques de structures cristallisées parfaitement déterminées.

LADY permet, en définissant de façon empirique les constantes de force du potentiel qui s'applique au système, de modéliser les spectres de vibrations de structure contenant jusqu'à deux cents atomes par maille. Pour obtenir un modèle universel applicable à toutes les phases cristallisées de notre étude (sur la base de réseaux complexes des tellurites), nous utilisons un potentiel de type VFF (Valence Force Field). Dans ce type de modèle, nous considérons l'ensemble des changements géométriques l_t ou l_s des fragments structuraux k qui représentent la source d'élasticité de notre réseau.

Soit la matrice l dont les éléments $\{l\}$ peuvent être associés :

- aux élongations des liaisons (*stretching*) ($\Delta(X-O), \Delta(O-O)$),
- aux déformations des angles (*bending*) ($\Delta(O-X-O), \Delta(X-O-X)$).

Nous pouvons à partir de l'approximation harmonique, définir l'énergie de déformation de notre système sous la forme :

$$\Delta V = \frac{1}{2} \sum_{t,s} l_t K_{ts} l_s \text{ que l'on peut exprimer sous la forme } \Delta V = \frac{1}{2} \tilde{l} K l,$$

dans laquelle K_{tt} est associé aux éléments diagonaux de la matrice K des constantes de force (raideur de liaison ou d'angle) et K_{ts} aux éléments non diagonaux (constantes d'interaction liaisons-liaisons, etc...).

Nous pouvons aussi introduire les matrices :

r dont les éléments $\{r\}$ sont les déplacements atomiques cartésiens, et, donc, la base des vibrations microscopiques et dont la relation avec la matrice l est $l = B_r r$

U dont les éléments $\{u\}$ sont la base des déformations macroscopiques dont la relation avec la matrice l est $l = B_u U$.

Les énergies de vibration ΔV^{vib} et de déformations ΔV^{def} peuvent donc s'écrire :

$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \tilde{r} \tilde{B}_r K B_r r = \frac{1}{2} \tilde{r} V_{rr} r,$$

Où $V_{rr} = \tilde{B}_r K B_r$ est la matrice des constantes de force atomiques ;

$$\Delta V^{def} = \frac{1}{2} \tilde{U} \tilde{B}_U K B_U U = \frac{1}{2} \tilde{U} C_{UU} U,$$

Où $C_{UU} = \tilde{B}_U K B_U$ est la matrice de constantes élastiques.

- **Spectres vibrationnels**

En réécrivant l'énergie vibrationnelle de la façon suivante :

$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} r_\alpha^i V_{\alpha\beta}^{ij} r_\beta^j,$$

nous pouvons, en introduisant les masses m_i des atomes i , la transformer ainsi :

$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\alpha,\beta} r_\alpha^i m_i^{\frac{1}{2}} \left[m_i^{-\frac{1}{2}} V_{\alpha\beta}^{ij} m_j^{-\frac{1}{2}} \right] m_j^{\frac{1}{2}} r_\beta^j.$$

En posant $r_\alpha^i m_i^{\frac{1}{2}} = R_\alpha^i$ comme les coordonnées atomiques pondérées par la masse,

et $\left[m_i^{-\frac{1}{2}} V_{\alpha\beta}^{ij} m_j^{-\frac{1}{2}} \right] = D_{\alpha\beta}^{ij}$ comme la matrice dynamique

On obtient :

$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \tilde{R}DR.$$

Puis nous introduisons un nouvel ensemble de coordonnées Q , appelées coordonnées normales, combinaisons linéaires des coordonnées R_{α}^i telles que :

$$Q = SR \text{ ce qui implique que } R = S^{-1}Q = LQ.$$

Nous obtenons donc la possibilité d'écrire l'énergie ΔV^{vib} sous la forme :

$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \tilde{R}DR = \frac{1}{2} \tilde{Q}(\tilde{L}DL)Q.$$

On cherche la matrice L capable de diagonaliser la matrice D ce qui implique que la matrice L est la matrice des vecteurs propres de la matrice D , c'est-à-dire :

$$\tilde{L}DL = \lambda = \text{diag}\{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3 \dots \lambda_n\}.$$

Grâce à cet opérateur, on obtient la possibilité de présenter l'énergie vibratoire sous la forme :

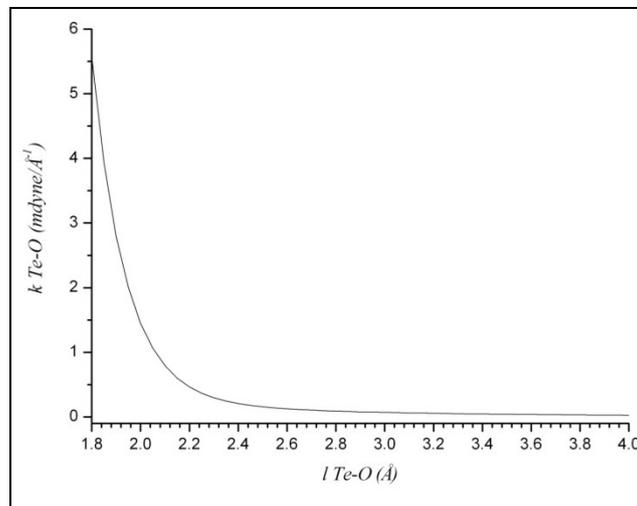
$$\Delta V^{vib} = \frac{1}{2} \tilde{Q}\lambda Q = \sum_n \frac{1}{2} Q_n \lambda_n Q_n,$$

où n est le numéro de l'oscillateur normal, de fréquence angulaire $\omega_n = \sqrt{\lambda_n}$.

Il est important de noter que pour chaque vibration ω_n , nous pouvons associer le vecteur propre L_n dont les composantes sont les déplacements atomiques cartésiens associés à cette vibration.

Lors de la modélisation il est important d'introduire des constantes de force qui simulent la dureté d'un « ressort » entre deux atomes. Ces constantes de force entre les atomes de tellure et d'oxygène et entre atomes d'oxygène ont été préalablement étudiées au laboratoire SPCTS.

Les courbes utilisées sont présentées à la Figure 27 [75, 76].



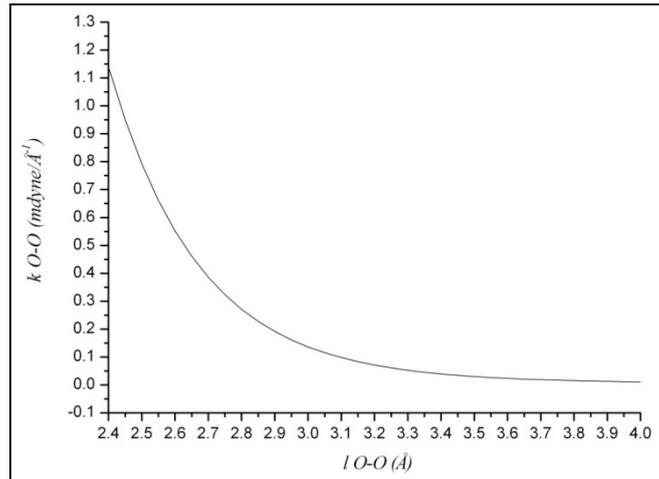


Figure 27. a) Constante de force k en fonction des distances entre atomes tellure-oxygène, b) Constante de force k en fonction des distances entre atomes d'oxygène.

Les intensités des bandes des spectres de diffusion Raman sont estimées en utilisant un modèle empirique simple de liaisons chimiques polarisables (Polarizable Bond Model, PBM [77]) obtenu à partir des liaisons Si-O dans le quartz- α . Le modèle, inclus dans le logiciel LADY, exprime les dérivées des polarisabilités longitudinale (α'_L) et perpendiculaire (α'_\perp) par rapport à une liaison X-O de longueur d .

Les courbes de polarisabilités utilisées pour calculer les intensités sont présentées à la Figure 28.

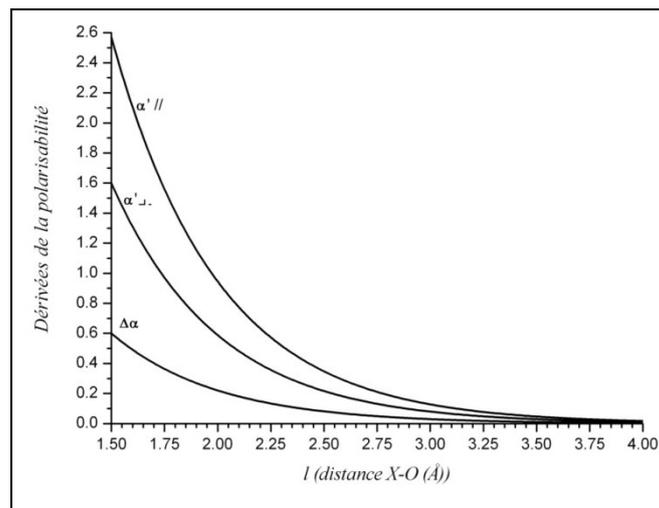


Figure 28. Dérivées de la polarisabilité en fonction de la distance l entre un cation X et un atome d'oxygène.

II.4.4. Calculs *ab initio*

Dans les méthodes de chimie quantique, l'objectif est de résoudre l'équation de Schrödinger [78] c'est-à-dire de déterminer l'énergie (E) et la fonction d'onde (Ψ) d'un système quantique décrit par l'équation $\hat{H}\Psi = E\Psi$, où \hat{H} est l'opérateur hamiltonien, représentant l'énergie totale du système. L'équation de Schrödinger est résolue uniquement par l'emploi de principes théoriques, sans introduire de simplification expérimentale, au contraire des méthodes empiriques qui nécessitent d'utiliser des données expérimentales. Cela n'implique pas que la solution trouvée soit exacte : ces méthodes sont des calculs approximatifs de mécanique quantique. Cela signifie qu'une approximation particulière est définie rigoureusement pour les premiers principes, c'est-à-dire au niveau des lois établies de la physique, et est ensuite résolue avec une certaine marge d'erreur connue qualitativement. Parmi ces méthodes, la théorie de la fonctionnelle de la densité que nous avons utilisée dans ce travail apporte une solution indépendante. Celle-ci pourra être comparée aux autres valeurs obtenues en utilisant la méthode de localisation (LADY) décrite précédemment.

II.4.4.a. Principe de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

La théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory, DFT) est une reformulation du problème quantique à N particules (électrons et noyaux interagissant) en un problème monoparticule avec pour paramètre la densité électronique. Elle a été à l'origine principalement développée par Kohn dans le calcul de la structure électronique de la matière (atomes, molécules, solides) dans le cadre de la théorie quantique non relativiste avec l'approximation de Born-Oppenheimer [79] (séparation des mouvements nucléaires et électroniques). L'idée centrale de la DFT est que la seule densité électronique ρ de l'état fondamental du système détermine entièrement l'énergie du système.

- Les théorèmes de Hohenberg-Kohn

Bien que la DFT ait ses racines conceptuelles dans le modèle Thomas-Fermi [80-82], elle n'eut droit à des fondations théoriques solides qu'avec l'apparition de deux théorèmes de Hohenberg-Kohn [83] qui relient des systèmes de n électrons sans interaction à la densité électronique du système réel (n électrons interagissant).

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn dit qu'un système à l'état fondamental et toutes ses propriétés observables sont entièrement déterminés par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point. L'énergie, en particulier, est donc une fonctionnelle de la densité :

$$E = E[\rho(x, y, z)]$$

Une fonctionnelle est une fonction de fonction *i.e.* elle est à la fonction ce que la fonction $y = f(x)$ est au scalaire x .

Le second théorème de Hohenberg-Kohn prouve tout simplement que cet état fondamental est tel que $\rho(x, y, z)$ minimise l'énergie, l'énergie du système réel étant toujours légèrement plus basse que l'énergie minimum obtenue par l'application de ces théorèmes.

- Le modèle de Kohn-Sham

Ceci conduit au modèle de Kohn-Sham [84] où l'énergie est décomposée en plusieurs termes, tous fonctionnelles de la densité : énergies cinétiques des noyaux et des électrons, énergies potentielles noyaux-noyaux, noyaux-électrons et électrons-électrons. Une partie des termes est connue et facilement calculable de manière exacte, notamment grâce à l'utilisation d'un système de référence composé d'électrons n'interagissant pas, mais avec la même densité de spin que le système réel.

Par contre, les autres doivent être rangés dans un dernier terme appelé énergie d'échange-corrélation E_{xc} . Il contient en particulier les termes cinétiques et électrostatiques non classiques, provenant des corrélations entre les mouvements des électrons du fait de leur nature quantique (problème de spin). La corrélation correspond au juste équilibre entre le gain en énergie coulombienne et le coût en énergie cinétique lorsque deux électrons d'état de spin différents sont séparés, tandis que la partie échange rend compte du gain en énergie coulombienne dû au respect du principe d'exclusion de Pauli [85] (exclusion entre deux

électrons de même spin). Le point important de ce modèle est que l'approximation est faite sur la plus petite contribution à l'énergie totale, en l'occurrence cette énergie d'échange-corrélation. Les erreurs sont par conséquent concentrées dans E_{xc} .

- Le cycle autocohérent

Il s'agit de définir le plus précisément possible E_{xc} . Pour cela, un calcul de type itératif appelé cycle autocohérent (Self-Consistent Field, SCF) est utilisé. Il permet de résoudre les équations du modèle de Kohn-Sham. Ce cycle se présente comme suit :

- (1) Une densité électronique initiale, avec un arrangement structural donné, est sélectionnée.
- (2) L'énergie potentielle correspondante est générée.
- (3) Cette énergie potentielle est sommée avec le terme d'échange-corrélation pour donner un potentiel effectif.
- (4) Ce potentiel et la densité électronique sont utilisés pour la résolution des équations de Kohn-Sham ce qui permet d'accéder à l'énergie et à la fonction d'onde du système.
- (5) Une nouvelle densité électronique est générée via cette nouvelle fonction d'onde.
- (6) Cette dernière est « mélangée » à la densité de départ jusqu'à l'obtention d'une densité autocohérente et ainsi de suite.

Plus on s'approche de la solution, plus l'énergie diminue, l'énergie « exacte » du système étant par définition la plus basse. La différence d'énergie entre deux cycles est le critère de convergence. Passée une certaine tolérance, l'énergie obtenue est considérée comme étant l'énergie de Kohn-Sham utilisée par la suite pour calculer l'énergie totale du système.

II.4.4.b. Fonctionnelles

Pour déterminer le plus précisément possible E_{xc} , il faut utiliser des fonctionnelles dites d'échange et de corrélation les plus efficaces possibles. Mais elles ne peuvent pas être exactes, à l'exception de celles pour un gaz d'électrons libres. En effet, cela découle de la complexité de l'équation de Schrödinger pour des éléments différents de l'hydrogène.

La première fonctionnelle apparue utilise l'approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) où les équations ne dépendent que de la densité aux

coordonnées où celle-ci est évaluée. Cette méthode fonctionne bien pour les métaux. Ensuite, des améliorations sont apparues comme l'approximation des gradients généralisée (Generalized Gradient Approximation, GGA). Elle prend en compte le gradient de la densité aux mêmes coordonnées. Cette dernière donne de très bons résultats sur l'énergie et les géométries et a grandement aidé à la popularité de la DFT.

II.4.5. Estimation des susceptibilités d'Optiques Non Linéaires (ONL)

Dans cette partie nous allons introduire une méthode qui permet de calculer des susceptibilités optiques non-linéaires. Cette dernière a été développée au laboratoire SPCTS [11].

Lorsque la lumière traverse un matériau isolant, s'ensuit une polarisation de la matière, 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 $\vec{\xi}$.

$$P_i = P_{i0} + \sum_j \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j} \xi_j + \sum_{j,k} \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k} \xi_j \xi_k + \sum_{j,k,l} \frac{1}{6} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k \partial \xi_l} \xi_j \xi_k \xi_l$$

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 [86] :

$$\chi_{ij}^{(1)} = \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j}$$

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k}$$

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \frac{1}{2} \frac{\partial P_i}{\partial \xi_j \partial \xi_k \partial \xi_l}$$

L'équation de la polarisation induite peut alors être exprimée dans le système d'unités SI :

$$P_i = P_{i0} + \varepsilon_0 \sum_j \chi_{ij}^{(1)} \xi_j + \varepsilon_0 \sum_{j,k} \chi_{ijk}^{(2)} \xi_j \xi_k + \varepsilon_0 \sum_{j,k,l} \chi_{ijkl}^{(3)} \xi_j \xi_k \xi_l + \dots$$

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 les éléments des tenseurs optiques peuvent être déduits en adoptant le schéma suivant.

Pour un cristal complètement anisotrope, l'équation précédente 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 [87].

Afin d'obtenir un élément tensoriel en particulier, il suffit de réduire l'équation précédente en choisissant judicieusement la direction du champ électrique appliqué de façon à annuler tous les autres termes de l'équation. 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.

II.4.5.a. Détails des paramètres de nos calculs

Afin de résoudre l'équation de Schrödinger, les équations algébriques de la méthode DFT adaptées pour les cristaux sont introduites informatiquement (implémentées) dans le programme SIESTA 2.0 [88, 89].

C'est le programme déjà choisi dans une étude précédente réalisée au SPCTS [11]. 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) [90].

Pour calculer la polarisation macroscopique induite par un champ électrique fini, les équations proposées par Souza et al. [91] 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-auteurs 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) [92]. 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 pseudopotentiels. La base atomique ne servira alors que pour décrire les électrons de valence.

Un pseudo-potentiel est spécifique à chaque atome. Les pseudo-potentiels ont été générés et testés, précédemment au laboratoire, pour tous les éléments chimiques qui nous intéressent grâce à la méthode de Troullier-Martin avec le programme atom [93].

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 [94]. 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 Rydbergs.

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 $0,005 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ dans notre cas).

II.4.6. Mesures hyperfréquences

Les mesures hyperfréquences ont été réalisées au laboratoire Xlim.

Le but de cette expérience est de déterminer la permittivité d'un matériau ainsi que les pertes diélectriques associées (voir chapitre V pour leur définition). Le matériau appelé résonateur est placé entre deux plans métalliques dont le diamètre doit excéder six fois celui de l'échantillon de manière à rendre négligeable le terme de rayonnement dû aux champs évanescents hors du diélectrique (Figure 29). Pour éviter une dérive réactive de la fréquence de résonance, il est préférable d'effectuer la mesure en transmission à l'aide de deux boucles (guide coaxial court-circuité) fixées dans le plan de base

de part et d'autre de l'échantillon et distantes de 2 à 2,5 fois le diamètre de ce dernier de manière à réaliser des couplages de l'ordre de 1 %. Ces boucles, reliées aux deux ports de l'analyseur de réseau, permettent de capter l'énergie hyperfréquence.

On mesure la fréquence du pic de résonance qui est visualisé à l'aide de l'analyseur de réseau. Le mode TE₀₁ est différencié des autres modes car c'est le premier mode qui monte en fréquence lorsqu'on approche un plan métallique de l'échantillon placé sur le support. Connaissant la fréquence de résonance, la hauteur et le diamètre de l'échantillon, un programme calcule directement la valeur de permittivité.

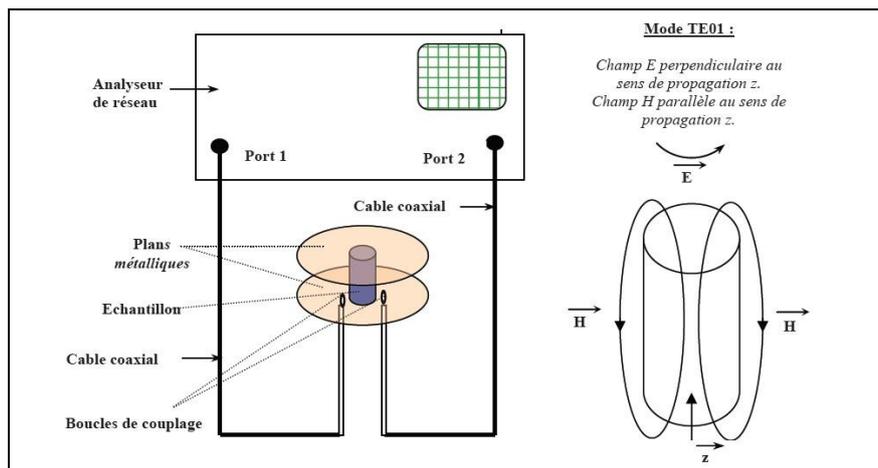


Figure 29. Dispositif utilisé pour les mesures en hyperfréquence (à gauche) – description du mode TE₀₁ (à droite).

C'est une méthode :

Exacte : la configuration réelle des champs est conforme à la configuration théorique (en raison du choix du mode TE₀₁₁). La solution mathématique est rigoureuse, il n'y a pas d'effets de bord comme pour les condensateurs plans.

Simple : il suffit de disposer d'un échantillon céramique convenablement usiné. Il n'y a pas de métallisation à réaliser.

Stable : en raison de la configuration des champs spécifiques du mode TE₀₁ (champ électrique tangent à la surface), les interstices présents entre le diélectrique et le métal n'ont pas d'effet critique. Il n'y a pas de problème de contacts comme c'est le cas pour les mesures en guide coaxial par exemple.

La précision relative sur la mesure de permittivité est du même ordre que celle sur les cotes de l'échantillon (typiquement 0,1 %).

Pour la mesure des pertes diélectriques, il faut s'affranchir des contributions aux pertes dues au dispositif de mesure. Ce sont les pertes métalliques et les pertes par rayonnement.

Pour éliminer les premières, le résonateur est éloigné du plan métallique en le plaçant sur un diélectrique sans pertes. Le rayonnement est éliminé en plaçant, autour du résonateur, un blindage d'un diamètre de l'ordre de trois fois celui du résonateur. Dans ces conditions et compte tenu que le résonateur est très éloigné des boucles de couplage (coefficient de couplage très faible) on peut considérer que le coefficient de surtension du résonateur est égal à l'inverse des pertes diélectriques du matériau. Ce coefficient est calculé à partir de la mesure de la fréquence de résonance notée F_0 et de la largeur du pic de résonance à mi-hauteur notée ΔF prise à - 3 dB.

On a ainsi $\tan \delta_\epsilon = \Delta F/F_0$. L'incertitude sur les mesures est purement expérimentale et on atteint une précision de 0,1%.

Chapitre III. Etude cristallographique et analyse vibrationnelle des phases du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$.

Dans ce chapitre nous allons tout d'abord décrire la structure et mener l'étude vibrationnelle du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, considéré comme un composé de référence pour les oxydes à base de tellure VI. Puis nous analyserons par dynamique de réseau d'une part sa filiation avec un composé pérovskite de type ReO_3 et d'autre part sa relation avec le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ qui sert de référence pour l'étude des oxydes à base de tellure IV. Par la suite, nous étudierons par dynamique de réseau les phases du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$; Te_2O_5 , Te_4O_9 . Puis nous étudierons la transformation thermique du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

III.1. Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

III.1.1. Le composé TeO_3

Deux variétés du composé TeO_3 ont été découvertes par M.Patry [95] en 1936 et E. Montignie [96] en 1942, il s'agit de $\text{TeO}_3\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Cependant, le composé $\text{TeO}_3\text{-}\alpha$ est décrit comme amorphe pour les auteurs ce qui laisse à douter de l'existence réelle d'un composé cristallisé.

Nous allons étudier le composé cristallisé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Une étude cristallographique de la variété $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a été entreprise par D. Dumora et P. Hagenmuller [97], puis approfondie en 1988 par M. Dužek et J. Loub [98].

Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ cristallise dans le système rhomboédrique ; son groupe d'espace est $R\text{-}3\text{c}$ (n°167) – D_{3d}^6 , le nombre de motif dans cette maille est $Z=2$, les paramètres de maille décrit avec les axes hexagonaux sont : $a= 4,901(2)\text{ \AA}$, $c= 13,03(4)\text{ \AA}$; le nombre de motifs par maille hexagonale est $Z=6$.

La structure de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ peut être décrite comme un enchaînement tridimensionnel par sommet d'octaèdres réguliers TeO_6 . Ces octaèdres possèdent six distances Te-O égales à 1,909 Å et des ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ symétriques dont l'angle est de 138° . La Figure 30 et la Figure 31 représentent respectivement l'octaèdre TeO_6 et son enchaînement tridimensionnel au sein du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

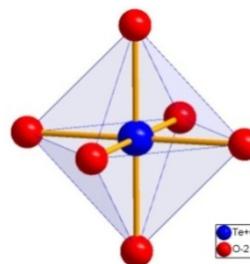


Figure 30. Représentation de l'octaèdre TeO_6 dans $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

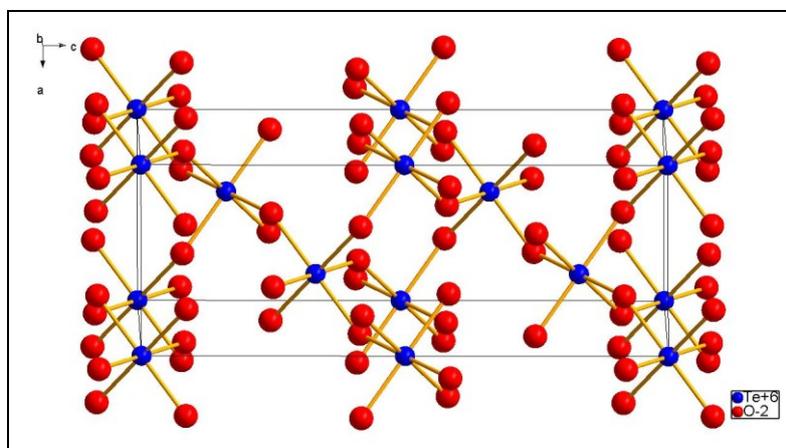


Figure 31. Représentation de l'enchaînement des octaèdres TeO_6 dans la structure hexagonale de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

III.1.2. Synthèse de l'oxyde de tellure VI, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$

La synthèse du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est réalisée par voie solide, en oxydant le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (préparé au laboratoire) par le pentoxyde d'iode commerciale I_2O_5 (Aldrich, 98+%). Le mélange, dans les bonnes proportions stœchiométriques, est homogénéisé dans un mortier en agate puis placé dans une nacelle en platine. Le cycle thermique est réalisé progressivement, dans un four tubulaire, par pas de 30°C en commençant le premier palier à 250°C pendant 2h de chauffe jusqu'à la température de 340°C pendant un temps de chauffe de 24h.

Le composé alors obtenu est $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, identifiée par son diagramme de diffraction des rayons X et est présenté Figure 32.

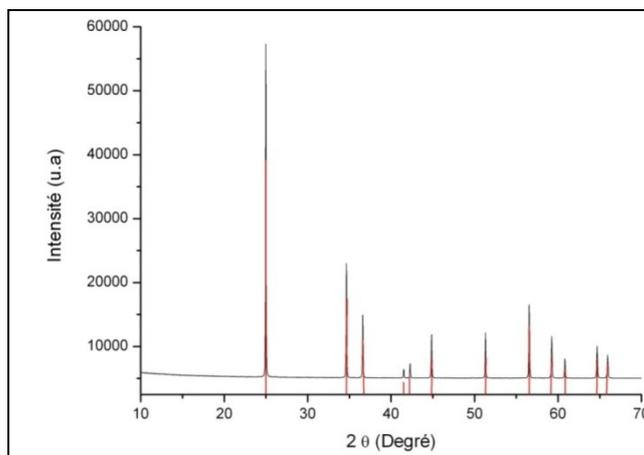


Figure 32. Diagramme de diffraction des rayons X de la variété $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ expérimental et fiche JCPDS de la structure de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ déterminée par Dusek et Loub [98].

III.1.3. Analyse vibrationnelle

Les spectres vibrationnels de l'oxyde de tellure $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ont été précédemment étudiés sur des échantillons polycristallins, c'est pourquoi l'attribution des bandes vibrationnelles n'a jamais été réalisée précisément [99, 100]. Tout au long de cette étude, bien que nous ayons utilisé des échantillons pulvérulents, nous avons voulu décrire plus précisément les spectres vibrationnels du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Ceci afin de nous permettre de mener une étude vibrationnelle comparative avec les composés ReO_3 (composé hypothétique $\text{TeO}_3\text{-}c$ de structure type ReO_3 cubique) et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Le spectre Raman (Figure 33) est caractérisé par une bande intense qui domine le spectre située à 333 cm^{-1} . Les autres bandes du spectre Raman observées à 250 , 460 et 800 cm^{-1} sont de très faible intensité.

Le spectre infrarouge se caractérise par deux bandes larges situées respectivement vers 440 cm^{-1} et 800 cm^{-1} . Les autres bandes observées à 250 , 460 et 800 cm^{-1} sont de très moindre intensité.

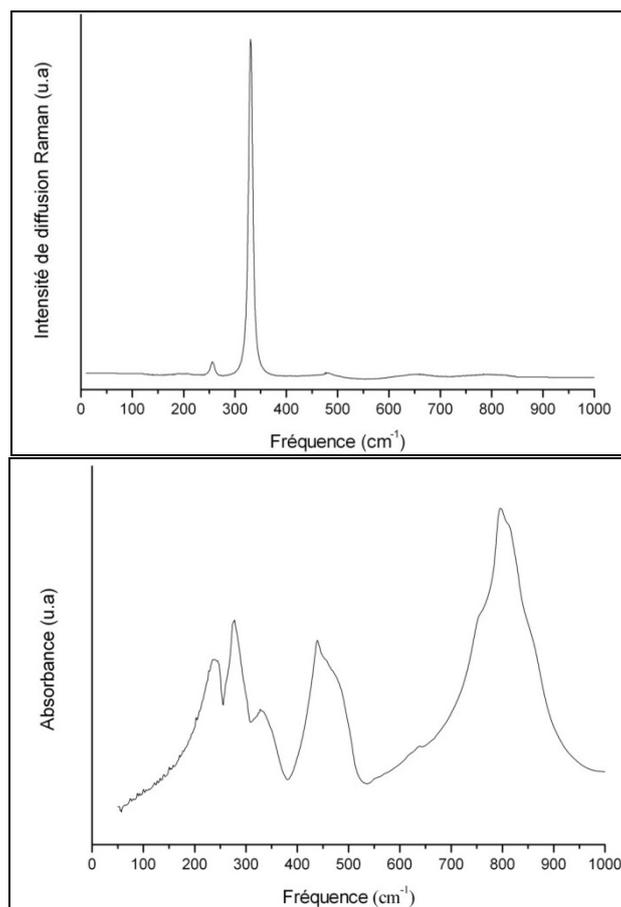


Figure 33. Spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du composé TeO_3 - β

La maille rhomboédrique primitive de ce composé comporte deux unités TeO_3 soit huit atomes. La distribution des vingt et un phonons optiques correspondant au point Γ (0, 0, 0) de la zone de Brillouin parmi les différentes représentations irréductibles du groupe D_{3d}^6 est la suivante :

$\Gamma = 1 A_{1g} + 2A_{2g} + 3 E_g + 2 A_{1u} + 2A_{2u} + 4 E_u$. La théorie des groupes prévoit l'existence de 4 bandes en diffusion Raman ($1 A_{1g} + 3 E_g$) et six en infrarouge ($2 A_{2u} + 4 E_u$).

Une modélisation empirique des spectres vibrationnels au point Γ de la zone de Brillouin a été réalisée avec le logiciel LaDy (Lattice Dynamics, voir chapitre II) afin d'attribuer les bandes spectrales.

Une simulation *ab initio* des spectres vibrationnels a été également réalisée au moyen du programme CRYSTAL06 (voir chapitre II). L'optimisation structurale est effectuée en décrivant la zone de Brillouin par une grille de k-points $6 \times 6 \times 6$, les résultats de cette optimisation sont répertoriés dans le Tableau 2.

$\text{TeO}_3\text{-}\beta$ [101]				Optimisation <i>ab initio</i> de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$			
Paramètres de maille (Å)	a=b		c	Paramètres de maille (Å)	a=b		c
	4,901		13.03		5,00383		13,22429
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Te	0	0	0	Te	0	0	0
O	0,64	0	1/4	O	0,63687	0	1/4

Tableau 2. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio*.

Les calculs *ab initio* présentés au Tableau 3 et à la Figure 35 sont en bon accord avec les données expérimentales. Ils nous ont permis d'attribuer des modes de vibrations à chaque fréquence observée sur les spectres vibrationnels. Quant aux calculs de modélisation par dynamique de réseau, grâce au logiciel LaDy, nous avons essayé de reproduire au mieux les spectres vibrationnels (Figure 34) afin de comprendre les mouvements de ces vibrations. Il apparaît clairement à la vue de ces deux méthodes de calculs que le mode situé à 333 cm^{-1} , qui est le plus intense du spectre de diffusion Raman, est lié à la vibration A_{1g} symétrique du pont symétrique $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ (les distances Te-O sont égales à $1,91\text{ \AA}$ et l'angle du pont est égal à 138°). Ces résultats seront discutés de façon plus complète dans la suite de ce chapitre.

De plus, grâce à la simulation *ab initio* une bande spectrale E_g (663 cm^{-1}) peu intense observée dans le spectre de diffusion Raman a pu être positionnée.

Mode de vibration	Fréquences calculées		Fréquences expérimentales
	Calculs <i>ab initio</i>	Modélisation LaDy	
A_{1g}	333	341	333
E_g	264	256	261
	491	456	487
	663	720	663
A_{2u}	271	305	270
	752	785	780
E_u	238	211	239
	290	333	331
	449	444	439
	794	823	794

Tableau 3. Fréquences de vibrations calculées et expérimentales du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (cm^{-1}).

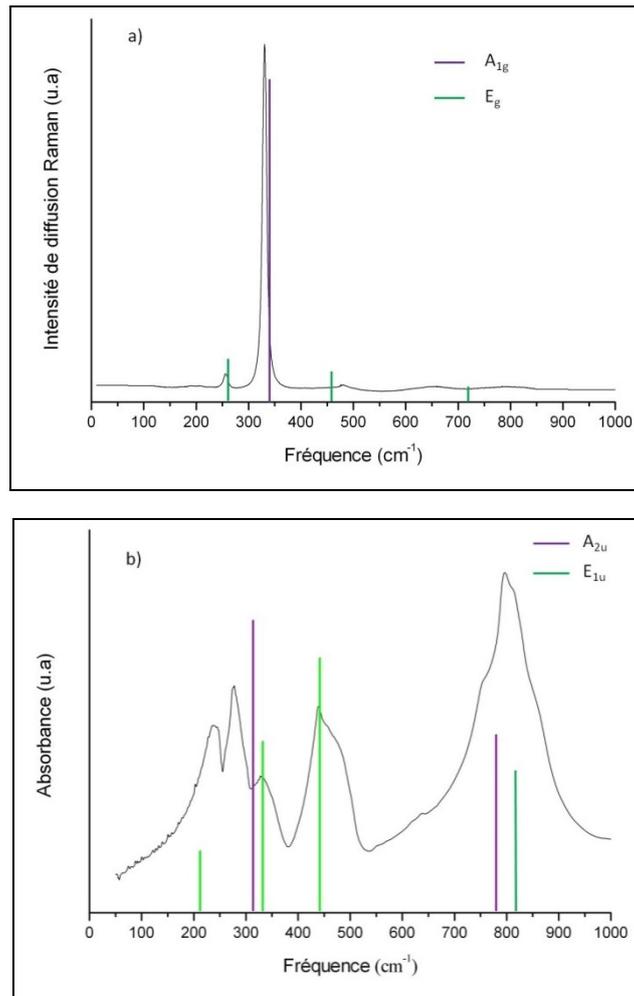
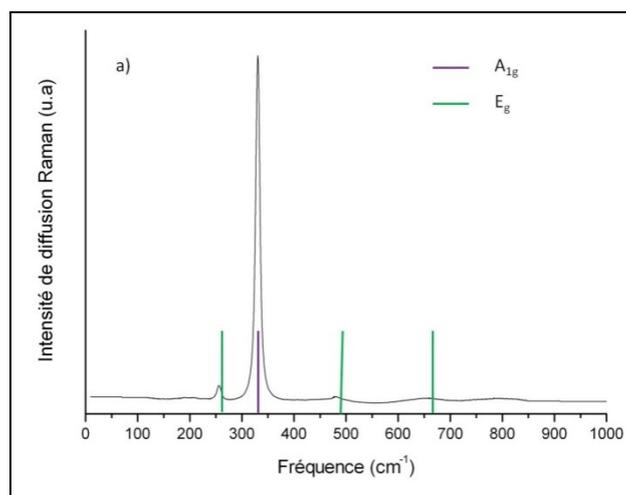


Figure 34. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.



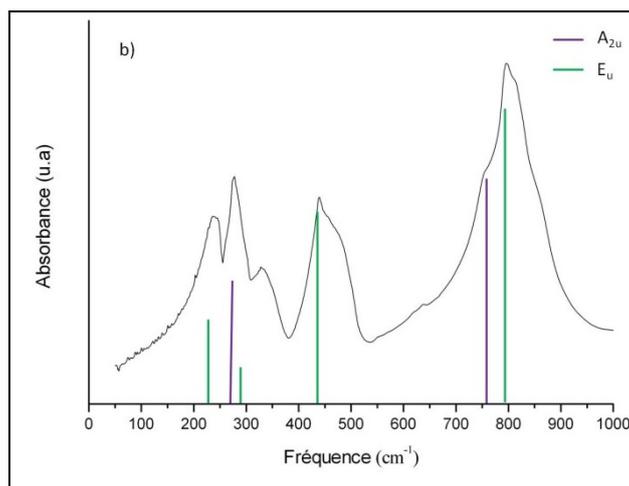


Figure 35. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et calculés « *ab initio* » du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

III.1.3.a. Du composé $\text{TeO}_3\text{-}c$ virtuel vers le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Une étude entreprise par Glazer [102] montre, selon des considérations purement géométriques, que les composés de type XO_3 dérivent, par une rotation synchronisée des octaèdres XO_6 , d'une structure hypothétique de type ReO_3 cubique, que nous appellerons dans notre cas $\text{TeO}_3\text{-}c$ (Oh, N ° 221, Z = 1). Dans cette partie nous allons donc discuter des relations de dynamique de réseau entre ces structures, $\text{TeO}_3\text{-}c$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Afin de comprendre les relations structurales qui lient les phases $\text{TeO}_3\text{-}c$ et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ une analyse vibrationnelle combinée à une étude *ab initio* a été entreprise. Ainsi nous avons simulé les spectres vibrationnels *ab initio* du composé « virtuel » $\text{TeO}_3\text{-}c$.

En se référant à la Figure 36, on comprend que pour expliquer l'origine des fréquences des spectres vibrationnels du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, le point Γ (0, 0,0) dans le composé virtuel $\text{TeO}_3\text{-}c$ n'est pas suffisant. C'est pourquoi nous avons fait le calcul au point R ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$) du réseau de $\text{TeO}_3\text{-}c$ en doublant la maille. La notation R^+ ou R^- signifie que se sont des modes issus du point R ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

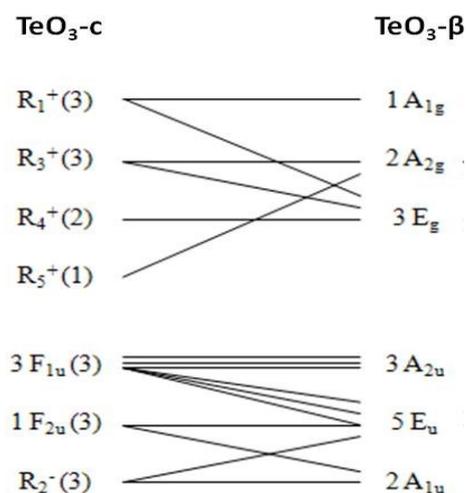


Figure 36. Distributions et relations des symétries pour les modes normaux de $\text{TeO}_3\text{-}c$ (points R et Γ) et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (point Γ), les nombres entre parenthèses montrent la multiplicité de la dégénérescence.

Pour construire le réseau $\text{TeO}_3\text{-}c$ au point R ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) nous avons doublé la maille cubique, suivant l'axe C_3 , de $\text{TeO}_3\text{-}c$ en l'insérant dans un réseau rhomboédrique comme l'indique la Figure 37. Alors le point R ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) du réseau cubique simple devient dans cette nouvelle configuration le point Γ ($0, 0, 0$). La création de ce réseau virtuel a nécessité une optimisation de structure avant de calculer les fréquences des spectres vibrationnels de ce composé virtuel et de les comparer avec les fréquences des spectres vibrationnels de la phase $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

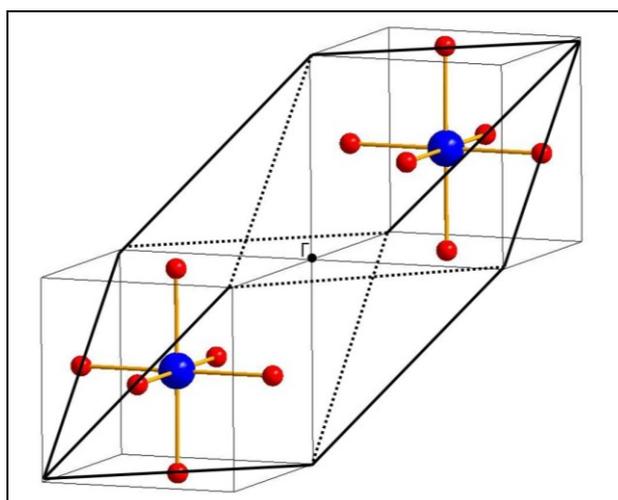


Figure 37. Maille cubique double de $\text{TeO}_3\text{-}c$ dans un système rhomboédrique (les ponts Te-O-Te sont linéaires).

Une fois cette maille établie, son optimisation a été réalisée avec le programme CRYSTAL06 en décrivant la zone de Brillouin par une grille de k-points 6x6x6. Le Tableau 4 répertorie ces paramètres structuraux.

Optimisation <i>ab initio</i> de la structure du bord de zone de Brillouin $R (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.			
Groupe d'espace	R -3c (n°167)		
Z	2		
Paramètres de maille (Å)	a=b=c	$\alpha=\beta=\gamma$	
	5,4364	60°	
Atome	x	y	z
Te	0	0	0
O	1/4	1/4	-1/4
Longueurs de liaison Te-O (Å)	1,92		

Tableau 4. Paramètres structuraux de la structure simulée de $\text{TeO}_3\text{-}c$ au bord de la zone de Brillouin $R (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

Après l'optimisation structurale les fréquences de vibration ont été calculées, celles-ci sont regroupées Tableau 5. Vingt quatre degrés de liberté sont calculés répartis dans la représentation irréductible triplement dégénérée. Le mode associé à la représentation irréductible F_{1u} est acoustique.

Fréquences de vibrations (cm^{-1})	Représentations irréductibles
222i	R_1^+
0	F_{1u}
159	F_{2u}
201	F_{1u}
794	F_{1u}
358	R_2^-
362	R_3^+
642	R_4^+
969	R_5^+

Tableau 5. Fréquences de vibration de la structure simulée du bord de la zone de Brillouin $R (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$.

L'analyse de symétrie des modes de vibration des réseaux $\text{TeO}_3\text{-c}$ et de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ a montré que le spectre infrarouge de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ peut être considéré comme issu des vibrations F_{1u} , F_{2u} (point Γ ($k=0$) de la zone de Brillouin) et des vibrations R^- de $\text{TeO}_3\text{-c}$, alors que le spectre Raman de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ provient exclusivement des modes de vibrations de la représentation irréductible R^+ de $\text{TeO}_3\text{-c}$, appelé mode silencieux. De plus, on note la présence d'une fréquence imaginaire ($222i \text{ cm}^{-1}$). Mais nous reviendrons ultérieurement sur l'analyse de cette transformation $\text{TeO}_3\text{-c}$ en $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Le réseau $\text{TeO}_3\text{-c}$ simple ($Z=1$) n'a pas de vibration active en diffusion Raman, tous les atomes du réseau sont situés sur un centre d'inversion. Pour $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ les positions sont conservées pour les atomes de tellure (site 2b, symétrie S_6), tandis que les atomes d'oxygène ont une symétrie C_2 (sites 6e, symétrie C_2) [100]. La phase cristallisée du trioxyde de tellure existe sous la forme structurale rhomboédrique (D_{3d}^6 , N ° 167, $Z = 2$) [101]. Son réseau est constitué de liaisons Te-O qui forment des octaèdres TeO_6 , reliés par des ponts Te-O-Te. Les axes de symétrie C_2 sont situés sur les atomes d'oxygène, dirigés selon les bissectrices des angles Te-O-Te. Ainsi, le spectre de diffusion Raman de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ implique uniquement des vibrations d'atomes d'oxygène.

Pour le système $\text{TeO}_3\text{-c}$ le spectre infrarouge calculé est composé de deux bandes F_{1u} (la troisième bande F_{1u} est considérée comme un mode de translation) qui peuvent être associées à des vibrations d'octaèdres TeO_6 , ν_3 et ν_4 [103], comme illustré à la Figure 38.

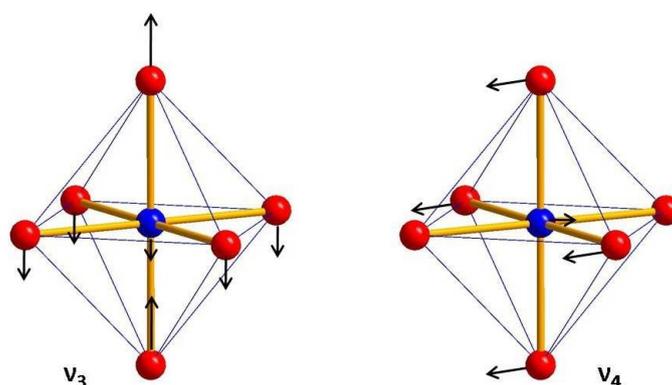


Figure 38. Représentation des modes de vibrations ν_3 et ν_4 d'un octaèdre XO_6 isolé.

Lors de la transition cubique-rhomboédrique les modes de type F_{1u} se divisent en deux modes A_{2u} et E_u . Par ailleurs les modes de vibrations F_{2u} et R_2^- deviennent des modes A_{1u} et E_u dans le système rhomboédrique.

Compte tenu de la position de l'atome de tellure et de sa masse élevée, la majorité des modes de vibration de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est essentiellement composée de mouvements d'atomes d'oxygène de sous-réseaux de Bravais décrits comme des déformations $\nu_{\text{Te-O-Te}}$. En se référant à la bissectrice et au plan de l'angle Te-O-Te les différentes orientations de ces dix-huit mouvements peuvent être classées en trois groupes de vibrations, à savoir :

- (i) six $\nu^{\text{sym}}_{(\text{Te-O-Te})}$ correspondant aux mouvements de l'atome d'oxygène le long de la bissectrice de l'angle ;
- (ii) six $\nu^{\text{asym}}_{(\text{Te-O-Te})}$ correspondant aux mouvements de l'atome d'oxygène dans le plan à la normale aux bissectrices;
- (iii) six $\nu^{\text{out}}_{(\text{Te-O-Te})}$ correspondant aux mouvements hors plan de l'atome d'oxygène.

Théoriquement, la première est renforcée par une augmentation de l'angle γ . Lorsque $\gamma = 180^\circ$ le pont X-O-X est linéaire, les fréquences $\nu^{\text{sym}}_{(\text{X-O-X})}$ et $\nu^{\text{out}}_{(\text{X-O-X})}$ sont égales.

Comme les angles γ sont toujours obtus, nous attendons les deux résultats suivants dans les spectres infrarouge :

- (i) les bandes les plus intenses se produisent dans le domaine de fréquence $\nu^{\text{asym}}_{(\text{X-O-X})}$, c'est-à-dire le domaine de fréquence élevée.
- (ii) l'intensité des bandes $\nu^{\text{sym}}_{(\text{X-O-X})}$ doit prédominer sur celles de $\nu^{\text{out}}_{(\text{X-O-X})}$.

Pour les composés XO_n de structure tridimensionnelle constitués de ponts X-O-X, la description des vibrations du réseau en termes de vibrations $\nu_{(\text{Te-O-Te})}$ permet d'analyser les différents facteurs régissant les positions et les intensités des bandes dans les spectres Raman et infrarouge. En particulier, le rôle de la valeur γ de l'angle X-O-X dans l'éclatement des fréquences $\nu^{\text{asym}}_{(\text{Te-O-Te})}$ et $\nu^{\text{sym}}_{(\text{Te-O-Te})}$ peut être facilement visualisé. Dans le mode $\nu^{\text{sym}}_{(\text{X-O-X})}$, la constante de force k de la liaison X-O dépend de $\sin \gamma/2$. Dans le mode $\nu^{\text{asym}}_{(\text{X-O-X})}$, elle dépend de $\cos \gamma/2$, voir Figure 39. Lorsque $\gamma=180^\circ$, le fragment X-O-X est linéaire et l'éclatement des modes est maximal.

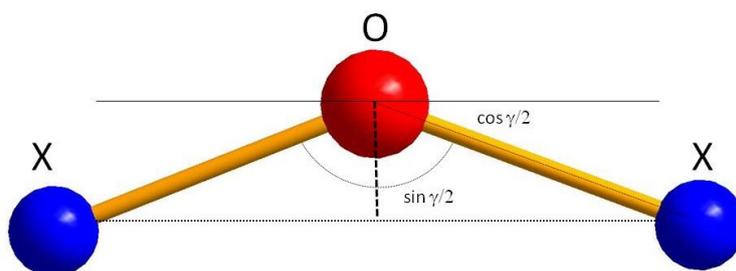


Figure 39. Relations angulaires du pont X-O-X.

Dans ce cas, les vibrations $\nu^{\text{asym}}_{(\text{X-O-X})}$ stretching pures occupent la partie des hautes fréquences du spectre, tandis que les vibrations $\nu^{\text{sym}}_{(\text{X-O-X})}$ deviennent des vibrations bending pures incluant les déformations angulaires O-X-O et X-O-X. Les modes sont appelés modes mous, ce qui explique pourquoi les réseaux cubiques de type pérovskite XO_3 et AXO_3 , en règle générale, ont un facteur de stabilité très faible face aux rotations de l'unité XO_6 . Les vibrations hors du plan correspondraient plutôt à des modes durs et l'origine de cette dureté vient de la constante de force liée à la déformation O-X-O. Leurs positions peuvent être attendues dans le milieu voire dans le domaine de faible fréquence.

Le Tableau 6 regroupe les fréquences calculées du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans les deux zones de Brillouin (le centre Γ et le bord de zone R) et de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Compte tenu du tableau de corrélation entre les deux symétries (

Figure 40), la description des modes est faite parmi les 3 possibilités $\nu_{(\text{Te-O-Te})}$ soit symétrique soit antisymétrique soit hors du plan.

Dans ce même tableau on retrouve pour le réseau cubique un nombre d'onde imaginaire ($222i \text{ cm}^{-1}$) appartenant au mode R_1^+ . Ce fait traduit une instabilité du réseau $\text{TeO}_3\text{-}c$ vis-à-vis du déplacement atomique, ce que prévoyait Glazer [102] lors de l'analyse de la distorsion par suite d'une transformation O^1h vers D^63d dans les pérovskites.

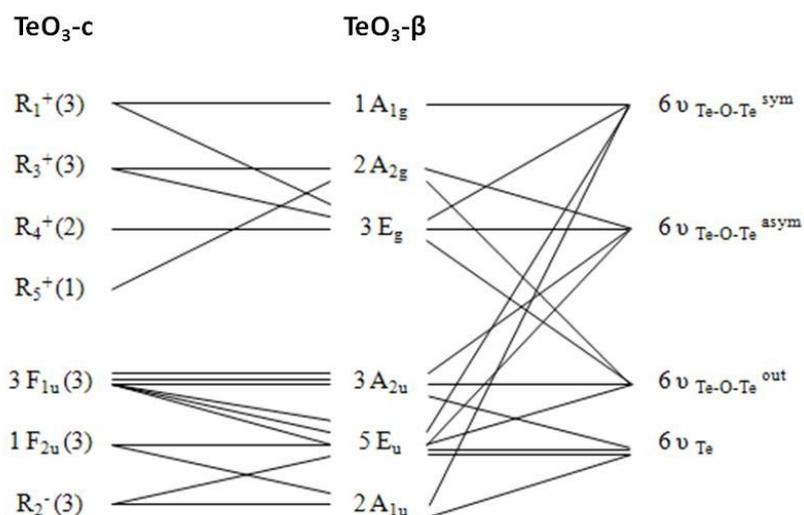


Figure 40. Distributions et relations des symétries pour les modes normaux de $\text{TeO}_3\text{-}c$ (points R et Γ) et $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (point Γ), décrits en terme de mouvements $\nu_{\text{Te-O-Te}}$ et ν_{Te} , les nombres entre parenthèses montrent la multiplicité de la dégénérescence, la notation R_1^+ , R_2^+ ... est prise arbitrairement.

La cause de cette instabilité $\text{TeO}_3\text{-}c$ n'est pas évidente, devenant instable le réseau va se déformer. Toutefois selon les calculs *ab initio*, l'évolution c vers β est accompagnée d'un allongement des liaisons Te-O de 1,92 à 1,94 Å indiquant que dans la structure cubique, il y aura une compression du fait des distances plus faibles entraînant des contraintes à l'intérieur du réseau cubique $\text{TeO}_3\text{-}c$ en raison d'un effet de compression. Cet effet d'instabilité induite par des contraintes est décrit dans la référence [104].

Fréquences <i>ab initio</i> calculées et assignements de symétrie		Description des modes
$\text{TeO}_3\text{-}\beta$	$\text{TeO}_3\text{-}c$ ($\Gamma + R$)	
0 (E_u)	0 (F_{1u})	Translation
0 (A_{2u})	0 (F_{1u})	Translation
238 (E_u)	201 (F_{1u})	$\nu_{\text{Te}} + \nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{out}}$
264 (E_g)	222i (R_1^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym+out}}$
271 (A_{2u})	201 (F_{1u})	$\nu_{\text{Te}} + \nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{out}}$
290 (E_u)	358 (R_2^-)	$\nu_{\text{Te}} + \nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{out}}$
339 (A_{1u})	159 (F_{2u})	ν_{Te}
333 (A_{1g})	222i (R_1^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym}}$
435 (A_{2g})	362 (R_3^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{out}}$
449 (E_u)	159 (F_{2u})	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym}}$
459 (A_{1u})	358 (R_2^-)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym}}$
491 (E_g)	362 (R_3^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym}}$
663 (E_g)	642 (R_4^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{asym}}$
752 (A_{2u})	794 (F_{1u})	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{asym}}$
794 (E_u)	794 (F_{1u})	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{asym}}$
858 (A_{2g})	969 (R_5^+)	$\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{asym}}$

Tableau 6. Fréquences de vibration simulées (cm^{-1}), assignements des bandes vibrationnelles pour le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et la maille virtuelle de $\text{TeO}_3\text{-}c$ en zone Γ et R de la zone de Brillouin (*i* indique une valeur imaginaire) et description des modes.

La stabilisation du réseau au cours de la conversion $c\text{-}\beta$ virtuelle peut être liée à un effet purement cinématique. En fait, dès que les angles Te-O-Te linéaires commencent à plier (proches de leur valeur finale égale à 138°), les déplacements des atomes d'oxygène dans les modes de rotation TeO_6 ne restent plus orthogonaux aux liaisons Te-O . Par conséquent, les constantes de force des liaisons Te-O contribueront à transformer la composante R_1^+ du réseau cubique $\text{TeO}_3\text{-}c$ en deux composantes $A_{1g} + E_g$ du réseau $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en renforçant ces dernières. Leur fréquence évolue selon les valeurs indiquées dans le Tableau 6 et la Figure 41.

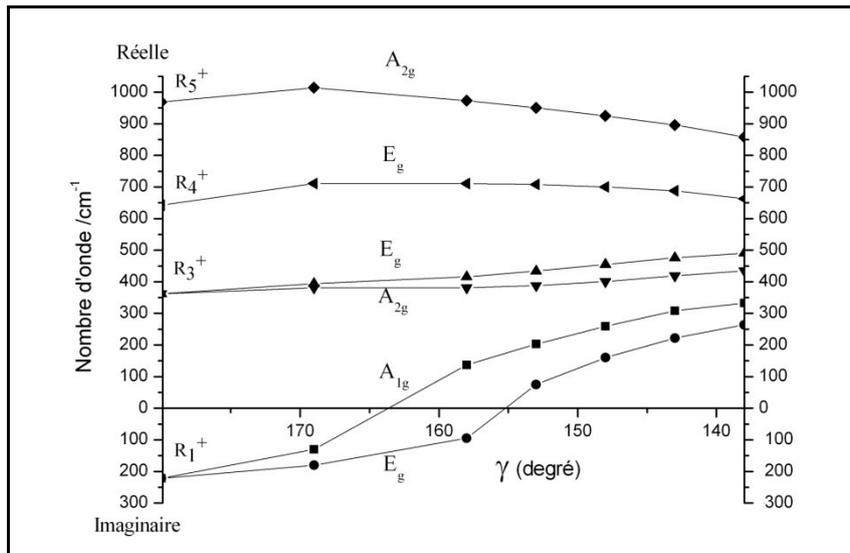


Figure 41. Positions des modes Γ pendant la conversion de $\text{TeO}_3\text{-}c$ vers $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (variation de γ de 180° à 138°), les points en-dessous de zéro correspondent à des valeurs imaginaires.

En raison de la transformation O_h^1 vers D_{3d}^6 , les octaèdres tournent comme des corps rigides autour d'axes C_3 qui devient le principal élément de symétrie du groupe D_{3d}^6 . Étant donné que les octaèdres voisins tournent en opposition de phase (voir Figure 42), le volume de la maille primitive double, et les modes R^+ silencieux du réseau $\text{TeO}_3\text{-}c$ deviennent les modes du point Γ ($k=0$) de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, donnant ainsi naissance dans le spectre Raman à la bande A_{1g} la plus intense.

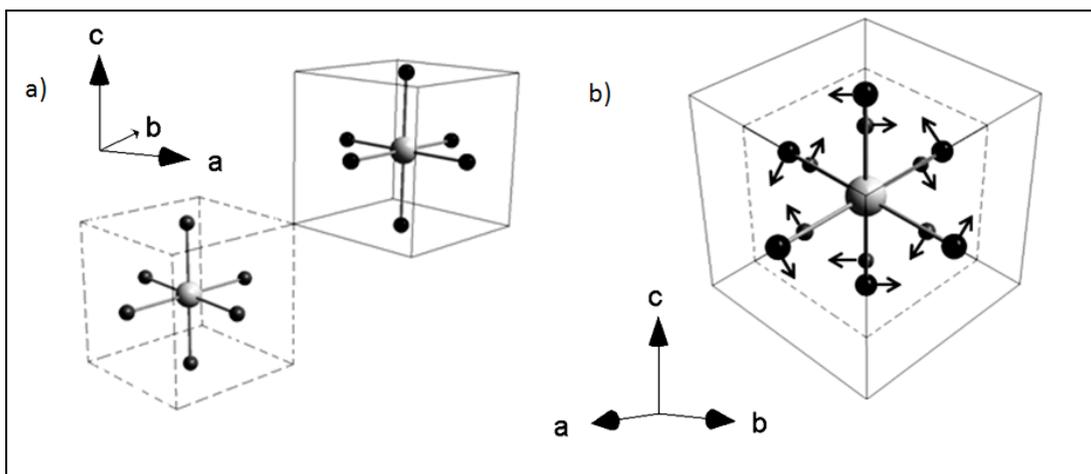


Figure 42. (a) deux octaèdres TeO_6 dans le réseau de $\text{TeO}_3\text{-}c$, séparés par un vecteur (a,a,a) ; (b) Vecteur propre du mode doux R_1^+ selon la direction $[111]$.

Rappelons que la ligne $\nu^{\text{sym}}_{(\text{X-O-X})}$ dominant le spectre de diffusion Raman est inhérent aux spectres des systèmes de type framework.

III.2. Le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

L'intérêt porté au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est lié aux propriétés d'optique non-linéaire que les composés à base d'oxyde de tellure IV présentent [105, 106]. C'est pourquoi l'oxyde à base de tellure IV, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, a été longuement étudié au laboratoire d'un point de vue cristallographique et vibrationnel afin de relier la structure de ce composé aux propriétés. Ici nous nous attachons à donner uniquement les informations structurales et vibrationnelles essentielles qui vont nous permettre de comparer ce composé de base $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ au composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Ces deux phases possèdent des structures évidemment complètement différentes, de part déjà les entités structurales de base qui les constituent à savoir le disphénoïde TeO_4 pour $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et l'octaèdre TeO_6 dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Les spectres vibrationnels respectifs sont antagonistes, ils présentent deux cas typiques, l'un de type îlot l'autre de type framework, c'est pourquoi il nous semble intéressant de comparer ces composés.

III.2.1. Description de la structure de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

Le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ cristallise dans un système quadratique ($P4_12_12 - D_{4d}^4$, $Z=4$) dont les paramètres de mailles sont les suivants : $a = b = 4.808 \text{ \AA}$, $c = 7.612 \text{ \AA}$ et $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ [107]. Traditionnellement, les atomes de tellure sont considérés comme les centres de bipyramides à base triangulaire dans laquelle un des sommets du triangle équatorial est occupé par la paire électronique libre de l'atome de tellure, et les deux autres sont occupés par des atomes d'oxygène formant des liaisons *Te-O équatoriales* courtes ($1,87 \text{ \AA}$). Deux liaisons axiales, plus longues ($2,12 \text{ \AA}$), finissent de former le polyèdre TeO_4 que l'on appelle disphénoïde. Chaque enchaînement de liaisons axiales et équatoriales forme des ponts *Te-ax-O-eq-Te* (voir Figure 43). Cependant, la classification traditionnelle de cette structure comme réseau tridimensionnel homogène semble discutable. D'un côté les longueurs des deux liaisons formant les ponts sont très différentes, ce qui rend le pont asymétrique. D'un autre côté les deux liaisons équatoriales du disphénoïde ainsi que l'angle entre ces liaisons sont proches des valeurs données pour les pseudo-molécules celles des molécules TeO_2 isolées ($1,83 \text{ \AA}$ et 101°). Ainsi, le « cœur » du disphénoïde ressemble à des molécules TeO_2 , et en conséquence, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ peut être considéré comme un cristal plutôt moléculaire.

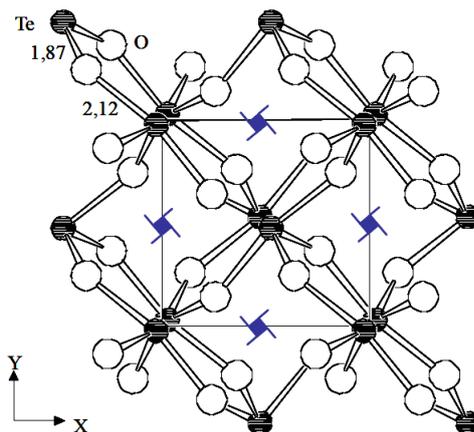
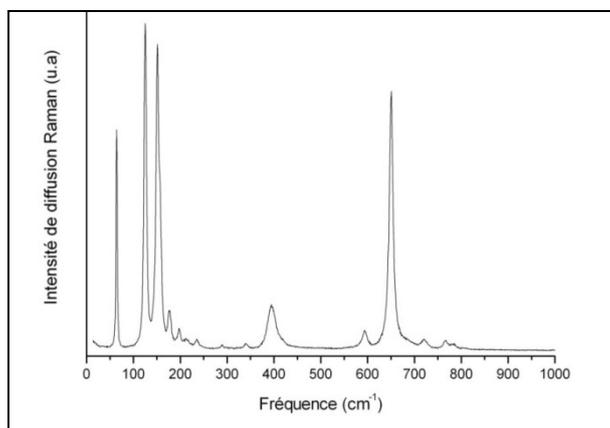


Figure 43. Projection dans le plan xOy de la structure de la phase paratellurite, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

III.2.2. Spectres vibrationnels de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$

Les spectres vibrationnels de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ont été précédemment enregistrés [108] et modélisés. Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge ont été précédemment enregistrés au laboratoire sur des échantillons pulvérulents. Au dessus de 300 cm^{-1} le spectre de diffusion Raman (voir Figure 44) est caractérisé par une série de bandes parmi lesquelles nous remarquons une bande intense située à 650 cm^{-1} et une beaucoup plus faible située vers 390 cm^{-1} . Le spectre infrarouge de la poudre de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ enregistré entre 50 et 700 cm^{-1} comporte des bandes intenses situées respectivement à 610 et 680 cm^{-1} ainsi qu'à 775 cm^{-1} , Figure 44.



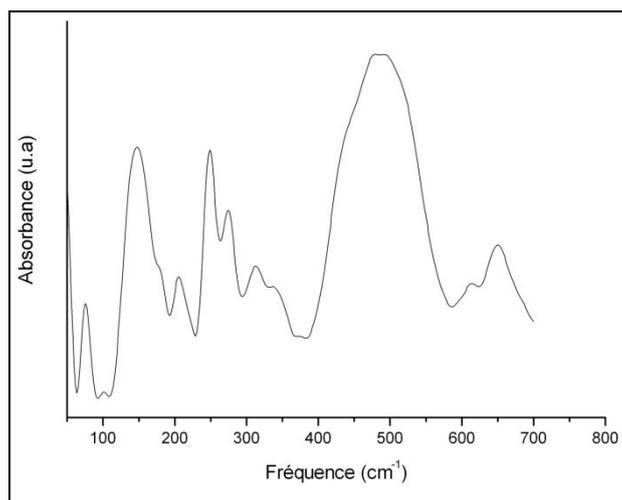


Figure 44. Spectre de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

La maille primitive de ce composé comporte quatre unités TeO_2 soit douze atomes. Ainsi trente trois phonons sont attendus, reparties dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{4d}^4 .

$$\Gamma = 4 A_{1g} + 5 B_{1g} + 4 B_{2g} + 4 E_g + 4 A_{2u} + 4 E_u$$

La théorie des groupes prévoit vingt-et-une vibrations observables en diffusion Raman ($4 A_1 + 5 B_1 + 4 B_2 + 4 E$) et douze observables en infrarouge ($4 A_2 + 4 E$).

Une modélisation des spectres vibrationnels au point Γ de la zone de Brillouin a été réalisée avec le logiciel LaDy afin d'attribuer les bandes spectrales.

Une simulation *ab initio* des spectres vibrationnels a été également réalisée au moyen du programme CRYSTAL06. L'optimisation structurale est effectuée en décrivant la zone de Brillouin par une grille de k-points $6 \times 6 \times 6$, les résultats de cette optimisation sont répertoriés dans le Tableau 7.

$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ [107]				Optimisation <i>ab initio</i> de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$			
Paramètres de maille (Å)	a=b		c	Paramètres de maille (Å)	a=b		c
	4,808		7,612		4,901		7,791
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Te	0,0268	0,0268	0	Te	0,0278	0,0278	0
O	0,1386	0,2576	0,1862	O	0,1386	0,2586	0,1844

Tableau 7. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

La modélisation par dynamique de réseau et la simulation *ab initio* des spectres vibrationnels présentées dans le Tableau 8, Figure 45 et Figure 46 sont en bon accord avec les données expérimentales. Il apparaît clairement à la vue de cette modélisation que le mode situé à 650 cm⁻¹, qui est le plus intense du spectre de diffusion Raman, est lié aux vibrations des liaisons Te-O équatoriales de longueur 1,87 Å et, plus précisément, au mouvement des pulsations des liaisons terminales des entités pseudo-moléculaires TeO₂.

Mode de description	Fréquences expérimentales		Fréquences modélisées	Fréquences simulées par <i>ab initio</i>
A _{1g}	150	[109]	147	151
	233		212	231
	393		421	390
	649		650	640
A _{2u}	82	[105]	83	86
	259		266	284
	315		317	321
	575		574	593
B _{1g}	63	[109]	58	63
	126		110	135
	179		174	183
	317		316	237
	609		621	591
B _{2g}	156	[109]	145	161
	288		235	285
	414		408	417
	794		806	785
E (u,g)	125	[105]	123	122
	175		152	180
	209		213	225
	299		255	309
	338		341	331
	379		382	342
	643		608	634
	769		739	767

Tableau 8. Fréquences de vibrations calculées et expérimentales du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (cm^{-1}).
L'attribution symétrique des vibrations observées a été déterminée expérimentalement (spectres polarisés).

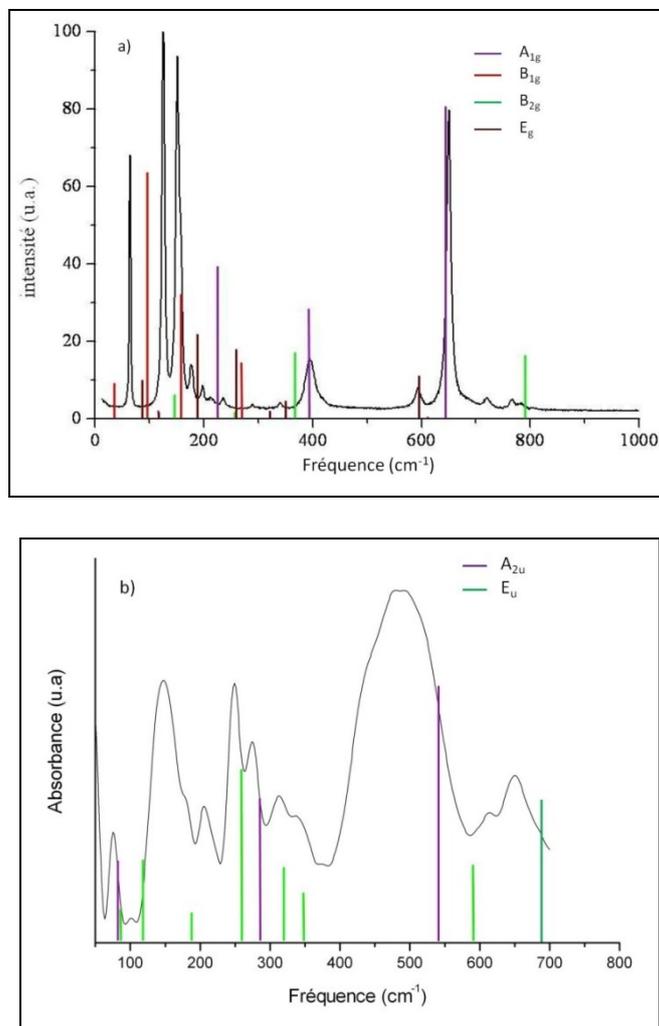


Figure 45. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

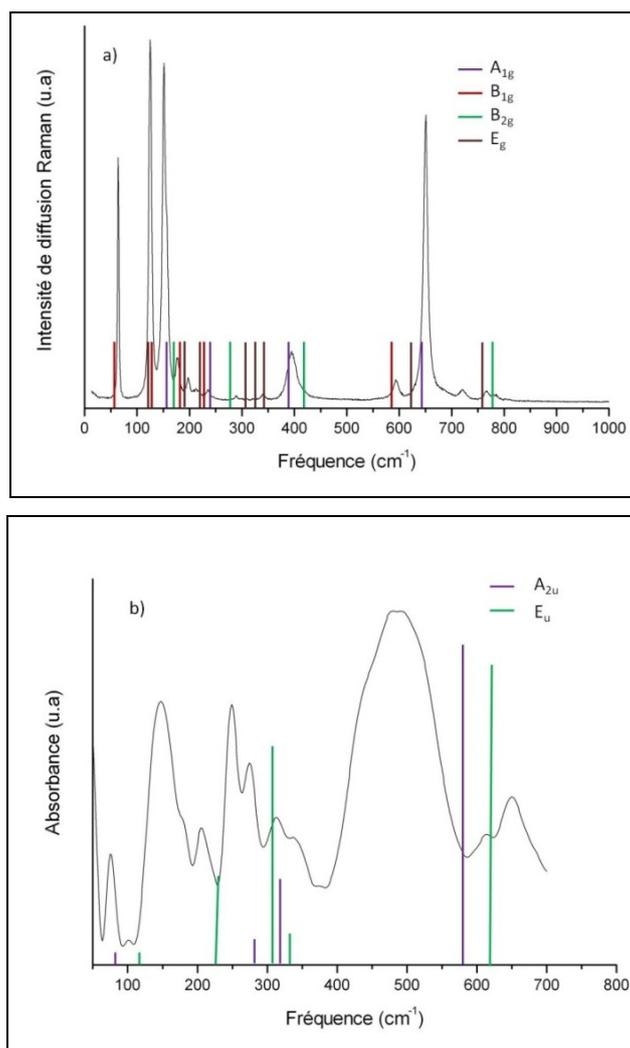


Figure 46. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et calculés *ab initio* du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

D'après toutes les études vibrationnelles menées [75, 76] au laboratoire il apparaît clairement que $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ peut être classé comme ayant une structure principalement moléculaire dont les groupements élémentaires sont les entités TeO_2 ($l_{\text{Te-O}} = 1,87 \text{ \AA}$ et $\alpha_{\text{O-Te-O}} = 103^\circ$) avec des interactions intermoléculaires assez fortes.

III.2.3. Discussion

Parmi les oxydes cristallisés de type XOn appartenant aux éléments p, deux types différents de structures peuvent être distingués théoriquement :

Type A : Tous les électrons de valence des atomes X sont impliqués dans les liaisons XO qui forment des unités XO_{2n} isotropes dépourvues, de dipôle interconnectées, par des ponts X-O-X où la densité électronique de valence est distribuée symétriquement par rapport aux atomes O.

Habituellement, pour ce type de structure, les angles X-O-X sont supérieurs à 120° , et le mode actif en Raman ν^{sym} (X-O-X) donnant lieu à la bande la plus intense, correspond à une vibration de type « bending » plutôt qu'à une vibration de type « stretching » des oxydes. De plus, aucune raie intense en Raman ne doit être observée au-dessus de 600 cm^{-1} , région des vibrations ν^{asym} (X-O-X). C'est le cas par exemple du spectre Raman du quartz.

Type B : Les électrons de la couche s des atomes X forment le doublet électronique non lié (que nous appellerons paire libre) permettant aux électrons de la couche p de former des unités structurales anisotropes XO_n de type « ilots » (que nous appellerons island-type). Cependant ceci n'est pas valable pour les unités structurales XO_{2n} !

En fait, dans un tel cas, le nuage de valence électronique autour d'un atome X est divisé en deux parties. L'une d'elles correspond à la paire libre, et représente une « zone inerte » pour les liaisons chimiques. L'autre partie concerne tous les électrons chimiquement actifs formant des liaisons X-O avec des ordres de liaison, bloquant ainsi la formation de ponts X-O-X plus ou moins symétriques.

En conséquence, les atomes X et leurs atomes d'oxygène voisins composent l'espèce XO_n liés principalement par des forces électrostatiques, formant ainsi le réseau de type « ilots ». C'est le cas, par exemple du cristal SO_2 [106], dans lequel toutes les liaisons X-O sont terminales.

Le caractère non pontant de ces structures peut être facilement évalué par l'allure générale de leurs spectres Raman dans lequel la bande la plus intense doit être située au dessus de 600 cm^{-1} et doit correspondre à des vibrations de type « stretching » des liaisons X-O terminales, tandis que la gamme $300\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ doit être vide ou contenir des bandes de faible intensité. C'est pourquoi l'allure globale du spectre Raman est un critère objectif pour affecter les composés au type A ou B.

En effet, l'appartenance de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ aux composés de type A est sans équivoque. Le spectre Raman de ce composé possède un seul mode de vibration A_{1g} , $\nu_{\text{Te-O-Te}}^{\text{sym}}$ (333 cm^{-1}) qui domine absolument tout le spectre. L'analyse vibrationnelle permet de décrire le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ comme une structure dite de type « framework » ou encore tri-dimensionnelle. Ce qui est logiquement en concordance avec l'étude structurale.

Contrairement au réseau de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans lequel les unités TeO_6 n'ont rien de commun avec la molécule plane TeO_3 (D_{3h}) de la phase gazeuse, l'unité structurale de base dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est un fragment courbé TeO_2 ($l_{\text{Te-O}} = 1,87 \text{ \AA}$, l'angle $\text{O-Te-O} = 104^\circ$ [107]) dont la géométrie diffère légèrement de celle de la molécule isolée TeO_2 ($L_{\text{Te-O}} = 1,83 \text{ \AA}$, l'angle $\text{O-Te-O} = 108^\circ$ [106]) dans lequel l'ordre de liaison Te-O est proche de deux [110]. En conséquence, une constitution quasi-moléculaire du réseau de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ a été discutée dans les travaux , dans lequel l'anisotropie de la distribution de la densité électronique de valence à l'intérieur du disphénoïde TeO_4 a été considéré d'un point de vue différent.

Cependant, l'opinion fréquente que les fragments de TeO_4 dans $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ sont isotropes comme les fragments SiO_4 dans SiO_2 est incorrecte, car cela impliquerait que TeO_2 est une structure de type A. Nous craignons que cette idée soit non seulement sans fondement, mais aussi trompeuse pour caractériser la composition chimique des matériaux à base de TeO_2 .

Pour justifier ce point, il suffit de comparer le spectre Raman de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ à celui de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. D'une part, l'absence de raies intenses entre 300 et 500 cm^{-1} montre objectivement le caractère non pontant de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. D'autre part, la position haute fréquence de la bande de plus forte intensité A_1 (fréquence d'environ 650 cm^{-1} [112]) implique sans équivoque sa contribution aux vibrations des liaisons terminales Te-O , indiquant des molécules de type « ilot » dans le réseau de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

Deux arguments quantitatifs peuvent être ajoutés:

- les calculs *ab initio* montrent que les ordres de liaison de la distance Te-O_{eq} et de la distance Te-O_{ax} sont égaux à $1,7$ et $0,3$, respectivement [110];
- il peut être déduit de la figure 47 dans [113] que leurs constantes de force sont environ de $3,0$ et $0,75 \text{ mdyne/\AA}$, respectivement. Ceci signifie qu'aucune description des modes normaux de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, liés à des mouvements mixtes des liaisons du disphénoïde TeO_4 (ou des ponts Te-eqOax-Te), n'est physiquement compatible, c'est-à-dire que ces mouvements ne peuvent pas être mélangés de façon dynamique.

Dans cette optique, la modélisation , réalisée précédemment au laboratoire, montre que les huit modes normaux de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ correspondants aux six bandes situées au-dessus de 550 cm^{-1} [105, 112], sont facilement interprétables comme quatre modes d'élongation symétrique ν_1 ($A_1 + B_2 + E$) (voir par exemple la Figure 47), et quatre modes antisymétriques ν_3 ($A_2 + B_1 + E$) des unités TeO_2 . Selon ces études, le mode A_1 situé près de 392 cm^{-1} (voir la Figure 47)

comprend plusieurs contributions dynamiques, à savoir, celle de la participation des déformations de type bending de $\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te-O}_{\text{eq}}$ mélangé avec celle des variations de contact de Te-O_{ax} et O-O . Aucun d'entre eux ne peut considérablement perturber la polarisabilité électronique du réseau, ce qui explique la faible intensité Raman de la bande en question.

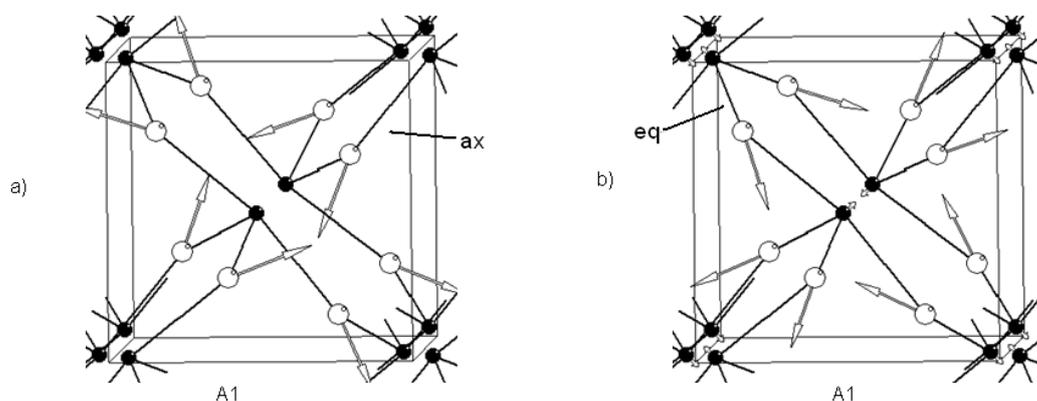


Figure 47. Déplacement atomique des modes de vibration Raman concernant les bandes situées à 392 cm^{-1} (a) et 649 cm^{-1} (b) de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$; Te – boules noires, O – boules grises [76]

L'apparition de modes intenses actifs en Raman en dessous de 200 cm^{-1} dans le spectre de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et leur absence dans le spectre de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ doivent être considérés. D'après la référence [75], ces bandes correspondent aux rotations des pseudo-molécules TeO_2 , et leurs intensités Raman sont explicables suggérant une grande différence entre les polarisabilités le long et à travers l'axe C_2 . Évidemment, une telle situation est impossible si des fragments de structure sont les octaèdres isotropes TeO_6 .

Ainsi, l'analyse comparative de toutes les zones du spectre Raman de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, fournit les preuves indiquant une distinction fondamentale entre la constitution chimique de ces composés, les attribuant à des types mentionnés ci-dessus A et B, respectivement.

III.3. Le composé Te_2O_5 .

Le composé Te_2O_5 est un composé mixte ($\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$) avec un rapport stoechiométrique de un TeO_2 pour un TeO_3 . Son expression formulaire est alors $\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5$. Les discussions

suivantes s'appuient sur cette identité afin de comprendre les combinaisons possibles entre les unités de base qui le composent.

III.3.1. Description de la structure de Te_2O_5

La structure de Te_2O_5 a été déterminée pour la première fois par Lindqvist et al [114]. Ce composé cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $\text{P}12_11 - \text{C}^2_2$, $Z=2$. Les paramètres de maille sont : $a = 5,368 \text{ \AA}$, $b = 4,696 \text{ \AA}$, $c = 7,955 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,82^\circ$, $Z = 2$. La structure de Te_2O_5 est formée de feuillets d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ de type ReO_3 , de composition globale $(\text{TeO}_4)_n$ où chaque octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ partage quatre sommets avec quatre autres octaèdres voisins. Ces couches sont fortement reliées entre elles par des chaînes $[\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}]_n^{2n+}$ parallèles à l'axe z de la maille. Cet empilement tridimensionnel est schématisé à la Figure 48, la Figure 49 montre un fragment de cet empilement afin de mieux visualiser les enchaînements des polyèdres entre eux. Les octaèdres TeO_6 situés dans les couches sont connectés par des ponts simples équivalents aux ponts du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, ainsi on retrouve le pont $\text{Te-O}_3\text{-Te}$ dont l'angle est égale à 136° et les distances Te-O_3 sont respectivement $1,91 \text{ \AA}$ et $1,93 \text{ \AA}$ et le pont $\text{Te-O}_2\text{-Te}$ dont l'angle est 134° et les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_2$ sont $1,97 \text{ \AA}$ et $1,93 \text{ \AA}$. Ces octaèdres possèdent chacun deux liaisons terminales dont les distances sont $d(\text{Te-O}_1) = 1,93 \text{ \AA}$ et $d(\text{Te-O}_4) = 1,84 \text{ \AA}$. Les disphénoïdes TeO_4 sont donc reliés aux octaèdres par les oxygènes O_1 et O_4 formant des distances équatoriale et axiale $d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_1) = 1,91 \text{ \AA}$ et $d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_4) = 2,07 \text{ \AA}$ respectivement, l'atome de tellure Te^{IV} est lié également avec un autre disphénoïde par deux liaisons avec l'atome d'oxygène O_5 formant des liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_5$ équatoriale = $1,89 \text{ \AA}$ et $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_5$ axiale = $2,08 \text{ \AA}$.

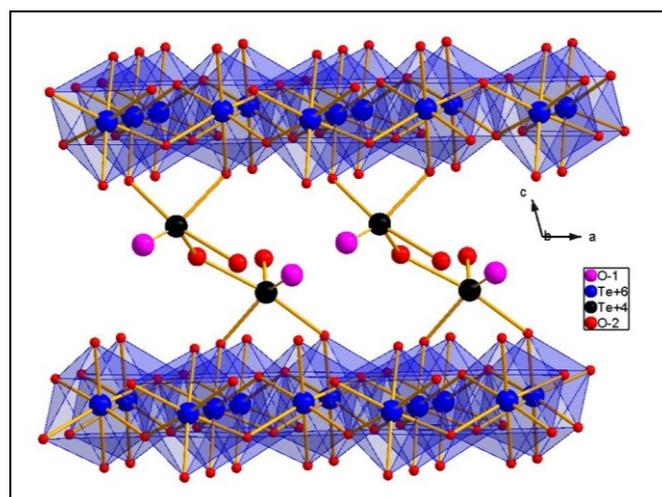


Figure 48. Projection dans le plan xOz de la structure de Te_2O_5 .

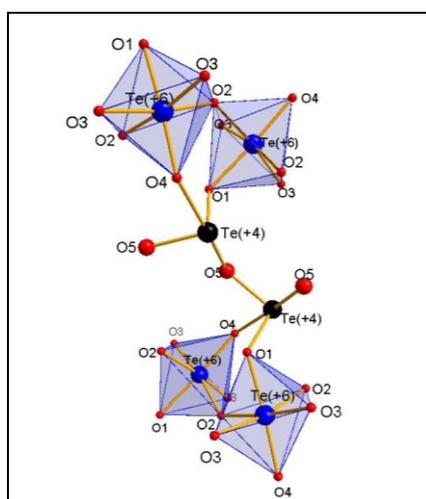


Figure 49. Fragment de l'enchaînement structural entre les atomes de tellure VI et de tellure IV dans la structure de Te_2O_5 .

III.3.2. Spectres vibrationnels de Te_2O_5

Après de multiples essais de synthèses (chauffage de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, essais en tube scellés, ...), nous n'avons réussi à synthétiser parfaitement Te_2O_5 . Ainsi, seul le spectre de diffusion Raman (Figure 50) répertorié dans la littérature [99] est présenté dans ce travail. Le domaine spectral s'étend de 100 à 900 cm^{-1} . L'allure générale du spectre est riche en bandes de vibration (par rapport au spectre de diffusion Raman de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$). Toutefois on peut noter deux bandes plus intenses situées à 466 cm^{-1} et 802 cm^{-1} .

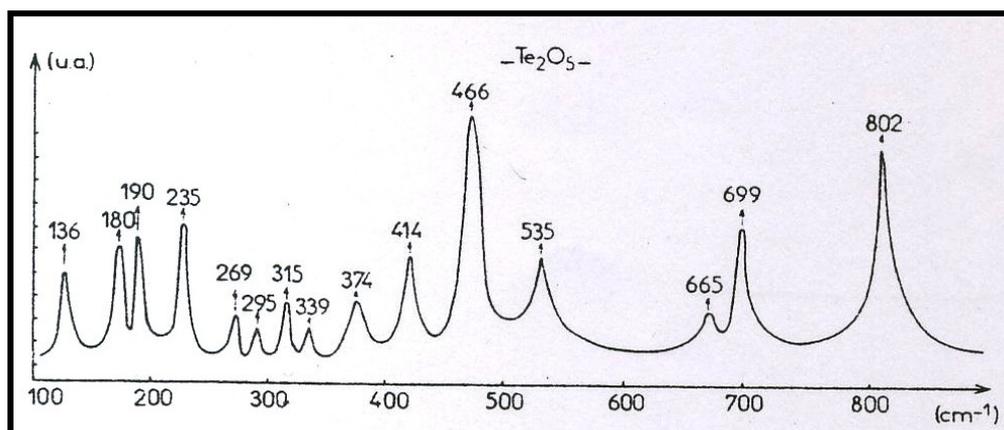


Figure 50. Spectre de diffusion Raman du composé Te_2O_5 .

La maille primitive de ce composé comporte deux unités Te_2O_5 soit quatorze atomes. La théorie des groupes prévoit donc trente-neuf vibrations actives en diffusion Raman et en spectroscopie infrarouge : $\Gamma = 20 \text{ A} + 19 \text{ B}$.

Afin d'attribuer les différentes bandes spectrales, la modélisation et la simulation des spectres vibrationnels ont été effectués en utilisant la même démarche que celle utilisée dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

- Modélisation par Dynamique de Réseau

Afin d'analyser et de clarifier les rôles joués par les différentes interactions « atomes-atomes » dans les fréquences de vibration, des calculs complémentaires ont été effectués. Nous avons considéré la structure de Te_2O_5 comme une organisation de couches d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ liés par des chaînes de disphénoïdes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$. La première phase de la modélisation a été d'introduire les constantes de force des liaisons pontantes inter-octaèdres ainsi que les liaisons considérées comme terminales si l'on ne s'intéresse qu'aux entités octaédriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ (colonne $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ du Tableau 9). Dans un second temps les constantes de force des liaisons associées à l'atome de tellure Te^{IV} ont été ajoutées laissant apparaître l'entité moléculaire TeO_2 (colonnes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ du Tableau 9). Enfin les interactions oxygène-oxygène ont été considérées afin d'ajuster le spectre calculé de façon suffisante (« Tout réseau »). La comparaison du spectre de diffusion Raman expérimental [99] et la modélisation par dynamique de réseau est présentée à la Figure 51.

Représentation irréductible	K ($\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$)	K ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$)	Tout réseau	Représentation irréductible	K ($\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$)	K ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$)	Tout réseau	
A	0	0	179	B	0	0	204	
	0	0	205		0	0	204	
	0	0	249		0	0	249	
	0	0	277		0	0	308	
	0	0	288		0	0	337	
	0	0	369		0	0	371	
	276	276	466		275	275	411	
	372	372	446		377	377	427	
	548	548	410		530	548	410	541
			669		791		669	805
	0	598	662		0	598	688	
	657	657	847		657	657	798	
	698	710	745		699	712	730	
	724	724	738		721	721	857	

Tableau 9. Fréquences vibrationnelles calculées du composé Te_2O_5 obtenues par la modélisation progressive en considérant : les polyèdres TeO_6 , TeO_2 et les interactions O-O.

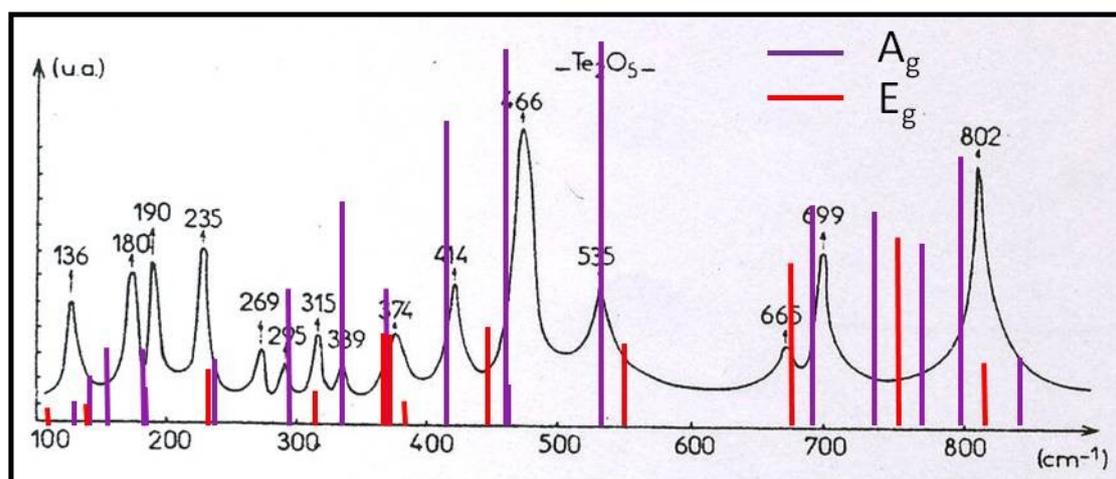


Figure 51. Comparaison du spectre de diffusion Raman expérimental et calculé par dynamique de réseau de Te_2O_5 .

La première étape de notre modélisation, insertion des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ dans le logiciel LaDy, permet de situer les bandes à 276 cm^{-1} et 372 cm^{-1} dans le même domaine de fréquence que la bande de vibration du pont symétrique $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Cette ressemblance permet d'attribuer ces bandes respectivement aux vibrations des ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_2\text{-Te}^{\text{VI}}$ et $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_3\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans le réseau de Te_2O_5 . L'ajout des interactions $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ permet l'apparition de bandes attribuées aux vibrations terminales des liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ les plus courtes dans le même domaine de fréquence que les vibrations terminales $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ appartenant au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (598 cm^{-1}). L'ajout des interactions oxygène-oxygène permet de mettre en place le spectre de diffusion Raman. En effet certaines distances O-O sont très courtes de l'ordre de $2,54\text{ \AA}$ à $2,80\text{ \AA}$ ce qui explique dans un premier temps une inversion des positions des bandes attribuées aux ponts et un déplacement des fréquences. Ainsi les bandes de vibrations situées initialement à 276 cm^{-1} et 372 cm^{-1} sont déplacées et inversées respectivement à 466 cm^{-1} et 446 cm^{-1} .

- Calcul *ab initio*

Afin de rendre compte du spectre entier de diffusion Raman du composé Te_2O_5 nous avons réalisé des calculs de fréquences par simulation *ab initio*. Les résultats de l'optimisation de la structure de Te_2O_5 se trouvent dans le Tableau 10. Une grille de $3\times 3\times 3$ k-points a été utilisée pour définir la zone de Brillouin.

Te_2O_5 [31]				Optimisation <i>ab initio</i> de Te_2O_5			
Groupe d'espace	P12 ₁ 1 – C _{2v}						
Paramètres de maille (Å)	a	b	c	Paramètres de maille (Å)	a	b	c
		4,808			7,612		5,477
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Te	0.2572	0.0000	0.0123	Te	0,2569	0,0032	0,0114
Te	0.1416	0.6130	0.3817	Te	0,1446	0,6212	0,3840
O	0.1635	0.2039	0.7948	O	0,1615	0,2015	0,7945
O	0.0377	0.2705	0.0988	O	0,0376	0,2670	0,0995
O	0.5355	0.2659	0.0935	O	0,5341	0,2629	0,0931
O	0.6607	0.3273	0.7717	O	0,6623	0,3192	0,7748
O	0.8713	0.4679	0.5082	O	0,8744	0,4735	0,5107

Tableau 10. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé Te_2O_5 .

D'après la Figure 52 les bandes du spectre de diffusion Raman calculées par simulation *ab initio* correspondent aux bandes du spectre expérimental. Les calculs *ab initio* permettent, quand l'optimisation est satisfaisante, d'établir une gamme de bandes spectrales fiable.

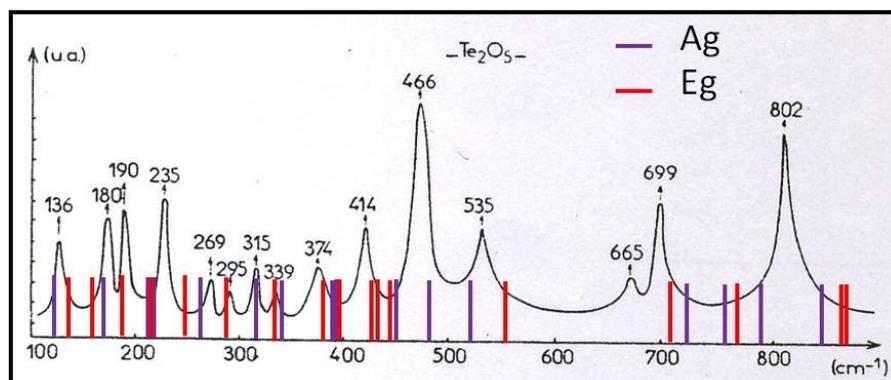


Figure 52. Comparaison des spectres de diffusion Raman expérimental et calculé *ab initio* du composé Te_2O_5 .

Toute la richesse en bandes de vibration du spectre de diffusion Raman de Te_2O_5 permet de mettre en évidence le mélange de plusieurs signatures de différents fragments. On distingue d'une part le caractère de type framework des couches d'octaèdres de TeO_6 par des bandes de vibrations ν^{sym} (Te-O-Te) située au centre du spectre de diffusion Raman et d'autre par le caractère de type moléculaire des chaînes de disphénoïdes TeO_2 par des bandes de vibrations situées dans le domaine 700 cm^{-1} . Ce composé semble appartenir à la fois aux composés de type framework et à la fois aux composés de type îlots, comme décrit précédemment dans le même paragraphe.

III.4. Le composé Te_4O_9

Le composé Te_4O_9 est un composé mixte ($\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$) avec un rapport stoechiométrique de trois TeO_2 pour un TeO_3 . Son expression formulaire est alors $\text{Te}^{\text{IV}}_3 \text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_9$. Les discussions suivantes s'appuient, comme dans le cas de Te_2O_5 , sur cette identité afin de comprendre les combinaisons possibles entre les unités de base qui le composent.

III.4.1. Synthèse de l'oxyde mixte Te_4O_9

Le composé Te_4O_9 a été obtenu en chauffant lentement l'acide orthotellurique H_6TeO_6 (Aldrich 99,9%) jusqu'à une température de 320°C pendant 30 minutes puis à une température de 450°C pendant 5h.

Suite à la synthèse de l'oxyde Te_4O_9 une identification de phase a été réalisée par diffraction des rayons X. Le diagramme (Figure 53) permet de juger de la pureté de notre produit.

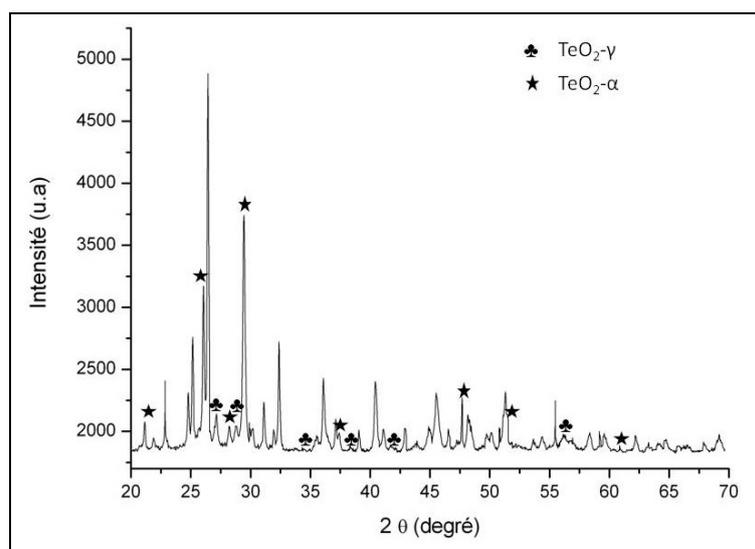


Figure 53. Diagramme de diffraction des rayons X de Te_4O_9 [115] contenant les impuretés $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ [116] et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ [107].

On remarque que le produit synthétisé n'est pas pur, il contient également des phases en faibles quantités de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

III.4.2. Description de la structure de Te_4O_9

Le composé Te_4O_9 a été étudié la première fois par Moret et al. [117], puis sa structure a été déterminée par Lindqvist et al. [115]. Il cristallise dans le système trigonal de groupe d'espace $R\bar{3}H - C_{3i}^2$, $Z=2$; les paramètres de maille décrits dans le système hexagonal sont : $a = b = 9,32 \text{ \AA}$, $c = 14,486 \text{ \AA}$, $Z = 6$. Le composé Te_4O_9 possède une structure en feuillets. Ces feuillets sont formés d'octaèdres TeO_6 dits discrets connectés à des disphénoïdes TeO_4 . Ces feuillets sont empilés dans la direction de l'axe c de la maille. L'empilement est désordonné, ce qui peut être expliqué par le fait que les couches ne sont liées que par de très faibles

interactions, de type Van der Waals (la distance la plus courte entre ces feuillets est égale à 2,78 Å). Les octaèdres TeO_6 possèdent trois liaisons égales à 1,90 Å et trois liaisons égales à 1,95 Å, quant au disphénoïde les liaisons qu'il possède sont égales à 1,88 Å et 1,90 Å pour les liaisons équatoriales et à 2,02 Å et 2,14 Å pour les liaisons axiales, (Figure 54).

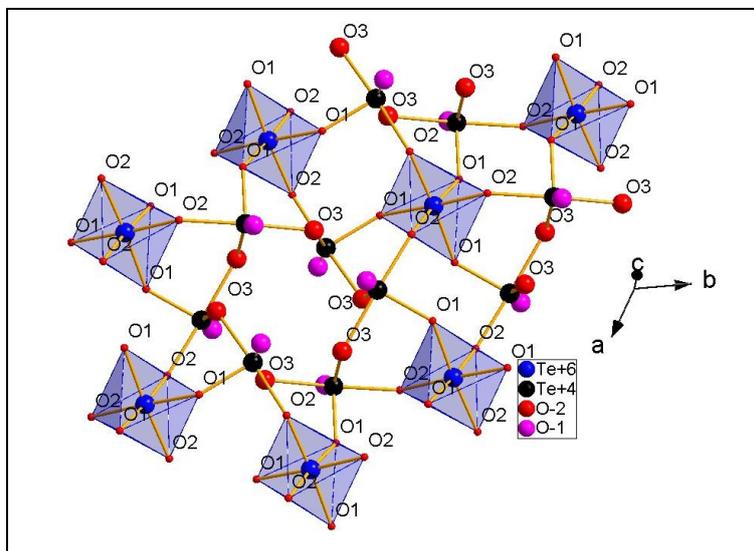


Figure 54. Projection d'un feuillet issue de la structure de Te_4O_9 dans le plan xOy .

III.4.3. Spectres vibrationnels de Te_4O_9

Le spectre de diffusion Raman d'un échantillon pulvérulent de Te_4O_9 quasi pur (Figure 55) a été enregistré à température ambiante entre 150 et 1000 cm^{-1} . Nous avons vu au paragraphe précédent que le composé Te_4O_9 contient les impuretés $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Nous connaissons les spectres de diffusion Raman de ces phases considérées comme impuretés, dans notre cas, nous avons alors pu, lors de l'enregistrement du spectre de diffusion Raman du composé Te_4O_9 , se positionner sur une partie de l'échantillon ne donnant aucun spectre semblable à celui des impuretés. Il n'est pas aussi évident de procéder de cette même façon pour le spectre d'absorption infrarouge. L'acquisition du spectre d'absorption infrarouge n'est pas aussi ponctuelle que l'acquisition d'un spectre de diffusion Raman. Après plusieurs essais il semblerait que ce spectre ne contienne aucune bande de vibrations propre aux impuretés. Il est lui aussi très riche en bandes, les plus intenses sont situées dans la région 300 cm^{-1} à 500

cm^{-1} . Des bandes moins intenses mais d'intensités assez importantes sont présentes au-delà de 600 cm^{-1} et on retrouve un groupement dans les basses fréquences ($< 200 \text{ cm}^{-1}$).

Le spectre d'absorption infrarouge a été enregistré à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (figure 50). Contrairement au spectre de diffusion Raman il n'a pas été possible de focaliser sur un point précis de l'échantillon afin d'obtenir un spectre vierge d'impuretés. C'est pourquoi certaines bandes du spectre infrarouge ne peuvent être attribuées.

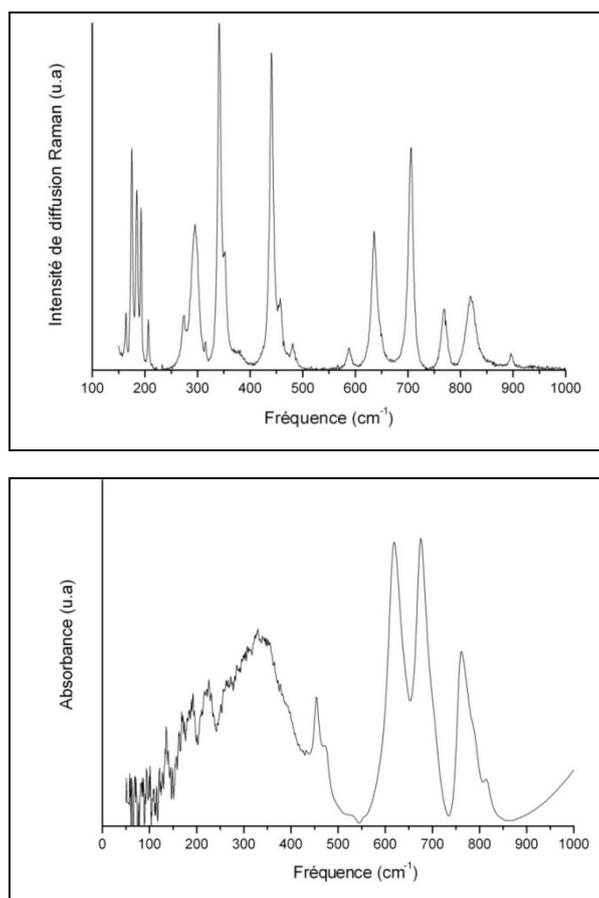


Figure 55. Spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du composé Te_4O_9 .

La maille élémentaire de ce composé comporte deux unités Te_4O_9 soit vingt-six atomes. Ainsi soixante quinze phonons sont attendus et répartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe C_{3i}^2 au point Γ de la zone de Brillouin :

$$\Gamma = 13 A_g + 13 E_g + 12 A_u + 12 E_u.$$

La théorie des groupes prévoit donc trente neuf vibrations actives en Raman ($13 A_g + 13 E_g$) et trente six vibrations actives en infrarouge ($12 A_u + 12 E_u$).

Le problème qui est vite apparu ici a été de savoir si les bandes contenues dans ces spectres vibrationnels étaient complètement attribuables au composé Te_4O_9 . C'est pourquoi nous avons utilisé deux méthodes.

- Simulation *ab initio*

Avant tout calcul de fréquence vibrationnel, il est nécessaire d'optimiser la structure du composé Te_4O_9 . Cette optimisation a été réalisée grâce au logiciel CRYSTAL06 en décrivant la zone de Brillouin par une grille de k-points $4 \times 4 \times 4$. Cette grille de k-points est plus petite que la grille utilisée pour l'optimisation de la structure de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ car tout simplement le volume de la maille de Te_4O_9 dans la zone de Brillouin est plus petit que le volume de la maille de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ dans cette même zone. Afin d'obtenir la même précision sur le partitionnement de la zone de Brillouin que dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ il est important de garder une proportionnalité entre le volume et le nombre de k-points. Les paramètres structuraux finaux sont présentés Tableau 11.

	Structure Te_4O_9 [115]			Structure optimisée <i>ab initio</i> de Te_4O_9		
Groupe d'espace	R-3 H					
Paramètres de maille (Å)	a = b = 9,32 c = 14,486			a = b = 9,491 c = 15,091		
Atome	x	y	z	x	y	z
Te^{VI}	1/3	2/3	0,48473	1/3	2/3	0,48228
Te^{IV}	0,73555	0,02099	0,4202	0,73449	0,02199	0,42100
O	0,3650	0,8458	0,5667	0,36821	0,84673	0,56251
O	0,8218	0,3153	0,5928	0,81932	0,31042	0,59182
O	0,2581	0,0282	0,4543	0,25888	0,03447	0,45670

Tableau 11. Comparaison des paramètres de la structure de Te_4O_9 et de la structure optimisée de Te_4O_9 par CRYSTAL06.

Suite à cette optimisation nous avons calculé les fréquences de vibration des spectres de diffusion Raman et infrarouge du composé Te_4O_9 , Tableau 12, Figure 56.

Ces résultats permettent de clarifier l'appartenance des bandes de vibrations aux spectres ou non. En effet, toutes les bandes simulées et expérimentales se correspondent à peu près,

excepté la bande à 896 cm^{-1} qui n'est pas présente dans notre spectre simulé. A ce jour nous n'avons pas encore déterminé l'origine de cette bande.

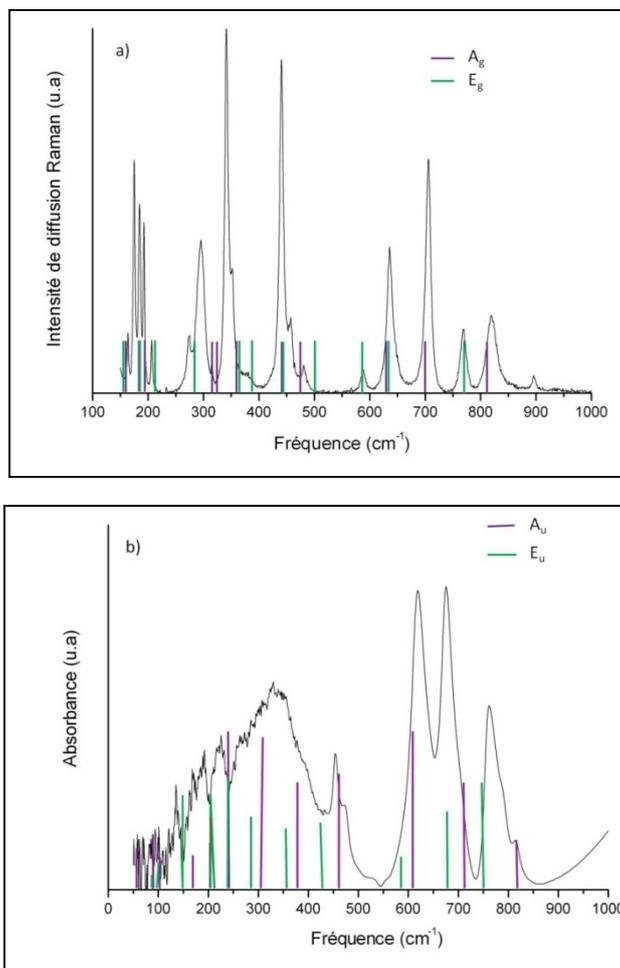


Figure 56. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et calculés *ab initio* du composé Te_4O_9 .

- La modélisation par Dynamique de Réseau

Dans le même esprit que précédemment la modélisation permet d'attribuer les bandes de vibration des spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge. Nous avons considéré la structure de Te_4O_9 comme une organisation d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets enchainés à des disphénoïdes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$. Les premières constantes de force introduites concernent les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ des octaèdres (colonne $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ du Tableau 12). Puis sont considérés les liaisons $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ des disphénoïdes $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$ (colonne $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$ du Tableau 12) et enfin les interactions oxygène-oxygène sont prises en compte (colonne « Tout réseau » du Tableau 12). La comparaison des spectres vibrationnels expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau est située à la Figure 57.

Mode	k ($\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$)	k ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$)	Tout réseau	<i>ab initio</i>	Mode	k ($\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$)	k ($\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$)	Tout réseau	<i>ab initio</i>
A_g	0	0	47	77	E_g	0	0	49	67
	0	0	76	119		0	0	71	110
	0	0	98	167		0	0	91	155
	0	0	109	184		0	0	142	189
	0	0	158	198		0	0	154	211
	0	0	236	319		0	0	193	281
	0	0	273	331		0	0	271	359
	0	240	344	358		0	233	353	387
	0	285	368	446		0	271	410	464
	0	340	451	476		0	320	452	501
	0	622	663	626		0	616	621	590
	537	718	829	810		455	678	756	767
	599	659	692	700		553	623	651	635
A_u	0	0	56	66	E_u	0	0	87	142
	0	0	90	128		0	0	96	169
	0	0	103	180		0	0	149	220
	0	0	169	232		0	0	204	236
	0	0	203	260		0	0	211	262
	0	0	242	288		0	0	239	335
	0	238	363	419		0	234	360	399
	0	282	413	461		0	273	381	414
	0	340	484	520		0	319	428	462
	0	624	644	625		0	616	628	604
	537	660	704	769		455	622	662	665
	599	718	820	801		553	678	753	755

Tableau 12. Comparaison des fréquences simulées et des fréquences vibrationnelles calculées par dynamique de réseau du composé Te_4O_9 obtenues par une modélisation progressive en considérant : les polyèdres TeO_6 , TeO_4 et les interactions O-O.

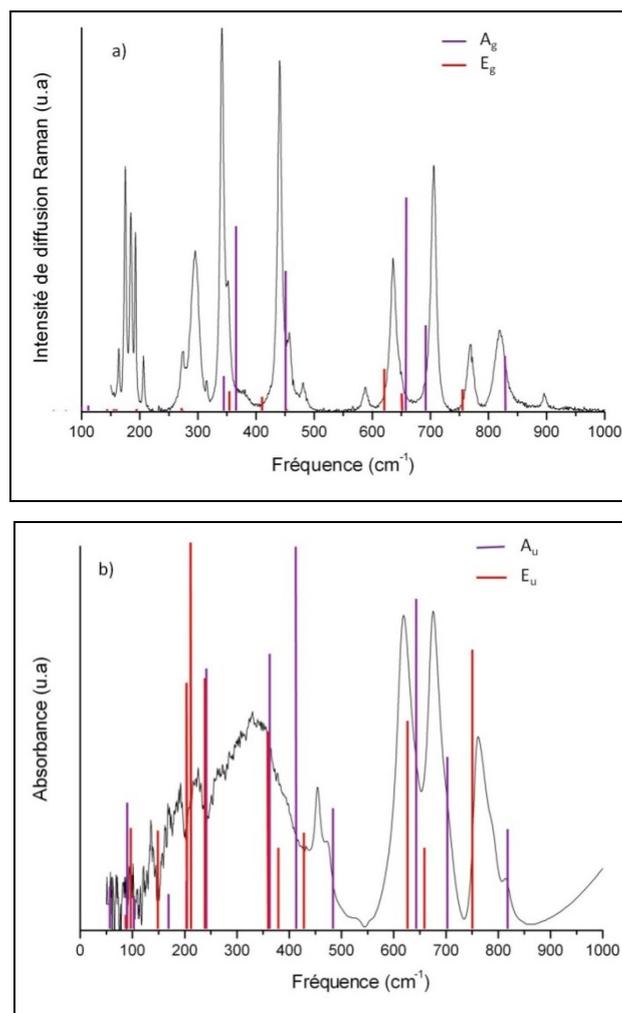


Figure 57. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau du composé Te_4O_9 .

La première étape de notre modélisation, insertion des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ dans le logiciel LaDy, permet d'attribuer les bandes à 537 cm^{-1} et 599 cm^{-1} aux vibrations des liaisons terminales de l'octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. La seconde étape de la modélisation, ajout des distances $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$, indique la présence d'un pont $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ quasi symétrique ($d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}) = 1,90\text{ \AA}$ et $d(\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}) = 1,95\text{ \AA}$). Ainsi les bandes situées à 340 cm^{-1} et 718 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations symétrique et antisymétrique du pont quasi symétrique $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}_1\text{-Te}^{\text{VI}}$. La bande situées à 659 cm^{-1} est attribuée à la vibration symétrique d'un pont antisymétrique ($d(\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}) = 2,02\text{ \AA}$ et $d(\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}) = 1,90\text{ \AA}$), cette vibration est alors définie comme une vibration d'une liaison terminale $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$. Il en va de même pour la bande située à 621 cm^{-1} , celle-ci est attribuable à la vibration d'une liaison terminale $\text{Te}^{\text{IV}}\text{-O}$. Cette bande est située dans le même domaine de

fréquence que la vibration d'une liaison terminale dans le cas de TeO₂-α. L'ajout des interactions O-O permet de mettre les spectres vibrationnels en place.

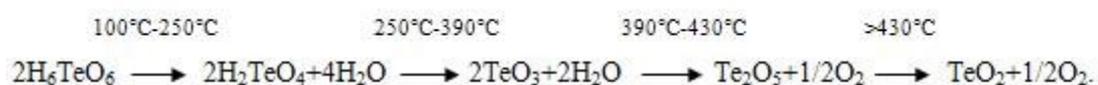
Grâce aux spectres vibrationnels calculés *ab initio*, nous avons pu déterminer la globalité des bandes de vibration du composé Te₄O₉ et grâce à la modélisation par dynamique de réseau nous avons pu assigner certaines bandes spectrales.

Toute la richesse en bandes de vibration du spectre de diffusion Raman de Te₄O₉ permet de mettre en évidence le mélange de plusieurs signatures de différents fragments. Bien que l'on note la présence de bandes de vibrations symétriques de ponts Te^{IV}-O-Te^{VI}, il n'est pas possible de définir un caractère de type framework, comme dans le cas de TeO₃-β. Il n'est pas non plus évident de définir un caractère de type îlot juste par la présence de bandes dans le domaine des hautes fréquences.

III.5. Evolution en température de TeO₃-β vers TeO₂-α

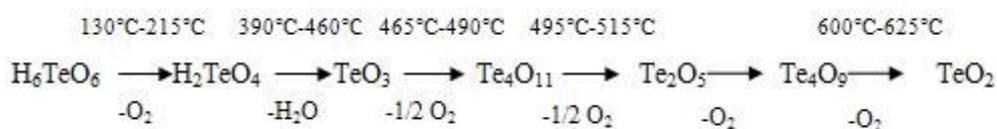
La compréhension du passage du composé TeO₃-β vers le dioxyde de tellure IV TeO₂-α a été étudiée maintes fois par de nombreux chercheurs. La plupart a analysé la décomposition thermique de l'acide orthotellurique H₆TeO₆ et certains se sont attachés uniquement au chauffage du composé TeO₃-β. Bien que ces études aient eu des points de départ différents toutes ont abouti à la même conclusion, c'est-à-dire l'obtention finale du composé TeO₂-α.

Patry [95] et Montignie [96] ont été les premiers auteurs à considérer le chauffage de l'acide orthotellurique qui se décompose en acide H₂TeO₄ puis en trioxyde de tellure VI, TeO₃. Cette analyse a été complétée par Loub et al. [118, 119] et ont montré le processus suivant :

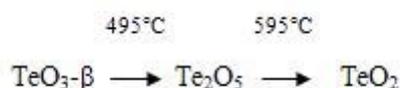


Cette même étude a été entreprise par Demina et al. [120] en 1981 et par Ahmed et al. [121] en 2000 qui ont observé la même décomposition. Cependant ils ont tous deux trouvé un composé intermédiaire appelé Te₄O₉ qui intervient après l'existence de Te₂O₅ mais avant celle de TeO₂-α. Ce n'est qu'en 1985 que Cordfunke et al. [122] ont précisé la nature du composé TeO₃ observé, il s'agissait de TeO₃-β.

Il existe une autre étude ayant eu lieu en 1981 par Rios [123] qui montre l'existence d'un autre composé intermédiaire, il s'agit de Te_4O_{11} voici le cheminement proposé :



Les études entreprises à partir de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ montrent à peu près les mêmes décompositions thermiques. Ainsi Montignie en 1946 prouve déjà que le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ se décompose en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ dès 400°C . Dumora et al. [97] en 1968 émettent la même idée, seule la plage de température diffère quelque peu. Puis Demina et al. [124] en 1981 pousse l'étude un peu plus loin en démontrant par analyse thermique le cheminement suivant :



Un diagramme de phase Tellure-Oxygène a été établi par Itkin et al. [125], on ne retrouve dans ce diagramme que les composés $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, Te_2O_5 et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, ils ne font aucun état des composés Te_4O_9 ou Te_4O_{11} .

Ces études permettent de se faire une idée assez claire de la décomposition thermique de H_6TeO_6 ou $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Cependant ces travaux ont été réalisés uniquement par analyse thermique, parfois combinée à une étude par diffraction des rayons X, mais n'ont jamais eu recours à une autre technique d'analyse. C'est pourquoi nous nous sommes concentrés sur une méthode de caractérisation par spectroscopie vibrationnelle en température, tout en utilisant parallèlement des techniques un peu plus « classiques » comme l'ont fait les précédents auteurs.

III.5.1. Analyse thermique

Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, synthétisé comme décrit précédemment, a été étudié par analyse thermique différentielle (ATD) couplée à une thermogravimétrie (TG). L'étude a été réalisée sous balayage d'air ambiant, l'enregistrement a été effectué en dynamique avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à une température de 700°C . Les courbes d'ATD et de TG du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ se trouvent Figure 58 et Figure 59.

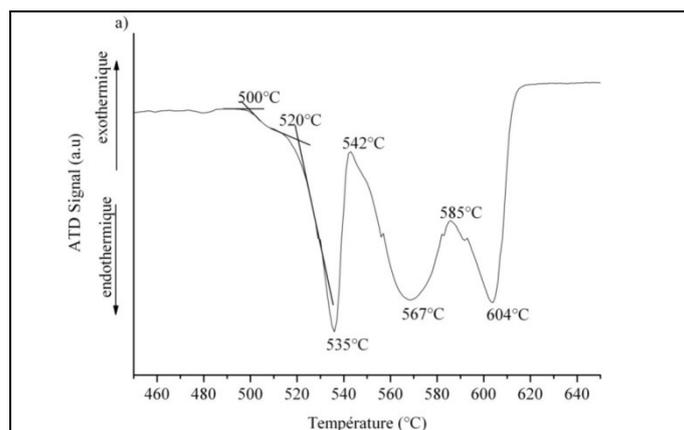


Figure 58. Analyse thermique différentielle du composé TeO_3 - β .

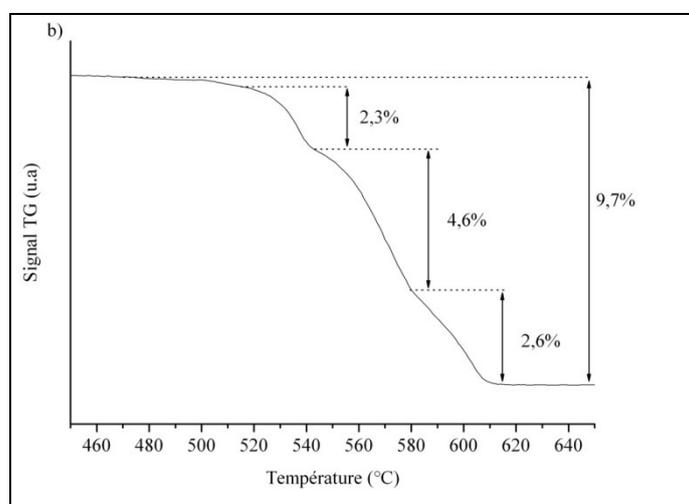


Figure 59. Thermogravimétrie de TeO_3 - β couplée avec l'ATD.

D'après les signaux de TG et d'ATD couplées on constate quatre phénomènes dont trois plus importants.

Afin de préciser les formulations ramenons toutes les formules des composés étudiés à une multiplicité de quatre atomes de tellure, on obtient alors une formule Te_4O_{12} pour le composé TeO_3 et une formule Te_4O_8 pour TeO_2 . La perte totale de masse étudiée (9,7%) ici correspond à la perte de masse de quatre oxygènes, ce qui semble cohérent avec les études menées précédemment, on part du composé Te_4O_{12} pour obtenir au final le composé Te_4O_8 . En ce qui concerne les pertes de masse intermédiaires :

- La première perte de masse de l'ordre de 0,2% sur une plage en température de 20°C est estimée à un décalage cinétique d'un composé apparaissant avant un autre.

- La seconde perte de masse égale à 2,3% correspond à la perte d'un oxygène donc au passage du composé Te_4O_{12} au composé Te_4O_{11} .
- La troisième perte de masse égale à 4,6% correspond à la perte de masse de deux oxygènes le composé Te_4O_9 est alors formé.
- La dernière perte de masse égale à 2,6% correspond à la perte de masse d'un oxygène on obtient alors le composé Te_4O_8 .

Afin de vérifier les estimations de perte de masse une analyse par diffraction des rayons X de la poudre utilisée lors de l'ATD a été entreprise. Il s'agit d'arrêter l'analyse à chaque pic endothermique et d'en faire un enregistrement par diffraction des rayons X, la Figure 60 montre les phases présentes pour chacun des pics ainsi que l'échantillon initial.

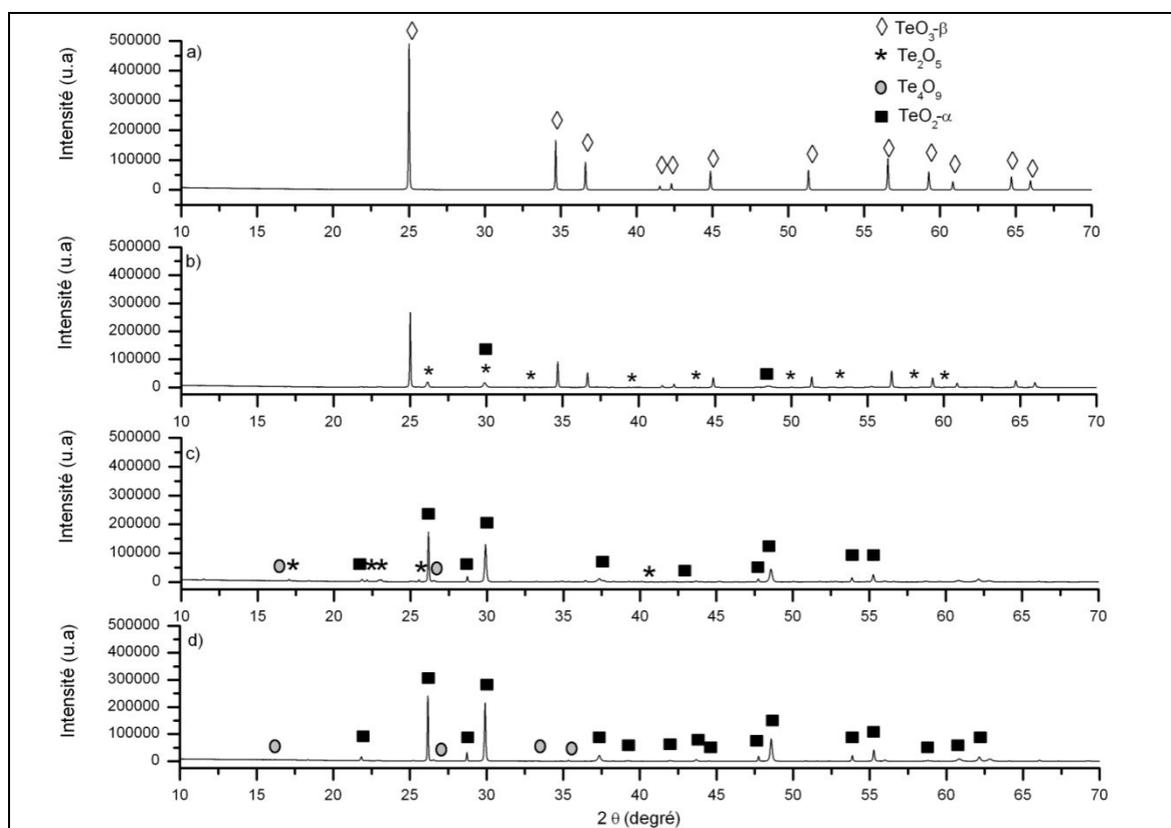
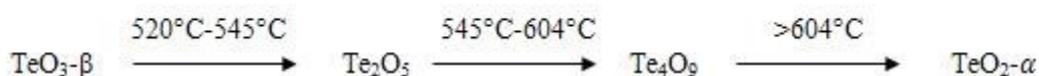


Figure 60. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre étudiée lors des pics endothermiques de l'ATD, a) échantillon initial, b) premier pic ATD, c) deuxième pic ATD, d) troisième pic ATD.

D'après les diagrammes de diffraction des rayons ci-dessus on constate tout d'abord la pureté de l'échantillon initial. Le diagramme du premier pic d'ATD correspond à la formation des composés Te_2O_5 et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, cependant il reste encore une quantité non négligeable du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Le second pic indique la présence de Te_2O_5 et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ ainsi que la

formation du composé Te_4O_9 . Le dernier pic montre l'existence de Te_4O_9 et de trace de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. De plus on ne note jamais la présence du composé Te_4O_{11} , composé jusqu'à présent non identifié, et qu'il y a toujours existence de plusieurs phases dans le même temps, ceci est dû à l'hétérogénéité du chauffage de ces composés.

L'indication donnée par cette étude est la suivante, le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ se transforme en Te_4O_{11} , ce dernier étant instable il se dismute automatiquement en deux composés qu'est le $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et le Te_2O_5 dans une plage de température de 520°C à 545°C . Puis ces composés se transforment en Te_4O_9 de 542°C à 604°C pour devenir le composé final $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Le cheminement global est le suivant :



III.5.2. Thermodiffraction des rayons X, suivi en direct

Les acquisitions sont réalisées grâce au diffractomètre Bucker D8. On chauffe le composé in situ à une température de 450°C puis on réalise une acquisition, on continue de monter en température jusqu'à 480°C en $5^\circ\text{C}/\text{min}$, on réalise une acquisition, on monte tous les 10°C et on enregistre un diffractogramme. La température finale est de 620°C puis on redescend à la température ambiante pour observer le composé final. Les différents diffractogrammes enregistrés se trouvent à la Figure 61. Un agrandissement, Figure 62, sur une plage angulaire de 20° à 40° a été réalisé pour mieux identifier les phases présentes.

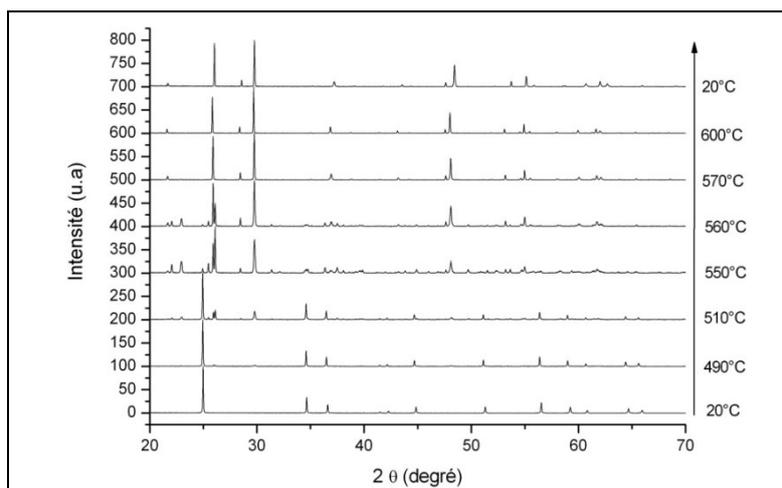


Figure 61. Diffractogrammes de rayons X en température du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

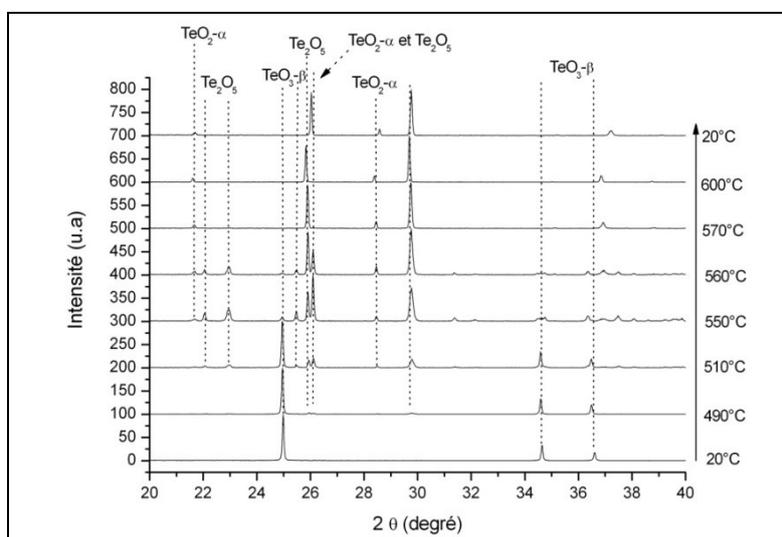


Figure 62. Agrandissement des diffractogrammes en température du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ sur une plage angulaire de 20° à 40° .

D'après les diffractogrammes précédents, on remarque que le composé Te_4O_9 n'est pas présent dans ce cycle de température, même après plusieurs essais ou l'on fait varier les paramètres d'acquisition. On peut penser que le domaine d'existence en température du composé Te_4O_9 est très faible.

Cette analyse confirme également la transformation du $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en Te_2O_5 puis finalement en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

III.5.3. Chauffage de TeO_3 - β dans four

Le but de cette manipulation est de voir si par une autre analyse on peut retrouver les mêmes résultats que ceux de l'ATD. On chauffe le composé TeO_3 - β dans un four tubulaire, le cycle est le suivant, la rampe de montée en température est de $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 450°C le palier est de 4h puis la descente s'effectue en $2,5^\circ\text{C}/\text{min}$. On fait alors un enregistrement en diffraction des rayons X et en diffusion Raman. Puis on replace le même échantillon dans le four tubulaire pour l'amener à 460°C en suivant le même protocole que précédemment, après refroidissement à température ambiante on fait une acquisition en diffraction des rayons X et en diffusion Raman. Puis on procède de même pour les autres expériences en augmentant la température à chaque fois de 5°C . Les enregistrements des spectres de diffusion Raman ont été réalisés avec un spectromètre Raman de Jobin et Yvon (T64000), le temps d'acquisition des mesures est de 100 secondes (x2) sur une région spectrale de 10 à 1000 cm^{-1} , la puissance échantillon est de $0,2\text{ mW}$ afin d'éviter toute transformation de l'échantillon due au laser. Les diagrammes de diffraction et l'analyse par spectroscopie vibrationnelle de chaque essai sont représentés respectivement Figure 63, Figure 64 et Figure 65.

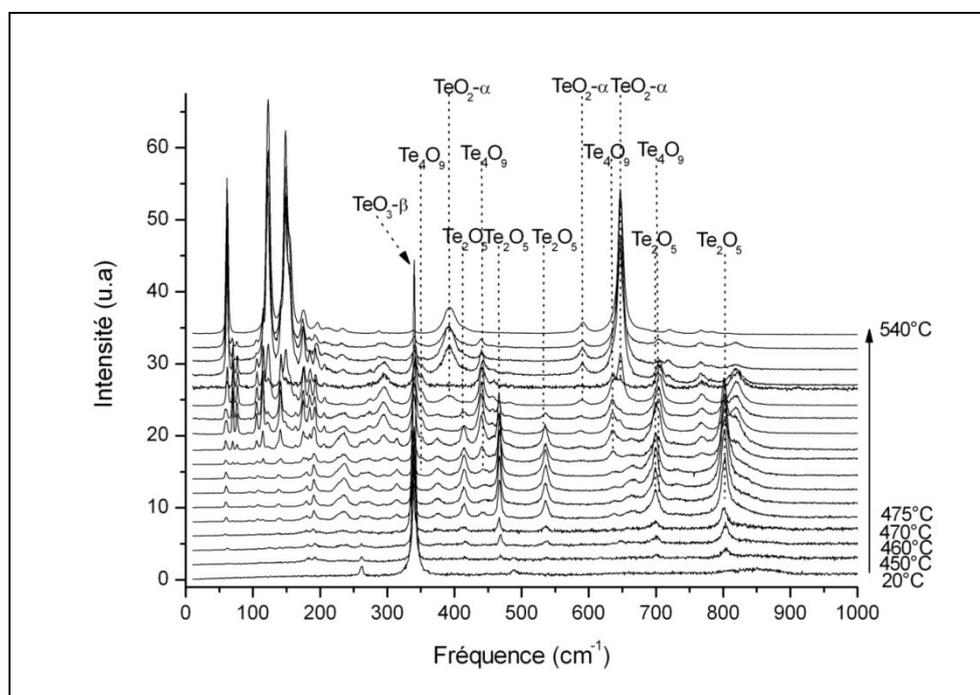


Figure 63. Spectres de diffusion Raman en fonction de la température du composé initial TeO_3 - β .

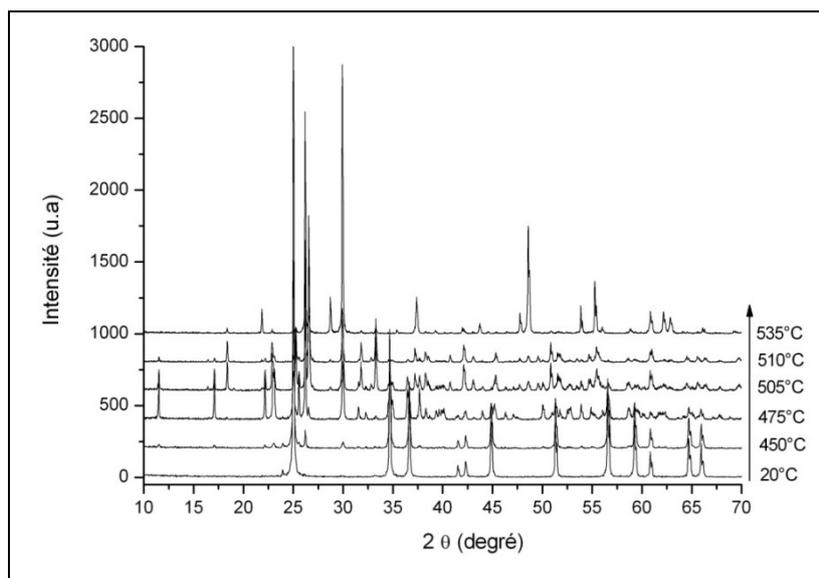


Figure 64. Diagrammes de diffraction des rayons X du composé TeO_3 - β en fonction de la température.

Pour plus de clarté un agrandissement des diagrammes de diffraction précédents a été réalisé dans la plage angulaire en 2θ (15° - 30°).

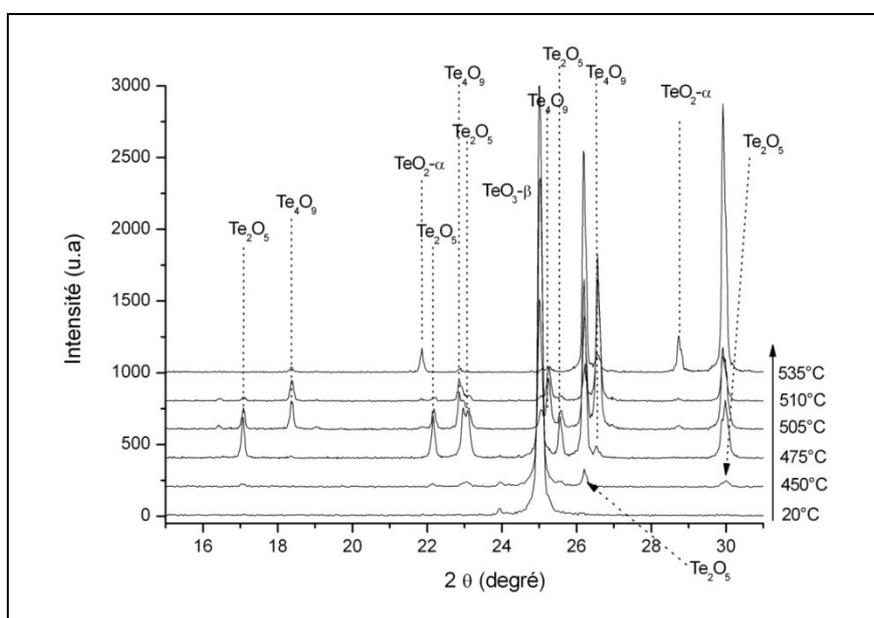


Figure 65. Agrandissement angulaire en 2θ 15° - 30° des diagrammes de diffraction de TeO_3 - β en fonction de la température.

Les analyses des spectres vibrationnels du début de chapitre permettent d'attribuer les bandes observées sur les spectres de diffusion Raman en fonction de la température. Nous avons

indiqué ici uniquement les bandes les plus caractéristiques des phases étudiées. Dans le même esprit de simplicité, un agrandissement des diffractogrammes a été réalisé sur une plage angulaire de 15° à 30° .

Le premier constat de ces deux études menées parallèlement est la non homogénéité de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. En effet, les phases présentes ont parfois des domaines d'existence communs, les changements de phases se font donc très lentement. La seconde observation est la température d'existence de ces composés, le Tableau 13 résume ces températures d'existence.

Températures de formation	Composé	Températures de décomposition
/	$\text{TeO}_3\text{-}\beta$	510°C
450°C	Te_2O_5	510°C
475°C	Te_4O_9	535°C
505°C	$\text{TeO}_2\text{-}\alpha$	/

Tableau 13. Domaines d'existences des phases lors de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en fonction de la température.

Remarque : Evolution différente en température par diffusion Raman in situ.

Après avoir caractérisé l'évolution de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ par ATD, thermodiffraction (diffraction des rayons X in situ), diffraction des rayons X ex situ et diffusion Raman ex situ, nous nous sommes attachés à comprendre cette transformation en spectroscopie Raman, afin de comparer ces résultats.

Les enregistrements des spectres de diffusion Raman en température ont été obtenus sur le spectromètre Raman Jobin et Yvon (T64000) à l'aide d'un four Linkam TMS 94. Les acquisitions ont été enregistrées lors de cartographie en température. Il s'agit de réaliser une cartographie de 8 heures sur une petite zone à différentes températures. La vitesse de montée

en température était de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, les paliers de température étaient respectivement de 20°C , de 100°C puis de 20°C , de 150°C , etc... comme l'indique le Schéma 1.

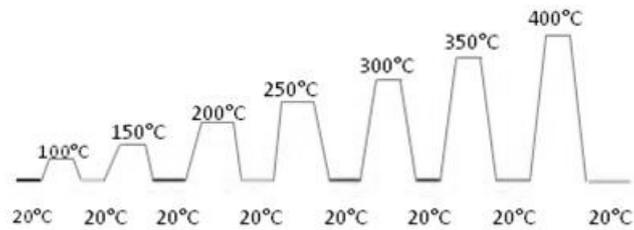


Schéma 1. Cycle thermique de l'expérience Raman in situ.

Les enregistrements ont été effectués à 20°C afin de s'affranchir de l'effet des bandes larges aux températures élevées. Les durées des acquisitions étaient de 200 secondes et la puissance du laser sur l'échantillon de 2mW. Les spectres donnés Figure 66 sont extraits d'un point de la cartographie. Ce point était représentatif d'une évolution différente de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en température.

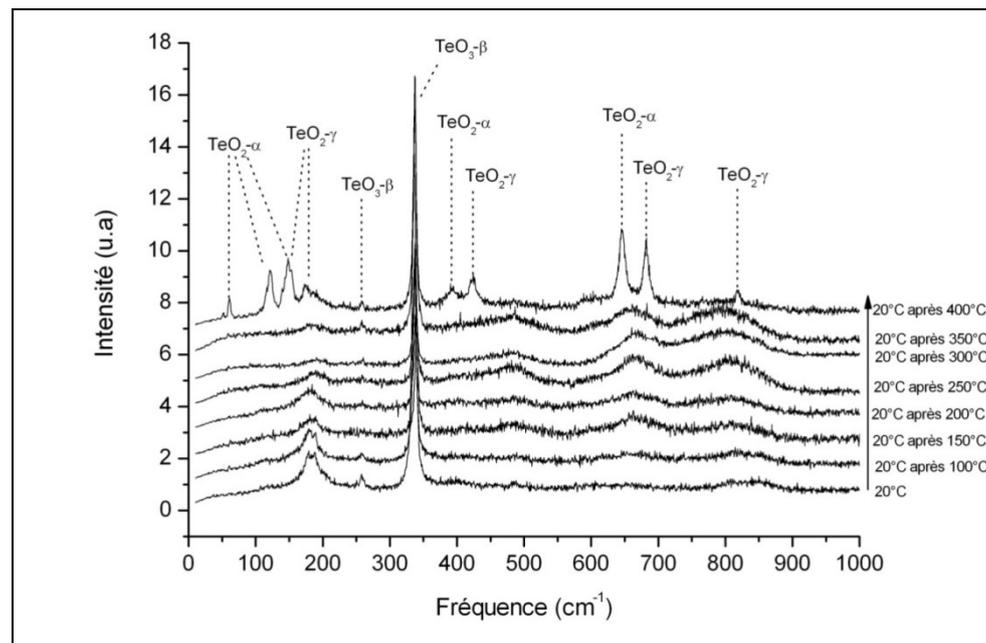


Figure 66. Spectres de diffusion Raman in situ du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$.

Tout d'abord il est important de noter que nous avons réalisé cette expérience dans des conditions particulières, l'intensité du laser sur l'échantillon était trop puissante. C'est pourquoi nous n'obtenons pas les mêmes résultats intermédiaires que dans les analyses précédentes, cependant le résultat final est le même, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ se décompose au final en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

En effet nous observons la transformation immédiate sous l'effet du laser (température 20°C) de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en une phase inconnue pour l'instant, celle-ci est caractérisée par une bande large vers 200 cm^{-1} du premier spectre.

Par la suite, des bandes larges apparaissent vers 600 cm^{-1} et 800 cm^{-1} suggérant la formation d'un composé amorphe. Les bandes larges sont dans le domaine des vibrations Te-O. Une bande large vers 450 cm^{-1} recouvre la région des bandes intenses de Te_2O_5 (466 cm^{-1}) et Te_4O_9 (450 cm^{-1}). Ce phénomène peut être expliqué par la puissance de chauffe du laser qui permet de provoquer un désordre local et une amorphisation de notre produit. Le passage du composé amorphe vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ via la présence de $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est analogue à ce observé par $\text{TeO}_2\text{-verre}$.

Le dernier spectre étudié après 400°C montre l'apparition du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ mais aussi du composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. Cette formation n'est pas étrange car des phénomènes similaires ont déjà été observés au laboratoire. D'après ces études l'apparition du composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est toujours précédée d'une amorphisation d'un composé initial et toujours suivi de la formation du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. D'ailleurs si on prolonge le chauffage on aboutit à la formation exclusive de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.

On remarque également ici que les transformations ne sont pas homogènes les phases coexistent aux mêmes températures.

III.5.4. Discussion

Les différentes études effectuées confirment dans la globalité les analyses thermiques recensées dans la littérature. Seules les températures diffèrent quelque peu, même dans nos analyses elles varient parfois.

Pour résumer, le chauffage du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ aboutit toujours au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Cette transformation finale donne naissance au préalable à deux composés intermédiaires qui sont Te_2O_5 et Te_4O_9 .

Cette filiation semble normale si on considère un composé dont le degré d'oxydation du cation est maximal, $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{-}\beta$. En chauffant, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ le premier composé apparaissant Te_2O_5 est constitué en proportion d'un tellure VI dont le degré d'oxydation est maximal et d'un tellure IV qui provient de la réduction du tellure VI, le système tend à devenir plus faible en énergie donc plus stable. Le second composé Te_4O_9 qui intervient lors du chauffage de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est lui constitué d'un tellure VI pour trois tellures IV, là encore le système minimise son

énergie. Le dernier composé obtenu est alors le $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ qui possède uniquement du tellure de valence IV.

Un tel phénomène lié aux énergies des systèmes est présenté Figure 67. Ces énergies ont été calculées *ab initio* à partir de l'optimisation des structures de composés étudiés par le logiciel CRYSTAL06.

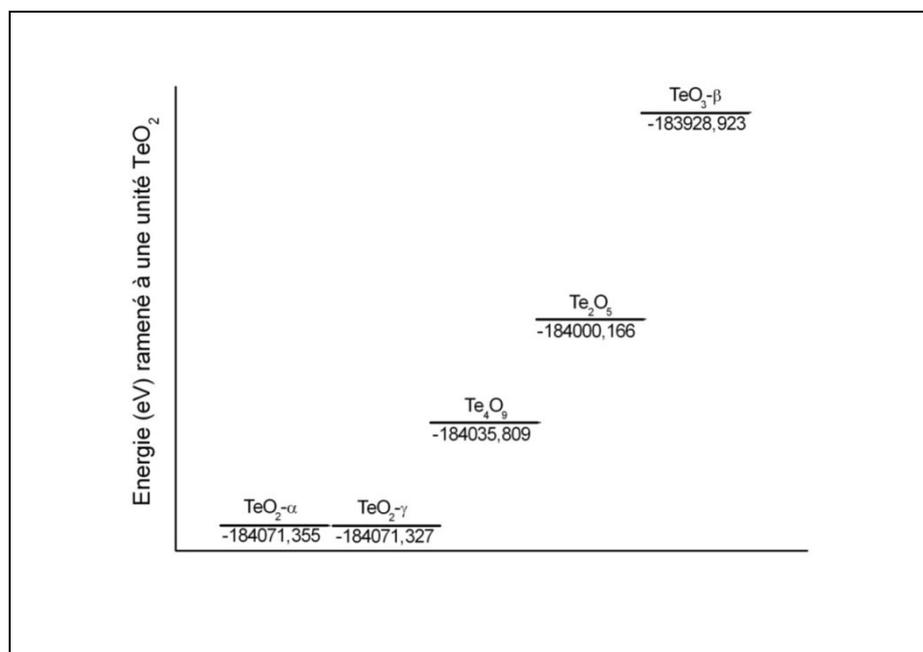


Figure 67. Énergie des différents systèmes pouvant intervenir dans la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, chaque système est ramené à une unité de TeO_2 .

Si on se rapporte à quatre unités de tellure pour chaque système. Le premier système étant Te_4O_{12} ($\text{TeO}_3\text{-}\beta$), on remarque un saut important en énergie de ce premier système au second. En effet il s'agit ici de la perte de deux oxygènes pour obtenir le système Te_4O_{10} . On rappelle que le système intermédiaire Te_4O_{11} n'est pas un système stable et qu'il subit alors une dismutation. Ce second système Te_4O_{10} (Te_2O_5) comporte donc deux degrés d'oxydation du tellure, il possède deux tellures IV et deux tellures VI, le système tend déjà à minimiser son énergie. Le passage de ce système au suivant qu'est respectivement Te_4O_{10} vers Te_4O_9 , possède une largeur de saut équivalente à la perte d'un oxygène favorisant ainsi la réduction d'un tellure VI en tellure IV. Le composé Te_4O_9 est considéré comme ayant alors trois tellures IV pour un seul tellure VI justifiant là encore une diminution de l'énergie.

Le dernier saut correspond également à la perte d'un oxygène, on obtient alors le système Te_4O_8 ($\text{TeO}_2\text{-}\alpha$) où tous les tellures ont été réduits permettant au système d'abaisser une dernière fois son énergie.

On remarque que le système Te_4O_8 est applicable également au composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$. C'est pourquoi lors de l'expérience Raman *in situ* où l'effet du laser permet l'amorphisation et l'apparition d'une phase dont l'énergie est légèrement plus élevée, $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ est observé.

III.6. Conclusion

Ce chapitre a permis de fixer les bases essentielles à l'étude des composés tellurates en spectroscopie Raman.

Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ qui est un élément spécifique des oxydes de tellure VI et le composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ spécifique pour les oxydes de tellure IV possèdent des signatures vibrationnelles très différentes. Le premier est considéré comme possédant une structure tridimensionnelle caractérisée par une bande intense dominant le spectre de diffusion Raman associée à la vibration symétrique du pont symétrique Te-O-Te. Quant au composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ il est plutôt composé d'entités quasi-moléculaires comme l'indique la bande intense située dans le domaine des hautes fréquences et responsable de la vibration dite « stretching » de la liaison Te-O_{équatorial}.

Cette étude nous a permis d'analyser la signature vibrationnelle des composés Te_2O_5 et Te_4O_9 formés d'entités que l'on retrouve dans les phases étudiées au préalable.

Une analyse de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ a été entreprise afin de confirmer les multiples études menées jusqu'à présent mais qui ne se s'accordaient pas toujours totalement.

Nous avons pu émettre grâce à de nombreuses expériences comme des ATD, des analyses par thermodiffraction ou par diffusion Raman le cheminement de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les étapes intermédiaires sont formées des composés Te_2O_5 et Te_4O_9 , comme l'indique par la logique des choses les calculs *ab initio* sur les énergies de stabilité des différentes structures.

Chapitre IV. Signatures spectroscopiques de composés à base d'oxyde de tellure VI.

De nombreuses études ont permis de répertorier et d'analyser les spectres vibrationnels de composés oxydes à base d'éléments chalcogènes.

En ce qui concerne les composés à base d'oxyde de tellure VI quelques études systématiques ont été réalisées sur des composés possédant des groupements $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets [126]. Cependant aucune analyse de la globalité des enchainements structuraux des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ dans les tellurates n'a été réalisée.

L'objet de ce chapitre est de pouvoir donner ou prévoir une signature spectroscopique d'oxydes à base de tellure VI en fonction des associations d'octaèdres dans les composés étudiés. Nous nous appuyerons sur l'étude du premier chapitre pour développer et organiser notre étude systématique. Notons que les signatures spectroscopiques d'associations d'octaèdres sont extraites des spectres de diffusion Raman. Tout au long de ce chapitre nous analyserons donc exclusivement les spectres de diffusion Raman des différents composés et nous donnerons uniquement à titre d'information les spectres infrarouges sans assigner les bandes vibrationnelles. Tout d'abord nous allons analyser le spectre typique de l'anion orthotellurate $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$, en choisissant l'acide orthotellurique (H_6TeO_6), premier composé possédant des anions discrets. Puis nous considérerons des sels de cet acide qui sont donc des tellurates. Le premier tellurate étudié est celui de thallium, Tl_6TeO_6 , possédant des groupements $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets. Nous comparerons ces deux composés, l'acide et le sel afin de comprendre l'influence du cation modificateur dont la masse est plus élevée que celle de l'atome d'hydrogène.

Par la suite nous analyserons les spectres vibrationnels de tellurates possédant des ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ simples, puis ceux possédant des ponts doubles et des ponts triples. Nous essaierons alors de comprendre la signature spectroscopique de chaque association d'octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Pour ce faire nous avons utilisé deux méthodes de calcul pour analyser les spectres vibrationnels. Il s'agit d'une méthode de modélisation empirique par dynamique de réseau utilisant le programme LaDy (Lattice Dynamics), le but est d'introduire dans une structure donnée des constantes de forces en fonction de distances soit Te-O, soit O-O ou bien une courbe dite « universelle » permettant de décrire l'interaction entre un cation et un atome d'oxygène. La seconde méthode est une méthode de simulation de spectres vibrationnels par

calcul *ab initio*, ce type de calcul permet de décrire la globalité des spectres vibrationnels. En effet, les spectres expérimentaux que nous enregistrerons dans cette étude ont été réalisés sur des échantillons polycristallins, or ces échantillons donnent moins d'information spectroscopique qu'un monocristal, car le spectre d'échantillons polycristallins est plus difficile à interpréter en raison de la non-sélection des modes de vibration. Le spectre d'un monocristal peut être interprété grâce à l'utilisation de la polarisation des deux faisceaux incident ρ et diffusé σ ; les spectres sont alors sélectionnés et donnent la bande associée à l'élément du tenseur de polarisabilité $\alpha_{\rho\sigma}$. Ces deux méthodes sont décrites dans le chapitre II. Nous allons nous appuyer tout au long de ce chapitre sur une étude réalisée au laboratoire [75] qui a permis de classer des composés généraux en fonction de leurs spectres vibrationnels.

Deux facteurs interviennent dans la forme du spectre vibrationnel d'un composé chimique iono-covalents. Le premier, principalement associé aux valeurs de charges effectives ioniques, et donc à la valence des atomes, est la configuration des puits de potentiel dans lesquels les atomes vibrent. Les courbures (c'est à dire la seconde dérivée) de ces puits déterminent les constantes de force des liaisons ou contacts interatomiques. Ce facteur dynamique régit les positions (fréquences) des bandes du spectre. Le second facteur est la variation de la polarisation d'un réseau et de sa polarisabilité électronique produite par les mouvements atomiques. Ce dernier détermine l'intensité des bandes respectivement dans les spectres infrarouge et Raman.

Il semble raisonnable de penser que : (a) la polarisabilité électronique d'un composé constitué de liaisons interatomiques covalentes est largement déterminée par la polarisabilité des nuages électroniques de valence formant les liaisons ; (b) une variation de la polarisabilité de liaison $\Delta\alpha$, induite par une vibration atomique, est associée au changement de longueur Δl de la liaison correspondante, et le signe de $\Delta\alpha$ est le même que celui de Δl . En conséquence, la plus forte variation de polarisabilité totale (macroscopique) du composé doit être associée avec la vibration d'élongation synchrone des liaisons. Ceci implique que la combinaison totalement symétrique des variations Δl doit produire la variation de la polarisabilité du réseau la plus importante, et donc, la bande la plus intense du spectre Raman, tandis que les intensités des vibrations non symétriques doivent être relativement faibles (voire nulles). En gardant à l'esprit une telle sensibilité de l'intensité des bandes actives en Raman par rapport aux mouvements atomiques, trois types peuvent être énoncés pour les oxydes condensés $Y_mX_nO_p$ où $[X_nO_p]^{-n}$ sont les anions complexes:

(i) *Les oxydes possédant une structure de type îlots dans lesquels les anions polyatomiques prennent la forme d'ortho-groupes XO_p quasi-isolés.*

Dans de tels composés, toutes les liaisons X-O sont terminales. Le spectre de diffusion Raman est donc dominé par les bandes reliées aux pulsations d'élongation synchrones des liaisons X-O des ortho-groupes. Ce type de pulsation est lié à l'apparition d'une bande intense dans les régions *de hautes fréquences* (au-delà de 600 cm^{-1}).

(ii) *Les réseaux tridimensionnels polymérisés formés de ponts X-O-X coulés et dans lesquels toutes les liaisons sont presque identiques.*

Puisque toutes les liaisons forment des ponts, leur élongation totalement symétrique doit nécessairement résulter du mouvement des atomes d'oxygène le long de la bissectrice de l'angle X-O-X. En conséquence, le spectre de diffusion Raman de tels composés est dominé par une bande intense dans la région située entre 350 et 500 cm^{-1} et aucune bande intense ne peut être observée à de plus hautes fréquences.

(iii) *Les oxydes composés de ponts X-O-X et de liaisons X-O terminales. Des bandes intenses peuvent donc être présentes dans les deux régions précédemment citées des spectres de diffusion Raman.*

Pour l'instant ce type de spectre est observé dans le cas de réseaux cristallins composés de fragments en forme de chaîne.

Ainsi, l'intensité des bandes dans le spectre de diffusion Raman offre la possibilité de clarifier le caractère des liaisons interatomiques dans les oxydes condensés. En partant de là, le degré de polymérisation peut être jugé qualitativement.

IV.2. Octaèdres discrets TeO_6 ou orthogroupe

IV.2.1. L'acide orthotellurique H_6TeO_6

Rappelons que le composé H_6TeO_6 est un composé « référence » pour tous les tellurates dont la structure contient des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets. C'est pourquoi nous étudions en premier lieu ce composé afin de faire le lien structure-propriétés.

IV.2.1.a. Identification structurale

L'acide orthotellurique cristallin existe sous deux formes l'une cubique [17] et l'autre monoclinique ($P12_1/n1$) [16]. L'échantillon polycristallin étudié est de symétrie monoclinique (Sigma-Aldrich de pureté 99%). Son diagramme de diffraction des rayons X est représenté à la Figure 68.

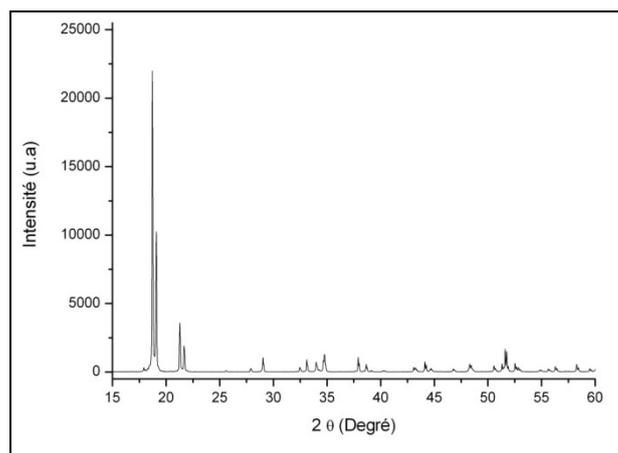


Figure 68. Diagramme de diffraction des rayons X de la phase H_6TeO_6 monoclinique [16].

IV.2.1.b. Description de la structure de l'acide orthotellurique H_6TeO_6

Le composé H_6TeO_6 cristallise dans la symétrie monoclinique ($P12_1/n1-C_{2h}$, $Z=4$) avec les paramètres de maille suivants : $a = 6,495 \text{ \AA}$, $b = 9,32 \text{ \AA}$, $c = 11,393 \text{ \AA}$ et $\alpha = \gamma = 90^\circ$ et $\beta = 133,88^\circ$. Les atomes de tellure VI sont entourés de six atomes d'oxygène formant ainsi des octaèdres $Te^{VI}O_6$. Ces octaèdres sont dits discrets ou isolés car ils n'ont aucune interaction avec un autre octaèdre voisin. Cette structure possède deux atomes de tellure VI non équivalents situés sur un centre d'inversion, les distances $Te^{VI}-O$ sont différentes (voir annexe 1 du premier chapitre). Chaque atome d'oxygène est relié à un atome d'hydrogène dont les distances O-H sont de $0,98 \text{ \AA}$. H_6TeO_6 appartient donc au type (i) c'est-à-dire les oxydes possédant une structure de type îlots (page précédente).

La structure est présentée à la Figure 69.

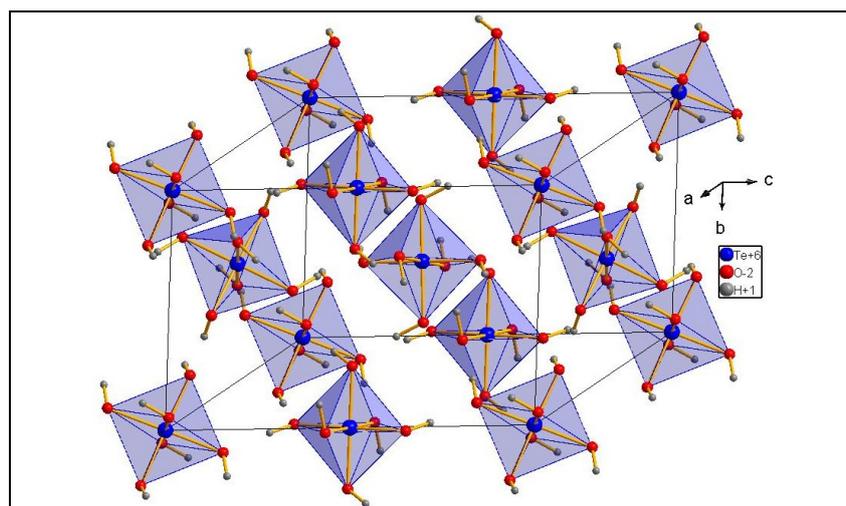


Figure 69. Vue en perspective de la structure de H_6TeO_6 monoclinique [16].

IV.2.1.c. Analyse vibrationnelle

IV. 2. 1. c. i. Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille primitive de ce composé comporte quatre unités H_6TeO_6 soit cinquante deux atomes. Ainsi cent cinquante trois phonons sont attendus et répartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe C_{2h} au point Γ de la zone de Brillouin :

$$\Gamma = 36 A_g + 36 B_g + 41 A_u + 40 B_u$$

La théorie des groupes prévoit donc soixante douze vibrations actives en Raman ($36 A_g + 36 B_g$) et quatre vingt une vibrations actives en infrarouge ($41 A_u + 40 B_u$).

Comme cette structure présente un centre d'inversion les modes actifs en Raman sont inactifs en infrarouge et vice versa.

Le spectre de diffusion Raman d'un échantillon pulvérulent de H_6TeO_6 monoclinique a été enregistré à température ambiante. La puissance du laser sur l'échantillon était de 20mW, en utilisant un objectif x50. Le spectre infrarouge est celui de la poudre dispersée dans une matrice. Le spectre d'absorption infrarouge et celui de diffusion Raman sont présentés Figure 70.

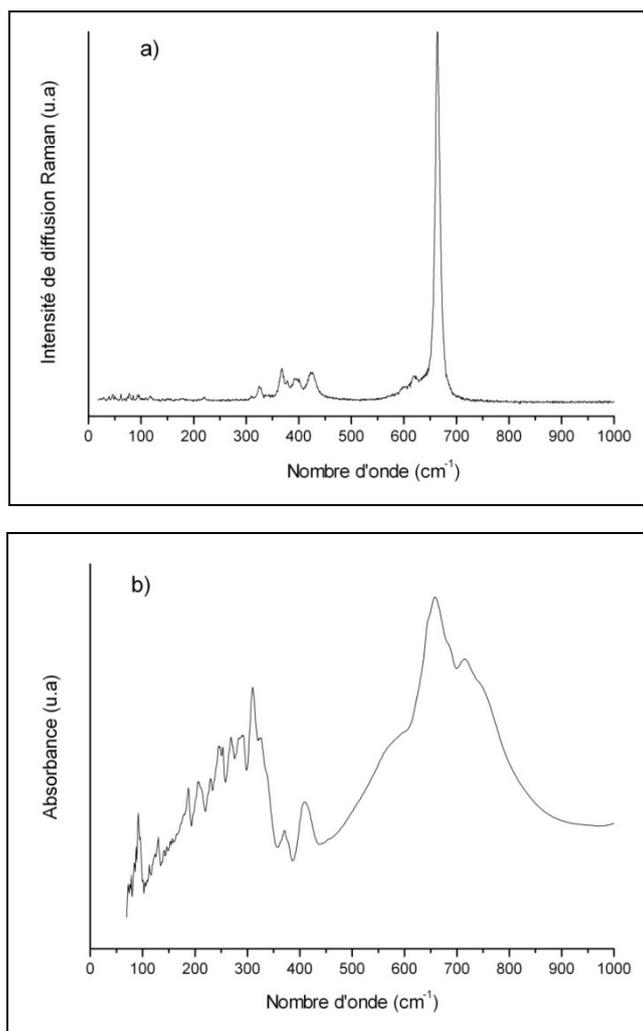


Figure 70. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge de H_6TeO_6 .

Le spectre de diffusion Raman possède deux domaines de bandes situés respectivement entre 320 et 420 cm^{-1} et 600 et 700 cm^{-1} , dont une bande très intense et relativement fine qui domine le spectre vers 664 cm^{-1} . Le spectre d'absorption infrarouge, quant à lui, contient deux régions spectrales allant de 100 à 400 cm^{-1} et de 500 à 800 cm^{-1} , les bandes sont plus larges et la bande centrale à 658 cm^{-1} est entourée d'épaulements vers 548 et 748 cm^{-1} .

IV. 2. 1. c. ii. Modélisation des spectres vibrationnels

Dans le cas du composé H_6TeO_6 nous ne donnerons que la modélisation par dynamique de réseau de cette structure et non la simulation par calcul *ab initio* (l'optimisation de structure n'ayant pas convergée, sans doute dû à la probable conductivité du matériau).

Les calculs de modélisation effectués à partir des données cristallographiques à l'aide du logiciel LADY nous permettent de reproduire de manière raisonnable, du moins en ce qui concerne la position des bandes de vibration, le spectre expérimental de diffusion Raman et

d'absorption infrarouge (Figure 71). Les spectres expérimentaux sont représentés sur la figure en trait noir continu. Le spectre calculé y est représenté sous forme d'un diagramme de représentations irréductibles. Chaque couleur est associée à une représentation irréductible et donc aux modes de vibration appartenant à cette même représentation irréductible. Pour réaliser, les calculs empiriques de modélisation des spectres vibrationnels de la phase cristallisée H_6TeO_6 , nous avons utilisé un potentiel basé sur le modèle VFF (Valence Force Field). Les valeurs des constantes de force reliées aux variations des liaisons Te-O (K_{Te-O}) et O-O (K_{O-O}), exprimées en mdyn.Å^{-1} sont extraites des courbes empiriques données au chapitre II. Ces courbes $K_{Te-O}(l_{Te-O})$ et $K_{O-O}(l_{O-O})$ ont été déterminées au laboratoire SPCTS [75].

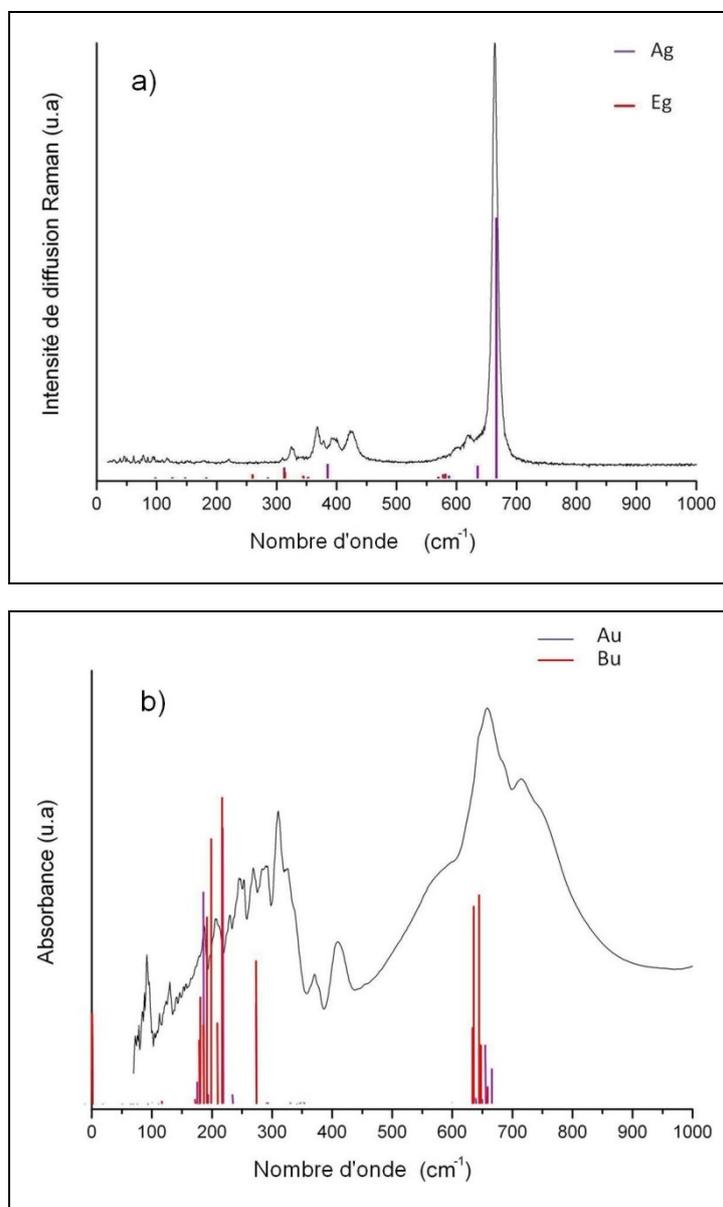


Figure 71. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau de H_6TeO_6 .

IV. 2. 1. c. iii. Attribution des spectres vibrationnels

Ici on peut s'affranchir des vibrations liées aux interactions O-H, celles-ci sont attendues vers 3700 cm^{-1} . Ainsi, toutes les bandes observées à des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} peuvent être assignées aux vibrations pures des octaèdres isolés TeO_6 , c'est pourquoi nous pouvons considérer ces spectres vibrationnels comme des spectres typiques d'orthostructure (de type (i), voir page 105).

Le réseau de H_6TeO_6 contient deux atomes de tellure non équivalents avec des distances Te-O très proches. Chaque octaèdre TeO_6 (octaèdre idéal possédant une notation de Schoenflies O_h^1) doit contenir en tout quinze modes normaux de vibration, 6 modes donnant lieu à 3 fréquences ν_1 (A_g), ν_2 (E_g) et ν_5 (T_{2g}) actives en diffusion Raman et 6 modes à deux fréquences ν_3 et ν_6 (F_{1u}) actives en infrarouge, la dernière F_{2u} étant inactive dans les deux ensembles. Trois fréquences de vibration différentes sont attendues dans le spectre de diffusion Raman, réparties entre les modes stretching dans les hautes fréquences et les modes bending dans les moyennes fréquences.

La bande la plus intense située à 664 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_1 (A_{1g}) purement stretching de l'octaèdre TeO_6 (pulsation de l'octaèdre), dont les distances Te-O sont égales à $1,92\text{ \AA}$. Les bandes situées dans le même domaine spectral que cette dernière sont assignées aux vibrations ν_2 de l'octaèdre TeO_6 (Figure 72). Il existe donc deux modes vibrationnels correspondant aux pulsations de liaisons terminales de l'octaèdre TeO_6 . La maille du composé H_6TeO_6 comprend deux atomes de tellure non équivalents mais dont les distances Te-O sont proches. Par conséquent, les bandes vibrationnelles liées aux vibrations des liaisons terminales Te-O possèdent des fréquences voisines.

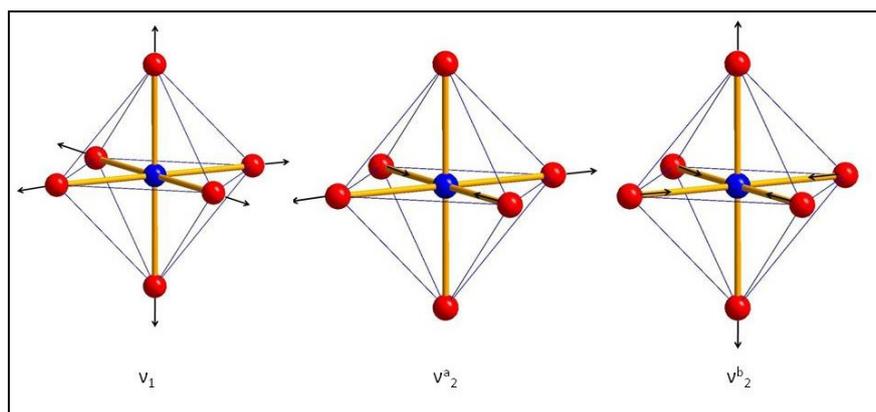


Figure 72. Modes stretching ν_1 , ν_2 (doublement dégénérées) de l'octaèdre TeO_6 .

Comme il existe des vibrations purement stretching il existe des vibrations ν_5 purement bending (triplement dégénérées) (Figure 73) celles-ci sont situées dans la région des moyennes fréquences. La présence de plusieurs bandes bending dans ce domaine est due, d'une part au fait que l'octaèdre n'est pas parfait et d'autre part à la présence de deux atomes de tellure non équivalent.

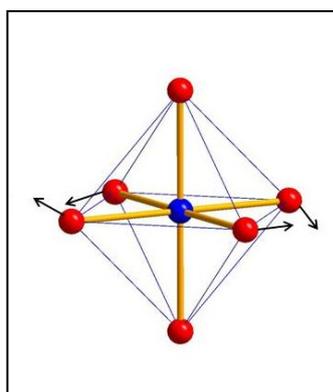


Figure 73. Pulsations bending ν_5 (triplement dégénérées) de l'octaèdre TeO_6 .

En conclusion, l'acide orthotellurique H_6TeO_6 est un composé de référence pour les tellurates contenant des octaèdres isolés de type (i). Ce dernier est caractérisé par la présence d'une bande exclusivement due aux liaisons terminales $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ dans la gamme 600 à 800 cm^{-1} .

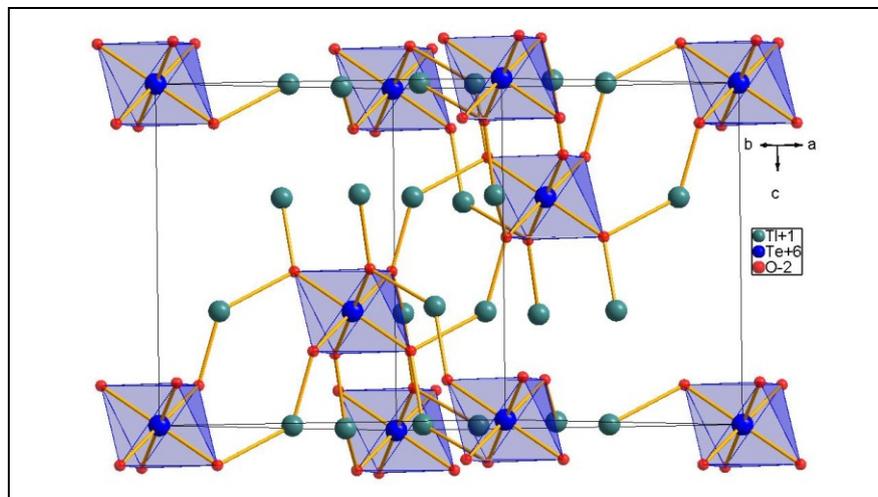
IV.2.2. Le composé Tl_6TeO_6

Le composé Tl_6TeO_6 est constitué comme H_6TeO_6 d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discrets et la différence entre ces deux phases est liée à la nature du cation. L'atome de thallium possède la même

valence mais un nombre de masse plus élevé que l'atome d'hydrogène, les interactions $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ sont susceptibles de s'en trouver modifiées, pouvant ainsi influencer l'allure des spectres vibrationnels. C'est ce que nous allons vérifier dans la partie suivante.

IV.2.2.a. Description de la structure de Tl_6TeO_6

Le composé Tl_6TeO_6 a été découvert au laboratoire par Frit et al. [127]. Il cristallise dans une symétrie rhomboédrique ($R\bar{3} - C_{3i}$, $Z = 1$), les paramètres de maille décrits dans la maille hexagonale sont les suivants : $a = b = 9,5722 \text{ \AA}$, $c = 9,3494 \text{ \AA}$. Les atomes de tellure VI sont entourés de six atomes d'oxygène formant ainsi des octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Ces octaèdres sont dits discrets car ils n'ont aucune interaction avec un autre octaèdre voisin. Cette structure possède un atome de tellure VI situé à la fois sur le centre d'inversion et un axe C_3 . Les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ sont égales à $1,93 \text{ \AA}$. (Annexe 1 du chapitre I), les distances Tl-O sont égales à $2,11 \text{ \AA}$, $2,46 \text{ \AA}$ et $2,86 \text{ \AA}$. Le composé Tl_6TeO_6 peut être classé dans le type structural (i). Une représentation de ce composé Tl_6TeO_6 est donnée à la Figure 74.



IV.2.2.b. Analyse vibrationnelle

IV. 2. 2. b. i. Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille primitive de ce composé comporte une unité Tl_6TeO_6 soit treize atomes. Ainsi trente six phonons actifs sont attendus et répartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe C_{3i} au point Γ de la zone de Brillouin :

$$\Gamma = 6 A_g + 6 E_g + 6 A_u + 6 E_u.$$

La théorie des groupes prévoit donc dix-huit bandes observables en Raman ($6 A_g + 6 E_g$) et dix-huit bandes observables en infrarouge ($6 A_u + 6 E_u$).

Les spectres vibrationnels du composé Tl_6TeO_6 (Figure 75) ont été réalisés à partir d'une poudre synthétisée au laboratoire. L'enregistrement du spectre de diffusion Raman est effectuée avec un laser de longueur d'onde de 514,532 nm et d'une puissance de 0,2 mW de manière à ne pas dégrader l'échantillon.

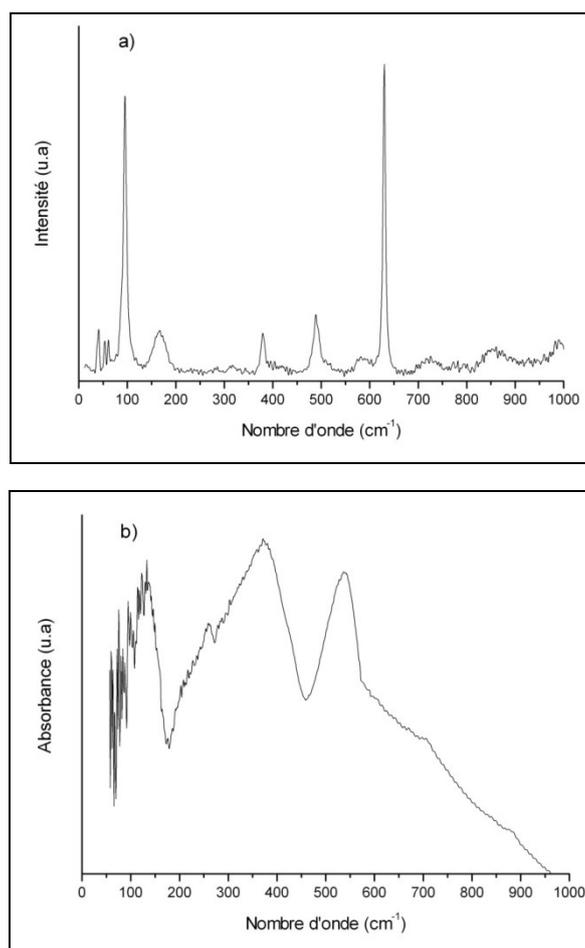


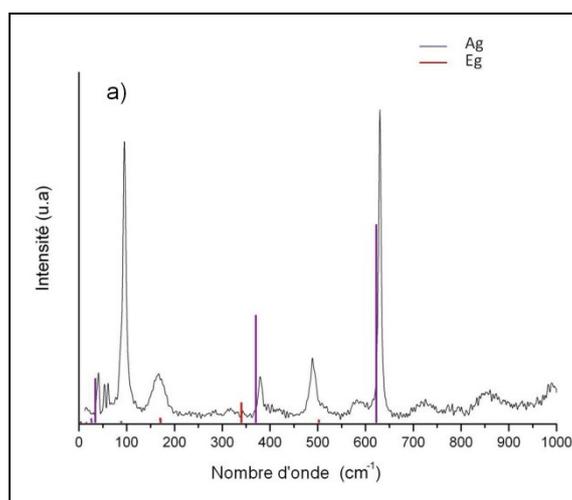
Figure 75. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge du composé Tl_6TeO_6 .

Le spectre de diffusion Raman contient une bande très intense située à 630 cm^{-1} , deux bandes d'intensité plus faible aux moyennes fréquences et plusieurs bandes dans le domaine des basses fréquences dont une bande très intense vers 95 cm^{-1} . On note également plusieurs autres bandes assez larges, qui ne sont pas intrinsèques au composé Tl_6TeO_6 mais à l'instabilité de cette phase sous l'effet du laser. Ce phénomène est directement lié à la couleur orange du composé qui est absorbée par le laser ($\lambda = 514,532\text{ nm}$). Le spectre infrarouge présente des bandes larges dans les trois domaines suivants, vers 600 cm^{-1} , entre $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ et enfin vers 100 cm^{-1} .

IV. 2. 2. b. ii. Modélisation empirique et simulation des spectres vibrationnelles expérimentaux

- Modélisation empirique par dynamique de réseau

De la même façon que pour la phase H_6TeO_6 nous avons modélisé le spectre de diffusion Raman et le spectre d'absorption infrarouge de Tl_6TeO_6 à l'aide du logiciel LADY (Figure 76).



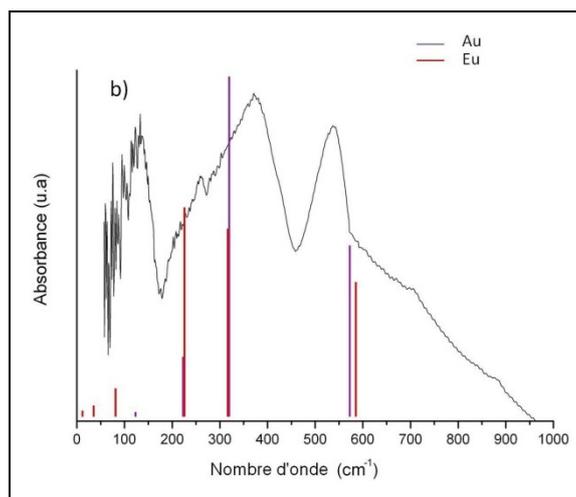


Figure 76. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge du composé Tl_6TeO_6 .

La modélisation du spectre de diffusion Raman respecte assez bien la position des bandes spectrales mais respecte moins bien l'intensité de ces mêmes bandes. La vibration totalement symétrique associée aux liaisons (1,930 Å) est observée à 624 cm^{-1} . Ceci est cohérent avec la vibration à 670 cm^{-1} observée dans le cas de H_6TeO_6 (1,906 Å). Un mode de vibration E_g est calculé vers 500 cm^{-1} et est attribué à la déformation O-Te-O. Un mode de vibration est aussi calculé à 92 cm^{-1} (A_{1g}) dû aux mouvements de vibration des liaisons Tl-O. L'intensité de cette dernière bande est mal reproduite.

- Simulation par calculs ab initio

La simulation des spectres vibrationnels du composé Tl_6TeO_6 nécessite au préalable une optimisation structurale afin de minimiser l'énergie du système. Cette optimisation est satisfaisante (Tableau 14), la structure est conservée, les distances $Te^{VI}\text{-O}$ diffèrent légèrement des distances initiales, la distance $Te^{VI}\text{-O}$ devient 1,973 Å et les distances Tl-O sont alors égales à 2,27 Å, 2,29 Å et 3,25 Å. Le nombre de k points utilisé afin de décrire la zone de Brillouin est de 60.

Tl_6TeO_6 [127]				Optimisation <i>ab initio</i> de Tl_6TeO_6			
Paramètres de maille (Å)	a=b		c	Paramètres de maille (Å)	a=b		c
		9,5722			9,3494		10,0563
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Tl	0,1487	0,4314	0,003	Tl	0,1399	0,4200	-0,02854
Te	0	0	0	Te	0	0	0
O	0,1672	0,001	0,1192	O	0,1877	0,09368	0,1052

Tableau 14. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé Tl_6TeO_6 .

Nos calculs *ab initio* donnent la position des bandes du spectre de diffusion Raman mais pas leurs intensités (Figure 77) (c'est pourquoi les bandes spectrales seront représentées avec des traits de même longueur), alors que ces mêmes calculs donnent la position mais aussi l'intensité relative des bandes d'absorption infrarouge.

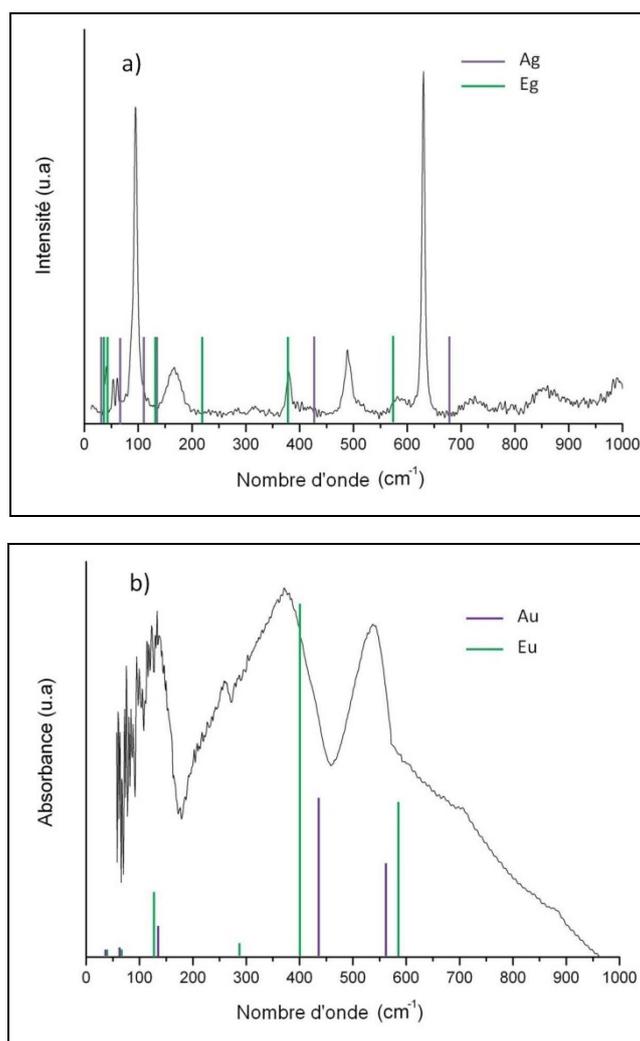


Figure 77. Comparaison des spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et calculés « *ab initio* » du composé Tl_6TeO_6 .

Les calculs *ab initio* réalisés afin de décrire les spectres vibrationnels du composé Tl_6TeO_6 ne sont pas très satisfaisants. Le spectre de diffusion Raman simulé n'est pas réellement en bon accord avec le spectre expérimental on note un décalage des bandes spectrales, surtout dans la zone de haute fréquence. La simulation du spectre d'absorption infrarouge de Tl_6TeO_6 est

plus ressemblante au spectre expérimental, les bandes observées dans les trois régions sont reproduites. L'optimisation géométrique du composé Tl_6TeO_6 bien que satisfaisante n'est toutefois pas assez poussée et l'énergie pourrait être minimisée un peu plus.

IV. 2. 2. b. iii. Attribution des bandes des spectres vibrationnels

La bande intense du spectre de diffusion Raman située à 630 cm^{-1} correspond à la vibration ν_1 stretching de l'octaèdre TeO_6 , dont les distances Te-O sont de $1,95\text{ \AA}$, au même titre que la bande la plus intense du spectre de diffusion Raman du composé H_6TeO_6 située à 664 cm^{-1} . La bande du spectre de diffusion Raman située à 489 cm^{-1} correspond aux vibrations ν_2 observées dans H_6TeO_6 . Quant à la bande dont la fréquence est 379 cm^{-1} , celle-ci correspond à une vibration bending O-Te-O mettant en jeu les vibrateurs Tl-O distance Tl-O est égale à $2,11\text{ \AA}$. Dans le cas du composé Tl_6TeO_6 nous observons des bandes dans le domaine des basses fréquences du spectre de diffusion Raman, ce qui n'était pas le cas dans le composé H_6TeO_6 . En effet, dans le composé H_6TeO_6 les vibrations dues aux liaisons O-H se trouvaient vers 3700 cm^{-1} donc aucune bande n'était présente dans le domaine des basses fréquences. Or ici nous sommes en présence de l'atome de thallium dont le nombre de masse est plus élevé que celui de l'atome d'hydrogène, donc les interactions Tl-O sont à l'origine de ces vibrations. C'est ce que nous observons lors de la modélisation du spectre Raman avec le logiciel LaDy, observation confirmée pour d'autres composés à base d'oxyde de thallium et de tellure [128].

IV.2.2.c. Conclusion sur la signature spectroscopique d'un orthogroupe

En résumé le spectre vibrationnel de diffusion Raman typique de structures possédant un octaèdre discret est celui de H_6TeO_6 . Il ne comporte que deux régions fréquentielles : 400 et 700 cm^{-1} . L'une de ces régions est gouvernée par une bande intense qui caractérise les vibrations des liaisons terminales Te-O de l'octaèdre. L'autre région possède des bandes de plus faibles intensités qui représentent des vibrations bending de l'octaèdre. Dès lors que l'on ajoute un cation modificateur qui possède un nombre de masse plus élevée comme le Thallium il se crée des liaisons Tl-O qui influencent la structure et donc le spectre de diffusion Raman dans les basses régions.

IV.3. Les oxydes de tellure VI composés de ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ et de liaisons terminales $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$.

L'environnement d'un octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ est soit discret soit associé avec un ou plusieurs autres octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$. Dans ce dernier cas l'enchaînement des octaèdres se fait via des ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ qu'ils soient simples, doubles ou triples. C'est la signature spectroscopique particulière de ces ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ que nous allons étudier dans cette partie.

C'est pourquoi nous parlerons de vibrations symétriques ou antisymétriques d'un pont comme nous l'avons fait dans le chapitre III. Ces oxydes font alors partie des composés du 3^{ème} type décrit dans l'introduction de ce chapitre.

IV.3.1. Cas théorique : modélisation empirique par dynamique de réseau.

Deux paramètres sont à prendre en compte lors de l'étude d'un pont entre deux octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

Premièrement il s'agit des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ qui constituent le pont. Si la longueur des deux liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ est identique ou proche alors le pont est dit symétrique et les vibrations associées seront situées dans les zones 300-400 cm^{-1} du spectre de diffusion Raman pour la vibration symétrique et dans les zones 600-800 cm^{-1} pour la vibration antisymétrique. Alors que si le pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ possède des liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ très différentes il tendra à être considéré comme l'association d'une liaison terminale d'un octaèdre renforçant son caractère covalent et d'une liaison plutôt iono-covalente. Cette dissymétrie se traduira sur le spectre de diffusion Raman par la présence d'une bande intense vers 600 cm^{-1} associée au mode de vibration d'une liaison terminale $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ de l'octaèdre.

Le deuxième paramètre lié à un pont est la valeur de son angle $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$. Ce paramètre influence fortement, au même titre que les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, la position des bandes vibrationnelles mais aussi l'intensité des vibrations symétriques de ce pont. Rappelons que la position sur le spectre de diffusion Raman de la bande vibrationnelle symétrique du pont

dépend de $\sin \gamma/2$ de l'angle et que l'emplacement de la bande vibrationnelle antisymétrique du pont est lié à $\cos \gamma/2$ (Figure 78).

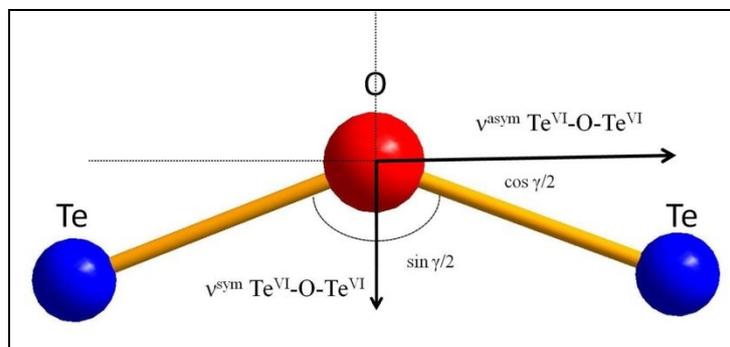


Figure 78. Relation angulaire liant les vibrations symétriques et antisymétriques au $\sin \gamma/2$ et $\cos \gamma/2$ dans un pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$.

Afin de comprendre cet aspect, nous avons réalisé par dynamique de réseau une modélisation de l'évolution des positions des bandes vibrationnelles (symétriques et asymétriques) d'un pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ en fonction de l'angle associé à ce pont. La même étude a été menée sur l'intensité de ces bandes en fonction de l'angle.

Pour cela nous avons choisi deux cas de figure extrême, d'une part nous avons modélisé les vibrations de ponts symétriques $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ dont les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ sont égales à 1,89 Å et d'autre part les vibrations de ponts également symétriques mais dont les distances sont égales à 2,07 Å. Ces valeurs, 1,89 Å et 2,07 Å, correspondent respectivement à la plus petite valeur et à la plus grande valeur recensées des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ d'un pont dans l'étude des tellurates (voir chapitre I). Nous avons alors fait varier l'angle γ de 180° (angle linéaire) jusqu'à 90°. Il va de soi que la distance $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ diminue avec ces paramètres jusqu'à atteindre une valeur de 2,54 Å et de 3,04 Å pour un angle γ de 90° respectivement pour la distance Te-O du pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ de 1,89 Å et 2,07 Å (ce qui dans le premier cas est au-delà de la limite d'une distance entre deux atomes de tellure VI). Il est toutefois intéressant de présenter ces valeurs fictives afin de comprendre le phénomène dans sa globalité. La Figure 79 rassemble les résultats de cette étude.

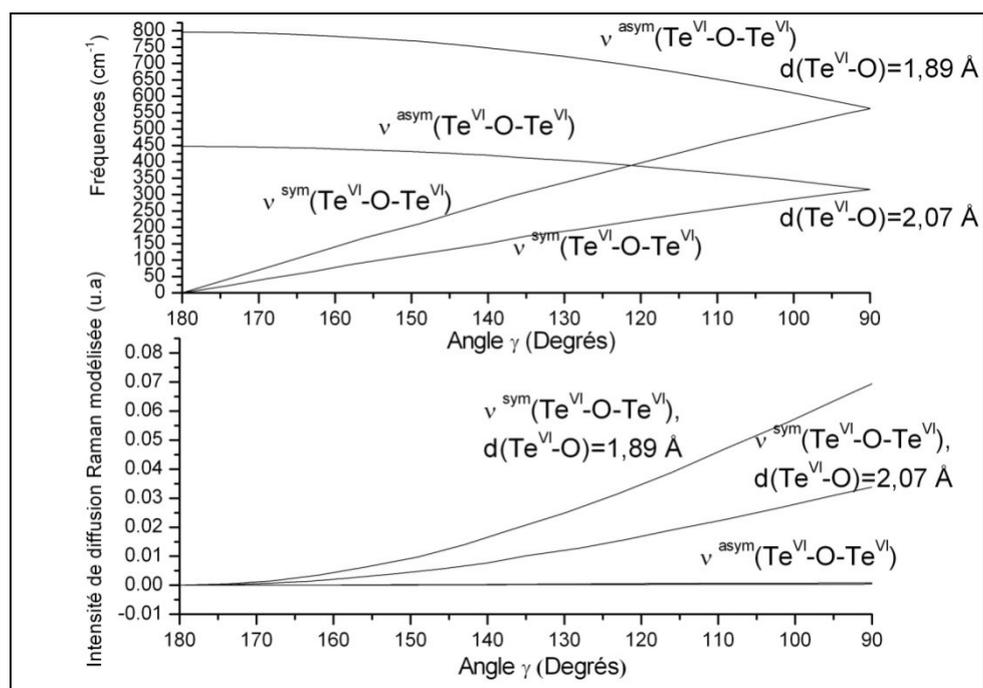


Figure 79. Etude de modélisation de fréquence et d'intensité de bande vibrationnelle symétrique et antisymétrique d'un pont simple $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$.

En ce qui concerne les ponts simples, les fréquences de bandes vibrationnelles symétrique et antisymétrique qui pour un angle $\gamma = 180^\circ$ étaient disjointes se rejoignent pour un angle $\gamma = 90^\circ$ en une fréquence de 562 cm^{-1} lorsque $d(\text{Te-O}) = 1,89 \text{ \AA}$ et une fréquence de 316 cm^{-1} lorsque $d(\text{Te-O}) = 2,07 \text{ \AA}$. Ce résultat était attendu car lorsque $\gamma = 90^\circ$, ($\sin \gamma/2 = \cos \gamma/2$), les fréquences des vibrations associées à ces paramètres trigonométriques sont égales. Quant à l'intensité modélisée par dynamique de réseau, une évolution parallèle est notable pour les vibrations symétrique et antisymétrique qui tient compte des polarisabilités α'_{\perp} , $\alpha'_{//}$, α_{\perp} - $\alpha_{//}$, présentées dans le chapitre II. Toutefois il faut prendre ces résultats avec précaution car le modèle d'intensité Raman utilisé lors des calculs via le logiciel Lady n'est pas encore très sûr, cette intensité a été testée pour des silicates mais pas encore pour les tellurates. Seule la tendance doit être prise en compte.

Cette première approche permet de mieux appréhender l'étude des ponts entre octaédres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ dans les tellurates. L'objet des parties suivantes est d'analyser les vibrations associées à différents types de ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$.

IV.3.2. Cas de ponts simples

Dans le premier chapitre nous avons recensé tous les composés tellurates possédant des octaèdres liés par des ponts simples. Lors de notre étude nous avons synthétisé plusieurs de ces composés afin d'étudier et de comprendre la similitude entre eux. Nous allons donc étudier la signature spectroscopique d'un composé contenant des ponts simples, il s'agit de Bi_2TeO_6 qui possède des feuillets d'octaèdres. Au préalable, il a été nécessaire de réaffiner la structure de ce composé. Comme nous l'avons énoncé dans le chapitre I la valence de liaison de l'atome de tellure VI était, selon la détermination structurale existante, de 8,3 au lieu de 6. C'est pourquoi dans un premier temps nous avons affiné la structure de ce composé, puis nous avons réalisé son étude vibrationnelle.

IV.3.2.a. Feuillet d'octaèdres

IV. 3. 2. a. i. Description de la structure

Le tellurate Bi_2TeO_6 a été identifié pour la première fois par B. Frit et M. Jaymes [30]. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique, son groupe d'espace est $\text{Cmca}-D_{2h}$, $Z = 2$ et ses paramètres de maille sont : $a = 5,319(4) \text{ \AA}$, $b = 16,599(11) \text{ \AA}$, $c = 5,318(4) \text{ \AA}$.

Chaque atome de tellure est entouré de six atomes d'oxygène constituant un octaèdre quasi régulier, légèrement tassé le long de l'axe quaternaire. Chaque octaèdre met en commun quatre de ses sommets avec respectivement quatre octaèdres voisins, (Figure 80), formant ainsi un feuillet simple composé d'anions complexes $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ de type pérovskite, parallèle au plan xOz .

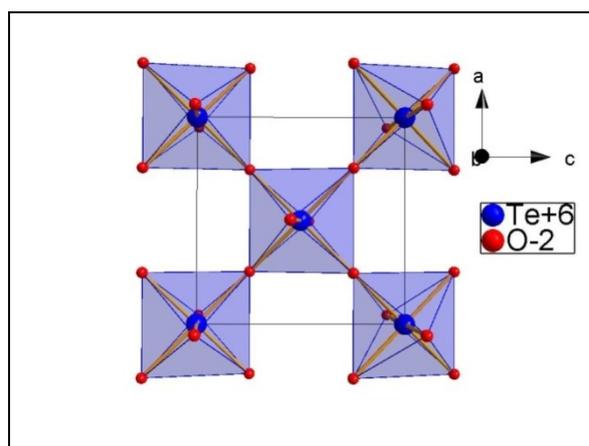


Figure 80. Enchaînement des octaèdres TeO_6 dans la structure de Bi_2TeO_6 .

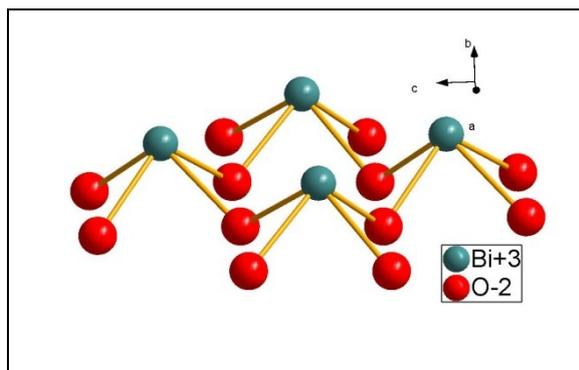


Figure 81. Enchaînement des pyramides



Chaque atome de bismuth est approximativement au centre d'une pyramide dont quatre atomes d'oxygène constituent la base carrée et sa paire électronique libre (E) le sommet. Une telle structure est schématisée à la Figure 81. L'ensemble de ces pyramides forme un feuillet $[Bi_2O_2]^{2+}$ parallèle au plan xOz.

La structure de Bi_2TeO_6 est, alors, caractérisée par une alternance régulière de feuillets Bi_2O_2 et de feuillets simples $Te^{VI}O_4$ de type pérovskite, comme l'indique la Figure 82. Cette phase appartient à la famille des phases d'Aurivillius.

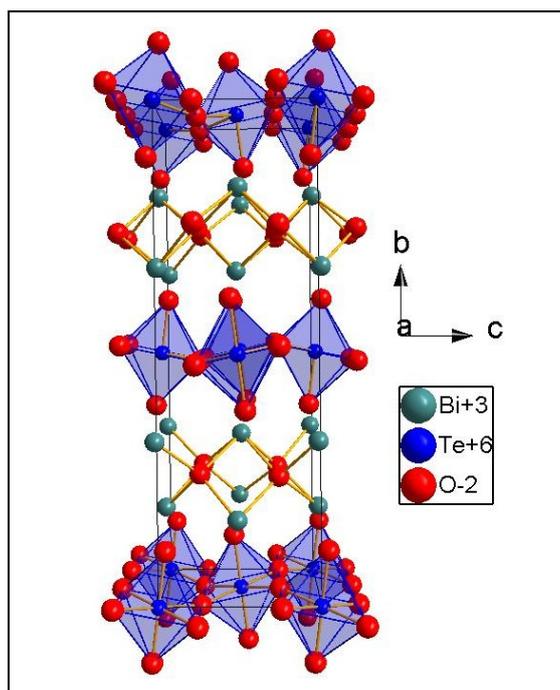


Figure 82. Vue en perspective de la structure de Bi_2TeO_6 .

Il est à signaler que les distances annoncées par B. Frit et M. Jaymes ne sont pas correctes. En effet, la longueur de liaison Te-O selon l'axe quaternaire se trouve être anormalement courte de 1,66 Å. Ce qui conduit à une valence de liaison électrostatique de l'atome de tellure (VI) de 8.3. De plus, les distances bismuth-oxygène conduisant à une

valence de liaison électrostatique correcte de 2,9 pour le bismuth (III). Il a donc été nécessaire dans un premier temps de réaffiner cette structure afin de pouvoir mener une étude vibrationnelle rigoureuse (attribution des bandes).

IV. 3. 2. a. ii. Affinement structural

L'affinement de la structure de Bi_2TeO_6 réalisée par la méthode de Rietveld (programme fullprof) en utilisant une fonction Pseudo-voigt, conduit à un résultat satisfaisant ($R_{\text{Bragg}} = 4,17$). Les principales données cristallographiques ainsi que les conditions d'affinement sont résumées au Tableau 15 (les incertitudes sont données entre parenthèses). Les profils expérimental et calculé, ainsi que le profil différence sont présentés à la Figure 83.

Système cristallin	orthorhombique
Paramètres de maille (Å)	a = 5,32108(3), b = 16,59979(3), c = 5,32344(2)
α, β, γ	90°, 90°, 90°
Groupe d'espace	Cmca
Nombre de motifs par maille	4
V (Å ³)	470,2(1)
Densité calculée	9,06
Densité expérimentale	8,9±0,08
Longueur d'onde (Å)	1,5406
Plage angulaire en 2 θ	4,12-120,00
Pas de balayage (°)	0,04
Décalage du zéro (°)	0,0686(4)
Nombre de réflexions	412
Nombre de paramètres	37
Facteur d'échelle (°)	0,182(1)10 ⁻⁴
Programme d'affinement	Fullprof [56]
Fonction de profil	Pseudo-voigt
Paramètres de profil	U = 0,014(13), V = -0,0007(14), W = 0,0121(4), $\eta = 0,17(13)$.
Facteurs de fiabilité (%)	R Bragg = 4,17 ; R _p = 10,3 ; R _{wp} = 14,9

Tableau 15. Conditions d'enregistrement des données et d'affinement de la structure de Bi_2TeO_6 .

Les positions atomiques et les coefficients d'agitation thermique anisotrope sont rassemblés aux Tableau 16 et au Tableau 17.

Les principales distances Te-O et Bi-O sont données au Tableau 18.

Atomes	Degré d'oxydation	Position de Wyckoff	X	Y	Z	Taux d'occupation
Bi	+3	8f	0,50	0,32866(7)	0,50977(7)	0,5
Te	+6	4a	0,5	0,5	0,5	0,25
O1	-2	8e	0,25	0,2415(1)	0,25	0,5
O2	-2	8e	0,75	0,5246(1)	0,75	0,5
O3	-2	8f	0,5	0,3870(7)	0,9476(7)	0,5

Tableau 16. Coordonnées atomiques du composé Bi_2TeO_6 (incertitudes données entre parenthèses)

Atomes	Beta 11	Beta 22	Beta 33	Beta 12	Beta 13	Beta 23
Bi	0,00085	-0,00044	-0,00610	0,0000	0,0000	0,00008
Te	-0,00658	-0,00015	-0,00542	0,0000	0,0000	0,00023
O1	-0,11940	-0,00714	0,16179	0,0000	0,03159	0,0000
O2	-0,06325	-0,00505	0,30021	0,0000	0,13611	0,0000
O3	0,01137	-0,00925	-0,04138	0,0000	0,00000	-0,00168

Tableau 17. Coefficients d'agitation thermique anisotropes du le composé de Bi_2TeO_6 .

Te	O(21)	O(22)	O(23)	O(24)	O(32)	O(33)	ΣV_i
							i
O(21)	1,925(4)	2,784(7)	2,660(1)	3,851(5)	2,844(16)	2,550(1)	
O(22)	92,6(3)	1,925(4)	3,851(5)	2,660(1)	2,550(1)	2,844(16)	
O(23)	87,3(1)	180,0(3)	1,925(4)	2,784(7)	2,844(16)	2,550(1)	
O(24)	180,0(3)	87,3(1)	92,6(3)	1,925(4)	2,550(1)	2,844(16)	
O(32)	96,2(8)	83,7(6)	96,2(8)	83,7(6)	1,894(12)	3,789(1)	
O(33)	83,7(6)	96,2(8)	83,7(6)	96,2(8)	180,0(3)	1,894(12)	
V_{ii}	0,98	0,98	0,98	0,98	1,06	1,06	6,04
Bi							
O(11)	2,402(13)	2,676(3)	2,660(15)	3,773(2)	3,193(19)	4,625(13)	4,935(11)
O(12)	71,2(4)	2,182(12)	3,773(2)	2,660(15)	2,726(19)	2,726(19)	4,646(11)
O(13)	67,2(4)	110,6(4)	2,402(13)	2,676(3)	4,935(11)	4,625(13)	3,193(19)
O(14)	110,6(4)	75,1(4)	71,2(4)	2,182(12)	4,646(11)	2,726(19)	2,726(19)
O(30)	74,5(6)	64,1(6)	140,3(6)	134,9(6)	2,840(4)	3,391(3)	5,321(1)
O(31)	139,6(5)	70,3(4)	139,6(5)	70,3(4)	78,1(2)	2,524(6)	3,391(3)
O(32)	140,3(6)	134,9(6)	74,5(6)	64,1(6)	138,9(4)	78,175	2,840(4)
V_{ij}	0,44	0,79	0,44	0,79	0,13	0,31	3,03

Tableau 18. Principales distances interatomiques (\AA), angles ($^\circ$) et valences électrostatiques de liaisons de Bi_2TeO_6 (les incertitudes sont données entre parenthèses).

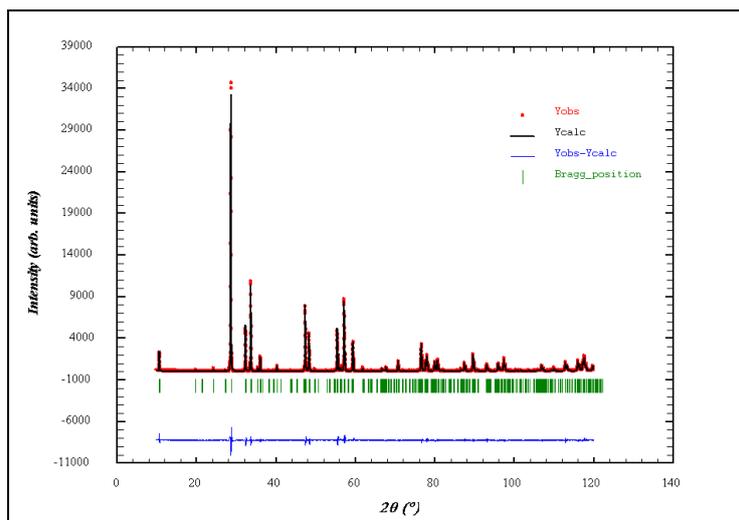


Figure 83. Profil expérimental, calculé et différence du composé Bi_2TeO_6 avec les facteurs de confiance $R\text{-Bragg}=4,17\%$, $\chi^2=5,54$, $R_p=10,3\%$.

La structure cristalline de Bi_2TeO_6 est présentée en projection sur le plan xOy à la Figure 84.

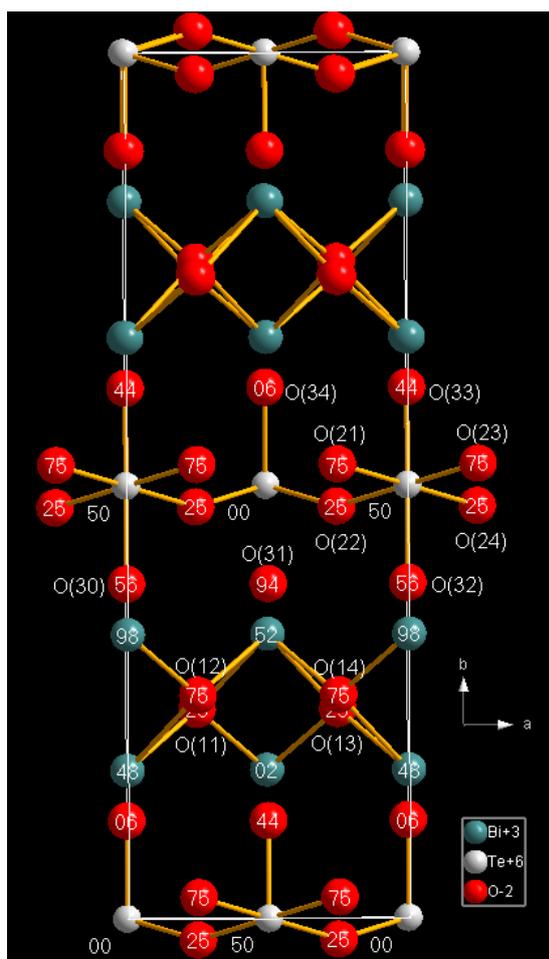


Figure 84. Projection cotée sur le plan xoy de la structure de Bi_2TeO_6 .

L'affinement du profil de raies par la méthode de Rietveld conduit à des résultats satisfaisants d'un point de vue cristallographique. Cependant on note que certains coefficients d'agitation thermique anisotropes sont négatifs. Malgré plusieurs tentatives d'amélioration de l'affinement en jouant sur la qualité de l'échantillon et/ou sur le choix des paramètres du fond continu et d'orientation préférentielle, certains coefficients d'agitation thermique restent négatifs. L'affinement de cette structure est à améliorer. Néanmoins les nouvelles valences de liaisons sont en concordance avec les degrés d'oxydation du tellure (6+) et du bismuth (3+).

Celles-ci se trouvent être respectivement de 6,04 pour le tellure (6+) et de 3,03 pour le bismuth (3+).

IV. 3. 2. a. iii. Description de l'enchaînement des octaèdres

Le composé Bi_2TeO_6 est constitué de feuillets d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ liés par sommets (Figure 85). Chaque octaèdre possède deux liaisons $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ terminales égales à 1,90 Å et quatre liaisons Te-O égales à 1,93 Å qui forment les ponts simples. Ces derniers sont symétriques, les angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ associés à ces ponts sont égaux à 155°.

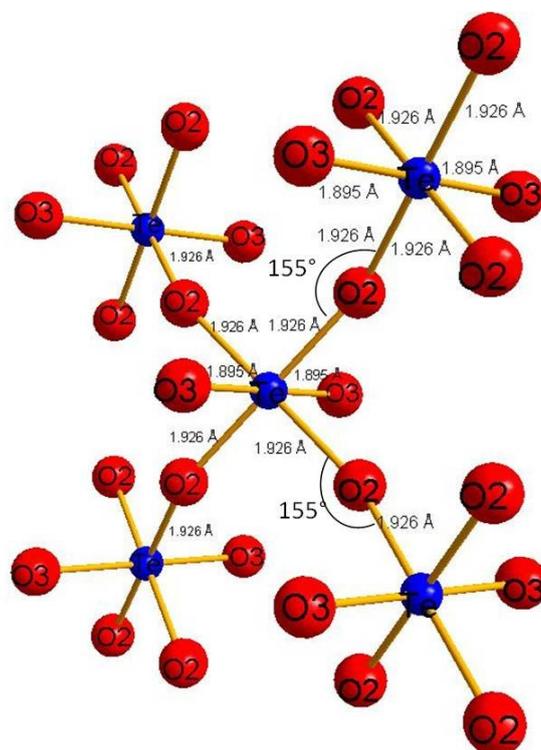


Figure 85. Paramètres structuraux des feuillets d'octaédres TeO_6 du composé Bi_2TeO_6 .

IV. 3. 2. a. iv. Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille primitive de ce composé comporte deux unités Bi_2TeO_6 soit dix huit atomes. Ainsi cinquante et un phonons sont attendus et répartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} au point Γ de la zone de Brillouin :

$$\Gamma = 6 A_g + 6 B_{1g} + 4 B_{2g} + 8 B_{3g} + 5 A_u + 9 B_{1u} + 7 B_{2u} + 6 B_{3u}.$$

La théorie des groupes prévoit donc vingt quatre vibrations actives en Raman ($6 A_g + 6 B_{1g} + 4 B_{2g} + 8 B_{3g}$) et vingt deux vibrations actives en infrarouge ($9 B_{1u} + 7 B_{2u} + 6 B_{3u}$), les vibrations A_u sont inactives.

Le spectre vibrationnel de diffusion Raman de Bi_2TeO_6 a été obtenu sur un échantillon polycristallin.

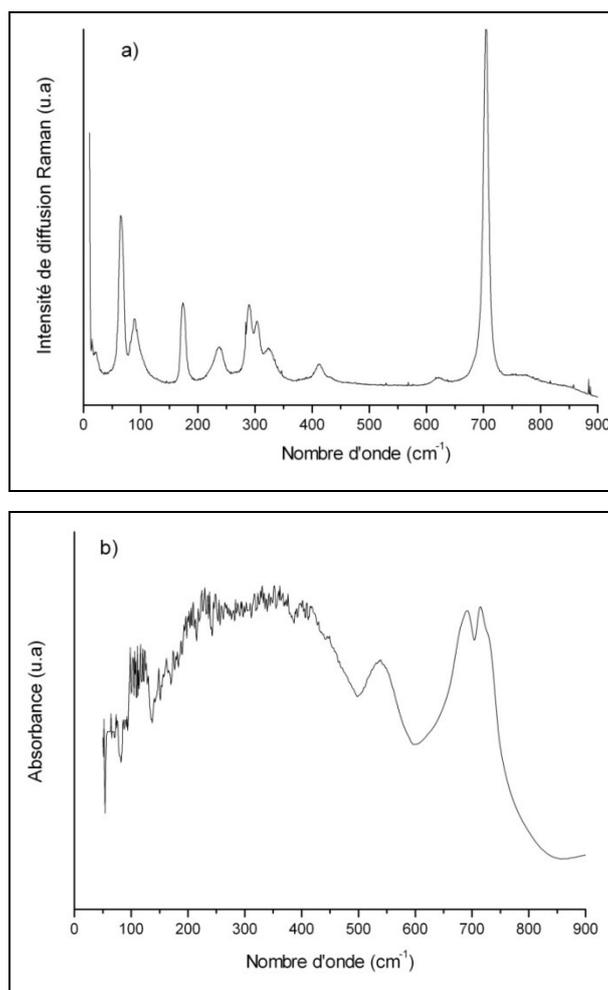


Figure 86. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge de Bi_2TeO_6 .

Le spectre de diffusion Raman (Figure 86) comporte une bande intense à 700 cm^{-1} , une bande de plus faible intensité vers 410 cm^{-1} et plusieurs bandes fines relativement intenses en dessous de 350 cm^{-1} . Le spectre d'absorption infrarouge comporte deux bandes intenses autour de 700 cm^{-1} et un groupement massif large suggérant une multitude de lignes en dessous de 500 cm^{-1} .

IV. 3. 2. a. v. Modélisation empirique et simulation des spectres vibrationnels

- Modélisation empirique par dynamique de réseau

Nous avons modélisé les spectres vibrationnels du composé Bi_2TeO_6 à l'aide du logiciel LaDy, le résultat de notre calcul est illustré (Figure 87).

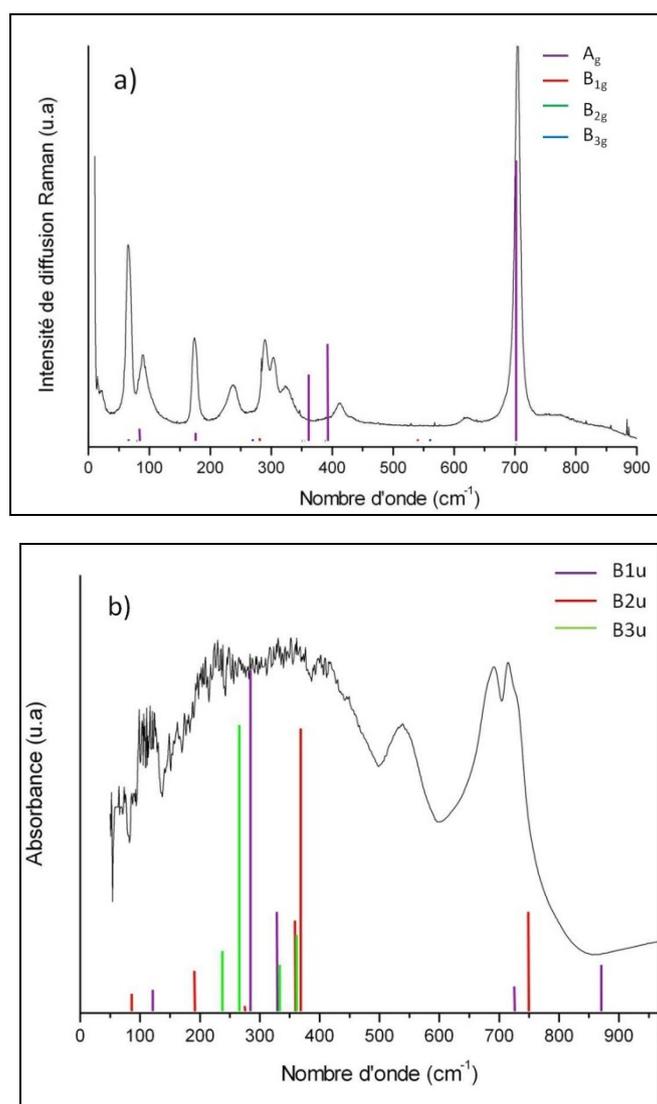


Figure 87. Spectres a) de diffusion Raman b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau du composé Bi_2TeO_6 .

La bande de plus haute fréquence est celle mettant en jeu les liaisons terminales vibrant en phase. La bande observée sur le spectre Raman vers 400 cm^{-1} est associée à la vibration symétrique du pont. La correspondance des fréquences est correcte, bien que la partie de basses fréquences du spectre de diffusion Raman soit moins bien modélisée que la partie moyenne et haute fréquences. Le spectre d'absorption infrarouge est quant à lui assez bien retranscrit montrant l'abondance de bandes dans les basses régions justifiant la forme large de la bande infrarouge.

- Simulation *ab initio*

La simulation des spectres vibrationnels par calculs *ab initio* du composé Bi_2TeO_6 a été réalisée par le programme CRYSTAL06. Le nombre de k points utilisé pour décrire la zone de Brillouin est de 27. L'optimisation de la structure converge vers un minimum d'énergie. Les paramètres structuraux expérimentaux et ceux optimiser par simulation *ab initio* sont rassemblés Tableau 19.

Bi_2TeO_6 [127]				Optimisation <i>ab initio</i> de Bi_2TeO_6			
Paramètres de maille (Å)	a	b	c	Paramètres de maille (Å)	a	b	c
		5,3211	16,5988		5,3234		5,3845
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Bi	0,5	0,3287	0,5098	Bi	0,5	0,3258	0,5135
Te	0,5	0,5	0	Te	0,5	0,5	0
O	0,25	0,2415	0,25	O	0,25	0,2526	0,25
O	0,75	0,5246	0,75	O	0,75	0,5333	0,75
O	0,5	0,3870	0,9476	O	0,5	0,3916	0,9065

Tableau 19. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé Bi_2TeO_6 .

Les paramètres structuraux de Bi_2TeO_6 optimisés par calculs *ab initio* sont corrects. Les distances Bi-O (2,23 Å (x2), 2,36 Å (x2) et 2,39 Å) et les distances Te-O (1,896 Å (x2) et 1,9854 Å (x4)) conduisent aux valeurs de valence de 2,81 et 5,44 respectivement pour les atomes de bismuth et de tellure.

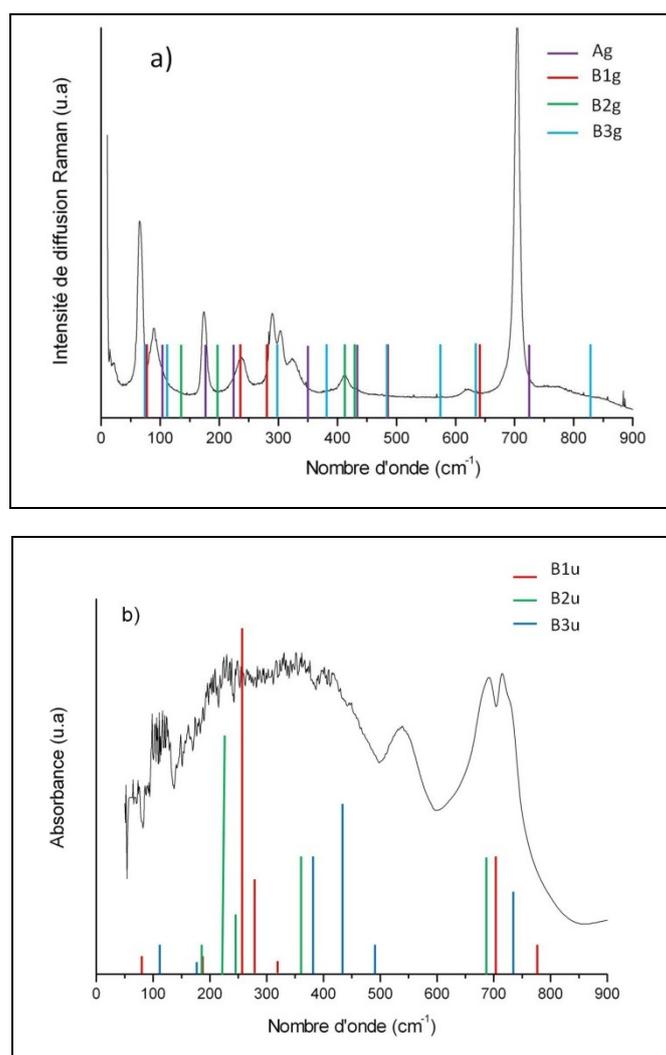


Figure 88. Spectres a) de diffusion Raman b) d'absorption infrarouge expérimentaux et calculés par méthode *ab initio* du composé Bi_2TeO_6 .

IV. 3. 2. a. vi. Attribution des spectres vibrationnels

Si l'attribution des bandes de vibration du spectre de diffusion Raman dans la région au-dessus de 400 cm^{-1} est relativement aisée, il est beaucoup plus complexe de parvenir à une interprétation satisfaisante de la région des basses fréquences dans laquelle les déplacements de l'atome de tellure au cours d'une vibration deviennent relativement importants et les déformations doivent alors être prises en compte. Nous nous contenterons donc de décrire succinctement les modes de vibration de la partie supérieure des spectres vibrationnels.

La structure de la phase cristallisée Bi_2TeO_6 ($[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+} [\text{TeO}_4]^{2-}$) est caractérisée par des feuillets simples d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$, constitués notamment de ponts simples Te-O-Te

(liaisons de 1,926 Å) et de liaisons terminales Te-O de plus courtes distances (liaisons de 1,895 Å) (voir la description de la structure).

Pour pouvoir interpréter la signature vibrationnelle des fragments $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$, le calcul de modélisation suit les étapes présentées ci-dessous (Tableau 20).

Modes	K (Te-O)	K (Te-O)	K (Te-O)	Modes	K (Te-O)	K (Te-O)	K (Te-O)
		+	+			+	+
		K (O-O)	K (O-O)			K (O-O)	K (O-O)
			+				+
			K (Bi-O)				K (Bi-O)
A_g	/	/	63	B_{2g}	/	/	89
	/	/	82		/	85	179
	/	106	174		/	244	354
	/	214	361		148	388	413
	148	383	391		/	/	69
	563	688	701		/	/	79
B_{1g}	/	/	20	B_{3g}	/	222	269
	/	/	75		/	387	387
	/	109	280		/	431	517
	/	260	348		/	457	559
	/	446	539		563	661	673
	680	760	760		680	872	874

Tableau 20. Evolution de la modélisation de Bi_2TeO_6 en fonction des interactions contenues dans cette structure.

Dans le Tableau 20, le premier calcul est celui dans lequel sont introduites les constantes de force de liaisons Te-O (1,895 et 1,926 Å). Ces fréquences qui sont de 148 cm^{-1} et de 680 cm^{-1} , désignant respectivement la vibration symétrique (A_g) et antisymétrique (B_{1g}) du pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$, sont en bon accord avec le calcul théorique que nous avons effectué dans le cas de la modélisation de ponts simples (Figure 79). Considérant l'angle du pont simple $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ ($\gamma = 155^\circ$) la distance Te-O des liaisons pontantes ($d(\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}) = 1,93 \text{ Å}$), et en nous rapportant à

la Figure 79 cette modélisation préliminaire est en bon accord avec la prédiction donnée précédemment. La bande (A_g) à 563 cm^{-1} est liée à la vibration de la liaison terminale $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$. Suite à l'introduction des interactions O-O les fréquences sont déplacées, les vibrations ν^{sym} et ν^{asym} ainsi que ν^{term} initialement à 148 cm^{-1} , 760 cm^{-1} et 563 cm^{-1} sont situées dès lors à 383 , 760 et 688 cm^{-1} . De plus l'ajout des interactions Bi-O contribue mais dans une moindre mesure à augmenter ces fréquences. Le nombre des fréquences non nulles augmentent mais leur influence a peu d'importance dans le domaine des hautes fréquences. Au final, ces fréquences sont $\nu^{\text{sym}}(A_g) = 391\text{ cm}^{-1}$, $\nu^{\text{asym}}(B_{1g}) = 760\text{ cm}^{-1}$ et $\nu^{\text{term}}(A_g) = 701\text{ cm}^{-1}$.

Notons que les intensités diffèrent entre ces bandes vibrationnelles. Premièrement l'intensité de la bande liée aux vibrations de liaisons terminales et située à 701 cm^{-1} possède la plus forte intensité du spectre de diffusion Raman, ce qui concorde avec l'étude menée sur les orthogroupes à base d'oxyde de tellure VI.

Deuxièmement, nous remarquons que l'intensité des bandes de vibrations ν^{sym} et ν^{asym} du pont est faible devant celle de la bande des vibrations terminales. Ce phénomène est rencontré dans d'autres composés tellurates possédant des ponts simples. Nous remarquons la très faible intensité de la bande de vibration symétrique du pont. Celle-ci comme l'indique la Figure 79 doit être dans le modèle théorique beaucoup plus élevée que l'intensité de la bande de vibration antisymétrique malgré une symétrie parfaite du pont. Ce fait est dû à l'angle du pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$. En effet l'intensité (chapitre III) est liée en partie à la valeur de $\sin \gamma/2$, or $\gamma/2 = 77,5^\circ$, donc $\sin(\pi/2 - \gamma/2) = 0,22$. Si on compare la valeur de l'angle $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ dans Bi_2TeO_6 ($\gamma = 155^\circ$) et dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ($\gamma = 138^\circ$) (chapitre III), nous constatons que la valeur du $\sin(\pi/2 - \gamma/2)$ est plus grande dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ ($\sin(\pi/2 - \gamma/2) = 0,36$) que dans le cas de Bi_2TeO_6 ($\sin(\pi/2 - \gamma/2) = 0,22$). L'intensité de la bande de vibration symétrique du pont symétrique dans le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est logiquement plus intense que l'intensité de la bande correspondant de Bi_2TeO_6 .

IV.3.3. Cas des ponts doubles

Dans le premier chapitre nous avons recensé tous les composés tellurates possédant des octaèdres liés par des ponts doubles, que se soient des composés contenant des motifs dimères

ou des chaînes d'octaèdres liés par arêtes. Pour cette étude plusieurs de ces composés sont synthétisés. La phase Li_4TeO_5 qui contient des fragments dimères n'a pas été retenue car la présence de l'atome de lithium intervient dans les modes de vibrations à moyennes fréquences et compliquerait l'interprétation du spectre. Nous allons donc étudier la signature spectroscopique du composé Na_2TeO_4 , contenant des ponts doubles situés dans une chaîne d'octaèdres liés par arêtes.

IV.3.3.a. Chaînes simples d'octaèdres associés par arêtes

IV. 3. 3. a. i. Description de la structure

Le composé Na_2TeO_4 [129] existe sous deux formes cristallines, la variété étudiée de symétrie orthorhombique possède le groupe d'espace ($\text{Pbcn} - D_{2h}$, $Z = 4$). Les paramètres de maille sont $a = 5,80 \text{ \AA}$, $b = 12,24 \text{ \AA}$ et $c = 5,21 \text{ \AA}$. La structure de Na_2TeO_4 est composée de chaînes d'octaèdres liés par arêtes et d'atomes de sodium qui permettent de relier ces chaînes entre elles. Les distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ sont données dans l'annexe 6 du premier chapitre, notons qu'il existe deux atomes de tellure non équivalents dans la maille. Les distances Na-O s'échelonnent de $2,20 \text{ \AA}$ à $2,68 \text{ \AA}$. La maille possède un centre d'inversion et un axe C_2 situés sur les atomes de tellure. La structure de Na_2TeO_4 est présentée à la Figure 89.

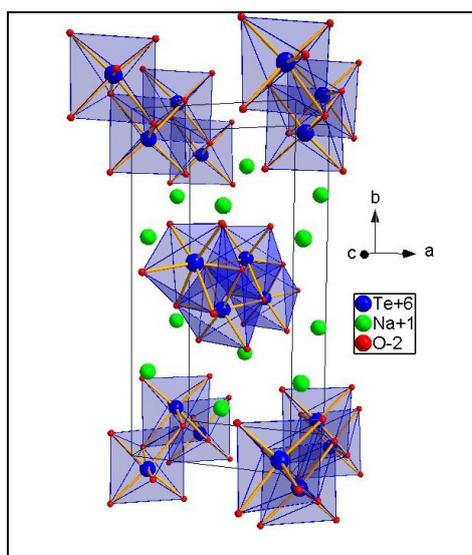


Figure 89. Vue en perspective de la structure de la maille de Na_2TeO_4 .

Description de l'enchaînement des octaèdres

Les enchaînements d'octaèdres TeO_6 liés par arêtes sont visualisés à la Figure 90. Chaque octaèdre possède deux liaisons Te-O terminales égales à 1,85 Å et quatre liaisons Te-O qui forment les ponts doubles. Ces derniers sont asymétriques, les distances Te-O qui forment ces ponts sont de 1,97 Å et 2,04 Å. Les angles Te-O-Te sont égaux à 103°.

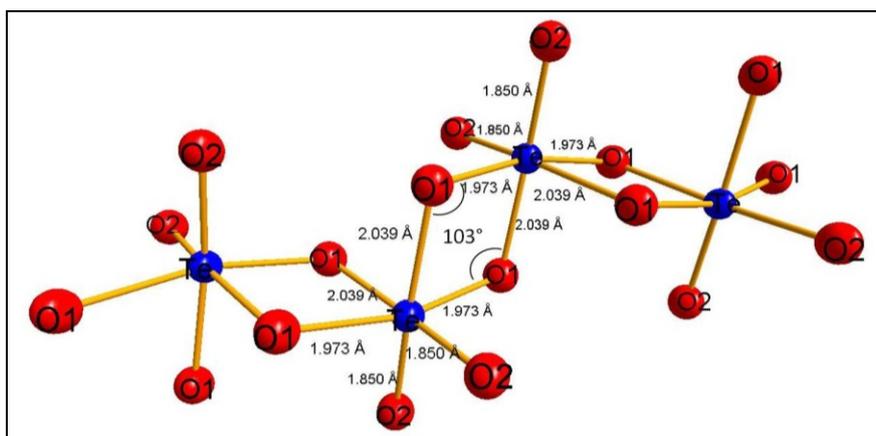


Figure 90. Paramètres structuraux (distances Te-O, angle Te-O-Te) du composé Na_2TeO_4 .

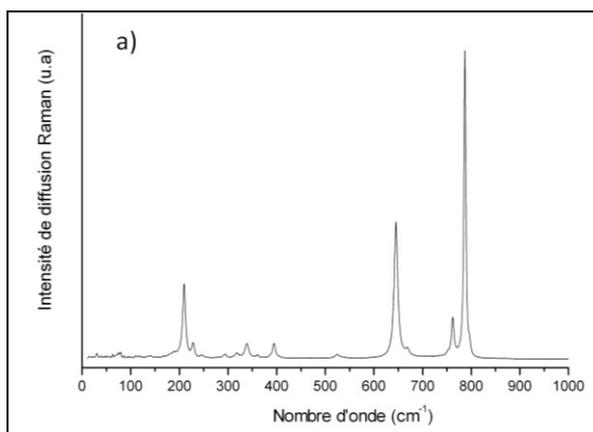
IV. 3. 3. a. ii. Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille élémentaire de ce composé comporte quatre unités Na_2TeO_4 soit vingt huit atomes. Ainsi quatre vingt un phonons sont attendus et répartis dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{2h} au point Γ de la zone de Brillouin :

$$\Gamma = 9 A_g + 12 B_{1g} + 9 B_{2g} + 12 B_{3g} + 9 A_u + 11 B_{1u} + 8 B_{2u} + 11 B_{3u}.$$

La théorie des groupes prévoit donc quarante deux vibrations actives en Raman ($9 A_g + 12 B_{1g} + 9 B_{2g} + 12 B_{3g}$) et trente vibrations actives en infrarouge ($11 B_{1u} + 8 B_{2u} + 11 B_{3u}$). Les 9 vibrations A_u sont inactives en IR. Chaque octaèdre étant composé de 2 liaisons terminales courtes, on attend la vibration symétrique (A_g) due à ces liaisons terminales à une fréquence élevée, supérieure à celle observée pour H_6TeO_6 et Tl_6TeO_6 . Au total 8 vibrations internes de type stretching sont attendues dans cette région de haute fréquence, réparties entre les représentations irréductibles u et g en raison du centre d'inversion. De plus existent aussi les vibrations du pont ; celui ci est dissymétrique avec un angle proche de 90° ; donc des vibrations sont aussi attendues dans ce domaine.

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge sont présentés à la Figure 91. L'enregistrement du spectre de diffusion Raman a été réalisé avec un laser (514,532 nm) et une puissance de 0,3 mW (afin de ne pas abîmer l'échantillon).



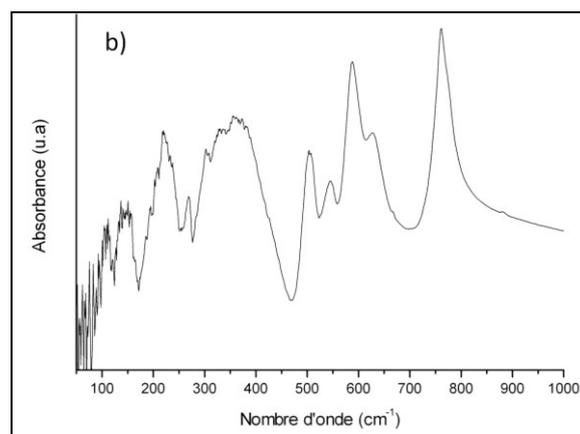


Figure 91. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge du composé Na_2TeO_4 .

Le spectre de diffusion Raman expérimental est dominé par deux bandes intenses dans la région $600-800\text{ cm}^{-1}$ avec des bandes d'intensité beaucoup plus et une bande vers 200 cm^{-1} . Le spectre d'absorption infrarouge montre des bandes plus larges et structurées dans plusieurs domaines. La bande large dans le domaine $300-400\text{ cm}^{-1}$ suggérerait le recouvrement de plusieurs bandes.

IV. 3. 3. a. iii. Modélisation empirique et simulation des spectres vibrationnels

- Modélisation empirique par dynamique de réseau

Nous avons modélisé les spectres vibrationnels du composé Na_2TeO_4 à l'aide du logiciel LaDy, le résultat du calcul est reporté à la Figure 92.

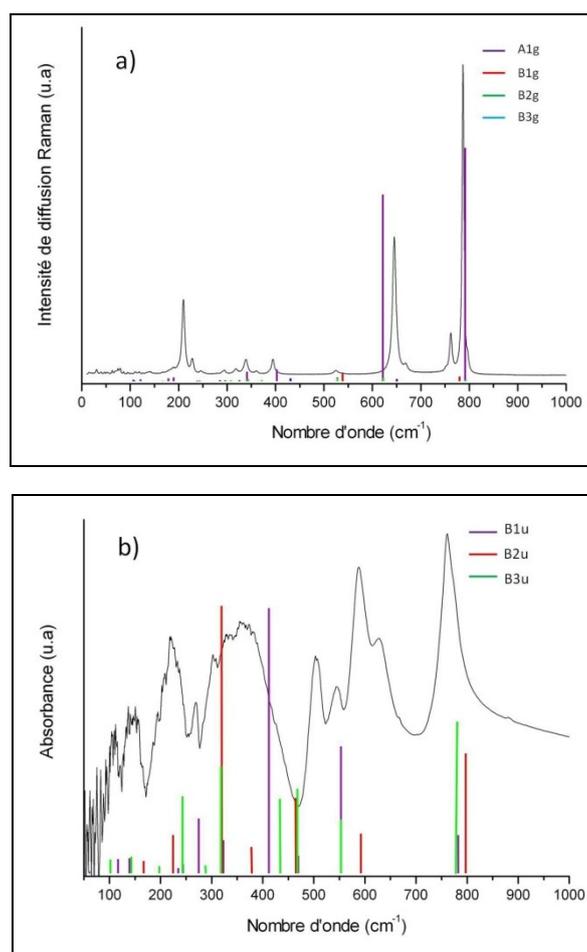


Figure 92. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau du composé Na_2TeO_4 .

La correspondance entre les spectres vibrationnels expérimentaux et modélisés par dynamique de réseau est satisfaisante.

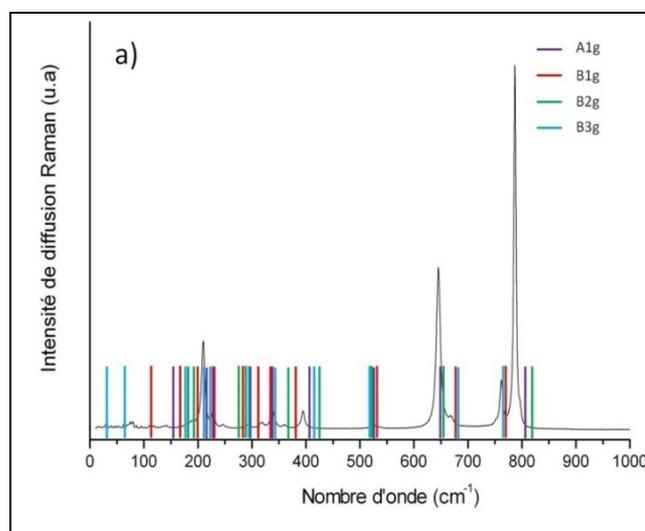
- Simulation *ab initio*

La simulation des spectres vibrationnels par calculs *ab initio* du composé Na_2TeO_4 a été réalisée par le programme CRYSTAL06. Le nombre de k points utilisé pour décrire la zone de Brillouin est de 27. L'optimisation de la structure a convergé vers un minimum d'énergie. Les paramètres structuraux expérimentaux et optimisés sont rassemblés au Tableau 21.

Na_2TeO_4 [130]				Optimisation <i>ab initio</i> de Na_2TeO_4			
Paramètres	a	b	c	Paramètres	a	b	c
de maille	5,798	12,240	5,214	de maille	5,693	12,108	5,270

(Å)				(Å)			
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Te	0,5	0,4284	0,75	Te	0,5	0,4256	0,75
Na	0,5	0,7297	0,75	Na	0,5	0,7238	0,75
Na	0,5	0,1374	0,75	Na	0,5	0,1432	0,75
O	0,3246	0,5509	0,5707	O	0,3183	0,5508	0,5726
O	0,2977	0,3268	0,6144	O	0,2954	0,3212	0,6106

Tableau 21. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé Na_2TeO_4 .



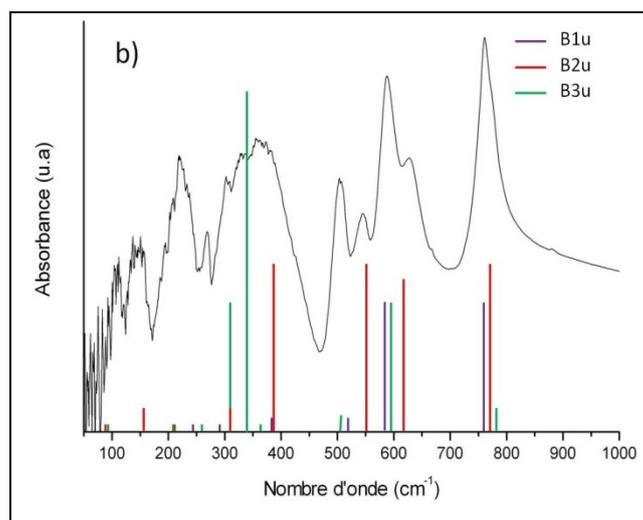


Figure 93. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et simulés par calculs *ab initio* du composé Na_2TeO_4 .

La correspondance entre les spectres vibrationnels expérimentaux et simulés par calculs *ab initio* est satisfaisante. Nos calculs reproduisent bien les spectres vibrationnels expérimentaux.

IV. 3. 3. a. iv. Attributions des spectres vibrationnels

Pour pouvoir interpréter l'influence des entités $[\text{TeO}_4]^{2-}$ nous avons modélisé pas à pas les différentes entités présentes dans Na_2TeO_4 . Tout d'abord nous avons calculé le positionnement des bandes du polyèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ (Tableau 22). Nous avons alors introduit la première interaction O-O ($d(\text{O}-\text{O}) = 2,50 \text{ \AA}$) puis nous avons ajouté les interactions avec les autres atomes d'oxygène et pour finir les interactions Na-O, ce qui a permis de décrire le réseau complet. Le Tableau 22 résume cette modélisation empirique.

Modes	K(Te-O)	K(Te-O) + K(O-O) (interaction des oxygènes du pont)	K(Te-O) + K(O-O)	K(Te-O) + K(O-O) + K(Bi-O)	Modes	K(Te-O)	K(Te-O) + K(O-O) (interaction des oxygènes du pont)	KTe-O + K(O-O)	K(Te-O) + K(O-O) + K(Bi-O)
A _{1g}	/	/	/	48	B _{2g}	/	/	/	137
	/	/	/	176		/	/	/	165
	/	/	101	187		/	/	101	222
	/	/	125	295		/	/	125	306
	/	/	160	340		/	/	160	343
	/	86	300	403		/	86	300	371
	355	550	577	624		355	550	577	624
	450	438	525	529		450	438	525	529
	706	706	736	796		706	706	736	794
B _{1g}	/	/	/	81	B _{3g}	/	/	/	58
	/	/	/	106		/	/	/	103
	/	/	/	140		/	/	/	151
	/	/	/	155		/	/	/	160
	/	/	/	236		/	/	/	221
	/	/	126	256		/	/	126	242
	/	/	143	301		/	/	143	284
	/	/	177	313		/	/	177	324
	/	130	242	411		/	130	242	431
	362	569	617	653		362	569	617	653
	490	452	515	540		490	452	515	539
714	714	747	784	714	714	747	784		

Tableau 22. Evolution de la modélisation des vibrations du composé Na₂TeO₄ en fonction des interactions contenues dans cette structure (modélisation LaDy).

Les fréquences liées aux vibrations symétrique et antisymétrique du pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ sont situées à 355 cm^{-1} et 450 cm^{-1} . En se reportant à la Figure 79 illustrant le cas théorique du pont nous constatons que pour un angle égal à celui trouvé dans Na_2TeO_4 (i-e, $\gamma = 103^\circ$), les fréquences expérimentales sont en bon accord avec le cas théorique malgré la dissymétrie du pont Te-O-Te dans Na_2TeO_4 . La bande des vibrations des liaisons terminales est quant à elle située à 706 cm^{-1} , ce qui correspond bien aux cas étudié sur les orthogroupes.

Suite à la prise en compte de la première interaction O-O, située entre deux atomes d'oxygène du même pont, nous constatons immédiatement que cette forte proximité influence fortement la position des vibrations du pont. En effet, la vibration symétrique se déplace au-delà de la vibration antisymétrique. Nous notons alors $\nu^{\text{asym}} = 438\text{ cm}^{-1}$ et $\nu^{\text{sym}} = 550\text{ cm}^{-1}$. Cette forte interaction n'influe pas sur la vibration des liaisons terminales.

Cependant dès lors que l'on ajoute les autres interactions O-O, toutes les bandes sont translitées. Il en va de même quand on introduit les interactions Na-O. Le réseau est alors modélisé totalement.

Les vibrations situées au delà de 750 cm^{-1} sont associées avec les liaisons terminales les plus courtes ($l(\text{Te-O}) = 1,85\text{ \AA}$). Celles vers 660 cm^{-1} correspondent aux vibrations symétriques du pont Te-O-Te . La vibration antisymétrique du pont est calculée à 528 cm^{-1} .

Concernant l'intensité de ces bandes, l'intensité de la vibration des liaisons terminales de l'octaèdre est en conformité avec ce que nous avons rencontré dans le cas des orthogroupes. Cette bande domine le spectre de diffusion Raman.

Pour les bandes de vibrations symétrique et antisymétrique du pont nous constatons la même tendance que lors de la modélisation du cas théorique, la vibration symétrique du pont possède une intensité plus forte que la vibration antisymétrique.

IV.3.4. Cas des ponts triples

IV.3.4.a. Association de deux octaèdres par face :

IV. 3. 4. a. i. Description de la structure

Rappelons que le seul tellurate présentant deux octaèdres liés par face, est $Ba_3Te_2O_9$. Ce composé, étudié par Jacobson *et al.*[20], cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P 63/mmc - D_{6h}$, $Z = 2$. Les paramètres de maille sont : $a = b = 5,860 \text{ \AA}$ et $c = 14,304 \text{ \AA}$ et $Z = 2$. La structure de $Ba_3Te_2O_9$ est constituée de fragments dimères isolés, c'est-à-dire d'octaèdres associés deux à deux par face, les atomes de baryum font la jonction entre ces motifs de formule $[Te^{VI}_2O_9]^{6-}$. Cette structure est constituée d'ilots appelés ortho-groupes. Les distances $Te^{VI}-O$ répertoriées dans l'annexe 3 du premier chapitre sont égales à 1,864 et 2,042 \AA . Les distances $Ba-O$ s'échelonnent entre 2,79 et 2,96 \AA .

Les atomes de tellure VI sont situés sur des axes C_3 , cette symétrie possède un centre d'inversion.

La structure du composé $Ba_3Te_2O_9$ est reportée à la Figure 94.

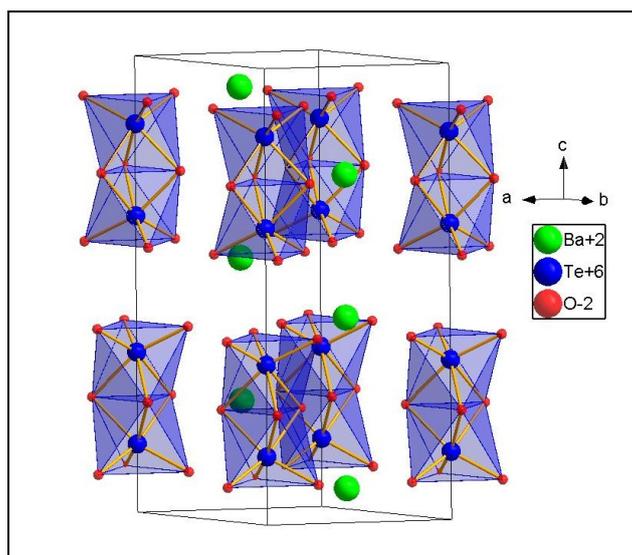


Figure 94. Vue en perspective de la structure du composé $Ba_3Te_2O_9$.

Description de l'enchaînement

Le motif dimère (présenté au chapitre I) est constitué de deux octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ liés par une face, ils possèdent trois atomes d'oxygène en commun formant ainsi des liaisons pontantes $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$. Chaque liaison $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ du pont est égale à 2,04 Å, l'angle $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$ est égal à $89,7^\circ$ ce qui forme donc un pont parfaitement symétrique. Les liaisons terminales sont identiques avec une longueur de 1,864 Å. Ce motif dimère est représenté à la Figure 95.

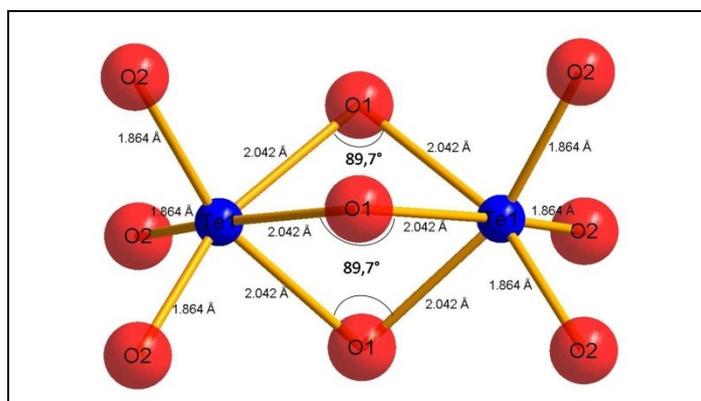


Figure 95. Motifs dimères du composé $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$.

IV. 3. 4. a. ii. Spectres vibrationnels expérimentaux

La maille élémentaire de ce composé comporte deux unités $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ soit vingt huit atomes. Ainsi quatre vingt une branches de phonons sont attendues, réparties dans les différentes représentations irréductibles du groupe D_{6h} .

$$\Gamma = 5 A_{1g} + 2 A_{2g} + 6 B_{1g} + 1 B_{2g} + 6 E_{1g} + 8 E_{2g} + 1 A_{1u} + 5 A_{2u} + 2 B_{1u} + 5 B_{2u} + 7 E_{1u} + 6 E_{2u}.$$

La théorie des groupes prévoit trente trois vibrations observables en diffusion Raman ($5 A_{1g} + 6 E_{1g} + 8 E_{2g}$) et douze observables en infrarouge ($5 A_{2u} + 7 E_{1u}$).

Cependant le groupement anionique Te_2O_9 appartient au groupe $-6m2$ ou D_{3h} dans la notation Schönflies D_{3h} , on compte donc vingt sept vibrations classées dans les représentations irréductibles $4A_1'$ (R) + A_1'' (i.a) + A_2' (i.a) + $3 A_2''$ (IR) + $5 E'$ (IR, R) + $4 E''$ (R).

Les spectres vibrationnels du composé $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ enregistrés par Jacobson et al. [20] sont présentés à la Figure 96.

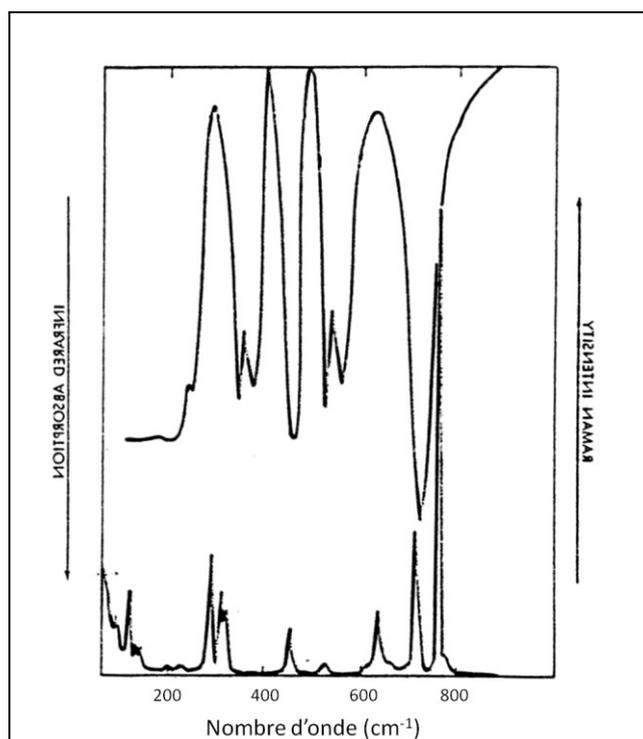


Figure 96. Spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge du composé $Ba_3Te_2O_9$ enregistrés par Jacobson et al.[20].

Les spectres de diffusion Raman et d'absorption infrarouge présentent chacun une bande de forte intensité située dans le domaine $600-800\text{ cm}^{-1}$ et des bandes d'intensité non négligeables dans les autres domaines.

IV. 3. 4. a. iii. Modélisation et simulation des spectres expérimentaux

- Modélisation empirique par dynamique de réseau

Nous avons modélisé les spectres vibrationnels du composé $Ba_3Te_2O_9$ à l'aide du logiciel LaDy, le résultat du calcul est protégé à la Figure 97.

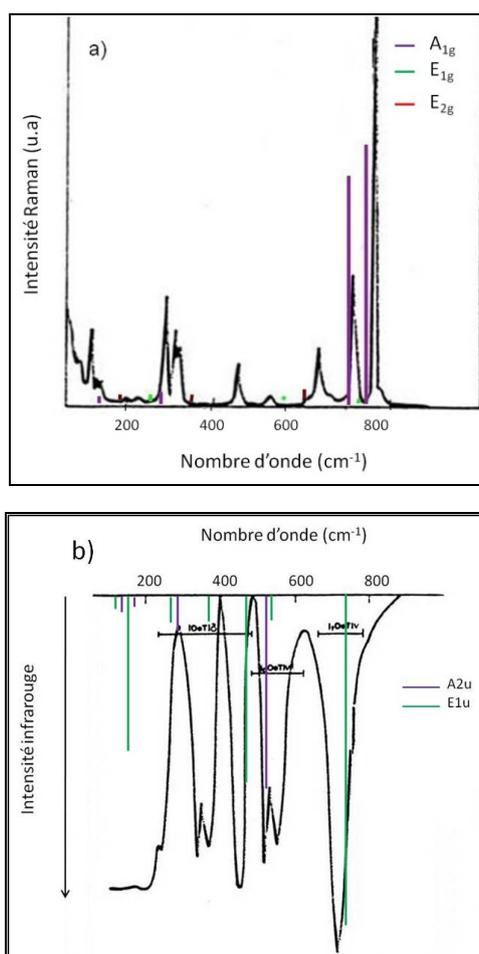


Figure 97. Spectre a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et modélisés du composé $Ba_3Te_2O_9$.

La bande vers 780 cm^{-1} la plus intense du spectre de diffusion Raman s'interprète à partir du mouvement de pulsation des six liaisons $Te-O_{\text{terminale}}$ vibrant en phase. Les vibrations associées au triple pont sont calculées vers 600 cm^{-1} . Les bandes du spectre infrarouge ne sont pas entièrement caractérisées, les bandes à 450 et 350 cm^{-1} n'ont pas pu être attribuées.

- Simulation ab initio

La simulation des spectres vibrationnels par calculs *ab initio* du composé $Ba_3Te_2O_9$ a été réalisée par le programme CRYSTAL06. L'optimisation de la structure a convergée vers un minimum d'énergie, le nombre de k points utilisé pour décrire la zone de Brillouin est de 15. Les paramètres structuraux proposés par Jacobson et al. et ceux optimisés par le calcul *ab initio* sont donnés au Tableau 23.

Ba ₃ Te ₂ O ₉ [20]				Optimisation <i>ab initio</i> de Ba ₃ Te ₂ O ₉			
Paramètres de maille (Å)	a = b		c	Paramètres de maille (Å)	a = b		c
		5,8603			14,3037		5,8789
Atome	x	y	z	Atome	x	y	z
Te	0	0	0,1493	Te	0	0	0,1476
Ba	1/3	2/3	3/4	Ba	1/3	2/3	3/4
Ba	1/3	2/3	0,0630	Ba	1/3	2/3	0,0602
O	0,1426	0,2852	0,25	O	0,1442	0,2885	0,25
O	-0,1639	-0,3278	0,0906	O	-0,1660	-0,3320	0,0899

Tableau 23. Paramètres structuraux expérimentaux et optimisés par calculs *ab initio* du composé Ba₃Te₂O₉.

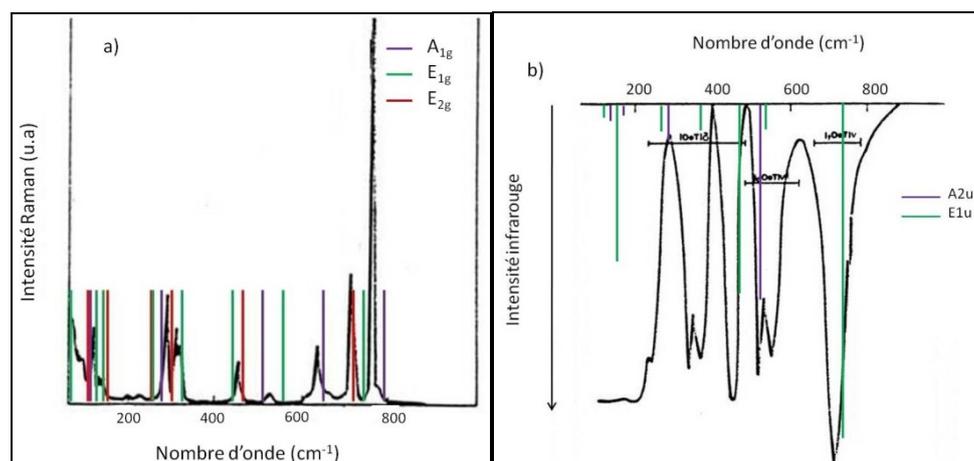


Figure 98. Spectres a) de diffusion Raman et b) d'absorption infrarouge expérimentaux et simulés par calculs *ab initio* du composé Ba₃Te₂O₉.

Les calculs *ab initio* réalisés afin de décrire les spectres vibrationnels du composé Ba₃Te₂O₉ sont satisfaisants (Figure 98). Le spectre de diffusion Raman simulé est en bon accord avec le spectre expérimental. La simulation du spectre d'absorption infrarouge de Ba₃Te₂O₉ permet de retrouver la position et l'intensité des bandes de la région médiane.

IV. 3. 4. a. iv. Attributions des spectres vibrationnels

Comme nous l'avons précisé auparavant nous nous contenterons d'assigner les bandes situées au-delà de la région 300 cm^{-1} du spectre de diffusion Raman.

Les dimères $[\text{Te}^{\text{VI}}_2\text{O}_9]^{6-}$ (Figure 95), présents dans la phase cristallisée $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$ sont caractérisés par l'existence de ponts triples $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$. Les atomes d'oxygène formant ces ponts ont alors des interactions fortes entre eux, les distances O-O entre ces trois atomes d'oxygène sont égales à $2,50\text{ \AA}$. (voir la description de la structure p 165).

Pour pouvoir interpréter l'influence des entités $[\text{Te}_2\text{O}_9]^{6-}$ nous avons modélisé pas à pas en introduisant progressivement les constantes de force des différentes entités présentes dans ce composé. Tout d'abord nous avons calculé le positionnement des bandes du polyèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ en insérant les constantes de force Te-O (Tableau 24). Nous avons ensuite introduit la première interaction O-O ($d(\text{O-O}) = 2,50\text{ \AA}$) puis nous avons ajouté les interactions avec les autres atomes d'oxygène et pour finir les interactions Ba-O, ce qui a permis de décrire le réseau complet. Le Tableau 24 décrit cette modélisation empirique.

Modes	K(Te-O)	K(Te-O) + K(O-O) (interaction des oxygènes du pont triple)	K(Te-O) + K(O-O)	K(Te-O) + K(O-O) + K(Bi-O)
A_{1g}	/	/	/	62
	/	/	145	152
	/	130	201	241
	431	642	670	670
	653	674	720	732
E_{1g}	/	/	/	33
	/	/		59

	/	/	164	184
			204	226
	413	413	499	499
	674	674	709	720
E _{2g}			/	0
			/	29
			/	55
			129	175
			194	200
		120	303	308
	414	508	514	515
	674	674	707	718

Tableau 24. Evolution de la modélisation des vibrations du composé Ba₃Te₂O₉ en fonction des interactions contenues dans cette structure.

Considérant le motif dimère on peut s'attendre à retrouver des vibrations liées aux liaisons terminales et des vibrations liées aux liaisons pontantes, quelles soient des vibrations symétriques ou antisymétriques.

La bande la plus intense du spectre de diffusion Raman est liée à la vibration des liaisons terminales Te-O ($d(\text{Te-O}) = 1,86 \text{ \AA}$). Celle-ci est située vers 780 cm^{-1} et modélisée à 732 cm^{-1}).

L'aspect le plus intéressant est la vibration symétrique des ponts Te-O-Te et la vibration antisymétrique de ce même pont. Le cas du composé Ba₃Te₂O₉ est similaire au cas de Na₂TeO₄. Au début de la modélisation les fréquences ν^{sym} et ν^{asym} sont situées respectivement à 431 et 413 cm^{-1} . Si on se reporte à la Figure 79 qui montre l'évolution des fréquences symétriques et antisymétriques d'un pont Te^{VI}-O-Te^{VI} en fonction de l'angle de ce même pont, nous notons que pour un angle de 90° ces vibrations sont confondues, rappelons que le $\sin \gamma/2$ et le $\cos \gamma/2$ sont alors égaux. Or l'angle du pont Te^{VI}-O-Te^{VI} du composé Ba₃Te₂O₉ est de $89,7^\circ$ donc nous avons franchi le point où ces vibrations sont confondues. Nous constatons alors logiquement une inversion des positions de ces fréquences. C'est pourquoi ν^{asym} est inférieure à ν^{sym} .

De plus en continuant la modélisation du spectre de diffusion Raman de notre composé, c'est-à-dire en ajoutant la première interaction O-O, les vibrations ν^{asym} et ν^{sym} s'éloignent fortement, nous retrouvons ainsi la bande liée à ν^{asym} qui est toujours à 413 cm^{-1} alors que la bande liée à ν^{sym} est à 642 cm^{-1} . Il s'agit d'une vibration en phase des trois ponts qui vibrent de façon symétrique. La forte interaction inhabituelle entre les atomes d'oxygène O_1 (voir Figure 95) perturbe complètement les vibrations du réseau. En effet en utilisant la relation classique $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$, la première interaction O-O intervient pour 55% dans l'estimation de la fréquence.

Finalement l'ajout des autres interactions O-O permet, comme dans le cas des autres composés étudiés, de déplacer un peu plus les fréquences des vibrations symétriques, antisymétriques et terminales respectivement à 670 , à 500 et à 720 cm^{-1} .

Pour terminer l'ajout des interactions Ba-O permet de modéliser complètement le spectre de diffusion Raman.

Pour conclure sur ce cas de pont triple, l'interaction O-O n'est pas uniquement responsable de cette inversion des vibrations symétrique et antisymétrique du pont, comme nous l'avons vu dans le cas de Na_2TeO_4 . L'angle du pont intervient également, dès lors sa valeur est inférieure à 90° comme on peut le constater sur l'exemple présenté.

IV.4. Discussion

Les spectres vibrationnels de plusieurs tellurates (acide (H_6TeO_6) et sels (Tl_6TeO_6 , Bi_2TeO_6 , Na_2TeO_4 , $\text{Ba}_3\text{Te}_2\text{O}_9$)) ainsi que leur modélisation empirique et leur simulation ont été présentées et analysés.

Les octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ sont les éléments principaux qui constituent les composés à base d'oxyde de tellure Te^{VI} . Ce qui différencie principalement le caractère structural de chacun est l'enchaînement spécifique de ces octaèdres. D'un point de vue structural tous les types

possibles d'enchainements octaédriques observés dans les composés à base d'oxyde de tellure recensés sont présentés dans le premier chapitre à savoir des enchainements monodimensionnels, bidimensionnels ou tridimensionnels. Cependant, si l'on s'intéresse au point de vue vibrationnel, les éléments importants ne sont pas seulement l'enchainement de ces octaèdres mais surtout la nature des liaisons impliquées. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux liaisons terminales, aux liaisons pontantes (ponts simples, doubles ou triples) et au cas où toutes les liaisons sont pontantes (réseau tridimensionnel de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$).

Tous les fragments structuraux envisagés ont été modélisés. Les paramètres structuraux moyens utilisés sont répertoriés au Tableau 25.

Type d'enchainement	Distance moyenne Te-Oterm	Distance Te-Opontant	Angle O-Te-O	Angle Te-O-Te
Octaèdre isolé	1,915 Å	/	90°	/
Octaèdres liés par un pont simple	1,915 Å	1,93 Å	90°	139,42°
Octaèdres liés par un pont double	1,915 Å	2,00 Å	90°	102,67°
Octaèdres liés par un pont	1,86 Å	2,042 Å	75,74° x(3) 101,273° x(3)	89,72°

triple			90,081° (x3)	
Octaèdres liés par tous les sommets	/	1,91 Å	90°	137,91°

Tableau 25. Paramètres structuraux moyens des différents octaèdres recensés.

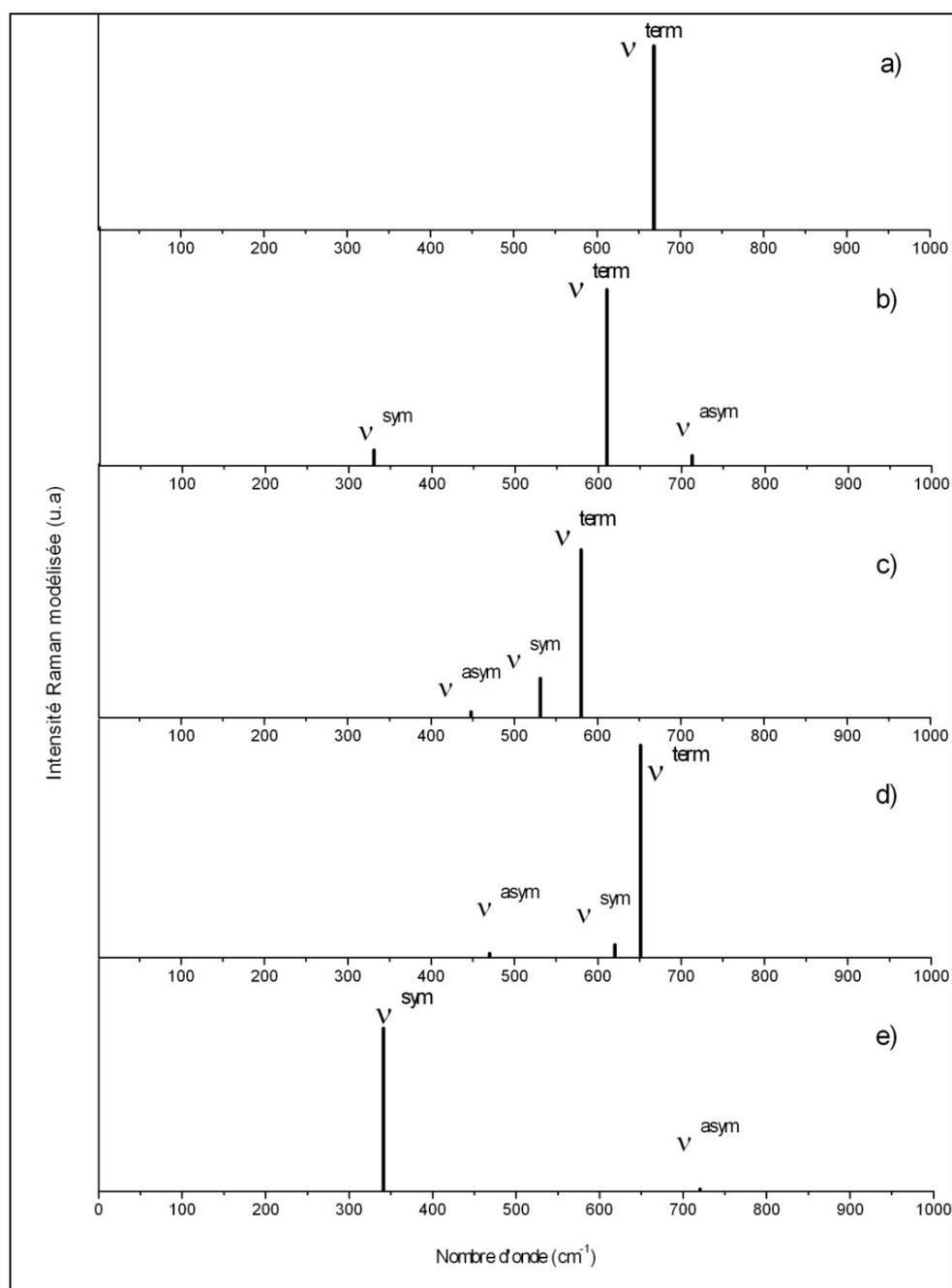


Figure 99. Spectre Raman modélisé pour a) un octaèdre discret, b) des octaèdres liés par un pont simple, c) des octaèdres liés par un pont double, d) des octaèdres liés par un pont triple, e) des octaèdres liés par tous les sommets.

On note que les spectres vibrationnels qui présentent la plus grande différence sont ceux correspondant à un octaèdre $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ discret (a) et à l'octaèdre du réseau tridimensionnel (e). Cette différence importante est liée à la condensation totale de l'acide orthotellurique H_6TeO_6 et du trioxyde de tellure VI, $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ (Tableau 1).

Nous pouvons extraire une tendance de l'évolution des spectres de la Figure 99, qui pourrait être la suivante, lorsque l'on est en présence d'un octaèdre discret une seule vibration importante apparaît, il s'agit de la vibration des liaisons terminales. Dès lors que l'on est en présence d'un pont, nous pouvons constater l'ajout de deux vibrations qui sont des vibrations symétriques et antisymétrique du pont. Le point important lorsque l'on parle de pont est de savoir s'il s'agit d'un pont simple, double ou triple. Le spectre de diffusion Raman d'un pont simple est différent des spectres de diffusion Raman des ponts doubles ou triples. Dans ces deux derniers cas il faut tenir compte d'un paramètre important qui est l'interaction majoritairement forte entre les atomes d'oxygène de ces ponts doubles ou triples qui modifie entièrement l'aspect général d'un spectre de diffusion Raman. De plus, il faut également tenir compte de l'angle du pont $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$. Enfin, le spectre de diffusion Raman d'un réseau tridimensionnel est comme nous l'avons vu dans le chapitre III un spectre atypique caractéristique.

Dans tous les tellurates, il apparaît que les spectres vibrationnels sont caractérisés par une bande intense attribuée aux liaisons terminales. La position est représentative de la longueur Te-O. C'est la bande la plus intense du spectre, au-delà de 700 cm^{-1} et sa largeur est faible (de l'ordre de 5 cm^{-1}). La signature des ponts simples, doubles ou triples est moins caractéristique : les intensités sont faibles. La présence du cation, la présence d'un pont n'est pas seul responsable puisque cet effet est observé dans l'acide orthotellurique. Dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, cas du réseau tridimensionnel, la signature du pont caractérise le spectre.

Le point essentiel à retenir de ce chapitre, c'est l'obligation de connaître la structure cristalline du composé étudié pour mener à bien une modélisation des spectres vibrationnels. Dans le cas des condensations extrêmes (aucune perte de molécule d'eau (H_6TeO_6) et la déshydratation complète ($\text{TeO}_3\text{-}\beta$)) des tellurates, c'est-à-dire dans le cas de la présence d'octaèdres discrets ou de réseau tridimensionnel il peut être assez facile de reconnaître grâce au spectre vibrationnel le type structural. Cependant dans les cas intermédiaires, où il existe des ponts simples doubles ou triples associés avec des liaisons terminales, il n'est pas si aisé de reconnaître à quel type structural peut appartenir le spectre vibrationnel. En effet, les spectres

attribués à ces composés sont similaires en aspect avec un spectre Raman d'un composé possédant des orthogroupes.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tenté d'attribuer à chaque type structural, un spectre vibrationnel. Pour ce faire nous avons étudié les caractéristiques de l'association de ces octaèdres d'un point de vue cristallographique et par la suite d'un point de vue spectroscopique. La modélisation par dynamique de réseau a été un support essentiel à notre compréhension des spectres vibrationnels. Quant à la simulation par calculs *ab initio*, cette méthode nous a permis de modéliser dans son ensemble les spectres vibrationnels, puisque nous avons travaillé sur des échantillons polycristallins pour lesquels le spectre n'est pas représentatif d'un élément du tenseur de polarisabilité $\alpha_{\rho\sigma}$ mais représente l'ensemble des modes de vibration.

Cette étude permet de relier un type structural à son spectre vibrationnel de diffusion Raman dès lors que la structure contient uniquement des octaèdres avec des atomes d'oxygène terminaux ou lorsque les octaèdres sont formés d'atomes d'oxygène uniquement pontants. Il est moins évident de reconnaître un composé possédant des ponts simple, doubles ou triples à la seule observation de son spectre Raman. Bien sûr beaucoup d'informations n'ont pas été traitées ici, l'objectif était de comprendre dans les grandes lignes les spécificités des spectres vibrationnels de ces composés.

Une étude plus approfondie permettrait de décrire plus en détails tous les aspects de ces spectres vibrationnels.

Chapitre V. Propriétés physiques de composés tellurates

Les composés tellurates possèdent des propriétés physiques intéressantes. Dans ce chapitre nous allons donner l'exemple de deux propriétés. Tout d'abord nous allons étudier un composé à base d'oxyde de tellure VI qui possède des qualités prometteuses dans le domaine des diélectriques microondes pour un usage à basse température de frittage. Dans un deuxième temps nous nous intéresserons d'un point de vue théorique, prédictif aux propriétés de susceptibilité optiques non linéaires (ONL) d'ordre trois de composés à base d'oxyde de tellure VI.

V.1. Etude d'un composé tellurate diélectrique microonde à basse température de frittage

Le domaine de fréquence des microondes est situé dans l'intervalle de 300 MHz à 300 GHz, ce qui correspond à une longueur d'onde comprise entre 1m et 1mm, (Figure 100). La majorité des applications microondes concerne les systèmes radars et les systèmes de communication. Ces dernières années la technologie sans fil a connu un développement rapide. Les composants et les modules utilisés dans les systèmes microondes sont les clefs de la communication sans fil, tels que les systèmes cellulaires, les systèmes de communication personnel, la diffusion par satellite de la télévision ou encore le positionnement global par satellite (GPS) qui utilisent des fréquences allant de 0,8 à 94 GHz [131].

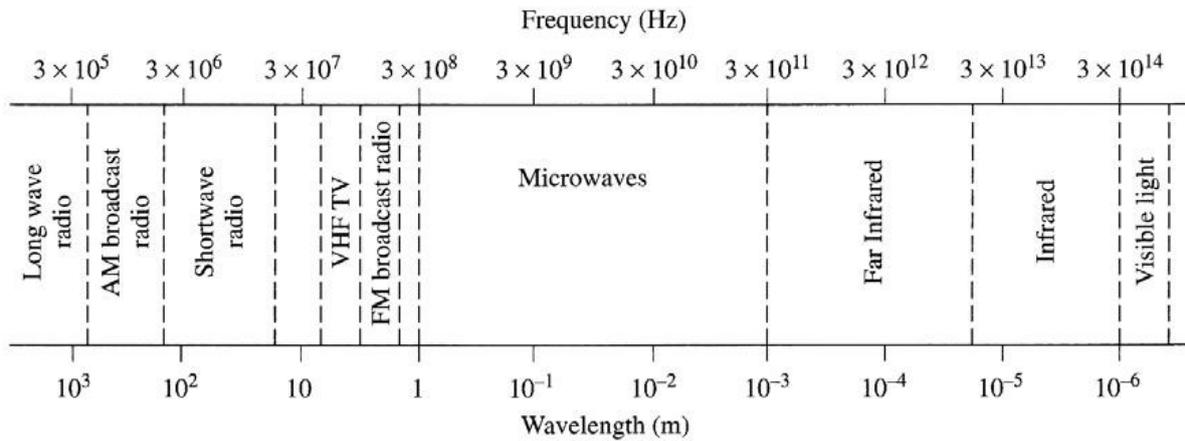


Figure 100. Gamme de fréquences d'après Pozar [131].

L'engouement mondiale de dispositifs microondes pour l'électronique sans fils engendre une demande continue de l'industrie de l'électronique pour développer de nouveaux circuits fonctionnels et la miniaturisation des circuits intégrés. Le progrès dans les composants semi-conducteurs a conduit à la miniaturisation continue des composants actifs hyperfréquences, tels que des diodes, transistors, tubes, dans des formes de composants monolithiques. Pour les composants passifs, la miniaturisation a été réalisée en employant des matériaux céramiques avec des permittivités diélectriques élevées. Cependant la miniaturisation des composants passifs n'a pas suivi celle des composants actifs. C'est pourquoi en utilisant la technologie LTCC (Low Temperature Co-Fired Ceramics), les éléments passifs peuvent être intégrés dans des modules monolithiques fiables, robustes et plus petits. Les éléments passifs pour cette technologie nécessitent une forte permittivité, des pertes faibles et une stabilité de la permittivité en température proche de la température ambiante. En vue de l'intégration dans des structures de type LTCC (low temperature co-fired ceramics), le matériau doit également être densifiable à basse température et être cofrittible avec des métallisations en argent et le matériau LTCC généralement à base d'alumine. Le chapitre suivant s'articule autour de cette problématique du co-frittage à basse température pour un matériau possédant de bonnes propriétés diélectriques microondes. Tout d'abord il est nécessaire de donner quelques explications plus précises sur la technologie LTCC.

V.1.1. La technologie LTCC

Le procédé LTCC (Low-temperature co-fired ceramics) est une technologie clé pour atteindre la miniaturisation des dispositifs électroniques à base de céramique. Comme son nom l'indique cette technologie est un frittage de céramiques avec des électrodes de métal interconnectées.

Le procédé LTCC permet la fabrication de circuits en 3 dimensions par empilement de bandes céramiques coulées. Le procédé de fabrication comprend deux étapes :

- la formation d'une bande céramique crue également appelée « green tape » par le procédé de coulage en bandes.
- la fabrication par co-frittage de céramiques multicouches à partir de bandes coulées. Les bandes coulées obtenues par « tape casting » sont tout d'abord découpées. Après perforation des plaques, on procède au remplissage des vias avec de la pâte métallique de conducteur. Les vias permettent les connexions entre les couches. Les circuits sont ensuite sérigraphiés sur la surface des plaques avant de former une multicouche par laminage de plusieurs films empilés. Les différentes unités sont découpées puis co-frittées avant de mettre en place les connexions qui permettront de relier le module au reste du circuit. Les phases finales sont des étapes d'ajustement et de caractérisations électriques. Le schéma récapitulatif de toutes les étapes est présenté Figure 101.

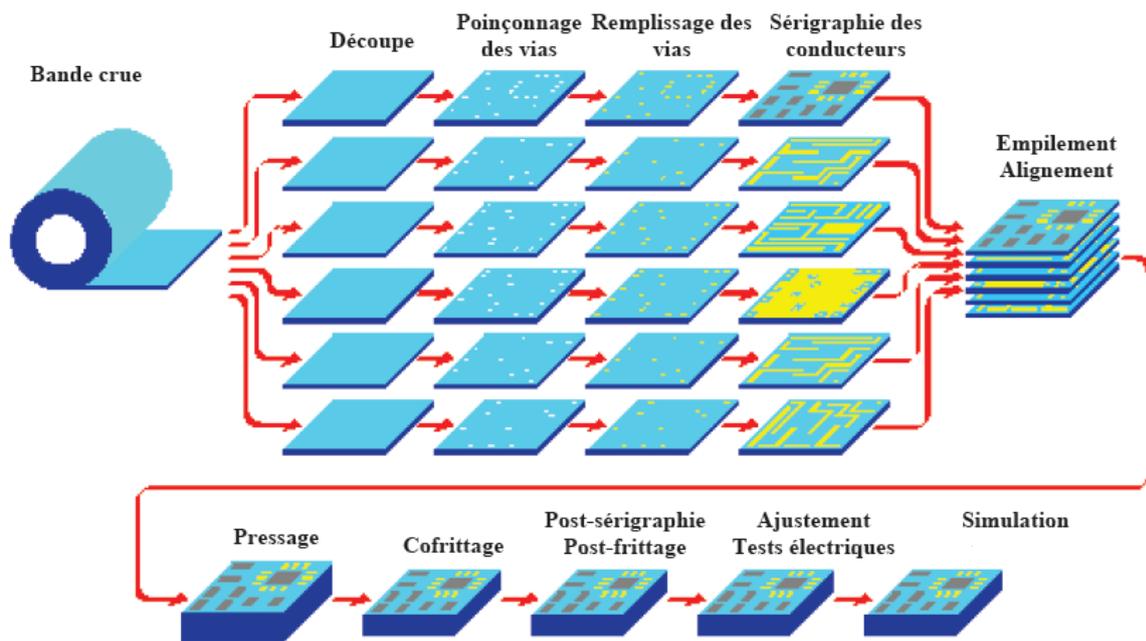


Figure 101. Schéma du procédé de fabrication des LTCC

Dans les années 1980, des circuits imprimés à base de multicouches céramiques ont été développés et commercialisés par IBM. Ces circuits multicouches étaient co-frittés avec de l'alumine qui servait de matériau isolant à une haute température de 1600°C et avec des conducteurs métalliques (Mo, W, Mo-Mn). Cette technologie, distincte de la technologie LTCC, était appelée HTCC pour High Temperature Co-fired Ceramics. Cependant, puisque les performances et la vitesse des processeurs des ordinateurs augmentaient il fallait aussi que les densités de ces composants soient de plus en plus élevées et que leur taille soit de plus en plus petite. Il a alors été nécessaire d'utiliser des matériaux d'électrodes possédant une faible résistance électrique comme des électrodes d'argent, d'or ou de cuivre, Ces derniers possèdent également un point de fusion faible et évitent toute atténuation de signal. Avec la demande croissante d'utilisation du procédé de co-frittage avec des électrodes métalliques à faibles points de fusion, la technologie LTCC s'est développée dans les années 1990. Le Tableau 26 indique le type de combinaison utilisée entre un matériau céramique et une électrode.

Céramiques		Electrode conductrice		
Matériau	Température de frittage (°C)	Matériau	Température de fusion (°C)	
LTCC	<ul style="list-style-type: none"> • Verre/ Céramique composites <ul style="list-style-type: none"> • Verre cristallisé • Verre cristallisé/Céramique composite • Céramique frittée en phase liquide 	900 à 1000	Cu	1083
			Au	1063
			Ag	960
			Ag-Pd	960 à 1555
HTCC	Céramiques aluminées	1600 à 1800	Ag-Pt	960 à 1186
			Mo	2610
			W	3410
			Mo-Mn	1246 à 1500

Tableau 26. Combinaisons types de matériaux pour les technologies LTCC et HTCC. [132]

La technologie LTCC possède beaucoup d'avantages, mais il faut composer avec tous les matériaux combinés qui ont leurs propres caractéristiques.

V.1.1.a. Développement des matériaux conducteurs ou électrodes pour la technologie LTCC.

La technologie LTCC est réalisée en modulant des électrodes métalliques par sérigraphie sur une bande de coulage d'un composé céramique diélectrique ; le tout étant co-fritté. L'électrode métallique est un matériau constitutif important de cette technologie LTCC. Celle-ci doit répondre à des caractéristiques précises afin de pouvoir être utilisée dans la vaste gamme d'applications des composants haute fréquence. Une faible résistance électrique pour le matériau conducteur est nécessaire pour améliorer des signaux à grande vitesse et à haute fréquence. Comme indiqué dans le Tableau 27, les éléments constitués d'argent, de cuivre ou d'or et leurs alliages, de faibles résistances électriques, semblent et peuvent être appropriés pour communiquer à haute fréquence via des substrats. Il est aussi essentiel d'avoir de bonnes propriétés d'adhérence entre les couches céramiques et métalliques pour réaliser un module monolithique par co-frittage.

Métal	Résistance électrique ($\mu\Omega.cm$)	Température de fusion ($^{\circ}C$)
Cu	1,7	1083
Au	2,3	1063
Ag	1,6	960
Al	2,7	660
Pd	10,3	1552
Pt	10,6	1769
Ni	6,9	1455
W	5,5	3410
Mo	5,8	2610

Tableau 27. Résistance électrique et point de fusion des électrodes

V.1.1.b. Le développement de matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques utilisés pour des composants LTCC exigent des propriétés électriques et thermomécaniques adaptées pour qu'une structure à plusieurs couches puisse être mécaniquement fiable et que la performance électrique désirée puisse être produite. La propriété diélectrique du matériau est l'un des facteurs le plus important quand la technologie LTCC est développée spécifiquement pour des applications micro-ondes. Pour des composants micro-ondes, la permittivité relative, la perte tangentielle (ou le facteur Q) et le coefficient de température de fréquence de résonance (TCf) doivent être considérés.

L'utilisation de matériaux céramiques, stables en température, avec un faible coefficient de dilatation thermique et des électrodes conductrices permet d'obtenir une structure à la fois fiable et électriquement performante.

La propriété fondamentale du matériau diélectrique LTCC céramique est le co-frittage à basse température avec des électrodes de haute conductivité. La méthode pour densifier des composés céramiques à des faibles températures est de former un composite verre/céramique. Dans ce cas les poudres cristallines de composés diélectriques sont mélangées à du verre à de faibles températures de fusion. La microstructure finale est donc constituée de particules diélectriques dans une matrice de verre. L'ajout de verre est un bon choix pour diminuer la température de frittage ; il faut néanmoins trouver un compromis afin de limiter la diminution de la permittivité relative engendrée par cet ajout.

V.1.2. Rappel sur les propriétés diélectriques

Dans ce premier paragraphe, on s'attachera à définir les trois grandeurs physiques qui caractérisent le matériau diélectrique à faible température de frittage : la permittivité relative ϵ_r , les pertes diélectriques $\tan\delta$ et le coefficient τ_e qui caractérise la stabilité de la permittivité en température.

V.1.2.a. Permittivité diélectrique

La permittivité d'un matériau diélectrique est liée à la polarisation de ses dipôles constitutifs. Pour les diélectriques isotropes, l'équation de Clausius-Mossotti s'applique comme suit :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \left(\frac{4\pi}{3}\right) \left(\frac{\alpha_m}{V}\right) \quad \text{Eq.1}$$

où α_m est la polarisabilité d'une petite sphère macroscopique de volume V , seulement si tous les atomes dans la structure possèdent un environnement isotrope. La polarisation dipolaire et la polarisation de charge d'espace ne peuvent suivre le régime d'oscillation électrique en régime microonde (voir Figure 103). Ainsi seules les polarisations électronique et ionique contribuent à la polarisation totale du matériau, aboutissant à des valeurs basses et moyennes de la permittivité de diélectriques microondes. Les constantes diélectriques des matériaux céramiques microondes sont généralement de l'ordre de 5 à ~100.

V. 1. 2. a. i. Polarisation spontanée, Susceptibilité

Les propriétés des diélectriques peuvent être interprétées à l'échelle macroscopique par la présence en volume d'une polarisation, parfois permanente, mais le plus souvent induite par le champ électrique. Dans un matériau diélectrique linéaire, la polarisation et le champ électrique sont liés par la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad \text{Eq.2}$$

Où χ_e est la susceptibilité électrique (nombre sans dimension) et où ϵ_0 correspond à la permittivité diélectrique du vide (exprimée en $F.m^{-1}$).

Dans le cas de matériaux non isotropes, χ_e est un tenseur qui permet de rendre compte de l'anisotropie de la matière, liée soit à la structure cristalline, soit à un paramètre extérieur (échantillon polarisé).

On définit le vecteur « Déplacement Electrique » \vec{D} comme la somme du champ électrique et de la polarisation par la relation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad Eq.3$$

La permittivité ϵ d'un milieu linéaire et isotrope est définie en fonction du champ macroscopique \vec{E} par : $\vec{D} = \epsilon \vec{E}$ avec $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e)$.

Dans le vide, $\epsilon = \epsilon_0$ et la permittivité relative, ou constante diélectrique, $\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$, soit $\epsilon_r = 1 + \chi_e$. Sous l'application d'un champ électrique variable, le matériau diélectrique peut présenter une polarisation ne suivant pas instantanément le champ électrique. La constante diélectrique devient alors dépendante de la fréquence (appelé phénomène de dispersion) et on observe également une absorption et une dissipation de l'énergie dans le milieu ; phénomène à relier aux pertes diélectriques. Les formules précédentes restent valables à la différence que la susceptibilité et la permittivité deviennent des grandeurs complexes dépendantes de la température et de la fréquence.

On a alors, $\chi^* = \chi' - i\chi''$ et $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$

Aux parties réelles (ϵ' , χ') et imaginaires (ϵ'' , χ'') de ces grandeurs sont associées respectivement les phénomènes de dispersion et de dissipation d'énergie.

V. 1. 2. a. ii. Origine des contributions à la polarisation

Dans un matériau, le phénomène de polarisation résulte de l'apparition de moments dipolaires sous l'action d'un champ électrique extérieur. La conséquence est le déplacement du centre de gravité des charges positives par rapport à celui des charges négatives. Ce déplacement est considéré faible dans le cas des matériaux diélectriques en raison des électrons fortement localisés.

La compréhension des propriétés électriques dans le matériau passe par la connaissance de l'origine des contributions à la polarisation. La polarisation totale P se décompose en quatre contributions, schématisées à la Figure 102:

$$P = P_e + P_i + P_d + P_s \quad \text{Eq.4}$$

- Avec
- P_e , la polarisation électronique
 - P_i , la polarisation ionique
 - P_d , la polarisation dipolaire ou orientationnelle
 - P_s , la polarisation de charge d'espace

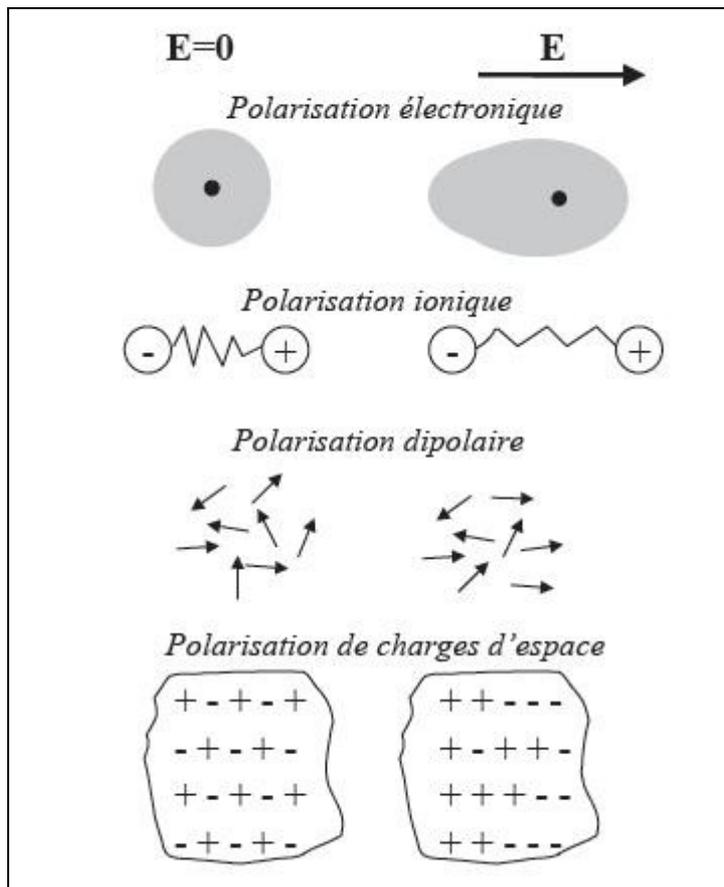


Figure 102. Représentation schématique des différents mécanismes de polarisation [133]

La polarisation électronique provient de la déformation du nuage électronique des atomes. Elle se manifeste à basse fréquence et ne peut plus suivre le champ oscillant au-delà de 10^{17} Hz environ.

La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Comme la polarisation électronique, elle intervient à basse fréquence et disparaît à partir de 10^{14} - 10^{15} Hz environ.

Egalement appelée polarisation de Debye, la **polarisation orientationnelle ou dipolaire** est due à l'orientation des dipôles permanents dans le champ électrique. Cette polarisation, peu rencontrée dans les céramiques, n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à 10^8 Hz. On peut assimiler à ce mécanisme la contribution de certains complexes de défauts chargés, par exemple la formation d'une paire de Schottky par association d'une lacune d'oxygène et d'une lacune cationique.

Les charges d'espace, de mobilités réduites, peuvent être des porteurs qui ne se sont pas recombinaés aux électrodes ou encore des impuretés piégées dans la céramique, par exemple aux joints de grains. **La polarisation de charges d'espace** n'est sensible qu'à des fréquences inférieures à 10^3 Hz.

La Figure 103 illustre la dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisabilité et par conséquent à la permittivité. Dans le domaine des hyperfréquences, on notera que la constante diélectrique provient presque uniquement de la polarisabilité électronique et ionique.

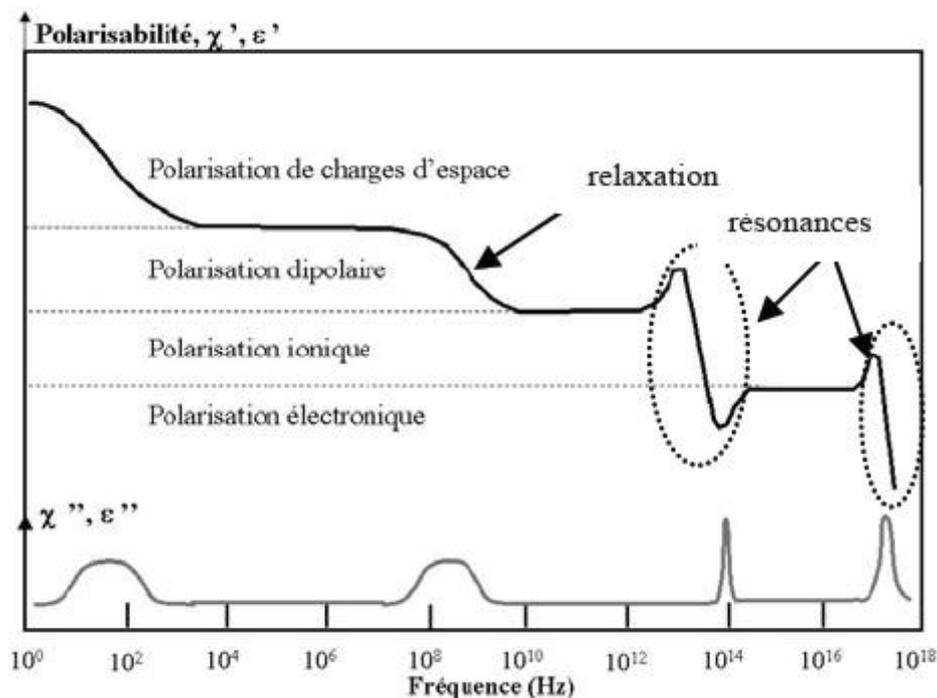


Figure 103. Dépendance en fréquence des différentes contributions à la polarisation. Conséquences sur le comportement en fréquence de la susceptibilité et de la permittivité complexe [133].

V.1.2.b. Pertes diélectriques

V. 1. 2. b. i. Définition

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée au sein du matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [134] [135]. Les pertes diélectriques dépendent fortement de la concentration des défauts ponctuels dans le matériau et sont caractérisés par l'angle de déphasage entre la tension sinusoïdale $U = U_0 \cos \omega t$ appliquée aux bornes d'un condensateur et l'intensité du courant $I = I_0 \cos (\omega t + \varphi)$ qui traverse le circuit. L'énergie dissipée dans le matériau diélectrique correspond au produit $UI \cos \varphi$.

Dans le domaine de l'électronique, l'angle φ étant très proche de $\pi/2$, on utilise donc la tangente de l'angle complémentaire δ pour exprimer les pertes diélectriques.

Les pertes diélectriques d'un condensateur sont donc caractérisées par la tangente de l'angle des pertes δ_ϵ . Pour des pertes très faibles, $\tan \delta_\epsilon \approx \cos \varphi$.

Il est à noter que les pertes diélectriques peuvent être exprimées à l'aide d'une autre grandeur appelée facteur de qualité ou facteur de surtension. Ce paramètre, noté Q_ϵ , est lié aux pertes diélectriques par la relation :

$$Q_\epsilon = \frac{1}{\tan \delta_\epsilon} \tag{Eq.5}$$

On définit également le facteur de mérite par le produit $Q_\epsilon \cdot f$, qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de mesure. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence dans le domaine des hyperfréquences, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelle que soit la fréquence [136]. En pratique, le produit $Q_\epsilon \cdot f$ est considéré comme une constante pour des fréquences supérieures à 5 GHz.

V. 1. 2. b. ii. Origine des pertes diélectriques

A basses fréquences, les pertes diélectriques sont associées à la polarisation de charges d'espace (pertes par conductivité) et à la polarisation dipolaire (Figure 103). Aux fréquences des micro-ondes, seule la polarisation ionique est responsable des pertes alors que dans la gamme des térahertz (10^{12} Hz), les polarisations électronique et ionique sont responsables des résonances.

Les *pertes intrinsèques* du matériau sont à associer aux vibrations anharmoniques des phonons dans les cristaux parfaits.

La présence de défauts ponctuels tels que les dopants ou les impuretés, les lacunes, les paires de défauts (paire de Schottky ou de Frenkel) peuvent être la cause de rupture de périodicité dans le réseau. Ces défauts conduisent à des termes de diffusion de phonons ou à de l'atténuation.

Enfin, les *pertes extrinsèques* sont dues aux dislocations étendues, aux joints de grains, aux inclusions et aux phases secondaires dans les céramiques. Plusieurs causes sont à l'origine de ces pertes, les relaxations dipolaires des impuretés (P_d), les relaxations des charges d'espace (P_s), les relaxations dues aux déplacements des parois de domaines à 90° ou l'effet Maxwell-Wagner, phénomènes dus aux porteurs de charges présents aux interfaces.

Cette description des pertes diélectriques est valable pour des oxydes diélectriques normaux. Pour des matériaux ferroélectriques, ou paraélectriques mais proches de la température de la transition, les pertes intrinsèques contribuent fortement aux pertes totales dans le matériau. Tagantsev [137] s'est attaché à décrire les mécanismes de pertes microondes.

La théorie de transport des phonons a permis une évaluation de la relation qui lie les pertes diélectriques et la permittivité d'un cristal. Cette étude théorique a été conduite dans le cas des interactions entre les phonons et le champ électromagnétique dans le cristal. Le modèle a été établi dans le cas où la réponse diélectrique du cristal est contrôlée uniquement par un mode optique transversal. C'est une bonne approximation pour les matériaux présentant un mode mou ferroélectrique. Pour les cristaux centrosymétriques, il a été démontré que :

$$\varepsilon'' = \alpha \varepsilon^X \quad (X= 2,5 \text{ à } 5)$$

La tendance à dire que «plus la permittivité est élevée, plus les pertes sont élevées» est d'autant plus juste dans le cas des pertes intrinsèques. Le rôle des pertes intrinsèques dans le

processus de pertes augmente avec la permittivité du matériau. Pour les bons ferroélectriques, à l'état paraélectrique ou proche de la transition, les pertes intrinsèques contrôleraient même en majorité les pertes diélectriques totales.

V.1.2.c. Stabilité de la permittivité en fonction de la température

Afin d'obtenir une température stable de filtres de fréquences, il est souhaitable que la fréquence f_0 d'un résonateur ne soit pas sensiblement modifiée sur une plage de température (-20°C~+80°C). Le coefficient de température de la fréquence de résonance (TCf) est donné par l'équation 6 :

$$TCf = \frac{1}{f_0} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial T} = \frac{1}{f_0} \cdot \frac{\Delta f_0}{\Delta T} \quad Eq.6$$

où f_0 est la fréquence de résonance et Δf_0 et ΔT sont respectivement les écarts de fréquence de résonance et de température. La fréquence de résonance dépend de la taille et de la permittivité. TCf peut aussi être représenté par la relation suivante :

$$TCf = -\frac{TC\varepsilon}{2} - \alpha_1 \quad Eq.7$$

où $TC\varepsilon$ est le coefficient de température de la permittivité et α_1 est le coefficient linéaire d'expansion thermique.

Les matériaux covalents ayant une faible contribution ionique sur la permittivité, les valeurs de $TC\varepsilon$ sont généralement basses ou même négatives. D'autre part, les matériaux fortement ioniques possèdent des valeurs de $TC\varepsilon$ assez grande, en raison de la contribution importante d'ions polarisables. Les matériaux paraélectriques ont généralement des valeurs négatives élevées de $TC\varepsilon$ dès que la température est proche de la température de Curie.

La Figure 104 montre la relation empirique entre la permittivité diélectrique et le coefficient de température de la permittivité pour des céramiques diélectriques ayant une permittivité diélectrique relative inférieure à 100.

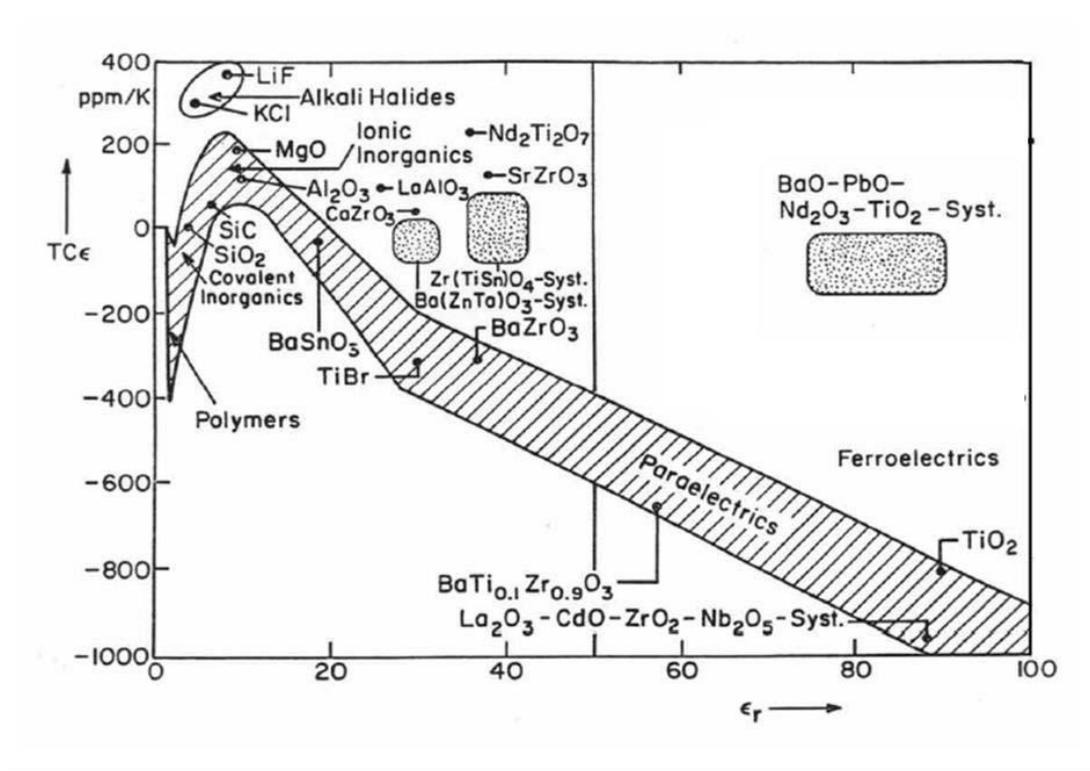


Figure 104. Coefficient de température de la permittivité en fonction de la permittivité relative pour différents matériaux [138].

V.1.3. Etat de l'art

Suite à la demande de nouveaux matériaux céramiques à faibles pertes pour un usage de circuits à haute densité, de nombreuses céramiques diélectriques à base d'oxyde de tellure IV ou VI ont été étudiées au cours des dernières années. Tous ces oxydes comme : TeO_2 - α , TiTe_3O_8 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$, Bi_2TeO_6 , $\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$, $7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$, CaTeO_3 , CaTe_2O_5 , BaTe_4O_9 , BaTe_2O_6 , BaTeO_3 , Ba_2TeO_5 , $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$, $\text{Ba}_2\text{MgTeO}_6$, $\text{Sr}_2\text{MgTeO}_6$, $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6$ présentent de bonnes propriétés microondes ainsi que des températures de fonctionnement assez basses [6, 8-10, 139, 140]. Cependant la température de frittage de tous ces composés nécessite d'être abaissée en dessous de 900°C avec ajout de phase vitreuse ou d'oxydes modificateurs afin de faciliter le co-frittage avec une électrode métallique (argent par exemple).

Les propriétés diélectriques microondes et en particulier la permittivité des composés à base d'oxyde de tellure IV et VI sont globalement semblables. Toutefois on remarque que les oxydes mixtes contenant du bismuth ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{O}_8$) ou du titane (TiTe_3O_8) présentent des permittivités et des facteurs de mérite plus élevées que la moyenne des oxydes.

Toutefois, deux paramètres diffèrent sensiblement il s'agit de la température de frittage et de la température de la stabilité de la permittivité. Un schéma représenté Figure 105 recense les valeurs des permittivités diélectriques des composés à base d'oxyde de tellure IV ou VI étudiés en fonction de la stabilité en température de la permittivité. Selon Harrop [138], les composés possédant une permittivité diélectrique supérieure à une valeur de 20 ont une température de stabilité de cette même permittivité négative, $\text{TC}\epsilon < 0$, proportionnelle à $-\alpha \epsilon$, où α est le coefficient linéaire d'expansion thermique.

Cependant la Figure 105 indique que la partie grisée, suggérée par Harrop [138] comme la distribution de $\text{TC}\epsilon$ ionique et paraélectrique de céramiques peut être étendue jusqu'à une nouvelle région de $\text{TC}\epsilon$ positive, marquée par une ligne en pointillée au dessus de laquelle se situent le domaine des céramiques diélectriques tellurates. Le changement des valeurs de $\text{TC}\epsilon$ vers des valeurs positives peut être associé à la nature de la polarisabilité des ions Te^{IV} ou Te^{VI} . Les fortes valeurs de polarisabilité ionique des ions tels que Te^{IV} , Te^{VI} ou Bi^{III} contribuent probablement à justifier la valeur positive de $\text{TC}\epsilon$ de tels composés céramiques. Les valeurs positives obtenues pour les composés tellurates laissent envisager le développement de basses températures de frittage et une température stable de permittivité diélectrique élevée par l'ajout d'un composé dont sa valeur de $\text{TC}\epsilon$ serait négative pour former ainsi un composite.

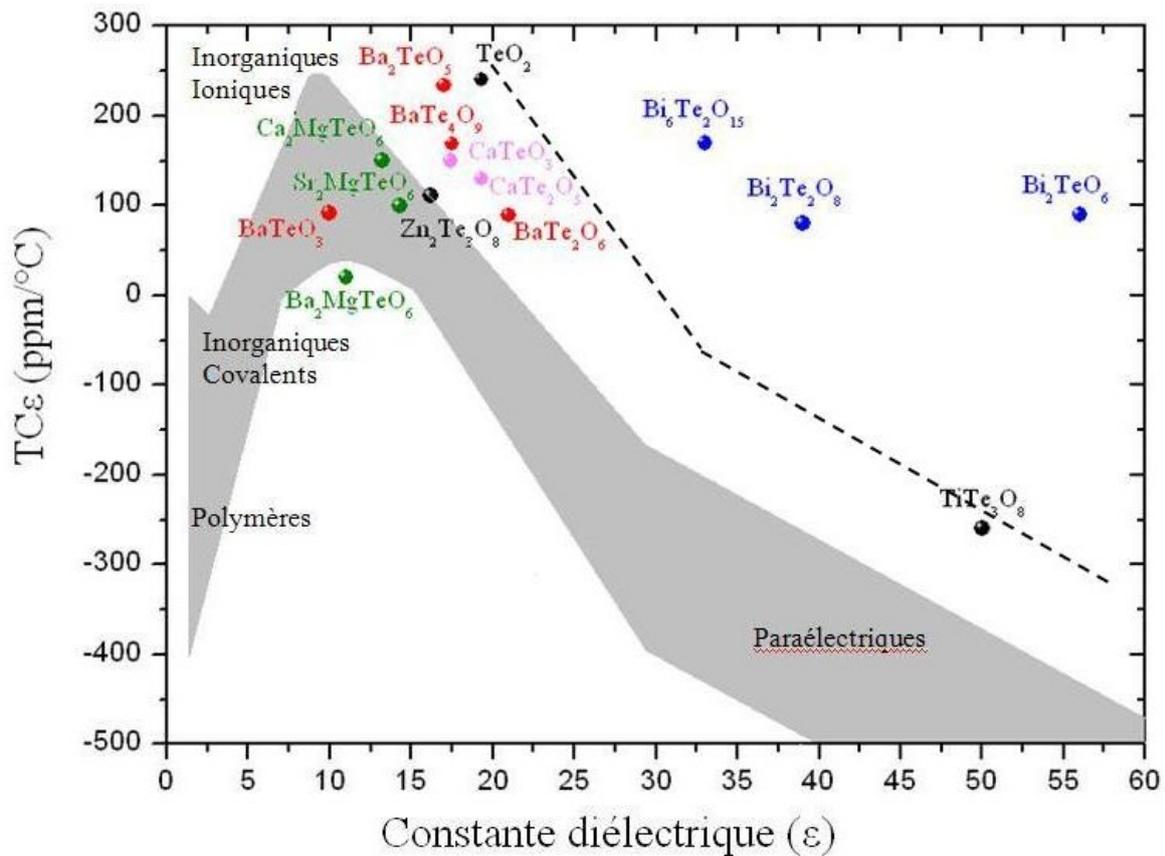


Figure 105. Diagramme d'Harrop [138] modifié de la stabilité de la permittivité en température en fonction des constantes diélectriques de différents matériaux à base d'oxyde de tellure IV ou VI.

Récemment, Udovic *et al.* [8] [9] se sont penchés sur l'étude de quelques composés des systèmes TiO₂-TeO₂ et Bi₂O₃-TeO₂. Ils ont montré que l'ajout du composé de base des tellurites, TeO₂, permet de diminuer d'une part la température de frittage du composé étudié et d'autre part d'ajuster la température de stabilité de la permittivité à une valeur proche de la température ambiante, cependant, parfois au détriment de la permittivité elle-même. Une étude similaire a été menée par Subodh *et al.* [139], ils ont montré que l'ajout du composé TiO₂ dans la phase Zn₂Te₃O₈ permet de jouer sur la température de stabilité de la permittivité.

La température de frittage des composés présentés à la Figure 105 sont fonction de la composition des phases tellurates ou tellurites. Pour abaisser les températures de frittage ou

pour diminuer la température de stabilité de la permittivité il faut ajouter un oxyde dont le caractère diélectrique ne change pas de celui du composé de base, ou bien de trouver un oxyde permettant à la fois de diminuer la température de frittage et la température de stabilité de la permittivité diélectrique sans changer les paramètres de base, c'est-à-dire le facteur de mérite Q_{xf} ou la permittivité ϵ .

Le tableau situé en annexe 12 rassemble toutes les mesures effectuées sur les tellurates étudiées. Non seulement il est important de tenir compte de la stabilité de la permittivité en fonction de la température mais il faut aussi prendre en compte les facteurs de mérite Q_{xf} et les pertes diélectriques ($\tan \delta$). Le but est d'avoir le meilleur compromis entre ces valeurs.

V.1.4. Choix du matériau

Le matériau étudié est sélectionné sur différents critères combinés, évoqués dans le paragraphe précédent, mais également sur sa structure cristallographique.

Les études précédentes, portant sur des matériaux tellurates diélectriques tels que $\text{Ca}_2\text{MgTeO}_6$ ou $\text{Ba}_2\text{MgTeO}_6$, ont montré que la structure cristallographique de type pérovskite est un facteur favorable. Dans ce type de structure le cation substitutif de tellure VI doit être en site octaédrique aussi notre étude portera sur les composés de type $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{2+}\text{TeO}_6$. Le choix des cations A^{2+} et B^{2+} est réalisé sur le critère de polarisabilité, nous avons donc choisis les ions $\text{Ba}^{2+} = 6,4 \text{ \AA}^3$, $\text{Zn}^{2+} = 2,04 \text{ \AA}^3$, $\text{Te}^{6+} = 3,7 \text{ \AA}^3$ [141]. Finalement le composé retenu est $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$.

Le composé $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ cristallise dans le système rhomboédrique et est isotype de la phase $\text{Ba}_2\text{MnTeO}_6$. Nous allons donc décrire la structure de $\text{Ba}_2\text{MnTeO}_6$. Le composé $\text{Ba}_2\text{MnTeO}_6$ cristallise dans le système rhomboédrique R-3m [142], la structure peut être considérée comme une pérovskite de type hexagonale $\text{A}^{2+}_2\text{B}^{2+}\text{TeO}_6$ (Figure 106). Les atomes de tellure Te^{VI} et de manganèse Mn^{II} se trouvent en coordinence octaédrique et l'atome de barium Ba^{II} occupe le site cationique au centre du cube d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ et $\text{Mn}^{\text{II}}\text{O}_6$.

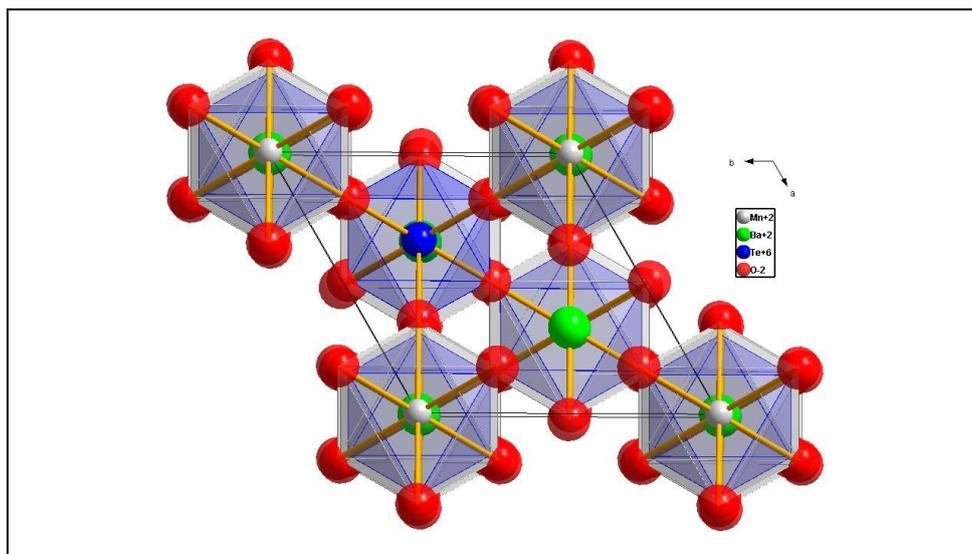


Figure 106. Projection le long de l'axe c de la structure cristallographique du composé Ba_2MnTeO_6

La permittivité diélectrique relative du composé Ba_2ZnTeO_6 est estimée à partir de l'équation de Clausius Mossotti (eq. 9) et à partir de la polarisabilité des ions constitutifs donnée par Shannon [141] (Tableau 28).

$$\varepsilon_r = \frac{3Vm + 8\pi\alpha_D^T}{3Vm - 4\pi\alpha_D^T} \quad \text{Eq.9}$$

ε_r est la permittivité diélectrique relative, Vm est le volume molaire et α_D^T est la polarisabilité diélectrique totale.

Remarque : La polarisabilité ionique de l'atome de tellure Te^{VI} a été estimée à partir des mesures expérimentales de Kwon et al [7] sur des phases de tellurate de barium.

Composition	Structure	Vm	α (Ba^{2+})	α (Zn^{2+})	α (Te^{6+})	Total P	ε_r
Ba_2ZnTeO_6	hexagonale	138,7	6,4	2,04	3,7	30,6	47,42

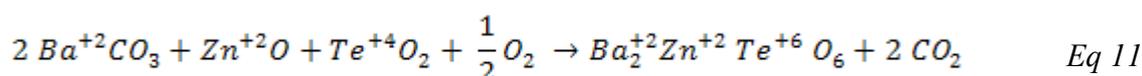
Tableau 28. Permittivité relative estimée de Ba_2ZnTeO_6 .

La valeur de ε_r pour cette phase est assez prometteuse en vue des mesures diélectriques effectuées sur les autres composés tellurates cités plus haut.

V.1.5. Synthèse et caractérisation du composé Ba₂ZnTeO₆

V.1.5.a. Le composé Ba₂ZnTeO₆

La synthèse de Ba₂ZnTeO₆ est réalisée par voie solide en mélangeant les réactifs suivants : le carbonate de baryum BaCO₃, l'oxyde de zinc ZnO et l'oxyde de tellure IV TeO_{2-α}, dans les proportions stœchiométriques adéquates. L'équation de réaction correspondante est la suivante :



La synthèse est réalisée dans un four sous flux d'oxygène pour permettre l'oxydation du Te^{IV} en Te^{VI}.

Plusieurs essais, en modifiant différents paramètres (Tableau 29), sont réalisés afin d'optimiser la synthèse de Ba₂ZnTeO₆.

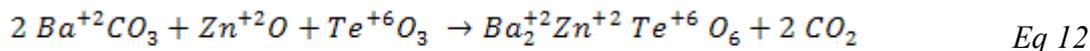
La Figure 107 rassemble les diagrammes de diffraction des rayons X du produit obtenu.

Essai	Type de broyage	Type de four	Rampe (°C/heure)	Températures de synthèse (°C)	Durée de chaque palier (heure)
1	Manuel /Mortier en agate	Four tubulaire sous flux d'oxygène	120	700, 900	10, 20
2	Manuel /Mortier en agate	Four tubulaire sous flux d'oxygène	120	700, 950	10, 20
3	Planétaire/ Jarre en agate	Four tubulaire sous flux d'oxygène	120	700, 900	10, 20

Tableau 29. Essais de synthèse du composé Ba₂ZnTeO₆, à partir de TeO_{2-α}.

Un quatrième essai est réalisé, en utilisant l'oxyde de tellure VI TeO_{3-β}. Pour éviter la réduction du tellure VI en IV la synthèse est réalisée dans un four sous balayage d'oxygène. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre synthétisée indique la présence d'une

impureté non identifiée. Le Tableau 30 montre le protocole de l'essai 4 appliqué pour la synthèse de Ba_2ZnTeO_6 . L'équation de réaction est la suivante :



Essai	Type de broyage	Type de four	Rampe (°C/heure)	Températures de synthèse (°C)	Durée de chaque palier (heure)
4	Planétaire/ Jarre en agate	Four tubulaire sous flux d'oxygène	120	700, 900	10, 20

Tableau 30. Essai de synthèse de Ba_2ZnTeO_6 à partir de TeO_3 - β .

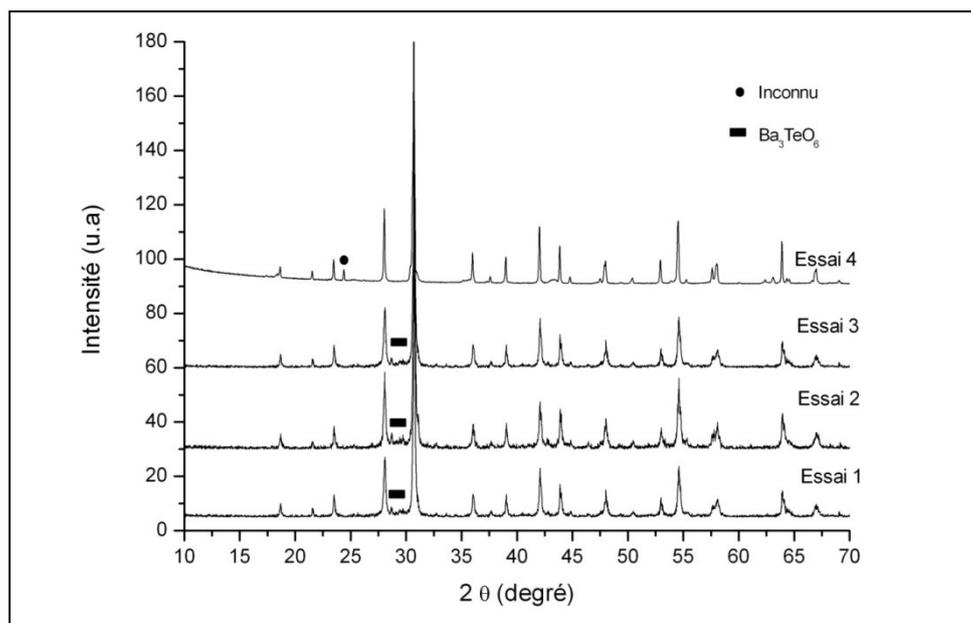


Figure 107. Diagramme de diffraction des rayons X du composé Ba_2ZnTeO_6 pour les différents essais détaillés dans les Tableau 29 et Tableau 30.

La comparaison des diagrammes de diffraction des rayons X des essais 1 et 2 montre que l'impureté présente, vraisemblablement Ba_3TeO_6 est en plus forte proportion dans l'essai 2. Aussi dès la suite du travail nous privilégions une température maximale de synthèse de

900°C. Dans l'essai 3, nous préparons une quantité de poudre supérieure à celles réalisées dans les essais 1 et 2, en utilisant un broyage planétaire en jarre (Tableau 29). Le diagramme de diffraction des rayons X de l'essai 3 est identique à celui de l'essai 1, on retrouve l'impureté Ba_3TeO_6 en faible quantité.

V.1.6. Frittage du composé Ba_2ZnTeO_6

Avant de réaliser le frittage des composés, des études préliminaires par dilatométrie sont menées pour caractériser les différentes poudres utilisées.

V.1.6.a. Dilatométrie du composé Ba_2ZnTeO_6

La courbe dilatométrique de Ba_2ZnTeO_6 présentée Figure 108 révèle deux retraits : le premier correspondant au retrait du matériau Ba_2ZnTeO_6 et le second retrait doit correspondre probablement au retrait de l'impureté non connue dans la poudre de départ. De plus, après analyse par diffraction des rayons X de la pastille ayant subi cette dilatométrie, on note une augmentation de la quantité d'impureté. Ainsi, lors du frittage de notre matériau, il sera nécessaire de ne pas dépasser une température de 1300°C afin d'éviter l'accroissement de la quantité d'impureté non connue : la température de frittage retenue devra néanmoins permettre de densifier suffisamment notre matériau.

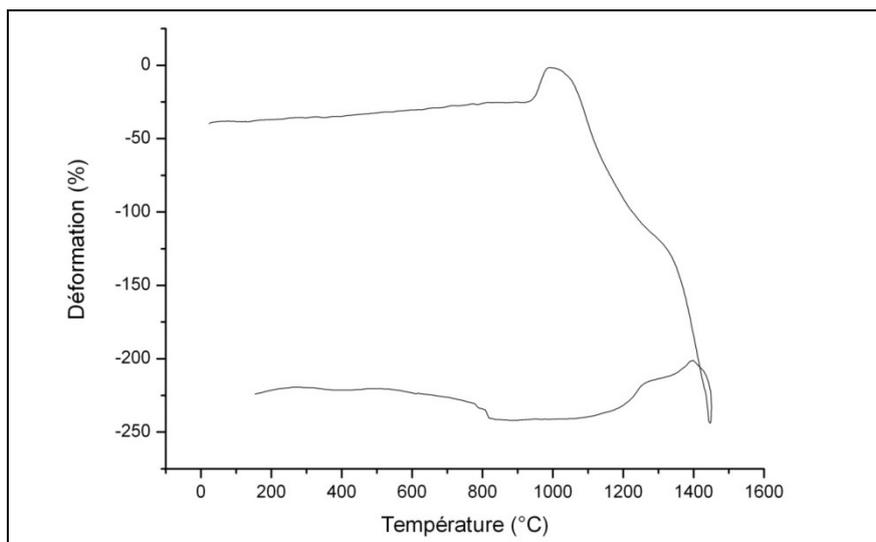


Figure 108. Dilatométrie sur une pastille du composé Ba_2ZnTeO_6 .

V.1.6.b. Essai de frittage de $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$

Deux méthodes de densification ont été testées : une méthode classique et une méthode d'ajout de liant par granulation (Figure 109). Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 31.

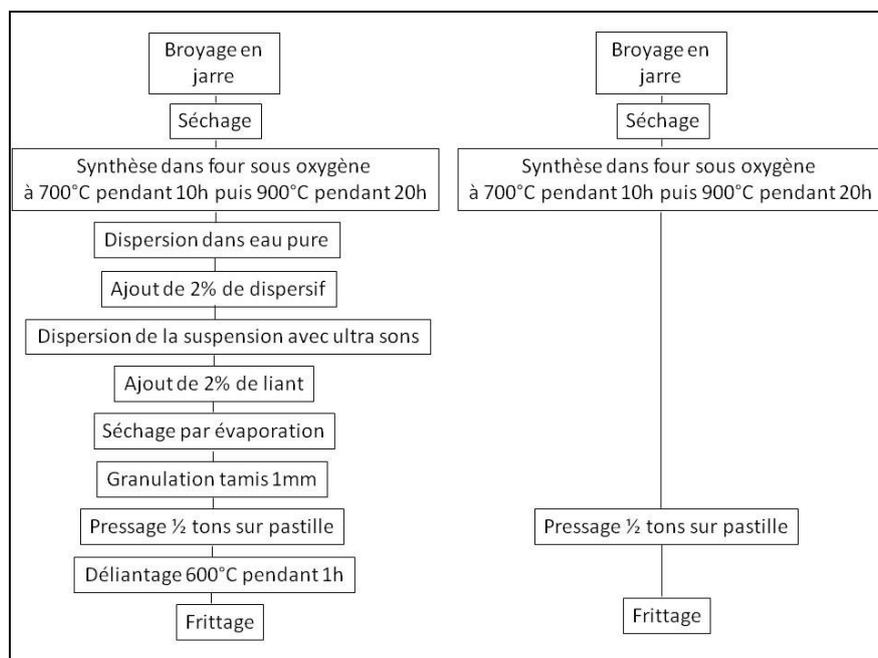


Figure 109. Comparaison des organigrammes de la méthode par ajout de liant à gauche et de la méthode « simple » à droite.

Poudre broyée	Rampe (°C/min)	Durée de palier (heure)	Taux de densification (%)
Sans liant	2	0.5	96.55
Sans liant	2	2	97.96
Sans liant	5	0.5	95.62
Sans liant	5	2	96.22
Avec liant	2	0.5	93.24
Avec liant	2	2	94.45
Avec liant	5	0.5	96.95
Avec liant	5	2	95.29

Tableau 31. Résultats du taux de densification des pastilles suite à l'étape de frittage, en utilisant les deux méthodes évoquées.

Nous notons peu de différence entre les différents essais de frittage. Les valeurs les plus élevées du taux de densification concernent, d'une façon générale, les pastilles n'ayant eu aucun ajout de liant. De plus les pastilles ayant été traitées au préalable avec un ajout de liant possèdent une surface non homogène, car le liant contenu dans ces pastilles n'a soit pas subi un déliantage assez important, soit trop important.

Après traitement thermique, toutes les pastilles présentent sur leurs surfaces un dépôt blanchâtre attribué après analyse par diffraction des rayons X, à la présence de la phase Ba_3TeO_6 . Lors du chauffage de la pastille de Ba_2ZnTeO_6 , celle-ci perdrait en surface de l'oxyde de zinc.

Pour limiter ce phénomène nous avons utilisé la technique de l'enrobage de la pastille par de la poudre de même composition. Après polissage, pour éliminer les traces d'impuretés, le taux de densification atteint 99%.

V.1.7. Mesures diélectriques microondes

Toutes les mesures diélectriques microondes ont été réalisées à partir d'une pastille de Ba_2ZnTeO_6 frittée deux heures à $1300^\circ C$ et ayant une densité de 99%.

Les techniques de mesures diélectriques microondes sont décrites dans le chapitre II. Les mesures de stabilité de la permittivité en fonction de la température n'ont malheureusement pas encore été effectuées.

Le Tableau 32 présente les résultats obtenus lors de ces mesures.

Composé	Température de frittage ($^\circ C$)/ temps (h)	ϵ_r	Qxf (GHz)	Fréquence (GHz)	Tan δ	Porosité estimée (%)
Ba_2ZnTeO_6	1300/2	14,61	19000	8,4	$4,8 \cdot 10^{-4}$	<2

Tableau 32. Propriétés diélectriques microondes d'une pastille frittée du composé Ba_2ZnTeO_6 .

Les propriétés diélectriques mesurées sur cette pastille de Ba_2ZnTeO_6 sont encourageantes car les pertes diélectriques sont typiquement de l'ordre de grandeur, voire plus faibles, que celles mesurées pour divers composés tellurates (voir annexe 12). Toutefois la valeur de la

permittivité mesurée (14,6) est inférieure à la valeur calculée (47,4), mais reste du même ordre de grandeur que les valeurs mesurées sur les autres composés tellurates. Cet écart a probablement diverses origines :

- l'existence d'une certaine porosité, même faible, conduit à l'abaissement de la permittivité

- la légère inhomogénéité de la pastille, due à l'existence d'une phase secondaire en faible quantité, joue également certainement un rôle

Une étude plus poussée sur le frittage est de toute façon à prévoir.

V.1.8. Conclusion

Le composé tellurate $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$ a été étudié afin de voir sa compatibilité avec une éventuelle utilisation comme matériaux tellurates diélectriques microondes pour des applications LTCC. Nous avons tout d'abord réussi à synthétiser et fritter ce composé (densification obtenue de 99%), puis nous avons mesuré ses propriétés diélectriques (constante diélectrique d'environ 14 et pertes $\tan \delta = 5 \cdot 10^{-4}$). Les résultats obtenus à ce jour sont encourageants (en particulier les faibles pertes mesurées de l'ordre de 10^{-4}) et laissent entrevoir des perspectives intéressantes d'utilisation notamment comme résonateur, mais demandent cependant à être développés et approfondis. Par contre, il sera nécessaire d'améliorer encore le frittage de ce matériau et de mesurer impérativement la température de stabilité de la permittivité.

Le point critique et rédhibitoire pour une utilisation dans la technologie LTCC est la température de frittage trop élevée. Il semble intéressant et nécessaire afin d'abaisser celle-ci de se tourner vers des composés mixtes $\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$.

V.2. Calculs des susceptibilités non linéaires d'ordre trois (hyperpolarisabilité) des composés du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$.

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

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) [143].

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 [1, 2, 144-149].

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 conditions d'accord de phase mais également par une modification du matériau lorsqu'il s'agit d'un verre (par exemple les techniques de polarisation (poling thermique ou optique) [150-152]. L'ensemble de ces propriétés rendent les matériaux tellurites très prometteurs pour différentes applications technologiques dont celles citées précédemment.

En plus de l'intérêt industriel, les matériaux à base de tellure suscitent aussi un intérêt en science fondamentale. Il s'agit de comprendre l'origine des propriétés optiques non-linéaires (ONL) exceptionnelles des matériaux tellurites et tellurates. En effet, l'origine des propriétés ONL dans ces matériaux 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} [3]. Cependant l'arrangement structural des entités doit certainement influencé ces propriétés d'optique non linéaire.

Notre laboratoire (SPCTS) se consacre depuis plusieurs années à l'étude structurale et à la caractérisation physique des matériaux à base de TeO_2 à la fois dans des états ordonnés (cristaux) et désordonnés (verres).

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 [3]. 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 [153] 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.

Des travaux [11] récents menés également au laboratoire ont permis d'estimer, par une méthode de calcul basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), les valeurs d'hyperpolarisabilité de phases cristallines de TeO_2 - α et β . Les résultats de cette étude ont montré l'importance dans la structure de la présence de chaînes composés 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.

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 - β , 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.

D'après les calculs, 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 $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$ [11]. Il est donc suggéré que bien que ce composé possède un atome d'oxygène supplémentaire dont la contribution sur les calculs d'hyperpolarisabilité est inconnue, la présence de chaînes de plus en plus symétriques est le facteur primordial à l'obtention de fortes non-linéarité d'ordre 3.

Cette partie de chapitre se concentre sur la continuité des calculs de susceptibilité ONL d'ordre 3 qu'avait entrepris Nabil Berkaine [11] au sein du laboratoire sur les phases SiO_2 , TeO_2 - α , TeO_2 - γ et TeO_3 - β . Notre étude a été étendue aux autres phases du système TeO_2 - TeO_3 à savoir les composés Te_4O_9 et Te_2O_5 .

V.2.1. Optimisations géométriques

Avant de calculer les valeurs de susceptibilité ONL d'ordre 3 il est nécessaire d'optimiser les structures de Te_2O_5 et Te_4O_9 .

Rappelons que ces optimisations de structure sont nécessaire afin de calculer correctement des valeurs de susceptibilité ONL du troisième ordre, il est donc important que la relaxation de ces structures soient relativement proches de la détermination structurale.

V.2.2. Le composé Te_2O_5

Ce composé est observé comme une phase intermédiaire rencontrée lors de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (voir chapitre III). Il comporte autant d'entités $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$ que d'entités $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

Les résultats de notre optimisation sont présentés au Tableau 33.

	Diffraction des rayons X [31, 114]			Calculs SIESTA		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
a (Å)	5,368			5,599		
b (Å)	4,696			4,805		
c (Å)	7,955			8,162		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Te⁶⁺	0,257	0	0,012	0,258	0,007	0,012
Te⁴⁺	0,142	0,613	0,382	0,130	0,602	0,374
O	0,164	0,204	0,795	0,170	0,212	0,794
O	0,038	0,271	0,099	0,029	0,266	0,105
O	0,536	0,266	0,094	0,525	0,277	0,101
O	0,661	0,327	0,772	0,661	0,319	0,775
O	0,871	0,468	0,508	0,870	0,452	0,508
d (Te⁶⁺-O)1 (Å)	1,848			1,926		
d (Te⁶⁺-O)2 (Å)	1,907			1,977		
d (Te⁶⁺-O)3 (Å)	1,927			1,989		
d (Te⁶⁺-O)4 (Å)	1,929			2,014		
d (Te⁶⁺-O)5 (Å)	1,932			2,037		
d (Te⁶⁺-O)6 (Å)	1,972			2,052		
d (Te⁴⁺-O)1 (Å)	1,892			1,985		
d (Te⁴⁺-O)2 (Å)	1,913			1,941		
d (Te⁴⁺-O)3 (Å)	2,072			2,132		
d (Te⁴⁺-O)4 (Å)	2,706			2,134		
V Te⁶⁺	5,995			4,835		
V Te⁴⁺	3,36			3,393		

Tableau 33. Comparaisons des paramètres de maille, positions atomiques, distances Te-O et valence entre la détermination structurale [31, 114] et l'optimisation de structure Te_2O_5 .

L'optimisation de Te_2O_5 ne converge pas de manière satisfaisante vers un minimum d'énergie (car la maille primitive de la structure de Te_2O_5 contient trop d'atomes pour que la convergence soit optimale). Ceci se traduit par des différences de valeurs entre les coordonnées atomiques de la structure de Lindqvist et les coordonnées finales de l'optimisation. Aussi les distances Te-O calculées par le programme SIESTA différentes de celles déterminées par Lindqvist [31], conduisent aux valeurs de valences de liaisons de 4,835 et 3,343 respectivement pour l'atome de tellure VI et l'atome de tellure IV. Ces valeurs, bien que peu satisfaisantes particulièrement pour le Tellure VI, conduisent toutefois à considérer que l'optimisation est satisfaisante pour estimer les valeurs de susceptibilité d'ONL.

V.2.3. Le composé Te_4O_9

Le composé Te_4O_9 comme le composé Te_2O_5 est une phase intermédiaire rencontrée lors de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ en $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ (voir chapitre III). Il comporte trois entités $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4$ pour une entité $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$.

Les résultats de notre optimisation sont rassemblés Tableau 34.

	Diffraction des rayons X [154]			Calculs SIESTA		
a, b (Å)	9,32			9,5892		
c (Å)	14,486			15,0329		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Te⁶⁺	1/3	2/3	0,48473	1/3	2/3	0,4847
Te⁴⁺	0,73555	0,02099	0,4202	0,7352	0,0216	0,4218
O	0,365	0,8458	0,5667	0,3739	0,8501	0,5647
O	0,8218	0,3153	0,5928	0,1508	0,9745	0,2636
O	0,2581	0,0282	0,4543	0,2576	0,031	0,4527

d (Te⁶⁺-O)1 (Å)	1,903	2,003
d (Te⁶⁺-O)2 (Å)	1,904	2,003
d (Te⁶⁺-O)3 (Å)	1,904	2,003
d (Te⁶⁺-O)4 (Å)	1,947	2,001
d (Te⁶⁺-O)5 (Å)	1,947	2,001
d (Te⁶⁺-O)6 (Å)	1,948	2,001
d (Te⁴⁺-O)1 (Å)	1,883	1,963
d (Te⁴⁺-O)2 (Å)	1,902	1,985
d (Te⁴⁺-O)3 (Å)	2,019	2,087
d (Te⁴⁺-O)4 (Å)	2,144	2,168
V Te⁶⁺	5,875	4,770
V Te⁴⁺	4,044	3,358

Tableau 34. Comparaisons des paramètres de maille, positions atomiques, distances Te-O et valence entre la détermination structurale [154] et l'optimisation de structure Te₄O₉.

Comme pour les résultats de l'optimisation de structure de Te₂O₅, nous constatons que pour le composé Te₄O₉ l'optimisation n'est pas entièrement satisfaisante. En effet la valence de liaison de l'atome de tellure VI de 4,77 n'est pas en bon accord avec la valence théorique du même atome. Cependant cette optimisation est suffisante pour estimer les valeurs d'hyperpolarisabilité de Te₄O₉.

V.2.4. Calculs des susceptibilités du troisième ordre

Les susceptibilités ONL du troisième ordre de TeO₂-α, TeO₂-γ, TeO₃-β et SiO₂ cristobalite-α ont été calculées par Berkaine et al. [11]. L'auteur indique que les convergences ne sont pas atteintes par rapport au nombre de k points. Il en va de même pour les calculs que nous avons effectués sur les phases Te₂O₅ et Te₄O₉, puisque nous avons utilisé la même méthode de calcul. Le but est de suivre l'évolution des susceptibilités du troisième ordre calculées de façon identique.

Le Tableau 35 récapitule les résultats obtenus par nos calculs sur les composés Te₄O₉ et Te₂O₅ et ceux de N. Berkaine [11].

Nous avons indiqué également à titre de comparaison les valeurs de susceptibilités obtenu avec le programme CRYSTAL06.

Composé	Symétrie	$\chi^{(3)}$ (10^{-13} esu)		
		Calculs SIESTA	CRYSTAL06	Expérience
SiO ₂	422 (D ₄)	xxxx = 0,3 ^[11]	0,5 ^[155]	0,28 ^[146]
		yyyy = 0,3 ^[11]	0,5 ^[155]	
		zzzz = 2,5 ^[11]	0,5 ^[155]	
TeO ₂ -α	422 (D ₄)	xxxx = 15,5 ^[11]	18,4 ^[155]	
		yyyy = 15,5 ^[11]	18,4 ^[155]	
		zzzz = 24,5 ^[11]	32,1 ^[155]	
TeO ₂ -γ	222 (D ₂)	xxxx = 9,7 ^[11]		14,1 ^[146]
		yyyy = 18,4 ^[11]		
		zzzz = 16,9 ^[11]		
Te ₄ O ₉	3 (C ₃)	xxxx = 46,02		
		yyyy = 50,46		
		zzzz = 11,40		
Te ₂ O ₅	2 (C ₂)	xxxx = 51,62		
		yyyy = 100,17		
		zzzz = 41,21		
TeO ₃ -β	-3m (D _{3d})	xxxx = 107		
		yyyy = 107		
		zzzz = /		

Tableau 35. Valeurs de susceptibilité optique non-linéaire du troisième ordre de quelques composés obtenues avec nos calculs SIESTA et comparées avec celles obtenues par d'autres auteurs en utilisant le programme CRYSTAL06 et celles mesurées expérimentalement.

Les calculs SIESTA donnent des valeurs de susceptibilité du troisième ordre du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales indiquant ainsi que cette méthode d'estimation est satisfaisante. Ces résultats sont particulièrement encourageants comme on peut le constater pour $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$.

Les résultats obtenus par SIESTA sont également en bon accord avec des calculs utilisant le programme CRYSTAL06 [155].

On peut 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 bon accord avec les valeurs expérimentales.

Lors de l'étude des susceptibilités ONL d'ordre trois, Berkaine et al. [11] suppose que les valeurs de $\chi^{(3)}$ élevées dans le composé $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ proviennent d'un effet de délocalisation des électrons favorisé dans le cas de chaînes constituées de ponts les plus symétriques possibles. Ces auteurs font également référence à l'effet de la paire libre de l'atome de tellure, qui lorsque l'encombrement stérique est approprié, permet une meilleure polarisabilité.

Le cas de la phase $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ est beaucoup plus complexe. La probabilité d'avoir un effet de délocalisation électronique ici est moins importante, car les ponts Te - O - Te qui forment les chaînes sont fortement dissymétriques (distances Te - O : 1,86 et 2,12 Å). Malgré cela, les valeurs de $\chi^{(3)}$ obtenues pour $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ le long des axes O x et O y sont dans la gamme de celles calculées pour $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ le long des axes O y et O z, tandis que la valeur calculée le long de la chaîne hélicoïdale selon l'axe O z est 50 % plus élevée

Afin de comprendre l'influence de chaque paramètre (effet de la paire libre et effet de délocalisation électronique) des fortes valeurs d'hyperpolarisabilité, ces auteurs ont décorrélés leur contribution.

Ils ont ainsi comparés les polymorphes $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et α où la paire électronique $5s^2$ du tellure n'est non liante et l'oxyde de tellure $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ dans laquelle cette paire électronique est engagée dans des liaisons chimiques avec les atomes d'oxygène. $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$, faisant intervenir un atome d'oxygène supplémentaire par rapport à $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_2$, est donc plus polarisable. Rappelons que la structure de $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ est formée d'octaèdres TeO_6 réguliers avec des liaisons Te - O de longueur 1,918 (Å) (chapitre III).

Berkaine et al. ont montré que la valeur du $\chi^{(3)}$ calculée pour la phase $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ est cinq fois supérieure à celle obtenue pour les phases $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$, suggérant ainsi que l'effet de la paire libre sur les valeurs d'hyperpolarisabilité n'est pas le facteur primordial. Par contre, l'effet de

délocalisation électronique devient de plus en plus prépondérante. 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. Ces résultats rejoignent ceux obtenus par M. Soulis et al. [156]. En étudiant théoriquement, par la théorie de la fonctionnelle de la densité, la molécule (TeO_2), 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 responsable de l'effet de délocalisation électronique, est plus importante et constitue 75% de la valeur de l'hyperpolarisabilité totale.

Partant de ces résultats, nous avons voulu comprendre l'évolution des valeurs de susceptibilités d'optique non linéaires d'ordre trois dans les phases intermédiaires.

Pour le composé Te_4O_9 les valeurs élevées de $\chi^{(3)}$ sont relevées le long de O_x et O_y dans les feuillets contenant les octaèdres TeO_6 isolés et les anneaux d'entités contenant le tellure IV (Figure 110). La condition favorable de l'effet de délocalisation électronique n'est pas rencontrée dans ces feuillets, puisque contrairement à TeO_3 il n'y a pas de chaîne constituée de ponts Te-O-Te symétriques. Toutefois Mirgorodsky et al. [153] ont montré que la présence de configuration sous forme d'anneau contribue de manière significative aux valeurs de $\chi^{(3)}$. Aussi la présence d'anneaux dans le composé Te_4O_9 , permettant une forte mobilité des paires non liantes $5s^2$ du tellure IV seraient responsables de ces valeurs élevées de $\chi^{(3)}$.

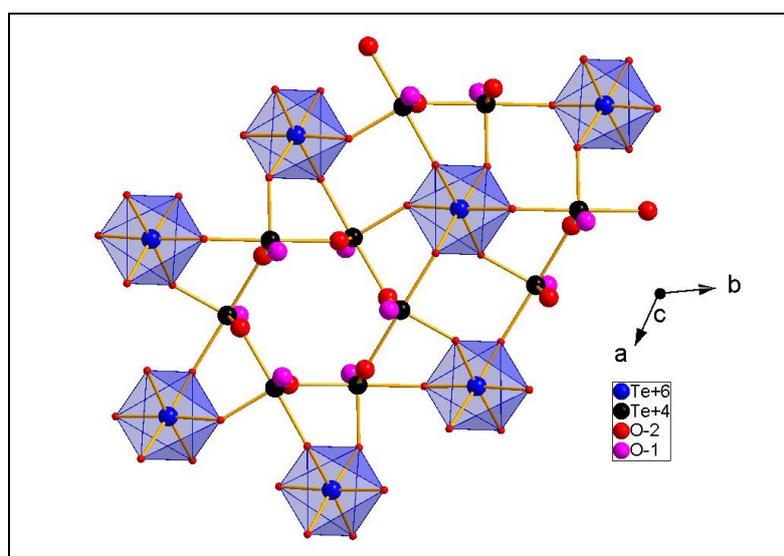


Figure 110. Projection de la structure de Te_4O_9 dans le plan xOy , la paire libre de l'atome de tellure est schématisée en rose.

La valeur de l'hyperpolarisabilité le long de l'axe Oz est environ cinq fois plus faible que les valeurs de $\chi^{(3)}$ le long des autres axes. Ces faibles valeurs sont liées à la présence le long de Oz de distances Te-O entre feuillets (2,81 Å) peu covalentes.

Pour le composé Te_2O_5 , les fortes valeurs de susceptibilités optiques non linéaires sont situées dans les directions Ox et Oy, elles correspondent aux feuillets d'octaèdres. On note toutefois que la valeur de $\chi^{(3)}$ suivant Oy est deux fois supérieure à celle obtenue suivant Ox. On peut supposer que la présence de feuillets n'est pas la seule contribution aux valeurs d'hyperpolarisabilité, peut être que l'effet de la paire libre de l'atome de tellure IV joue également un rôle.

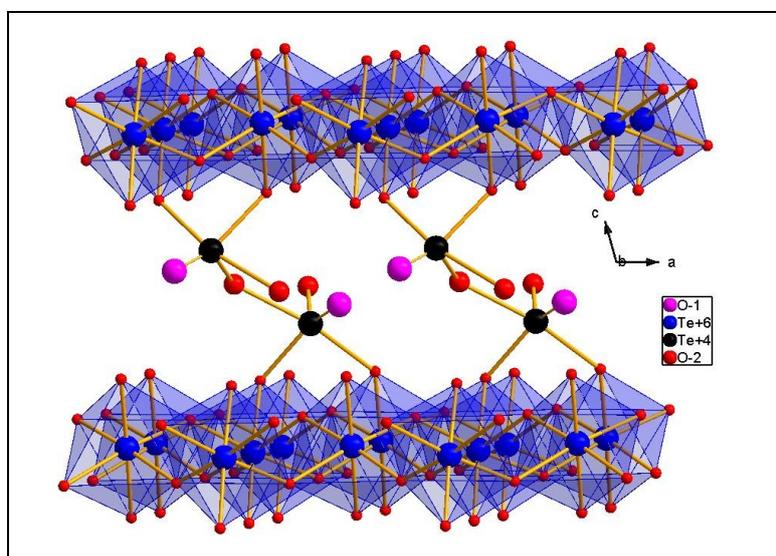


Figure 111. Projection de la structure de Te_2O_5 dans le plan xOz , la paire libre de l'atome de tellure est schématisée en rose.

V.2.5. Conclusion

Les résultats des calculs quantiques de la susceptibilité ONL du troisième ordre ($\chi^{(3)}$) réalisés sur les composés mixtes ($\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$) intermédiaires Te_4O_9 et Te_2O_5 , et de manière comparative avec les résultats précédents obtenus au laboratoire sur les polymorphes $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ et sur la phase $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{-}\beta$, montrent la contribution prépondérante des enchaînements des polyèdres anioniques sous forme de chaînes et d'anneaux sur la valeur du $\chi^{(3)}$ par rapport à celle de la paire non liante du Te^{IV} . Ces chaînes sont constituées soit d'octaèdres TeO_6 (dans le cas de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et Te_2O_5) ou de disphénoïdes TeO_4 (dans le cas des polymorphes de TeO_2) et

les anneaux sont formés de disphénoides TeO_4 (cas de Te_4O_9). De plus, ces résultats ont montré que la présence de chaîne à ponts symétriques dans la structure (TeO_3) favorisait les valeurs élevées du $\chi^{(3)}$ (5 fois supérieure pour TeO_3 -b par rapport à celles obtenues pour TeO_2 - α). Toutefois, dans le cas de TeO_3 une contribution à la valeur de $\chi^{(3)}$ élevée, peut être également attribuée à la présence d'un atome d'oxygène supplémentaire.

Globalement on constate que les valeurs moyennes de susceptibilité augmentent de TeO_2 - α à $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ - β . Cette évolution peut être attribuée à la comparaison de deux effets : la présence de chaînes à ponts Te-O-Te (ou d'anneau) et l'augmentation du nombre d'atomes d'oxygène dans l'unité formulaire. Une contribution non négligeable de la paire non liante du Te^{IV} est également à envisager.

Conclusion générale

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la thématique de l'étude de composés à base d'oxyde de tellure VI pour des propriétés physiques diélectriques microondes ou d'optiques non linéaires. Depuis de nombreuses années l'objectif du laboratoire est de relier les propriétés des matériaux à leur structure. Suivant cette idée, les travaux présentés ici ont concerné l'étude, la description structurale des matériaux à base d'oxyde de tellure VI.

Ces matériaux possèdent une cristallographie particulière. Les structures de ces composés sont constituées d'octaèdres TeO_6 plus ou moins déformés. On peut envisager des associations d'octaèdres $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$ par mise en commun d'arêtes, de sommets, d'arêtes et de sommets, ou de faces. On peut aboutir ainsi, à des assemblages d'un nombre fini d'octaèdres, à des structures monodimensionnelles (chaînes), bidimensionnelles (couches), ou tridimensionnelles. C'est l'étude que nous avons menée en premier lieu afin de recenser toutes ces structures et d'en faire par la suite une étude vibrationnelle s'appuyant sur des méthodes de modélisation par dynamique de réseau et de simulation par calculs *ab initio*.

A l'image des études spectroscopiques menées précédemment au laboratoire sur le composé TeO_2 - α , une analyse vibrationnelle Infrarouge et Raman du composé élémentaire TeO_3 - β a été réalisée. Tout d'abord il s'est agi de comprendre la « filiation » structurale entre ce composé TeO_3 - β et un composé hypothétique TeO_3 - γ de type pérovskite cubique ReO_3 . Nous avons montré grâce à une étude vibrationnelle que les octaèdres contenus dans les structures de type pérovskite ReO_3 peuvent pivoter et engendrer une structure comme celle de TeO_3 - β .

Puis nous avons comparé ce trioxyde de tellure VI au composé simple à base d'oxyde de tellure IV, TeO_2 - α . L'analyse des spectres vibrationnels montre que ces deux composés sont antagonistes en termes de structure. TeO_2 - α présente une structure de type « ilot » alors que le composé TeO_3 - β possède à contrario une structure de type « framework, réseau » et donc une structure de type tridimensionnel.

Par la suite, notre attention s'est portée sur les phases du système TeO_2 - TeO_3 , Te_2O_5 et de Te_4O_9 . La structure de ces composés a été étudiée et décrite par spectroscopies vibrationnelles. Nous avons illustré le fait que le composé Te_2O_5 possédait à la fois les

Conclusion générale

caractéristiques spectroscopiques intrinsèques du composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et du composé $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Il n'en a pas été de même pour le composé Te_4O_9 qui bien qu'étant un composé mixte ne possède pas les mêmes caractéristiques spectroscopiques que $\text{TeO}_3\text{-}\beta$. Son caractère structurale se rapproche plus de celui de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, ceci étant dû au rapport stœchiométrique qui est de un $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ pour trois $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ dans le composé Te_4O_9 .

Nous nous sommes également intéressés à la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ avec la température. Nous avons pu déterminer grâce à de nombreuses expériences d'ATD, de thermodiffraction des rayons X et de diffusion Raman le cheminement de la transformation de $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ vers $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$. Les étapes intermédiaires sont formées des composés Te_2O_5 et Te_4O_9 , comme l'ont confirmé logiquement les calculs *ab initio* des énergies de stabilité des différents composés.

Une ébauche de compréhension des « signatures spectroscopiques » des composés tellurates a été entreprise. En effet ceux-ci possédant une association d'octaèdre particulière ils possèdent également une signature spectroscopique particulière. Pour ce faire nous avons étudié l'association de ces octaèdres d'un point de vue cristallographique et par la suite d'un point de vue spectroscopique. La modélisation par dynamique de réseau a été un support essentiel à notre compréhension des spectres vibrationnels. Quant à la simulation par calculs *ab initio*, cette technique nous a permis de comprendre dans son ensemble les spectres vibrationnels, puisque nous avons travaillé sur des échantillons polycristallins qui ne reproduisent pas à 100% les bandes vibrationnelles contrairement à un monocristal.

Cette étude permet de relier un type structural à son spectre vibrationnel de diffusion Raman dès lors que la structure contient uniquement des octaèdres avec des atomes d'oxygène terminaux ou lorsque les octaèdres sont formés d'atomes d'oxygène uniquement pontants. Il est moins évident de reconnaître un composé possédant des ponts simple, doubles ou triples à la seule observation de son spectre Raman. Bien sûr beaucoup d'informations n'ont pas été traitées ici, l'objectif était de comprendre dans les grandes lignes les spécificités des spectres vibrationnels de ces composés.

Une étude plus approfondie permettrait de décrire plus en détails tous les aspects de ces spectres vibrationnels.

La dernière partie de notre étude s'est portée plus précisément sur les propriétés physiques de ces matériaux tellurates et notamment les relations propriétés-structures. Nous avons alors étudié deux propriétés. La première propriété concerne les matériaux diélectriques microondes pour des applications LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramic). Il a été

Conclusion générale

question de trouver un composé tellurate prometteur pouvant être utilisé avec cette technologie. Nous avons alors synthétisé et élaboré le composé $\text{Ba}_2\text{ZnTeO}_6$. Il semblerait que ce composé possède des propriétés diélectriques microondes intéressantes et en particulier de faibles pertes de l'ordre de $\text{tang}\delta = 5 \cdot 10^{-4}$ mais cependant sans toutefois dépasser les capacités des autres matériaux tellurates étudiés précédemment. L'inconvénient est que pour le densifier il faut utiliser une température de frittage de 1300°C ce qui est trop élevé (la température de frittage qui correspond aux attentes de la technologie LTCC doit être inférieure à 1000°C).

La deuxième propriété énoncée dans ce travail concerne l'optique non linéaire des matériaux tellurates. Nous avons estimé les valeurs des susceptibilités optiques non linéaires de certains matériaux à base d'oxydes de tellure IV et VI.

Les résultats des calculs quantiques de la susceptibilité ONL du troisième ordre des polymorphes $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et $\text{TeO}_2\text{-}\gamma$ mais aussi de la phase $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3\text{-}\beta$ et de composés intermédiaires Te_4O_9 et Te_2O_5 , indiquent l'importance des chaînes composées de pont Te-O-Te dans la structure par rapport à la paire libre de l'atome de tellure IV.

En se référant à une étude précédente [11], ce type de chaîne fait apparaître un effet de délocalisation électronique sous champ électrique. Ils ont en effet trouvé des valeurs de susceptibilités ONL du troisième ordre du composé $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ (dont la structure est exclusivement constituée de chaînes à ponts parfaitement symétriques) 5 fois plus importantes que celles obtenues avec les polymorphes α et γ de $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$. Comme le composé $\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_3$ fait intervenir un atome d'oxygène en plus par rapport aux composés $\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2$, ce résultat comparatif est à prendre avec prudence.

Cependant une tendance de la contribution de l'évolution des valeurs de susceptibilité ONL du troisième ordre est notable. En partant des valeurs de susceptibilités de $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$ et en augmentant la quantité de TeO_3 jusqu'à obtenir la phase pure $\text{TeO}_3\text{-}\beta$, on remarque une tendance sur les valeurs moyennes de $\chi^{(3)}$. En effet les valeurs d'hyperpolarisabilité augmentent en fonction du pourcentage de TeO_3 . Cependant, on ne peut pas résumer aussi facilement la situation. Ce qui est important dans nos cas c'est la présence de ponts $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O-Te}^{\text{VI}}$, mais aussi la présence d'une paire libre dont la contribution est non négligeable. Les valeurs de $\chi^{(3)}$ dans nos composés évoluent avec la présence de ponts Te-O-Te.

Bien que ce travail de thèse ait apporté quelques éléments de réponses cités ci-dessus, beaucoup de points restent à élucider. Ceux-ci peuvent faire l'objet d'études futures. A ce titre je résumerai ci-dessous quelques perspectives intéressantes.

Conclusion générale

- Jusqu'à présent, notre étude s'est portée uniquement sur des phases cristallisées, il serait intéressant d'étudier la formation de verres ou pas dans ces systèmes (par exemple étudier le diagramme de phases hors équilibre entre $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ et $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$).
- L'étude des signatures spectroscopiques des composés tellurates réalisée ici demanderait à être plus développée. Il s'agirait d'étudier les spectres vibrationnels entiers des régions des basses fréquences aux régions des hautes fréquences.
- Il serait également intéressant de reconsidérer les matériaux tellurates pour des applications LTCC et trouver un composé, pourquoi pas mixte ($\text{Te}^{\text{IV}}/\text{Te}^{\text{VI}}$), qui permettrait d'abaisser les températures de stabilisation des permittivités diélectriques en ajoutant un oxyde modificateur tel que $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$.
- Les calculs *ab initio* réalisés sur l'hyperpolarisabilité de composés tellurates ne sont que des estimations mais ils sont très encourageants. Il serait intéressant de mesurer ces valeurs sur ces composés et sur des phases vitreuses contenant le cation Te^{6+} . Ceci devrait nous permettre notamment de confirmer le rôle bénéfique de l'ajout de TeO_3 sur les propriétés non linéaires de verres à base de TeO_2 .

Conclusion générale

Bibliographie

- [1] Jeansannetas. B., Blanchandin. S., Thomas. P., Marchet. P., Champarnaud-Mesjard. J.C., Merle-Mejean. T., Frit. B., Nazabal. V., Fargin. E., Le Flem. G., Martin. M. O., Bousquet. M., Canioni. L., Le Boiteux. S., Segonds. P., and Sarger. L., *J. Solid State Chem.*, 146, p. 329. **1999**
- [2] El-Mallawany. R., *Tellurite glasses handbook*. CRC PRESS, **2002**
- [3] Suehara. S., Thomas. P., Mirgorodsky. A. P., Merle-Mejean. T., Champarnaud-Mesjard. J. C., Aizawa. T, Hishita. S, Todoroki. S, Konishi. T, Inoue. S, *Phys. Rev. B*, 70, p. 205121. **2004**
- [4] Soulis. M., Merle-Mejean. T., Mirgorodsky. A. P., Masson. O., Orhan. E., Thomas. P., Smirnov. M, *J. Non Cryst. Solids*, 354, p. 199-202. **2008**
- [5] Mirgorodsky. A. P., Smirnov. M., Soulis. M., Thomas. P., Merle-Méjean. T., *Phys. Rev. B*, 73, p. 134206-1 - 134206-13. **2006**
- [6] Kwon, D., Lanagan, T., ShROUT, T., *Materials Letters*, **2006**
- [7] Kwon, D., Thèse de l'université de Pensylvanie, Etats-Unis., **2006**
- [8] Udovic, M., Valant, M. Suvorov, D., *Journal of American Ceramic Society*, 87, p. 591-597. **2004**
- [9] Udovic, V., Valant, M., Suvorov, D., *Journal of the European Ceramic Society*, 21, p. 1735-1738. **2000**
- [10] Valant, M., Suvorov, D., *Journal of the European Ceramic Society*, 24, p. 1715-1719. **2004**
- [11] Berkaine, N., Thèse de l'Université de Limoges, **2009**
- [12] Wells, A. F, 5th Edition, Clarendon Press - Oxford, p. **1984**
- [13] Dumora, D., Hagenmuller, P., *Comptes rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 266, p. 276-278. **1968**
- [14] Lindqvist, O., Thèse, Université de Göteborg, Suède, **1973**
- [15] Daniel, F., Thèse, Université du Languedoc, France, **1983**
- [16] Lindqvist, O., Lehmann, M.S., *Acta Chemica Scandinavica*, 27, p. 85-95. **1973**
- [17] Falck, L., Lindqvist, O., *Acta crystallographica B*, 34, p. 3145-3146. **1978**
- [18] Mauret, J., Daniel, F., Loeksmanto, W., Maurin, M., Philippot, E., *Acta Crystallographica E*, 34, p. 3156-3160. **1978**
- [19] Untenecker, H., Hoppe, R., *Journal of the Less-Common Metals*, 132, p. 79-92. **1987**
- [20] Jacobson, A. J., Scanlon, J. C., Poepelmeier, K. R., Longo, J. M., Cox, D. E., *Materials research Bulletin*, 16, p. 359-367. **1981**
- [21] Weil, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 629, p. 653-657. **2003**
- [22] Wedel, B., Wulff, L., Mueller-Buschbaum, H., *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 53, p. 287-290. **1998**
- [23] Weil, M., *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 218, p. 691-698. **2003**
- [24] Weil, M., *Solid State Sciences*, 6, p. 29-37. **2004**
- [25] Hoekstra, H. Siegel., S., *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, 26, p. 693-700. **1964**
- [26] Klein, W., Curda, J., Peters, E.M., Jansen, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, p. 723-727. **2005**
- [27] Daniel, F., Moret, J., Philippot, E., Maurin, M., *Journal of Solid State Chemistry*, 22, p. 113-119. **1977**
- [28] Lapasset, J., Moret, J., *Acta Crystallographica C*, 41, p. 1558-1562. **1985**
- [29] Falck, L., Lindqvist, O., Mark, W., *Acta crystallographica B*, 34, p. 1450-1453. **1978**
- [30] Frit, B., Jaymes, M., *Bulletin de la Societe Chimique de France*, 1974, p. 402-406. **1974**
- [31] Lindqvist, O., Moret, J., *Acta Crystallographica B*, 29, p. 643-650. **1973**
- [32] Moret, J., Philippot, E., Maurin, M., Lindqvist, O., *Acta Crystallographica B*, 30, p. 1813-1818. **1974**
- [33] Loopstra, B. O., Goubitz, K., *Acta Crystallographica C*, 42, p. 520-523. **1986**

Bibliographie

- [34] Daniel, F., Moret, J., Maurin, M., Philippot, E., *Acta Crystallographica B*, 34, p. 1782-1786. **1978**
- [35] Minimol, M. P., Vidyasagar, K., *Inorganic Chemistry*, 44, p. 9369--373. **2005**
- [36] Patry, M., *Comptes rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 200, p. 1597-1599. **1935**
- [37] Klein, W., Curda, J., Peters, E.M., Jansen, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, p. 1508-1513. **2006**
- [38] Meier, S. F., Schleid, T., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 632, p. 2151. **2006**
- [39] Tarte, P., Leyder, F., *Comptes Rendus de l'Académie des sciences, Services C*, 273, p. 852-854. **1971**
- [40] Patry, M., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 202, p. 1516. **1936**
- [41] Weller, M. T., Pack, M.J., Binsted, N., Dann, S.E., *Journal of Alloys Compd.*, 282, p. 76-78. **1999**
- [42] Larson, A. C., *Acta Crystallographica B*, 18, p. 717-724. **1965**
- [43] Robinson, M. T., *Journal of Physics and Chemistry*, 62, p. 925-928. **1958**
- [44] Kalman, A., Stephens, J. S., Cruikshank, D. W. J., *Acta Crystallographica*, B26, p. 1451-1454. **1970**
- [45] Troemel, M., Maetz, J., Muellner, M., *Acta crystallographica B*, 33, p. 3959-3961. **1977**
- [46] Hamani, D., Thèse à l'université de Limoges, **2010**
- [47] Pauling, L., *Journal of the American Chemical Society*, 69, p. 542-553. **1947**
- [48] Donnay, G., Allmann, R., *American Mineralogist*, 55, p. 1003-1015. **1970**
- [49] O'Keeffe, M., *Structure and Bonding*, 71, p. 161-190. **1989**
- [50] Shannon, R. D., *Acta Crystallographica, Section A: Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, A32, p. 751-767. **1976**
- [51] Brown, I. D., Altermatt, D., *Acta Crystallogr. B*, B41, p. 244-247. **1985**
- [52] Buerger, M. J., John Wiley & sons, **1942**
- [53] Hukins, D., Pergamon, Press, **1981**
- [54] Warren, B. E., Adison Wesley, **1969**
- [55] Young, R. A., *IUCr monographs on crystallography n°5*, New York: Oxford University press, **1993**
- [56] Rodriguez-carjaval, J., programme Fullprof (ILL.), Grenoble, **1990**
- [57] Caglioti, G., A. Paoletti, and F.P. Ricci, *Nuclear Instruments*, 3, p. 223-228. **1958**
- [58] Rietveld, H. M., *Acta Crystallographica*, 22, p. 151-152. **1967**
- [59] Rietveld, H. M., *Journal of Applied Crystallography*, 2, p. 64-71. **1969**
- [60] Raman, C. V. et Krishnan, K. S., *Nature*, 121, p. 501-502. **1928**
- [61] Raman, C. V., *Nobel Lectures, Physics 1922-1941*, p. 267-275. **1930**
- [62] Landsberg, G. et Mandelstram, L., *Naturwissenschaften*, 16, p. 772. **1928**
- [63] Landsberg, G. et Mandelstram, L., *Naturwissenschaften*, 16, p. 557-558. **1928**
- [64] Brillouin, L., *Annales de Physique*, 17, p. 88-122. **1922**
- [65] Smekal, A., *Naturwissenschaften*, 11, p. 873-5. **1923**
- [66] Cabannes, J., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 186, p. 1201-1202. **1928**
- [67] Rocard, Y., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 186, p. 1107-1109. **1928**
- [68] Raman, C. V. et Krishnan, K. S., *Proceeding of the Royal Society of London*, A122, p. 23-35. **1929**
- [69] Minsky, M., *Microscopy Apparates*, **1961**
- [70] Minsky, M., *Microscopy Apparates*. **1961**.
- [71] Wilson, T., *Confocal Microscopy*. **1990**: Academic Press Limited. 426.
- [72] Dhamelincourt, P., Barbillat, J., Delhaye, M., *Spectroscopy Europe*, 5, p. 16. **1993**

Bibliographie

- [73] Turrell, G. et Corset, J., *Raman Microscopy Developments and Applications*. **1996**: Academic Press Incs.
- [74] Coblenz, W. W., *Investigations of Infrared Spectra*. **1962**. 642 pp.
- [75] Soulis, M., thèse, Université de Limoges, **2007**
- [76] Noguera, O., thèse de l'Université de Limoges, **2005**
- [77] Umari P., Pasquarello A.; Dal Corso A., *Physical Review B*, 63, p. p. 094305. **2001**
- [78] Schrödinger, E., *Physical Review*, 28, p. 1049-1070. **1926**
- [79] Born, M., Oppenheimerr. R., *Annalen der Physik*, 84, p. 457-484. **1927**
- [80] Fermi, E., *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, p. 602-607. **1927**
- [81] Thomas, L. H., *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 23, p. 542-548. **1927**
- [82] Fermi, E., *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6, p. 602-607. **1927**
- [83] Hohenberg, P., Kohn, W., *Physical Review*, 136, p. 864-871. **1964**
- [84] Kohn, W., Sham, L. J., *Physical Review*, 140, p. A1133-A1138. **1965**
- [85] Pauli, W., in *Nobel Lecture*, **1946**
- [86] Roman, E., Yates, J. R., M. Veithen, D. Vanderbilt, I. Souza, *Phys. Rev. B*, 74, p. 245204. **2006**
- [87] Boyd, R. W., *Non Linear Optics*. Academic Presse, **2002**
- [88] J. M. Soler, et al., *J. Phys. Condens. Matter*, 14, p. 2745. **2002**
- [89] <http://www.uam.es/siesta>,
- [90] Perdew, J. P., Burke, K., M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 77, p. 3865. **1996**
- [91] Souza, I., Iniguez, J., Vanderbilt, D., *Phys. Rev. Lett.*, 69, p. **2004**
- [92] Junquera, J., Paz, O., Sanchez-Portal, D., Artacho, E., *Phys. Rev. B*, 64, p. 235111. **2001**
- [93] Troullier, N., Martins, J. L., *Phys. Rev. B*, 43, p. 1993. **1991**
- [94] Monkhorst, H. J., Pack, J. D., *Phys. Rev. B*, 13, p. 5188. **1976**
- [95] Patry, M., *Bulletin de la société chimique française*, 845-851. **1936**
- [96] Montignie, E., *Bulletin de la société chimique française*, 564. **1946**
- [97] Dumora, D. et Hagenmuller, P., *Compte rendu de l'académie des sciences. Paris*, 276-278. **1968**
- [98] Dužek, M., Loub, J., *Powder Diffraction*, 3, p. 175-176. **1988**
- [99] Contreras, S., Mualin, O.; Abba, F.; Decamps, E.; Maurin, M.; Moret, J., *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 72, p. 1209-11. **1975**
- [100] J.Loub, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 42, p. 960-6. **1977**
- [101] Dusek, M., Loub, J., *Powder Diffraction*, 3, p. 175-6. **1988**
- [102] Glazer, A. M., *Acta Cryst., Sect. A*, 756. **1975**
- [103] Nakamoto, K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, NY-Singapore, **1986**
- [104] Mirgorodsky, A. P., Smirnov, M. B., Grigor'eva, L. Z, *Solids State Commun.*, 73, p. 153. **1990**
- [105] Korn, D. M., Pine, A.S., Dresselhaus, G, et Reed, T. B., *Phys. Rev. B*, 8, p. 768-775. **1973**
- [106] Soulis, M., Mirgorodsky, A. M., Merle-Méjean, T., Thomas, P., *Phylosophical magazine letter*, 87, p. 979. **2007**
- [107] Thomas, P. A., *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 21, p. 4611-4627. **1988**
- [108] Mathieu, J. P. et Krauzman, M., *C. R. Acad. Sci. B*, 273, p. 342-344. **1971**
- [109] Krauzman, M., Mathieu, J. P., *C. R. Acad. Sci. B*, 273, p. 342-344. **1971**
- [110] Yakovlev, D. S, Mirgorodsky, A. P, Tulub, A. V, Shchegolev, B. F., *Optics and spectroscopy*, 92, p. 449. **2002**
- [111] Ceriotti, M., Pietricci, F., Bernasconi, M., *Phys. Rev. B*, 73, p. **2006**
- [112] Pine, A. S., Dresselhaus, G., Reed, T. B., *Phys. Rev. B*, 5, p. 4087. **1972**

Bibliographie

- [113] Udovic, M. S. A. P. M. T. M.-m. O. M. P. T. M., *J. Non-Cryst. Solids*, 354, p. 143. **2008**
- [114] Lindqvist, O., Moret, J., *Acta Chemica Scandinavica*, 26, p. 829. **1972**
- [115] Lindqvist, O., Mark, W., Moret, J., *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, B31, p. 1255-9. **1975**
- [116] Champarnaud-mesjard, J. C., Blanchandin, S., Thomas, P., Mirgorodsky, A. P., Merleméjean, T., Frit, B., *J. Phys.Chem. Solids*, 61, p. 1499-1507. **2000**
- [117] Moret, J., Lindqvist, O., *Comptes rendus de séances de l'académie des sciences, Serie C: Science Chimiques*, 275, p. 207-10. **1972**
- [118] Loub, J., Rosicky, J., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 361, p. 87-93. **1968**
- [119] Loub, J., Rosicky, J., *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 365, p. 308-314. **1969**
- [120] Demina, L. A., Khodyakova, I. A., Dolgikh, V. A., Vorob'eva, O. I., Novoselova, A. V., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 26, p. 577-82. **1981**
- [121] Ahmed, M., Fjellvag, H., Kjekshus, A., *Dalton*, 4542-4549. **2000**
- [122] Cordfunke, E. H. P., Cluistra, R., Van Miltenburg, J. C., *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 17, p. 1079-1089. **1985**
- [123] Rios, E. G., *Comunicaciones a la academia*, 621-630. **1981**
- [124] Demina, L. A., Khodyakova, I. A., Dolgikh, V. A., Vorob'eva, O. I., Novoselova, A. V., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, 26, p. 577-82. **1981**
- [125] Itkin, V. et Alcock, C., *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 17, p. 533-538. **1996**
- [126] Haeuseler, H., *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and biomolecular Spectroscopy*, 37A, p. 487-95. **1981**
- [127] Frit, B., Rault, G., Galy, J., *Journal of Solid State Chemistry*, 48, p. 246-255. **1983**
- [128] Linda, D., Thèse à l'Université de Limoges, **2010**
- [129] Daniel, F., Maurin, M., Moret, J., Philippot, E., *Journal of Solid State Chemistry*, 22, p. 385-391. **1977**
- [130] Kratochvil, B., Jensovsky, L., *Acta Crystallographica B*, 33, p. 2596-2598. **1977**
- [131] Pozar, D. M., John Wiley & Sons, **1998**
- [132] Imanaka, Y., Springer, New York, **2005**
- [133] Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R., *Introduction to Ceramics*, Second edition. New-York, **1976**
- [134] Labeyrie, M., Mage, J. C., *Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences, l'onde électrique*, 70, p. 6-13. **1990**
- [135] Kittel, C., *Introduction to solid state physics.*, John Wiley and son, New York, , **1961**
- [136] Mage, J. C, Labeyrie, M., *l'onde électrique*, 70, p. 6-13. **1990**
- [137] Tagantsev, A., *Materials Issues for Tunable RF and microwave devices*, Boston, **1999**
- [138] Harrop, P., J., *Journal of Materials science*, 4, p. 370-374. **1969**
- [139] Subodh, G., Sebastain, M., T., *Journal of American Ceramic Society*, 90, p. 2266-2268. **2007**
- [140] Dias, A., Subodh, G., Sebastian, M., T., Lage, M., M., Moreira, R., L., *Chemicals Material*, 20, p. 4347-4355. **2008**
- [141] Shannon, R. D., *Journal of Applied Physics*, 73, p. 348-366. **1992**
- [142] Wulff, L., Wedel, B., Mueller-Buschbaum, H., *Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. Anorganische Chemie, Organische Chemie*, 53, p. 49-52. **1998**
- [143] Britannica, E., <http://encyclopedia.jrank.org/>.
- [144] H. Berthereau, Le Luyer, Y., Olazcuaga, R., Le Flem, G., Couzi, M., Canioni, L., Segonds, P., Sarger, L., and Ducasse, A., *Mat. Res. Bull*, 29, p. 933. **1994**

Bibliographie

- [145] Le Boiteux. S., Segonds. P., Canioni. L., Srager. E., Fargin. E., Cardinal. T., Duchesne. C., and Le Flem. G., *J. Appl. Phys.*, 81, p. 14817. **1997**
- [146] Kim. S. H., Yoko. T., Sakka. S., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 76, p. 2486. **1993**
- [147] Kim, S. H., *J. Mater. Res*, 14, p. 1074. **1999**
- [148] Fargin. A., Berthereau. E., Cardinal. T., Le Flem. G., Ducasse. L., Canioni. L., Segonds. L., Sarger. L., Ducasse. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 203, p. 96. **1996**
- [149] Lin. J., Huang. W., Sun. Z, Ray. C. S., Day. D. E, *J. Non-Cryst. Solids*, 336, p. 189. **2004**
- [150] Murugan. G. S. , Fargin. E., Rodriguez. V., Adamietz. F., Couzi. M., Buffeteau. T., Le Coustumer. P., *J. Non-Cryst. Solids*, 344, p. 158. **2004**
- [151] Vrillet. G., Thomas. P., Couderc. V., Barthelemy. A., Champarnaud-Mesjard. J. C., *J. Non-Cryst. Solids*, 345, p. 417. **2004**
- [152] Lasbrugnas. C., Thomas. P., Masson. O., Champarnaud-Mesjard. J. C., Fargin. E., Rodriguez. V., Lahay. M., *Opticals Materials*, 31, p. 775. **2009**
- [153] Mirgorodsky A. P., Soulis. M., Thomas. P., Merle-Méjean. T., Smirnov. M., *Phys. Rev. B*, 73, p. 134206. **2006**
- [154] Lindqvist, O., Mark, W., Moret, J., *Acta Crystallographica B*, 31, p. 1255-1259. **1975**
- [155] Ben Yahia. M., Orhan. E., Beltran. A., Masson. O., Merle-Méjean. T., Mirgorodsky. A. P., Thomas. P., *J. Phys. Chem. B*, 112, p. 10777. **2008**
- [156] Soulis. M., Merle-Mejean. T., Mirgorodsky. A. P., Masson. O., Orhan. E., Thomas. P., Smirnov. M. B., *J. Non-Cryst. Solids*, 354, p. 199. **2008**
- [157] Mullica, D. F., Korp, J.D., Mulligan, W.O., Beall, G.W., Bernal, I., *Acta Cristallographica B*, 36, p. 2565-2570. **1980**
- [158] Gossner, B., Kraus, O., *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 88, p. 298-303. **1934**
- [159] Wisser, T., Hoppe, R., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 573, p. 133-142. **1989**
- [160] Schulz, H., Bayer, M., *Acta Cristallographica B*, 27, p. 815-821. **1971**
- [161] Falck, L., Lindqvist, O., Moret, J., *Acta Cristallographica B*, 34, p. 896-897. **1978**
- [162] Weil, M., *Acta Cristallographica E*, 62, p. 1246-1247. **2006**
- [163] Becker, R., Jhonsson, M., Berger, H., *Acta Christallographica C*, 62, p. 67-69. **2006**
- [164] Becker, R., Berger, H., *Acta Cristallographica E*, 62, p. 222-223. **2006**
- [165] Weil, M., *Acta Cristallographica E*, 62, p. 244-245. **2006**
- [166] Burkhardt, H. G., Platte, C., Troemel, M., *Acta Cristallographica B*, 38, p. 2450-2452. **1982**
- [167] Hottentot, D., Loopstra. B. O, *Acta cristallographica B*, 37, p. 220-222. **1981**
- [168] Weil, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 629, p. 653-657. **2003**
- [169] Berand, N., Range, K.J., *Journal of alloys and compounds*, 205, p. 3-5. **1994**
- [170] Krishnan, K., Singh Mudher, K.D., Rama Rao, G.A., Venugopal, V., *Journal of alloys and compounds*, 316, p. 264-268. **2001**
- [171] Krishnan, K., Singh Mudher, K.D., Rama Rao, G.A., Venugopal, V., *Journal of alloys and compounds*, 316, p. 264-268. **2001**
- [172] Frit, B., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Academies des Sciences, Série C, Sciences Chimiques*, 281, p. 769-772. **1975**
- [173] Hoess, P., Schleid, T., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 633, p. 1391-1396. **2007**
- [174] Hoess, P., Schleid, T., *Acta Christallographica E*, 63, p. 133-135. **2007**
- [175] Troemel, M., Huetzler, F.W., Burckhardt, H.G., Platte, C., Muench, E., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 551, p. 95-100. **1987**

Bibliographie

- [176] Frit, B., Pressigout, R., Mercurio, D., *Materials research Bulletin*, 10, p. 1305-1312. **1975**
- [177] Mieir, S. F., Schleid, T., *Journal of Solid State Chemistry*, 171, p. 408-411. **2003**
- [178] Mieir, S. F., Schleid, T., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 219, p. 359-360. **2004**
- [179] Troemel, M., Huetzler, F.W., Burckhardt, H.G., Platte, C., Muench, E., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 551, p. 95-100. **1987**
- [180] Choynet, J., Bizo, L., Allix, M., Rosseinsky, M. J., Raveau, B., *Journal of Solid State Chemistry*, 180, p. 1002-1010. **2007**
- [181] Frit, B., Roul, G., Galy, J., *Journal of Solid State Chemistry*, 48, p. 246-255. **1983**
- [182] Weil, M., Stoeger, B., *Acta Crystallographica E*, 63, p. 116-118. **2007**
- [183] Effenberger, H., Zemann, J., Mayer, H., *American Mineralogist*, 63, p. 847-852. **1978**
- [184] Thomas, P., Jeansannetas, B., Champarnaud-Mesjard, J.C., Frit, B., *European Journal Of Solid State Inorganic Chemistry*, 33, p. 637-646. **1996**
- [185] Klein, W., Curda, J., Peters, E.M., Jansen, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, p. 2893-2899. **2005**
- [186] Klein, W., Curda, J., Peters, E.M., Jansen, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, p. 2893-2899. **2005**
- [187] Weil, M., *Zeitschrift fuer Kristallographie*, 218, p. 691-698. **2003**
- [188] Kocak, M., Platte, C., Troemel, M., *Acta cristallographica B*, 35, p. 1439-1441. **1979**
- [189] Weil, M., *Solid State Sciences*, 6, p. 29-37. **2004**
- [190] Lindqvist, O., Moret, J., *Acta Crystallographica B*, 29, p. 956-963. **1973**
- [191] Moret, J., Lindqvist, O., *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C, Sciences Chimiques*, 275, p. 207-210. **1972**
- [192] Klein, W., Curda, J., Peters, E.M., Jansen, M., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631, p. 2893-2899. **2005**
- [193] Hottentot, D., Loopstra, B.O., *Acta Crystallographica B*, 35, p. 728-729. **1979**
- [194] Fu, W. T., Ijdo, D.J.W., *Journal of Solid State Chemistry*, 181, p. 1236-1239. **2008**
- [195] Dusek, M., Loub, J., *Powder Diffraction*, 3, p. 175-176. **1988**
- [196] Wisser, T., Hoppe, R., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 584, p. 105-113. **1990**
- [197] Alonso, J. A., Castro, A., Enjalbert, R., Galy, J., Rasines, I., *Journal of the Chemical Society. Dalton Transactions, Inorganic Chemistry*, 1992, p. 2551-2557. **1992**
- [198] Isasi, J., *Journal of alloys and compounds*, 322, p. 89-96. **2001**
- [199] Meier, S. F., Schleid, T., *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 628, p. 2198. **2002**
- [200] Maeda, M., Yamamura, T., Ikeda, T., *Japanese Journal of Applied Physics*, 26, p. 76-79. **1987**

Annexes

Annexe 1. Formules anioniques, distances Te^{VI}-O, angles O-Te^{VI}-O dans l'octaèdre TeO₆ et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI}, pour les composés possédant des octaèdres discrets : [Te^{VI}O₆]⁶⁻.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	Te ^{VI} -OH (Å)	Te ^{VI} -O _{Me} (Å)	O-Te ^{VI} -O (°)	Valence de l'atome de tellure Te ^{VI}
H ₆ TeO ₆	[17]	Me ⁺	0,31	(H ₆) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,91 (x6)		89,85 à 90,15	6,114
H ₆ TeO ₆	[157]		0,31		1,81 (x3) 1,98 (x3)		87,55 à 93,63	6,534
H ₆ TeO ₆	[158]		0,31		1,96 (x6)		90	5,388
H ₆ TeO ₆	[16]		0,31		1,91 (x6) 1,91 (x6)		87,90 à 92,10	6,114
Li ₆ TeO ₆	[159]		0,60	(Li ₆) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻		1,93 (x6)	89,81 à 90,19	5,97
Tl ₆ TeO ₆	[127]		0,95	(Tl ₆) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻		1,95 (x6)	89,54 à 90,46	5,538
Mg ₃ TeO ₆	[160]	Me ²⁺	0,65	(Mg ₃) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻		1,91 (x6)	85,81 à 94,19	6,006
						1,92 (x6)	85,37 à 94,63	5,952
Cu ₃ TeO ₆	[161]		0,69	(Cu ₃) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻		1,92 (x6)	85,96 à 94,04	5,934
Zn ₃ TeO ₆	[162]		0,74	(Zn ₃) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻		1,90 (x1)	83,16 à 94,41	5,944
						1,91 (x1)		
						1,92 (x1)		
					1,93 (x2) 1,94 (x1)			

Annexe

						1,90 (x2) 1,93 (x4)	84,83 à 95,17	5,922
Co₃TeO₆	[163]		0,78	$(\text{Co}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x2) 1,94 (x2) 1,95 (x2)	84,93 à 95,07	5,768
						1,91 (x1) 1,93 (x4) 1,97 (x1)	83,01 à 96,15	5,771
Ni₃TeO₆	[164]		0,78	$(\text{Ni}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,92 (x3) 1,96 (x3)	83,65 à 97	5,646
Mn₃TeO₆	[165]		0,80	$(\text{Mn}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,92 (x6)	86,25 à 93,75	5,952
						1,93 (x6)	86,30 à 93,70	5,79
Cd₃TeO₆	[166]		0,97	$(\text{Cd}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,90 (x2) 1,92 (x2) 1,95 (x2)	88,54 à 91,56	5,874
Ca₃TeO₆	[167]		0,99	$(\text{Ca}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x2) 1,92 (x4)	89,12 à 90,80	6,006

Annexe

Hg₃TeO₆	[168]		1,10	$(\text{Hg}_3)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,94 (x6)	89,67 à 90,33	5,694
						1,95 (x6)	89,46 à 90,34	5,538
Ga₂TeO₆	[169]	Me ³⁺	0,62	$(\text{Ga}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x4) 1,92 (x2)	80,53 à 99,47	6,138
Fe₂TeO₆	[170]		0,64	$(\text{Fe}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x2) 1,95 (x4)	78,99 à 90,00	5,694
Cr₂TeO₆	[171]		0,69	$(\text{Cr}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,93 (x4) 1,97 (x2)	79,63 à 90,00	5,668
In₂TeO₆	[172]		0,81	$(\text{In}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x6)	81,43 à 93,07	6,138
						1,90 (x3) 2,05 (x3)	85,39 à 94,21	5,292
Sc₂TeO₆	[173]		0,81	$(\text{Sc}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,90 (x6)	79,64 à 95,23	6,234
						1,91 (x3) 1,92 (x3)	86,25 à 92,08	6,015
Y₂TeO₆	[174]		0,93	$(\text{Y}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,90 (x2)	82,98 à 99,53	5,979
						1,91 (x1)		
						1,92 (x1)		
		1,94 (x1) 1,95(x1)						
Yb₂TeO₆	[175]	0,94	$(\text{Yb}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,91 (x6)	81,98 à 96,93	6,144	

Annexe

						1,89 (x3) 1,93 (x3)	86,40 à 93,61	6,134
Tl₂TeO₆	[176]		0,95	$(\text{Tl}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,99 (x6)	83,58 à 95,4	4,962
						1,95 (x3) 2,00 (x3)	86,92 à 93,93	5,196
Gd₂TeO₆	[177]		1,02	$(\text{Gd}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,89 (x1) 1,90 (x2) 1,93 (x1) 1,94 (x1) 1,96(x1)	83,29 à 99,52	5,966
Nd₂TeO₆	[178]		1,08	$(\text{Nd}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,90 (x1) 1,91 (x1) 1,92 (x1) 1,93 (x1) 1,95 (x1) 1,96 (x1)	83,87 à 99,01	5,973
La₂TeO₆	[179]		1,15	$(\text{La}_2)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,90 (x1) 1,91 (x1) 1,92 (x2) 1,95 (x1) 1,96 (x1)	82,51 à 98,87	5,892
In₆TeO₁₂	[180]	Me ⁺	0,81	$(\text{In}_6\text{O}_6)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,92 (x6)	87,58 à 92,42	5,982
Tl₆TeO₁₂	[181]		0,95	$(\text{Tl}_6\text{O}_6)^{6+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6]^{6-}$		1,94 (x6)	87,48 à 92,52	5,706

Annexe

SrTe₃O₈	[182]	Me ²⁺ Te ⁴⁺	1,13 0,70	Sr ²⁺ (Te ^{IV} ₂ O ₂) ⁴⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,92 (x2) 1,94 (x4)	85,37 à 94,63	5,786
CaTe₃O₈	[183]		0,99 0,70	Ca ²⁺ (Te ^{IV} ₂ O ₂) ⁴⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,89 (x2) 1,94 (x2) 1,98 (x2)	84,36 à 95,64	5,766
Be₄TeO₇	[45]	Me ²⁺	0,31	(Be ₄ O) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,92 (x6)	90	5,982
Bi₂Te₂O₈	[184]	Me ³⁺ Te ⁴⁺	1,20 0,70	(Bi ₂) ⁶⁺ (Te ^{IV} O ₂)[Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,92 (x4) 1,95 (x2)	85,05 à 94,95	5,816
Te₄O₉	[154]	Te ⁴⁺	0,70	(Te ^{IV} ₃ O ₃) ⁶⁺ [Te ^{VI} O ₆] ⁶⁻	1,90 (x3) 1,95 (x3)	86,69 à 94,61	5,877

Annexe

Annexe 2. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , pour les composés possédant des motifs diorthogroupes : $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
Li_4TeO_5	[18]	Me^+	0,60	$(\text{Li}_4)^{4+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$	1,88 (x2) 1,90 (x2)	2,02 (x1) 2,04 (x1)	78,46 à 92,49	101,54	5,867
Na_4TeO_5	[19]		0,95	$(\text{Na}_4)^{4+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$	1,90 (x2) 1,91 (x1) 1,93 (x1)	2,07 (x1) 2,04 (x1)	77,08 à 97,59	102,92	5,876
Ag_4TeO_5	[26]		1,26	$(\text{Ag}_4)^{4+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$	1,90 (x1) 1,91 (x3)	2,04 (x2)	76,41 à 99,52	103,59	5,577
$\text{Ag}_2\text{Te}_2\text{O}_6$	[185]	Me^+ Te^{4+}	1,26 0,70	$(\text{Ag}_2)^{2+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$	1,89 (x2) 1,95 (x2)	1,95 (x2)	77,62 à 99,72	102,38	5,83
$\text{Ag}_2\text{Te}_2\text{O}_6$	[186]		1,26 0,70	$(\text{Ag}_2)^{2+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]^{4-}$	1,85 (x1) 1,89 (x1) 1,95 (x1) 1,98 (x1)	1,99 (x2)	86,03 à 99,72	102,38	5,7

Annexe

Annexe 3. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , pour les composés possédant des motifs dimères ou diorthogroupes enchainés par face: $[\text{Te}^{\text{VI}}_2\text{O}_9]^{6-}$.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
Ba₃Te₂O₉	[20]	Me ²⁺	1,35	(Ba ₃) ⁶⁺ [Te ^{VI} ₂ O ₉] ⁶⁻	1,86 (x3)	2,04 (x3)	90,08 à 101,27	89,72	5,601

Annexe 4. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , des composés possédant des chaînes « trans » d'octèdres par sommet : $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
$\text{Cd}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	[24]	Me^{2+} et Te^{4+}	0,97	$(\text{Cd}_2)^{4+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2)[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,87 (x1)	1,96 (x1) 2,03 (x1)	83,94 à 99,23	151,38	5,878
					1,88 (x1)				
1,89 (x1)									
1,94 (x1)									
					1,87 (x1)	1,94 (x1) 2,06 (x1)	83,56 à 96,00	142,14	5,814
					1,89 (x1)				
					1,92 (x1)				
					1,92 (x1)				

Annexe

Hg₂Te₂O₇	[23]		1,10		1,89 (x2)	1,96 (x2)	97,94 à 92,06	139,10 à 143,27	5,942
					1,92 (x2)				
Hg₂Te₂O₇	[187]		1,10	$(\text{Hg}_2)^{4+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2)[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,90 (x2)	1,95 (x2)	85,95 à 94,05		5,852
					1,93 (x2)				
Hg₂Te₂O₇	[187]		1,10	$(\text{Hg}_2)^{4+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2)[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,91 (x2)	1,95 (x1)	86,05 à 96,81	143,05 à 143,97	5,809
					1,92 (x1)	1,96 (x1)			
Hg₂Te₂O₇	[187]		1,10	$(\text{Hg}_2)^{4+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_2)[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,93 (x1)		84,73 à 97,40		5,795
					1,90 (x2)	1,95 (x1)			
Hg₂TeO₅	[21]		1,10	$(\text{Hg}_2)^{4+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,92 (x1)	1,97 (x1)	86,38 à 94,00	136,01	5,631
					1,89 (x1)	2,00 (x1)			
Pb₂TeO₅	[22]	Me ²⁺	1,20	$(\text{Pb}_2)^{4+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,83 (x1)	2,02 (x2)	82,66 à 95,09	136,82	5,595
					1,93 (x1)				
BaTe₂O₆	[188]	Me ²⁺ Te ⁴⁺	1,35	$\text{Ba}^{2+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,90 (x4)	1,92 (x2)	86,66 à 93,34	143,98	5,577
			0,70						
Cd₂Te₃O₉	[189]	Me ²⁺	0,97	$(\text{Cd}_2)^{4+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O}_4)[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5]_n^{4-}$	1,86 (x1)	1,97 (x1)	84,90 à 95,23	143,5	5,99

Annexe

		Te ⁴⁺	0,70		1,87 (x1) 1,93 (x2)	1,98 (x1)			
H ₂ Te ₂ O ₆	[190]	Me ⁺ Te ⁴⁺	0,31 0,70	(H ₂) ²⁺ (Te ^{IV} O) ²⁺ [Te ^{VI} O ₅] _n ⁴⁺	1,86 (x1) 1,90 (x1) 1,91 (x1) 1,94 (x2) 1,95 (x1)		85,75 à 95,82	134,80	6,016
H ₂ Te ₂ O ₆	[191]				1,87 (x1) 1,90 (x1) 1,91 (x2) 1,93 (x1) 1,97 (x1)		85,68 à 95,29	134,44	6,049

Annexe 5. Récapitulatif des distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ et des angles dans l'octaèdre TeO_6 , ainsi que de la valence de l'atome de tellure Te^{VI} pour $\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexe	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
$\text{Ag}_2\text{Te}_4\text{O}_{11}$	[192]	Me^+ et Te^{4+}	1,26	$(\text{Ag}_2)^{2+}(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})_2^{4+}$ $[\text{Te}^{\text{VI}}_2\text{O}_9]_n^{6-}$	1,88 (x1)	1,94 (x3)	82,97 à 97,47	141,91 à 142,29	5,889
					1,92 (x1)				
					1,89 (x1)	1,95 (x2)	83,00 à 97,41		5,788
					1,91 (x1)	1,98 (x1)			
					1,92 (x1)				

Annexe 6. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , pour les composés possédant des chaînes d'octaèdres liés par arêtes : $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
Li_2TeO_4	[27]	Me^+	0,60	$(\text{Li}_2)^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,83 (x2)	1,94 (x2) 2,04 (x2)	77,7 à 100,1	102,4	5,844

Annexe

Na₂TeO₄	[130]		0,95	$(\text{Na}_2)^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,85 (x2)	1,98 (x2) 2,04 (x2)	76,94 à 95,52	103,06	5,896
Na₂TeO₄	[129]			1,85 (x1) 1,87 (x1)	1,98 (x1) 2,00 (x1) 2,01 (x1) 2,05 (x1)	76,59 à 97,75	102,84 103,51	5,888	
				1,84 (x2)	1,98 (x1) 1,99 (x1) 2,02 (x2)	77,41 à 96,90	102,03 102,44	5,922	
CaTeO₄	[193]	Me ²⁺	0,99	$\text{Ca}^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,89 (x2)	1,94 (x2) 2,02 (x2)	77,57 à 100,48	102,43	5,506
SrTeO₄	[28]		1,13	$\text{Sr}^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,85 (x2)	1,95 (x2) 2,02 (x2)	76,75 à 102,44	103,25	5,754

Annexe

Annexe 7. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} pour Ag_2TeO_4 .

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
Ag_2TeO_4	[26]	Me^+	1,26	$(\text{Ag}^+)_2[\text{TeO}_4]^{2-}$	1,87 (x2)	1,97 (x4)	82,85 à 97,15	131,43 130,59	5,718
					1,86 (x1) 1,87 (x1)	1,96 (x1) 1,97 (x1) 1,98 (x1) 1,99 (x1)	78,63 à 97,98	101,37	5,765

Annexe

Annexe 8. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , pour les composés possédant des couches d'octaèdres enchainés par sommet : $[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
H_2TeO_4	[32]	Me^+	0,31	$(\text{H}_2)^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,90 (x2)	1,91 (x2) 1,93 (x1)	86,26 à 93,74	136,48	6,068
Bi_2TeO_6	[30]	Me^{3+}	1,20	$(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,66 (x2)	1,89 (x4)	87,91 à 92,09	167,91	8,31
CuTeO_4	[29]	Me^{2+}	0,69	$\text{Cu}^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,87 (x1) 1,91 (x1)	1,91 (x1) 1,93 (x1) 1,99 (x1) 2,02 (x1)	80,30 à 99,24	136,38 132,48	5,716
Te_2O_5	[31]	Te^{4+}	0,70	$(\text{Te}^{\text{IV}}\text{O})^{2+}[\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]_n^{2-}$	1,85 (x1) 1,91 (x1)	1,93 (x3) 1,97 (x1)	82,59 à 98,82	133,82 135,69	5,996
$\text{Cs}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$	[33]	Me^+ et Te^{4+}	1,69 et 0,70	$(\text{Cs}_2)^{2+} \text{Te}^{4+} ([\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-})_3$	1,89 (x2)	1,94 (x4)	86,03 à 93,97	139,89	5,922
$\text{K}_2\text{Te}_4\text{O}_{12}$	[34]	Me^+ et Te^{4+}	1,33 et 0,70	$(\text{K}_2)^{2+} \text{Te}^{4+} ([\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-})_3$	1,90 (x2)	1,90 (x2) 1,91 (x2)	85,25 à 94,75	137,44	6,234

Annexe

					1,80 (x2)	2,04 (x4)	85,33 à 94,67	141,99	5,604
					1,86 (x2)	1,92 (x2) 1,97 (x2)	84,66 à 95,34	131,61	6,072
					1,88 (x2)	1,92 (x2) 1,95 (x2)	86,75 à 93,25	135,08	6,03
Rb₄Te₈O₂₃	[35]	Me ⁺ et Te ⁴⁺	1,48	(Rb ₄) ⁺ (TeO ₄) ₅ ²⁻ (TeO) ₉ ⁶⁺	1,87 (x1) 1,91 (x1)	1,93 (x2) 1,94 (x1) 1,98 (x1)	86,26 à 93,16	137,24 135,14	5,871

Annexe

					1,85 (x1) 1,87 (x1)	1,93 (x1) 1,95 (x2) 1,99 (x1)	85,29 à 94,78	133,77 140,30	5,999
					1,89 (x2)	1,91 (x1) 1,93 (x2) 1,95 (x1)	83,84 à 96,90	134,22 142,12	6,055
					1,82 (x1) 1,90 (x1)	1,95 (x2) 1,97 (x1) 1,99 (x1)	82,10 à 96,65	134,94	5,881
					1,87 (x1) 1,89 (x1)	1,90 (x1) 1,91 (x1) 1,93 (x1) 1,95 (x1)	83,30 à 97,13	139,61	6,149
Ca₅Te₃O₁₄	[194]	Me ²⁺ et Te ⁴⁺	0,99 et 0,70	(Ca ₅) ¹⁰⁺ [Te ^{IV} ₂ O ₁₀] ⁸⁻ [Te ^{VI} O ₄] ²⁻	1,90 (x2)	1,95 (x4)	87,44 à 97,12	141,49	5,774
					1,90 (x2)	1,92 (x2) 1,95 (x2)	82,83 à 97,17	141,49	5,774

Annexe

Annexe 9. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-Opont-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} , pour les composés possédant une structure tridimensionnelle : $[\text{TeO}_3]$

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
TeO_3	[195]			TeO_3		1,91 (x6)	89,10 à 90,90	137,91	6,114
$\text{Na}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	[38]	Me^+	0,95	$(\text{Na}_2)^{2+}[\text{TeO}_4]^{2-}[\text{TeO}_3]$	1,82 (x2)	2,00 (x4)	83,34 à 96,66	139,17	5,944
					/	1,89 (x4) 1,93 (x2)	84,77 à 95,23	136,8	6,038
$\text{Ag}_2\text{Te}_2\text{O}_7$	[37]	Me^+	1,26	$(\text{Ag}_2)^{2+}[\text{TeO}_4]^{2-}[\text{TeO}_3]$	1,83 (x2)	2,00 (x4)	85,08 à 93,43	137,88	5,726
					/	1,91 (x4) 1,95 (x2)	85,17 à 94,83	138,82	5,726

Annexe 10. Formules anioniques, distances Te^{VI}-O, angles O-Te^{VI}-O, angles Te^{VI}-O_{pont}-Te^{VI} dans l'octaèdre TeO₆ et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI}, pour les composés possédant des atomes de tellure Te^{VI} en coordination tétraédrique.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	Te ^{VI} -O _{libre} (Å)	Te ^{VI} -O _{pont} (Å)	O-Te ^{VI} -O (°)	O _{pont} -Te ^{VI} -O _{pont} (°)	Valence de l'atome de tellure Te ^{VI}
Cs ₂ TeO ₄	[41]	Me ⁺	1,69	(Cs ₂) ²⁺ [Te ^{VI} O ₄] ²⁻		1,81 (x1) 1,82 (x1) 1,85 (x2)	108,24 à 113,37		5,015
Rb ₆ Te ₂ O ₉	[196]		1,48	[Rb ₆ O] ⁴⁺ [Te ^{VI} ₂ O ₈] ⁴⁻		1,80 (x2) 1,83 (x2) 1,84 (x1)	107,39 à 111,30		5,274
						1,86 (x2) 1,92 (x2)	89,01 à 124,51		5,549
Sb ₂ Te ₂ O ₉	[197]	Me ³⁺	0,76	(Sb ₂ O) ⁴⁺ ([Te ^{VI} O] ²⁻) ₂		1,83 (x1) 1,89 (x2) 2,31 (x1) 2,42 (x1) 2,89 (x1) 1,88 (x1) 1,90 (x2) 2,66 (x1)	44,19 à 160,99 64,80 à 132,32 66,21 à 159,16 62,96 à 155,95	108,62 119,27 128,33 143,39 108,2	4,092 3,35 3,441 3,529

Annexe

						2,74 (x1)			
						1,82 (x1)			

Annexe

Annexe 11. Formules anioniques, distances $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$, angles $\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}$ dans l'octaèdre TeO_6 et valence de liaison de l'atome de tellure Te^{VI} pour chaque composé étudié en fonction de sa charge anionique, pour les composés dont la structure est à redéterminer.

Composés	Références	Charge cationique	Rayon du cation (Å)	Formules complexes	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{libre}}$ (Å)	$\text{Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (Å)	$\text{O-Te}^{\text{VI}}\text{-O}$ (°)	$\text{O}_{\text{pont}}\text{-Te}^{\text{VI}}\text{-O}_{\text{pont}}$ (°)	Valence de l'atome de tellure Te^{VI}
CoTeO_4	[198]	Me^{2+}	0,78			1,97 (x1) 1,98 (x1) 2,02 (x1) 2,05 (x1) 2,17 (x1) 2,21 (x1)	12,5 à 94,81	133,37 99,58 125,44 105 130,17 121,06	4,13
NiTeO_4	[198]		0,78			1,92 (x1) 1,97 (x1) 2,04 (x1) 2,13 (x2) 2,14 (x1)	14,5 à 102,65	133,28 125,71 95,81 104,64 130,48 120,46	5,614
RbTe_2O_6	[199]	Me^+ et Te^{4+}	1,48 et 0,70			1,96 (x6)	85,47 à 94,53	134,52	5,352

Annexe 12. Tableau récapitulatif des mesures effectuées sur les tellurates ayant des propriétés diélectriques microondes.

Composés	Réf	Température de frittage (°C) /temps (h)	ϵ_r	Facteur de mérite Qxf (GHz)	TC_f (ppm/°C)	TC_ϵ (ppm/°C)	Fréquence (GHz)	Porosité estimée (%)	Réaction chimique avec l'électrode
TeO ₂	[9]	640/15	19,3	30 000	-119	240	4	~20	
0,1 TiTe ₃ O ₈ -0,9 TeO ₂	[9]	670	29	22 000	-19	+55	5	~3	
0,15 TiTe ₃ O ₈ -0,85 TeO ₂	[9]	670	30	22 000	0	-74	5		
0,2 TiTe ₃ O ₈ -0,8 TeO ₂	[9]	670	34	22 000	24	-50	5		
TiTe ₃ O ₈	[9]	720/5	50	30 600	+113	-260	5	<5	
TiTe ₃ O ₈	[200]	700/5	36	13 600	-220	+435	4	~12	
Bi ₂ Te ₂ O ₈	[8]	650/10	39	23 000	-43	80	6,5	<4	Réaction avec l'électrode d'argent
Bi ₂ TeO ₆	[8]	720/15	56	10 400	-49	90	5,7	~6	Réaction avec l'électrode

Annexe

									d'argent
$\text{Bi}_6\text{Te}_2\text{O}_{15}$	[8]	800/10	33	41 000	-85	170	7,2	<2	Pas de réaction avec l'électrode d'argent
$7\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TeO}_2$	[8]	750/15	46	1 090	-144	300	6,0	<2	Pas de réaction avec l'électrode d'argent
CaTeO_3	[10]	840	17,4	49 300	-75	150	10		Réaction avec l'électrode d'argent
CaTe_2O_5	[10]	780	19,3	13 400	-68	130	0,1 et 10		
BaTe_4O_9	[6]	550	17,5	54 700	-90	169	12		
BaTe_2O_6	[6]	650	21	50 300	-51	89	11,5		
BaTeO_3	[6]	800	10	34 000	-54	92	13		
Ba_2TeO_5	[6]	950	17	49 600	-124	234	12		
$\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$	[139]	585/3	16,2	66 000	-60	111	5		Pas de réaction avec l'électrode d'argent ou d'aluminium

Annexe

$Zn_2Te_3O_8 + 2\% TiO_2$	[139]	625/3	17,6	33 000	-30	69	5,74		Pas de réaction avec l'électrode d'argent ou d'aluminium
$Zn_2Te_3O_8 + 4\% TiO_2$	[139]		19,3	27 000	-8,7	8,4	5,14		Pas de réaction avec l'électrode d'argent ou d'aluminium
Ba_2MgTeO_6	[140]	1200/4	11	25 000	-16	20	4-6	~10	
Sr_2MgTeO_6	[140]	1250/4	14,3	27 400	-61	100	4-6	~4	
Ca_2MgTeO_6	[140]	1250/4	13,2	81 000	-81	150	4-6	~4	

Résumé :

Ce travail de thèse est consacré à l'étude de la cristallographie particulière des matériaux cristallisés à base d'oxyde de tellure VI (tellurates), candidats potentiels dans les technologies LTCC. L'estimation de la susceptibilité d'optique non linéaire d'ordre 3, des phases cristallisées du système $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$, par calculs *ab initio*, a montré des résultats prometteurs ouvrant des perspectives intéressantes pour l'élaboration de verres à base d'oxyde de tellure VI.

Le composé $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ est le plus simple des matériaux à base d'oxyde de tellure VI. L'étude vibrationnelle de sa structure spécifique met en évidence une structure de type tridimensionnelle semblable à la famille des pérovskites cubiques et très différentes du composé élémentaire à base d'oxyde de tellure IV, $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, de structure de type îlot. Cette étude a servi de base à l'analyse vibrationnelle de composés tellurates complexes.

Mots clés : tellurate, calculs *ab initio*, susceptibilité d'optique non linéaire d'ordre 3, LTCC

Abstract :

This thesis is devoted to the study of particular crystal chemistry of crystallized tellurium VI oxide based materials (tellurates), potential candidates in the LTCC technology. The estimation of the 3rd order nonlinear optical susceptibility, by *ab initio* calculations, of the crystalline phases of the system $\text{TeO}_2\text{-TeO}_3$ showed promising results opening interesting perspectives for the development of tellurium VI oxide based glasses.

The $\text{TeO}_3\text{-}\beta$ compound is the simplest tellurium oxide VI based material. The vibrational study of its specific structure reveals a three-dimensional type structure similar to the cubic perovskite family and very different to the elemental tellurium oxide IV $\text{TeO}_2\text{-}\alpha$, island type structure. This study was the basis for the vibrational analysis of complex tellurate compounds.

Key words: tellurate, *ab initio* calculations, 3rd order nonlinear optical susceptibility, LTCC