



HAL
open science

Les matériaux vitreux pour l'optique non linéaire

Anne Berthereau

► **To cite this version:**

Anne Berthereau. Les matériaux vitreux pour l'optique non linéaire: - étude des verres à base d'oxyde de tellure a fort effet Kerr optique - le phénomène de génération de seconde harmonique dans un verre. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1995. Français. NNT : 1995BOR10660 . tel-00148451

HAL Id: tel-00148451

<https://theses.hal.science/tel-00148451>

Submitted on 22 May 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Anne BERTHEREAU**

Ingénieur E.N.S.C.P.B.

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

Titre :

Matériaux vitreux pour l'optique non linéaire :

- étude de verres à base d'oxyde de tellure à fort effet Kerr optique
 - le phénomène de génération de seconde harmonique dans un verre
-

Soutenue le : 4 octobre 1995

Après avis de : M. E. Philippot
M. D. Vivien

Directeur de recherche
Professeur

Devant la commission d'examen formée de :

M. L. Ducasse	Chargé de recherche
M. J. Etourneau	Professeur
M. E. Freysz	Chargé de recherche
M. O. Kahn	Professeur
M. G. Le Flem	Directeur de recherche
M. R. Olazcuaga	Professeur
Mme G. Pfister-Guillouzo	Directeur de recherche

Remerciements

Ces études ont été principalement menées à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, institut dirigé par M. J. Etourneau que je remercie d'avoir bien voulu présider ce jury. Je remercie également messieurs les rapporteurs E. Philippot et D. Vivien, messieurs les membres du jury L. Ducasse, E. Freysz, O. Kahn et madame Pfister pour leur participation active à la soutenance de cette thèse, ainsi que messieurs G. Le Flem et R. Olazcuaga qui ont assuré la co-direction de ces travaux pendant trois ans.

Je ne saurais oublier de remercier

Evelyne Fargin pour sa disponibilité et sa gentillesse, sa précieuse aide (tant en EXAFS que pour les calculs *ab initio*) et surtout son optimisme quotidien...

Laurent Sarger et l'équipe du C.P.M.O.H. toujours plein de dynamisme et de bonnes idées!

Mesdames Pfister et Gombeau pour leur aide concernant les analyses XPS sur les verres à base de TeO_2 ,

L'équipe de l'ex Laboratoire de Sciences des Matériaux de Kodak Pathé et notamment Yves Le Cars, Jean Pierre Vitton, Perrine Le Gall, Joost Bertin pour leur accueil chaleureux en janvier 1993, ainsi que Thierry Vachette et Jean Jacques Garenne pour leurs nombreux conseils en salle blanche,

Thierry Cardinal et Yann Le Luyer les amis des heures de détente à bordeaux et bien sûr, Pierre Valette.

Et aussi, un chaleureux merci à

Frédéric Adamietz, Sylvie Le Boiteux, Annie Le Calvez, Lionel Canioni, André Ducasse et Patricia Segonds du C.P.M.O.H. pour les mesures d'indices non linéaires,

Claude Lucat de l'I.X.L. et Jean Pierre Manaud de l'I.C.M.C.B. pour la préparation de couches minces de verres, préparation souvent délicate,

Antoine Villesuzanne pour ses conseils avisés sur les calculs *ab initio*,

Bertrand Guillaume, Pierre Durand et François Guillen pour leur précieuse aide sur le plan technique,

Michel Couzi pour les enregistrements Raman,

Etienne Duguet, Guy Campet et Alain Demourgues pour leur aide ponctuelle sur des problèmes délicats,

Yves Garrabos, Odile, Nadine et Serge Bouet pour leurs encouragements,

Jean Claverie et madame Pagès pour leurs conseils pour le futur...

Jean Marc Tallon, Geneviève Le Duc, Alain Garcia, Claude Parent et M. Fouassier et Jean Jacques Videau avec lesquels j'ai pu passer quelques moments de détente autour d'une tasse de café,

Claire Duchesne, Christian Dussarat, Brahim Esshaki, Jean Fompeyrine, Eric Harfmann, Alain Jacob, Hervé Laronze, Patricia Mesnard et Fabrice Moguet, Philippe Vinatier, Isabelle, Maher, Sonia...les étudiants ou ex étudiants du laboratoire.

Sommaire détaillé

<u>Introduction générale</u>	1
-------------------------------------	----------

Première partie

ETUDE DE VERRES MASSIFS A FORT EFFET KERR OPTIQUE

CHAPITRE I: MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE

Introduction	5
I. Description physique des phénomènes d'optique non linéaire	7
I.1 Introduction à l'optique non linéaire	7
Définition	7
Expression mathématique de la non linéarité d'ordre 3	8
Effets non linéaires résonants et non résonants	9
Exemples de phénomènes non linéaires	10
I.2 L'effet Kerr optique	11
Description	11
Nature des contributions à l'indice non linéaire	11
Indice non linéaire et susceptibilité d'ordre 3	12
Applications potentielles de l'effet Kerr optique	13
II. Matériaux à fort effet Kerr optique	16
II.1 Les différents types de matériaux non linéaires	16
Les semi conducteurs et verres dopés par des particules semi conductrices	16
Les molécules organiques et les polymères	16
Les verres inorganiques	16
Figure de mérite	17
II.2 Prédiction théorique de la valeur de l'indice non linéaire	20
Contribution des polarisabilités et des hyperpolarisabilités	20
Contribution de l'indice linéaire	21
Modèle semi empirique de M.E. Lines	24
Contribution du gap optique	26
II.3 Evolution de l'indice non linéaire avec la composition vitreuse	26
rappels bibliographiques	
Les oxydes formateurs	26

Les verres multicomposants	26
Les verres d'oxydes de métaux de transition	29
Les verres d'oxydes de métaux lourds	29
Les verres d'oxydes conducteurs	29
Les verres à base d'oxyde de tellure	29
II.4 Les verres à base d'oxyde de tellure	30
Rétrospectives bibliographiques	30
Choix des matériaux et objectifs de notre étude	31
Références bibliographiques du chapitre I	33
<u>CHAPITRE II: LES VERRES A BASE D'OXYDE DE TELLURE</u>	
Introduction	35
I. Les différents systèmes vitreux étudiés	37
I.1 Les oxydes de tellure	37
I.2 Les verres à base d'oxyde de tellure	37
I.2.1 L'état vitreux	37
Définition	37
Température de transition vitreuse T_g et vitesse de trempe	38
Conditions de vitrification	39
Préparation de verres fortement concentrés en TeO_2	40
I.2.2 Les verres du système $TeO_2 - Al_2O_3$	41
I.2.3 Les verres du système $TeO_2 - Nb_2O_5$	42
I.2.4 Les verres du système $TeO_2 - Nb_2O_5 - M_2O$ ($M = Li$ et K)	42
I.2.5 Les verres du système $TeO_2 - ZnO$	44
I.2.6 Les verres du système $TeO_2 - WO_3$	45
II. Analyses physico chimiques	46
II.1 Dosages	46
II.2 Mesure des masses volumiques	46
II.3 Analyse thermique	47
III. Analyses structurales	49
III.1 Rappels bibliographiques	49
III.1.1 Les différents types de coordinence du tellure +IV	49
La coordinence 4	49

La coordinence 3 + 1	52
La coordinence 3	52
III.1.2 Structure de la paratellurite α-TeO₂	55
III.1.3 Structure de ZnTeO₃	55
III.1.4 Structure de Nb₂O₅	59
III.2 Spectroscopie Raman	62
III.2.1 Conditions d'expérience	62
Conditions d'enregistrement	62
Mise en forme des échantillons	62
Matériaux de référence	62
III.2.2 Résultats d'expériences et discussion	64
a/ les verres à base d'oxyde de tellure exempts d'oxyde de niobium	
les verres du système TeO ₂ - ZnO	64
les verres du système TeO ₂ - Al ₂ O ₃	66
b/ les verres à base d'oxyde de tellure contenant de l'oxyde de niobium	68
III.3 Spectroscopie d'absorption X (XANES, EXAFS)	76
III.3.1 Principe et cheminement de l'analyse	76
Description d'un spectre d'absorption X	76
Le signal EXAFS	78
Traitement du signal EXAFS	80
III.3.2 Etude aux seuils K et L_{III} du tellure des verres des systèmes TeO₂ - Al₂O₃ et TeO₂ - Nb₂O₅	82
III.3.2.1 Procédure expérimentale	82
Conditions d'enregistrement	82
Matériaux de référence	85
Préparation des échantillons	85
III.3.2.2 Résultats expérimentaux	85
A. XANES au seuil L _{III} du tellure	85
B. EXAFS au seuil K du tellure	89
Examen des modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS	89
Fonctions d'amplitude et de phase	91
Paramètres ajustables	91
III.3.3 Etude au seuil K du niobium	98
Enregistrements, traitements et analyses des spectres	98
Discussion	105

Conclusion des études par spectroscopie d'absorption X	106
III.4 Analyse chimique par spectroscopie d'électrons (ESCA)	107
III.4.1 Principe et perspectives d'analyses	107
III.4.2 Analyses des pics de coeur	109
IV. Propriétés optiques de verres à base d'oxyde de tellure	115
IV.1 Spectres de transmission	115
IV.2 Indices linéaires et non linéaires	120
IV.2.1 Mesures des indices linéaires et non linéaires par interférométrie	
Mach Zehnder	120
Description du montage	121
Détection du signal	124
Conventions et unités	126
Aparté	128
Mesure de l'effet thermique	131
Figure de mérite	131
IV.2.2 Résultats des mesures	132
a/ Indices linéaires et non linéaires	132
Effet d'un oxyde de métal de transition	134
Effet d'un oxyde alcalin	135
Effet de la valeur de l'indice de réfraction linéaire	135
Effet de la valeur du gap optique	135
b/ Effet thermique et figure de mérite	136
Références bibliographiques du chapitre II	139

CHAPITRE III: APPROCHE THEORIQUE DE LA NON LINEARITE KERR

Introduction	143
I. Principe d'un calcul ab initio - méthode itérative SCF pour un système à couche fermée	145
I.1 Introduction - approximations utilisées	145
Utilité et utilisation de la chimie théorique	145
Principe	146
Approximations	146
I.2 Programme de calculs ab initio: Gaussian 92	148
I.3 Corrélation électronique	149
I.4 Base d'orbitales atomiques	152

Nomenclature des bases généralement utilisées	153
Description de la base LANL1DZ	153
II. Les entités étudiées - choix des géométries	156
III. Résultats des calculs	163
III.1 Diagrammes d'orbitales moléculaires	163
III.2 Calculs des gaps optiques	173
III.3 Polarisabilités statiques et moment dipolaire	177
III.4 Tendances dégagées des calculs	184
Relation entre gap optique et polarisabilité	184
Relation entre susceptibilité d'ordre 3, gap optique et polarisabilité	184
Perspectives	185
Références bibliographiques du chapitre III	186

Deuxième partie

LA GENERATION DE SECONDE HARMONIQUE DANS LES VERRES

Introduction	189
Mise en garde	189
I. Le phénomène de génération de seconde harmonique	190
I.1 Approche physique de la génération de seconde harmonique	190
Notation	191
Unités	192
Accord de phase	192
I.2 Les matériaux	194
Les cristaux anisotropes inorganiques	194
Les matériaux organiques	195
Les verres inorganiques	200
La technique de "poling"	201
II. La génération de seconde harmonique dans les verres	202
II.1 Rétrospectives des études antérieures	202
II.2 Origines supposées du phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres	206

III. Compte rendu d'expériences et d'analyses	207
III.1 L'appareil de "poling"	207
III.2 Le dispositif de mesure de génération de seconde harmonique	209
III.3 Les matériaux étudiés	214
III.3.1 La silice	214
III.3.2 Les autres matériaux	221
III.3.2.1 Les verres borophosphate de titane	221
III.3.2.2 Les verres à base d'oxyde de tellure	223
Conclusion	223
Références bibliographiques de la deuxième partie	225
<u>Conclusion générale</u>	227

Annexe I

Principe d'un calcul Hartree Fock pour un système à couches fermées (nombre pair d'électrons)

1. Expression d'un déterminant de Slater - spinorbitales et orbitales moléculaires	233
2. Equations de Hartree Fock	237
3. Equations de Roothan	238
4. Calcul des polarisabilités statiques	241
Références bibliographiques de l'annexe I	243

Annexe II

Bibliographie des études de la génération de seconde harmonique dans les verres de 1986 à 1995

Références bibliographiques de l'annexe II	252
---	------------

Annexe III

Elaboration de couches minces de verres de borophosphate de titane pour la génération de seconde harmonique

I. Introduction - choix d'une technique d'élaboration de dépôts de verres	255
II. Elaboration de dépôts vitreux de borophosphate de titane par pulvérisation cathodique radiofréquence	256
Considérations techniques	257
Conditions de dépôt	258
III. Analyses des couches minces de borophosphate de titane	260
III.A Caractérisations physico chimiques	260
III.B Préparation des couches pour la génération de seconde harmonique	265
Références bibliographiques de l'annexe III.	269

INTRODUCTION GENERALE

Outils de compétitivité et, à cet égard, enjeu stratégique pour les entreprises, les "autoroutes de l'information" ou "inforoutes" vont devenir d'ici quelques années une réalité avec laquelle il va falloir composer. Ce mariage des télécommunications et de l'information devraient pouvoir, à terme, donner naissance à des réseaux de puissance infinie (le réseau actuel internet en est une bonne illustration) permettant, via le développement de nouvelles méthodes de travail (télétravail, visioconférence...), un gain de temps et de productivité considérable.

Trois technologies semblent indispensables pour parfaire le développement des futures autoroutes électroniques: la fibre optique dont la technologie est déjà bien maîtrisée, les techniques de compression de données et la commutation. Les applications de commutation nécessitent l'utilisation de matériaux à fort indice non linéaire n_2 . La comparaison des performances (à savoir l'indice non linéaire, le coefficient d'absorption et le temps de réponse de l'effet non linéaire) des trois types de matériaux (cristaux, polymères et verres) qui se placent parmi les candidats potentiels pour des applications de commutation montre sans équivoque l'intérêt des verres [Friberg et Smith, 1987; Vogel *et al*, 1991]. Bien que de non linéarité plus faible (de l'ordre de 10^{-19} m²/W) que les cristaux ou les polymères, les verres sont en effet peu absorbants et présentent une perspective saisissante: avec des verres d'une élaboration plus simple et de composition modulable, les temps de commutation ne se mesurent plus en nanosecondes (10^{-9} s), mais en picosecondes (10^{-12} s), voire en femtosecondes (10^{-15} s). Ces perspectives ont donc amené l'ICMCB à rechercher de nouvelles compositions vitreuses susceptibles de présenter de forts indices non linéaires.

Ce développement des "inforoutes" nécessite, par ailleurs, de nouveaux besoins en matière de stockage des informations. L'utilisation d'un laser émettant dans le bleu (encore indisponible à ce jour) pourrait ainsi permettre de démultiplier la densité de stockage d'un disque compact. L'une des technologies envisageable pour atteindre cet objectif est la génération de seconde harmonique, notamment dans les matériaux vitreux encore prometteurs dans cette perspective [Myers *et al*, 1991]. Dans ce domaine, un travail de compréhension des phénomènes de base reste cependant à faire pour définir les compositions vitreuses adéquates.

La première partie de ce mémoire sera consacrée à l'étude de matériaux vitreux à fort effet Kerr optique (à fort indice non linéaire). Après une brève description de ce phénomène, nous développerons l'exemple des verres à base d'oxyde de tellure. L'analyse structurale (par spectroscopie Raman, absorption des RX...) d'une part, et les propriétés optiques non linéaires d'autre part, de deux séries de verres $x \text{TeO}_2-(1-x) \text{Al}_2\text{O}_3$ et $x \text{TeO}_2-(1-x) \text{Nb}_2\text{O}_5$ seront plus particulièrement présentées et discutées. Une corrélation sera ensuite établie entre ces informations structurales et les valeurs des indices non linéaires de ces verres au moyen de calculs ab initio menés sur des entités TeO_n caractéristiques des verres à base de TeO_2 .

Dans une seconde partie, nous aborderons le phénomène de génération de seconde harmonique dans les matériaux vitreux. L'observation de ce phénomène dans des verres découle de la rupture de la centro symétrie initiale de ces matériaux par application d'un champ électrique (technique de "poling"). L'exemple de la silice sera développé nous permettant ainsi de montrer la faisabilité du montage de "poling" et de la mesure de génération de seconde harmonique. Les premiers résultats obtenus seront expliqués. Enfin, l'intégration des verres à fort effet Kerr optique passant par la réalisation de couches minces, nous présenterons (en annexe III) les conditions d'élaboration par pulvérisation cathodique radiofréquence de couches minces de borophosphate de titane de bonne qualité optique, couches minces caractérisées au moyen de diverses techniques.

Ce type d'études ne peut être que pluridisciplinaire dans la mesure où il nécessite les compétences en chimie pour l'élaboration des verres et leur caractérisation, en physique pour la mesure des propriétés optiques non linéaires et en chimie théorique pour la mise en oeuvre de calculs ab initio. Il a ainsi favorisé la collaboration de plusieurs laboratoires de recherche: l'ICMCB (l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux), le CPMOH (le Centre de Physique Moléculaire Optique Hertzienne) et le LCPT (le Laboratoire de Chimie Physique Théorique).

L'ensemble de ces travaux, outre le soutien moral des équipes de recherche qui ont collaboré, a bénéficié des soutiens financiers de la DRET (contrat n° 93/2577A) et de Kodak Pathé (contrat CIFRE n° 114/92).

Références

Friberg S.R. et Smith P.W. IEEE J. Quantum Electron. QE-23, n° 12 (1987) 2089

Myers R.A., Mukherjee N. et Brueck S.R. Opt. Lett. 16, n° 22 (1991) 1732

Vogel E.M., Weber M.J. et Krol D.M. Phys. Chem. Glass. 32, n° 6 (1991) 231

CHAPITRE I: MATERIAUX POUR L'OPTIQUE NON LINEAIRE

Introduction

Ce premier chapitre consiste en une description théorique des phénomènes d'optique non linéaire et notamment de l'effet Kerr optique. Cette étude théorique est suivie d'une analyse, illustrée d'exemples choisis, de matériaux présentant de forts indices non linéaires et en particulier des verres à base d'oxyde de tellure. Le choix de ces matériaux se justifie par leur structure moléculaire singulière et leurs indices non linéaires élevés pour des verres.

I. Description des phénomènes d'optique non linéaire

I.1 Introduction à l'optique non linéaire

- définition -

L'optique non linéaire consiste en l'étude des phénomènes qui découlent de la modification des propriétés optiques d'un matériau sous l'effet d'un faisceau de lumière intense (rayonnement laser).

Physiquement, la réponse diélectrique d'un matériau au champ électromagnétique E associé à une onde lumineuse s'exprime en termes de polarisation ou moment dipolaire par unité de volume.

Dans des conditions d'éclairement peu intense (la lumière naturelle), la polarisation P est proportionnelle au champ E . La réponse du matériau est dite linéaire, ce qui signifie notamment que deux faisceaux lumineux peuvent se croiser sans interagir.

Par contre, dans des conditions d'éclairement intense (utilisation d'un laser), la polarisation P est une fonction des puissances croissantes du champ E , d'où la dénomination " optique non linéaire ".

La polarisation P s'exprime ainsi sous la forme générale [Shen, 1991]

$$P = P_0 + \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}EE + \chi^{(3)}EEE + \dots \quad (1)$$

expression dans laquelle les vecteurs E peuvent représenter une ou plusieurs ondes de fréquences différentes ou des champs continus et où P_0 est la polarisation permanente éventuellement existante en l'absence du rayonnement laser.

Les coefficients du développement $\chi^{(n)}$ sont les susceptibilités diélectriques complexes. Ces tenseurs de rang $n+1$ sont liés à la structure microscopique du matériau.

La susceptibilité d'ordre 1, $\chi^{(1)}$, fait référence à l'optique classique. Les parties réelle et imaginaire sont respectivement liées à l'indice de réfraction linéaire et à l'absorption du matériau.

La susceptibilité d'ordre 2, $\chi^{(2)}$, décrit la non linéarité quadratique. Particulièrement sensible à la symétrie du matériau, elle est nulle dans les milieux isotropes, donc dans les matériaux vitreux.

La susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$, décrit la non linéarité cubique.

Sont définies, de même, à l'échelle d'une molécule, les polarisabilités linéaires et non linéaires microscopiques α , β et γ de la façon suivante [Adair *et al*, 1989]:

$$p = p_0 + \alpha E + \beta EE + \gamma EEE \quad (2)$$

où p_0 est un dipole permanent existant éventuellement en l'absence de la perturbation du rayonnement laser.

- expression mathématique de la non linéarité d'ordre 3 -

Dans les milieux isotropes ($\chi^{(2)}$ nul), la mesure de la non linéarité optique revient à accéder aux composantes du tenseur d'ordre 3, $\chi^{(3)}$.

La polarisation P induite à la fréquence ω peut s'écrire sous la forme

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega) + \chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2)E(\omega_1)E(\omega_2) + \chi^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)E(\omega_1)E(\omega_2)E(\omega_3)$$

et

$$P^{(3)}(\omega) = P^{(3)}_i(\omega) + P^{(3)}_j(\omega) + P^{(3)}_k(\omega) \quad (3)$$

où $P^{(3)}_i, j, k$ sont les composantes de la polarisation suivant les axes x, y et z d'un repère cartésien.

D'après le formalisme de P.D. Maker et R.W. Terhune [Maker et Terhune, 1965]

$$P_i^{(3)}(\omega) = \sum C_{jkl} \chi^{(3)}_{ijkl}(-\omega, \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (4)$$

$\forall i, j, k$

C_{jkl} est un facteur de dégénérescence représentant le nombre de permutations possibles des couples (j, ω_1) , (k, ω_2) et (l, ω_3) .

Le tenseur de susceptibilité du troisième ordre est constitué de 81 composantes $\chi^{(3)}_{ijkl}$. Dans le cas des milieux isotropes, les 81 composantes se réduisent à 21 éléments dont trois sont indépendants tels que [Shen, 1991]

$$\begin{aligned} \chi^{(3)}_{xxyy} &= \chi^{(3)}_{yyxx} = \chi^{(3)}_{xxzz} = \chi^{(3)}_{zzxx} = \chi^{(3)}_{zzyy} = \chi^{(3)}_{yyzz} \\ \chi^{(3)}_{xyxy} &= \chi^{(3)}_{yxyx} = \chi^{(3)}_{xzxz} = \chi^{(3)}_{zxzx} = \chi^{(3)}_{zyzy} = \chi^{(3)}_{yzyz} \\ \chi^{(3)}_{xyyx} &= \chi^{(3)}_{yxxy} = \chi^{(3)}_{xzzx} = \chi^{(3)}_{zxzx} = \chi^{(3)}_{zyyz} = \chi^{(3)}_{yzyz} \\ \chi^{(3)}_{xxxx} &= \chi^{(3)}_{yyyy} = \chi^{(3)}_{zzzz} = \chi^{(3)}_{xxyy} + \chi^{(3)}_{xyxy} + \chi^{(3)}_{xyyx} \end{aligned} \quad (5)$$

Par ailleurs, pour un processus non résonant, la condition de Kleinman conduit à l'égalité:

$$\chi^{(3)}_{xxyy} = \chi^{(3)}_{xyxy} = \chi^{(3)}_{yyxx} \quad (6)$$

Ainsi, accéder à la non linéarité du troisième ordre revient à déterminer l'une de ces 81 composantes.

- effets non linéaires résonants et non résonants -

Provenant des transitions électroniques entre les niveaux électroniques occupés et vacants, les non linéarités de type résonant sont élevées car elles mettent en jeu une redistribution des populations électroniques. Le temps de réponse de ces processus est cependant long: il dépend notamment du temps de relaxation de la population excitée. Des non linéarités résonantes sont observées dans les semi conducteurs, les verres dopés avec des particules semi conductrices, les molécules organiques colorantes...[Nie, 1993].

Les processus non résonants concernent des matériaux totalement transparents à la longueur d'onde de travail, qui se situe donc loin d'une bande d'absorption intrinsèque de ces matériaux. Les non linéarités non résonantes sont de nature purement électronique, elles n'impliquent que les distorsions des orbitales occupées. Moins intenses que celles de type résonant, les processus non résonants présentent des temps de réponse très courts (de l'ordre de la dizaine de femtoseconde).

- exemples de phénomènes non linéaires -

Les phénomènes optiques non linéaires sont multiples [Chemla *et al*, 1981; Boyd, 1992]. Ils ont été mis en évidence dès 1962 avec le développement des premiers lasers. Le tableau I.1.1 donne une description de certains phénomènes non linéaires et des utilisations qui en découlent.

Ordre	tenseur	effet	utilisation
1	$\chi^{(1)}$	* réfraction	fibre optique
2	$\chi^{(2)}$	* génération de seconde harmonique $\chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega)$ * transposition de fréquence $\chi^{(2)}(-\omega_3, \omega_1, +/- \omega_2)$ * effets Pockels $\chi^{(2)}(-\omega, \omega, 0)$	spectroscopie mélangeur optique modulateur électro optique
3	$\chi^{(3)}$	* génération de troisième harmonique $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ * mélange à trois ondes $\chi^{(3)}(-\omega_4, \omega_1, \omega_2, \omega_3)$ * effet Kerr optique $\chi^{(3)}(-\omega, \omega, -\omega, \omega)$	spectroscopie effets Raman portes optiques ultra rapides

Tableau I.1.1: Les différents termes linéaires et non linéaires décrivant les propriétés diélectriques de la matière

1.2 L'effet Kerr optique

Dans le cadre du programme international de développement des "autoroutes de l'information", de nombreux projets de recherche portent actuellement sur des dispositifs optoélectroniques dans lesquels l'optique devrait peu à peu remplacer l'électronique. Pour ces applications, une des propriétés à optimiser semble être la susceptibilité Kerr.

- description -

Ce phénomène, découvert en 1964 par G. Mayer et F. Gires, s'exprime par la variation de l'indice de réfraction d'un matériau sous l'effet d'un rayonnement lumineux intense (un rayonnement laser) [Mayer et Gires, 1964].

L'indice de réfraction du matériau s'écrit alors sous la forme

$$n = n_0 + n_2 I \quad (7)$$

$\Delta n = n_2 I$ est la variation d'indice en fonction de l'intensité du rayonnement incident

n_0 est l'indice de réfraction linéaire

n_2 est l'indice non linéaire (en m^2/W dans le système d'unités internationales SI)

I est l'intensité du rayonnement laser (c'est-à-dire la moyenne dans le temps du carré de l'amplitude du champ E associé au rayonnement laser $\langle E^2 \rangle$)

- nature des contributions à l'indice non linéaire -

Les contributions à l'indice non linéaire peuvent être de trois natures, avec des temps caractéristiques τ associés variables [Adair *et al.*, 1989; Vogel *et al.*, 1991]

* de nature électronique

La réponse non linéaire provient alors de la distorsion du nuage électronique autour d'un noyau considéré comme fixe sous l'effet du champ électromagnétique associé au rayonnement laser. Si la longueur d'onde de travail se situe loin d'une bande d'absorption intrinsèque du matériau, ce processus dit non résonant a un temps de réponse τ de l'ordre de la dizaine de femtoseconde.

* de nature nucléaire

Ces phénomènes sont liés au réarrangement des noyaux et concernent surtout les milieux dans lesquels les molécules sont mobiles (micro émulsions, cristaux liquides). Leur temps de réponse τ , supérieur à celui des processus électroniques, est de l'ordre de la picoseconde. Dans les solides, cette contribution peut être considérée comme négligeable.

* de nature réorientationnelle

Ces phénomènes sont liés à la rotation de l'ensemble de la molécule par rapport à la direction du champ électrique.

* de nature thermique

Indésirable dans la plupart des cas, la variation thermique de l'indice de réfraction résulte de l'absorption du rayonnement et provoque un échauffement local du matériau. Elle dépend donc fortement des propriétés thermiques de ce dernier. Le temps de réponse τ d'un processus de nature thermique est de l'ordre de 0,1 à 1 seconde.

Dans le cas non résonant, pour un verre d'oxyde, la variation d'indice peut donc être très rapide (inférieure à 10^{-12} s) puisque les phénomènes mis en jeu sont de nature purement électronique.

- indice non linéaire n_2 et susceptibilité d'ordre 3 - convention et unités

Mathématiquement, l'indice non linéaire n_2 est relié à la partie réelle du tenseur d'ordre 3 $\chi^{(3)}$. Ainsi pour un faisceau monochromatique de fréquence ω , d'après les conventions d'écriture et la configuration expérimentale adoptées (explicitées dans le chapitre II paragraphe IV), l'indice n_2 d'un milieu isotrope s'exprime via la relation:

$$n_2 \text{ (m}^2\text{/W)} = \text{Re } \chi^{(3)}_{xxxx}(-\omega, \omega, -\omega, \omega) / 2 \epsilon_0 c n_0^2 \text{ (SI)} \quad (8)$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ($8,85419 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{/N.m}^2$)

n_0 est l'indice de réfraction linéaire

c est la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

Différents systèmes d'unités sont communément utilisés en optique non linéaire: le système d'unités internationales SI et le système cgs [Boyd, 1992].

Dans le système SI, deux conventions peuvent être rencontrées:

*convention n° 1:

$$\text{La polarisation } P \text{ s'exprime selon } P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3) \quad (9)$$

La susceptibilité d'ordre 3 s'exprime donc en $m^2 \cdot V^{-2}$.

*convention n°2:

La polarisation est décrite par $P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3$ (10)

La susceptibilité d'ordre 3 s'exprime alors en CmV^{-3} .

Nous nous sommes placés dans le cadre de la convention n° 1. Le passage du système d'unités SI aux unités cgs s'effectue de la façon suivante

pour le tenseur d'ordre 3 $\chi^{(3)}(SI) = 160\pi^2 \epsilon_0 \chi^{(3)}(cgs)$ (11)

ou $\chi^{(3)}(SI) = 1,40 \cdot 10^{-8} \chi^{(3)}(cgs)$

pour l'indice non linéaire $n_2(SI) = (40\pi / cn_0) n_2(cgs)$ (12)

[Vogel *et al*, 1991]

$n_2(SI)$ s'exprime en m^2/W

Dans la majorité des verres, la partie imaginaire $Im\chi^{(3)}$ de la susceptibilité d'ordre 3 est liée à l'absorption à deux photons [Vogel *et al*, 1991].

- applications potentielles de l'effet Kerr optique -

Suivant l'intensité du rayonnement laser, il est possible de faire varier l'indice de réfraction du matériau non linéaire. D'après la loi de Descartes, l'on peut donc passer d'une situation de transmission partielle à une situation de réflexion totale d'un faisceau: c'est le principe d'un commutateur directionnel (figure I.2.1). Un matériau présentant un fort indice non linéaire est par conséquent susceptible d'être intégré dans un dispositif optique actif en tant que commutateur optique.

Cette variation d'indice est, par ailleurs, ultra rapide (de l'ordre de la dizaine de femtoseconde), ce qui permet de gagner en temps de conversion par rapport aux composants électroniques de commutation actuels (figure I.2.2). La réalisation de circuits optiques utilisant l'effet Kerr optique permettrait donc de dépasser les limitations des techniques électroniques et d'optimiser le transport de l'information dans les systèmes de communication.

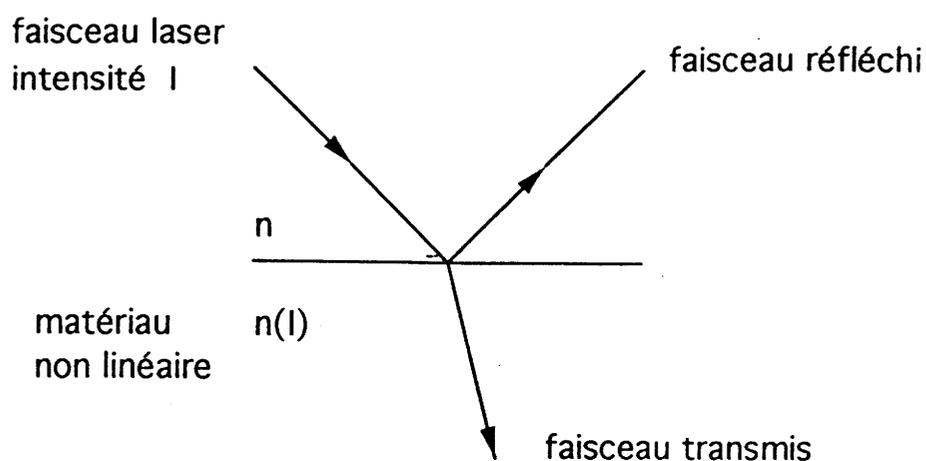


Figure I.2.1: principe d'un commutateur directionnel

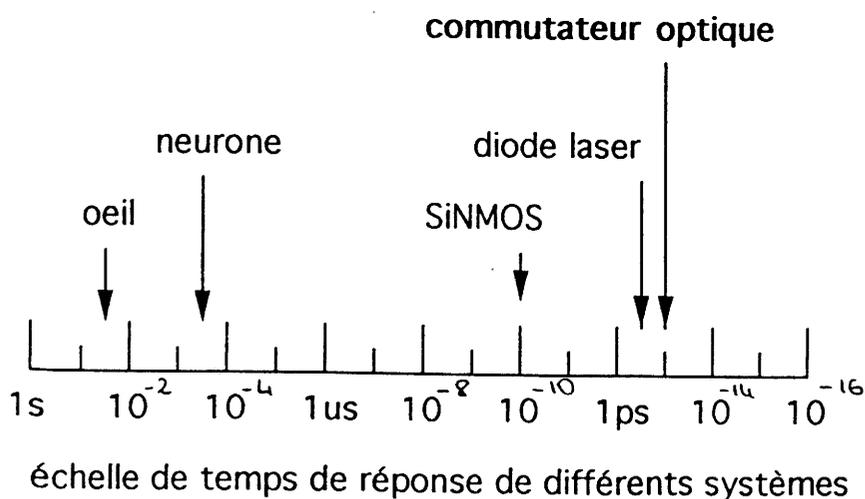
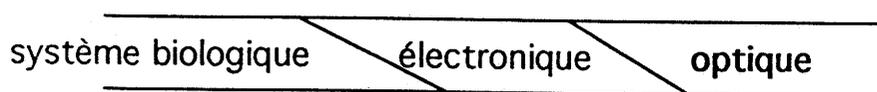


Figure I.2.2: échelle de temps dans différents systèmes

En outre, si l'on considère un guide d'onde réalisé à l'aide d'un matériau non linéaire, la longueur minimale L_c de ce guide pour réaliser la commutation est liée aux valeurs de l'indice non linéaire n_2 et à l'intensité I du rayonnement incident via la relation [Friberg, Silberberg *et al*, 1987; Mizrahi, 1989]:

$$L_c \propto \lambda / (n_2 I) \quad (13)$$

Ainsi, indépendamment de la valeur du coefficient d'absorption α qui détermine l'atténuation de puissance dans un guide, le premier avantage d'utiliser un matériau à fort n_2 pour la commutation est de réduire la longueur du dispositif de commutation (miniaturisation des dispositifs) ou l'intensité lumineuse du faisceau incident.

II. Matériaux à fort indice non linéaire n_2

II. 1 Les différents types de matériaux non linéaires

Au regard des possibilités d'applications de l'effet Kerr, la recherche de matériaux non linéaires toujours plus performants reste aujourd'hui un domaine important de l'optique non linéaire.

L'on distingue trois catégories de matériaux non linéaires du troisième ordre

* Les semi conducteurs et verres dopés par des particules semi conductrices ou métalliques

Les semi conducteurs présentent des réponses non linéaires élevées à des énergies proches des énergies de gap. Ces réponses sont donc liées à des processus résonants, notamment attribués à l'effet de confinement quantique [Vogel *et al*, 1991].

Ces propriétés se retrouvent dans les verres dopés à l'aide de particules semi conductrices. Ce sont en général des matrices (silicates, borosilicates...) contenant des microcristaux de CdTe, $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$. La taille de ces particules (inférieure à $10 \mu\text{m}$), la concentration et leur degré de pureté affectent fortement les non linéarités qui sont de l'ordre de $10^{-14} \text{ m}^2/\text{W}$ pour des temps de réponse de 10^{-11} s [Vogel *et al*, 1991]. Des propriétés analogues se retrouvent dans des verres dopés par des particules métalliques (Cu, Au...) [Vogel *et al*, 1991; Nie, 1993].

* Les molécules organiques et les polymères

Ces systèmes à électrons π délocalisés (composés aromatiques, polymères conjugués...) sont fortement hyperpolarisables et par voie de conséquence présentent des non linéarités résonantes élevées, mais également non résonantes [Chemla et Zyss, 1987]. L'obstacle à leur intégration dans des dispositifs optiques réside dans leur faible stabilité chimique et physique, due notamment à leurs nombreuses bandes d'absorption dans le visible pour les molécules organiques et à leur faible température de transition vitreuse pour les polymères.

* Les verres inorganiques

Observée loin d'une bande d'absorption du matériau (processus non résonant), la non linéarité Kerr dans les verres est de nature purement électronique avec des temps de réponse donc particulièrement courts.

Par comparaison aux matériaux précédents, les verres présentent de plus des propriétés intéressantes qui sont notamment:

leur transparence sur un grand domaine de longueur d'onde

leur composition flexible

leur facilité de mise en forme. Les verres sont en effet des matériaux qui sont susceptibles de s'intégrer facilement dans des systèmes sous forme de guides d'ondes ou de constituants de coeur de fibre optique

leur résistance à l'endommagement

leur faible coefficient d'absorption α (de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1})

Cependant, les nonlinéarités mesurées dans les verres sont faibles (de l'ordre de $10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$) comme le suggère le tableau II.1.1.

- figure de mérite -

Les performances de la commutation optique sont liées principalement à trois facteurs:

l'amplitude et le temps de réponse de l'effet non linéaire

le coefficient d'absorption du matériau

Ainsi, en pratique, le choix d'un matériau s'effectue à l'aide d'un critère, une figure de mérite F , défini comme le rapport de l'effet non linéaire sur l'effet thermique dû à l'absorption intrinsèque du milieu [Friberg et Smith, 1987]:

$$F = n_2 C_p \rho / \alpha \tau \text{ dn/dT} \quad (14)$$

avec n_2 l'indice non linéaire (en cm^2/W)

C_p la capacité calorifique (en $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

ρ la masse volumique (en g/cm^3)

α le coefficient d'absorption (en cm^{-1})

τ le temps de réponse de l'effet non linéaire (en seconde)

dn/dT la variation thermique de l'indice de réfraction (en K^{-1})

Le tableau II.1.2 donne les figures de mérite obtenues pour un représentant de chacune des classes de matériaux définis précédemment [Friberg et Smith, 1987].

Bien que présentant des nonlinéarités élevées, les semi conducteurs et les polymères, du fait de leur fort coefficient d'absorption, ont des facteurs de mérite inférieurs à celui d'un verre.

matériau	mesure	λ (μm)	$\chi^{(3)}$ (esu)	n_2 (m^2/W)	processus	réf
verres dopés						
silicate dopé CdS	THG	1,9	$1,9 \cdot 10^{-13}$		nr	a
borosilicate dopé Cd(S,Se)	THG	1,9	$2,5 \cdot 10^{-13}$		nr	a
borosilicate dopé CdS	DFWM	0,46	$6,3 \cdot 10^{-7}$		r	b
semi conducteurs						
GaAs		0,85		0,4	r	b
CdS (77 K)		0,49		$1,6 \cdot 10^{-2}$	r	b
composés organiques						
silicates + SiNaph		0,77		10^{-11}	r	c
polymère + DANS		1,604		$1,9 \cdot 10^{-17}$	nr	c
polymères						
Polysiloxane	DFWM	0,5	$3 \cdot 10^{-12}$		nr	c
Polyacéthylène	THG	1,9	$3 \cdot 10^{-8}$		r	c
Polyaniline	THG	2,4	$26 \cdot 10^{-12}$		nr	c
verres						
SiO ₂	THG	1,9	10^{-14}		nr	d
PbO-SiO ₂	DFWM	1,06	$0,8 \cdot 10^{-13}$		nr	e
As ₂ S ₃	THG	2,0	$7,2 \cdot 10^{-12}$		nr	e
SiO ₂ -TeO ₂	THG	1,9	$2,4 \cdot 10^{-13}$		nr	e

Tableau II.1.1: mesures de la nonlinéarité dans différents matériaux

r, nr: processus résonant et non résonant

Méthodes: THG: génération de troisième harmonique, DFWM: mélange quatre ondes dégénérées

Références:

a Nasu, Ibara *et al*, 1989

d Kim *et al*, 1993

b Mackenzie *et al*, 1993

e Vogel *et al*, 1991

c Nie, 1993

	GaAs	polymère PTS	verre SF59
λ (μm)	1,06	1,9	1,06
α (cm^{-1})	> 1	10	$6 \cdot 10^{-3}$
$C_p \rho$ ($\text{J}/\text{cm}^3 \text{K}$)	1,74	1,0	1,8
dn/dT (K^{-1})	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-6}$
n_2 (cm^2/W)	$3 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-12}$	$7 \cdot 10^{-15}$
τ (psec)	1	1	1
figure de mérite F	$< 3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^5$

Tableau II.1.2: figures de mérite

Les matériaux vitreux demeurent donc les matériaux les mieux adaptés à la commutation optique malgré leurs faibles indices non linéaires.

Pour rendre ces matériaux encore plus attrayants, il s'agit maintenant d'arriver à augmenter la valeur de leurs indices non linéaires.

II.2 Prédiction théorique de la valeur de l'indice non linéaire n_2

- contribution des polarisabilités et des hyperpolarisabilités à l'indice non linéaire -

La polarisation P d'un matériau soumis à un champ de pulsation ω peut s'exprimer en fonction de la polarisabilité et de l'hyperpolarisabilité de ces différents constituants par simple additivité [Boling *et al*, 1978]:

$$P = \sum N_i p_i \quad (15)$$

N_i est le nombre de constituants i par unité de volume

p_i est la polarisation du constituant i

et

$$p_i = \alpha_i E \cos(\omega t) + 1/6 \gamma_i (E \cos(\omega t))^3 \quad (16)$$

La polarisation du troisième ordre est donc déterminée par les polarisabilités α_i et les hyperpolarisabilités γ_i des constituants du matériau, comme l'explicitent également l'équation de Clausius Mossotti (17) et son analogue non linéaire (18) pour un milieu isotrope [Boling *et al*, 1978]:

$$(n_o^2(\omega) - 1) / 4\pi = f \sum N_i \alpha_i(\omega) \quad (17)$$

$$n_2 = (f^4 \pi / 2n_o) \sum N_i \gamma_i(\omega) \quad (18)$$

Les polarisabilités α et les hyperpolarisabilités γ peuvent être exprimées, sous une forme simple, en fonction de $\langle r \rangle$ la distance moyenne de l'électron au noyau [Adair *et al*, 1989]:

$$\alpha = 2e^2 / E_o \langle r^2 \rangle \quad (19)$$

$$\gamma = (48 e^4 / E_o^3) [\langle r^4 \rangle / 2 - \langle r^2 \rangle^2] \quad (20)$$

expressions dans lesquelles

$\langle r \rangle$ est la distance moyenne de l'électron au noyau

E_0 est le champ moyen associé à la fréquence ω_0

D'après l'équation (20), les cations possédant un doublet non engagé, donc éloigné du noyau, (par exemple Te^{4+} , Tl^+ , Pb^{2+} ...) sont fortement hyperpolarisables.

- contribution de l'indice linéaire à la valeur de n_2 -

Une première approche théorique de l'indice non linéaire consiste à examiner la relation de Miller [Miller, 1964]. Cette relation lie les susceptibilités d'ordre 1 et 3 (à fortiori n_2) de manière simple:

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 \quad (\text{cgs}) \quad (21)$$

Par ailleurs, par une approche semi empirique, N. Boling *et al* ont établi une relation entre l'indice non linéaire n_2 et l'indice linéaire à la raie de Fraunhofer de l'hélium [Boling *et al*, 1978]. Cette relation, valable pour un milieu isotrope loin d'une résonance dont un seul constituant détermine les propriétés optiques (l'oxygène pour un oxyde par exemple), a été validée sur des cristaux et des verres commerciaux par Adair *et al* [1987]. La prédiction de l'indice non linéaire n_2 est conforme à la valeur expérimentale pour les matériaux à faible indice. L'accord n'est pas réalisé avec des ions fortement hyperpolarisables.

$$n_2 = 68(n_d - 1)(n_d^2 + 2)^2 / [v_d [1,517 + (n_d^2 + 2)(n_d + 1)v_d/6n_d]^{0,5}] \quad (22)$$

(en 10^{-3} cgs)

où v est le nombre d'Abbe, défini comme le rapport $(n_d - 1) / (n_f - n_c)$

avec n_d l'indice linéaire à 587,56 nm

n_f 486,13 nm

n_c 656,27 nm

Ces deux approches théoriques suggèrent que l'indice non linéaire n_2 augmente avec la valeur de l'indice linéaire.

Cette dépendance exprime une tendance souvent vérifiée expérimentalement sur des cristaux et sur des verres (figures II.2.1 et II.2.2). Cependant, deux matériaux de même indice linéaire peuvent présenter des indices non linéaires différents d'un facteur 10 (figure II.2.3).

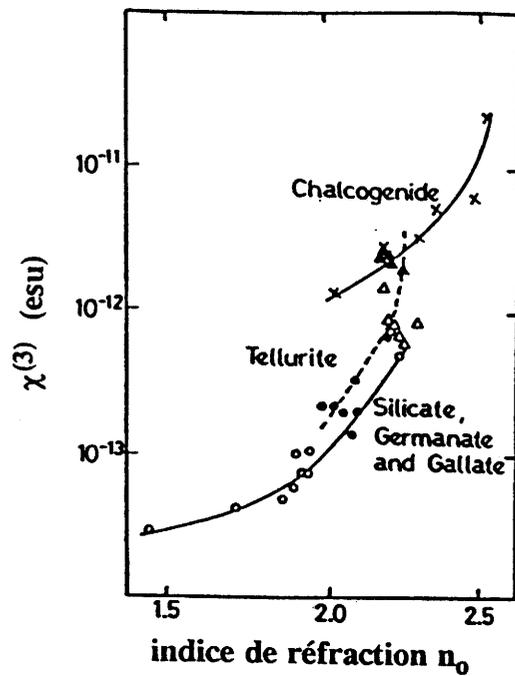


Figure II.2.1: évolution de la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ en fonction de l'indice de réfraction n_0 [Nasu *et al*, 1992]

× verres de chalcogénures; ▲ verres $\text{PbO-TiO}_2\text{-TeO}_2$; Δ verres $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2\text{-TeO}_2$
 • verres $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2\text{-TeO}_2$; o verres silicates, germanates et gallates

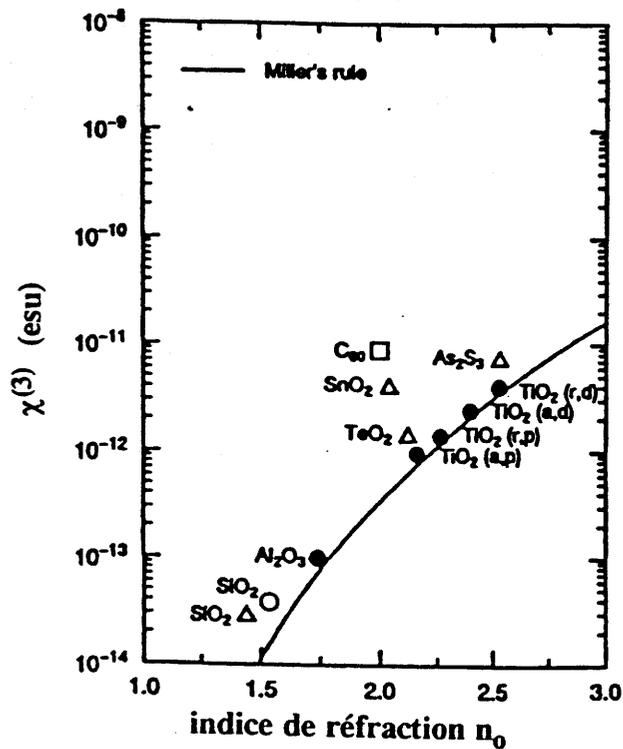


Figure II.2.2: évolution de la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ en fonction de l'indice de réfraction n_0 à $1,9 \mu\text{m}$ [Hashimoto *et al*, 1994]

o cristal inorganique; Δ matériau inorganique amorphe; □ matériau organique
 r, a, d et p sont respectivement associés à rutile, anatase, dense et poreux

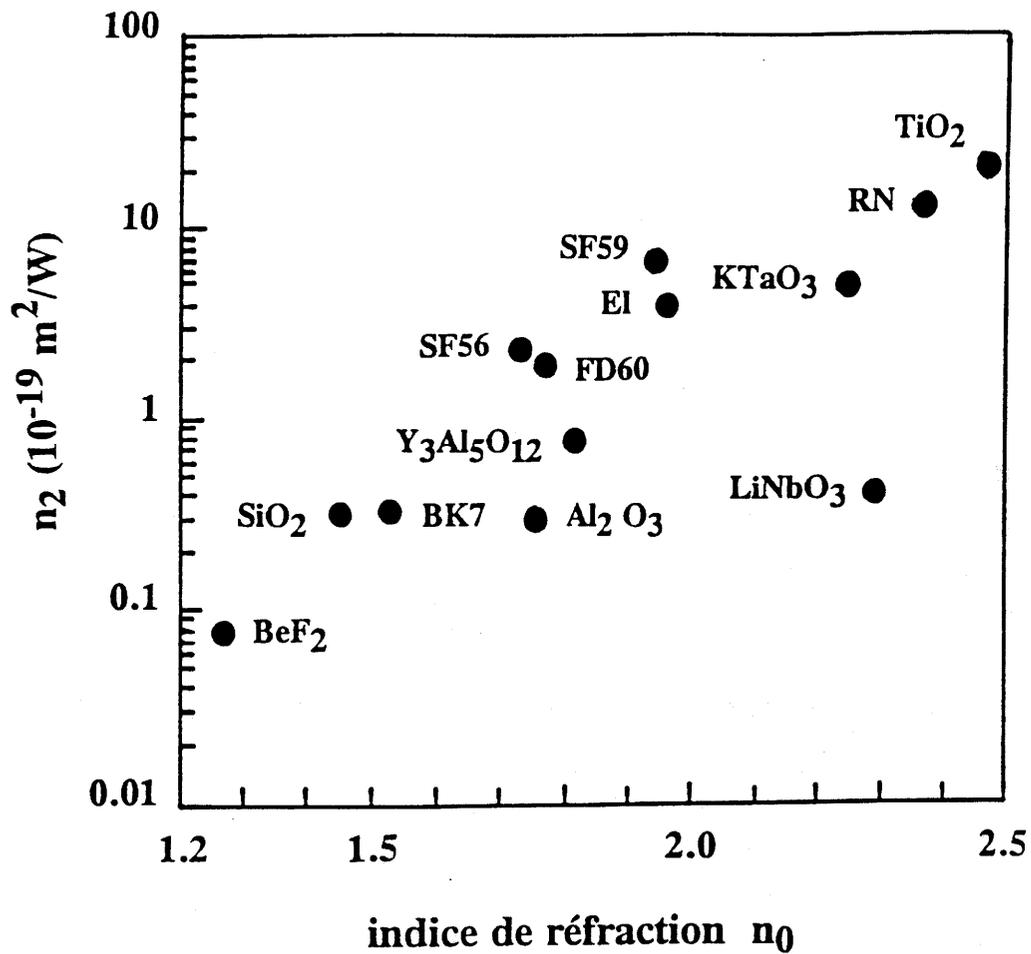


Figure II.2.3: évolution de l'indice non linéaire n_2 en fonction de l'indice de réfraction linéaire n_0 [Vogel *et al.*, 1991]

SF: verre silicate de Plomb Schott

BK7: verre borosilicate Schott

FD: verre silicate de titane Hoya

El: verre Bellcore

RN: verre Corning

Ainsi, de telles relations sont elles limitées à prédire qualitativement seulement la valeur des indices non linéaires.

- modèle semi empirique de M.E. Lines -

M.E. Lines a développé un modèle semi empirique, dit de “ l’orbitale de liaison ”, validé sur un ensemble de structures cristallines [Lines, 1990, 1991]. Ce modèle permet d’évaluer les réponses microscopiques linéaire et non linéaire, puis par sommation les réponses macroscopiques.

M.E. Lines décrit pour ce faire la réponse diélectrique d’un matériau, par une analyse de la liaison cation-anion, en terme de perturbation des orbitales de liaison localement par un champ électrique E appliqué. Le formalisme adopté représente chaque orbitale (liante et antiliante) comme une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques centrées au site de l’anion et du cation.

D’après ce modèle, l’expression la plus simple de l’indice non linéaire prend la forme [Lines, 1991]:

$$n_2 \propto f^3 (n_0^2 - 1)d^2 / (n_0 E_s^2) \quad (\text{cgs}) \quad (23)$$

avec d: la distance cation-anion

n_0 : l’indice linéaire (ou la réponse électronique linéaire à la perturbation E)

E_s : le gap de Sellmeier. Physiquement, E_s est lié à l’écart d’énergie entre les niveaux moléculaires liant et antiliant. Il est obtenu expérimentalement à partir de la courbe de dispersion $n_0(\omega)$.

f: le facteur correctif du champ local. Il est lié au paramètre de Lorentz f_L par la relation

$$f = (0,75 \pm 0,1) f_L$$

Cette description de M.E. Lines suggère que les matériaux à fort indice non linéaire doivent, dans l’idéal, présenter un gap E_s de Sellmeier petit et un indice linéaire n_0 élevé.

Les matériaux à fort gap de Sellmeier sont donc de mauvais candidats pour l’obtention de forts indices non linéaires. Ainsi, les fluorures qui possèdent des gaps élevés (de l’ordre de 15 eV) se placent dans cette catégorie [Lines, 1990].

Par contre, les oxydes de métaux lourds (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Tl^+ , Bi^{3+} ...) présentent des gaps E_g faibles (de l'ordre de 4 à 6 eV) et sont donc susceptibles, une fois intégrés dans des matrices vitreuses, de générer des indices non linéaires élevés [Lines, 1991].

Dans le cas particulier des oxydes de métaux de transition des séries 3d, 4d et 5d deux mécanismes contribuent de manière additive aux réponses linéaires et non linéaires: le premier met en jeu les orbitales cationiques d vides et le second les orbitales sp de la bande de conduction. Les contributions des orbitales d apparaissent comme négligeable pour les longueurs de liaison supérieures ou égales à 2,3 Å et deviennent prépondérantes pour des longueurs inférieures à 2,0 Å. Les gaps de Sellmeier E'_s associés à ces orbitales d sont par ailleurs peu importants, de l'ordre de 5 eV. Cependant, la distance cation-anion diminue progressivement dans ces séries favorisant, de ce fait, une diminution de l'indice non linéaire suivant la relation (23) [Lines, 1991].

Dans la catégorie des verres à fort indice linéaire se trouvent les verres de chalcogénures As_2S_3 , As_2Se_3 [Lines, 1984]. Ils présentent les susceptibilités d'ordre 3 les plus élevées mesurées à ce jour sur des matériaux inorganiques loin d'une résonance [Nasu, Kubodera *et al*, 1990].

Les indices non linéaires prévus par le modèle de Lines sont, pour ces matériaux, de 50 à 200 fois supérieurs à celui de la silice. Cependant, les coefficients de perte de Rayleigh B de ces verres sont de 100 à 200 fois supérieurs à celui de la silice [Lines, 1991]. Il en résulte que le rapport n_2 / α (condition sine qua non pour la réalisation de la commutation optique dans un dispositif optique) n'est pas optimum, nous obligeant à rejeter l'utilisation des verres de chalcogénures (dans ce cas, le coefficient d'absorption α intègre les pertes par diffusion et par absorption).

Les verres à base d'oxyde de tellure TeO_2 ont également des indices linéaires élevés (supérieurs à 2,1). D'après la littérature, ils génèrent de forts indices non linéaires [Vogel *et al*, 1991]. A l'heure actuelle, aucune étude n'a pu cependant expliquer l'origine des forts indices mesurés.

M.E. Lines distingue donc trois classes de verres d'oxydes susceptibles de présenter de forts indices non linéaires:

- * les verres d'oxydes de métaux de transition
- * les verres à base d'oxyde de tellure
- * les verres d'oxydes de métaux lourds

- contribution du gap optique à la valeur de n_2 -

Des calculs de mécanique quantique ont permis de relier la susceptibilité d'ordre 3 au gap optique E_g [Shen, 1984]. Une bonne approximation du terme le plus significatif de $\chi^{(3)}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ est la suivante:

$$\chi^{(3)} = A / (E_g - 3\hbar\omega) (E_g - 2\hbar\omega) (E_g - \hbar\omega) \quad (24)$$

où A est une constante phénoménologique
 ω est la pulsation du rayonnement incident
 E_g est le gap optique

Les variations de la susceptibilité d'ordre 3 en fonction de ce produit de trois facteurs et du gap optique sont reportées sur la figure II.2.4 pour certains matériaux.

La valeur de la susceptibilité d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ tend à croître asymptotiquement de manière inversement proportionnelle au gap optique E_g .

II.3 Evolution de l'indice non linéaire avec la composition vitreuse

Rappels bibliographiques

Nous allons passer en revue, dans ce paragraphe, les tendances observées dans la littérature concernant l'évolution des indices non linéaires dans les systèmes vitreux.

* Les oxydes formateurs

Le tableau II.3.1 présente les indices non linéaires de différents matériaux vitreux. La silice a l'indice non linéaire le plus faible de tous les oxydes. Les phosphates semblent avoir des indices plus faibles que les silicates [Vogel *et al*, 1991].

* Les verres multicomposants

D'après les observations d'Adair *et al*, la valeur de l'indice non linéaire n_2 est corrélée à la formation d'oxygènes non pontants en l'absence de cations fortement hyperpolarisables [Adair *et al*, 1987]. Cette tendance s'est révélée dans des verres contenant des oxydes modificateurs. L'introduction d'un oxyde modificateur (alcalin, alcalino terreux) dans une matrice vitreuse (silicate, borate, phosphate...) a en effet pour conséquence de créer des oxygènes non pontants ($R-O^-$) [Vogel, Kosinski *et al*, 1989]. Ces liaisons ioniques non pontantes ont une polarisabilité plus grande que celles de liaisons pontées ($R-O-R$) expliquant les tendances observées dans ces verres.

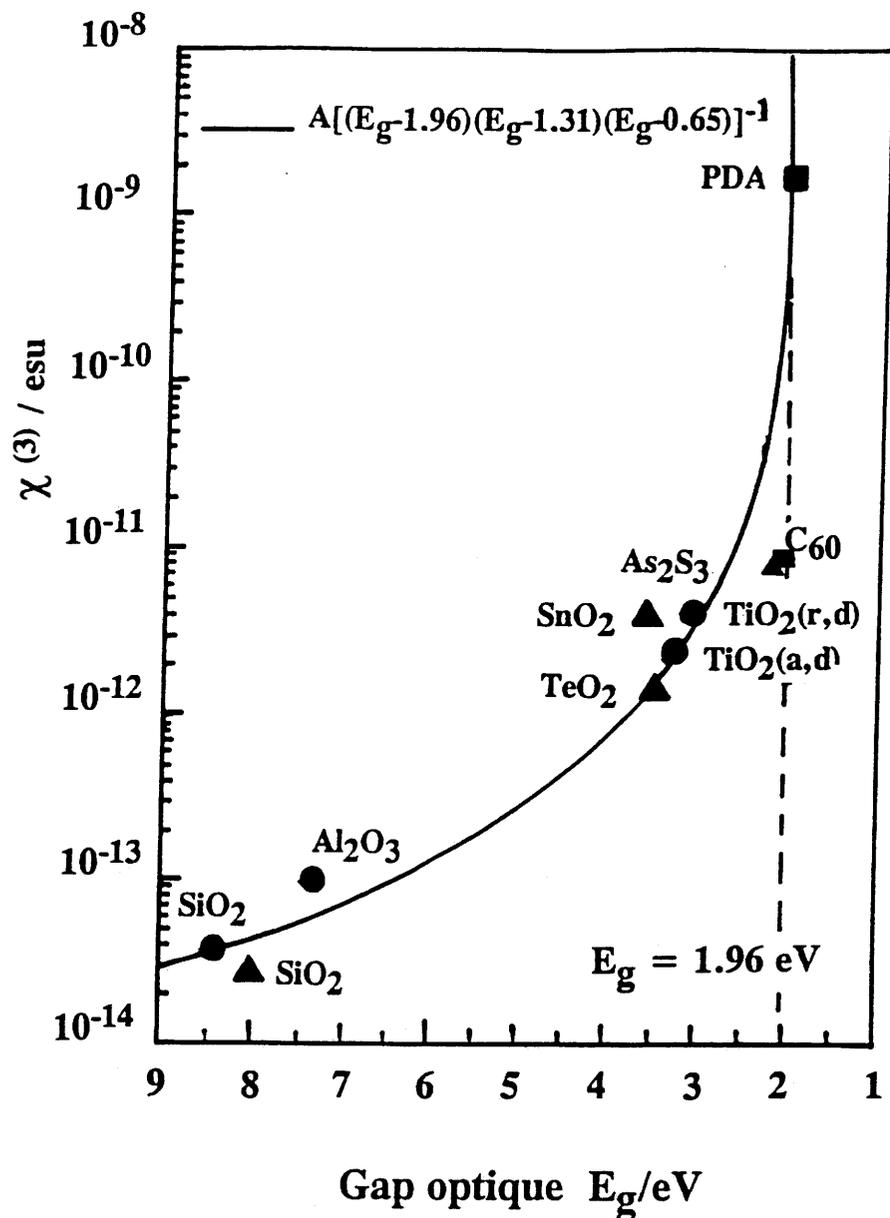


Figure II.2.4: évolution de la susceptibilité d'ordre 3 en fonction du gap optique E_g
 [Hashimoto *et al*, 1994]

- cristal inorganique ▲ matériau inorganique amorphe
- matériau organique
- r: rutile a: anatase d: dense p: poreux

verre	composition	n_D	$n_D \cdot 10^{-20} \text{ (m}^2/\text{W)}$
silice	SiO ₂	1,45	2,7
phosphate	45 P ₂ O ₅ , 25 Li ₂ O, 15 Na ₂ O, 10 CaO, 5 Al ₂ O ₃	1,51	3,6
borosilicate	74 SiO ₂ , 10 B ₂ O ₃ , 10 Na ₂ O, 6 K ₂ O	1,51	3,4
silicate	60 SiO ₂ , 27 Li ₂ O, 10 CaO, 3 Al ₂ O ₃	1,57	3,8
aluminat	32 Al ₂ O ₃ , 52 CaO, 5 BaO, 11 SiO ₂	1,65	11
silicate de titane	20 B ₂ O ₃ , 20 SiO ₂ , 20 Na ₂ O, 20 TiO ₂ , 20 Nb ₂ O ₅	1,93	49
silicate de plomb	60 PbO, 40 SiO ₂	1,94	34
germanate de plomb	60 PbO, 40 GeO ₂	2,02	43

Tableau II.3.1: indices linéaires et non linéaires de matériaux vitreux [Vogel *et al*, 1991]

* Les verres d'oxydes de métaux de transition

Les verres contenant des oxydes de métaux de transition de configuration électronique d^0 (TiO_2 , Nb_2O_5 ...) présentent des indices non linéaires dont la valeur augmente avec la concentration en oxyde intermédiaire introduit.

Une étude systématique réalisée par Vogel *et al* sur des verres $SiO_2-Na_2O-Nb_2O_5-TiO_2$ révèle les tendances suivantes [Vogel, Kosinski *et al*, 1989]:

l'indice non linéaire n_2 est dominé par la concentration en Nb_2O_5 ou TiO_2 et non par le nombre d'oxygènes non pontants.

A concentration égale en Nb_2O_5 , TiO_2 ou $(Nb_2O_5 + TiO_2)$, les indices non linéaires évoluent comme ci-dessous:

$$n_2(Ti) > n_2(Ti + Nb) > n_2(Nb)$$

Les indices non linéaires mesurés dans ces verres semblent dus à la géométrie particulière des entités TiO_n et NbO_n .

Les verres fortement concentrés en ces oxydes (plus de 20% molaire) sont en effet constitués de pyramides à base carrée TiO_5 caractérisées par l'existence d'une liaison Ti-O courte (environ 1,70 Å) [Duchesne, 1993] et/ou d'octaèdres NbO_6 possédant également une liaison Nb-O courte (1,68 Å) [Cardinal, 1995].

* Les verres d'oxydes de métaux lourds

Dimitrov *et al* ont mis en évidence dans des systèmes $PbO-SiO_2$ et $PbO-B_2O_3$ une évolution de la susceptibilité d'ordre 3 avec un taux croissant en plomb [Dimitrov *et al*, 1993]. De même, les verres du système $PbO-Bi_2O_3-Ga_2O_3$ présentent des indices non linéaires élevés, de l'ordre de $12 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ à 633 nm, attribués à la présence de cations lourds Pb^{2+} et Bi^{3+} [Vogel, 1989].

* Les verres d'oxydes conducteurs

Une étude de Watanabe *et al*, sur des films amorphes de SnO_2 , a révélé des susceptibilités d'ordre 3 de l'ordre de 10^{-11} esu à 633 nm. La valeur de la susceptibilité d'ordre 3 évolue avec la valeur du gap optique de manière inversement proportionnelle [Watanabe *et al*, 1994].

* Les verres à base d'oxyde de tellure

Les indices non linéaires des verres à base de TeO_2 sont de 10 à 50 fois supérieurs à celui de la silice [Nasu, Matsushita *et al*, 1990], ils sont attribués à la structure unique de ces verres.

II.4 Les verres à base d'oxyde de tellure

- rétrospectives bibliographiques -

Les verres à base d'oxyde de tellure occupent aujourd'hui une place privilégiée dans le paysage des verres d'oxydes non linéaires à cause notamment du caractère formateur de cet oxyde qui permet de préparer des verres fortement concentrés en TeO_2 , mais surtout de la configuration électronique particulière du Te^{4+} (présence d'un doublet $5s^2$ hyperpolarisable). Les travaux les concernant sont récents: l'antériorité des publications est de 2 à 3 ans.

Les meneurs de cette course à la non linéarité dans les verres de TeO_2 sont des équipes de recherche japonaises. Les matériaux optoélectroniques constituent en effet l'un des thèmes de recherche prioritaires entre 1989 et 1998 des organismes de recherche japonais. 14 entreprises japonaises (Ube, Sumitomo, Asahi glass...) et les 3 moteurs de la recherche publique du Japon (le MITI, la STA et le Monbusto) lui ont ainsi consacré en 1993 et 94 un budget de plus de 500 millions de yen [Kilidjian, 1993].

Signalons enfin que les verres binaires à base de TeO_2 ($\text{TeO}_x\text{-MO}_y$) ont été classés, pendant la période 1990-1994, parmi les 14 thèmes de recherche sur les matériaux prioritaires au Japon. Notre travail se situe donc dans un contexte de compétition avec ces équipes.

Des verres binaires et ternaires contenant 60 à 90% molaire d'oxyde de tellure ont fait l'objet de plusieurs études. Les compositions et indices non linéaires de ces verres sont reportés dans le tableau II.4.1. Les indices non linéaires sont de 5 à 100 fois (pour un verre $\text{PbO-TiO}_2\text{-TeO}_2$) supérieurs à celui de la silice. Cependant, les oxydes introduits dans la matrice TeO_2 sont des oxydes de métaux de transition ou de métaux lourds: ils contribuent donc de manière non négligeable à la non linéarité.

Malgré ces études qualitatives, l'origine de la forte non linéarité des verres à base d'oxyde de tellure reste encore inexploitée.

- choix des matériaux et objectifs de notre étude -

Au regard des données de la bibliographie, notre premier travail a consisté à choisir des compositions originales.

Notre choix s'est porté sur cinq systèmes vitreux ($\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou Nb_2O_5 ou Nb_2O_5 et un oxyde d'alcalin ou ZnO ou WO_3). Deux systèmes ($\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) ont fait l'objet d'une étude structurale approfondie.

composition	n_0	$\chi^{(3)}$ (cgs)	année	réf
20Li ₂ O-80TeO ₂	2,1	2,4 10 ⁻¹³	1990	a
25Li ₂ O-75TeO ₂	2,1	3,8 10 ⁻¹³		
10Li ₂ O-5TiO ₂ -85TeO ₂	2,1	3,4 10 ⁻¹³	1990	a
10Li ₂ O-10TiO ₂ -80TeO ₂	2,2	8,0 10 ⁻¹³		
20Li ₂ O-10TiO ₂ -70TeO ₂	2,0	3,9 10 ⁻¹³		
10PbO-10TiO ₂ -80TeO ₂	2,2	3,7 10 ⁻¹²	1992	b
20PbO-10TiO ₂ -70TeO ₂	2,2	2,8 10 ⁻¹²		
25PbO-10TiO ₂ -65TeO ₂	2,2	3,7 10 ⁻¹²		
10PbO-5TiO ₂ -85TeO ₂	2,2	3,1 10 ⁻¹²		
20PbO-5TiO ₂ -75TeO ₂	2,1	3,6 10 ⁻¹²		
10Nb ₂ O ₅ -10TiO ₂ -80TeO ₂	2,2	1,2 10 ⁻¹²	1992	b
15Nb ₂ O ₅ -10TiO ₂ -75TeO ₂	2,3	9,6 10 ⁻¹³		
15Nb ₂ O ₅ -15TiO ₂ -70TeO ₂	2,3	7,7 10 ⁻¹³		
20Nb ₂ O ₅ -10TiO ₂ -70TeO ₂	2,2	9,0 10 ⁻¹³		
15Nb ₂ O ₅ -5TiO ₂ -80TeO ₂	2,3	9,2 10 ⁻¹³		
5Nb ₂ O ₅ -15TiO ₂ -80TeO ₂	2,3	7,9 10 ⁻¹³		
20Nb ₂ O ₅ -5TiO ₂ -75TeO ₂	2,3	9,6 10 ⁻¹³		
90TeO ₂ -10V ₂ O ₅	2,1	1,2 10 ⁻¹³	1994	c
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	2,1	5,3 10 ⁻¹³		
90TeO ₂ -10MoO ₃	2,1	3,6 10 ⁻¹³		
90TeO ₂ -10Ta ₂ O ₅	2,0	4,2 10 ⁻¹³		
TeO ₂ vitreux	2,1	14,1 10 ⁻¹³	1994	d
SiO ₂	1,45	2,8 10 ⁻¹⁴	1992	a

Tableau II.4.1: principaux résultats obtenus sur des verres à base d'oxyde de tellure

Les susceptibilités d'ordre 3 ont été mesurées à l'aide de la méthode de génération de troisième harmonique à 633 nm.

Références:

a Nasu, Matsushita *et al*, 1990

b Nasu *et al*, 1992

c Hoon *et al*, 1991

d Kim *et al*, 1993

Les oxydes intermédiaires (oxydes de métaux de transition de configuration électronique d^0) Nb_2O_5 et WO_3 ont été choisis pour leur contribution à la valeur de l'indice non linéaire et leur indice linéaire proche de celui de TeO_2 .

Les verres du système $TeO_2-Al_2O_3$ et TeO_2-ZnO serviront de référence pour les mesures optiques.

Références bibliographiques du chapitre I

- Adair R., Chase L.L. et Payne S.A. J. Opt. Soc. Am. B 4, n°6 (1987) 875
- Adair R., Chase L.L. et Payne S.A. Phys. Rev. B 39, n°5 (1989) 3337
- Boling N.L., Glass A.J. et Owyong A. IEEE J. Quantum Electron. QE-14, n°8 (1978) 601
- Boyd R.W. dans " Nonlinear optics " édité par Academic Press (1992) ISBN 0-12-121680-2
- Cardinal T. - Thèse Université Bordeaux I - 1995 (I.C.M.C.B. en cours)
- Chemla D., Oudar J.L. et Zyss J. dans " L'écho des recherches " n° 103 (1981) 3
- Chemla D.S. et Zyss J. dans "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals" vol 2, édité par Academic, Londres (1987) ISBN 0-12-170612-5
- Duchesne C.- Thèse Université de Bordeaux I - novembre 1993 - "Etude verres à propriétés optiques non linéaires - cas du système $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ "
- Dimitrov V.V., Kim S.H., Yoko T. et Sakka S. J of Ceram. Soc. of Japan 101, n°1 (1993) 59
- Friberg S.R., Silberberg Y., Oliver M.K., Andrejco M.J., Saifi M.A. et Smith P.W. Appl. Phys. Lett. 51, n°15 (1987) 1135
- Friberg S.R. et Smith P.W. IEEE J. Quantum Electron. QE-23, n°12 (1987) 2089
- Hashimoto T., Yoko T. et Sakka S. Bull. Chem. Soc. Jpn. 67 (1993) 653
- Hoon K.S., Yoko T., Miyaji F. et Sakka S. Proceed. Internat. Conf. of Science and Technology of new glasses Tokyo 175 (1991)
- Kilidjian G. - Service pour la science et la technologie - Bulletin de l'ambassade de France au Japon - mai-octobre 1994 - p.3
- Kim S.H., Yoko T. et Sakka S. J. Am. Ceram. Soc. 76, n°10 (1993) 2486
- Lines M.E. J. Appl. Phys. 55 (1984) 4052
- Lines M.E. J. Appl. Phys. 55 (1984) 4058
- Lines M.E. Phys. Rev. B 41, n°6 (1990) 3372
- Lines M.E. Phys. Rev. B 41, n°6 (1990) 3383
- Lines M.E. Phys. Rev. B 43, n°14 (1991) 11978
- Lines M.E. J. Appl. Phys. 69, n° 10 (1991) 6876
- Mackenzie J.D., Li C.Y. et Xu Y. Procèd. Internat. Conf. of Science and Technology of new glasses Tokyo 175 (1991)
- Maker P.D. et Terhune R.W. Phys. Rev. 137 (1965) A 801
- Mayer G. et Gires F. C.R. Acad. Sc. 258 (1964) 2039
- Miller R.C. Appl. Phys. Lett. 5 (1964) 17
- Mizrahi Opt. Lett. 14 (1989) 1140
- Nasu H., Ibara Y. et Kubodera K. J. Non-Cryst. Solids 110 (1989) 229

- Nasu H., Kubodera K., Kobayashi M., Nakamura M. et Kamiya K. J. Am. Ceram. Soc. 73, n°6 (1990) 1794
- Nasu H., Matsushita O., Kamiya K., Kobayashi H. et Kubodera K. J. Non-Cryst. Solids 124 (1990) 275
- Nasu H., Uchigaki T., Kamiya K., Kanbara H. et Kubodera K. Jpn. J. Appl. Phys. 31 part I, n° 12A (1992) 3899
- Nie W. Adv. Mater. 5, n° 7,8 (1993) 520
- Shen Y.R. dans " The principles of nonlinear optics " édité par Wiley - Interscience, New York (1984) ISBN 0 471-88998-9
- Vogel E.M., Kosinski S.G., Krol D.M., Jackel J.L., Friberg S.R. , Oliver M.K. et Powers J.D. J. Non-Cryst. Solids 107 (1989) 244
- Vogel E.M. J. Am. Ceram. Soc. 72, n°5 (1989) 719
- Vogel E.M., Weber M.J. et Krol D.M. Phys. Chem Glass. 32, n°6 (1991) 231
- Watanabe Y., Endo H., Semba H. et Takata M. J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 84

CHAPITRE II: LES VERRES A BASE D'OXYDE DE TELLURE

Introduction

Ce chapitre a été consacré à l'analyse structurale, au moyen de diverses techniques d'investigation (Raman, absorption des rayons X...), de verres originaux contenant 70 à 95 pourcents molaire d'oxyde de tellure. Les propriétés optiques linéaires et non linéaires de ces verres y sont également explicitées et discutées.

I. Les différents systèmes vitreux étudiés

Après une mise au point sur les oxydes de tellure et sur la technologie verrière, seront décrits dans ce paragraphe les systèmes vitreux étudiés, ainsi que leurs conditions d'élaboration.

I.1 Les oxydes de tellure TeO_2

Deux variétés allotropiques de l'oxyde de tellure TeO_2 sont connues: l'une de symétrie orthorhombique la tellurite [Beyer *et al*, 1965] et l'autre de symétrie quadratique la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ [Leciejewicz, 1961]. La tellurite, qui n'existe qu'à l'état naturel et ne peut être synthétisée contrairement à la paratellurite, se transforme à 600°C en paratellurite de manière irréversible [Switzer et Swanson, 1960].

La paratellurite est une substance toxique. Les principaux risques viennent de l'inhalation de poussières ou de vapeurs contenant du TeO_2 . Il convient donc, lors de la préparation de matériaux constitués de TeO_2 , d'utiliser des protections (gants, lunettes et blouse sont de rigueur), sa manipulation doit de plus se faire sous ventilation.

I.2 Les verres à base d'oxyde de tellure

I.2.1 L'état vitreux

- définition de l'état vitreux -

Le commun des mortels définit le verre comme un matériau " dur, cassant et transparent ". Les spécialistes de la technologie verrière nous en donnent d'autres définitions.

J. Zarzycki décrit tout d'abord le verre comme " un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé " [Zarzycki, 1982]. Seuls, d'après cette définition, sont donc considérés comme verres les matériaux obtenus par trempe d'un liquide. Or, force nous est de constater que le figeage d'un liquide n'est pas l'unique méthode d'obtention d'un verre. Il est, en effet, possible de préparer un verre à partir d'une phase gazeuse (par évaporation sous vide, pulvérisation cathodique radio fréquence [Hawthorne *et al*, 1991] ...) ou encore par voie sol gel [Klein, 1994]. Cette première définition, trop restrictive, fut très vite complétée par son auteur pour aboutir à une formulation globale et complète de l'état vitreux: " **un verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse** ". On entend par solide non cristallisé, un solide ne présentant pas d'ordre à

grande distance (c'est-à-dire d'ordre résultant de la translation d'une maille élémentaire dans les trois directions de l'espace). Un verre ne donne donc pas de pics de diffraction lors d'une analyse aux RX. Seul peut être mis en évidence un ordre à courte distance (comprenant les premiers et seconds voisins autour d'un atome central).

- température de transition vitreuse T_g et vitesse de trempe -

Il convient maintenant de décrire phénoménologiquement le processus de refroidissement d'un liquide, qui reste encore aujourd'hui la méthode d'obtention privilégiée des verres.

La figure I.2.1.1 représente la variation d'une variable thermodynamique, le volume spécifique V , avec la température [Zarzycki, 1982].

Le refroidissement d'un liquide initialement à température élevée provoque une contraction de volume. Au point de solidification (ou de fusion) T_f , deux phénomènes peuvent avoir lieu:

- soit le liquide cristallise,

- soit le liquide passe à l'état surfondu; le volume spécifique ne subit alors aucune discontinuité. " Tout se passe comme si le système ignorait le point de fusion ".

A la température T_g , appelée température de transition vitreuse, le liquide surfondu se fige et la viscosité devient voisine de 10^{13} poises. On obtient un matériau vitreux dont le volume spécifique est supérieur à celui du cristal correspondant.

En résumé, le **phénomène de transition vitreuse correspond à une brusque variation de la viscosité du matériau.**

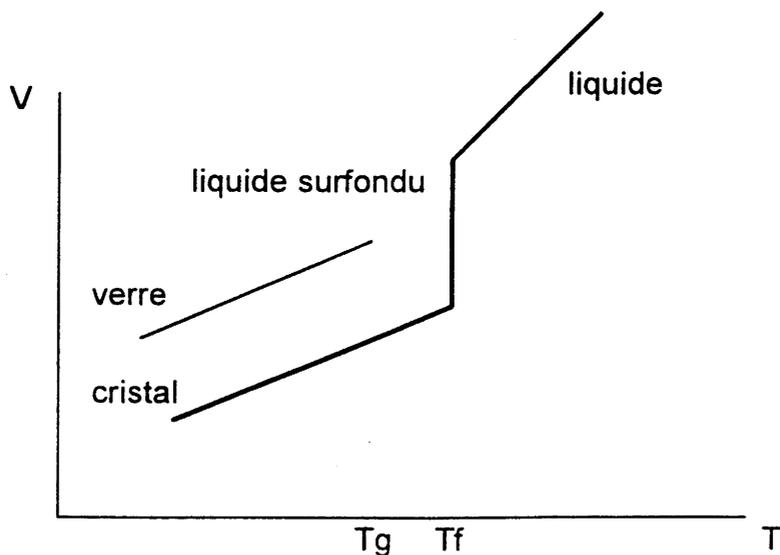


Figure I.2.1.1: variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température

La vitrification d'un matériau est étroitement liée à la vitesse de trempe. Ces vitesses varient suivant la méthode de trempe utilisée (tableau I.2.1.1).

La température de transition vitreuse T_g est, par ailleurs, liée à la cinétique de la vitrification, donc à la vitesse de trempe [Zarczycki, 1982]. Il apparaît ainsi nécessaire, lors de l'étude de systèmes vitreux, de toujours préciser les conditions de vitrification et de réaliser les matériaux avec la même vitesse de trempe.

Lors de notre étude, nous avons eu recours à la technique du " marteau et de l'enclume " en utilisant deux plaques de graphite (matériau bon conducteur de la chaleur) préchauffées à 150°C pour éviter un choc thermique trop important lors de la trempe.

Technique de trempe	Vitesse de trempe
refroidissement programmé d'un four	quelques 0,1 °C/s
technique du marteau et de l'enclume ^a	10^3 à 10^4 °C/s
méthode des rouleaux ^b	10^5 à 10^6 °C/s

a: cette technique consiste à écraser une goutte de liquide entre deux plaques (en acier inox, laiton, graphite...)

b: une goutte de liquide est déposée entre deux rouleaux tournant à grande vitesse

Tableau I.2.1.1: techniques de trempe et vitesses associées

- conditions de vitrification -

Les matériaux donnant des verres sont de nature très variée. Ce sont des oxydes (SiO_2 , B_2O_3 ...), des halogénures (BeF_2 ...), des chalcogénures (As-Se ...), des polymères organiques (polyéthylène...) ou encore des alliages métalliques (Ni-Nb ...)...

Zachariasen a classifié les oxydes en trois catégories [Zachariasen, 1932]:

- les oxydes " formateurs ", ils constituent le réseau vitreux (SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...)

- les oxydes " modificateurs " de réseau tels que les oxydes alcalins et alcalino-terreux (Na_2O , K_2O ...). L'addition d'un oxyde modificateur conduit à la rupture des chaînes du formateur avec création de centres non pontants dont les charges négatives sont compensées par celles des cations de l'oxyde modificateur.

- les oxydes “ intermédiaires ” tels que Al_2O_3 , PbO , ZnO , TiO_2 ...Seuls, ils ne sont pas vitrifiables, mais combinés à d'autres oxydes, ils deviennent des formateurs ou des modificateurs.

La paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ est un oxyde vitrificateur.

En effet, dès 1834, Berzélius montra que la paratellurite pouvait former un verre lorsqu'il était associé à d'autres oxydes notamment l'oxyde de barium BaO [Berzélius, 1834]. Par la suite, différents travaux dont ceux de Lehnert et Wolenski en 1962 sur les systèmes $\text{TeO}_2 - \text{M}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Na}$ ou K) [Lehnert et Wolenski, 1962], de Stanworth [Stanworth, 1952 et 1962] mirent en évidence l'existence de verres à base d'oxyde de tellure IV. En ajoutant une très faible quantité d'un oxyde intermédiaire ou modificateur (quelques pourcents molaire suffisent) ou par simple contamination du creuset [Lambson *et al.*, 1984], il est donc possible d'obtenir un verre fortement concentré en TeO_2 .

A ce jour, cependant, seule une équipe de chercheurs japonais a réussi, dans des conditions de trempe critique (refroidissement à l'aide d'un bain de glace, d'éthanol et de NaCl à -11°C), à obtenir un éclat de verre pur de TeO_2 de 0,22 mm d'épaisseur [Kim *et al.*, 1993].

Notre étude a porté sur des systèmes binaires et ternaires constitués d'un pourcentage molaire en TeO_2 variant de 75 à 95 %.

Ces verres fortement concentrés en TeO_2 présentent des propriétés intéressantes

- leur faible point de fusion (la paratellurite fond à 733°C),
- leur bonne transmission sur un grand domaine de longueurs d'ondes (0,5 à $5\mu\text{m}$),
- leur densité et leur indice de réfraction (2,1 à 2,3) élevés [Hampton *et al.*, 1988],
- leur forte constante diélectrique.

Par ailleurs, leurs propriétés thermiques et mécaniques rendent le fibrage et la réalisation de guide d'onde en verres à base de TeO_2 favorables [Vogel *et al.*, 1994]. Des fibres amplificatrices de verres $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O-ZnO}$ dopées par des terres rares ont d'ailleurs fait l'objet d'un brevet de la Bell en 1993 [Brevet Bell Communications Research, Inc., 1993].

- préparation des verres fortement concentrés en TeO_2 -

Un protocole d'élaboration en une étape a été mis au point.

Les produits de départ sont des poudres commercialisées dont la nature et la pureté sont reportées dans le tableau I.2.1.2 ci-dessous.

Quel que soit le système étudié, les produits de départ ont été mélangés en proportions stoechiométriques et finement broyés dans un mortier. La masse initiale de poudre est de 3 g. Déposée dans un creuset en platine, elle est portée directement à fusion, à une température voisine de 900 à 1050°C suivant le système, pendant 1 heure. Après avoir homogénéisé le mélange réactionnel en agitant rapidement le creuset, le liquide est trempé entre deux plaques de graphite préchauffées à 150°C. Le verre est ensuite recuit à une température inférieure de 30°C à sa température de transition vitreuse pendant 12 heures. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique du marteau et de l'enclume.

Composé	Fournisseur - lot	pureté
α - TeO ₂	Aldrich KF	99,995 %
Al ₂ O ₃	Koch Light Lab. Ltd	99,99 %
Nb ₂ O ₅	Cerac N-2001	99,998 %
Li ₂ CO ₃	Alfa 44124	99,4 %
K ₂ CO ₃	Merck	> 99 %
ZnO	Aldrich PM	> 99 %
WO ₃	Alfa S20530	99,998 %

Tableau I.2.1.2: Nature et pureté des oxydes utilisés pour l'obtention de verres fortement concentrés en TeO₂

Nous allons maintenant décrire les différents systèmes vitreux étudiés en mentionnant leurs conditions d'élaboration et les caractéristiques des verres préparés.

I.2.2 Les verres du système TeO₂ - Al₂O₃

Ces verres n'ont fait, jusqu'à ce jour, l'objet d'aucune étude approfondie.

Seul le domaine de concentration $95 < x < 80$ où x est le pourcentage molaire en TeO₂ a été exploré au laboratoire.

Nous ne conserverons, pour notre étude, que 3 compositions $x = 90, 85$ et 80 .

Ces verres sont stables à l'air, transparents et légèrement jaunes.

I.2.3 Les verres du système TeO_2 - Nb_2O_5

Ils sont également actuellement étudiés par l'équipe japonaise de Hoon pour leurs propriétés optiques non linéaires [Hoon *et al*, 1993]. L'existence d'un doublet non engagé $5s^2$ dans la configuration électronique de Te^{4+} d'une part, la configuration d^0 du cation Nb^{5+} d'autre part [Lines, 1991; Vogel *et al*, 1989] peuvent expliquer les fortes non linéarités Kerr que présentent les verres contenant ces deux types d'entités.

Bien que préparés dans un creuset Platine - 5% Or par Hoon, ils ont été obtenus par fusion dans un creuset de platine à une température variant de 900 à 1050 °C suivant le taux en oxyde de niobium introduit.

I.2.4 Les verres du système TeO_2 - M_2O - Nb_2O_5 (M = Li et K)

a) Les verres du système TeO_2 - Li_2O - Nb_2O_5

La figure I.2.4.1 présente le diagramme de composition du système ternaire TeO_2 - Li_2O - Nb_2O_5 . Ce système, décrit par Komatsu *et al* [1991], puis par Kim, Komatsu *et al* [1993], permet d'obtenir un verre à base d'oxyde de tellure pour des concentrations variant de 50 à 90% molaire. Il a été étudié par ces équipes dans la perspective d'obtenir des matrices vitreuses de TeO_2 contenant des microcristallites de LiNbO_3 (matériau ferroélectrique utilisé pour la génération de seconde harmonique). En effet, la matrice vitreuse d'oxyde de tellure et la plupart des cristaux ferroélectriques ont des indices ordinaires proches, ce qui a pour conséquence de limiter les pertes par diffusion de la lumière à l'interface entre le verre et le cristal. La préparation de verres à base de TeO_2 contenant des microcristallites de LiNbO_3 s'avère donc d'un intérêt tout particulier pour la fabrication de guides d'ondes actifs [Abouelleil, 1989].

Nous avons préparé trois compositions

85 TeO_2 - 10 Li_2O - 5 Nb_2O_5

80 TeO_2 - 10 Li_2O - 10 Nb_2O_5

et 80 TeO_2 - 15 Li_2O - 5 Nb_2O_5

Les produits de départ sont la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$, le carbonate de lithium Li_2CO_3 et l'oxyde de niobium Nb_2O_5 . Un premier traitement est nécessaire pour éliminer le gaz carbonique: la poudre de départ, finement broyée, est donc portée à 600°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/mn à partir de la température ambiante et laissée à cette température

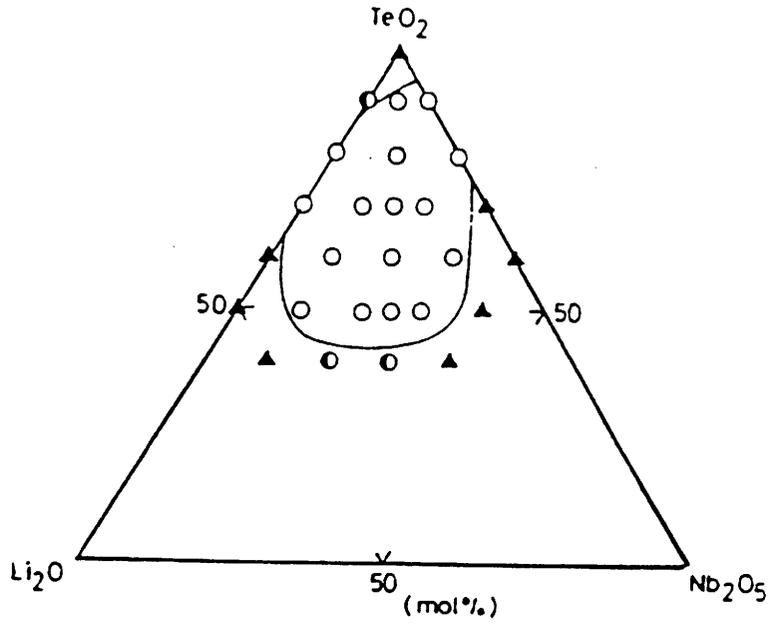


Figure I.2.4.1: domaine vitreux dans le système ternaire $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$

[Kim, Komatsu *et al*, 1993]

o verre; o verre + cristal; ▲ cristal

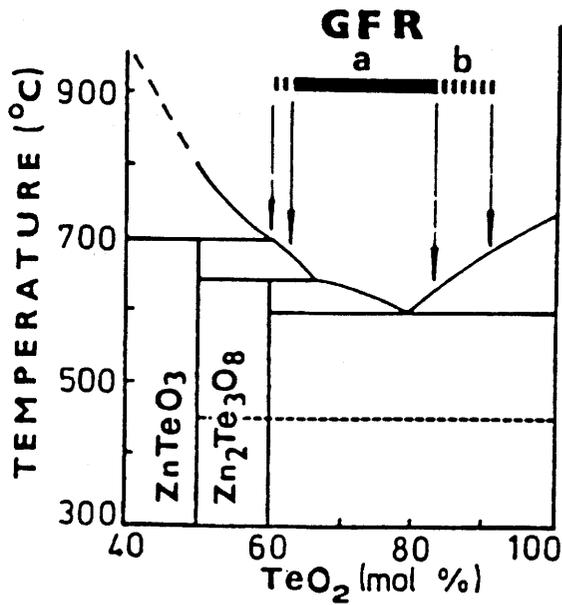


Figure I.2.5.1: domaine vitreux (GFR) dans le système $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$ [Bürger *et al*, 1992]

(a) vitesse de trempe $\approx 1\text{K/mn}$ (b) vitesse de trempe $\approx 10\text{K/s}$

pendant 45 minutes. Puis la température du four est élevée avec une vitesse de 30°C/mn jusqu'à 980°C et y est maintenue pendant 1 heure avant de tremper le liquide.

b) Les verres du système TeO₂ - K₂O - Nb₂O₅

Ils ont été étudiés par Komatsu *et al* dans la perspective de préparer des verres transparents contenant des microcristallites ferroélectriques de KNbO₃ [Komatsu *et al*, 1993].

Une seule composition sera utilisée pour notre étude 80TeO₂ - 10 K₂O - 10 Nb₂O₅. Elle a été préparée à partir des poudres de paratellurite α-TeO₂, d'oxyde de niobium Nb₂O₅ et de carbonate de potassium K₂CO₃.

I.2.5 Les verres du système TeO₂ -ZnO

Ce système déjà décrit par H. Bürger *et al* [1992] permet d'obtenir des verres transparents et pratiquement incolores. Le domaine vitreux s'étend de l'eutectique (79% molaire en TeO₂) vers les fortes concentrations en TeO₂ (figure I.2.5.1).

Le domaine d'existence et de stabilité des verres de ce binaire varie suivant la méthode de trempe utilisée comme le montre le tableau I.2.5.1.

Composition (% molaire)		technique des rouleaux	trempe entre 2 plaques de cuivre	trempe entre 2 plaques de graphite
TeO ₂	ZnO			
85	15	X	X	-
80	20	X	X	X
75	25	X	X	X
70	30	X	X	X
65	35	X	X	-

X : verre stable

Tableau I.2.5.1: étendue du domaine vitreux du système TeO₂ - ZnO suivant la méthode de trempe employée [Bürger *et al*, 1992]

Nous avons préparé, à partir des poudres de paratellurite et d'oxyde de zinc ZnO, deux compositions correspondant à 75 et 70 % molaires de TeO₂ selon le mode opératoire initialement décrit. L'obtention de ces verres semble également possible dans un creuset en or [Bürger *et al*, 1992].

Les verres de composition $x \text{ TeO}_2 - (1-x) \text{ ZnO}$ avec $x = 80$ et 65% présentent une démixtion; ils se caractérisent par l'existence de petites zones blanches cristallisées. Des tentatives de trempe du liquide surfondu, soit entre deux plaques de cuivre, soit dans un bain de glace, ne nous ont pas permis d'obtenir des échantillons de bonne qualité optique contrairement aux résultats publiés par H. Bürger.

I.2.6 Les verres du système $\text{TeO}_2 - \text{WO}_3$

Trois compositions $x = 90, 85$ et 80% molaire en TeO_2 ont été préparées à partir de poudres commerciales de paratellurite et d'oxyde de tungstène WO_3 selon le mode opératoire habituel.

Comme les verres préparés par Al-Ani *et al* [1985], les verres de ce système sont transparents avec une coloration légèrement jaune qui s'accroît avec le taux en WO_3 .

II Analyses physico chimiques

II.1 Dosages

L'analyse chimique de ces verres a été réalisée par le Service Central d'Analyse du CNRS. Les résultats de ces dosages, doublés pour chaque échantillon, sont reportés dans le tableau II.1.1.

La stoechiométrie de départ est conservée pour la plupart des systèmes. Seul, l'échantillon contenant l'oxyde de potassium K_2O ne présente pas la stoechiométrie attendue.

composition nominale	composition expérimentale
92 TeO_2 - 8 Nb_2O_5	92,0 TeO_2 - 8,0 Nb_2O_5
90 TeO_2 - 10 Nb_2O_5	90,0 TeO_2 - 10,0 Nb_2O_5
85 TeO_2 - 15 Nb_2O_5	84,7 TeO_2 - 15,3 Nb_2O_5
80 TeO_2 - 20 Nb_2O_5	79,1 TeO_2 - 20,9 Nb_2O_5
90 TeO_2 - 10 Al_2O_3	89,9 TeO_2 - 10,1 Al_2O_3
85 TeO_2 - 15 Al_2O_3	84,8 TeO_2 - 14,2 Al_2O_3
80 TeO_2 - 20 Al_2O_3	82,2 TeO_2 - 17,8 Al_2O_3
85 TeO_2 - 10 Li_2O - 5 Nb_2O_5	85,3 TeO_2 - 9,7 Li_2O - 5,0 Nb_2O_5
80 TeO_2 - 10 Li_2O - 10 Nb_2O_5	80,2 TeO_2 - 9,7 Li_2O - 10,1 Nb_2O_5
80 TeO_2 - 15 Li_2O - 5 Nb_2O_5	80,4 TeO_2 - 14,6 Li_2O - 5,0 Nb_2O_5
80 TeO_2 - 15 K_2O - 5 Nb_2O_5	82,0 TeO_2 - 13,0 K_2O - 5,0 Nb_2O_5
75 TeO_2 - 25 ZnO	75,4 TeO_2 - 24,6 ZnO
70 TeO_2 - 30 ZnO	70,1 TeO_2 - 29,9 ZnO
90 TeO_2 - 10 WO_3	90,1 TeO_2 - 9,9 WO_3
85 TeO_2 - 15 WO_3	85,8 TeO_2 - 14,2 WO_3
80 TeO_2 - 20 WO_3	80,6 TeO_2 - 19,4 WO_3

Tableau II.1.1: compositions nominales et expérimentales des verres
à base d'oxyde de tellure

II.2 Mesure des masses volumiques

La méthode de mesure des masses volumiques utilisée repose sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon, un bloc massif, est plongé dans un bain d'orthophtalate de diéthyle dont la masse volumique $\rho(T)$, en fonction de la température, est connue. Les

seules précautions à prendre sont donc d'utiliser des blocs de verres exempts de toutes bulles de gaz et de vérifier que la température du bain reste constante durant la mesure.

Les résultats expérimentaux sont portés dans le tableau II.2.1.

Les densités mesurées pour les verres du système TeO_2 - ZnO sont en accord avec les résultats publiés par H. Bürger *et al* [1992].

II.3 Analyse thermique

Les températures de transition vitreuse T_g et de cristallisation T_c ont été déterminées par enthalpie différentielle à balayage (DSC: Differential Scanning Calorimetry).

Le verre, finement broyé, est placé dans un creuset de platine et chauffé entre 20 et 850 °C. La vitesse de montée en température est de 10°C/mn. Les résultats sont reportés dans le tableau II.2.1.

En accord avec la nature réfractaire des oxydes Nb_2O_5 , WO_3 et Al_2O_3 , la température de transition vitreuse T_g augmente avec la concentration de ces oxydes introduits dans la matrice vitreuse, suggérant ainsi la formation de ponts R-O-Te (avec R = Al, Nb ou W).

Une anomalie dans l'évolution de la température de transition vitreuse T_g apparaît pour la composition 85 TeO_2 - 15 Nb_2O_5 . Cette diminution du T_g pourrait peut être correspondre à un changement de la structure locale du verre, mais elle reste aujourd'hui encore inexpliquée.

composé	$\rho \pm 0,02$ (g/cm ³)	$T_c \pm 5$ (°C)	$T_c \pm 5$ (°C)
95 TeO ₂ - 5 Nb ₂ O ₅	5,52	326	382
90 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅	5,40	357	521
85 TeO ₂ - 15 Nb ₂ O ₅	5,34	392	500
80 TeO ₂ - 20 Nb ₂ O ₅	5,20	427	519
85 TeO ₂ - 10 Li ₂ O - 5 Nb ₂ O ₅	5,29	308	546
80 TeO ₂ - 15 Li ₂ O - 5 Nb ₂ O ₅	5,25	296	500
80 TeO ₂ - 10 Li ₂ O - 10 Nb ₂ O ₅	5,24	330	468
80 TeO ₂ - 10 K ₂ O - 10 Nb ₂ O ₅	5,16	353	493
80 TeO ₂ - 15 K ₂ O - 5 Nb ₂ O ₅	4,85	298	367
90 TeO ₂ - 10 Al ₂ O ₃	5,01	368	437 et 508
85 TeO ₂ - 15 Al ₂ O ₃	4,99	407	500
80 TeO ₂ - 20 Al ₂ O ₃	5,03	419	511
90 TeO ₂ - 10 WO ₃	5,80	333	395
85 TeO ₂ - 15 WO ₃	5,88	340	407
80 TeO ₂ - 20 WO ₃	5,97	358	487
75 TeO ₂ - 25 ZnO	5,51	326	376
70 TeO ₂ - 30 ZnO	5,50	329	380
TeO ₂ cristal [El-Mallawany,1992]	5,99		
TeO ₂ vitreux [Yakhkind, 1966]]	5,63		

Tableau II.2.1: masses volumiques, températures de transition vitreuse et de cristallisation de verres à base d'oxyde de tellure

III. Analyses structurales

III.1 Rappels bibliographiques

III.1.1 Les différents types de coordinence du tellure +IV

Dans ce paragraphe, notre but est de proposer au lecteur une vue d'ensemble sur les différents types de coordinence du tellure +IV au travers d'exemples de structures connues.

La coordinence du Te +IV peut être égale à 4, 3, ou intermédiaire entre 3 et 4 (on la notera 3+1). On trouve aussi la coordinence 5 dans les composés oxygénés à valence mixte tels $\text{NH}_4\text{Te}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_5\text{OH}$ ou $\text{BaTe}^{\text{IV}}\text{Te}^{\text{VI}}\text{O}_6$, ainsi que dans les phases non oxygénés du $\text{Te}^{+\text{IV}}$. En effet, c'est avec le fluor que le tellure +IV possède la coordinence 5, comme dans les phases TeF_4 [Edwards, 1968] et KTeF_5 [Edwards, 1969; Mastin, 1970] où le tellure +IV se trouve au centre d'une pyramide à base carrée.

La coordinence 4

Elle a été mise en évidence pour la première fois dans les deux variétés allotropiques de l'oxyde de tellure, la tellurite et la paratellurite [Lindqvist, 1968; Leciejewicz, 1961].

Cet environnement peut être décrit par une bipyramide à base triangulaire (figure III.1.1.1). Deux atomes d'oxygène, dits équatoriaux, sont situés dans un même plan. Les deux autres atomes d'oxygène, dits axiaux, sont situés de part et d'autre de ce plan.

La longueur moyenne des liaisons équatoriales est de 1,90 Å et celle des liaisons axiales, un peu plus longues, est de 2.11 Å avec des valeurs limites entre 1,98 et 2.12 Å d'après les exemples du tableau III.1.1.1. Les angles $\text{O}_{\text{eq}} - \text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$ sont de l'ordre de 100 ° et $\text{O}_{\text{ax}} - \text{Te} - \text{O}_{\text{ax}}$ de 160°. Ils sont donc inférieurs à ceux de la bipyramide régulière (120° et 180°). Cette déformation angulaire est due à l'existence du doublet.

L'influence stéréochimique des paires libres, notamment de la $5s^2$ du tellure +IV, a été le sujet de nombreuses réflexions dont celle de Gillespie et de Nyholm [1957] et de Pauling [1960]. D'autres chercheurs ont de même par la suite essayé de préciser le rôle et la position de cette paire libre en fonction de l'environnement de l'atome [Alcock, 1972; Brown, 1974; Philpott *et al*, 1979].

La théorie première de Gillespie et Nyholm explique l'environnement d'un élément possédant un doublet non engagé en se plaçant dans l'hypothèse de l'hybridation. L'hybridation des orbitales atomiques du tellure dans le plan équatorial est de type sp^2 . Cette hybridation devrait conduire à trois liaisons disposées à 120° les unes des autres. L'existence du doublet non engagé à la place d'une orbitale de liaison entraîne une répulsion plus forte entre le doublet et les paires liées que celle qui existerait entre les trois paires liées en l'absence d'un doublet non engagé. Il en résulte une valeur plus faible de l'angle $\text{O}_{\text{eq}} - \text{Te} - \text{O}_{\text{eq}}$, 100° au lieu de 120° et

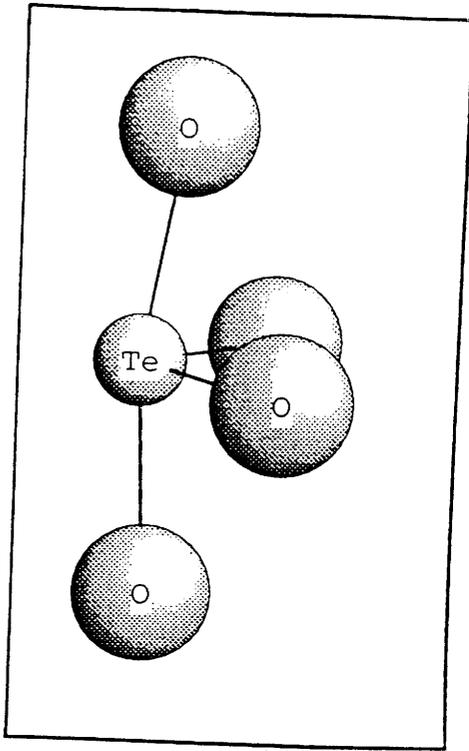


Figure III.1.1.1: bipyramide trigonale
 TeO_4

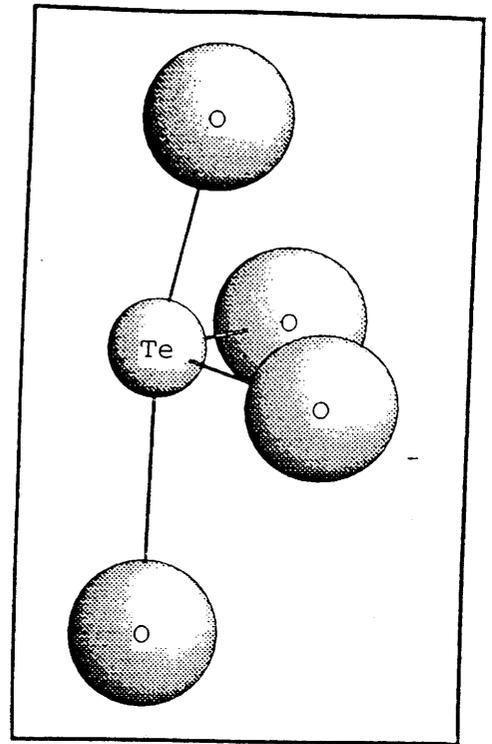


Figure III.1.1.2: entité TeO_{3+1}
extraite de la structure de $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$
[Hanke, 1966]

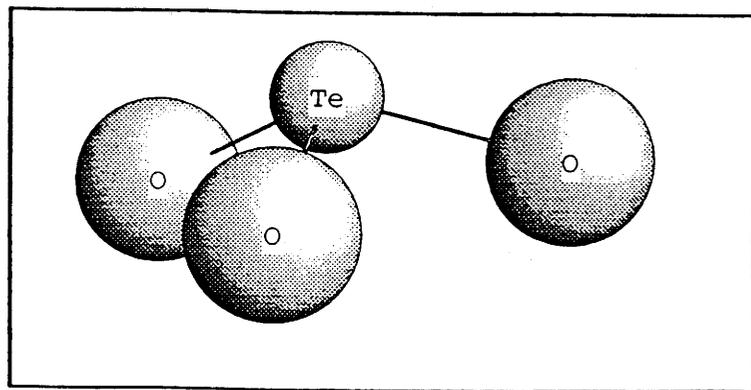


Figure III.1.1.3: pyramide à base triangulaire TeO_3

phase	entité	distances (Å) Te - O _{eq}	distances (Å) Te - O _{ax}	angle (degré) O _{eq} - Te - O _{eq}	angle (degré) O _{ax} - Te - O _{ax}	référence
paratellurite α-TeO ₂	TeO ₄	1,91 x 2	2,08 x 2	100,6	168	Lindqvist, 1968
tellurite TeO ₂	TeO ₄	1,88 et 1,93	2,07 et 2,19	101,2	167,9	Lindqvist, 1967
TiTe ₃ O ₈	TeO ₄	1,85 x 2	2,12 x 2	102,2	158,6	Meunier et Galy, 1971
Zn ₂ Te ₃ O ₈ *	TeO ₄	1,83 x 2	2,10 x 2	106,2	174,7	Hanke, 1966
	TeO ₃₊₁	1,88 et 1,93	1,98 et 2,41	98,2	156,1	
CuTeO ₃ **	TeO ₃₊₁	1,88 x 2	1,96 et 2,32	105,7	176,3	Lindqvist, 1972
ZnTe ₂ O ₅	TeO ₃₊₁	1,84 et 1,87	2,04 et 2,36	97,9	159,9	Walitzi, 1961

Tableau III.1.1.1: composés oxygénés dans lesquels l'atome de tellure est en coordinence 4 et 3+1 - distances et angles de liaison

* Zn₂Te₃O₈: structure constituée de groupements TeO₄ et TeO₃₊₁

** CuTeO₃: structure constituée de groupements TeO₃ et TeO₃₊₁

l'angle $O_{eq} - Te - O_{eq}$, 100° au lieu de 120° et, par conséquent, une déformation de la bipyramide trigonale.

Le tableau III.1.1.1 dresse une liste des composés dans lesquels le tellure tétravalent est tétracoordonné.

La coordinence 3+1

C'est une coordinence intermédiaire entre 4 et 3. L'atome de tellure est lié à trois atomes d'oxygène voisins et à un quatrième à une distance supérieure à $2,2 \text{ \AA}$ (tableau III.1.1.1 - figure III.1.1.2).

La coordinence 3

Lorsque la quatrième distance $Te - O$ devient supérieure à $2,58 \text{ \AA}$, on considère que le tellure est tricoordonné. Le groupement se décrit alors comme une pyramide à base triangulaire dont le sommet est occupé par l'atome de tellure et la base contient les atomes d'oxygène, la direction du doublet étant perpendiculaire et opposée à la base triangulaire (figure III.1.1.3).

Le tableau III.1.1.2 rassemble des exemples de composés oxygénés dans lesquels le tellure est tricoordonné.

La coordinence 3 régulière ne se rencontre qu'avec les phases fortement hydratées par des molécules d'eau ou présentant un caractère basique. Citons l'exemple de la phase $Na_2TeO_3 \cdot 5H_2O$ [Philippot *et al*, 1979]. Cette structure est constituée de chaînes d'octaèdres $Na(OH_2)_6$ parallèles, reliées entre elles par des atomes de sodium en coordination plan carré déformé $Na_2O-(OH)_2$. Elle contient des anions discrets TeO_3^{2-} (figure III.1.1.4) relativement indépendants puisque les quatrième et cinquième oxygènes voisins du tellure se situent à une distance au moins égale à $3,67 \text{ \AA}$. Conséquence de cette géométrie, la pyramide TeO_3 n'est pas déformée: distances et angles $O - Te - O$ sont respectivement égaux entre eux.

Ceci n'est pas le cas dans les tellurites anhydres; un quatrième voisin se trouve à une distance inférieure à 3 \AA du tellure provoquant donc une déformation de la pyramide TeO_3 , conséquence de la répulsion électrostatique entre l'atome d'oxygène et ses voisins.

phase	distances (Å) Te - O	4 ième distance (Å) Te - O	angles (degré) O - Te - O	référence
ZnTeO ₃	1,86 et 1,88 et 1,90	2,71	98,2 et 95,3 et 95,1	Hanke, 1967
Li ₂ TeO ₃	1,93 et 1,85 et 1,87	3,19	98,9 et 99,7 et 100,7	Folger (a), 1975
Ag ₂ TeO ₃	1,87 et 1,86 et 1,87	2,90	97,1 et 95,7 et 96,9	Rosignol, 1994
BaTeO ₃	1,86 x 2 et 1,88	2,79	98,4 et 99,7 et 89,1	Folger (b), 1975
CuTeO ₃ *	1,86 et 1,89 x 2	2,71	95,5 et 92,6 et 95,5	Lindqvist, 1972
BaTeO ₃ .H ₂ O	1,856 et 1,847 et 1,859	3,03	98,8 et 96,5 et 102,7	Nielsen <i>et al.</i> , 1971
Cu(NH ₃)TeO ₃ .H ₂ O	1,870 et 1,877 et 1,885	2,95	96,1 et 94,7 et 97,6	Johansson <i>et al.</i> , 1977
CuTeO ₃ .2H ₂ O	1,82 et 1,88 x 2	2,98	102,0 et 96,1 et 98,1	Zemann <i>et al.</i> , 1962
K ₂ TeO ₃ .3H ₂ O	1,848 et 1,852 x 2	3,872	97,7 et 97,7 et 102,4	Johansson <i>et al.</i> , 1978
Na ₂ TeO ₃ .5H ₂ O	1,858 et 1,862 et 1,85	3,67	99,3 et 99,5 et 99,8	Philippot <i>et al.</i> , 1979

Tableau III.1.1.2: composés oxygénés dans lesquels l'atome de tellure est en coordinence 3

* CuTeO₃: les groupements TeO₃ et TeO₃₊₁ forment des entités Te₂O₆ connectées par l'intermédiaire des atomes de Cuivre II

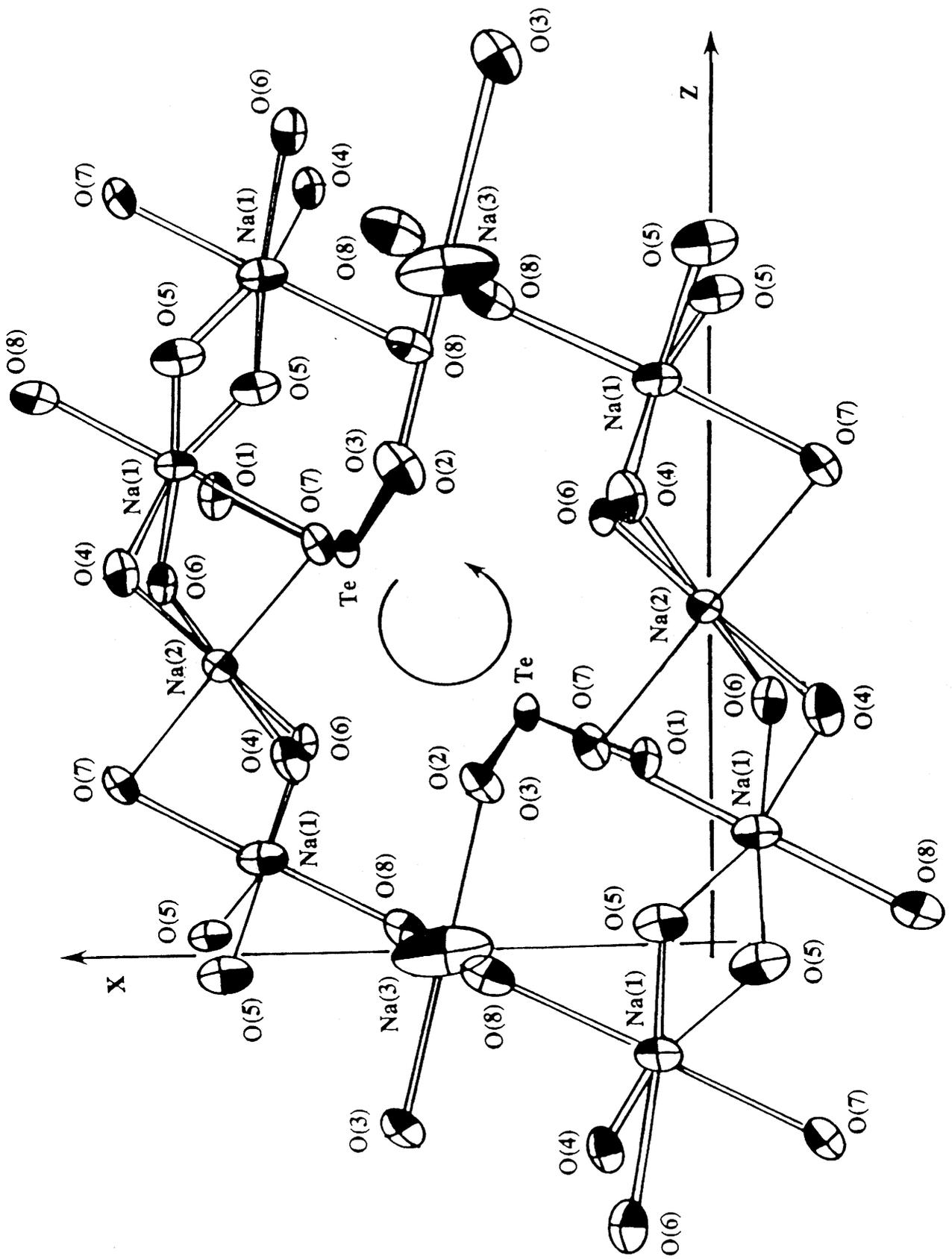


Figure III.1.1.4: projection, parallèlement à l'axe b, d'un quart de la maille de $\text{Na}_2\text{TeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
 [ORTEP; Johnson, 1965]

III.1.2 Structure de la paratellurite α -TeO₂

La structure de la paratellurite α -TeO₂ a été résolue en 1949 par diffraction des rayons X [Stehlik et Balak, 1949] puis par diffraction des neutrons en 1961 [Leciejewicz, 1961], étude affinée par Lindqvist en 1968 [Lindqvist, 1968].

La paratellurite cristallise dans le système quadratique, dans le groupe d'espace D_4^4 . Les paramètres de la maille sont les suivants [Lindqvist, 1968]:

$$\begin{aligned} a &= b = 4,812 \text{ \AA} \\ c &= 7,615 \text{ \AA} \quad c / a = 1,582 \end{aligned}$$

Le nombre de groupements formulaires par maille est de quatre.

Le tableau III.1.2.1 récapitule les distances et les angles de cette structure.

Les bipyramides à base triangulaire qui la constituent (figure III.1.2.1a) sont reliées deux à deux par un atome d'oxygène qui forme une liaison équatoriale pour l'une des bipyramides et une liaison axiale pour l'autre. L'enchaînement des bipyramides trigonales est représenté à la figure III.1.2.1b. On constate que les atomes de tellure (donc les doublets $5s^2$) sont situés en vis à vis, ce qui laisse présager d'un recouvrement partiel des orbitales $5s^2$ menant à la formation d'orbitales moléculaires.

III.1.3 La structure de ZnTeO₃

Ce matériau est uniquement constitué de pyramides TeO₃: il nous servira donc de référence dans nos études structurales.

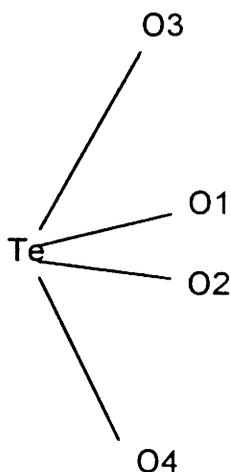
Il a été préparé, à partir du mélange 50 TeO₂ - 50 ZnO, par recristallisation du verre obtenu après trempe. Un spectre RX, attestant de la pureté du ZnTeO₃ préparé, est donné à la figure III.1.3.1.

ZnTeO₃ cristallise dans le système orthorhombique ($a = 7,36 \text{ \AA}$, $b = 6,38 \text{ \AA}$ et $c = 12,32 \text{ \AA}$) avec le groupe d'espace P_{bca} . Le nombre de groupements formulaires par maille est de 8 [Hanke, 1967].

Les distances et angles de cette structure sont reportés dans le tableau III.1.3.1.

distances (Å)	Te - O ₁ = Te - O ₂	1,903
	Te - O ₃ = Te - O ₄	2,082
	Te - Te (x4)	3,740
	Te - Te (x2)	3,827
	Te - Te (x4)	4,070
	O ₁ - O ₂	2,959
	O ₁ - O ₃ = O ₂ - O ₄	2,686
	O ₁ - O ₄ = O ₂ - O ₃	2,775
	O ₃ - O ₄	4,144
angles (degré)	O ₁ - Te - O ₂	102,0
	O ₃ - Te - O ₄	168,5
	O ₁ - Te - O ₄ = O ₂ - Te - O ₄	84,6
	O ₁ - Te - O ₄ = O ₂ - Te - O ₃	88,1
	O - Te - O	139,5

Tableau III.1.2.1: distances et angles de liaison dans la structure α -TeO₂ [Lindqvist, 1968]



distances (Å)	Te - O	1,88 et 1,86 et 1,89
	Zn - O	2,00 et 2,02 et 2,11 et 1,96 et 2,27
angles (degré)	O - Te - O	98,2 et 95,3 et 95,1

Tableau III.1.3.1: distances et angles de liaison de la structure ZnTeO₃ [Hanke, 1967]

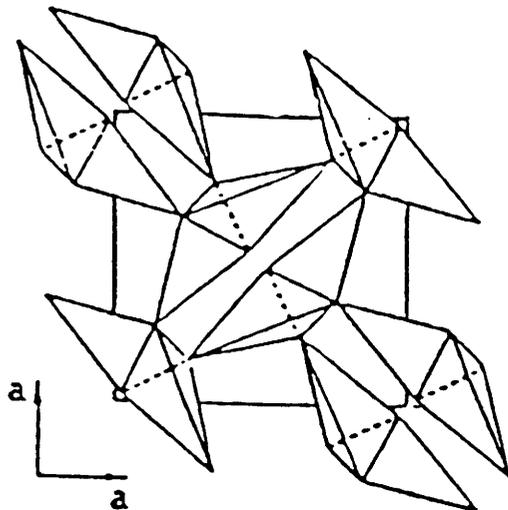


Figure III.1.2.1a: enchaînement des bipyramides trigonales TeO_4 dans la structure de la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ [Yamamoto *et al*, 1994]

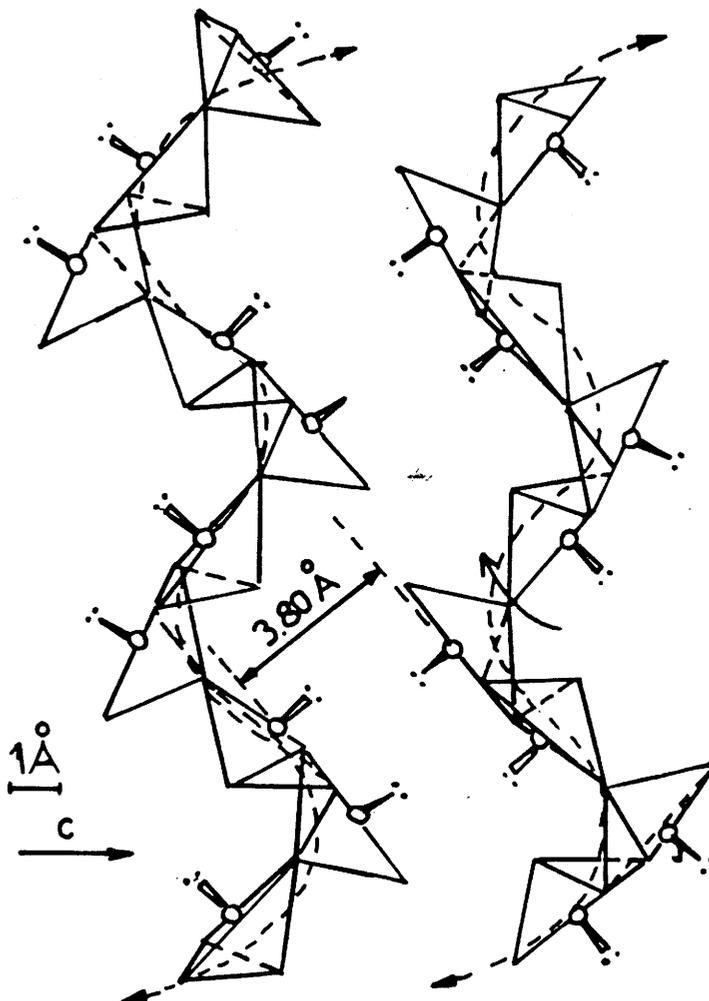
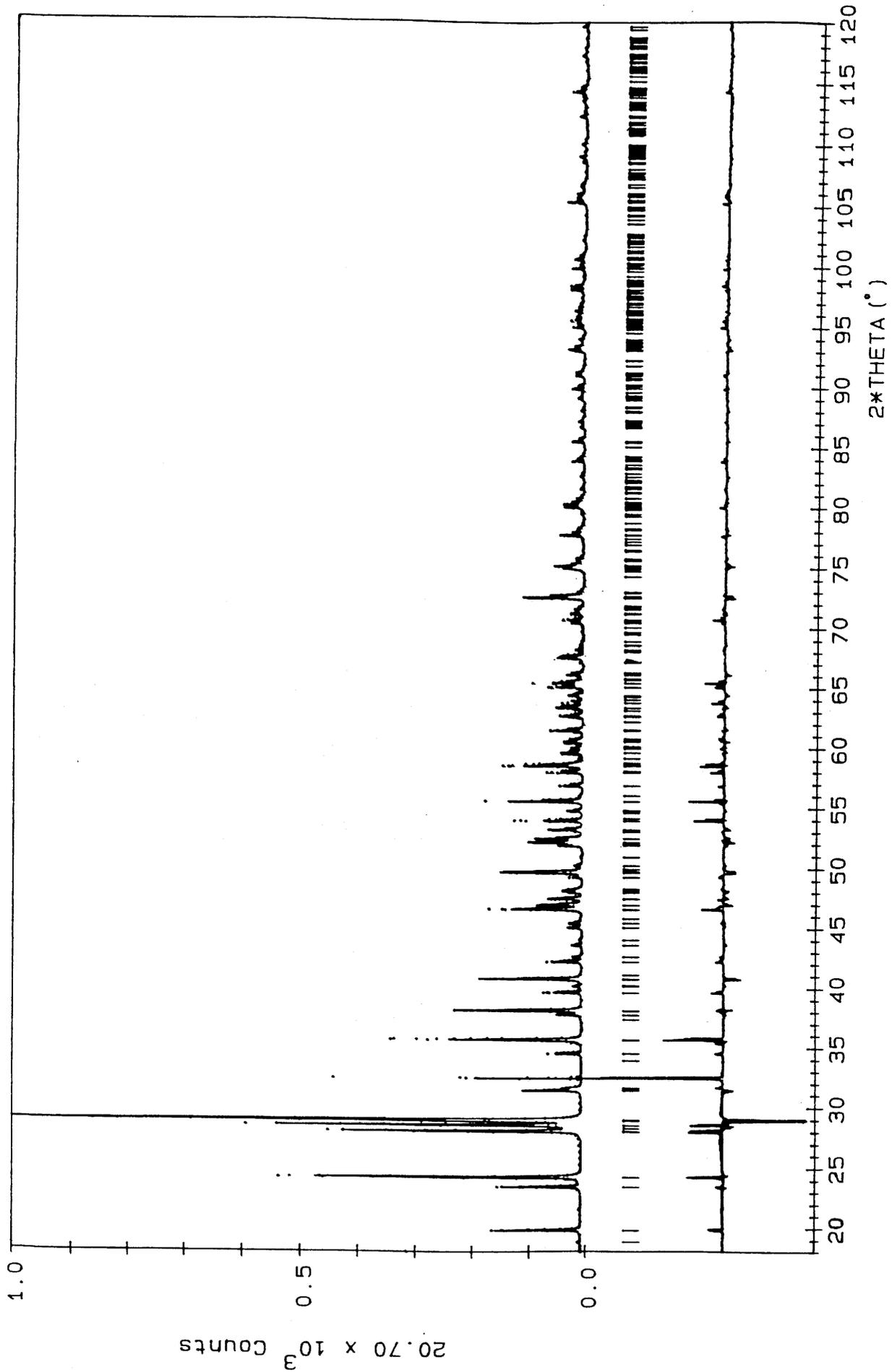


Figure III.1.2.1b: représentation de deux chaînes Te-O dans la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ [Kozhukharov *et al*, 1986]



III.1.4 Structure de la variété H-Nb₂O₅

Huit variétés polymorphes de Nb₂O₅ sont au moins répertoriées dans la littérature [Waring *et al.*, 1973]. Nous avons travaillé avec la variété haute température H-Nb₂O₅ qui est la variété thermodynamiquement la plus stable [Mc Connell *et al.*, 1976].

La structure de H-Nb₂O₅ est constituée de blocs de type ReO₃, à la cote $y = 0$, de 3x5 octaèdres reliés par les sommets et de blocs 3x4 d'octaèdres, à la cote $y = 0,5$, également reliés par leurs sommets (figure III.1.4.1).

Les octaèdres de deux blocs superposés sont reliés par des arêtes communes. Un atome de niobium sur vingt huit occupe un site tétraédrique formé par les sommets des octaèdres (figure III.1.4.2).

Les octaèdres reliés par leurs sommets sont peu distordus (par exemple Nb(2) sur la figure III.1.4.2), contrairement aux octaèdres joints par les arêtes qui présentent de fortes distorsions; il en résulte une grande disparité dans les distances Nb - O (tableau III.1.4.1).

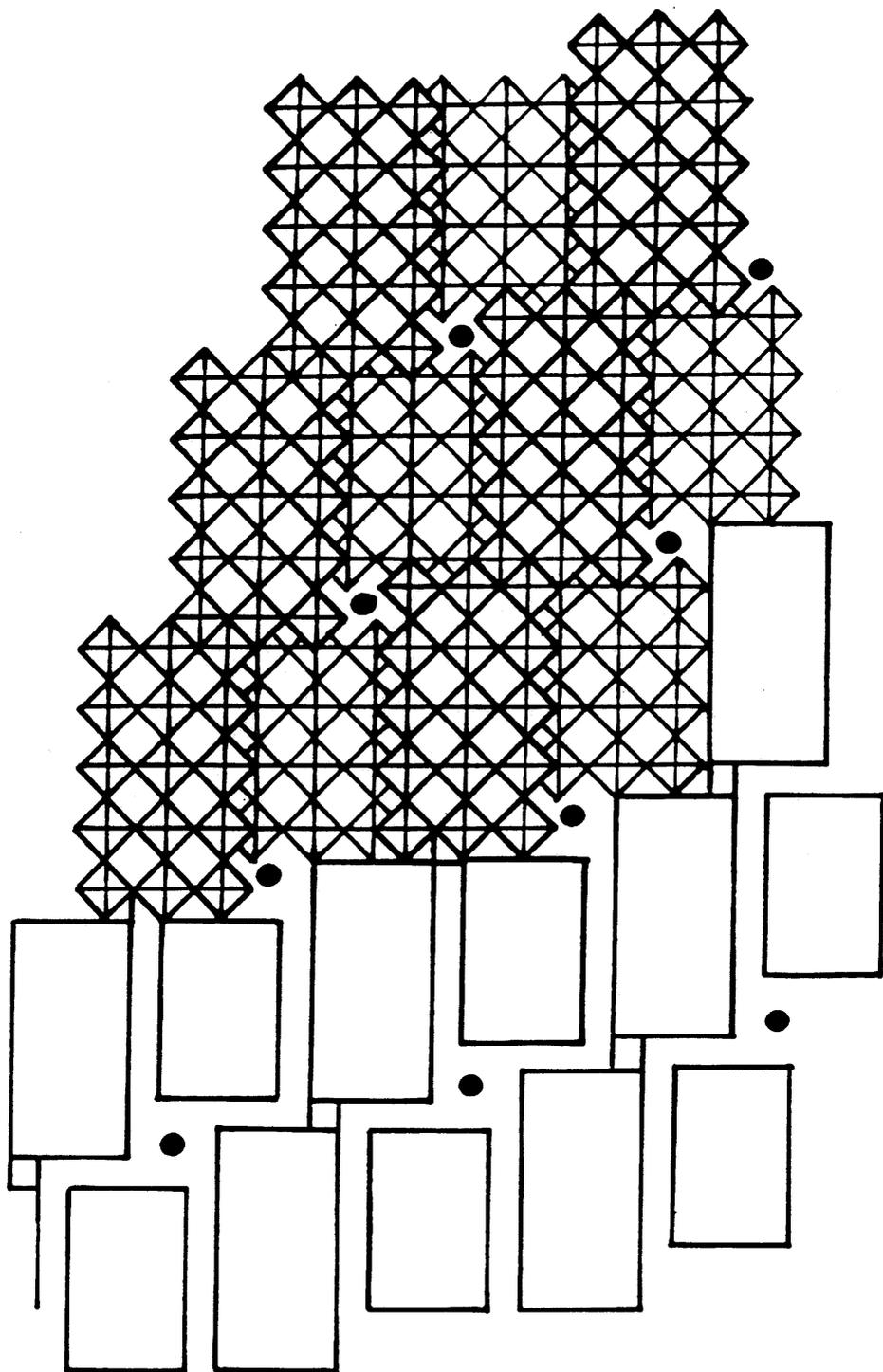


Figure III.1.4.1: structure de H-Nb₂O₅ projetée dans le plan (010) montrant des blocs d'octaèdres (5 x 3) et (4 x 3)
 [Mc Connell *et al.*, 1976]

• atomes de niobium en site tétraédrique

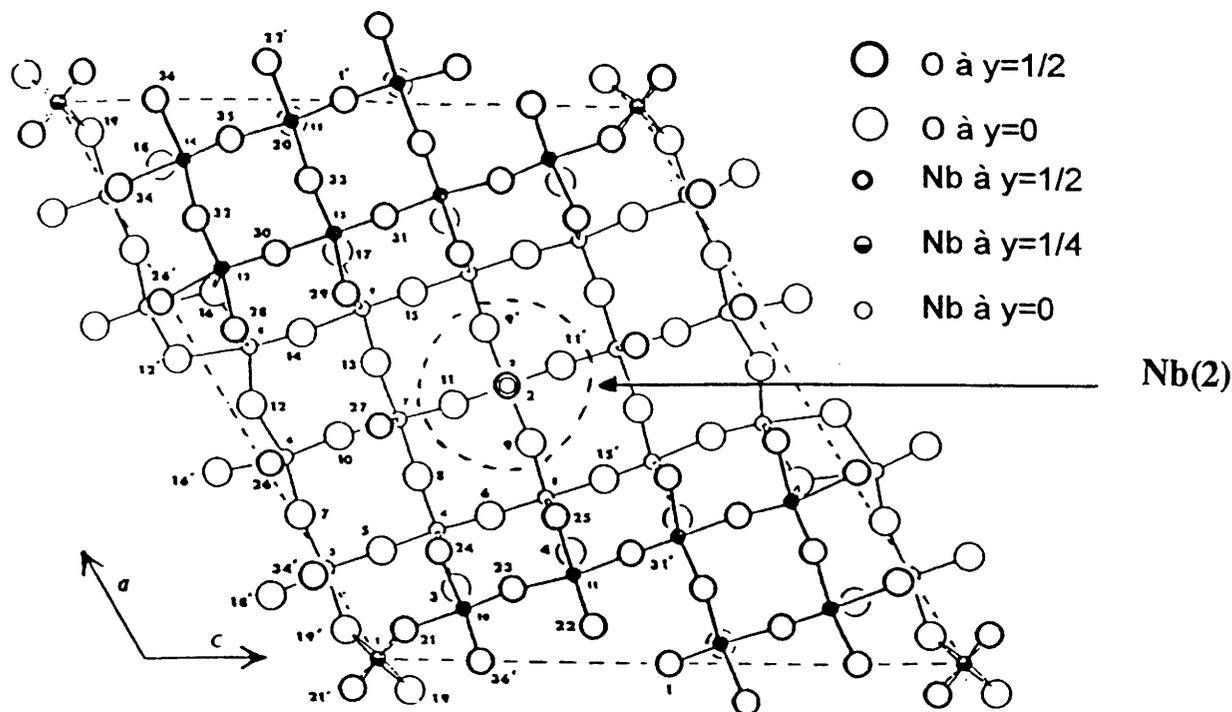


Figure III.1.4.2: projection dans le plan (010) de la structure de H-Nb₂O₅
[Gatehouse *et al*, 1964]

atome Nb	atome O lié	distances Nb-O (Å) *	moyenne des distances Nb-O (Å)
2	2(2); 9(2), 11(2)	1,91(2); 1,99(2) 1,97(2)	1,96
3	34'(2); 7,5,19', 18'	1,92(2); 1,98 1,96 2,16 2,17	2,02
4	24(2); 3,5,8,6	2,06(2); 2,06 1,98 1,84 1,92	1,98
5	25(2); 4,6,9,15'	2,03(2); 2,04 1,92 1,85 2,01	1,98
6	26(2); 12,10,7,16'	2,01(2); 2,19 1,85 1,92 2,14	2,02
7	27(2); 10,13,11,8	2,02(2); 2,16 2,00 1,84 1,98	2,00
8	28(2); 16,14,12,12'	2,02(2); 1,95 1,82 1,89 2,31	2,00
9	29(2); 17,15,13,14	2,04(2); 2,24 1,77 1,81 2,14	2,01
10	3(2); 24,23,36',21	2,06(2); 2,00 1,85 1,80 2,14	1,99
11	4(2); 25,31',22,23	2,04(2); 2,07 2,04 1,80 2,00	2,01
12	16(2); 32,30,28,26'	2,09(2); 1,85 1,84 2,02 2,24	2,03
13	17(2); 33,31,29,30	1,98(2); 1,82 1,79 2,11 2,06	1,96
14	18(2); 36,35,32,34	2,00(2); 2,02 1,73 2,00 2,26	2,00
15	20(2); 22', 1',33,35	1,91(2); 2,03 1,89 2,00 2,14	1,98

* dans le même ordre que dans la colonne n°2

Tableau III.1.4.1: distances interatomiques niobium (en site octaédrique)- oxygène
dans la structure H-Nb₂O₅
[Gatehouse *et al*, 1964]

III.2. Spectroscopie Raman

III.2.1 Conditions d'expériences

Ces expériences ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline de Bordeaux I, en collaboration avec M. Couzi.

- conditions d'enregistrement -

Un laser argon ionisé émettant dans le vert (514,5 nm) a été utilisé comme source excitatrice. Les spectres enregistrés en polarisation verticale (VV) de 50 à 1000 cm^{-1} ont une résolution de 2 à 3 cm^{-1} .

- mise en forme des échantillons -

Les verres étudiés par spectroscopie Raman se présentent sous forme de lames à faces parallèles de 1,5 mm d'épaisseur et de 1 cm^2 de surface. Les deux faces des verres ont été au préalable polies au CPMOH par F. Adamietz avec une qualité optique de l'ordre de $\lambda / 10$ [Duchesne, 1993].

- matériaux de référence -

Ce sont

- * la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$
- * ZnTeO_3
- * $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$

dont les structures ont été détaillées au paragraphe III.1.

Le spectre de diffusion Raman de la paratellurite est présenté à la figure III.2.1. Les deux bandes de plus haute énergie apparaissent à environ 640 et 400 cm^{-1} . La bande à 640 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration asymétrique du groupement $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$ formé par deux liaisons non équivalentes, l'oxygène axial d'un groupement devenant l'oxygène équatorial d'un groupement voisin [Sekiya *et al.*, 1992; 1994]. Elle est donc caractéristique d'un réseau continu de bipyramides trigonales TeO_4 .

La bande Raman à 400 cm^{-1} est due à des modes de déformation de liaisons Te-O-Te , elle indique l'existence d'un réseau continu d'entités TeO_n avec n égal à 4, 3+1 et/ou 3 [Sekiya *et al.*, 1994].

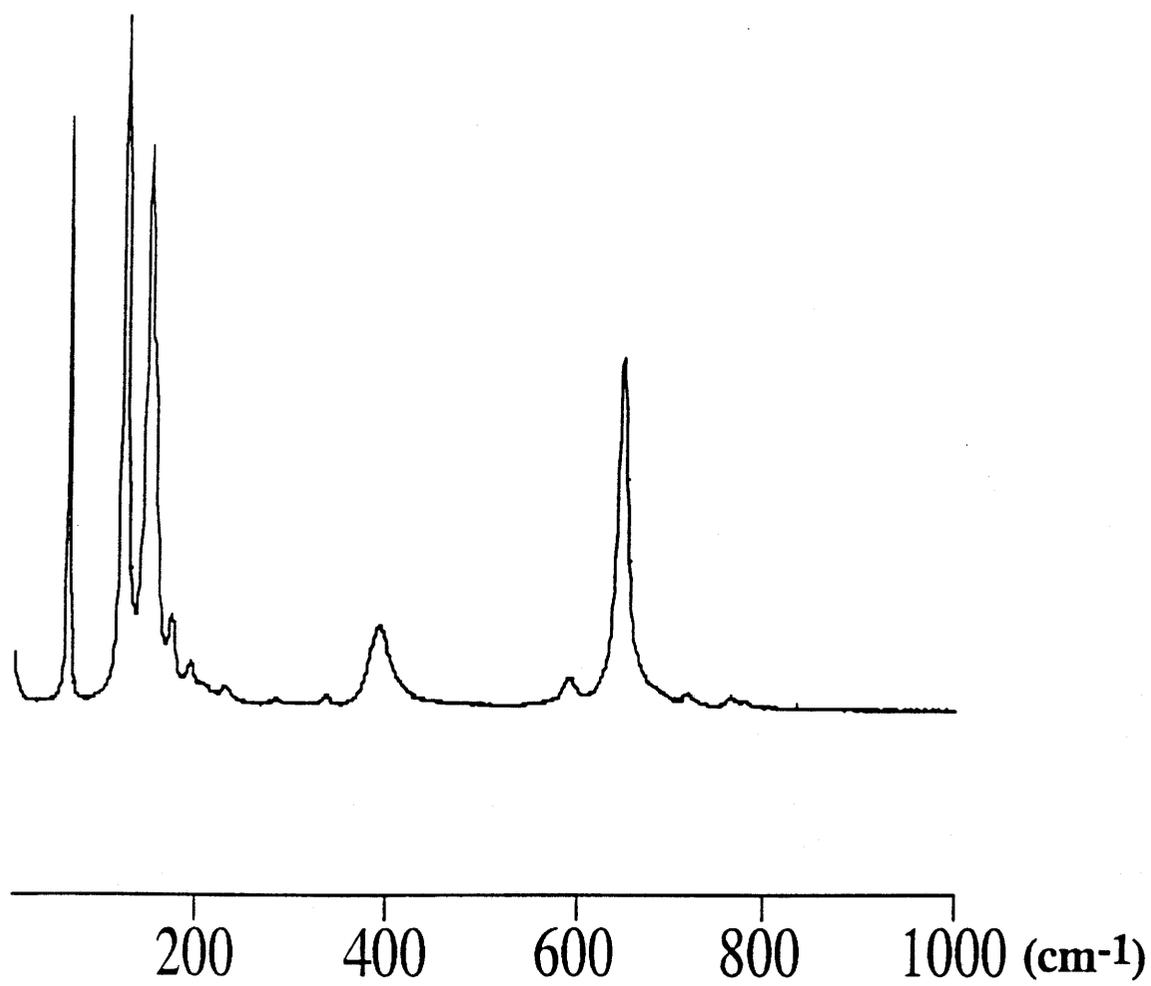


Figure III.2.1: spectre de diffusion Raman de la paratellurite α - TeO_2

III.2.2 Résultats d'expériences et discussion

a) Les verres d'oxyde de tellure exempts d'oxyde de niobium

* Les verres du système TeO₂-ZnO

Les spectres relatifs aux deux compositions étudiées de ce système (25 et 30 % de ZnO), ainsi qu'aux matériaux de référence, sont présentés à la figure III.2.2. Les positions des bandes Raman sont reportées dans le tableau III.2.1. Ont également été données les positions des bandes observées par H. Bürger *et al* [1992] pour le matériau cristallisé Zn₂Te₃O₈. Ce composé est en effet uniquement constitué de groupements TeO₄ et TeO₃₊₁ [Hanke, 1966].

matériau	position des bandes (cm ⁻¹)							
paratellurite α-TeO ₂	-	-	-	640	600	390	-	-
Zn ₂ Te ₃ O ₈	790	740	690	640	600	400	f	f
ZnTeO ₃	780	-	690	-	-	400	360	290
verre 75TeO ₂ -25ZnO	-	730	-	650	-	410	-	-
verre 70TeO ₂ -30ZnO	-	740	-	660	-	410	-	f

f: bande d'intensité faible

D'après Sekiya *et al* [1992; 1994], la bande

à 640 cm⁻¹ est caractéristique de groupements TeO₄

à 740 cm⁻¹ est attribuée aux groupements TeO₃₊₁

à 790 cm⁻¹ est due aux vibrations Te-O⁻ de polyèdres TeO₃₊₁ et TeO₃

à 280 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de pyramides TeO₃ ayant des oxygènes non pontants.

Tableau III.2.1: positions des bandes Raman en cm⁻¹

La bande à environ 650 cm⁻¹ caractéristique de bipyramides trigonales TeO₄ et la bande à 400 cm⁻¹ qui suggère l'existence d'un réseau continu de groupements TeO_n [Sekiya *et al*, 1992] se retrouvent dans les spectres Raman des deux verres.

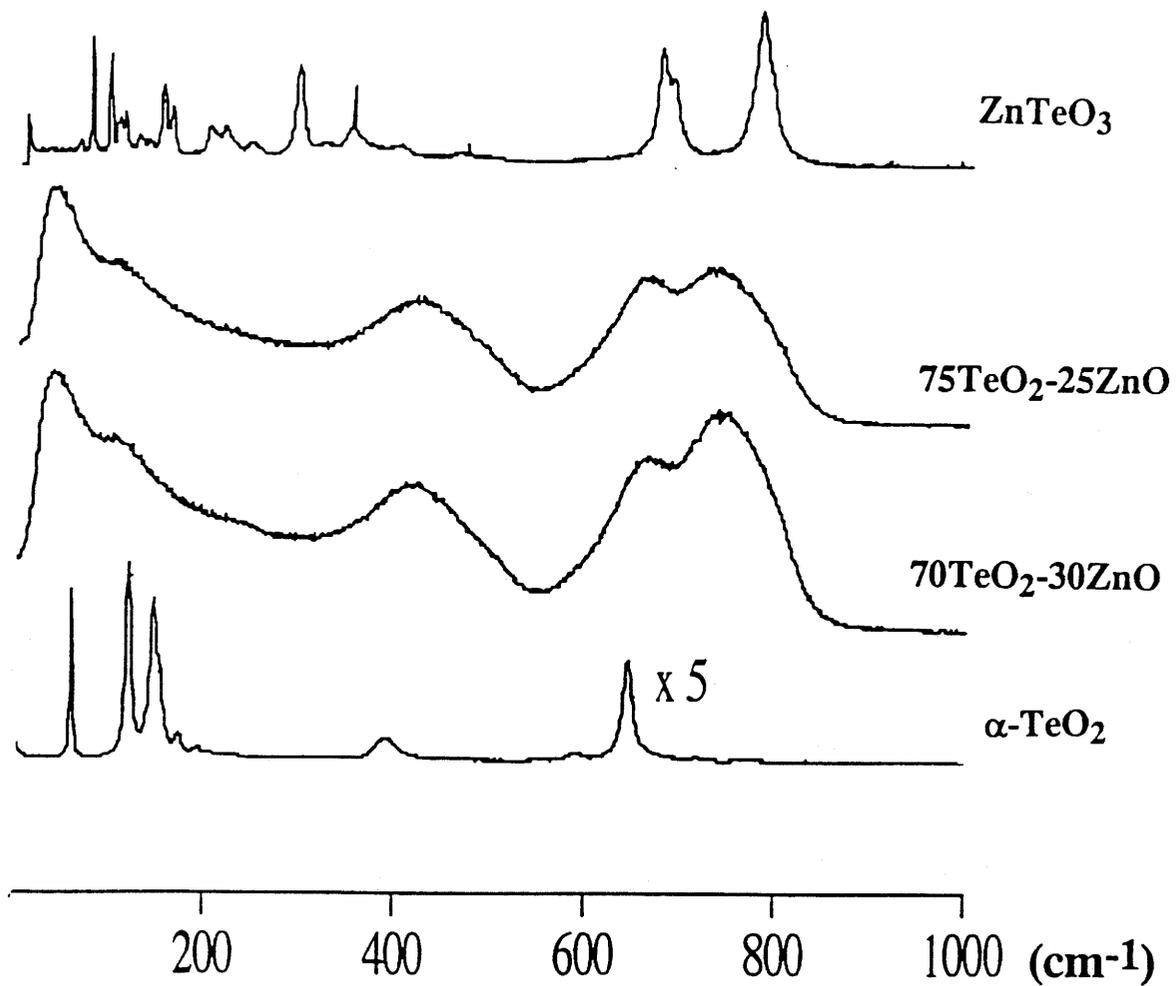


Figure III.2.2: spectres Raman des verres du système TeO₂-ZnO

Une troisième large bande, vers 730 cm^{-1} , est également visible. Son intensité augmente avec le pourcentage en ZnO introduit dans les verres, comme d'ailleurs le rapport des intensités des bandes I_{730} / I_{650} .

Les bandes associées aux matériaux cristallisés sont fines et bien résolues contrairement à celles observées dans les spectres Raman des verres. L'appréciation de l'origine de ces dernières n'en devient que plus compliquée. Ainsi les bandes à 740 et 790 cm^{-1} repérées dans les spectres Raman de ZnTeO_3 et $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ sont elles susceptibles de se retrouver dans la bande Raman étendue observée autour de 730 cm^{-1} dans les verres (tableau III.2.1).

T. Sekiya *et al* [1992, 1994], face à ce problème, ont décomposé les bandes Raman des matériaux vitreux à l'aide de gaussiennes, qui sont associées à des bandes caractéristiques de groupements TeO_n retrouvés dans des matériaux cristallisés de référence. Dépendant fortement de l'expérimentateur, la décomposition des bandes Raman semble délicate et peu adaptée pour trouver avec exactitude leur attribution.

L'absence d'une bande à 280 cm^{-1} , caractéristique de pyramides TeO_3 , peut cependant nous aider à conclure cette discussion. Nous considérerons donc que la large bande observée autour de 730 cm^{-1} est due à des vibrations de liaisons Te-O appartenant à des groupements TeO_{3+1} , en accord d'ailleurs avec les résultats de H. Bürger *et al* [1992]. La proportion de ces groupements augmente avec le pourcentage de ZnO comme le suggère l'évolution des rapports des intensités des bandes à 730 et 650 cm^{-1} I_{730} / I_{650} .

* Les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Les spectres Raman sont représentés sur la figure III.2.3. Deux larges bandes à 450 cm^{-1} et 670 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement s'étalant de 730 à 900 cm^{-1} sont observés.

Comme précédemment, la bande à 450 cm^{-1} est attribuée à des vibrations de réseau Te-O-Te issus d'entités TeO_4 , TeO_{3+1} et/ou TeO_3 . Cette bande suggère, sans plus de précision, l'existence d'un réseau continu d'entités TeO_n ($n = 4, 3+1$ et 3) [Sekiya *et al*, 1992].

La bande à 660 cm^{-1} , par comparaison avec le spectre Raman de la paratellurite, peut être attribuée à des groupements TeO_4 .

Enfin, l'épaulement visible de 730 cm^{-1} à 900 cm^{-1} semble provenir de la contribution de groupements TeO_{3+1} comme l'a suggéré l'analyse des spectres Raman des verres $\text{TeO}_2\text{-ZnO}$. L'intensité de la bande à 650 cm^{-1} diminue et le rapport des intensités des bandes $I_{\text{épaulement}} / I_{650}$ augmente avec le pourcentage en Al_2O_3 , signe de la transformation progressive des groupements TeO_4 sous l'effet de l'addition d'alumine.

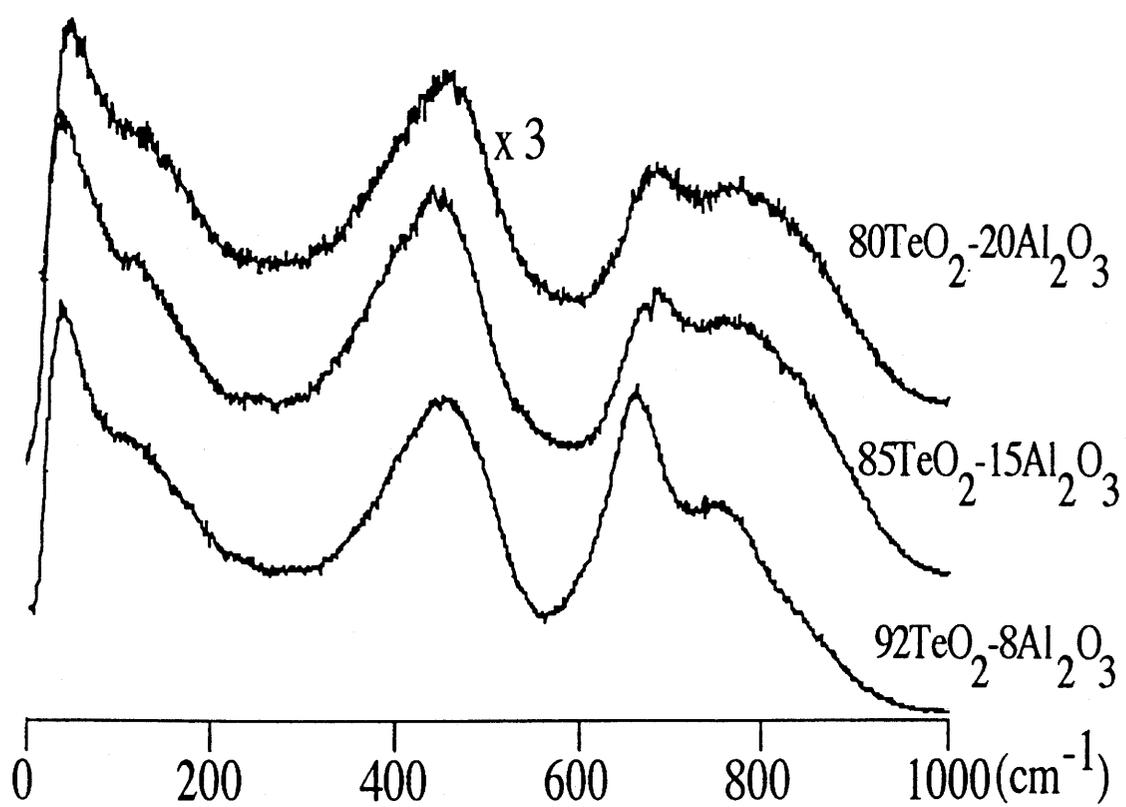


Figure III.2.3: spectres Raman des verres du système TeO_2 - Al_2O_3

Enfin, aucune bande ne nous permet d'envisager avec certitude l'existence de groupements TeO_3 .

b) Les verres à base d'oxyde de tellure contenant de l'oxyde de niobium

Avant de passer à l'analyse des spectres, il paraît nécessaire de rappeler l'essentiel des résultats des études Raman effectuées antérieurement sur des matériaux contenant du niobium.

L'ion Nb^{5+} se présente, dans l'ensemble des matériaux, sous forme d'octaèdres plus ou moins distordus, ainsi que beaucoup plus rarement en coordinence tétraédrique comme dans les niobates de terres rares (YNbO_4) [Blasse, 1973] et dans $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (1 site sur 28) [Gatehouse *et al.*, 1964].

Nous supposons donc, pour cette analyse, que l'ensemble des atomes de niobium se trouve dans des sites octaédriques.

Les bandes Raman attribuées aux vibrations de liaison Nb-O d'octaèdres NbO_6 apparaissent sur un domaine de fréquence s'étalant de 400 cm^{-1} à 1000 cm^{-1} . Seules seront, cependant, considérées dans cette discussion les positions des bandes les plus intenses à haute énergie en fonction de trois paramètres:

- a) la longueur de la liaison Nb-O
- b) la distorsion de l'octaèdre NbO_6
- c) le nombre de liaisons non pontantes

a) Les bandes Raman observées vers 900 cm^{-1} sont attribuées à des octaèdres fortement distordus possédant une liaison Nb-O courte (environ $1,70 \text{ \AA}$) non pontante [Fukumi et Sakka, 1988; Husson et Repelin, 1983]. En effet, d'après des études par diffusion Raman d'Husson *et al* sur un ensemble de composés cristallisés, les domaines de fréquence d'élongation des liaisons Nb-O varient notamment suivant le degré de pontage des atomes d'oxygènes [Husson et Repelin, 1983]. Ainsi, les vibrations de liaisons Nb-O terminales (c'est-à-dire de liaisons Nb-O non pontantes avec à proximité un alcalin pour assurer la neutralité) apparaissent vers 900 cm^{-1} , tandis que les vibrations de liaisons Nb-O pontantes sont décalées vers des énergies plus basses. Cette bande a d'ailleurs été mise en évidence dans les structures de type colombite MNb_2O_6 (avec $M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ni} \dots$). Dans ces structures, les octaèdres NbO_6 sont associés par deux arêtes en chaînes parallèlement à l'axe c, chaînes qui sont liées deux à deux par des sommets communs pour former des doubles chaînes. Chaque octaèdre NbO_6 partage deux arêtes et cinq sommets, ce qui fait

apparaître une liaison Nb-O terminale à l'origine de la bande Raman observée à 900 cm^{-1} [Husson *et al*, 1977].

b) Le déplacement en énergie des bandes Raman associées aux octaèdres NbO_6 est à relier aux changements structuraux de ces octaèdres, notamment à leur degré de distorsion comme le montre la figure III.2.4 [Shannon, 1976]. Sur cette figure est représentée la position en nombre d'onde de la bande Raman associée à l'octaèdre NbO_6 en fonction de son degré de distorsion Δ dans différents matériaux cristallisés. Plus l'octaèdre est distordu, plus la bande Raman se déplace vers les hautes énergies.

c) Dans le domaine entre 900 et 800 cm^{-1} , une étude de Fukumi et Sakka [1989] de la position des bandes Raman associées à des cristaux dans lesquels les octaèdres NbO_6 présentent un nombre variable d'oxygènes non pontants révèle que la position de la bande Raman se décale vers 800 cm^{-1} lorsque le nombre d'oxygènes non pontants des octaèdres NbO_6 augmente.

Enfin, la position en énergie de la bande Raman associée aux vibrations des liaisons Nb-O peut également être un indicateur de la dimensionnalité du réseau niobium-oxygène. Ainsi, une raie intense est observée vers 900 cm^{-1} dans les spectres Raman des structures de type colombite qui sont caractérisées par un réseau niobium-oxygène à deux dimensions [Husson et Repelin, 1977]. Par contre, la formation d'un réseau 3D niobium-oxygène, comme dans les structures de type bronze de tungstène ($\text{NaBa}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ [Burns *et al*, 1969]) ou les structures dérivant de la pérovskite comme LiNbO_3 (BaNb_2O_6 - SrNb_2O_6 [Repelin *et al*, 1979]), décale la bande Raman associée aux liaisons Nb-O vers les basses énergies (600 - 700 cm^{-1}). Dans ces structures, tous les oxygènes sont pontants et, par ailleurs, aucune bande Raman au-dessus de 800 cm^{-1} n'est observée [Fukumi et Sakka, 1988].

Revenons à l'analyse des spectres expérimentaux des systèmes binaires TeO_2 - Nb_2O_5 et ternaires TeO_2 - Nb_2O_5 - R_2O ($\text{R} = \text{Li}, \text{K}$) présentés sur les figures III.2.5 et 6.

Une bande à 650 cm^{-1} , ainsi qu'un épaulement autour de 750 cm^{-1} apparaissent sur tous les spectres.

La bande Raman à 650 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration du groupement $\text{Te-axO}_{\text{eq}}\text{-Te}$ constitué par deux liaisons non équivalentes et caractéristique de groupements TeO_4 . Elle est décalée vers les hautes énergies quand le pourcentage en Nb_2O_5 introduit dans le verre augmente. Une évolution semblable a été observée dans les verres TeO_2 - R_2O où R_2O est un oxyde alcalin [Sekiya *et al*, 1992].

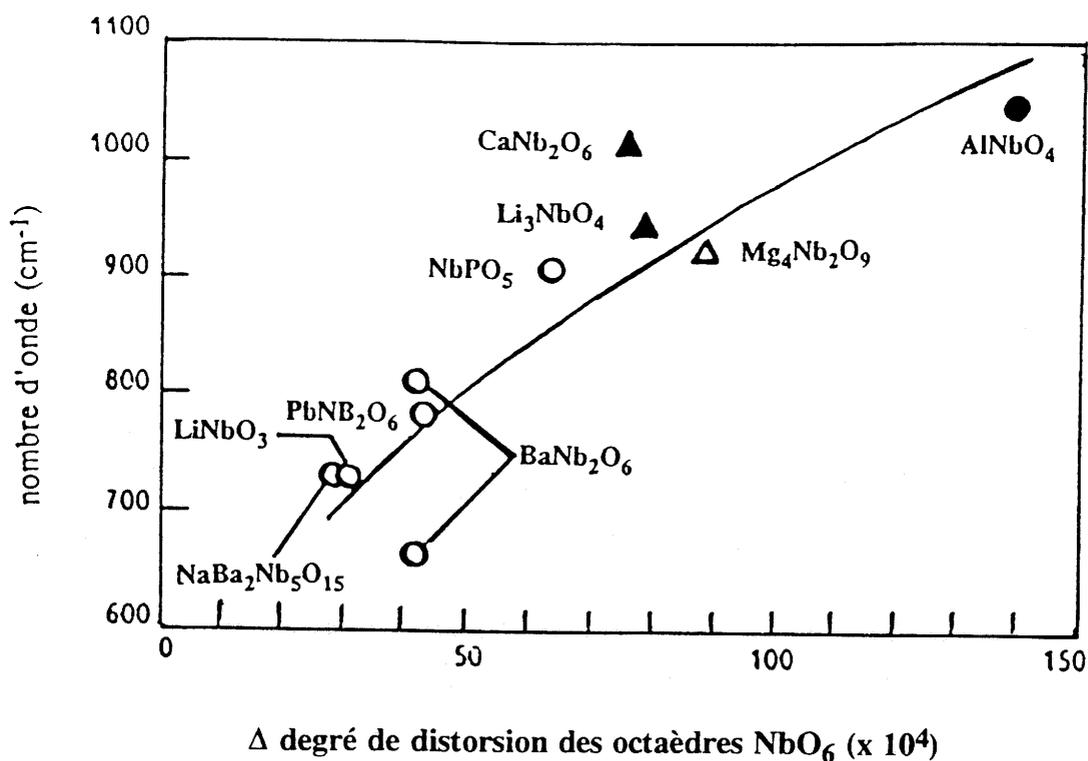


Figure III.2.4: position de la bande Raman associée à la liaison Nb-O suivant le degré de distortion Δ de l'octaèdre NbO₆ [Shannon, 1976]

○ octaèdres sans oxygène non pontants (O_{np}), ni oxygène tri ou tétracoordonné (O_t)

△ octaèdres avec O_{np} , sans O_t

● octaèdres avec O_t , sans O_{np}

▲ octaèdres avec O_{np} et O_t

$$\Delta = 1/6 \sum [(R_i - R_{moy})/R_{moy}]^2 \quad \text{et}$$

R_{moy} : distance Nb-O moyenne

R_i : une distance Nb-O

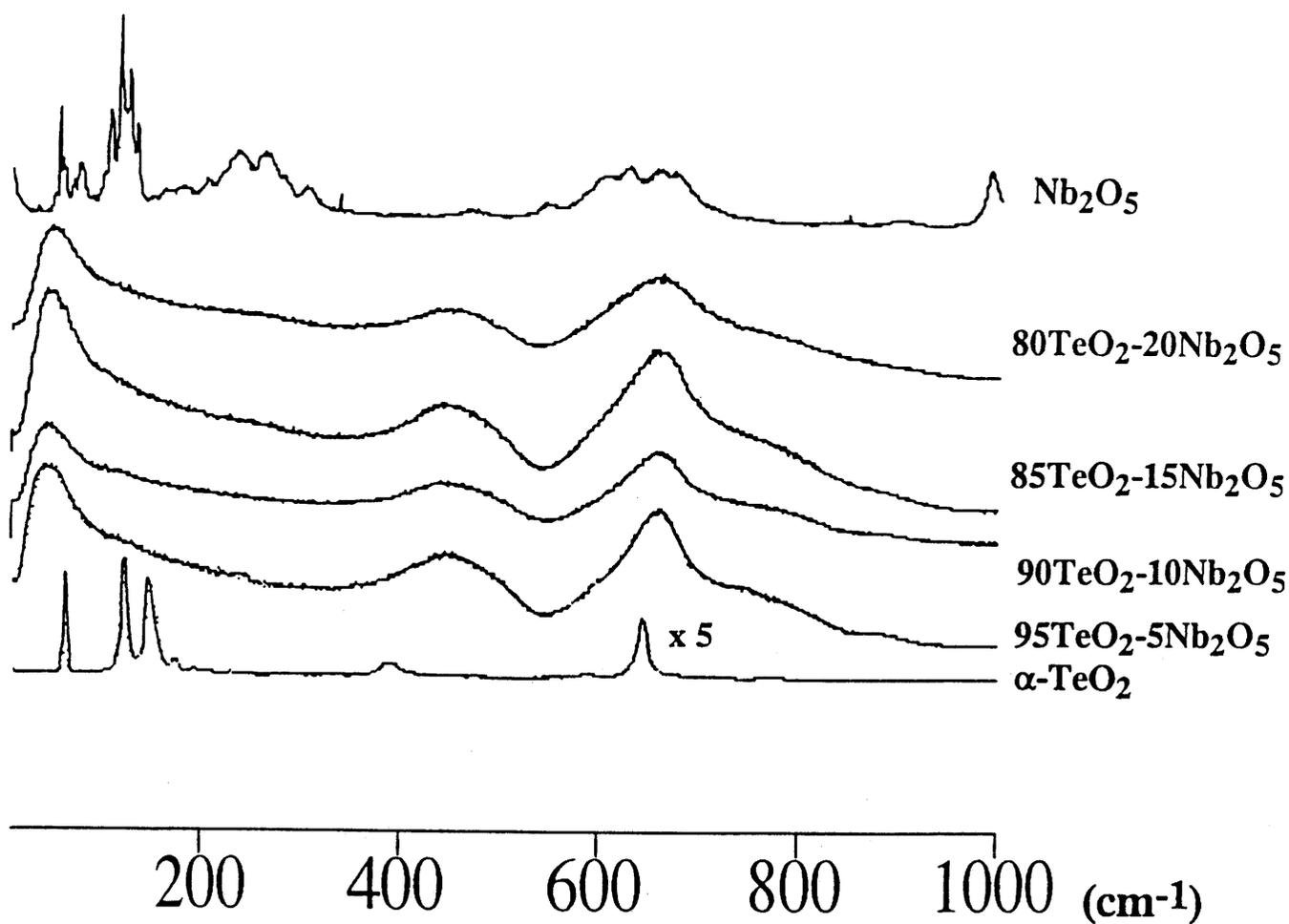
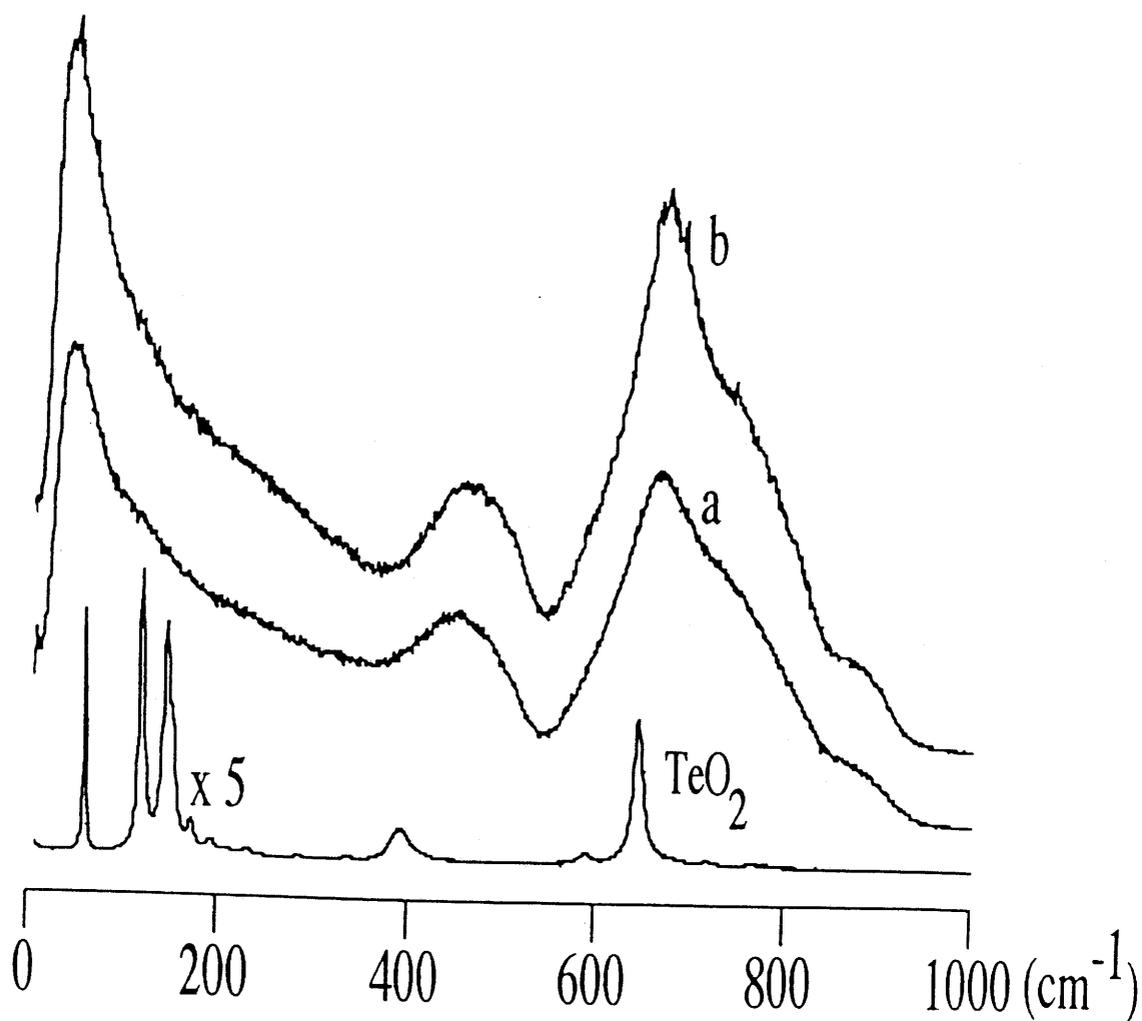


Figure III.2.5: spectres Raman des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$



a: verre 80TeO₂ - 10Nb₂O₅ - 10Li₂O

b: verre 80TeO₂ - 10Nb₂O₅ - 10K₂O

Figure III.2.6: spectres Raman des verres des systèmes
TeO₂ - Nb₂O₅ - M₂O (M = K, Li)

L'épaulement autour de 750 cm^{-1} est, comme pour les systèmes précédemment étudiés, supposé provenir de la contribution de groupements TeO_{3+1} .

Une bande large et peu intense à environ 880 cm^{-1} est également observée pour les faibles concentrations en Nb_2O_5 dans les verres du système $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Elle est attribuée à un mode de vibration Nb-O d'octaèdres NbO_6 caractérisés par une distance Nb-O courte. Cette bande s'atténue pour le verre $85\text{TeO}_2\text{-}15\text{Nb}_2\text{O}_5$ et n'est plus visible pour le verre contenant 20% de Nb_2O_5 . Nous pouvons alors émettre une conjecture. Elle consiste à considérer que la bande à environ 880 cm^{-1} se déplace vers les basses énergies avec le taux en Nb_2O_5 introduit dans le verre, signe d'une diminution de la distorsion des polyèdres NbO_6 , de l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants ou de la dimensionnalité du réseau Nb-O. Cette bande est dans ce cas masquée par l'épaulement dû à la vibration des liaisons Te-O. Une évolution similaire a d'ailleurs été observée pour les verres silicates du système $\text{K}_2\text{O-SiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ dans lesquels l'intensité de la bande à 900 cm^{-1} diminue quand le rapport $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{K}_2\text{O}$ augmente [Fukumi et Sakka, 1988]. Pour le verre contenant 20 % de Nb_2O_5 , un léger épaulement apparaît à 260 cm^{-1} attribué à des modes variés de vibrations O-Nb-O. Cette bande à 880 cm^{-1} est également présente sur les spectres Raman des systèmes ternaires.

En conclusion, l'étude par spectroscopie Raman nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une transformation partielle des groupements TeO_4 en TeO_{3+1} avec le pourcentage en oxyde intermédiaire ou modificateur introduit dans la matrice TeO_2 , quel que soit le système vitreux étudié.

T. Sekiya *et al* [1992] ont, à ce titre, proposé un modèle de coupure des ponts Te-O-Te expliquant les modifications structurales provoquées par l'introduction d'un oxyde alcalin dans le réseau vitreux de bipyramides trigonales et menant à la formation d'entités TeO_{3+1} (figure III.2.7). Pour comparaison sont également donnés dans le tableau III.2.2 les différents types d'entités détectées dans les verres $\text{TeO}_2\text{-R}_2\text{O}$ ($\text{R} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs, Tl}$) par ces mêmes auteurs en fonction du taux en oxyde alcalin introduit. Les tendances révélées par cette étude sont en accord avec nos conclusions.

Dans les verres contenant de l'oxyde de niobium en faible concentration, une bande à environ 880 cm^{-1} , attribuée à la présence d'octaèdres NbO_6 avec une distance courte, est observée. Cette bande se déplace vers les basses énergies quand le pourcentage en Nb_2O_5 est supérieur à 15%, signe de la diminution du degré de distorsion des octaèdres NbO_6 , de l'augmentation du nombre d'oxygènes non pontants ou encore de la dimensionnalité du réseau Nb-O.

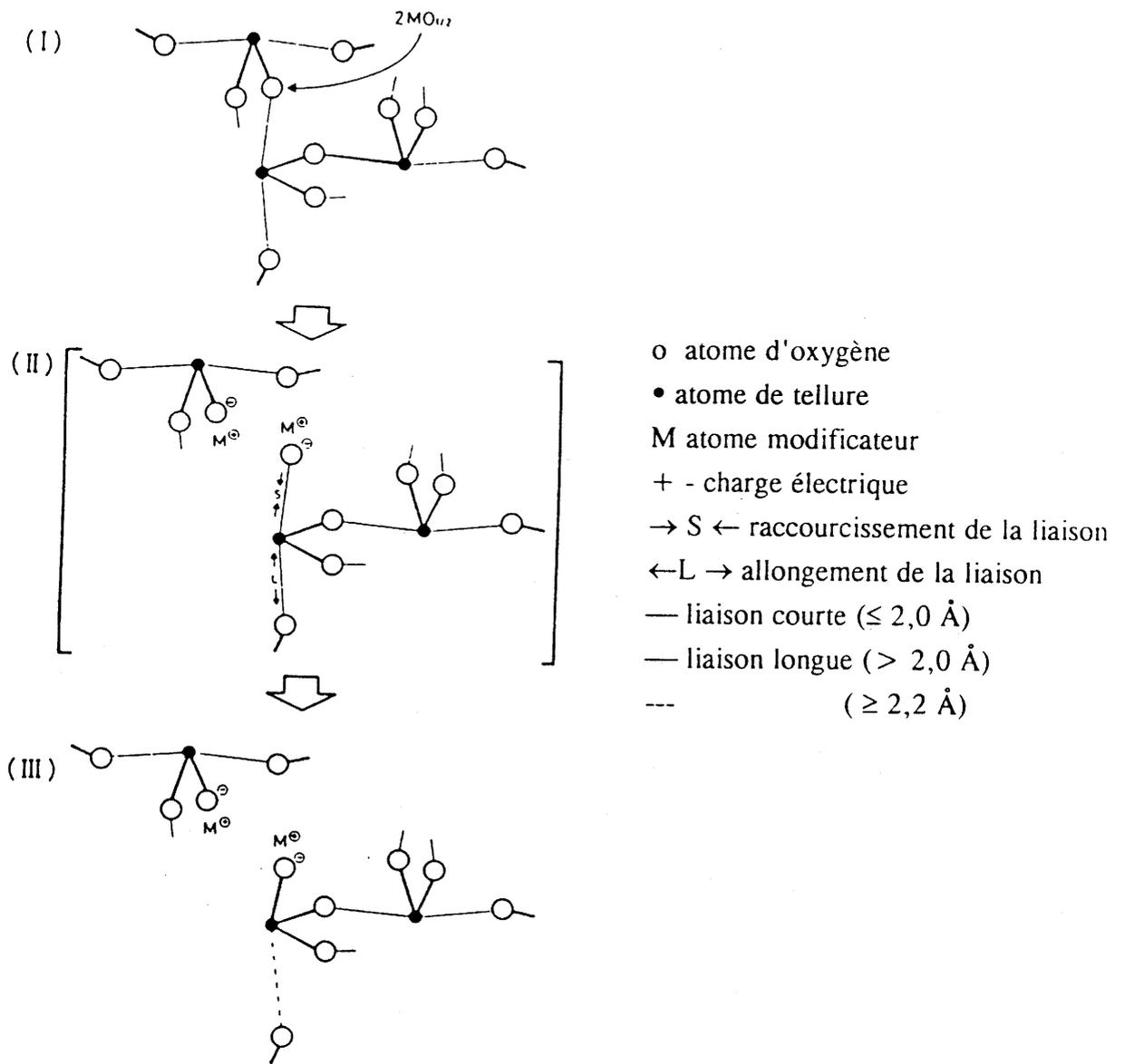


Figure III.2.7: mécanisme de changement structural du réseau de bipyramides trigonales TeO₄ provoqué par l'introduction d'un oxyde MO_{0,5} [Sekiya *et al*, 1992]

x (% molaire)	entités détectées par spectroscopie Raman
< 20	TeO ₄ , TeO ₃₊₁ avec des oxygènes non pontants (ONP)
20 à 30	TeO ₄ , TeO ₃₊₁ et TeO ₃ avec ONP
> 30	Te ₂ O ₅ ²⁻
≈ 50	TeO ₃ , TeO ₃₊₁ , Te ₂ O ₅ ²⁻ , TeO ₃ ²⁻

Tableau III.2.2: entités détectées par T. Sekiya *et al* par spectroscopie Raman dans les verres des systèmes (1-x) TeO₂ - x M₂O (M= Li, Na, K, Rb...)

III.3 Spectroscopie d'absorption X (EXAFS, XANES)

III.3.1 Principes et cheminement de l'analyse

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est à l'heure actuelle l'une des techniques les plus performantes dont nous disposons pour caractériser l'ordre local dans les matériaux amorphes. Produites par l'interaction de la matière avec un rayonnement synchrotron, les oscillations EXAFS, traitées par un formalisme mathématique relativement simple, permettent en effet d'accéder à la connaissance de l'environnement d'un atome (nature et nombre des premiers voisins, distances séparant l'atome central de ses premiers voisins) .

La spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) renseigne quant à elle sur la structure électronique de l'atome étudié ainsi que sur la nature des liaisons chimiques mises en jeu.

Ce premier paragraphe va consister en une description brève, non exhaustive, de ces deux spectroscopies, description des principes théoriques, des appareillages de mesure et des méthodes d'analyse utilisés.

- description d'un spectre d'absorption X -

La spectroscopie d'absorption X repose sur l'effet photoélectrique, c'est-à-dire l'absorption d'un photon X, puis l'excitation ou l'éjection d'un électron d'une couche profonde (K, L...) de l'atome absorbant.

Le spectre d'absorption représente la variation du coefficient d'absorption μ du matériau en fonction de l'énergie E. Un brusque accroissement de ce coefficient, correspondant à la libération d'un photoélectron de vitesse nulle, est appelé seuil d'absorption. La position en énergie du seuil est caractéristique d'un atome donné, ce qui rend cette technique d'analyse sélective. Ces seuils d'absorption sont de type [Koningsberger et Prins, 1988]:

K pour un électron éjecté de l'orbitale 1s de nombre quantique $l = 0$

L_I pour un électron éjecté de l'orbitale 2s de nombre quantique $l = 0$

L_{II} pour un électron éjecté de l'orbitale 2p_{1/2} de nombre quantique $l = +/- 1, 0$

L_{III} pour un électron éjecté de l'orbitale 2p_{3/2} de nombre quantique $l = +/- 1, 0$

L'allure générale d'un spectre d'absorption fait apparaître 3 régions (figure III.3.1.1):

* la région avant le seuil ou *préseuil*. Elle peut présenter des pics correspondant à des transitions des électrons de coeur vers des états excités liés de l'atome ou de la

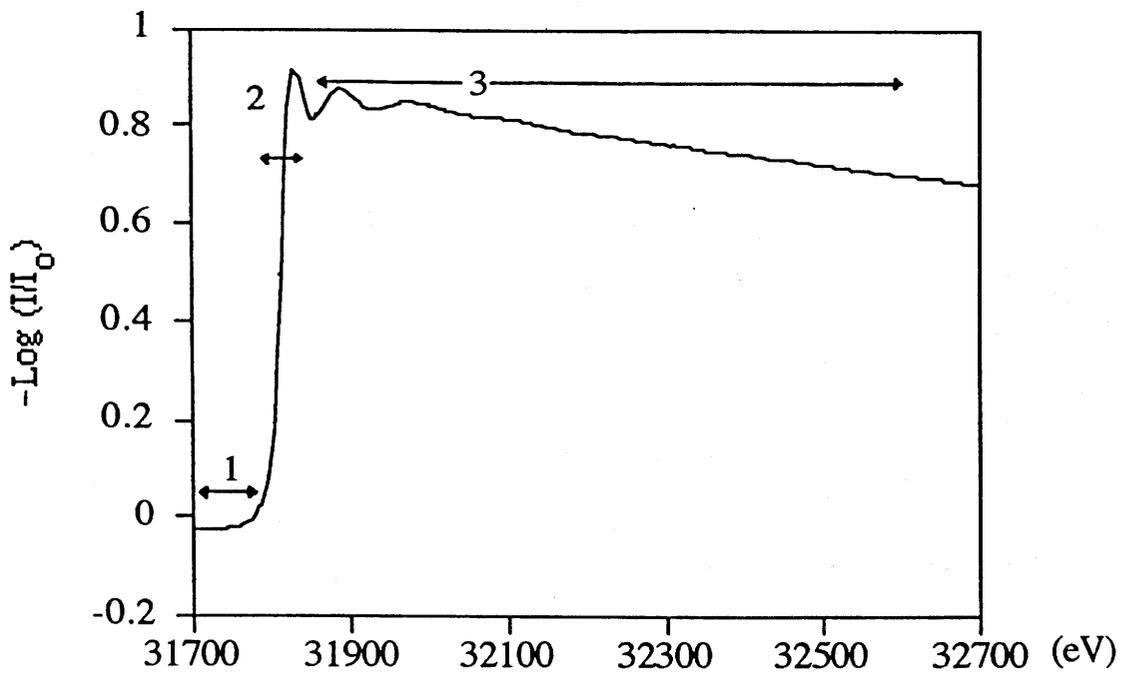


Figure III.3.1.1: allure du spectre d'absorption d'un verre 85TeO₂-15Nb₂O₅

- région 1: préseuil
- région 2: XANES
- région 3: EXAFS

molécule. Cette région donne des informations sur la configuration électronique et la symétrie du site autour de l'atome absorbeur.

* La région appelée *XANES* jusqu'à 50 eV après le seuil d'absorption. Ce signal résulte essentiellement des effets de diffusion multiple du photoélectron éjecté.

* Le domaine des hautes énergies de 100 à 1000-2000 eV après le seuil d'absorption: région de l'*EXAFS*. L'apparition de structures fines (oscillations EXAFS) est le résultat de la réponse de l'environnement de l'atome excité dans le matériau.

- le signal EXAFS -

D'après le formalisme de de Broglie, le photoélectron éjecté peut être associé à une onde de quantité de mouvement $p = \hbar k / (2\pi)$ où k est le vecteur d'onde relié à la longueur d'onde par la relation $\lambda = 2\pi/k$. Cette onde émise par l'atome central est rétrodiffusée par les atomes voisins (figure III.3.1.2). Les phénomènes d'interférences qui en résultent au niveau de l'atome central sont à l'origine des modulations du coefficient d'absorption $\mu(E)$, c'est-à-dire des oscillations EXAFS. L'amplitude et la fréquence de ces modulations sinusoïdales sont liées respectivement au nombre et au type d'atomes voisins et à leur distance par rapport à l'atome absorbeur.

L'analyse des oscillations EXAFS est menée en utilisant l'hypothèse simplificatrice de la diffusion simple. On considère, en effet, que l'onde associée au photoélectron éjecté n'effectue que des allers et retours simples entre l'atome central et les atomes voisins qui la rétrodiffusent. Cette approximation n'est valable que dans un domaine d'énergie éloigné du seuil.

Pour un seuil K , dans l'approximation de l'onde plane et de la diffusion simple, l'expression du signal EXAFS normalisé après extraction du fond continu et de l'absorption atomique, est la suivante [Koningsberger et Prins, 1988]:

$$\chi(k) \propto -\sum [N_i / kR_i^2] f_i(k) e^{-2\sigma_i^2 k^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin(2kR_i + \Phi_i(k)) \quad (1)$$

où k est le vecteur d'onde (en \AA^{-1}) du photoélectron éjecté ($2 \text{\AA}^{-1} \leq k \leq 14 \text{\AA}^{-1}$)

i est l'indice désignant les atomes rétrodiffuseurs d'une même couche situés à la distance R_i de l'atome central, N_i étant leur nombre

$f_i(k)$ est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde centrale par un atome absorbant i

$\Phi_i(k)$ est le déphasage subi par le photoélectron au cours de son aller retour depuis le centre de l'atome absorbeur

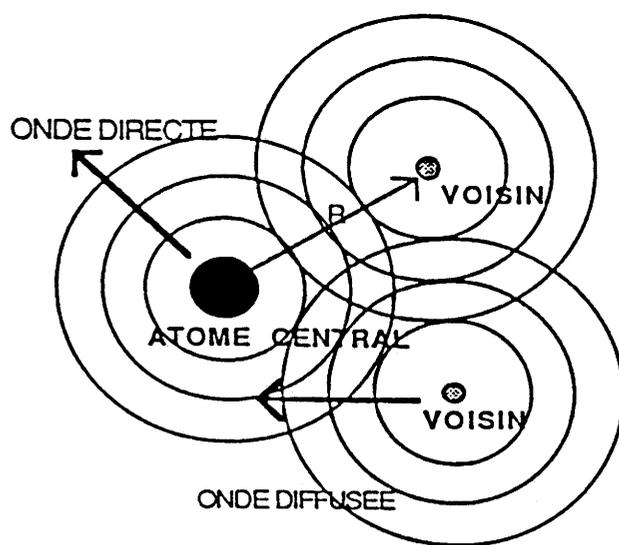


Figure III.3.1.2: schéma du phénomène d'interférences entre l'onde directe émise par l'atome central et les ondes rétrodiffusées par les atomes voisins

$\exp(-2k^2\sigma^2)$ est un terme d'amortissement traduisant le désordre structural statique et d'origine thermique. Si l'on considère que les distances R_i se distribuent suivant une gaussienne, le facteur de Debye-Waller σ (Å) correspond à la largeur à mi hauteur de cette gaussienne. Il donne donc une indication sur la dispersion des distances R_i . Ce facteur atténue le signal surtout aux fortes valeurs de k .

$\exp(-2R_i/\lambda(k))$ est un autre terme d'amortissement du signal lié aux pertes inélastiques dans le processus de diffusion. $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen du photoélectron pendant sa durée de vie. Lors des simulations, la constante du libre parcours moyen $\Gamma(k) = k / \lambda(k)$ est plus généralement utilisée. Cette atténuation joue surtout sur les faibles valeurs de k .

L'étude des oscillations EXAFS donne donc accès aux paramètres cristallographiques R_i , N_i et σ_i si l'on dispose des paramètres électroniques $f_i(k)$, $\Phi_i(k)$ et $\lambda(k)$. Sélective, cette technique d'analyse permet de plus d'accéder à des informations sur le désordre local (par le paramètre de Debye -Waller σ).

Au cours de notre étude, nous nous sommes inspirés des travaux de thèse du LURE de A. Michalowicz [1990] et C. Cartier [1988], ainsi que l'article de P.A. Lee *et al* [1981].

- traitement du signal EXAFS -

Le traitement des spectres EXAFS passe par 4 étapes développées sur l'organigramme de la figure III.3.1.3.

Etape préliminaire: Enregistrement du signal $\ln(I_0 / I)$ en fonction de l'énergie E
où I_0 et I sont respectivement les intensités du faisceau incident et du faisceau transmis,

Etape 1: Obtention du signal EXAFS $\chi(k)$ normalisé après extraction du fond continu d'absorption,

Etape 2: Analyse spectrale par transformée de Fourier du signal normalisé pondéré $k^3\chi(k)$,

Passage de l'espace $k(\text{Å}^{-1})$ à l'espace des distances R (Å) et obtention de la distribution radiale $F(R)$,

Etape 3: Filtrage d'une sphère de coordination et passage à la transformée de Fourier inverse,

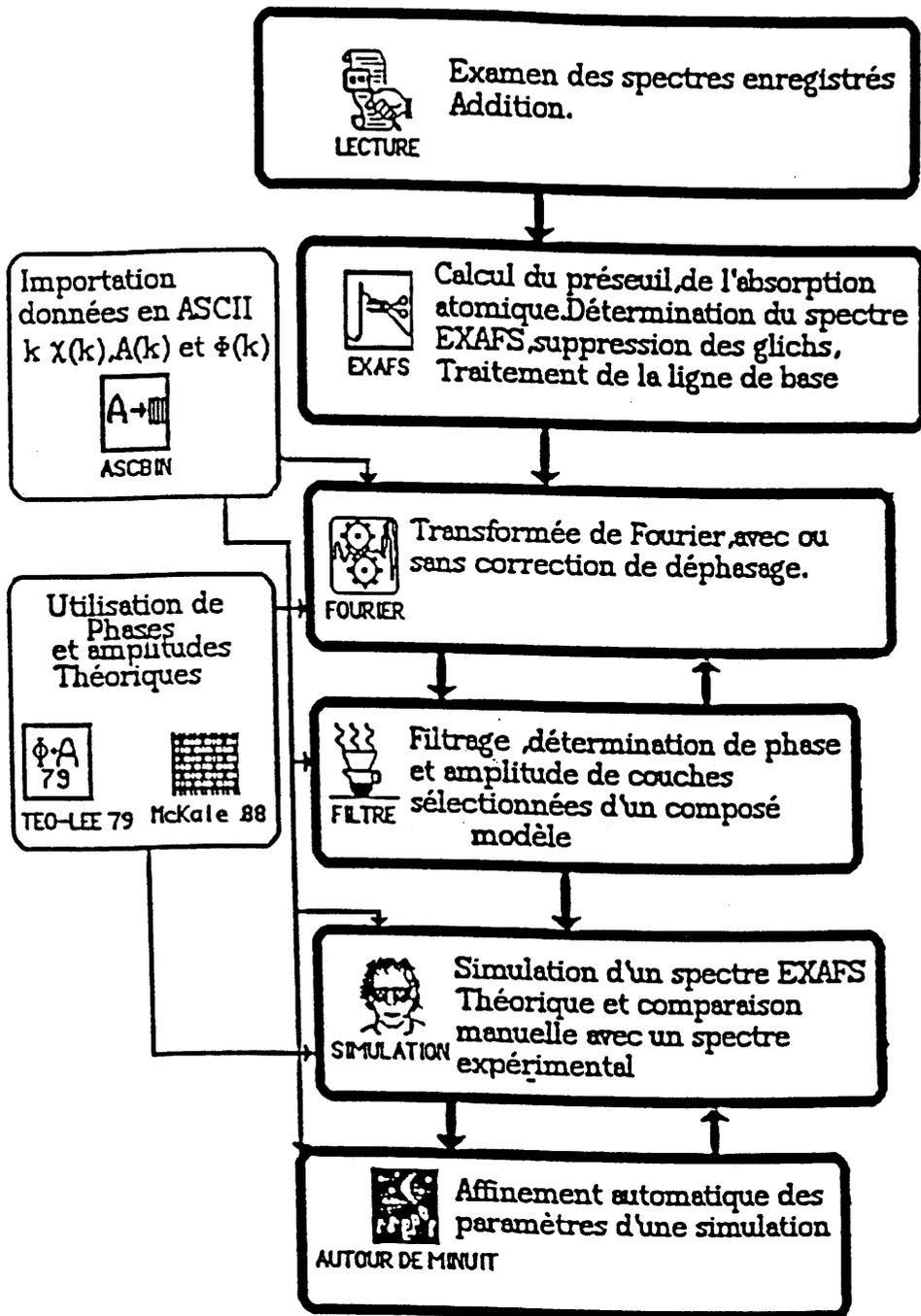


Figure III.3.1.3: organigramme du traitement du signal EXAFS
[Michalowicz, 1990]

Etape 4: Ajustement à partir de la transformée de Fourier inverse de la couche sélectionnée, par la méthode des moindres carrés, à l'aide d'un programme " Autour de minuit " du CERN.

III.3.2 Etude aux seuils K ET L_{III} du tellure des verres des systèmes $TeO_2-Al_2O_3$ et $TeO_2-Nb_2O_5$

Peu d'études de l'environnement du tellure dans des systèmes vitreux par spectroscopie d'absorption X avaient été publiées lorsque nous avons débuté ce travail. Le tableau III.3.2.1 en dresse un résumé.

III.3.2.1 Procédure expérimentale

- conditions d'enregistrement -

Les spectres EXAFS au seuil K du tellure (31813 eV) ont été enregistrés en transmission au LURE (Orsay-France), sur la station EXAFS III, à température ambiante. L'énergie des positrons dans l'anneau de stockage D.C.I est de 1,85 GeV (avec une intensité moyenne de 150 mA). La station EXAFS III utilisée était équipée d'un monochromateur à double réflexion de Bragg constitué de deux cristaux de germanium Ge(400) et fournissant une résolution de l'ordre de 25 eV. L'élimination des harmoniques a été obtenue en dérégulant légèrement le parallélisme des cristaux. Les intensités des faisceaux incident I_0 et transmis I , avant et après l'échantillon, ont été mesurées à l'aide de deux chambres à ionisation remplies de Krypton. Deux enregistrements ont été réalisés pour chaque spectre, avec un pas de 4 eV et un temps d'acquisition de 5 s, de manière à augmenter le rapport signal sur bruit.

Une étude EXAFS au seuil L_I (4939,2 eV) du tellure a également été réalisée au LURE sur la station EXAFS III. Les spectres expérimentaux, dont une illustration est donnée en figure III.3.2.1.1, n'ont pu être exploités. Ils sont en effet noyés dans le bruit, les oscillations EXAFS étant donc trop peu perceptibles pour être exploitées.

Les spectres XANES au seuil L_{III} (4341,4 eV) du tellure ont été enregistrés en transmission, au laboratoire synchrotron de Daresbury (Warrington-Angleterre), sur la station 8.1, à température ambiante. Deux chambres à ionisation remplies d'un mélange Ar-He et un monochromateur à deux cristaux de silicium Si(111) ont été utilisés pour ces

référence	système vitreux	seuil exploré	principaux résultats
Osaka <i>et al.</i> , 1992	TeO ₂ - B ₂ O ₃	K Te	Structure locale des verres 84TeO ₂ -16B ₂ O ₃ et 70TeO ₂ -30B ₂ O ₃ proche de celle de la paratellurite . Absence de groupements TeO ₃
Yamamoto <i>et al.</i> , 1994	TeO ₂ - Li ₂ O TeO ₂ - TiO ₂ - PbO	K Te	Changement du polyèdre de coordination du tellure avec le taux en PbO . Transformation TeO ₄ → TeO ₃
Ibanez <i>et al.</i> , 1995	TeO ₂ - BaO	K Te L _{III} Te	Transformation partielle des entités TeO ₄ en TeO ₃₊₁ avec le taux en BaO introduit
Shimizugawa <i>et al.</i> , 1995	TeO ₂ -Li ₂ O	K Te	Transformation partielle des entités TeO ₄ en TeO ₃₊₁ et TeO ₃ selon le taux en Li ₂ O

Tableau III.3.2.1: bibliographie des expériences EXAFS et XANES aux seuils K et L_{III} du tellure

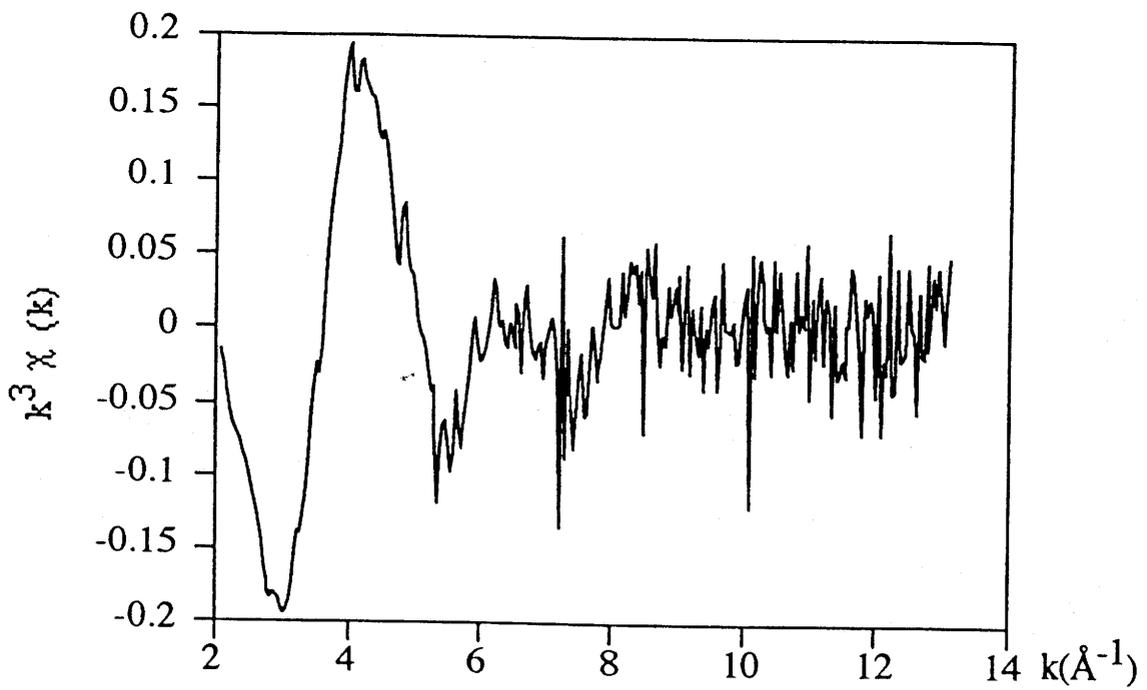


Figure III.3.2.1.1: signal EXAFS au seuil L_1 du tellure, pondéré et normalisé, d'un verre de composition $90\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$

expériences. La résolution obtenue est de l'ordre de 1 eV. Les spectres ont été enregistrés pas à pas, tous les 0,2 eV, avec un temps d'acquisition de 5 s.

Ces études ont été menées en collaboration avec E. Fargin et A. Demourgues de l'ICMCB.

- matériaux de référence -

Afin d'identifier la nature des groupements oxygénés du tellure (TeO_4 ou TeO_3) présents dans les verres, nous avons utilisé comme matériaux de référence la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ (qui est uniquement constituée de bipyramides trigonales TeO_4) et ZnTeO_3 (cristal uniquement formé de pyramides TeO_3). Ces structures ont été décrites dans le paragraphe III.1.

- préparation des échantillons -

Les verres ont été au préalable finement broyés et la poudre ainsi obtenue tamisée de manière à obtenir une granulométrie de 20 et 50 μm pour les expériences respectivement aux seuils L_{III} et K du tellure. Pour optimiser le rapport signal sur bruit et s'affranchir d'effets de saturation, la poudre de verre broyé est mélangée avec du nitrure de bore. Elle est ensuite étalée, de façon homogène, dans une fenêtre de surface 1 cm^2 (0,5 x 2) entre deux feuilles de papier adhésif.

III.3.2.2 Résultats expérimentaux

A. XANES au seuil L_{III} du tellure

Après extraction du fond d'absorption continu, les spectres XANES des différents matériaux ont été normalisés en prenant comme point de normalisation le milieu de la première oscillation EXAFS. Ils sont reportés sur les figures III.3.2.2.1.

Un pic P_1 apparaît sur tous les spectres, dont la position en énergie (reportée dans le tableau III.3.2.2.1) est comparable d'après la résolution des enregistrements. L'examen de l'agrandissement du domaine d'énergie de ce pic révèle cependant des différences de structure suivant l'échantillon considéré (figure III.3.2.2.2).

Pour ZnTeO_3 , le pic P_1 est bien défini, tandis que pour $\alpha\text{-TeO}_2$, un léger épaulement est visible à une énergie qui correspond au début de la montée du seuil, située environ 3 eV

Figure III.3.2.2.1a: spectres XANES des verres $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$ et des composés de référence

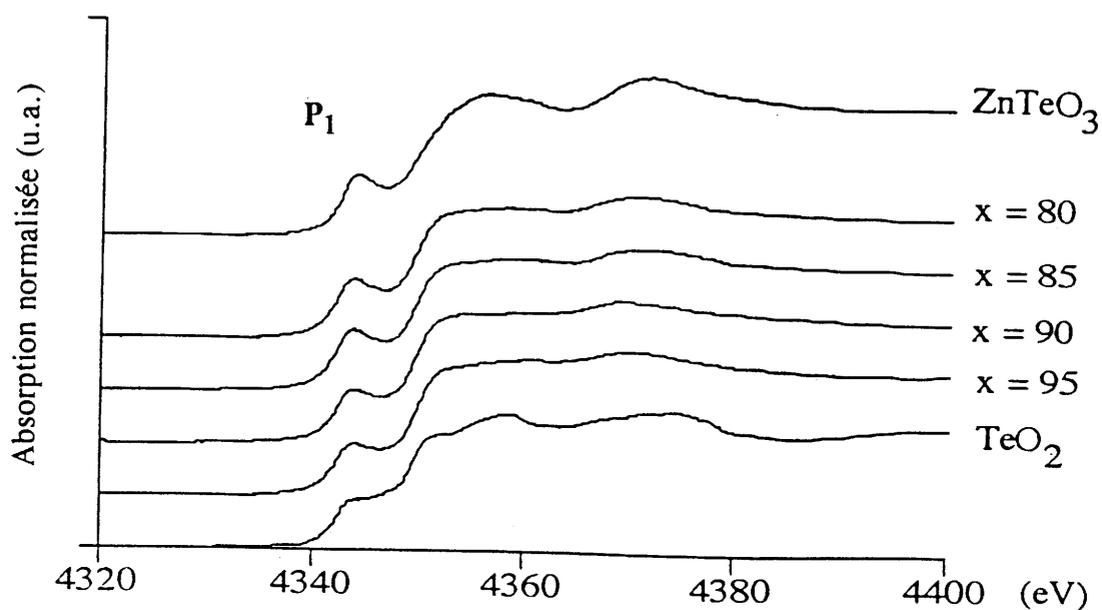
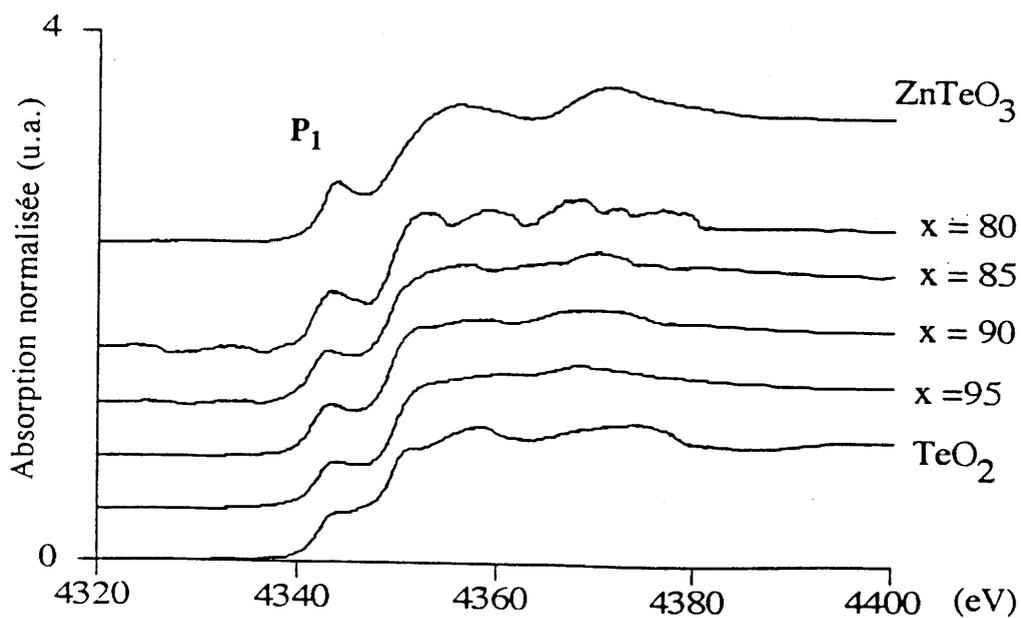


Figure III.3.2.2.1b: spectres XANES des verres $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$ et des composés de référence



échantillon	position des pics (eV)	intensité des pics (u.a.)
	+/- 1 eV	+/- 0,02
ZnTeO ₃	4343,5	0,47
α-TeO ₂	4344,5	0,37
95 TeO ₂ - 5 Nb ₂ O ₅	4344,0	0,37
90 TeO ₂ - 10 Nb ₂ O ₅	4343,5	0,39
85 TeO ₂ - 15 Nb ₂ O ₅	4343,5	0,40
80 TeO ₂ - 20 Nb ₂ O ₅	4343,5	0,44
95 TeO ₂ - 5 Al ₂ O ₃	4344,0	0,40
90 TeO ₂ - 10 Al ₂ O ₃	4344,0	0,41
85 TeO ₂ - 15 Al ₂ O ₃	4344,0	0,46
80 TeO ₂ - 20 Al ₂ O ₃	4343,5	0,46

Tableau III.3.2.2.1: position et intensité des pics

Les positions des pics ont été déterminées par dérivation des signaux.

(a) $85\text{TeO}_2-15\text{Al}_2\text{O}_3$

(b) $90\text{TeO}_2-10\text{Nb}_2\text{O}_5$

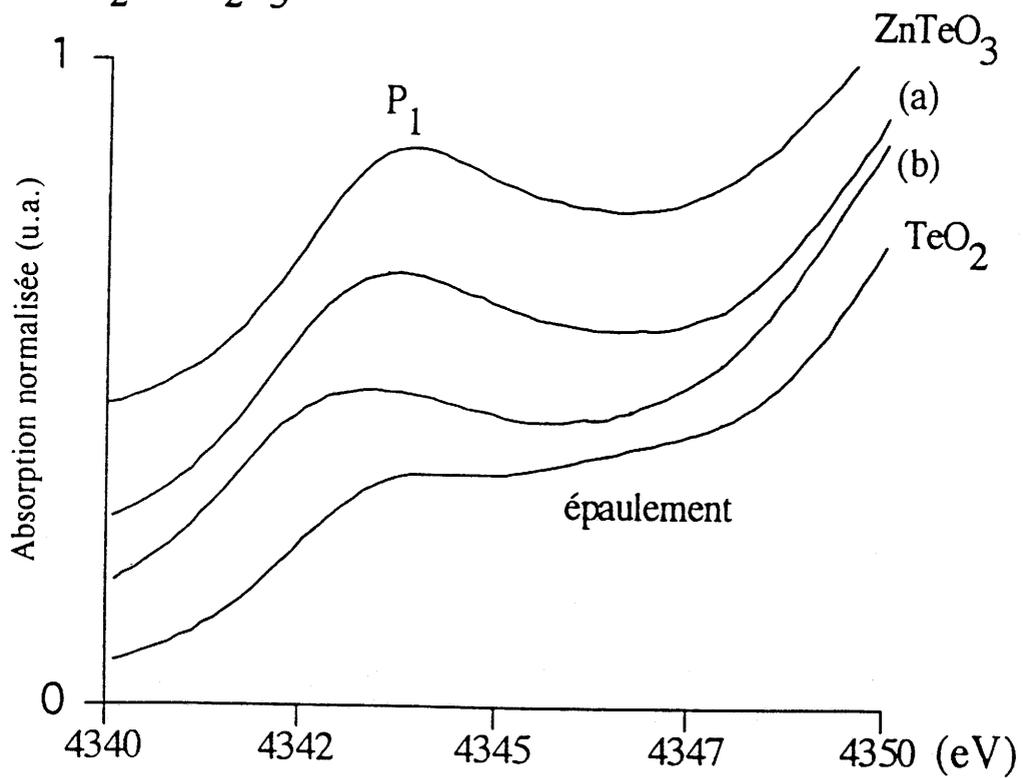


Figure III.3.2.2.2: Zoom des spectres XANES

après le maximum du pic P_1 . Les spectres XANES des verres à base de TeO_2 présentent une allure intermédiaire entre ceux des composés de référence ZnTeO_3 et $\alpha\text{-TeO}_2$, devenant plus proche de celui de ZnTeO_3 au fur et à mesure que le taux en oxyde intermédiaire (Al_2O_3 ou Nb_2O_5) augmente.

L'allure du préseuil permet donc de conclure sur la présence d'entités TeO_4 et TeO_{3+1} dans les verres des séries $\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ou $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$. Ces informations confirment d'ailleurs les résultats des études menées par spectroscopie Raman. L'évolution de l'allure des spectres suivant le taux en oxyde Al_2O_3 et Nb_2O_5 révèle, de plus, que la géométrie des clusters TeO_{3+1} se rapproche d'une pyramide à base triangulaire TeO_3 lorsque le taux en oxyde intermédiaire introduit dans le verre augmente.

En outre, des calculs ab initio (explicités au chapitre III) permettent d'interpréter l'origine du prépic P_1 observé sur les spectres XANES. Il peut ainsi être attribué à la transition d'un photoélectron $2p_{3/2}$ vers la troisième orbitale moléculaire inoccupée $4a_1$ qui, contenant une fraction d'orbitale $5s$, permet de satisfaire à la règle de sélection des transitions dipolaires électriques ($\Delta l = +/- 1$). Par contre, nous ne sommes pas en mesure d'expliquer l'origine de l'épaulement apparaissant sur le spectre XANES de la paratellurite.

B. EXAFS au seuil K du tellure

- examen des modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS -

Les modules des transformées de Fourier des spectres expérimentaux sont reportés à la figure III.3.2.2.3.

Deux pics (1 et 2) apparaissent sur le spectre de la paratellurite, ils sont attribués à la rétrodiffusion respectivement des atomes d'oxygène premiers voisins et des atomes de tellure seconds voisins de l'atome absorbeur de tellure.

Le module de la transformée de Fourier du signal EXAFS de ZnTeO_3 présente également deux pics, respectivement associés à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène premiers et seconds voisins de l'atome de tellure. Contrairement au spectre de la paratellurite, la faible amplitude du pic situé aux environs de 4 Å ne permet pas d'observer les distances Te-Te.

Seul un pic apparaît sur les modules de transformées de Fourier des signaux des verres à base d'oxyde de tellure; il est attribué aux atomes d'oxygène premiers voisins du tellure. Aucune distance Te-Te n'est observable.

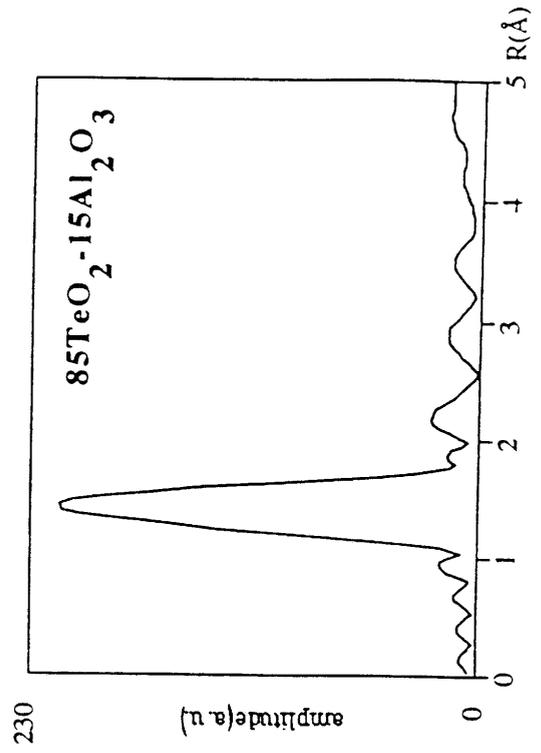
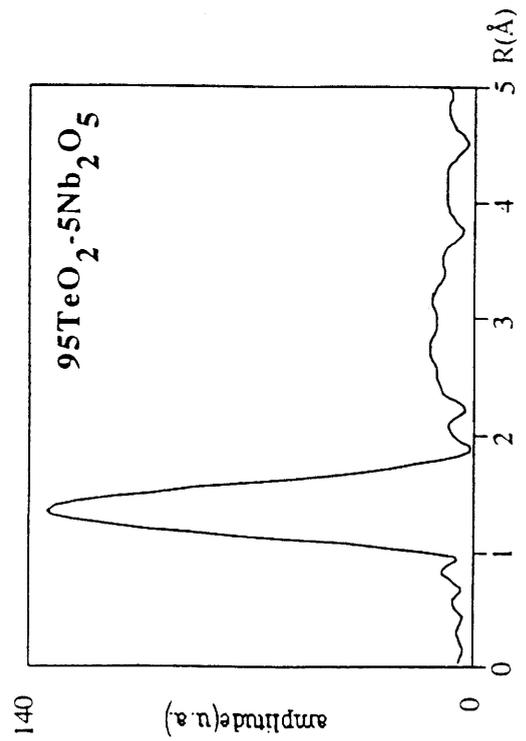
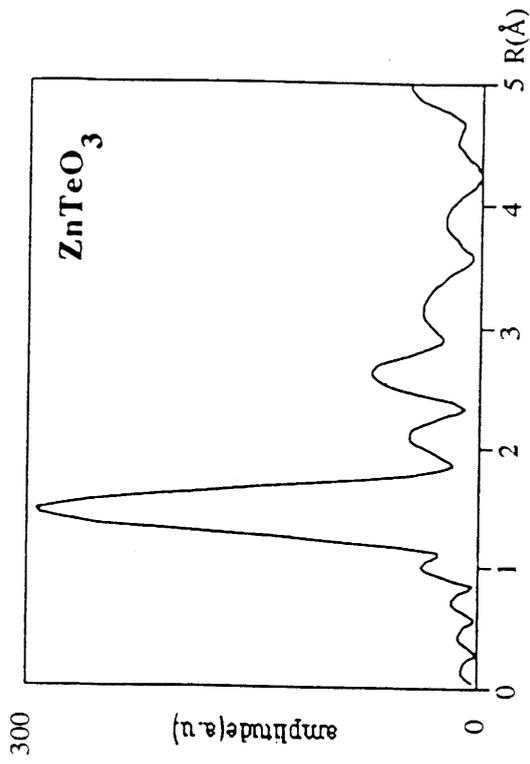
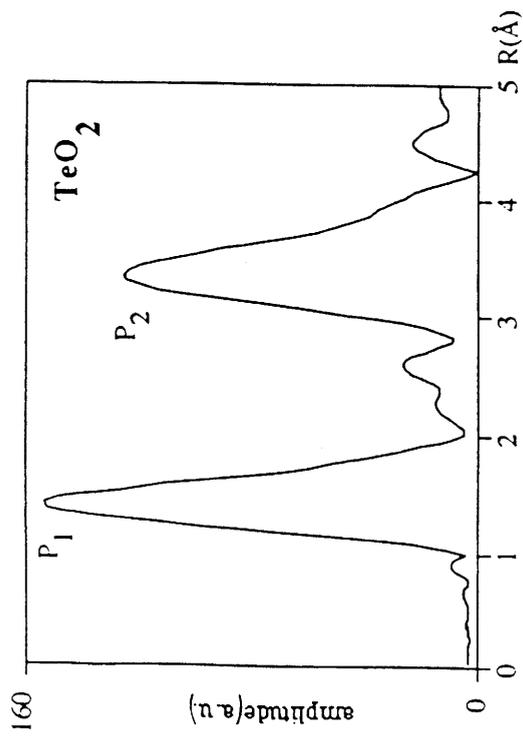


Figure III.3.2.2.3: module des transformées de Fourier des signaux EXAFS normalisés et pondérés

- fonctions de phase et d'amplitude -

Pour pouvoir traiter les signaux EXAFS, il est nécessaire de disposer des fonctions de phase et d'amplitude associées à chaque type d'atome rétrodiffuseur pour une paire donnée absorbeur-rétrodiffuseur. Deux procédures sont envisageables. La première consiste à extraire les paramètres de phase et d'amplitude d'un matériau référence de structure connue. La structure de ce matériau référence doit être aussi proche que possible que celle du système étudié (même nombre de voisins et distances interatomiques du même ordre de grandeur) afin que la transférabilité des phases et des amplitudes soit justifiée. Nous avons opté pour la seconde procédure. Elle consiste à utiliser des paramètres de phase et d'amplitude, calculés dans l'approximation de l'onde plane, et tabulés par Teo *et al* [1977].

- paramètres ajustables -

Lors de l'utilisation du programme " Autour de minuit ", le nombre de paramètres ajustables est limité à

$$2 \Delta R_{\text{fil}} \Delta k / \pi$$

où ΔR_{fil} est la largeur en angström du filtre

Δk est la largeur du spectre simulé

Pour simuler les premières couches de coordination du tellure, nous avons donc pu ajuster cinq paramètres.

Nous avons tout d'abord analysé les spectres EXAFS des deux composés de référence la paratellurite $\alpha\text{-TeO}_2$ et ZnTeO_3 . Les résultats des simulations sont reportés dans le tableau III.3.2.2.2 et à la figure III.3.2.2.4. A chaque type de distance Te-O a été associé un facteur de Debye-Waller σ (caractérisant la dispersion des distances). La dispersion des distances Te-O longues est, en effet, supposée être supérieure à celle des distances Te-O courtes.

La simulation de la première sphère de coordination du tellure dans la paratellurite justifie l'utilisation d'un facteur de Debye-Waller différent pour chaque type de distance Te-O. Les distances Te-O simulées pour les composés de référence sont par ailleurs en accord avec les données cristallographiques (tableau III.3.2.2.2) et témoignent donc de la fiabilité des paramètres de phase et d'amplitude de Teo et Lee utilisés dans la procédure de simulation.

Les spectres EXAFS expérimentaux des verres ont tout d'abord été simulés à l'aide d'une seule distance Te-O (de l'ordre de 2,0 Å pour chaque verre) menant à un accord médiocre entre simulation et expérience. Deux types de distances Te-O ont ensuite été introduites

échantillon	couche	N	$r_{\text{EXAFS}} (\text{Å})$ +/- 0,02	$r_{\text{cristal}} (\text{Å})$
$\alpha\text{-TeO}_2$	1ère Te-O	2	2,11	2,082
		2	1,89	1,903
$\alpha\text{-TeO}_2$	2ème Te-Te	2	3,83	3,827
		4	4,08	4,070
		4	3,75	3,740
ZnTeO_3	1ère Te-O	3	1,89	1,876

Tableau III.3.2.2.2: résultats des simulations des deux premières sphères de coordination du tellure extraits des spectres EXAFS des composés de référence

N: nombre de voisins

σ : facteur de debye-Waller

r: distance tellure-atome voisin

E_0 : position du seuil d'absorption

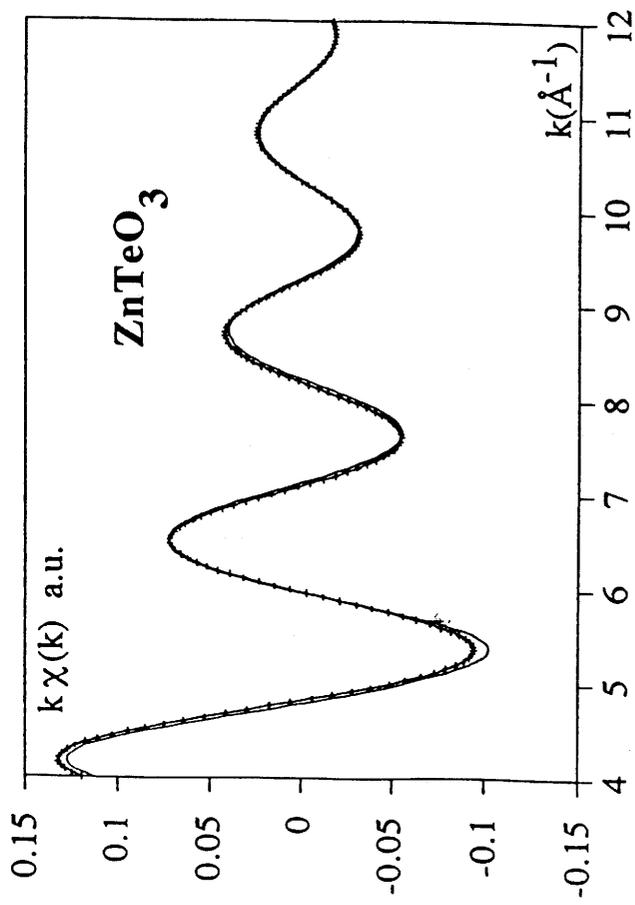
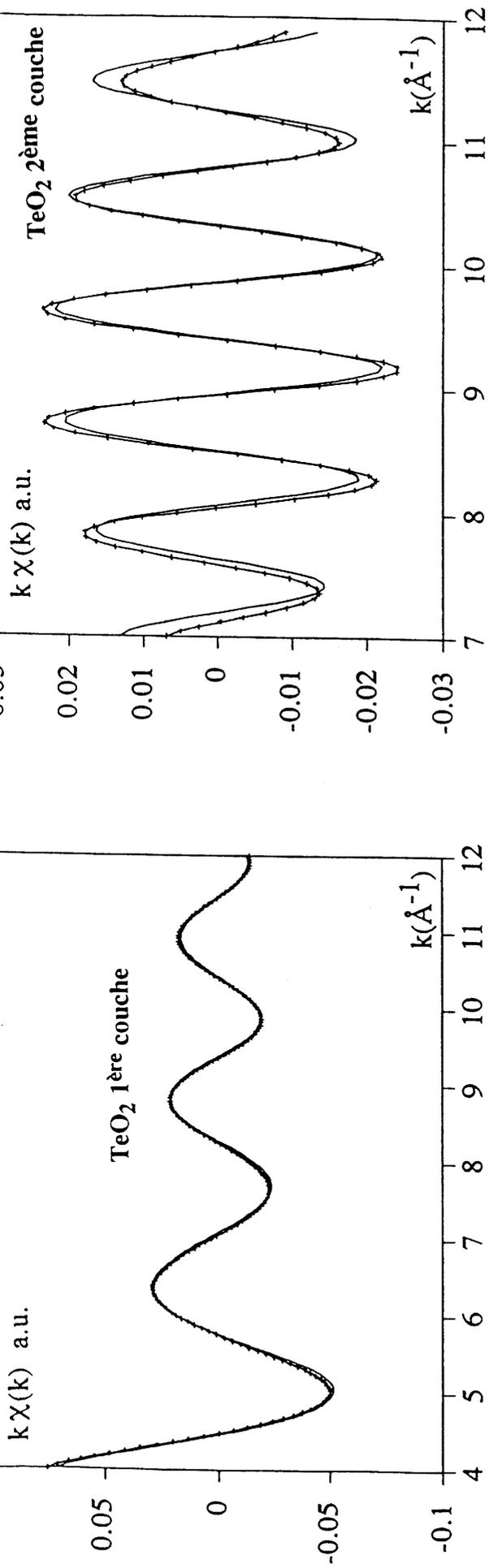


Figure III.3.2.2.4: simulations des spectres EXAFS des composés de référence

comme dans la structure de la paratellurite qui est constituée de deux liaisons courtes équatoriales et de deux liaisons longues axiales.

Le nombre de premiers voisins du tellure n'a pas été considéré comme un paramètre ajustable, de même le paramètre Γ (tel que $\Gamma(k) = k / \lambda(k)$ où $\lambda(k)$ est le libre parcours moyen d'un photoélectron) a été fixé à la valeur de $1,5 \text{ \AA}^{-2}$ extraite de la simulation des spectres expérimentaux des composés de référence. L'énergie de seuil E_0 a par contre été considérée comme un paramètre ajustable: la variation de quelques électrons volts de l'énergie de seuil permet, en effet, d'assurer la transférabilité des paramètres d'amplitude et de phase de Teo et Lee en corrigeant les écarts dûs à l'approximation de l'onde plane utilisée dans le formalisme mathématique [Cartier, 1988].

Les paramètres d'ajustement, ainsi que les paramètres structuraux, résultats des simulations, sont présentés dans le tableau III.3.2.2.3. Des exemples de spectres simulés et expérimentaux sont donnés à la figure III.3.2.2.5.

Les facteurs de Debye-Waller associés respectivement aux courtes et longues distances Te-O ont le même ordre de grandeur quel que soit le verre analysé.

Les résultats du tableau III.3.2.2.3 montrent par ailleurs un raccourcissement de la *moyenne* des distances Te-O longues au fur et à mesure que le taux en Al_2O_3 ou Nb_2O_5 introduit dans le verre augmente. Cette évolution est en accord avec la formation d'entités TeO_{3+1} comme l'ont mis en évidence les études Raman et XANES. Le nombre de voisins N ne reflète cependant pas l'apparition d'entités TeO_{3+1} . Pour les simulations, nous avons en effet fixé le nombre d'oxygènes axiaux voisins du tellure à 2 (tableau III.3.2.2.3). Ce choix peut se justifier par le raisonnement suivant.

Durant la transformation partielle des entités TeO_4 en TeO_{3+1} , une liaison axiale Te-O s'allonge, tandis que la seconde se raccourcit (figure III.3.2.2.6). Le signal EXAFS provient donc de la contribution de $(1-x)$ entités TeO_4 et de x entités TeO_{3+1} . Du fait du caractère évanescence du signal de l'oxygène diffuseur le plus éloigné de l'atome de tellure, la plus longue liaison Te- O_{ax} des entités TeO_{3+1} est supposée ne pas contribuer au signal EXAFS de la première sphère de coordination de l'atome de tellure. Ainsi on supposera que le signal EXAFS global provient de la contribution, d'une part, des distances courtes équatoriales R_1 et, d'autre part, de la moyenne du signal EXAFS associé aux deux liaisons longues axiales R_2 des entités TeO_4 et du signal associé à la liaison axiale courte R'_2 des entités TeO_{3+1} . Un rapide calcul montre que le nombre N_1 de distances équatoriales ($N_1 = 2(1-x) + 2x$) reste égal à deux. Par contre, le nombre de distances axiales N_2 varie de 1 à 2 suivant le taux en oxyde intermédiaire introduit. Cependant, nous considérons que la précision des simulations EXAFS sur le nombre N de voisins de l'atome de tellure n'est pas suffisante (10 à 20% d'erreur) pour faire varier le nombre des atomes d'oxygènes axiaux. Ce nombre est donc fixé à deux malgré la formation d'entités TeO_{3+1} .

échantillon	N	σ^2 (10^{-3} \AA^2)	r (\AA)	E_0 (eV)
ZnTeO ₃	3	0,9	1,89	31 852,2
α -TeO ₂	2	8,1	2,11	31 843,8
	2	1,6	1,89	
95 TeO ₂ -5 Nb ₂ O ₅	2	8,1	2,06	31 842,9
	2	1,6	1,90	
90 TeO ₂ -10 Nb ₂ O ₅	2	14,4	2,03	31 842,7
	2	1,6	1,90	
85 TeO ₂ -15 Nb ₂ O ₅	2	4,9	2,00	31 843,4
	2	0,9	1,89	
80 TeO ₂ -20 Nb ₂ O ₅	2	8,1	2,00	31 839,6
	2	0,9	1,88	
95 TeO ₂ - 5 Al ₂ O ₃	2	8,1	2,07	31 852,2
	2	0,9	1,90	
90 TeO ₂ - 10 Al ₂ O ₃	2	19,6	2,01	31 852,6
	2	1,6	1,89	
85 TeO ₂ - 15 Al ₂ O ₃	2	12,1	2,01	31 855,2
	2	0,9	1,88	

Tableau III.3.2.2.3: paramètres expérimentaux obtenus par simulation des spectres EXAFS

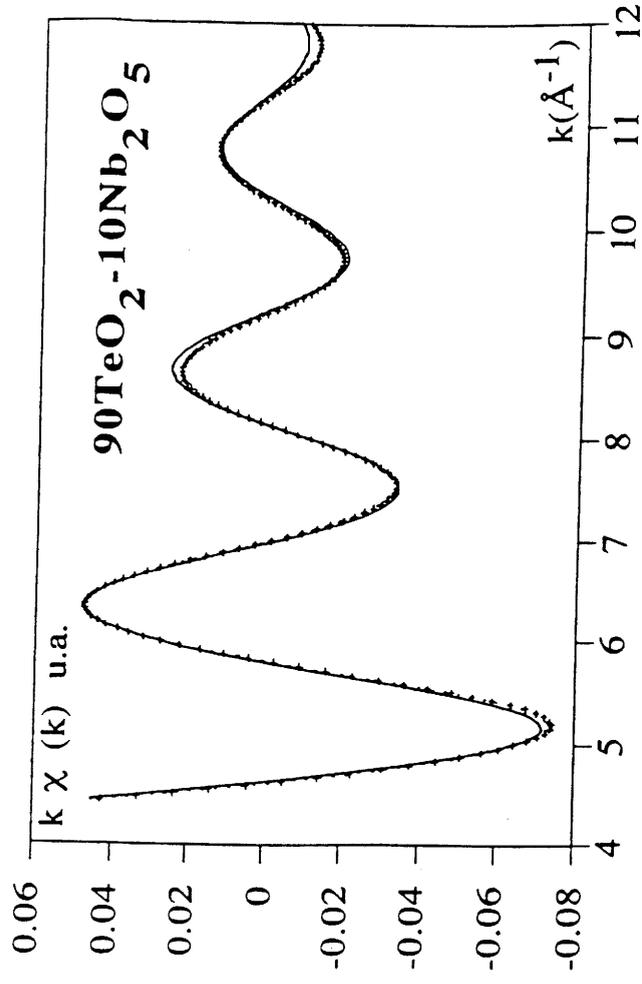
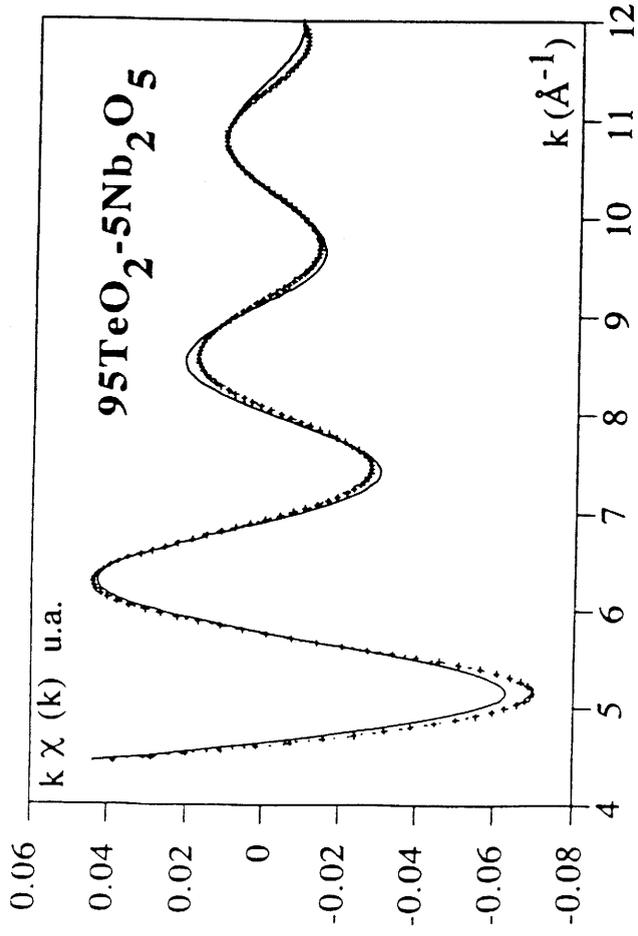
N: nombre de voisins

σ : facteur de Debye-Waller

r: distance tellure-1er voisin

E_0 : position du seuil d'absorption

L'erreur sur l'évaluation des distances est de plus ou moins 0,02 \AA .



96

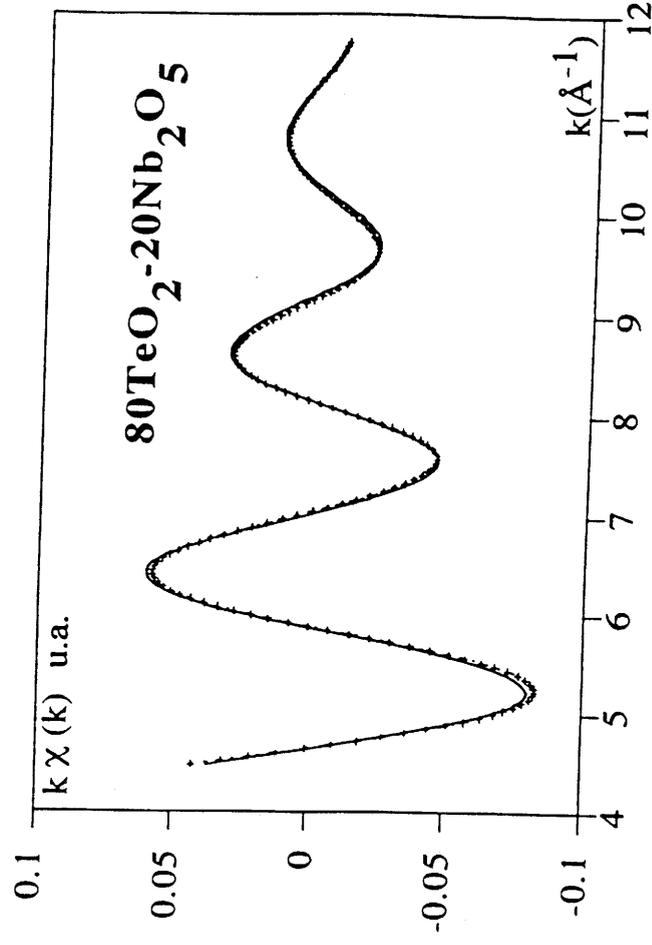
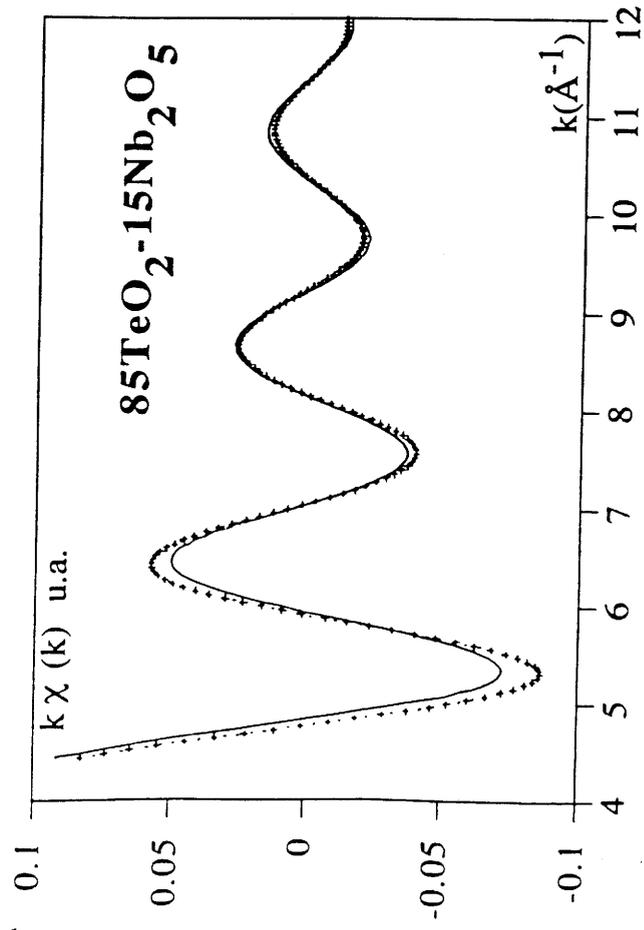


Figure III.3.2.2.5a: simulation des spectres EXAFS des verres $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{Nb}_2\text{O}_5$

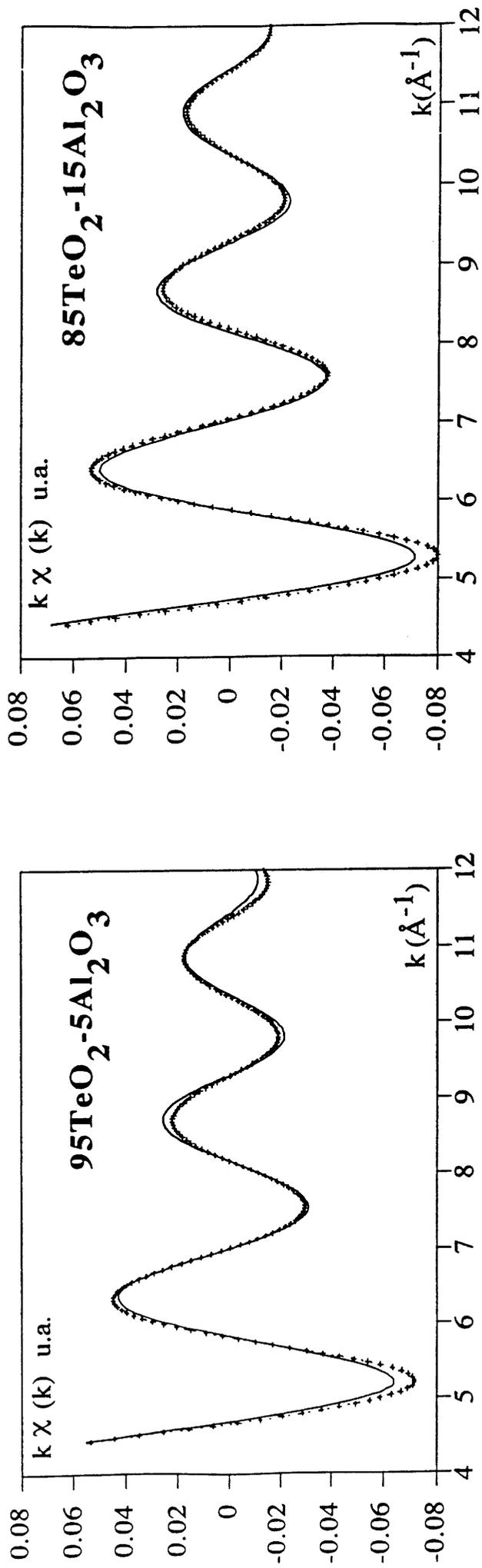
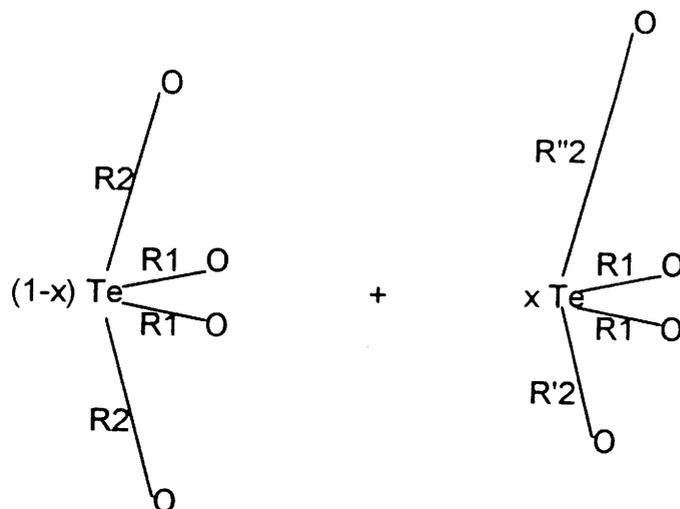


Figure III.3.2.2.5b: simulation des spectres EXAFS des verres $x\text{TeO}_2-(1-x)\text{Al}_2\text{O}_3$



$$R'_2 < R_2 < R''_2$$

contribution au signal EXAFS

N_1 : nombre de liaisons Te-O équatoriales

N_2 : nombre de liaisons Te-O axiales
de longueur inférieure ou égale à R_2

$$N_1 = 2(1-x) + 2x = 2$$

$$N_2 = 2(1-x) + x = 2 - x$$

Figure III.3.2.2.6: illustration de la transformation des entités TeO_4 en TeO_{3+1}

III.3.3 Etude au seuil K du niobium

Les expériences d'absorption des rayons X au seuil K du niobium menées sur les verres $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ ont pour but de prolonger l'étude Raman. Celle-ci s'est en effet avérée insuffisante pour tenter de préciser l'environnement du niobium.

- enregistrements des spectres -

Les spectres EXAFS au seuil K du niobium (18980 eV) ont été enregistrés au LURE (Orsay-France), en transmission, sur la station EXAFS III. Un monochromateur à deux cristaux Si(311) a été utilisé donnant une résolution de 1,5 eV.

Deux verres de composition $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ et $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$ ont été étudiés. Seule la partie EXAFS a été analysée, le préseuil est en effet noyé dans le bruit et ne peut donc apporter aucune information.

- traitement des spectres -

Les signaux EXAFS ont été extraits entre 19026 et 19515 eV. La transformée de Fourier du signal normalisé et pondéré par k^3 a été effectuée en utilisant une fenêtre de Kaiser (avec $\tau = 2,5$). Sur la figure III.3.3.1 sont représentés les modules des transformées de Fourier pour les deux compositions vitreuses étudiées. On distingue clairement les couches correspondant aux premiers atomes d'oxygène voisins du niobium. La contribution de la couche des oxygènes premiers voisins a été obtenue entre 1,05 et 2,1 Å.

Deux autres pics (notés P_2 et P_3), correspondant respectivement à la deuxième et à la troisième sphère de coordination du niobium, sont également visibles. Le rapport des intensités des deux pics I_{P_2}/I_{P_3} diminue lorsque la concentration en Nb_2O_5 introduite dans le verre augmente. L'existence de ces deux pics indique la présence dans ces verres d'un enchaînement structuré d'atomes de niobium, ce qui n'est pas le cas des atomes de tellure comme le montrent les modules des transformées de Fourier (figure III.3.2.2.3).

- analyse des spectres expérimentaux -

L'analyse des spectres EXAFS suppose la connaissance des paramètres de déphasage et d'amplitude de rétrodiffusion associés à chaque paire absorbeur-rétrodiffuseur. Ne disposant d'aucun matériau cristallisé de référence adéquate, si ce n'est le H- Nb_2O_5 dont la structure fortement distordue a été décrite au paragraphe III, nous avons utilisé les paramètres de phase et d'amplitude tabulés par Teo *et al* [1977].

L'étude Raman a indiqué l'existence, dans les verres faiblement concentrés en Nb_2O_5 , d'octaèdres NbO_6 possédant une distance courte Nb-O de longueur (1,70 Å environ selon la bibliographie). Pour les concentrations en Nb_2O_5 supérieures à 15%, le déplacement de la bande Raman caractéristique vers les basses énergies indique une diminution du degré de distorsion des octaèdres NbO_6 ou une augmentation du nombre d'oxygènes non pontants. Elle peut également suggérer une augmentation de la dimensionnalité du réseau Nb-O.

Après avoir tenté de simuler les spectres EXAFS avec un seul type de distance Nb-O sans succès, nous avons choisi de simuler ces spectres en utilisant deux distances Nb-O. Les nombres d'oxygènes voisins du niobium N_1 et N_2 , associés aux deux types de distance, ont été fixés à 5 et 1. Les paramètres de dispersion (facteurs de Debye-Waller) associés à chaque type de distance sont égaux.

Les résultats de cette simulation sont donnés dans le tableau III.3.3.1.

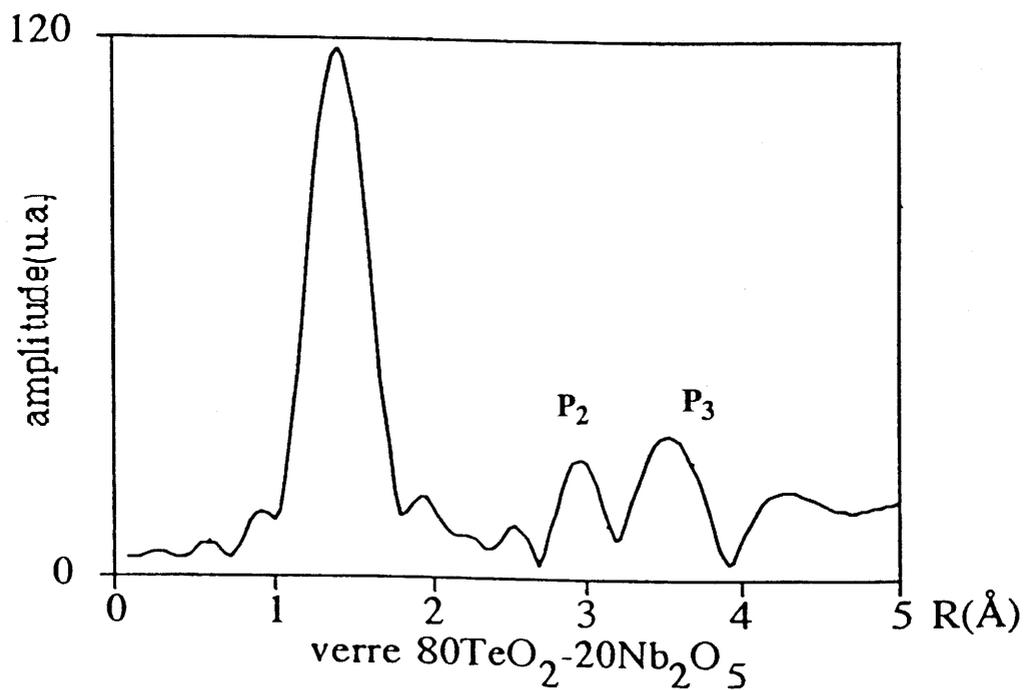
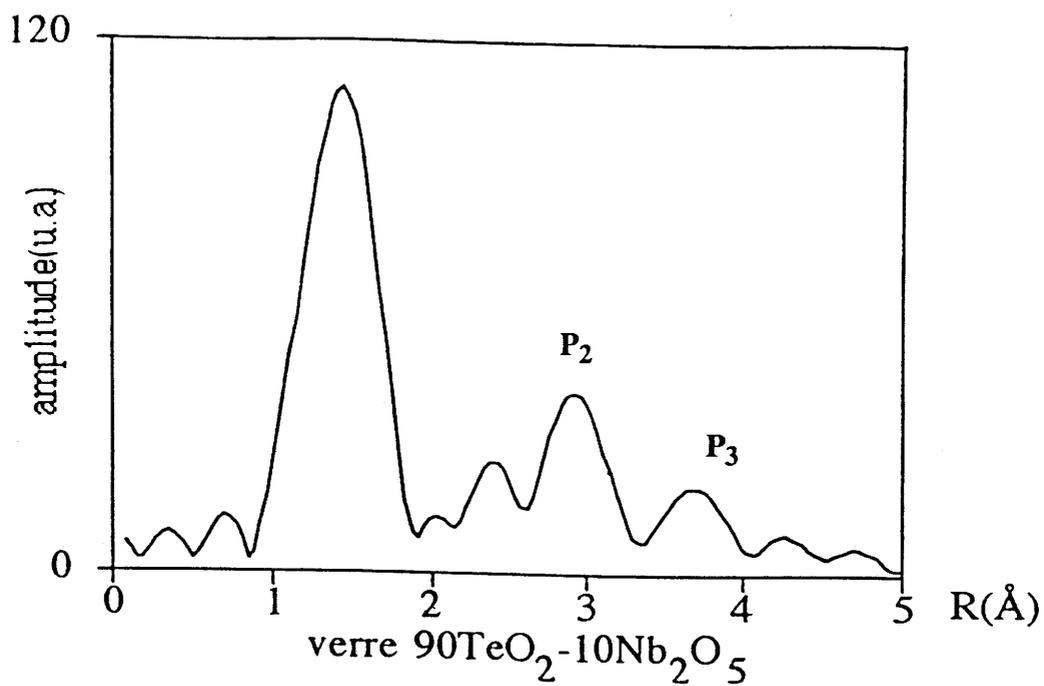


Figure III.3.3.1: modules des transformées de Fourier des signaux EXAFS normalisés et pondérés $k^3\chi(k)$

Pour l'échantillon 90TeO₂-10Nb₂O₅, cinq paramètres (R₁, R₂, E₀, σ et γ) ont été ajustés comme l'autorise le choix des intervalles de filtrage.

Pour l'échantillon 80TeO₂-20Nb₂O₅, l'introduction de deux types de distance Nb-O n'a pu permettre d'obtenir une bonne simulation du spectre expérimental. Le spectre simulé dans ces conditions présente des oscillations dont la période est respectivement supérieure et inférieure à celle des oscillations du spectre expérimental, aux faibles et fortes valeurs de k. Cette allure de la simulation signifie qu'il existe une distance Nb-O plus courte ou plus longue que celles considérées pour la simulation.

La structure de certains composés du niobium (NbOPO₄ [Longo et Kierkegaard, 1966] - figure III.3.3.2 - les structures de type colombite [Husson *et al*, 1977]) met en évidence l'existence d'octaèdres NbO₆ formés de trois types de distances Nb-O: quatre liaisons Nb-O dans le plan équatorial, une liaison Nb-O courte et une liaison longue de part et d'autre de ce plan. Nous avons donc, pour simuler le spectre EXAFS associé à la composition 80TeO₂-20Nb₂O₅, introduit trois types de distances Nb-O en fixant les nombres d'oxygènes voisins à 4, 1 et 1. Les résultats et spectres simulés sont reportés dans le tableau III.3.3.1 et à la figure III.3.3.3.

Des octaèdres NbO₆ possédant une liaison courte et une liaison longue ont également été retrouvés dans un verre silicate de potassium contenant le même pourcentage de niobium que le verre à base d'oxyde de tellure (figure III.3.3.4).

composition	liaison	N	r (Å)	σ ² (10 ⁻³ Å ²)	γ	E ₀ (eV)
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	Nb-O	5	2,03	10	1,2	19 015,7
	Nb-O	1	1,73	10	1,2	
80TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅	Nb-O	4	1,95	6,4	1,4	19 016,1
	Nb-O	1	1,68	6,4	1,4	
	Nb-O	1	2,14	6,4	1,4	
80(SiO ₂ -K ₂ O)-20Nb ₂ O ₅	Nb-O	4	2,00	8,1	1,2	19 016,3
	Nb-O	1	1,68	8,1	1,2	
	Nb-O	1	2,15	8,1	1,2	

L'erreur sur l'évaluation des distances est de plus ou moins 0,02 Å

Tableau III.3.3.1: paramètres de la simulation au seuil K du niobium de la première sphère de coordination

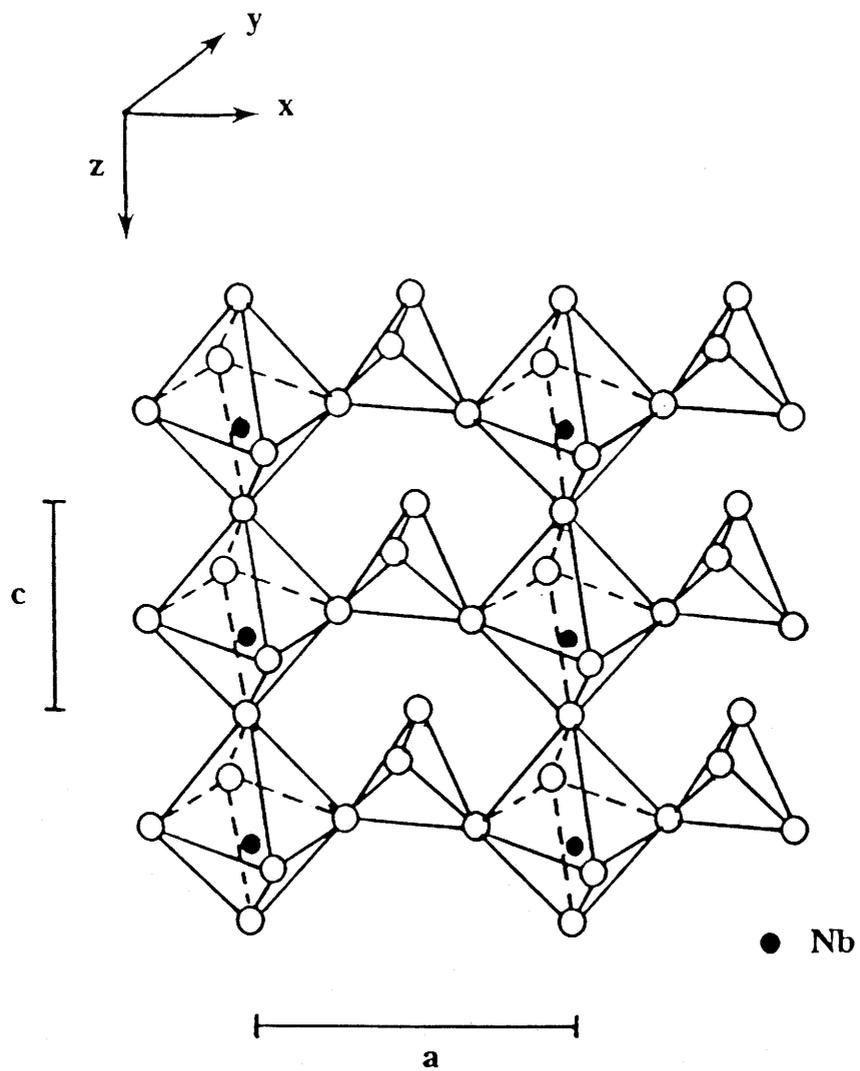


Figure III.3.3.2: structure de NbOPO_4 montrant les chaînes d'octaèdres NbO_6 liés par deux sommets via des tétraèdres PO_4 [Longo et Kierkegaard, 1966]

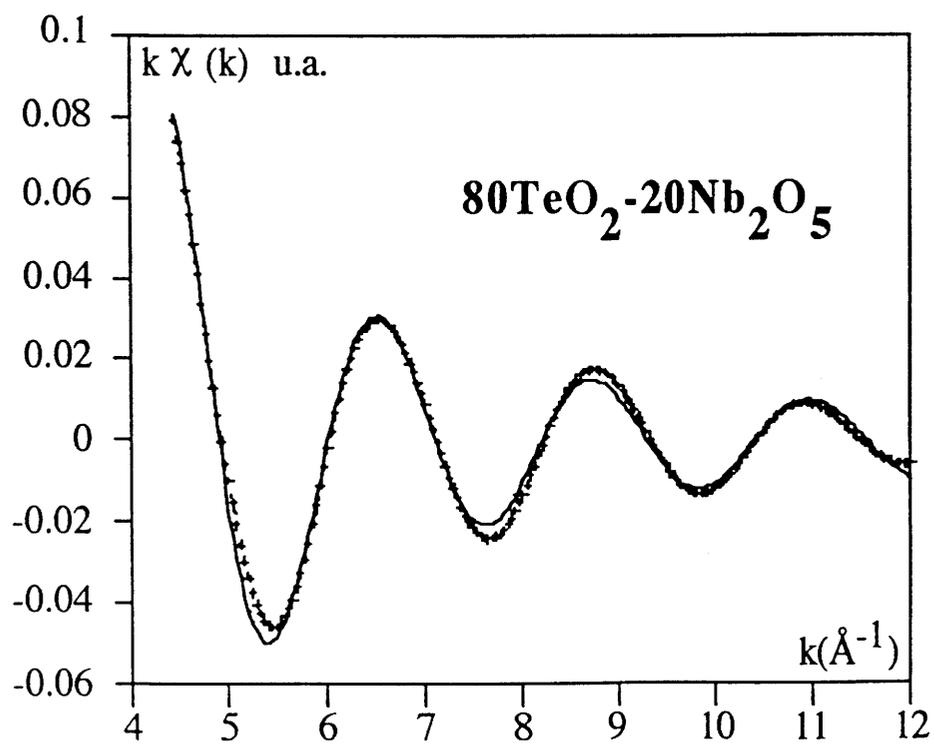
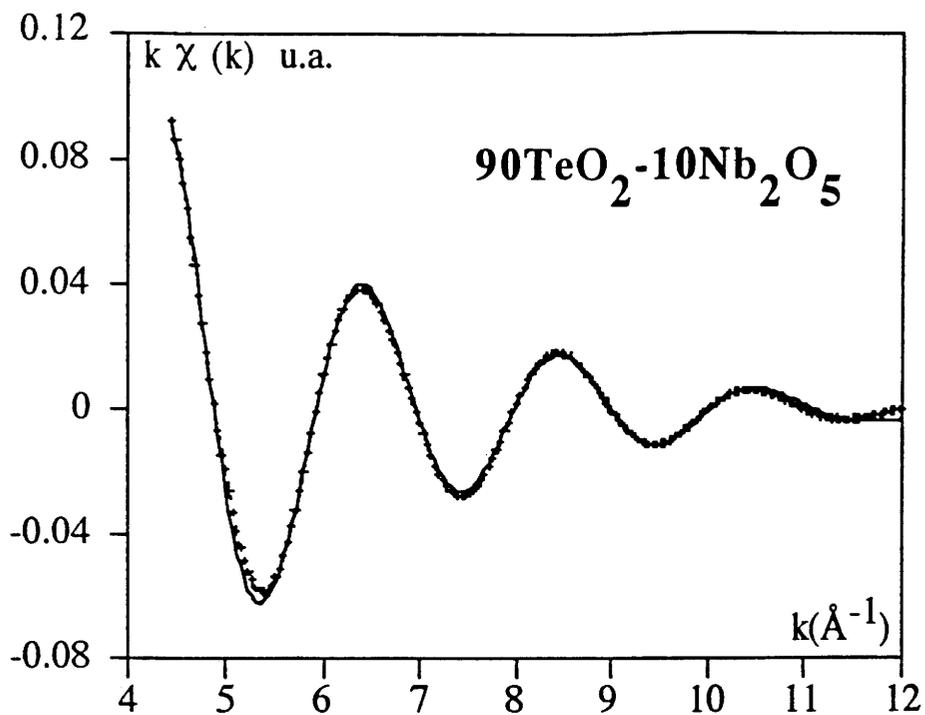


Figure III.3.3.3: simulation de la première sphère de coordination du niobium dans les verres de composition 90TeO₂-10Nb₂O₅ et 80TeO₂-20Nb₂O₅

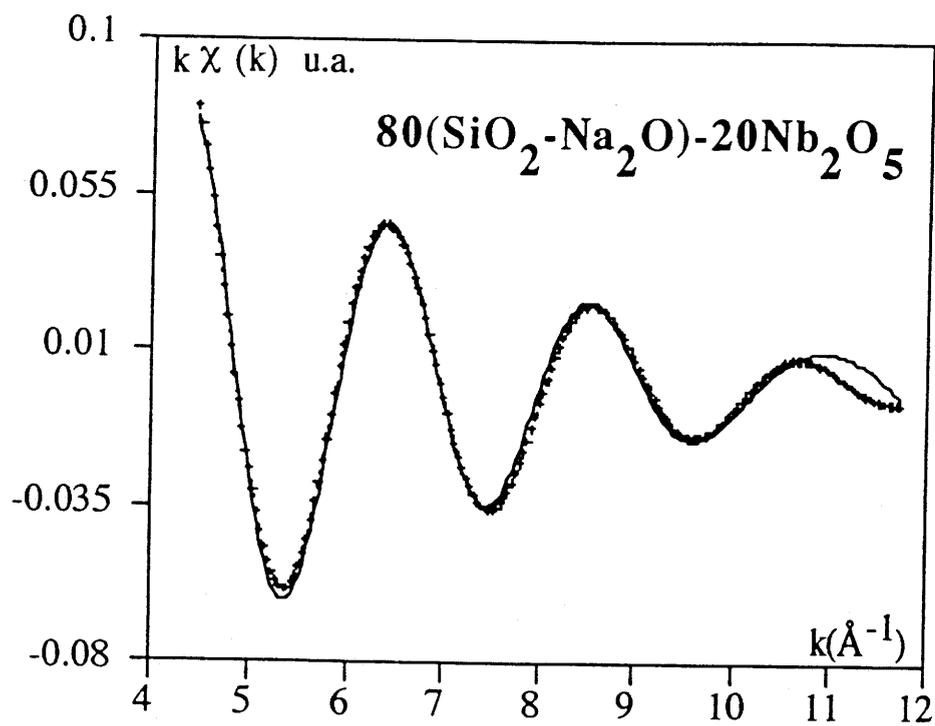


Figure III.3.3.4: simulation de la première sphère de coordination du niobium dans un verre silicate de potassium contenant 20% molaire en Nb_2O_5

- discussion -

Aux faibles concentrations en Nb_2O_5 (10%), le polyèdre de coordination du niobium se décrit comme un octaèdre déformé possédant cinq liaisons Nb-O longues (2,03 Å) et une liaison courte (1,73 Å). Cette conclusion tirée de l'analyse EXAFS est en accord avec les résultats de l'analyse Raman.

Pour le composé le plus concentré en niobium (20%), une évolution significative des distances Nb-O a été observée. Trois types de distances ont été mis en évidence: une distance courte (1,68 Å), une distance longue (2,14 Å) et quatre distances Nb-O égales à 1,95 Å. Signalons qu'en tenant compte de l'intervalle d'erreur sur la détermination des distances qui est de plus ou moins 0,02 Å, on constate que la moyenne de ces trois distances est égale à la moyenne des deux distances Nb-O trouvées dans le verre $90\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Cette évolution des distances aux fortes concentrations en Nb_2O_5 peut s'expliquer si l'on suppose que la dimensionnalité du réseau Nb-O augmente comme pourraient le suggérer les études Raman par le décalage de la bande à 880 cm^{-1} vers les basses énergies avec l'augmentation de la concentration en Nb_2O_5 . La stabilisation de l'entité NbO_6 passe alors par le raccourcissement de la liaison courte et l'allongement de la liaison antagoniste (figure III.3.3.5).

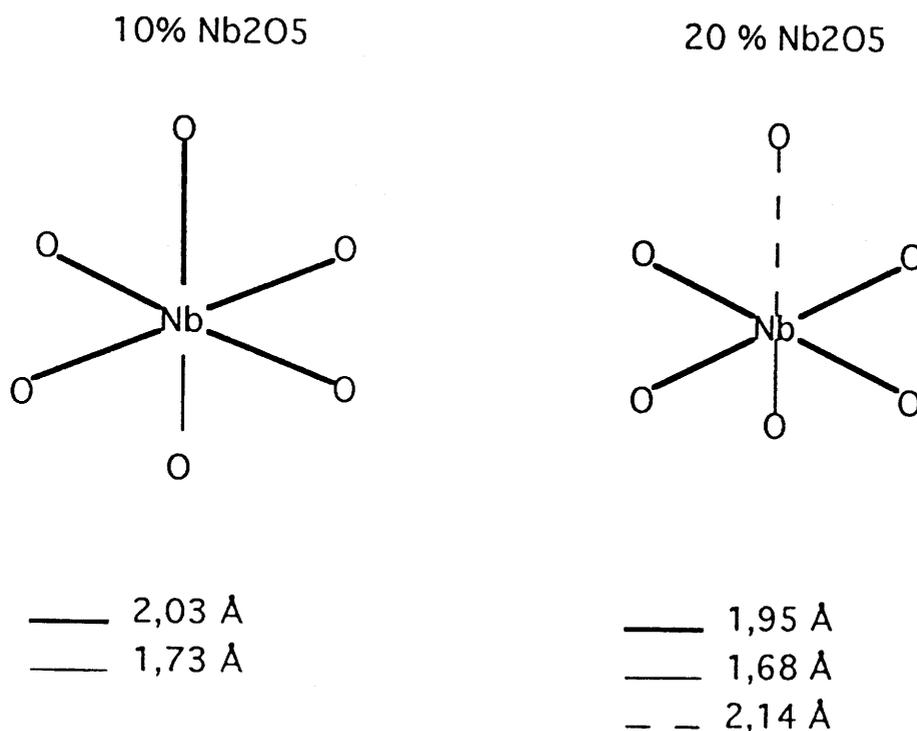


Figure III.3.3.5: octaèdres NbO_6 mis en évidence par EXAFS

L'évolution du rapport des intensités des pics P_2 et P_3 associés respectivement à la deuxième et à la troisième sphère de coordination du niobium corrobore d'ailleurs cette hypothèse. Si on associe les pics P_2 et P_3 respectivement aux atomes de tellure et de niobium seconds voisins d'un atome de niobium, l'évolution du rapport I_{P_2}/I_{P_3} avec la concentration en Nb_2O_5 révèle que le nombre d'atomes de tellure seconds voisins du niobium diminue lorsque la concentration en Nb_2O_5 dans le verre augmente, alors que le nombre d'atomes de niobium seconds voisins augmente. Cette tendance indique une augmentation de la dimensionnalité du réseau Nb-O et est cohérente avec l'évolution des distances Nb-O des octaèdres NbO_6 qui doit refléter la création d'un réseau 2 ou 3D.

Conclusion des études par spectroscopie d'absorption X

L'étude XANES au seuil L_{III} du tellure a mis en évidence la formation d'entités TeO_{3+1} dont la géométrie devient proche de celle d'une pyramide à base triangulaire TeO_3 au fur et à mesure que le taux en oxyde intermédiaire (Al_2O_3 ou Nb_2O_5) introduit dans la matrice augmente. La mise en oeuvre de calculs ab-initio (chapitre III) a en outre permis d'apporter un éclaircissement nouveau concernant l'origine du prépic P_1 .

Les résultats EXAFS des simulations des premières sphères de coordination de l'atome de tellure suggèrent que l'addition d'un oxyde intermédiaire provoque le raccourcissement d'une liaison Te-O axiale et l'allongement de la seconde; ils confirment donc les conclusions tirées des études XANES et RAMAN.

L'étude EXAFS au seuil K du niobium révèle enfin que l'environnement du niobium, contrairement à celui du tellure, est extrêmement structuré: un réseau Nb-O bi ou tri dimensionnel semble se former dans les verres contenant au moins 20% molaire en oxyde de niobium.

III.4 Analyse chimique par spectroscopie d'électrons

ESCA - electron spectroscopy for chemical analysis

XPS - X-Ray photoelectron spectroscopy

III.4.1 Principes et perspectives d'analyses

La spectroscopie de photoélectron à rayonnement X permet d'analyser aussi bien des éléments lourds que légers et d'étudier des matériaux amorphes et cristallisés. Non destructive, cette technique renseigne sur la composition chimique et la liaison chimique [Cahn et Lifshin, 1994]. Elle repose sur l'effet photoélectrique. Une radiation monochromatique du domaine des rayons X (1 à 5 keV) provoque l'émission, par effet photoélectrique sur un atome, d'un électron d'énergie cinétique E_c . Si W est l'énergie d'extraction du photoélectron et $h\nu$ l'énergie du photon X incident, la loi de conservation de l'énergie donne

$$h\nu - W = E_c$$

On atteint ainsi directement l'énergie de liaison W que possédait l'électron à l'intérieur de l'atome par simple mesure de l'énergie cinétique E_c (à l'aide d'un spectromètre magnétique).

L'utilisation d'un rayonnement X permet aussi bien de ioniser les couches de coeur que les couches de valence.

L'énergie de liaison des électrons de coeur est spécifique d'un atome et permet donc son identification (analyse qualitative). Une détermination précise de la position des pics de coeur renseigne de plus sur l'état chimique des éléments (degré d'oxydation, ordre local). L'énergie de liaison des électrons de coeur est en effet sensible à l'environnement chimique. Elle est déterminée par le potentiel attractif du noyau et par les interactions répulsives avec les autres électrons. Un changement dans l'environnement chimique d'un atome provoque une modification du potentiel que subit le photoélectron lors de sa sortie, dû notamment au réarrangement du cortège électronique des couches de valence. Il s'en suit une modification plus ou moins visible de l'énergie de liaison et des déplacements chimiques des niveaux de coeur. Ils sont notamment liés à l'électronégativité et à l'état de valence de l'atome. Plus l'environnement autour de l'atome est électronégatif, moins l'énergie de liaison du photoélectron éjecté sera élevée (figure III.4.1.1).

La distribution en énergie des électrons de valence renseigne quant à elle sur la structure électronique du système.

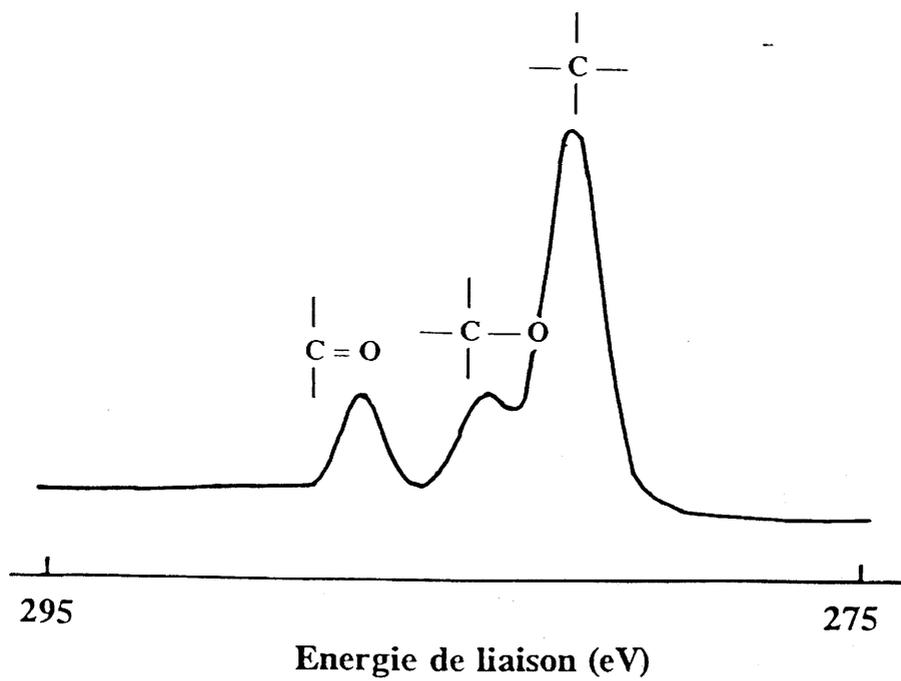


Figure III.4.1.1: pics 1s du carbone d'un spectre XPS d'un polymère constitué de trois types de liaisons carbone

Soulignons enfin que l'XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) est une technique d'analyse de surface. L'épaisseur de la région irradiée par les rayons X est de l'ordre de quelques milliers d'angströms, mais seuls les électrons provenant des 50 premiers angströms environ contribueront aux pics de coeur, les autres subissant de nombreux chocs inélastiques qui les ralentissent.

- conditions d'enregistrement -

Une des conditions sine qua non pour s'affranchir de toute trace de pollution est de veiller à conserver le matériau propre pendant l'analyse. Les expériences XPS se font donc sous ultra vide (10^{-12} mbar).

La source X utilisée est un tube à rayons X à anode en aluminium. Elle délivre une raie intense à 1486.6 eV (raie $K\alpha$ de Al). La focalisation du faisceau varie de 300 à 800 μm .

Suivant la sensibilité des atomes considérés (c'est-à-dire la valeur des sections efficaces de photoionisation des éléments), des scans avec des temps d'expériences différents variant de 1 à 10 s sont programmés.

Enfin, dans le cas d'isolants comme nos matériaux, l'éjection des photoélectrons provoque une accumulation de charges positives en surface non compensées. Un canal à électrons permet d'éviter l'accumulation de ces charges positives en les neutralisant, charges qui pourraient en effet entraîner une diminution de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés.

- exploitation des enregistrements -

Tous les spectres ont été calibrés en énergie par rapport à la raie 1s du pic du carbone de pollution de surface (286,6 eV) dont on ne peut s'affranchir. Une combinaison de gaussiennes (80%) et de lorentziennes (20%) a été utilisée pour déconvoluer les pics. Après extraction du fond continu, les positions en énergie, ainsi que les largeurs à mi hauteur des pics ont été ajustées selon une méthode des moindres carrées.

III.4.2 Analyse des pics de coeur

Le tableau III.4.2.1 présente les énergies de liaison en eV et les largeurs à mi hauteur des pics déconvolués pour l'ensemble des matériaux étudiés (référence et verres). L'oxygène est caractérisé par le pic associé à l'éjection de l'électron 1s, le tellure par le doublet $3d^{5/2}$ $3d^{3/2}$, le niobium par le pic $3d^{5/2}$, le zinc par le pic $2p^{3/2}$ et l'aluminium par le pic $2p^{1/2}$.

	O 1s	Te 3d5/2	Te 3d3/2	Zn 2p3/2	Zn 2p1/2	Al 2p1/2	Nb 3d3/2
α -TeO ₂	530.1 (1.40)	575.8 (1.35)	586.3 (1.37)				
ZnTeO ₃	530.1 (1.55) 531.9 (1.04)	575.7 (1.57)	586.2 (1.61)	1020.9 (1.78)	1044.2 (1.85)		
75TeO ₂ -25ZnO	530.2 (1.44)	575.9 (1.45)	586.4 (1.42)	1021.0 (1.84)	1044.3 (1.76)		
ZnO	530.1 (1.29) 531.7 (1.44)			1021.0 (1.84)	1044.4 (1.90)		
92TeO ₂ -8Al ₂ O ₃	530.5 (1.52)	576.0 (1.83)	586.6 (1.76)			74.0(1.55)	
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	530.5 (1.52)	576.2 (1.54)	586.6 (1.57)			74.3 (1.36)	
95TeO ₂ -5Nb ₂ O ₅	530.1 (1.59)	575.8 (1.52)	586.3 (1.39)				206.8 (1.22) 209.7 (1.36)
85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	530.3 (1.46)	576.2 (1.41)	586.7 (1.50)				207.1 (1.21) 209.9 (1.22)
H-Nb ₂ O ₅	529.9 (1.51)						207.0 (1.30) 209.8 (1.28)

Tableau III.4.2.1: énergie de liaison des pics de coeur en eV
(largeur à mi hauteur des pics déconvolués)

L'erreur sur la détermination des énergies est de +/- 0,2 eV.

L'ESCA nous apporte tout d'abord des informations sur l'état d'oxydation du tellure. Une étude sur des borosilicates contenant du TeO_2 et du ZnO réalisée par G. Li *et al* [1994] permet en effet d'attribuer les pics suivant leur position en énergie aux différents degrés d'oxydation 6, 4 ou 0 du tellure (figure III.4.2.1). Ainsi les pics observés pour le tellure à 586,7 et 576,2 eV peuvent être respectivement attribués au photoélectron émis d'une orbitale $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$ d'un atome de tellure au degré d'oxydation +IV.

Par ailleurs, l'examen du déplacement chimique du pic 1s de l'oxygène peut nous renseigner sur la présence d'oxygènes non pontants dans les entités TeO_n et/ou la coordinence (4 ou 3) de l'atome de tellure. Le décalage en énergie d'un pic (déplacement chimique) est en effet directement lié à la densité électronique. Une densité électronique plus grande autour de l'atome d'oxygène se manifeste par une énergie de liaison plus faible de l'électron éjecté. Ainsi le pic associé à l'électron 1s d'un oxygène non pontant O^- aura une énergie de liaison plus faible que l'électron 1s éjecté d'un oxygène pontant.

De plus, au fur et à mesure que la distance Te-O augmente (lors de la formation d'entités TeO_{3+1}), l'amplitude du déplacement de la densité électronique diminue comme la densité électronique autour de l'oxygène. Il s'en suit que l'énergie de liaison d'un électron 1s éjecté d'un oxygène d'une pyramide TeO_3 sera plus grande que celle d'un électron 1s éjecté d'un oxygène d'une bipyramide trigonale TeO_4 . Cette tendance est observée lorsque l'on compare les positions en énergie des pics 1s de l'oxygène dans la paratellurite et dans ZnTeO_3 .

Les résultats d'études XPS de verres $\text{TeO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ ont à ce titre récemment été publiés par l'équipe de J. Heo *et al* [1992] et Y. Himei *et al* [1994]. Les résultats de ces deux équipes sont quelque peu contradictoires. J. Heo *et al* observent pour le verre $70\text{TeO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}$ un déplacement chimique du pic 1s de l'oxygène vers les hautes énergies, expliqué par le changement de distribution des charges autour de l'oxygène dû à la transformation des entités TeO_4 en TeO_3 (figure III.4.2.2). A l'inverse, Y. Himei *et al* mesurent, pour le même verre, un épaulement vers les basses énergies, signe de la présence d'oxygènes non pontants comme dans les verres silicates d'alcalins.

Les positions en énergie des pics 1s de l'oxygène observés dans tous nos matériaux sont très voisines; elles ne nous permettent donc pas de conjecturer de la nature de la liaison Te-O et donc de la présence d'oxygène non pontants ou de pyramides TeO_3 dans nos verres.

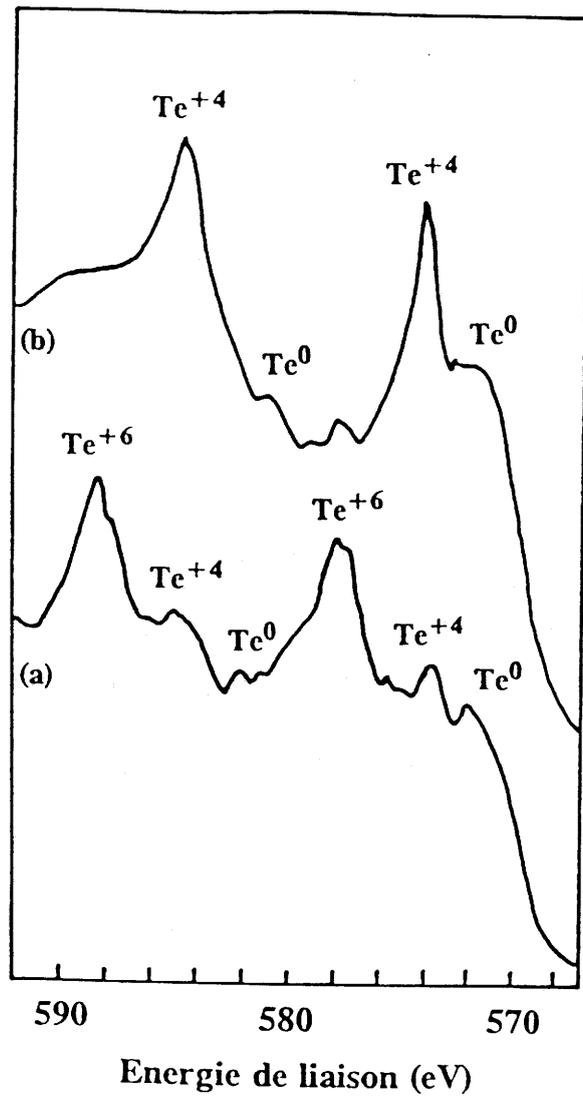


Figure III.4.2.1: spectres XPS de verres borosilicates contenant 10% massique de TeO₂ et soumis à deux traitements (a) et (b) mettant en évidence les pics associés aux différents degrés d'oxydation du tellure [Li *et al.*, 1994]

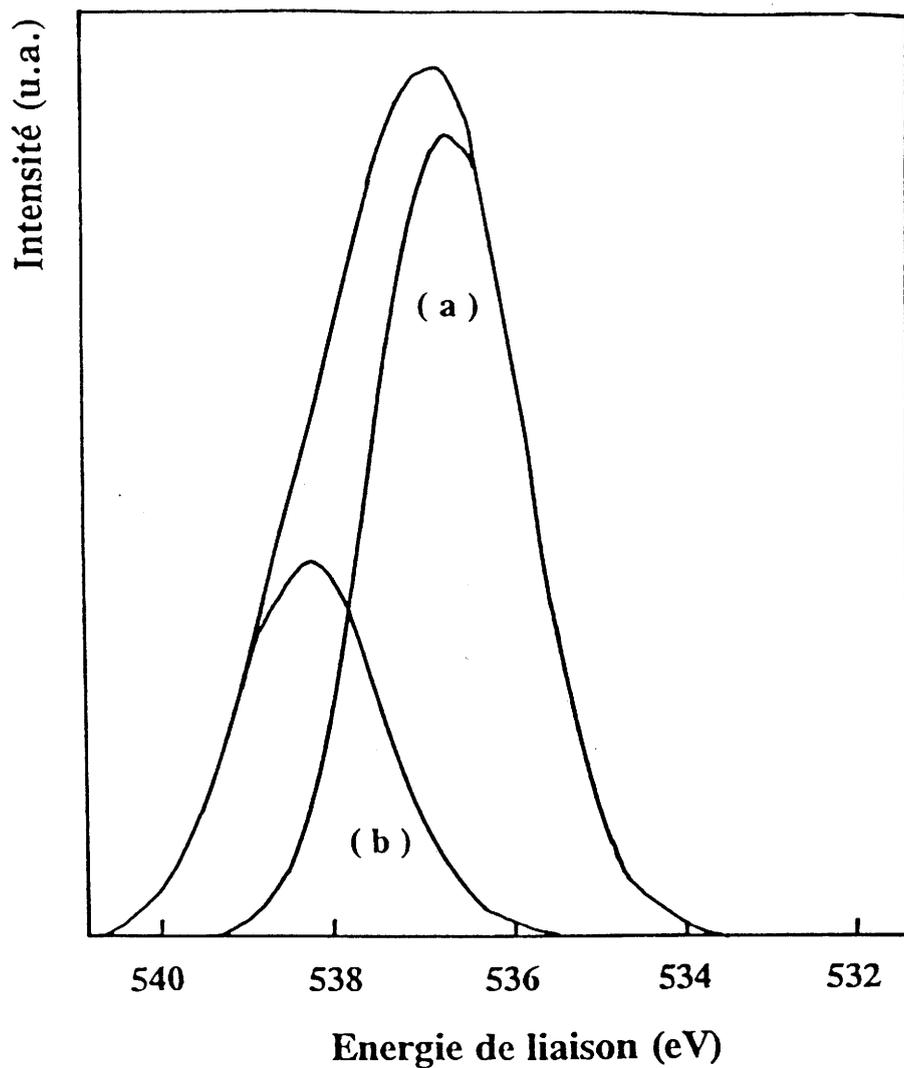


Figure III.4.2.2: désomation du pic 1s de l'oxygène d'un spectre XPS d'un verre de composition 70TeO₂-30Na₂O les gaussiennes (a) et (b) sont associées respectivement à la contribution des oxygènes des polyèdres TeO₄ et TeO₃ [Heo *et al*, 1992]

Cette analyse bibliographique montre d'ailleurs l'ambiguïté et la difficulté d'utiliser l'ESCA pour la caractérisation structurale des verres.

IV. Propriétés optiques des verres à base d'oxyde de tellure

IV.1 Spectres de transmission

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre double faisceau UV-VIS-PIR Cary 2415 (Varian). Tous les spectres ont été normalisés et ramenés à une épaisseur d'échantillon de 1mm de manière à pouvoir les comparer.

Les verres à base de TeO_2 transmettent sur un large domaine de longueurs d'onde, de la région du visible jusqu'à l'infra rouge lointain (figure IV.1.1). Le pourcentage de transmission maximum varie de 70 à 80% suivant la composition du verre.

Une bande d'absorption d'intensité très faible est observée autour de 600 nm sur tous les spectres de transmission des verres à base d'oxyde de tellure; cette absorption est à l'origine de la couleur légèrement jaune-verte de ces verres. Cependant, le spectre de transmission (reporté figure IV.1.2) d'un cristal de paratellurite, cristal totalement incolore et transparent, ne présente pas cette légère absorption. La couleur des verres à base de TeO_2 pourrait ainsi être attribuée à des impuretés provenant des produits de départ. Selon la pureté de l'oxyde de tellure utilisé, les verres ont d'ailleurs une couleur jaune-orange (pureté de l'oxyde de 99,98%) ou vert jaune (pureté de l'oxyde de 99,9%). Ces observations soulignent d'ailleurs la nécessité d'utiliser des produits de départ de grande pureté de manière à ne pas modifier les propriétés optiques d'un matériau. La couleur de ces verres pourrait aussi être attribuée à la présence de cations Te^{6+} dans ces verres.

L'introduction d'un oxyde alcalin (Na_2O ou K_2O) dans la matrice TeO_2 décale la longueur d'onde de coupure λ_c vers l'UV et semble atténuer l'absorption observée autour de 600-650 nm. L'addition d'un oxyde alcalin améliore donc les propriétés de transmission des verres (figure IV.1.3).

Les valeurs des longueurs d'onde de coupure et des gaps optiques sont reportées dans le tableau IV.1.1 et comparées aux valeurs obtenues pour un cristal de paratellurite et le verre pur de TeO_2 fabriqué par l'équipe de Kim *et al* [1993].

Dans le cas des verres contenant de l'oxyde de niobium, l'origine de la bande de transfert de charge peut être attribuée au passage d'un électron des orbitales de valence 2p des oxygènes vers les orbitales d vides des ions Nb^{5+} supposés occuper des sites octaédriques.

Figure IV.1.1: spectre de transmission d'un verre
de composition $80\text{TeO}_2\text{-}20\text{Nb}_2\text{O}_5$

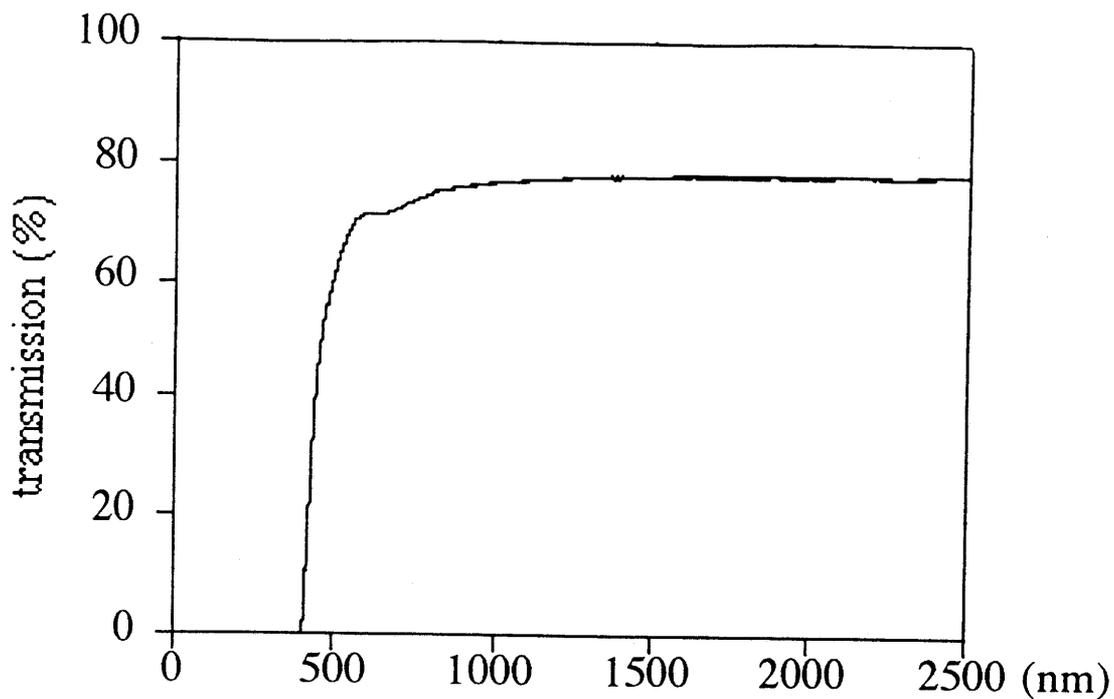
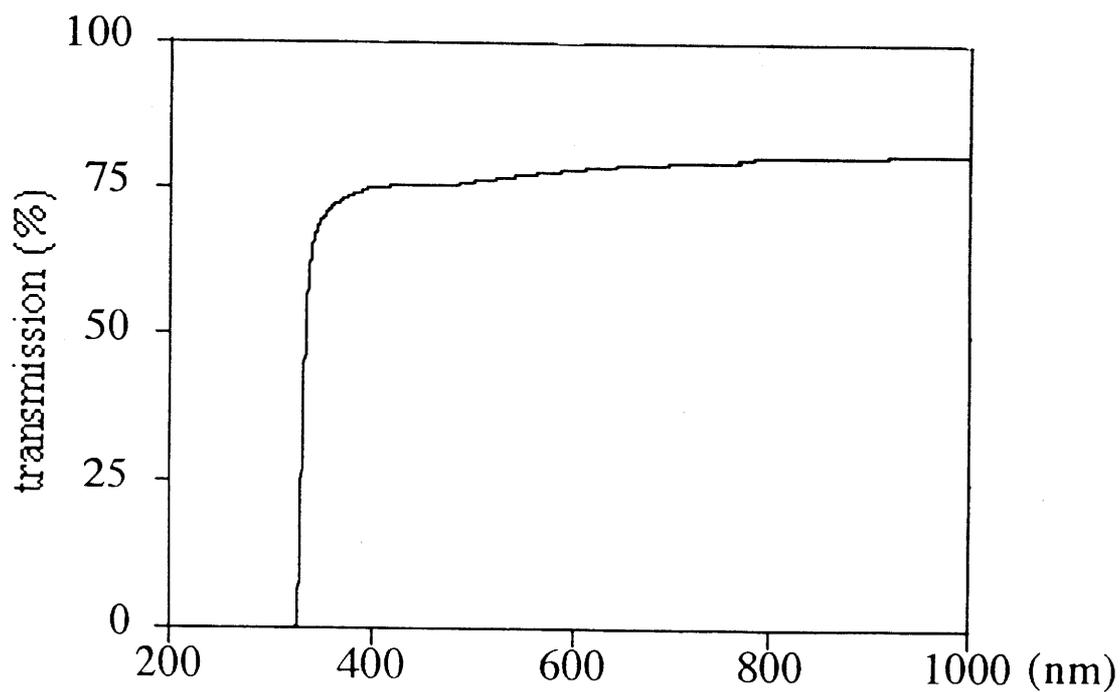


Figure IV.1.2: spectre de transmission d'un cristal
de paratellurite



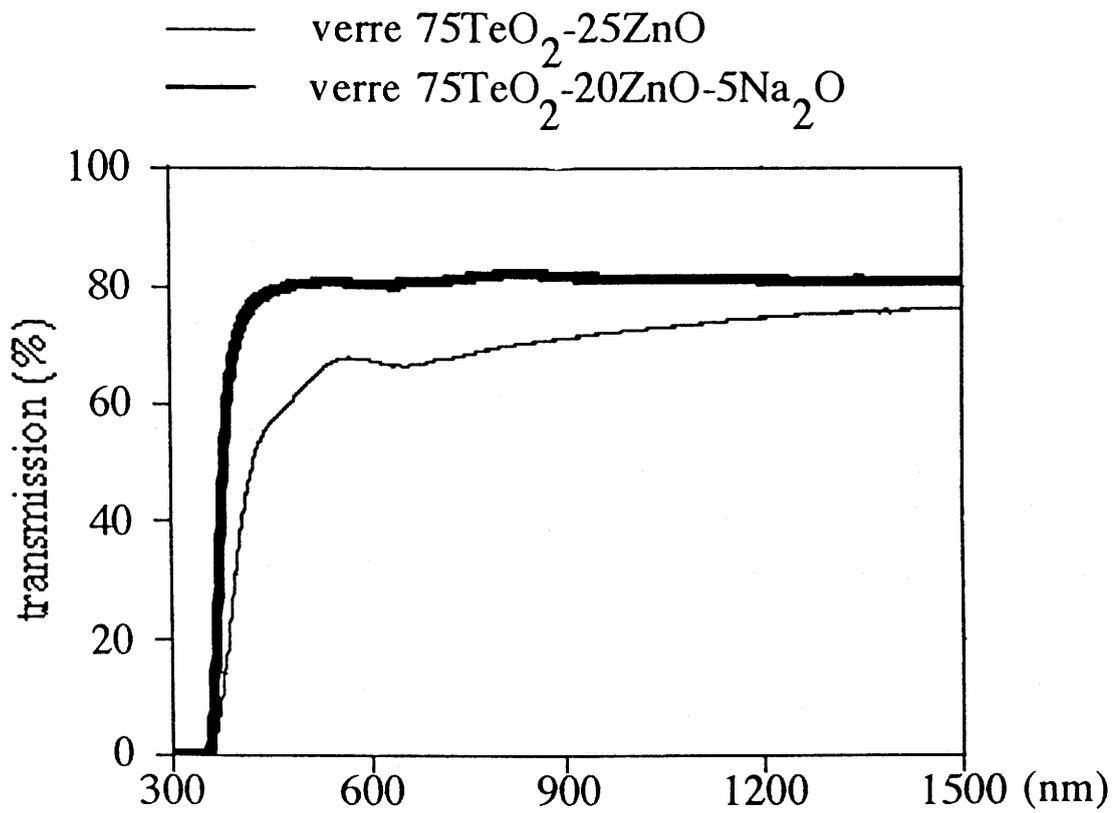


Figure IV.1.3: spectres de transmission des verres de composition $75\text{TeO}_2 - 25\text{ZnO}$ et $75\text{TeO}_2 - 20\text{ZnO} - 5\text{Na}_2\text{O}$

échantillon	longueur d'onde de coupure λ_c (nm)	gap optique E_g (eV)
92TeO ₂ -8Nb ₂ O ₅	403	3,08
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	401	3,09
85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	398	3,12
80TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅	397	3,13
75TeO ₂ -25ZnO	360	3,44
70TeO ₂ -30ZnO	358	3,46
75TeO ₂ -5Na ₂ O-20ZnO	362	3,43
75TeO ₂ -5K ₂ O-20ZnO	355	3,49
80TeO ₂ -10Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅	385	3,22
85TeO ₂ -10Li ₂ O-5Nb ₂ O ₅	381	3,26
80TeO ₂ -15Li ₂ O-5Nb ₂ O ₅	389	3,19
80TeO ₂ -15K ₂ O-5Nb ₂ O ₅	385	3,22
90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃	356	3,48
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	351	3,53
80TeO ₂ -20Al ₂ O ₃	348	3,57
α -TeO ₂	316	3,93
TeO ₂ vitreux [Kim <i>et al</i> , 1993]	368	3,37

Tableau IV.1.1: longueurs d'onde de coupure et gaps optiques

En effet, les matériaux cristallisés contenant du niobium présentent des gaps compris entre 3,29 eV pour la structure de type perovskite NaNbO_3 et 3,49 eV pour le cristal $\alpha\text{-NbPO}_5$ notamment [El-Jazouli *et al*, 1988]. Ces valeurs de E_g sont proches des valeurs des gaps optiques mesurés dans les verres à base de TeO_2 , nous incitant à attribuer l'origine du gap dans les verres contenant de l'oxyde de niobium à un transfert de charge oxygène niobium.

Dans le cas des verres exempts d'oxyde de niobium, les valeurs des gaps optiques mesurés sont supérieures (entre 3,44 et 3,57 eV).

IV.2 Indices linéaires et non linéaires

IV.2.1 Mesures des indices linéaires et non linéaires par interférométrie Mach Zehnder

De multiples techniques sont à ce jour utilisées pour mesurer les non linéarités optiques du troisième ordre (montage Kerr, mélange à quatre ondes dégénérées, génération de troisième harmonique...) [Canioni, 1994].

D'après l'étude bibliographique, deux techniques semblent cependant être utilisées pour la mesure des non linéarités dans les verres à base d'oxyde de tellure: la génération de troisième harmonique et l'interférométrie.

* La génération de troisième harmonique (THG)

Nécessitant l'utilisation d'un matériau étalon, cette technique consiste à mesurer l'intensité de la troisième harmonique. Un laser Nd-YAG fournissant à 1,064 μm des impulsions de 10 ns avec une densité de puissance surfacique de 200 MW/cm^2 est envoyé sur l'échantillon. Après élimination à l'aide d'un filtre et d'un monochromateur des photons parasites, les photons à 3ω sont détectés à l'aide d'un photomultiplicateur couplé à une chaîne de comptage. L'intensité $I(3\omega)$ du signal recueilli est tel que

$$I(3\omega) \propto l_c^2 [\chi^{(3)}]^2 I_p^3 \sin(\pi l / 2l_c)$$

avec l_c la longueur de cohérence (la longueur sur laquelle l'onde à 3ω se propage en phase avec l'onde à ω).

l l'épaisseur de l'échantillon

I_p l'intensité du faisceau pompe

Cette technique instrumentale a été utilisée par

H. Nasu *et al* [1990, 1991, 1992] sur des verres $\text{TeO}_2\text{-TiO}_2$ - (PbO ou Nb_2O_5 ou LiO_2)

S.H. Kim *et al* [1993] sur un verre pur de TeO_2

K.S. Hoon *et al* [1991] sur des verres $\text{TeO}_2\text{-MO}_x$ ($M = \text{Nb}, \text{W}$).

* La technique *interférométrie*

Elle est basée sur la conséquence de l'effet Kerr, c'est-à-dire la variation de l'indice de réfraction sous l'effet de l'intensité d'un faisceau laser.

Les indices non linéaires de nos verres ont été mesurés à l'aide d'un interféromètre Mach Zehnder développé au CPMOH lors de la thèse de L. Canioni [1994].

- description du montage -

La méthode de mesure des indices non linéaires par interférométrie Mach Zehnder (figure IV.2.1.1) est une technique instrumentale dite pompe-sonde. Elle consiste à utiliser un faisceau pompe qui vient générer la non linéarité dans le matériau tandis qu'un faisceau sonde vient lire les perturbations générées.

Les faisceaux pompe et sonde proviennent tous les deux d'un même laser titane saphir, accordable de 700 à 1100 nm, générant des impulsions de 100 femtosecondes, à la cadence de 76 MHz, avec une puissance crête de 80 kW. Le contrôle de la longueur d'onde, de la largeur et de la puissance des impulsions permettent de réaliser des mesures dites absolues de la non linéarité.

Le faisceau pompe se propage dans l'échantillon de façon colinéaire au faisceau sonde. Il est par la suite éjecté à l'aide d'un prisme de glan G2. En pratique, l'éjection de la pompe n'est jamais parfaite, il y a toujours une fuite si bien que le signal interférométrique recueilli provient d'une interférence à trois ondes. L'une des préoccupations des auteurs de ce dispositif a donc été de s'affranchir du signal d'interférence entre le faisceau référence et la fuite du faisceau pompe. Pour ce faire, un modulateur électrooptique est utilisé. Il permet de discriminer en fréquence le champ et l'intensité du faisceau pompe [Canoni, 1994]. Un analyseur de Fourier permet ensuite de séparer les deux types de signaux. La transformée de Fourier du signal enregistré (à 3 ondes) donnera, en effet, à la fréquence $2F$ (10 kHz) le signal d'origine non linéaire et à la fréquence F (5 kHz) la partie du signal dû aux interférences référence-fuite du faisceau pompe (figure IV.2.1.2).

L'utilisation d'éléments FTIR (prismes à réflexion interne totale frustrée) permet d'assurer un contraste interférométrique maximum. Il s'agit de deux prismes accolés par leur hypothénuse, séparés par une mince couche d'air dont la variation d'épaisseur permet de modifier de 0 à 100% le pouvoir de transmission. Le principe de fonctionnement de ces éléments repose sur les propriétés d'ondes évanescentes à l'interface entre deux milieux.

L'intensité du faisceau sonde est choisie, par un réglage approprié du FTIR1, plus grande que celle du faisceau de référence de manière à pouvoir compenser les pertes dues aux éléments optiques du bras de l'interféromètre dans lequel est placé l'échantillon. Le second dispositif FTIR2 joue le rôle d'une lame séparatrice classique à 50 % de transmission.

Un retard RI permet de gouverner le recouvrement entre les impulsions pompe et sonde dans l'échantillon, par conséquent, d'accéder à une étude dynamique de la non linéarité.

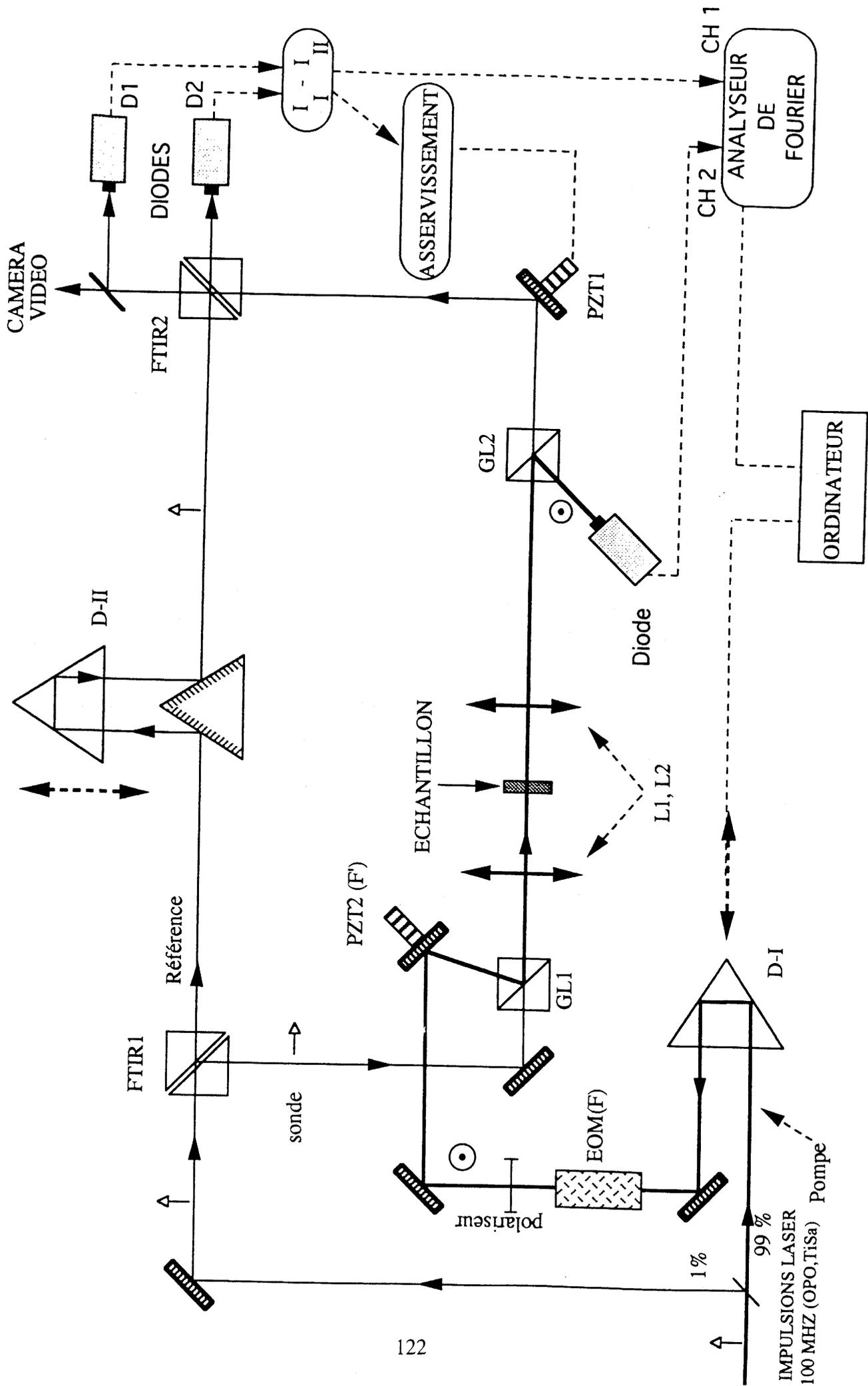


Figure IV.2.1.1: montage de l'interféromètre Mach Zehnder modifié pour l'optique non linéaire (CPMOH)

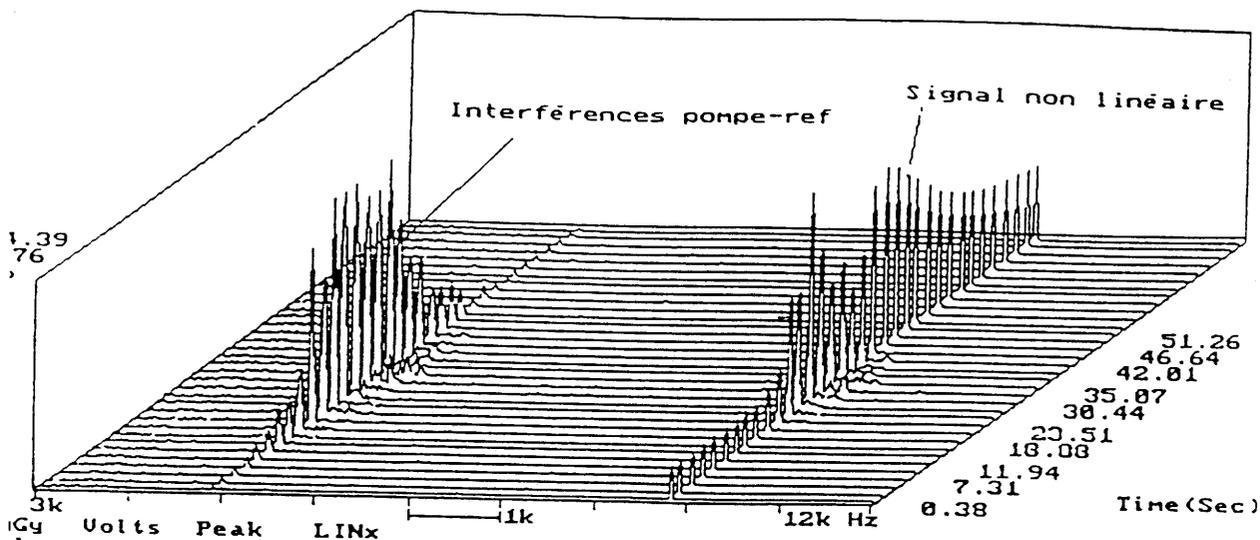


Figure IV.2.1.2: discrimination en fréquence des signaux d'origine non linéaire et parasite

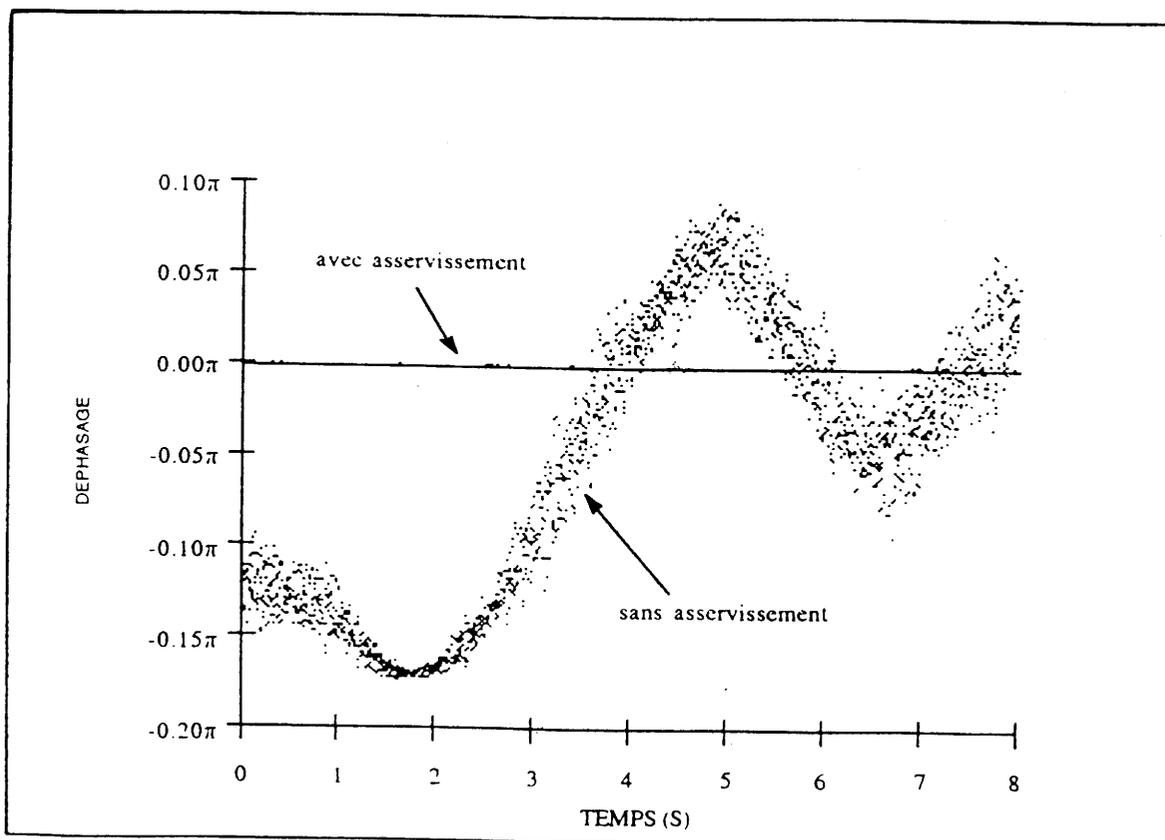


Figure IV.2.1.3: bruit de l'interféromètre asservi et non asservi

Un retard RII permet de rechercher l'état d'interférence (notamment lorsque la différence de marche entre les deux ondes sonde et référence est supérieure à la longueur de cohérence).

Le déphasage entre le faisceau sonde et le faisceau référence est une fonction aléatoire du temps sur une échelle d'une dizaine de secondes (figure IV.2.1.3). Ce comportement aléatoire du déphasage en fonction du temps est dû aux fluctuations mécaniques, thermiques et acoustiques de la salle d'expérience [Canioni, 1994]. Un système d'asservissement lent permet de stabiliser l'état d'interférence, c'est-à-dire de maintenir la différence de chemin optique constante. Pour ce faire, le signal du à la différence des intensités des diodes D1 et D2 est comparé à une tension de consigne. Tout écart de la tension d'entrée par rapport à la tension de consigne est compensé par l'action d'un piézoélectrique sur lequel est envoyée une tension proportionnelle à la différence des intensités des diodes D1 et D2. Le déplacement du piézoélectrique permet alors de rattraper la variation de chemin optique et donc de stabiliser la différence de phase entre les faisceaux sonde et référence.

Signalons enfin que la fréquence de coupure de ce système se situe à environ 1,5 kHz. Cette boucle d'asservissement n'est donc pas assez rapide pour compenser les déphasages fluctuant à haute fréquence et n'aura donc aucune influence sur la détection du déphasage non linéaire modulé à 10 kHz.

- détection du signal -

En l'absence du faisceau pompe exciteur, l'indice linéaire de l'échantillon, qui est placé dans le bras sonde, introduit un déphasage. Il est ainsi possible de mesurer la vitesse de groupe v_g de l'onde laser dans l'échantillon. Cette vitesse de groupe est une limite supérieure de la vitesse de phase v_φ :

$$v_g = v_\varphi - \lambda (d v_\varphi / d\lambda)$$

où λ est la longueur d'onde et les vitesses de groupe et de phase sont inversement proportionnelles aux indices de réfraction.

Par la suite, pour s'affranchir de l'effet linéaire, ce déphasage est compensé par un retard DII.

L'amplitude du déphasage mesuré à retard τ nul (c'est-à-dire lorsque le recouvrement temporel des impulsions sonde et pompe est maximum) permet de déterminer la valeur absolue de l'indice non linéaire suivant la relation (figure IV.2.1.4)

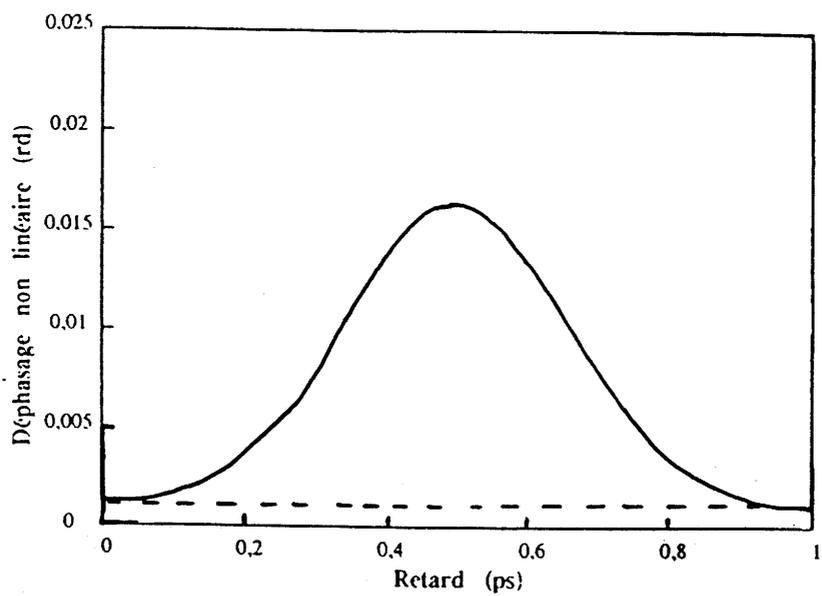


Figure IV.2.1.4: amplitude du déphasage non linéaire en fonction du retard entre les impulsions pompe et sonde

$$n_{2\text{mesuré}} = \frac{\Delta\Phi(\tau=0) \lambda^2 \sqrt{2}}{P_p^c 4\pi \arctan(l \lambda / 2\pi W_0^2)}$$

équation valable pour des non linéarités de type électronique [Canioni, 1994]

avec $\Delta\Phi(\tau=0)$ déphasage à retard nul

P_p^c puissance crête des impulsions laser

W_0 "beam waist" du faisceau pompe au niveau de l'échantillon

λ longueur d'onde de travail

l longueur de l'échantillon

- convention et unités -

La configuration du montage expérimental disponible au C.P.M.O.H. permet d'accéder à la composante $\chi^{(3)}_{\text{xyyy}}$ [Canioni, 1994]. L'indice de réfraction, d'après certaines conventions d'écriture et en tenant compte de la configuration expérimentale adoptée, s'écrit

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3/2 \chi^{(3)}_{\text{xyyy}} EE$$

où $\chi^{(3)}_{\text{xyyy}}$ est la composante mesurée.

Or, l'indice de réfraction linéaire n_0 s'exprime aussi sous la forme

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$$

$$\text{d'où } n^2 = n_0^2 + 3 \chi^{(3)}_{\text{xyyy}} EE / 2$$

et

$$n = n_0 [1 + (3 \chi^{(3)}_{\text{xyyy}} EE) / 2n_0^2]^{1/2}$$

Par un développement limité au premier ordre,

$$n \approx n_0 [1 + (3 \chi^{(3)}_{\text{xyyy}} EE) / (4n_0^2)]$$

$$\text{Il en résulte que } 2n_0 \Delta n = 3/2 \chi^{(3)}_{\text{xyyy}} EE$$

L'intensité I dans le système d'unités SI s'exprime sous la forme

$$I = 1/2 n_0 c \epsilon_0 E^2$$

expression dans laquelle c est la vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m/s) et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($8,85419 \cdot 10^{-12}$ C²/N.m²)

L'indice non linéaire n_2 apparaît ainsi lié à la composante $\chi^{(3)}_{\text{xxyy}}$ par la relation

$$n_2 = 3 \chi^{(3)}_{\text{xxyy}} / (2n_0^2 c \epsilon_0)$$

indice que nous noterons $n_{2\text{xxyy}}$.

La littérature présente en général la composante $\chi^{(3)}_{\text{xxxx}}$ du tenseur d'ordre 3. Dans le cas de milieux isotropes (a), pour un processus non résonnant (symétrie de Kleinman - b), les 81 composantes du tenseur d'ordre 3 $\chi^{(3)}$ se réduisent à 21 éléments tels que [Shen, 1984]

$$\chi^{(3)}_{\text{xxyy}} = \chi^{(3)}_{\text{xyxy}} = \chi^{(3)}_{\text{yyxx}} \quad (\text{b})$$

$$\chi^{(3)}_{\text{xxxx}} = \chi^{(3)}_{\text{xxyy}} + \chi^{(3)}_{\text{xyxy}} + \chi^{(3)}_{\text{yyxx}} \quad (\text{a})$$

d'où $\chi^{(3)}_{\text{xxxx}} = 3 \chi^{(3)}_{\text{xxyy}}$

et $n_{2\text{présenté}} = 3 \chi^{(3)}_{\text{xxxx}} / (2 c n_0^2 \epsilon_0)$ noté aussi $n_{2\text{xxxx}}$

d'où $n_{2\text{présenté}} = 3 \times 3 \chi^{(3)}_{\text{xxyy}} / (2 c n_0^2 \epsilon_0)$

Ainsi,

$$n_{2\text{présenté}} = 3 n_{2\text{xxyy}} = 3 n_{2\text{mesuré}}$$

- aparté -

L'interféromètre Mach Zehnder modifié pour l'optique non linéaire nous permet de mesurer, de façon absolue, les indices non linéaires n_2 des verres de tellure, sans avoir donc besoin de recourir à un échantillon étalon. La question se pose alors de savoir si il est possible de comparer les indices n_2 mesurés par cette technique et ceux mesurés par la technique de génération de troisième harmonique (THG), l'objectif étant de pouvoir dresser une échelle graduée des valeurs des indices non linéaires mesurés à ce jour dans les verres à base de TeO_2 . Délicate, cette question soulève quelques points de réflexion:

* l'interféromètre Mach Zehnder est une technique plus sensible à la mesure des nonlinéarités faibles (de l'ordre de $10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ dans les verres) que la génération de troisième harmonique. Cette dernière technique utilise en effet le comptage de photons avec tous les aléas que cela peut comporter (possibilité d'absorption des photons 3ω par les éléments optiques).

* les deux techniques proposent des indices non linéaires mesurés à des longueurs d'onde différentes (840 nm pour l'interférométrie et 633 nm pour la génération de troisième harmonique). La dispersion des verres à base de TeO_2 n'étant pas négligeable (figure IV.2.1.6), il faut donc tenir compte du décalage en longueur d'onde lorsque l'on envisage de comparer les indices mesurés par ces deux techniques.

* l'interférométrie Mach Zehnder est une technique absolue, tandis que la génération de troisième harmonique nécessite l'utilisation d'un étalon. Si l'on examine la bibliographie (figure IV.2.1.7), l'on constate que Nasu *et al* [1990, 1993] ont eu recours à un étalon de silice pour une mesure à 633 nm, dont la composante $\chi^{(3)}_{xxxx}$, pris dans les données de Meredith *et al* [1983], avait été extraite par ces derniers d'une publication de Buchalter *et al* [1982]. Ceux-ci ont mesuré le $\chi^{(3)}_{xxxx}$ de la silice par la méthode de génération de troisième harmonique en utilisant un étalon de quartz a dont le $\chi^{(3)}_{xxxx}$ avait été obtenu par G.R. Meredith [1981] à partir des susceptibilités d'ordre 2, par une méthode dite de "cascading", en utilisant des étalons de LiIO_3 et LiNbO_3 .

Ainsi si l'on considère que chaque mesure induit un certain pourcentage d'erreur sur la valeur du $\chi^{(3)}_{xxxx}$ de l'étalon utilisé, et que l'on somme ces erreurs sur le nombre d'étalons utilisés dans la chaîne de publication, il apparaît que les expériences de génération de troisième harmonique de Nasu *et al* [1990, 1993] donnent des indices non linéaires fort probablement différents de ceux obtenus par une technique de mesure ne nécessitant aucun étalon.

La comparaison des indices non linéaires mesurés par interférométrie et par la méthode de génération de troisième harmonique s'avère donc impossible à réaliser.

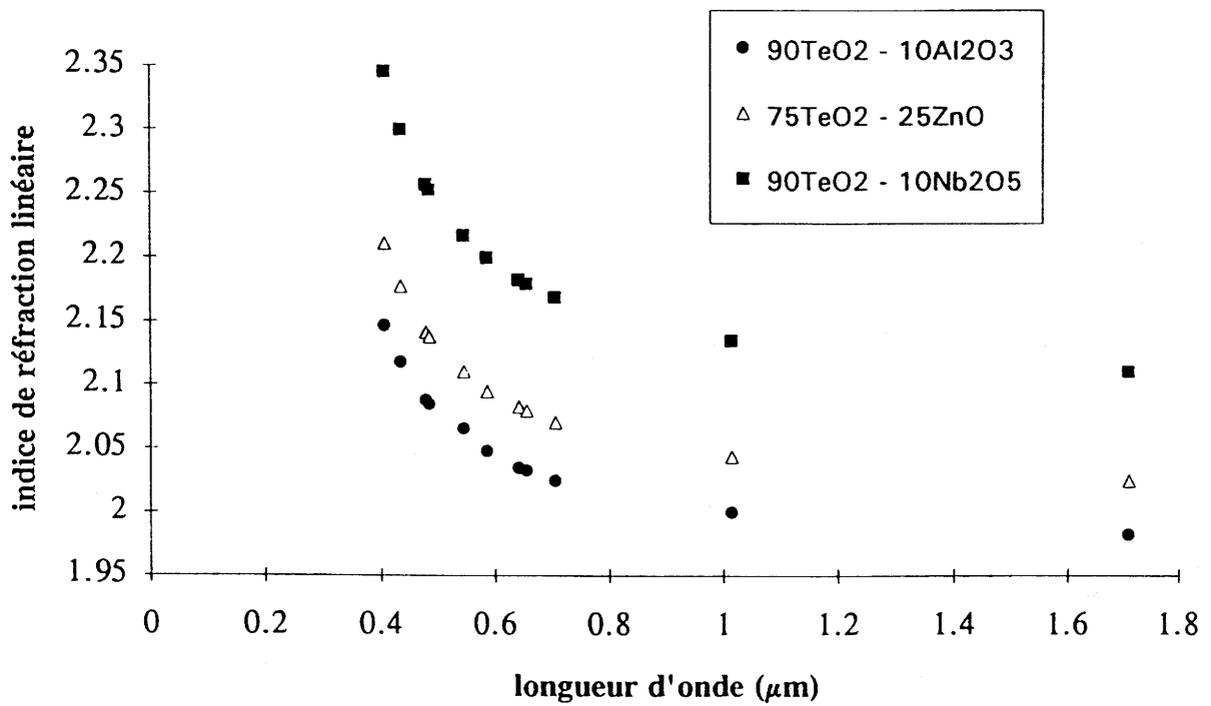


Figure IV.2.1.5: exemples de dispersion d'indice de réfraction linéaire de verres fortement concentrés en TeO₂

Figure IV.2.6: bibliographie des mesures de susceptibilité d'ordre 3 de différents matériaux par la méthode de génération de troisième harmonique

Nasu *et al* [1990, 1991]

$\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ verres TeO₂ à 633 nm

étalon: $\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ SiO₂ à 633 nm



Meredith *et al* [1983]

Buchalter *et al* [1982]

$\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ SiO₂ à 636 nm

étalon: $\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ quartz à 633 nm



Meredith *et al* [1981]

$\chi^{(3)}_{xxxx}(-3\omega, \omega, \omega, \omega)$ quartz à 633 nm

étalon: $\chi^{(2)}$ de LiIO₃ et LiNbO₃



etc

- mesure de l'effet thermique -

L'absorption d'un rayonnement laser par un matériau provoque un échauffement local de ce dernier. Il s'en suit une variation de son indice de réfraction qui est proportionnelle à l'élévation de température:

$$\Delta n_{TH} = (\partial n / \partial T) \Delta T$$

Cet effet thermique peut être également mesuré par la technique pompe sonde. Le déphasage dû à la variation thermique de l'indice de réfraction est proportionnel à la hauteur du fond continu (figure IV.2.1.4).

- figure de mérite -

Définie comme le rapport de l'effet non linéaire sur l'effet thermique dû à l'absorption, la figure de mérite permet de rendre compte des performances de la commutation optique [Friberg, 1987].

Nous avons calculé les figures de mérite des verres à base de TeO_2 à partir de la figure de mérite du verre Schott SF₅₉ évalué à $5 \cdot 10^6$ pour un indice non linéaire n_2 de $6,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ et un temps caractéristique de 100 femtosecondes [Friberg, 1987].

Le calcul s'effectue à partir des valeurs des indices non linéaires n_2 et des effets thermiques de la manière suivante:

$$n_{2\text{verre}} = x n_{2 \text{ SF}_{59}} \quad (\text{indice non linéaire})$$

$$C_{TH\text{verre}} = y C_{TH \text{ SF}_{59}} \quad (\text{effet thermique})$$

La figure de mérite d'un verre s'exprime selon

$$F_{\text{verre}} = n_{2\text{verre}} / \tau C_{TH\text{verre}} \quad \text{où } \tau \text{ est le temps de réponse de l'effet non linéaire}$$

$$\text{d'où } F_{\text{verre}} = x n_{2 \text{ SF}_{59}} / \tau y C_{TH \text{ SF}_{59}}$$

Ainsi

$$F_{\text{verre}} = x / y F_{\text{SF}_{59}}$$

IV.2.2 Résultats des mesures

a) indices linéaires et non linéaires

Les valeurs expérimentales des indices linéaires et non linéaires pour différentes compositions vitreuses sont reportées dans le tableau IV.2.2.1. Sont données également pour référence les valeurs mesurées pour la silice, un verre Schott SF₅₉ et des verres borophosphates de niobium. En fait, dans les conditions expérimentales, la vitesse de groupe v_g est mesurée. Cette vitesse de groupe est liée à la vitesse de phase v_ϕ par la relation:

$$v_g = v_\phi - \lambda (d v_\phi / d\lambda)$$

avec $v_g = c / n_g$ et $v_\phi = c / n_\phi$ c étant la vitesse de la lumière dans le vide

n_g l'indice de réfraction de groupe

n_ϕ l'indice de réfraction linéaire (noté en général n_o)

d'où

$$n_g = n_o [1 - \lambda n_o d(1/n_o) / d\lambda]^{-1}$$

Dans le domaine de longueur d'onde exploré, la dispersion d'indice est relativement faible et autorise l'assimilation de n_g à n_o .

La majorité des verres ont fait l'objet de deux mesures donnant toujours des valeurs similaires ou tout au moins comprises dans l'intervalle d'erreur inhérent à la méthode de mesure. L'erreur sur chaque mesure incluant l'erreur commise en assimilant n_g à n_o est de plus ou moins 10 %.

- Les indices non linéaires mesurés pour les verres à base d'oxyde de tellure sont de 18 à 48 fois supérieurs à celui de la silice.

- L'évolution des indices non linéaires (ou de la susceptibilité d'ordre 3) est liée à la concentration molaire en TeO₂. Cette tendance est notamment mise en évidence sur les séries TeO₂-Al₂O₃, TeO₂-Nb₂O₅ et TeO₂-WO₃, ainsi que sur les systèmes ternaires. Cette évolution est d'autant plus importante que la concentration molaire en oxyde de tellure est élevée. Ainsi, pour chacune des séries de verres TeO₂-Al₂O₃ et TeO₂-Nb₂O₅, les valeurs mesurées respectivement pour les verres de composition 85% TeO₂ et 80% TeO₂ sont sensiblement égales. De même, les verres de composition 75TeO₂-25ZnO et 70TeO₂-30ZnO présentent des valeurs très proches si l'on tient compte de l'intervalle d'erreur de plus ou moins 10%.

- L'étude structurale a, en outre, permis de mettre en évidence la formation de groupements TeO₃₊₁, de structure voisine d'une pyramide TeO₃, lorsque le taux en oxyde intermédiaire introduit dans la matrice à base d'oxyde de tellure augmente. Les résultats discutés ci-dessus suggèrent donc que la valeur de l'indice non linéaire est d'autant plus grande que le nombre de bipyramides TeO₄ constituant le verre est élevé.

composition	n_o	$n_2 \cdot 10^{-19}$ (m^2/W)	$\chi^{(3)} \cdot 10^{-21}$ (SI)
95TeO ₂ -5Nb ₂ O ₅	2,20	33,4	28,6
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	2,19	23,3	19,8
85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	2,22	21,7	18,9
80TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅	2,20	21,6	18,5
90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃	2,04	17,6	12,9
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	1,96	11,8	8,0
80TeO ₂ -20Al ₂ O ₃	1,93	10,9	7,2
75TeO ₂ -25ZnO	2,13	15,3	12,2
70TeO ₂ -30ZnO	2,11	14,7	11,5
75TeO ₂ -20ZnO-5Na ₂ O	2,07	19,6	14,8
90TeO ₂ -10WO ₃	2,20	20,8	17,3
80TeO ₂ -20WO ₃	2,17	15,4	13,1
80TeO ₂ - 10Li ₂ O - 10Nb ₂ O ₅	2,17	15,8	13,1
85TeO ₂ - 10Li ₂ O - 5Nb ₂ O ₅	2,17	15,0	12,5
80TeO ₂ - 15Li ₂ O - 5Nb ₂ O ₅	2,15	14,6	11,9
80TeO ₂ - 15K ₂ O - 15Nb ₂ O ₅	2,07	12,7	9,6
silice	1,45	0,7	0,2
verre Schott SF59 (60PbO-40SiO ₂)	1,97	9,0	0,6
85NaPO ₃ -5Na ₂ B ₄ O ₇ -10Nb ₂ O ₅	1,61	2,7	1,2
75NaPO ₃ -5Na ₂ B ₄ O ₇ -20Nb ₂ O ₅	1,72	3,4	1,7

Tableau IV.2.2.1: indices linéaires, non linéaires et susceptibilités d'ordre 3 de verres à base d'oxyde de tellure

- effet d'un oxyde de métal de transition -

L'introduction d'un oxyde de métal de transition (Nb_2O_5 ou WO_3) dans la matrice vitreuse provoque une sensible augmentation de la valeur de la non linéarité d'ordre 3 (tableau IV.2.2.2).

Cette constatation est en accord avec les tendances révélées par M.E. Lines [1991] sur des oxydes de métaux de transition et par Vogel *et al* [1989] sur des verres silicates de niobium et de titane.

composition	Al ou Nb (10^{-3}mol/cm^3)	$\chi^{(3)}$ 10^{-21} (SI)
90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃	6,5	12,9
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	6,4	19,8
85NaPO ₃ -5Na ₂ B ₄ O ₇ -10Nb ₂ O ₅	5,1	1,2
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	9,9	8,2
85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	9,2	18,9
75NaPO ₃ -5Na ₂ B ₄ O ₇ -20Nb ₂ O ₅	9,2	1,7

Tableau IV.2.2.2: effet des oxydes de métaux de transition sur la valeur de la nonlinéarité d'ordre 3

- effet d'un oxyde alcalin -

L'introduction d'un oxyde alcalin dans la matrice TeO₂ ne semble pas modifier de façon significative les valeurs des indices non linéaires.

- effet de la valeur de l'indice de réfraction linéaire -

Comme le suggère la relation de Miller [1964], la valeur de l'indice non linéaire augmente avec celle de l'indice de réfraction linéaire.

- effet de la valeur du gap optique -

Les valeurs des indices non linéaires semblent liées à celles des gaps optiques (tableau IV.2.2.3). L'indice non linéaire augmente lorsque la valeur du gap diminue.

composition	$n_2 \cdot 10^{-19} \text{ (m}^2/\text{W)}$	$E_g \text{ (eV)}$
80TeO ₂ -20Al ₂ O ₃	10,9	3,57
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	11,8	3,53
90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃	17,6	3,48
75TeO ₂ -20ZnO-5Na ₂ O	19,6	3,43
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	23,3	3,09

Tableau IV.2.2.3: effet de la valeur du gap optique sur les indices non linéaires

Résumé:

- les indices non linéaires des verres à base d'oxyde de tellure sont jusqu'à 48 fois supérieurs à celui de la silice
- la valeur de l'indice non linéaire augmente avec celle de l'indice de réfraction linéaire
- la valeur de l'indice non linéaire augmente avec la concentration molaire en TeO₂, c'est-à-dire avec le nombre d'entités TeO₄ constituant le verre.
- l'introduction d'un oxyde de métal de transition à la place de l'alumine provoque une augmentation de la valeur de la non linéarité d'ordre 3.
- il existe une corrélation entre la largeur du gap optique et la valeur de l'indice non linéaire.

b) effet thermique et figure de mérite

Le tableau IV.2.2.4 présente les mesures de l'effet thermique résultant de l'absorption de l'onde laser par le matériau, ainsi que les facteurs de mérite calculés par rapport au SF₅₉.

Les facteurs de mérite des différents verres à base de TeO₂ sont jusqu'à 22 fois supérieurs à celui du verre Schott SF₅₉ choisi comme référence, résultat satisfaisant étant donnée la dimension des verres mesurés et la qualité du verre SF₅₉. Ces résultats permettent d'envisager avec optimisme l'intégration des verres à base d'oxyde de tellure dans des dispositifs de commutation optique.

La dispersion des résultats révèle, par ailleurs, l'importance de la qualité optique des matériaux à produire: le moindre défaut provoque une augmentation de l'absorption et donc une diminution du facteur de mérite. Cependant, une fabrication industrielle de ces verres, déjà prometteurs lorsqu'ils sont fabriqués en laboratoire, ne peut mener qu'à une amélioration de leur qualité optique et donc de leurs performances pour des applications dans le domaine de la commutation.

composition	$C_{th} \cdot 10^{-3}$ (ua)	F * F _{SF59}
95TeO ₂ -5Nb ₂ O ₅	1,0	11,9
90TeO ₂ -10Nb ₂ O ₅	0,55	15,1
85TeO ₂ -15Nb ₂ O ₅	7,4	1,0
80TeO ₂ -20Nb ₂ O ₅	5,7	1,3
90TeO ₂ -10Al ₂ O ₃	1,3	4,8
85TeO ₂ -15Al ₂ O ₃	2,7	1,5
80TeO ₂ -20Al ₂ O ₃	2,4	1,6
75TeO ₂ -25ZnO	0,24	22,6
70TeO ₂ -30ZnO	7,1	0,7
75TeO ₂ -20ZnO-5Na ₂ O	0,55	12,6
90TeO ₂ -10WO ₃	9,4	0,8
80TeO ₂ -20WO ₃	7,1	0,8
80TeO ₂ -15K ₂ O-15Nb ₂ O ₅	1,0	4,5
SF ₅₉	3,2	1

Tableau IV.2.2.4: effet thermique et facteurs de mérite de verres à base d'oxyde de tellure

Le facteur de mérite du SF₅₉ a été estimé, d'après Friberg et Smith [1987], a 5 10⁶.

Références bibliographiques du chapitre II

- Abouelleil J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1311
- Al-Ani S.K., Hogarth C.A. et El-Malawany R.A. J. Mater Sci 20 (1985) 661
- Alcock N.W. Advan. Inorg. Chem. Radiochem. 15 (1972) 1
- Anderson S. Acta Cryst. B35 (1979) 1321
- Beyer H., Sahl K. et Zemann J. Naturwissenschaften 52 (1965) 155
- Berzélius J.J. Ann Phys. Chem. 32 (1834) 577
- Blasse G. J. Solid State Chem. 7 (1973) 169
- Brevet USA - n° 5, 251, 062 (1993) - Bell Communications Research, Inc., N.J -
Snitzer *et al*
- Brown I.D. J. Solid State Chem. 11 (1974) 214
- Buchalter B. et Meredith G.R. Appl. Opt. 21, n°17 (1982) 3221
- Bürger H., Kneipp K., Hobert H., Vogel W., Kozhukharov V. et Neov S. J. Non-Cryst.
Solids 151 (1992) 134
- Burns G., Axe J.D. et O'Kane D.F. Solid State Commun. 7 (1969) 933
- Cahn W.R. et Lifshin E. dans "Concise encyclopedia of Materials Characterization" édité
par Pergamon Press
- Canioni L. - Thèse Université Bordeaux I - 1994 - "Propriétés non linéaires des verres et
liquides - analyse par interférométrie femtoseconde"
- Cartier C. - Thèse Université Paris sud - 1988 - "Structures fines d'absorption des rayons X
de complexes moléculaires d'éléments de transition de la première période"
- Duchesne C.- Thèse Université de Bordeaux I - 1993 - "Etude de verres à propriétés
optiques non linéaires - cas du système Na₂O-TiO₂-P₂O₅"
- Edwards A.J. et Ewaldi F.I. J. Chem. Soc. A (1968) 2977
- El-Jazouli A., Parent C., Dance J.M., Le Flem G., Hagenmuller P. et Viala J.C.
J. Solid. State Chem. 74 (1988) 377
- El-Mallawany R. J. Appl. Phys. 72, n°5 (1992) 1774
- Folger F. (a) Z. anorg. allg. Chem. 411 (1975) 103
- Folger F. (b) Z. anorg. allg. Chem. 411 (1975) 111
- Friberg S.R. et Smith P.W. IEEE J. Quantum Electron. QE-23, n°12 (1987) 2089
- Fukumi K. et Sakka S. J. Mater. Sci. 23 (1988) 2819
- Fukumi K. et Sakka S. J. Non-Cryst. Solids 110 (1989) 61
- Gatehouse B.M. et Wadsley A.D. Acta Cryst. 17 (1964) 1545
- Gillespie R.J et Nyholm R.S. Q. Rev. Chem. Soc 11 (1957) 339
- Hampton R.N., Hang W., Saunders G.A. et El-Mallawany R.A. Phys. Chem. Glass. 29,
n°3 (1988) 100
- Hanke K. Naturwissenschaften 53, n°11 (1966) 273

- Hanke K. *Naturwissenschaften* 54, n°8 (1967) 199
- Hawthorne J.A., Houde-Wallter S.N. et Vogel E.M. *Thin Solid Films*, 202, n°2 (1991) 321
- Heo J., Lam D., Sigel G.H., Mendoza E.A. et Hensley D.A. *J. Am. Ceram. Soc.* 75, n°2 (1992) 277
- Himei Y., Osaka A., Nanba T. et Miura Y. *J. Non-Cryst. Solids* 177 (1994) 164
- Hoon K.S., Toshinobu Y., Miyaji F. et Sakka S. *Proceed. Internat. Conf. of Science and Technology of new glasses Tokyo* 175 (1991) 187
- Husson E., Repelin Y., Dao N.Q. et Brusset H. *J. Chem. Phys.* 66, n°11 (1977) 5173
- Husson E., Repelin Y., Dao N.Q. et Brusset H. *J. Chem. Phys.* 67, n°3 (1977) 1157
- Husson E., Repelin Y., Dao N.Q. et Brusset H. *Spectrochimica Acta* 33A (1977) 995
- Husson E. et Repelin Y. *C.R. Acad. Sc. Paris* 296 (1983) 1405
- Ibanez A., Ericsson T., Lindqvist O., Bazin D. et Philippot E. *J. Mater. Chem.* 4, n°7 (1994) 1101
- Johansson G.B. et Lindqvist O. *Acta Cryst.* B33 (1977) 2418
- Johansson G.B. et Lindqvist O. *Acta Cryst.* B34 (1978) 2959
- Johnson C.K. - ORTEP - (1965) Report ORNL - 3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Kim S.H., Toshinobu Y. et Sakka S. *J. Am. Ceram. Soc* 76, n°10 (1993) 2486
- Kim H.G., Komatsu T., Sato R. et Matusita K. *J. Non-Cryst. Solids* 162 (1993) 201
- Klein L.C. dans "Sol gel optics: processing and applications" édité par Kluwer Academic Publishers (1994) ISBN 0-7923-9424-0
- Komatsu T., Tawarayama H., Mohri H. et Matusita K. *J. Non-Cryst. Solids* 135 (1991) 105
- Komatsu T., Shioya K. et Matusita K. *J. Am. Ceram. Soc.* 76, n°11 (1993) 2923
- Koningsberger D.C. et Prins R. dans "X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES" édité par Wiley-Interscience (1988) ISBN 0471-87547-3
- Kozhukharov V., Bürger H., Neov S. et Sidzhimov B. *Polyhedron* 5, n°3 (1986) 771
- Lambson E.F., Saunders G.A., Bridge B. et El-Mallawany R.A. *J. Non-Cryst. Solids* 69 (1984) 117
- Leciejewicz J. Z. *Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik, Kristallchem.* 116 (1961) 345
- Lee P.A., Citrin P.H., Eisenberger P. et Kincaid B.M. *Rev. of Modern Physics*, 53, n°4, part I (1981) 769
- Lehners V. et Wolensky E. *J. Am. Chem. Soc.* 35(1962) 718
- Li G., Nogami M. et Abe Y. *J. Am. Ceram. Soc.* 77, n°11 (1994) 2885
- Lindqvist O. *Acta Chem. Scand.* 21, n°6 (1967) 1481

- Lindqvist O. *Acta Chem. Scand.* 22, n°3 (1968) 977
- Lindqvist O. *Acta Chem. Scand.* 26 (1972) 1423
- Lines M.E. *Phys. Rev. B* 43, n°14 (1991) 11978
- Longo J.M. et Kierkegaard P. *Acta Chem. Scand.* 20 (1966) 72
- Mc Connell A.A., Anderson J.S. et Rao C.N.R. *Spectrochimica Acta* 32A (1976) 1067
- Malugani *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 715
- Mastin S.H., Ryan R.R. et Asprey L.B. *Inorg. Chem.* 9 (1970) 2100
- Meredith G.R. *Phys. Rev. B* 24, n°10 (1981) 5522
- Meredith G.R., Buchalter B. et Hanzlik C. *J. Chem. Phys.* 78, n°3 (1983) 1533
- Meunier G. et Galy J. *Acta Cryst.* B27 (1971) 602
- Michalowicz A. - Thèse Université Paris Val de Marne - 1990 - "Méthodes et programmes d'analyse de spectres d'absorption des rayons X (EXAFS). Applications à l'étude de l'ordre local et du désordre cristallin dans les matériaux inorganiques"
- Miller R.C. *Appl. Phys. Lett.* 5 (1964) 17
- Nasu H., Matsushita O., Kamiya K., Kobayashi H. et Kubodera K. *J. Non-cryst. Solids* 124 (1990) 275
- Nasu H., Uchigaki T., Nakamura M. et Kamiya K. *Proceed. Internat. Conf. of Science and Technology of new glasses Tokyo* 175 (1991)
- Nasu H., Uchigaki T., Kamiya K., Kanbara H. et Kubodera K. *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, PART 1, n°12A (1992) 3899
- Nielsen B.R., Hazell R.G. et Ramussen S.E. *Acta Chem. Scand.* 25 (1971) 3037
- Osaka A., Jianrong Q., Nanba T., Takada J. et Miura Y. *J. Non-Cryst. Solids* 142 (1992) 81
- Pauling L dans "The Nature of the Chemical Bond", 3ème éd, p.548 édité par Cornell Univ. Press. Ithaca, N.Y. (1960)
- Philippot E., Maurin M. et Moret J. *Acta Cryst.* B35 (1979) 1337
- Philippot E. *J. Solid State Chem.* 38 (1981) 26
- Repelin Y., Husson E. et Brusset H. *Spectrochimica Acta* 35A (1979) 937
- Repelin Y., Husson E., Dao N.Q. et Brusset H. *Spectrochimica Acta* 35A (1979) 1165
- Rosignol S. - Thèse Université Bordeaux I - 1994 - "Sur de nouveaux verres oxyiodés conducteurs de l'ion Ag⁺: corrélation structures - propriétés de transport"
- Sekiya T., Mochida N., Ohtsuka A. et Tonokawa M. *J. Non-Cryst. Solids* 144 (1992) 128
- Sekiya T., Mochida N. et Ohtsuka A. *J. Non-Cryst. Solids* 168 (1994) 106
- Shannon R.D. *Acta Cryst.* A32 (1976) 751
- Shen Y.R. dans "The principles of nonlinear optics" édité par Wiley - Interscience, New York (1984) ISBN 0 471-88998-9
- Shimizugawa Y., Maeseto T., Suehara S., Inoue S. et Nukui A. *J. Mater. Res.* 10, n°2 (1995) 405

- Stanworth J.E. Nature 169 (1952) 581
- Stanworth J.E. J. Sco. Glass Technol. 36 (1962) 217
- Stehlik B. et Balak L. Collection Czech. Chem. Commun. 14 (1949) 595
- Switzer G. et Swanson H.E. Amer Mineralogist 45 (1960) 1272
- Takebe H., Fujino S. et Morinaga K. J. Am. Ceram. Soc. 77, n°9 (1994) 2455
- Teo B.K., Lee P.A., Simons A.L., Eisenberg P. et Kinkaid B.M. J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 3854
- Vogel E.M., Kosinski S.G., Krol D.M., Jackel J.L., Friberg S.R., Oliver M.K. et Powers J.D. J. Non-Cryst. Solids 107 (1989) 244
- Vogel E.M., Wang J.S., Jackel J.L., Da Silva V.L., Silberberg Y. et Snitzer E. J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 109
- Walitzi Jschermaks Min. Petrog. Mitt 10 (1961) 241
- Waring J.L., Roth R.S. et Parker H.S. J. of Res. of the National Bureau of Standards - A. Physics and Chemistry, vol 77A, n°6 (1973) 705
- Yakhkind A.K. J. Am. Ceram. Soc. 49, n°12 (1966) 670
- Yamamoto H., Nasu H., Matsuoka J. et Kamiya K. J. Non-Cryst. Solids 170 (1994) 87
- Zachariasen J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 3481
- Zarzycki J. dans "Les verres et l'état vitreux" édité par Masson (1982) ISBN 2-225-69036-7
- Zemann A. et Zemann J. Acta Cryst. 15 (1962) 698

PARTIE II

Etude de la génération de seconde harmonique dans les verres

Introduction

Les propriétés optiques non linéaires d'un matériau sont liées à la déformabilité du nuage électronique des atomes le constituant sous l'effet d'un champ électrique intense, c'est-à-dire en d'autres termes aux propriétés de polarisabilité.

Pour accéder à une meilleure compréhension de l'origine des fortes non linéarités optiques des verres à base de TeO_2 , il nous a donc semblé utile de mener une étude sur les variations des polarisabilités en fonction de la coordinence (4, 3+1 ou 3) de l'atome de tellure.

Ces calculs de polarisabilité ont été précédés par l'obtention de diagrammes d'orbitales moléculaires et par la détermination de la valeur des gaps optiques.

La bibliographie consacrée aux systèmes comportant du tellure est peu abondante. Seuls, A. Strömberg *et al* [1985] ont étudié les variations de géométrie de clusters issus de la protonation du groupement TeO_3^{2-} , c'est-à-dire des clusters HTeO_3^- et TeO_2OH^- . Ces deux clusters n'ont jamais été isolés dans des matériaux; cette étude, purement théorique, s'intéressant à des groupements sans réalité physique apparente, ne peut donc pas nous être utile.

I. Principe d'un calcul *ab initio* - méthode itérative SCF pour un système à couches fermées

I.1 Introduction - approximations utilisées

- utilité et utilisation de la chimie théorique -

La chimie théorique, grâce aux développements méthodologiques d'une part, et à l'accroissement des moyens de calcul, d'autre part, acquiert aujourd'hui un caractère prédictif dans le traitement des systèmes comportant un petit nombre d'atomes. En outre, la mise au point de logiciels de type *ab initio* comportant une interface d'acquisition graphique a permis aux chimistes n'ayant pas de formation théorique spécifique, mais désirant obtenir une modélisation des propriétés électroniques des matériaux qu'ils étudient, d'utiliser ces outils de manière simple. Cette démarche, de plus en plus fréquente, doit être considérée, à l'instar des techniques spectroscopiques, comme une aide supplémentaire possible pour comprendre des résultats ou encore définir de nouvelles expériences à réaliser.

Néanmoins, de nombreuses précautions sont à prendre: toute introduction de données irréalistes n'aboutira qu'à un résultat irréaliste. Enfin, un résultat issu d'un traitement théorique n'est totalement pertinent qu'une fois confronté à des résultats expérimentaux.

- principe -

La description d'un système moléculaire par la mécanique quantique revient à calculer, dans le cadre non relativiste, la fonction d'onde ψ associée à ce système, c'est-à-dire à résoudre l'équation de Schrödinger.

A l'exception des molécules à un électron, la résolution de l'équation de Schrödinger est analytiquement difficile et nécessite un certain nombre d'hypothèses simplificatrices [Rivail, 1989].

- approximations -

Les trois approximations utilisées sont l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation orbitale et l'approximation de la théorie LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques).

Approximation de Born-Oppenheimer (BO)

La fonction d'onde totale d'un système dépend des coordonnées des noyaux (notées R) et des électrons (notées r). En raison de la différence de grandeur entre les vitesses des électrons et celles des noyaux, l'approximation de Born-Oppenheimer consiste à considérer que les électrons se déplacent autour de noyaux immobiles. Il s'agit donc de résoudre l'équation de Schrödinger pour une géométrie de noyaux fixée.

Les programmes ab initio permettent cependant, dans le cadre de cette approximation, de réaliser des calculs d'optimisation de géométrie.

Approximation orbitale

Dès qu'un système possède plus d'un électron, il est impossible analytiquement de trouver une solution pour la fonction d'onde électronique à cause notamment du terme de répulsion interélectronique [Rivail, 1989].

L'approximation orbitalaire consiste à décrire la fonction d'onde polyélectronique Ψ_{elec} qui dépend des coordonnées de N électrons sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques, appelées spinorbitales moléculaires et dépendant chacune des coordonnées d'espace et de spin d'un électron.

$$\Psi_{\text{elec}}(r_1, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_{N/2}(r_{N/2}) \Phi_{N/2+1}(r_{N/2+1}) \dots \Phi_N(r_N)$$

relation (1)

avec $\Phi_1(r_1) = \Phi_1(r_1) \times \alpha(\omega)$ et $\Phi_{N/2+1}(r_1) = \Phi_1(r_1) \times \beta(\omega)$

$\Phi_i(r_i)$ sont des orbitales moléculaires (fonctions d'espace) contenant, pour un système à couches fermées, chacune deux électrons de spins différents.

$\alpha(\omega)$ et $\beta(\omega)$ sont les fonctions de spins.

Ce produit est "antisymétrisé" pour tenir compte de l'indiscernabilité (principe de Pauli) et du caractère fermion des électrons [Szabo et Ostlund, 1988]. Il s'exprime sous la forme d'un déterminant de Slater qui dépend des coordonnées d'espace (r_i) et de spin des électrons.

Pour un système de N électrons occupant N spinorbitales (χ_1, \dots, χ_N), l'expression du déterminant de Slater est:

$$\Psi_{\text{elec}}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(r_1) & \Phi_{N/2+1}(r_1) & \dots & \Phi_{N/2}(r_1) & \Phi_N(r_1) \\ \vdots & \vdots & \dots & \vdots & \vdots \\ \Phi_1(r_N) & \Phi_{N/2+1}(r_N) & \dots & \Phi_{N/2}(r_N) & \Phi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (2)$$

Approximation LCAO (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)

Dans le cadre de cette théorie, les orbitales moléculaires Φ_i sont exprimées sous forme de combinaisons linéaires d'orbitales atomiques ϕ_ν des différents atomes du système. Suivant cette approximation appelée LCAO,

$$\Phi_i = \sum c_{\nu i} \phi_\nu \quad (3)$$

(fonction normalisée)

Les orbitales atomiques ϕ_ν sont connues, les paramètres à déterminer sont donc les coefficients $c_{\nu i}$. En pratique, la somme des coefficients $c_{\nu i}$ doit être limitée.

I.2 Programme de calculs ab initio: Gaussian 92

Dans un calcul ab initio, il n'y a pas d'autres approximations que les trois décrites ci-dessus. Sur cette base, le but des logiciels ab initio est, pour un système donné, de résoudre l'équation de Schrödinger indépendante du temps:

$$H \psi = E \psi \quad (4)$$

H est un opérateur hamiltonien comportant des termes d'énergie cinétique et des termes de potentiel. Dans le système d'unités atomiques (u.a.):

$$H = \underbrace{\sum h(i)}_A + \underbrace{\sum \sum 1/r_{ij}}_B + \underbrace{\sum \sum Z_A Z_S / r_{AS}}_C \quad (5)$$

i, j sont des indices relatifs aux électrons et A, S aux noyaux.

Z_A, S sont les numéros atomiques des noyaux A et S.

Le terme A est une somme d'hamiltoniens $h(i)$, opérant chacun sur l'électron i, qui contient un terme d'énergie cinétique $-\sum 1/2 \nabla^2$ et un terme de potentiel dû à l'attraction coulombienne électron-noyau $-\sum \sum Z_A / r_{iA}$.

Le terme B est le terme de répulsion biélectronique.

Le terme C est le terme de répulsion noyau-noyau, considéré comme constant d'après l'approximation de Born Oppenheimer et n'intervenant donc pas dans le calcul.

L'hamiltonien décrivant le mouvement des électrons est donc de la forme

$$H_{\text{élec}} = \sum h(i) + \sum \sum 1/r_{ij} \quad (6)$$

La résolution de (4) dans le cadre de la méthode Hartree Fock restreinte est obtenue par une méthode itérative dite SCF (Self Consistent Field) qui consiste, à chaque cycle SCF, à résoudre un problème aux valeurs propres mettant en jeu deux matrices (de Fock et de recouvrement). Ces deux matrices sont formées à partir d'un certain nombre d'intégrales "monoélectroniques" et "biélectroniques" que nous décrirons par la suite. Le nombre de cycles SCF est déterminé à l'aide d'un critère de convergence portant en général sur l'énergie électronique totale (annexe I).

Très coûteux en ressources informatiques, les logiciels ab initio ne sont employés que pour des systèmes de petite taille (une dizaine d'atomes).

Nous avons utilisé la version 92 du programme de calculs ab initio GAUSSIAN disponible sur IDRIS (CRAY EC 98 - Orsay). Ce programme permet de mener des calculs SCF sur des fonctions à nombre pair ou impair d'électrons, de réaliser des calculs avec optimisation de géométrie, d'accéder aux polarisabilités et aux moments dipolaires...

L'utilisation du logiciel d'interface UNICHEM permet de plus de visualiser, dans l'espace, la géométrie des molécules, les orbitales moléculaires, ainsi que les hybridations correspondantes.

Le principe d'un calcul SCF est développé en détail dans l'annexe I. Nous nous sommes intéressés à un système à nombre pair d'électrons, à couches fermées, dans le cadre de la méthode Hartree Fock restreinte RHF (Restricted closed-shell Hartree Fock).

Les polarisabilités statiques α_{ij} des molécules ont été obtenues par une méthode de champ fini décrite à l'annexe I.

I.3 La corrélation électronique

La procédure Hartree Fock prend en compte la corrélation électronique de façon moyenne et, de part l'antisymétrie de la fonction d'onde (principe de Pauli), une corrélation électron-électron de même spin. Il en résulte que l'énergie Hartree Fock E_{HF} est toujours supérieure à l'énergie exacte du système considéré à l'état fondamental. En outre, les largeurs des bandes interdites (gap optique) sont, dans le formalisme SCF, surestimées du fait de la prise en compte partielle de la corrélation électronique et de la description imparfaite des états virtuels.

Pour prendre en compte globalement la corrélation électronique, la fonction d'onde totale peut être construite à partir d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater représentatifs de la configuration de l'état fondamental $|\Psi_{elec}\rangle$ et de configurations excitées. Cette méthode porte le nom d'**interaction de configurations**. Elle permet d'accéder à une valeur plus proche de l'énergie exacte d'un système à l'état fondamental tel que le montre la figure I.3.1 [Szabo et Ostlund, 1988].

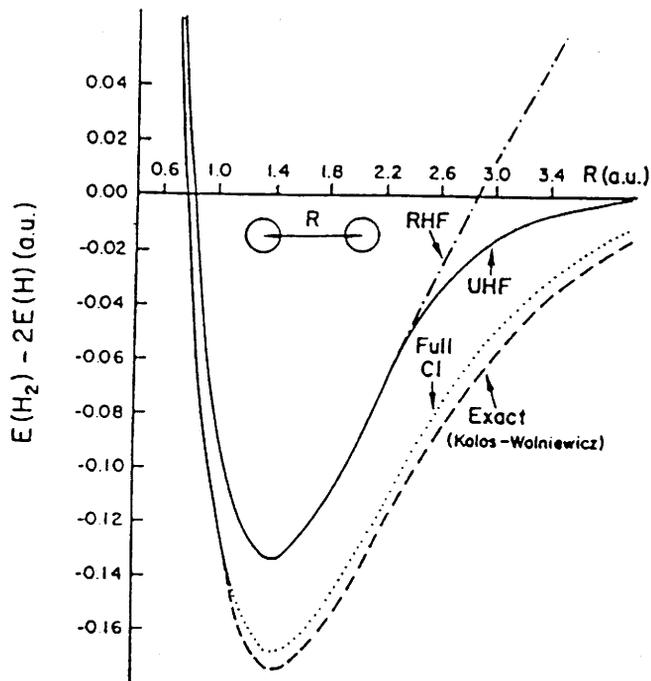
La fonction d'onde totale complète $|\Psi_{IC}\rangle$ d'un système s'exprime alors sous la forme:

$$|\Psi_{IC}\rangle = |\Psi_{elec}\rangle + \sum c_S |S\rangle + \sum c_D |D\rangle + \sum c_T |T\rangle + \dots$$

expression dans laquelle

$|\Psi_{elec}\rangle$ est le déterminant de Slater associé à l'état fondamental

Figure I.1.3.1: courbe d'énergie potentielle de H_2
(base 6-31G**)

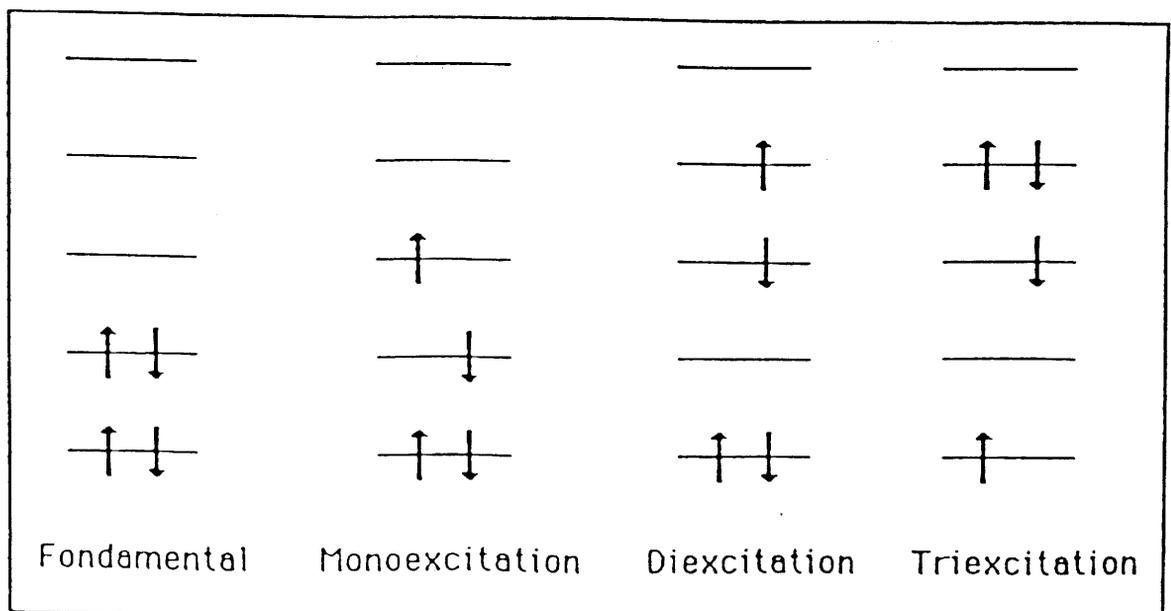


RHF: calcul Hartree Fock restreint

UHF: calcul Hartree Fock non restreint

full CI: calcul d'interaction de configuration complète

Figure I.1.3.2: illustration de configurations excitées



$|S\rangle$, $|D\rangle$, $|T\rangle$ sont des déterminants de Slater représentatifs respectivement d'une configuration monoexcitée, diexcitée, triexcitée...

Un exemple illustrant ces configurations excitées est donné à la figure I.1.3.2.

Le calcul des coefficients d'interaction de configuration c_S , c_D ... est réalisé, comme dans le calcul Hartree Fock, par minimisation de l'énergie E à partir de la méthode des variations telle que

$$E = \langle \Psi_{IC} | H | \Psi_{IC} \rangle / \langle \Psi_{IC} | \Psi_{IC} \rangle \quad H \text{ étant l'opérateur hamiltonien}$$

soit minimum.

Cela conduit au calcul de la matrice représentative de H dans la base de tous les déterminants et à la résolution de l'équation aux valeurs propres $HC = EC$, C étant la matrice des coefficients du développement de la fonction d'onde Ψ_{IC} sur les différentes configurations construites à partir des orbitales moléculaires Hartree Fock.

Un calcul d'interaction de configurations complet (c'est-à-dire en utilisant toutes les configurations excitées) permet de se rapprocher au mieux de l'énergie exacte d'un système à l'état fondamental (dans la limite de la base utilisée), mais met en oeuvre un nombre élevé de configurations. Il s'avère en fait analytiquement impossible à résoudre. Les calculs entrepris généralement concernent donc un nombre limité de configurations et sont nommés **calculs d'interaction de configurations limitées**.

Plus généralement sont menés des calculs de type CIS (single excited interaction configuration), CID (double excited interaction configuration) et CISD (single and double excited interaction configuration).

D'après le théorème de Brillouin, il n'y a pas de couplage entre l'état fondamental HF et les monoexcitations [Szabo et Ostlund, 1988]. N'interagissant pas directement avec $|\Psi_{elec}\rangle$, les contributions des monoexcitations à la fonction d'onde totale $|\Psi_{IC}\rangle$ sont ainsi faibles. Elles sont cependant non nulles car les monoexcitations interagissent indirectement avec $|\Psi_{elec}\rangle$ via les diexcitations $|D\rangle$. La contribution des diexcitations à l'état fondamental apparaît donc plus importante que celle des monoexcitations pour la simple raison que les diexcitations sont couplées par l'hamiltonien H directement à $|\Psi_{elec}\rangle$.

En résumé, l'effet sur la valeur de l'énergie à l'état fondamental des monoexcitations est faible, ce qui autorise à mener un calcul CID sans trop d'erreur sur le résultat si le manipulateur ne désire connaître que l'énergie.

Par contre, les monoexcitations influencent la distribution des charges. Dans la perspective d'accéder aux moments dipolaires ou aux polarisabilités, il est donc préférable de prendre en compte les mono et les diexcitations, c'est-à-dire de mener un calcul CISD.

I.4 Base d'orbitales atomiques

Le choix de la base est déterminant et influence fortement la pertinence des résultats d'un calcul ab initio. Dans le choix d'une base, deux possibilités s'offrent à l'expérimentateur. Il peut utiliser une base dite minimale (les orbitales atomiques prises en compte correspondent aux orbitales totalement ou partiellement occupées des atomes constitutifs du système) ou étendue pour un nombre supérieur d'orbitales atomiques.

L'extension de la base améliore en général le résultat du calcul théorique. Une base étendue permet en effet de mieux décrire le nuage électronique. De plus, dans un calcul variationnel (tel celui qui permet d'obtenir les orbitales moléculaires), plus la fonction d'essai ($\Phi_i = \sum c_{vj} \phi_{vj}$) contient de paramètres (les coefficients c_{vj}), plus la solution obtenue sera proche de la solution exacte [Levine, 1983]. Cependant, le nombre d'intégrales biélectroniques (dues à la répulsion électron-électron) à calculer augmente environ comme la puissance 4 du nombre d'orbitales atomiques constituant la base [Anh et Thanh, 1984]. Ainsi, l'utilisation d'une base étendue rendra les calculs plus longs et plus coûteux en outils informatiques. Un compromis s'avère donc nécessaire.

Pour décrire les orbitales atomiques, deux types de fonctions sont utilisés:

* Les orbitales de Slater STO (Slater Orbital Type)

Elles correspondent à une fonction de la forme $Nr^{n-1} \exp(-\alpha r) Y(\theta, \psi)$ où N est un coefficient de normalisation, α est l'exposant de Slater et $Y(\theta, \psi)$ les harmoniques sphériques. Ces fonctions rendent le calcul des intégrales biélectroniques difficiles.

* Les orbitales gaussiennes

Elles sont de la forme $Nx^i y^j z^k \exp(-\alpha r^2) Y(\theta, \psi)$ avec $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$
 $i + j + k = 0, 1$ ou 2 pour une orbitales de type s, p ou d respectivement.

Le calcul des intégrales biélectroniques est alors plus aisé car le produit de deux gaussiennes est aussi une gaussienne.

Le choix d'une base est dicté par deux exigences [Szabo et Ostlund, 1988]:

La première est de représenter les orbitales moléculaires Φ_j de la façon la plus précise possible. De ce point de vue, les fonctions de Slater sont mieux adaptées que les fonctions gaussiennes (surtout en ce qui concerne le comportement au noyau).

La seconde est de réduire le temps de calcul et les fonctions gaussiennes sont alors préférables.

Dans la plupart des calculs ab initio, les bases d'orbitales atomiques sont constituées de fonctions gaussiennes contractées, c'est-à-dire de combinaisons linéaires à coefficients fixes d'orbitales gaussiennes [$c_i \exp(-\alpha_i r^2)$ avec c_i le coefficient de contraction]. La qualité de la base dépend alors du nombre d'orbitales atomiques, du choix des exposants et des coefficients de contraction.

- nomenclature des bases généralement utilisées -

- base STO-nG

Chaque STO (orbitale de Slater) est remplacée par une combinaison linéaire de n gaussiennes, d'où le sigle STO-nG.

La plus utilisée est la base STO-3G. Cette base minimale mène à des calculs rapides et à des résultats qualitatifs [Anh et Thanh, 1984].

- base double-zéta

Chaque orbitale atomique de valence est représentée par deux fonctions gaussiennes contractées (GTO). On les note n-21G, n-31G...avec $n = 3, 4, 5, 6$.

Par exemple, dans la base 4-31G, chaque orbitale de coeur est représentée par quatre gaussiennes contractées et chaque orbitale de valence par un groupe de quatre gaussiennes réparties en deux sous ensembles: trois gaussiennes "internes" qui décrivent la région proche du noyau et une gaussienne dite "externe" décrivant les régions plus éloignées.

- description de la base LANL1DZ -

Nous avons utilisé pour nos calculs la base LANL1DZ, disponible dans le programme GAUSSIAN 92. La description de cette base est donnée à la figure I.4.1 pour une molécule TeO_4 .

Figure I.4.1: exemple de la base LANL1DZ utilisée dans un calcul Gaussian 92 pour une entité TeO₄

Standard basis: LANL1DZ (5, 5+P, 5D, 7F)

ATOMIC CENTER				ATOMIC ORBITAL		GAUSSIAN FUNCTIONS						
ATOM	X-COORD	Y-COORD	Z-COORD	FUNCTION NUMBER	SHELL TYPE	SCALE FACTOR	EXPONENT	S-COEF	P-COEF	D-COEF	F-COEF	
Te	0.27523	0.40866	0.94001	1	S	1.00	0.693800E+00	-2.41150E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.403800E+00	0.291800E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					P	1.00	0.116500E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					P	1.00	0.123100E+01	0.00000E+00	-1.92334E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
							0.275600E+00	0.00000E+00	0.108764E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
							0.911000E-01	0.00000E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
O	-0.99654	2.08696	-1.96816	1	S	1.00	0.781700E+04	0.117600E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.117600E+04	0.896800E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.273200E+03	0.428680E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.811700E+02	0.143930E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.271800E+02	0.355630E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	0.461248E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.341400E+01	0.140206E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	-1.54153E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.939800E+00	0.105691E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.284600E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
P	1.00	S	1.00	0.351800E+02	0.00000E+00	0.195800E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.790400E+01	0.00000E+00	0.124200E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.230500E+01	0.00000E+00	0.394714E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.717100E+00	0.00000E+00	0.627376E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
							0.213700E+00	0.00000E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	
O	0.37440	-3.00933	-0.15499	1	S	1.00	0.781700E+04	0.117600E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.117600E+04	0.896800E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.273200E+03	0.428680E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.811700E+02	0.143930E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.271800E+02	0.355630E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	0.461248E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.341400E+01	0.140206E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	-1.54153E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.939800E+00	0.105691E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.284600E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
P	1.00	S	1.00	0.351800E+02	0.00000E+00	0.195800E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.790400E+01	0.00000E+00	0.124200E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.230500E+01	0.00000E+00	0.394714E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.717100E+00	0.00000E+00	0.627376E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
							0.213700E+00	0.00000E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	
O	-3.47944	-0.26665	1.88669	1	S	1.00	0.781700E+04	0.117600E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.117600E+04	0.896800E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.273200E+03	0.428680E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.811700E+02	0.143930E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.271800E+02	0.355630E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	0.461248E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.341400E+01	0.140206E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	-1.54153E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.939800E+00	0.105691E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.284600E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
P	1.00	S	1.00	0.351800E+02	0.00000E+00	0.195800E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.790400E+01	0.00000E+00	0.124200E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.230500E+01	0.00000E+00	0.394714E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.717100E+00	0.00000E+00	0.627376E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
							0.213700E+00	0.00000E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	
O	1.82635	0.78036	-0.70354	1	S	1.00	0.781700E+04	0.117600E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.117600E+04	0.896800E-02	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.273200E+03	0.428680E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.811700E+02	0.143930E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.271800E+02	0.355630E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	0.461248E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.341400E+01	0.140206E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.953200E+01	-1.54153E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.939800E+00	0.105691E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
					S	1.00	0.284600E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
P	1.00	S	1.00	0.351800E+02	0.00000E+00	0.195800E-01	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.790400E+01	0.00000E+00	0.124200E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.230500E+01	0.00000E+00	0.394714E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
		S	1.00	0.717100E+00	0.00000E+00	0.627376E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00			
							0.213700E+00	0.00000E+00	0.100000E+01	0.00000E+00	0.00000E+00	

- pour les orbitales des quatre atomes d'oxygène

Les orbitales de coeur 1s sont décrites par 1 GTO fabriquée à partir de 7 gaussiennes et les orbitales de valence 2s par une combinaison 21G. Les orbitales 2p de valence sont représentées par deux GTO (4 + 1) car il s'agit d'une "full DZ". Un poids plus fort est donc accordé aux orbitales de valence 2s et 2p par rapport aux orbitales de coeur 1s et plus particulièrement aux orbitales 2p qui sont les plus hautes en énergie.

- pour les orbitales de l'atome de tellure

Les orbitales de valence 5s et 5p sont décrites par une double-zéta: chaque orbitale atomique est représentée par deux GTO (2 + 1).

Les orbitales 5d de l'atome de tellure, positionnées haut en énergie par rapport aux orbitales 5s et 5p (environ 8 eV d'écart), ne sont pas prises en compte.

Par ailleurs, comme les électrons internes des atomes lourds participent peu à la liaison chimique, on a tendance à remplacer l'hamiltonien des électrons de coeur par un terme de potentiel ou potentiel de coeur effectif ECP. Cette approximation porte le nom de méthode de pseudo-potentiels [Bigot et Volatron, 1984]. Ainsi, les orbitales de coeur du tellure sont représentées par des pseudo potentiels de la forme $d_k r^{n_k} \exp(-\zeta_k r^2)$ (figure I.4.1). Le détail de l'obtention des paramètres (d_k , r^{n_k} , ζ_k) des ECP est donné par W.R. Wadt *et al* [Wadt et Hay, 1985]. Ces ECP ont été validés par cette même équipe sur un certain nombre de systèmes. Les résultats obtenus pour un calcul utilisant une base double-zéta pour les orbitales de valence et des pseudo-potentiels pour les orbitales de coeur ont été comparés aux résultats obtenus par un calcul en prenant en compte toutes les orbitales (de coeur et de valence). Un bon accord est obtenu entre les deux types de calcul, justifiant l'utilisation des ECP [Wadt et Hay, 1985].

Remarque:

Les orbitales 4d ont été englobées, dans nos calculs, dans le potentiel de coeur effectif.

A. Strömberg *et al* ont en effet montré, pour le système TeO_2 , que l'effet des orbitales 4d dans la formation des liaisons chimiques est négligeable [Strömberg *et al*, 1984].

II. Les entités étudiées - choix des géométries

Par souci de simplification, nous nous sommes intéressés à des entités de petite taille telles que les clusters TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 . Les résultats des calculs *ab initio* ne pourront être pertinents que si les molécules soumises à ce traitement ont une géométrie proche de celle

rencontrée dans les matériaux. Nous avons donc utilisé pour ces entités des paramètres structuraux extraits de cristaux de structures bien connues, notamment de la paratellurite α - TeO_2 [Linqvist, 1968] pour la bipyramide trigonale TeO_4 et de ZnTeO_3 [Hanke, 1967] pour la pyramide à base triangulaire TeO_3 . Pour l'entité TeO_{3+1} , deux géométries ont été étudiées. La première est proche de celle d'une bipyramide TeO_4 (extraite du composé $\text{Zn}_2\text{Te}_3\text{O}_8$ [Hanke, 1966]) et la seconde est proche de la géométrie d'une pyramide à base triangulaire. Les géométries correspondantes sont reportées dans le tableau et à la figure II.1. Les géométries des entités TeO_4 et TeO_3 ont été optimisées par un calcul SCF-RHF. Les résultats, portés dans le tableau II.2 et comparés aux données du tableau II.1, indiquent que les énergies de l'état fondamental des systèmes sont très peu différentes qu'il y ait eu ou non optimisation de la géométrie lors du calcul SCF.

L'optimisation de géométrie d'une entité TeO_4 donne une structure différente de celle des entités isolées dans les matériaux: les angles O-Te-O sont plus ouverts dans la molécule à géométrie optimisée permettant une meilleure répartition spatiale des charges négatives. Pour le cluster TeO_3^{2-} , l'optimisation de géométrie mène à une égalité des angles O-Te-O et à un allongement de 0,02 Å des liaisons Te-O.

Ces clusters sont par ailleurs chargés. Ces charges négatives sont susceptibles de modifier de façon non négligeable la répartition en énergie des orbitales moléculaires, ainsi que les valeurs des polarisabilités des différents clusters.

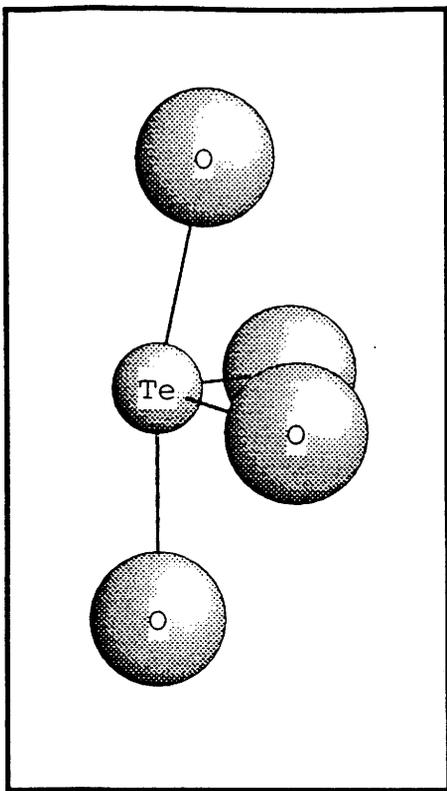
Des calculs SCF ont donc également été menés, pour comparaison, avec et sans optimisation de géométrie sur des groupements dans lesquels chaque atome d'oxygène est lié à un atome de tellure et à un atome d'hydrogène, c'est-à-dire sur des clusters $\text{Te}(\text{OH})_4$ et $\text{Te}(\text{OH})_3^{+1}$. Les résultats sont reportés sur les figures II.2 a et b.

L'optimisation de géométrie des molécules hydrogénées mène à une ouverture des angles O-Te-O et également à une meilleure répartition spatiale des atomes d'hydrogène qui se retrouvent dans une direction opposée à celle du doublet (figures II.2 a et b). Cependant, dans ce cas également, les géométries optimisées du site du tellure restent très proches des sites réels observés dans les matériaux.

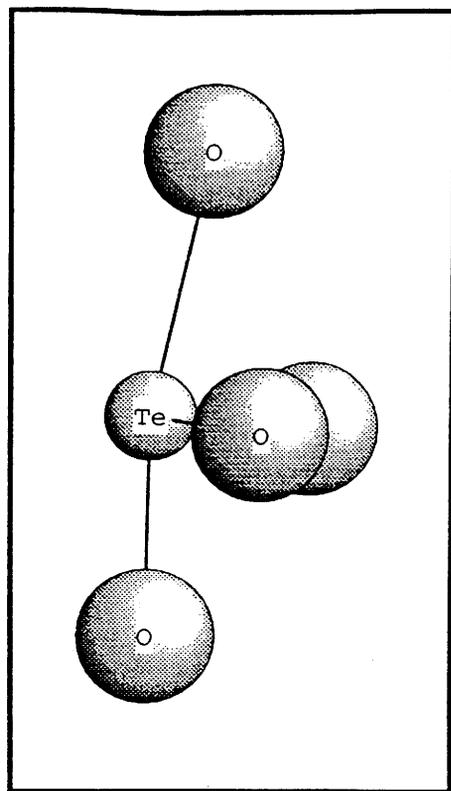
Ces observations nous amènent donc à conclure que l'on peut mener des calculs significatifs sur les géométries réelles des entités TeO_4 et TeO_3 .

entités	TeO_4^{4-}	a TeO_{3+1}^{4-}	b TeO_{3+1}^{4-}	TeO_3^{2-}
Te-O (Å)	1,90 x 2 2,08 x 2	1,88 et 1,93 1,98 et 2,41	1,84 et 1,87 2,04 et 2,36	1,87 x 3
$\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te-O}_{\text{eq}}$ (°)	101,99	101,99	97,9	99,5 x 2
$\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te-O}_{\text{ax}}$ (°)	168,51	168,51	159,9	102,5
$\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te-O}_{\text{ax}}$ (°)	86,39 x 2 86,41 x 2	83,38 x 2 86,34 et 86,41	80,20 et 81,00 86,10 et 86,30	
E_{HF} (eV)	- 8327,1	- 8326,8	- 8325,6	- 6317,2

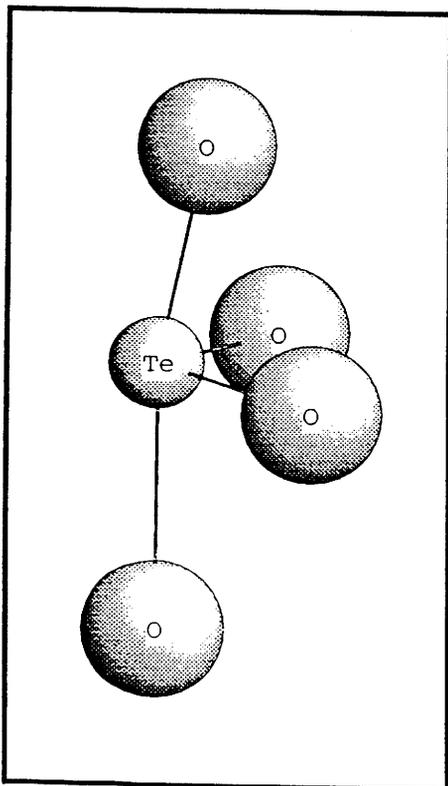
Tableau II.1: paramètres structuraux des différents clusters de tellure étudiés extraits de matériaux de référence - énergie de l'état fondamental E_{HF}



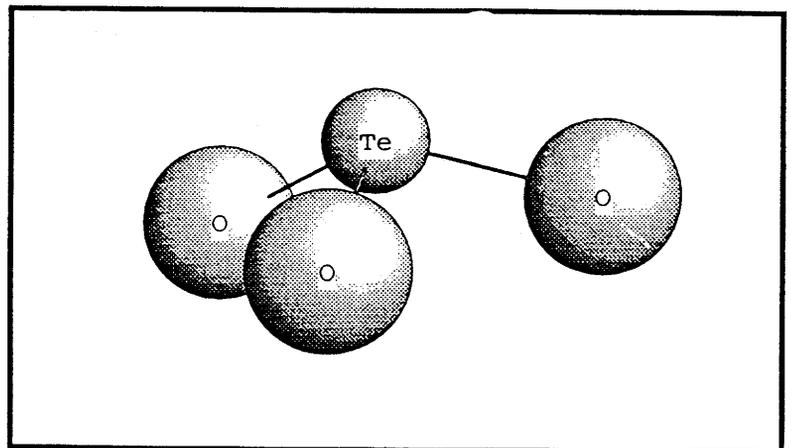
bipyramide trigonale TeO_4



entité TeO_{3+1} type b



entité TeO_{3+1} type a



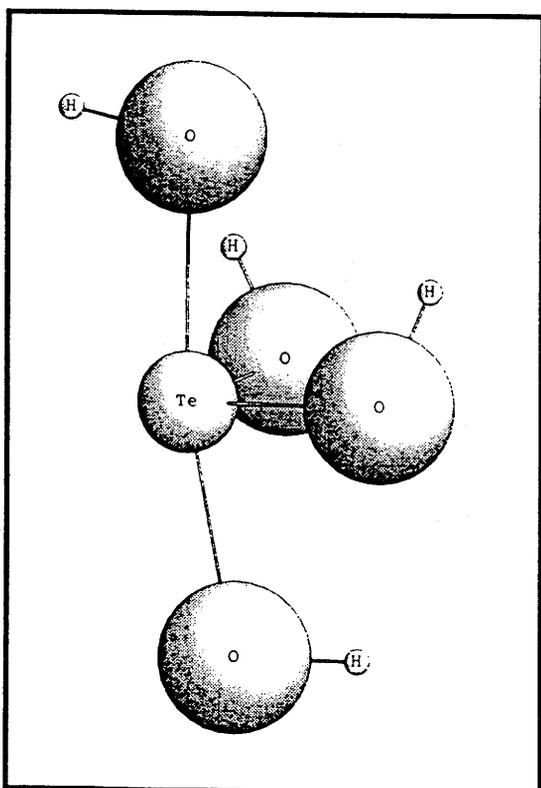
pyramide à base triangulaire TeO_3

entités	TeO ₄ ⁴⁺	TeO ₃ ²⁺
Te-O (Å)	1,94 x 2 2,14 x 2	1,887 x 3
O _{eq} -Te-O _{eq} (°)	103,70	107,6 x 3
O _{ax} -Te-O _{ax} (°)	160,95	
O _{ax} -Te-O _{ax} (°)	95,84 x 2 95,88 x 2	
E _{HF} (eV)	- 8328,3	- 6317,5

Tableau II.2: paramètres structuraux des différents clusters de tellure étudiés de géométrie optimisée- énergie de l'état fondamental E_{HF}

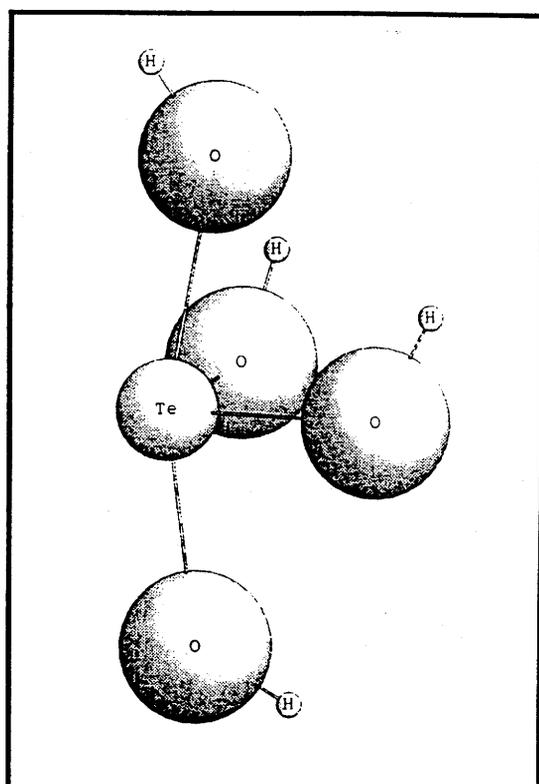
Figure II.2a: géométrie des clusters $\text{Te}(\text{OH})_4$
énergie des états fondamentaux

$\text{Te}(\text{OH})_4$
sans optimisation de géométrie



$$E_{\text{HF}} = -8371,8 \text{ eV}$$

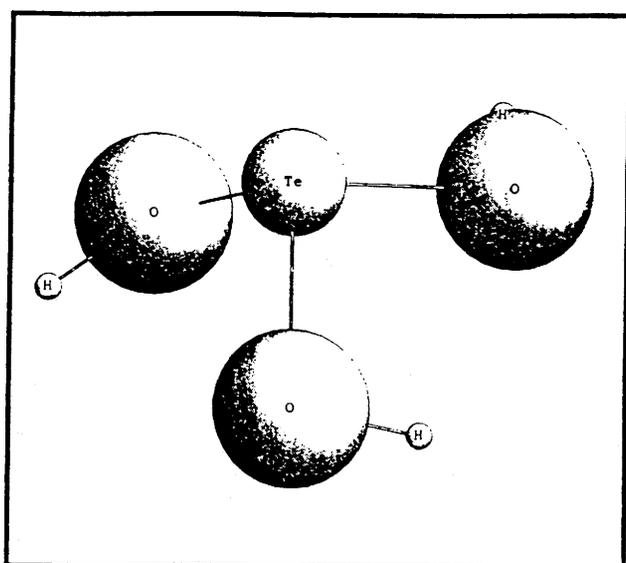
$\text{Te}(\text{OH})_4$
avec optimisation de géométrie



$$E_{\text{HF}} = -8423,3 \text{ eV}$$

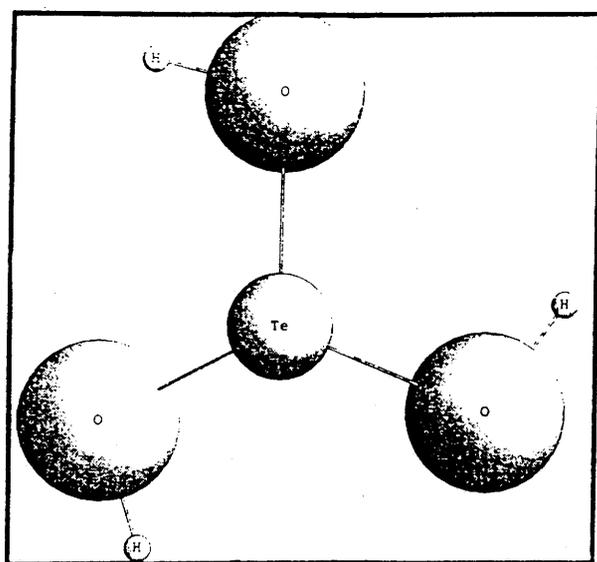
Figure II.2b: géométrie des clusters $\text{Te}(\text{OH})_3^+$
énergie des états fondamentaux

$\text{Te}(\text{OH})_3^+$
sans optimisation de géométrie



$$E_{\text{HF}} = -6361,4 \text{ eV}$$

$\text{Te}(\text{OH})_3^+$
avec optimisation de géométrie



$$E_{\text{HF}} = -6362,2 \text{ eV}$$

III. Résultats des calculs

III.1 Les diagrammes d'orbitales moléculaires

Les diagrammes d'orbitales moléculaires de ces différents types d'entités sont présentés à la figure III.1.1.

La dernière orbitale moléculaire occupée est une orbitale antiliante $3a_1$ formée essentiellement des orbitales 5s du tellure et 2p de l'oxygène et localisée sur l'atome de tellure (figure III.1.2). Le doublet $5s^2$ n'est donc pas totalement libre puisqu'il est hybridé avec les orbitales 2p de l'oxygène.

Les trois premières orbitales moléculaires inoccupées résultent essentiellement de l'hybridation d'orbitales 5p du tellure et 2p de l'oxygène (figure III.1.3). Dans le cas des clusters TeO_4^{4-} et TeO_3^{2-} , seule l'orbitale moléculaire $4a_1$ située le plus haut en énergie contient une fraction non négligeable d'orbitales 5s. Pour les clusters de type TeO_{3+} , la seconde orbitale moléculaire inoccupée contient également une fraction d'orbitale 5s (tableau III.1.1).

Ces diagrammes d'orbitales moléculaires, dressés à la suite de calculs *ab initio*, diffèrent du diagramme d'orbitales moléculaires qualitatif que proposent Kim *et al* [1993] pour une molécule TeO_4 (figure III.1.4). Sur ce diagramme, les orbitales 5d du tellure interviennent dans la formation des OM et sont supposées responsables de la forte susceptibilité du troisième ordre des verres à base de TeO_2 . Cette description n'est pas confirmée par nos calculs puisque nous ne prenons pas en compte les orbitales 5d.

En effet, les orbitales 5d du tellure sont positionnées beaucoup plus haut en énergie (environ 8 eV d'écart) que les orbitales 5s et 5p, rendant peu probable ou tout au moins négligeable la participation des ces orbitales d vides à la formation d'orbitales moléculaires (figure III.1.5).

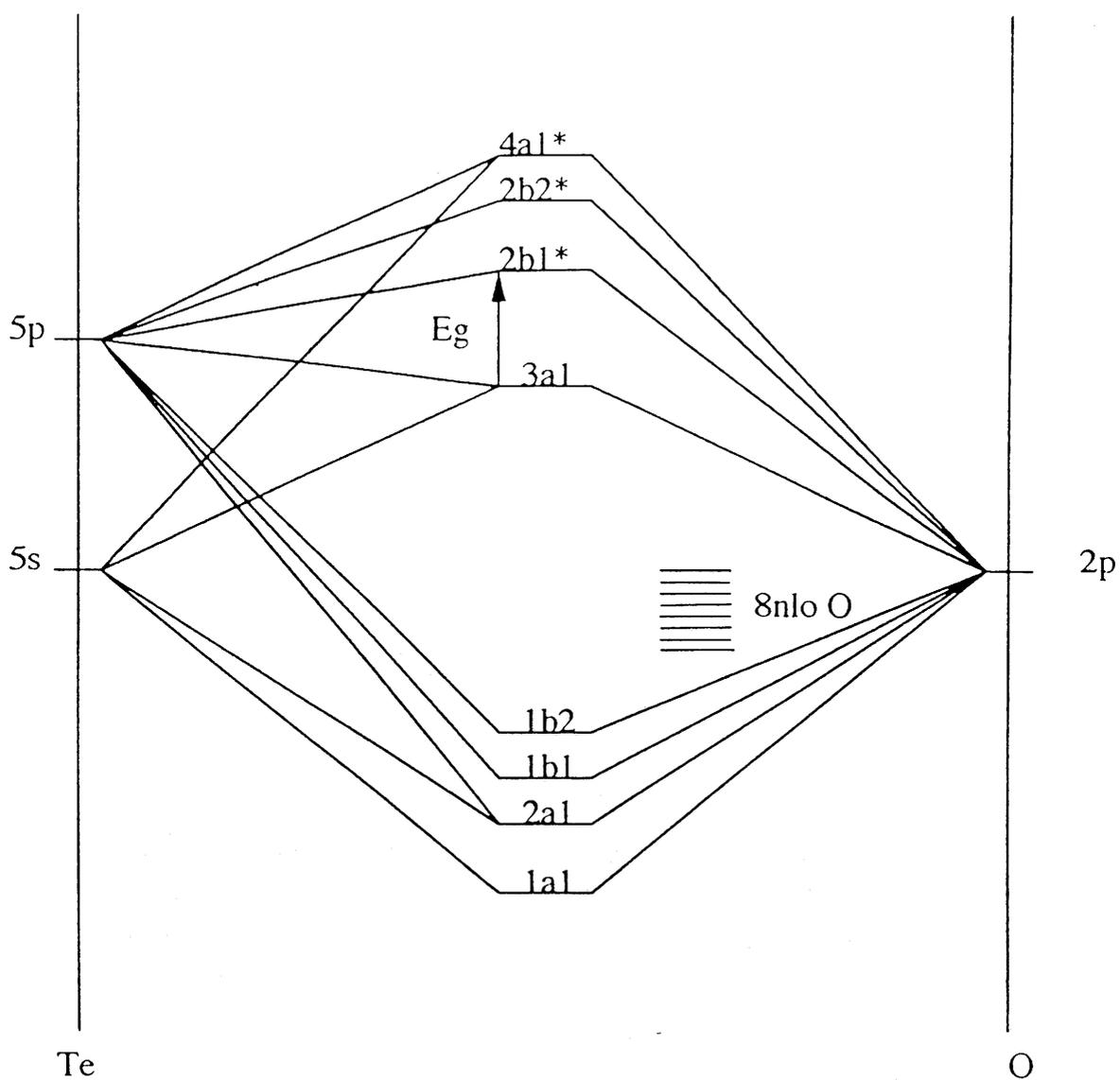
Kim *et al.*, utilisant ce schéma qualitatif de diagramme d'orbitales moléculaires, supposent par la suite que la transition optique la plus probable a lieu entre les orbitales non liantes des oxygènes et les orbitales vides non liantes 5d du tellure. Ils poursuivent en appliquant, avec succès apparent, à TeO_2 le modèle de M.E. Lines élaboré sur des cristaux et explicitant la contribution des orbitales d à la réponse optique non linéaire n_2 :

$$n_2(\text{ua}) = L (f f_L)^3 d^2 (n_o^2 - 1) E_s^6 / n_o (E_s^2 - E^2)^4$$

$$1 \text{ ua} = 1 \text{ cm}^3/\text{erg}$$

où

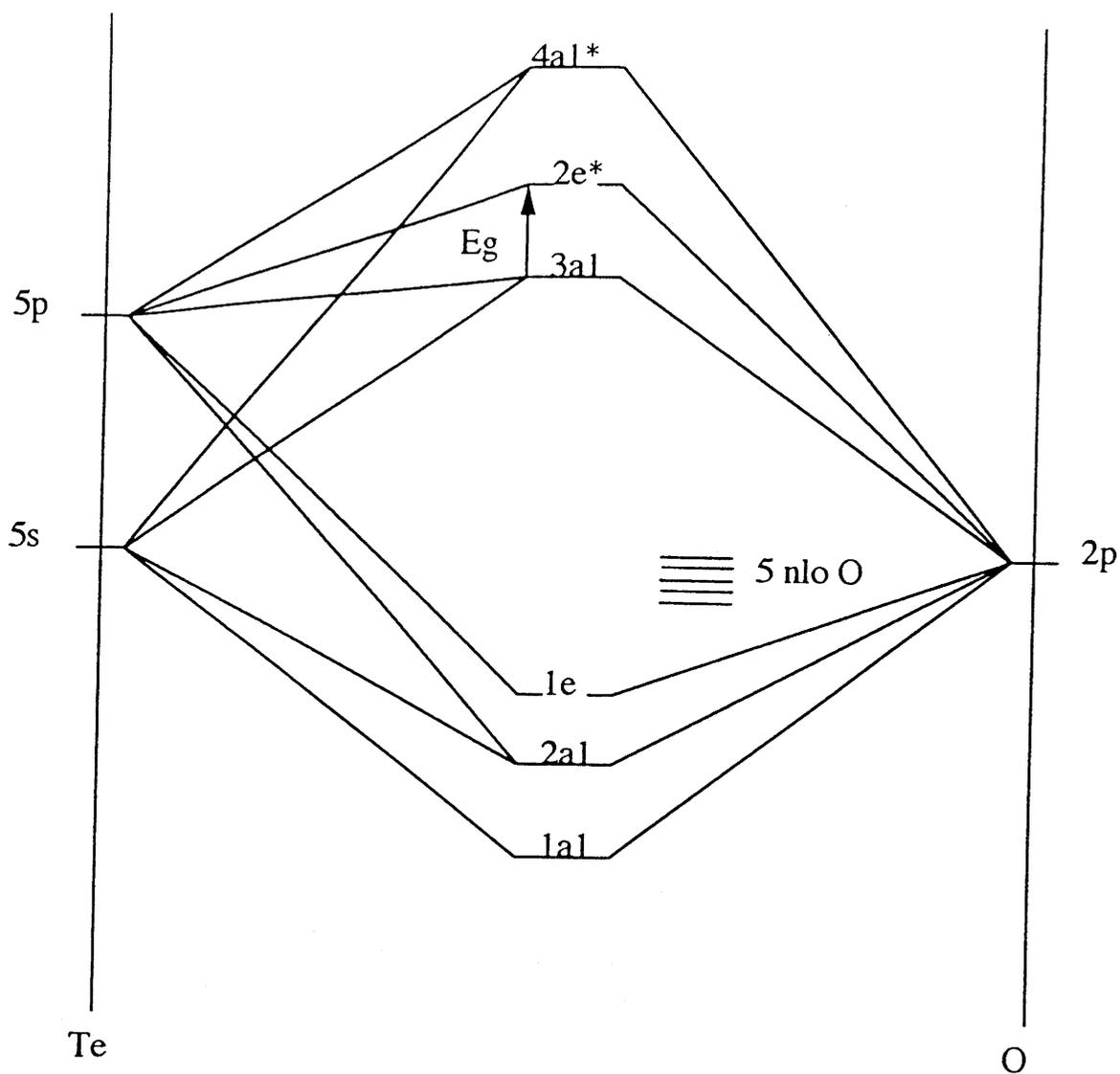
f_L est le facteur de champ local de Lorentz.



nlo O: orbitales non liantes de l'oxygène

Eg: différence d'énergie entre homo-lumo

**Figure III.1.1a: diagramme d'orbitales moléculaires
d'une entité TeO_4^{4-}**



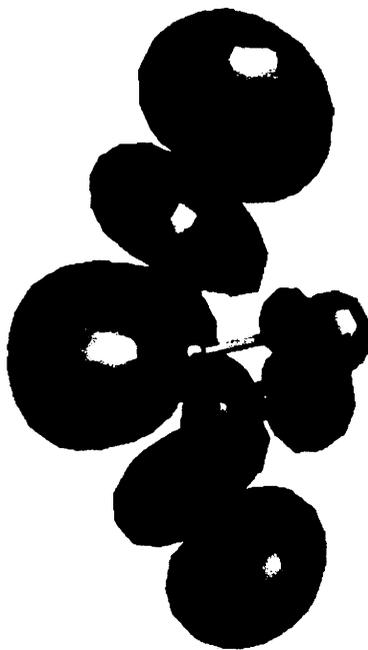
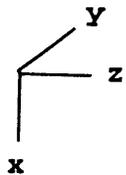
nlo O: orbitales non liantes de l'oxygène

Eg: différence d'énergie entre homo-lumo

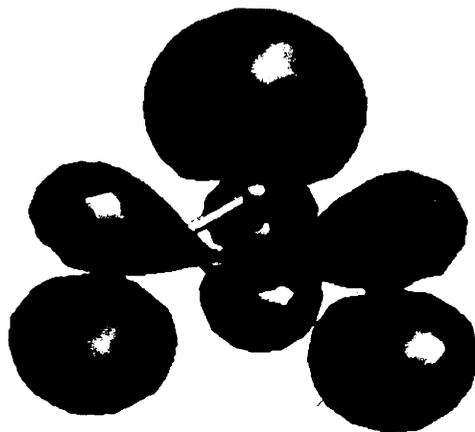
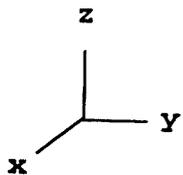
①

Figure III.1.1b: diagramme d'orbitales moléculaires

d'une entité TeO_3^{2-}

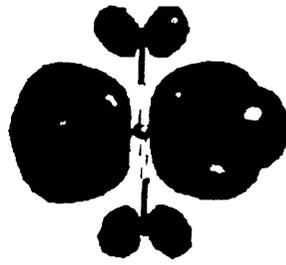
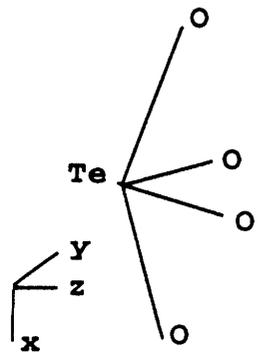


TeO4



TeO3

Figure III.1.2: representation de l'orbitale homo (3a1)
des entités TeO4 et TeO3



2b1

y

x



homo 3a1

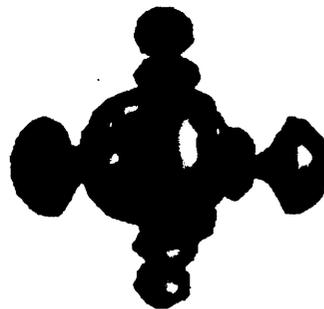
z

x



2b2

Figure III.1.3
 representation des orbitales 3a1, 2b1, 2b2 et 4a1
 d'une entite TeO4



4a1

Tableau III.1.1: contribution des orbitales de valence du tellure à la formation des orbitales moléculaires

Les coefficients sont normalisés.

	homo	lumo	2 ^{ème} OM inoccupée	3 ^{ème} OM inoccupée
énergie (Hartree)	0,49	0,87	0,93	0,98
contribution Te				
5s a*	-0,208	0	0	-0,177
5s b*	-0,618	0	0	-0,544
5p ax	-0,375	-0,015	-0,043	-0,065
5p ay	-0,150	-0,046	0,105	-0,029
5p az	0	0,130	-0,037	0
5p bx	-0,602	-0,108	0,353	0,757
5p by	-0,240	0,310	0,860	0,307
5p bz	0	0,940	-0,328	0,012

entité TeO_4^{4-}

	homo	lumo	2 ^{ème} OM inoccupée	3 ^{ème} OM inoccupée
énergie (Hartree)	0,06	0,50	0,50	0,60
contribution Te				
5s a*	0,176	0	0	0,171
5s b*	0,631	0	0	0,570
5p ax	-0,071	0,191	0,007	0
5p ay	-0,045	-0,009	0,185	0
5p az	-0,564	-0,025	-0,015	-0,025
5p bx	-0,058	0,973	0,040	0,114
5p by	-0,169	-0,050	0,978	0,063
5p bz	-0,460	-0,115	0,084	0,792

entité TeO_3^{2-}

1 Hartree = 27,212 eV

* voir la description de la base LANL1DZ

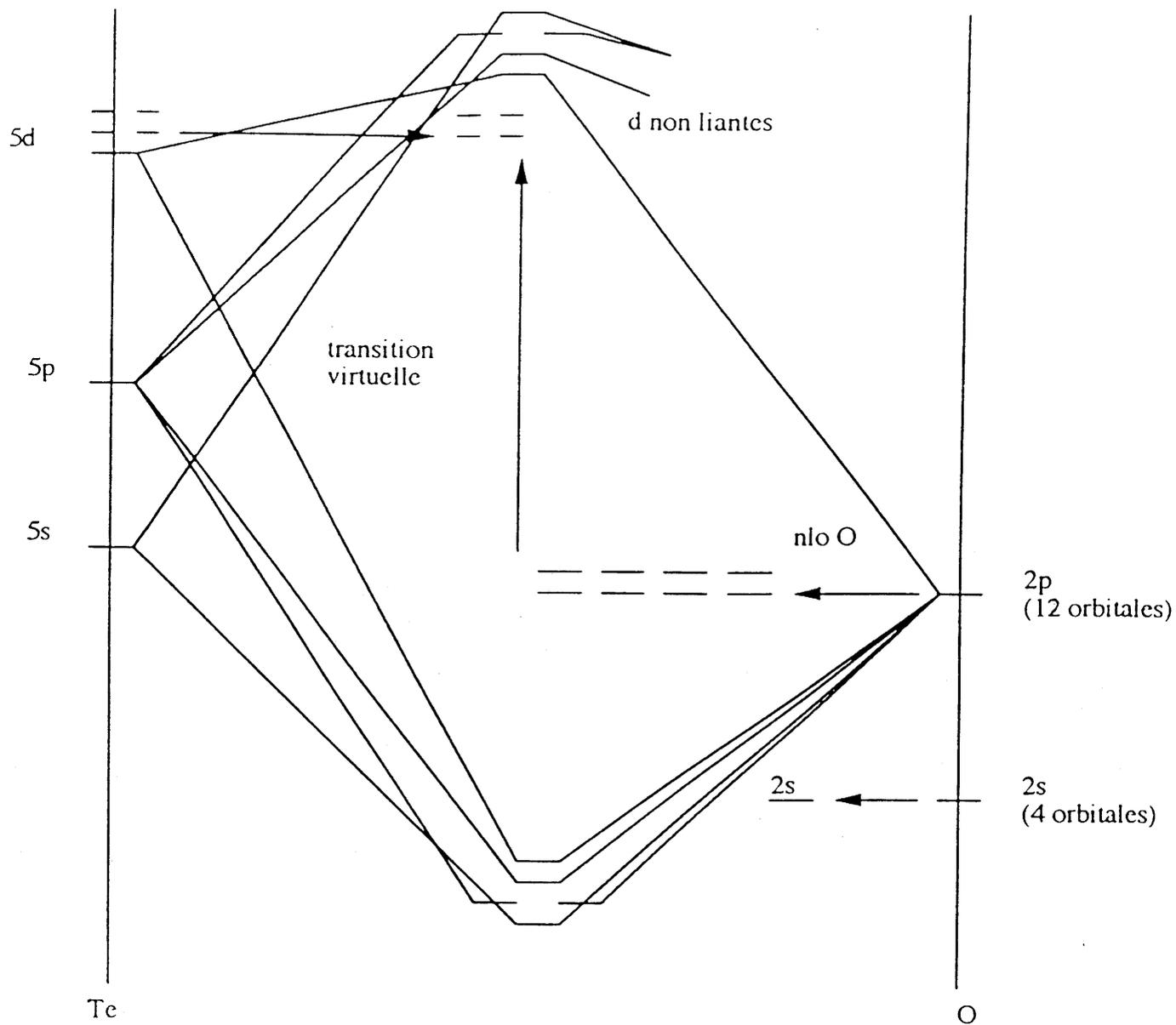
	homo	lumo	2 ^{ème} OM inoccupée	3 ^{ème} OM inoccupée
énergie (Hartree)	0,51	0,85	0,93	0,97
contribution Te				
5s a*	-0,185	0	-0,116	-0,141
5s b*	-0,475	0	-0,313	-0,455
5p ax	-0,290	-0,015	-0,080	-0,029
5p ay	-0,290	0,047	0,145	-0,071
5p az	0,053	0,142	-0,058	0,017
5p bx	-0,580	-0,127	0,313	0,785
5p by	-0,475	0,293	0,845	0,319
5p bz	0,079	0,935	-0,211	0,218

entité TeO_{3+1}^{4-} a

	homo	lumo	2 ^{ème} OM inoccupée	3 ^{ème} OM inoccupée
énergie (Hartree)	0,51	0,85	0,93	0,97
contribution Te				
5s a*	-0,176	0	-0,057	-0,156
5s b*	-0,461	0	-0,144	-0,491
5p ax	-0,317	-0,015	-0,079	-0,097
5p ay	-0,259	0,039	0,129	-0,043
5p az	0,028	0,126	-0,050	0
5p bx	-0,633	-0,134	-0,065	0,843
5p by	-0,432	0,301	0,922	0,010
5p bz	0,028	0,934	-0,309	0,108

entité TeO_{3+1}^{4-} b

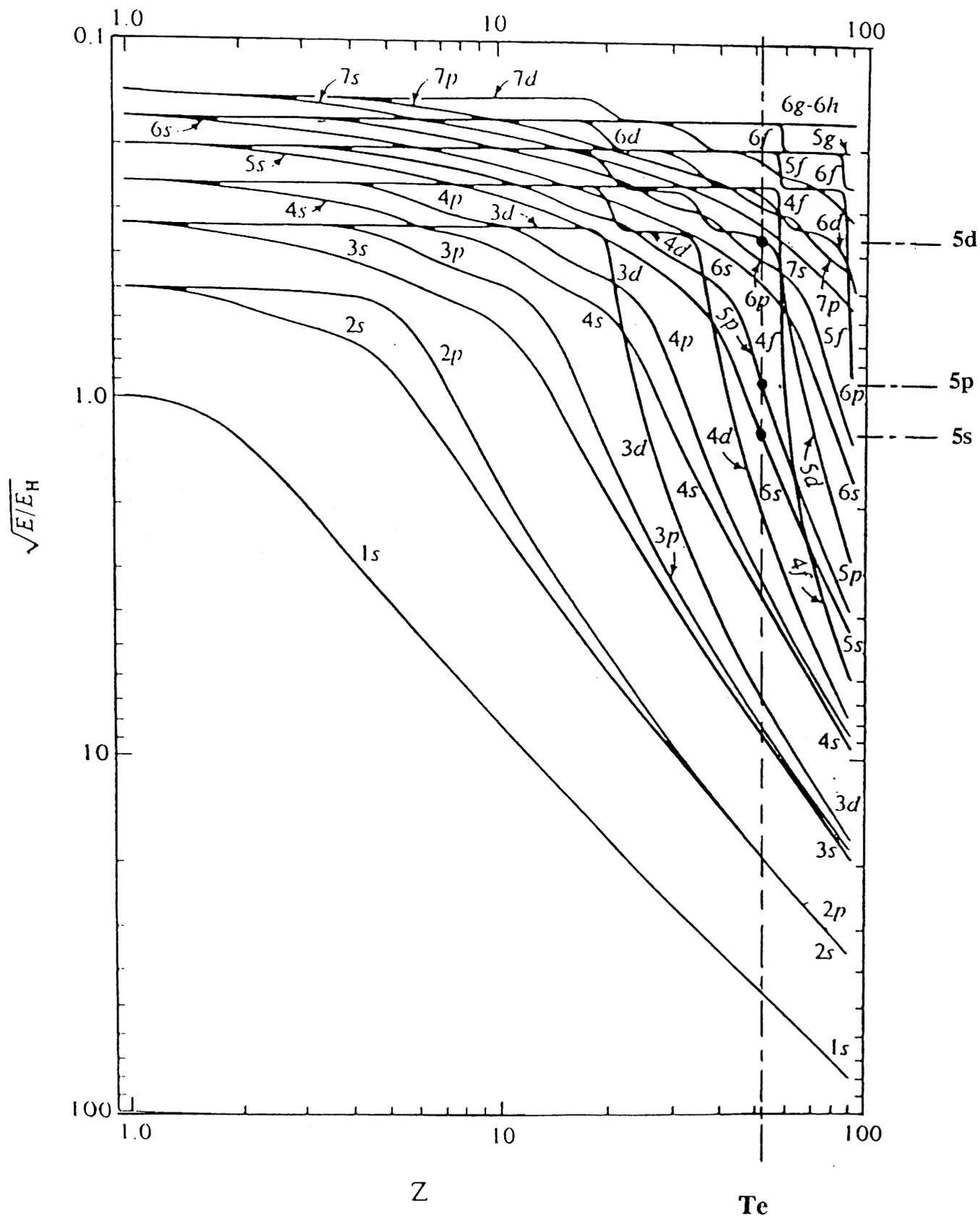
* voir la description de la base LANL1DZ



nlo O: orbitales non liantes de l'oxygène

Figure III.1.4: diagramme d'orbitales moléculaires d'une entité
TeO₄ selon Kim *et al* (1993)

Figure III.1.5: énergies des orbitales atomiques suivant l'atome considéré
 [Levine, 1983]



n_o est l'indice linéaire à 1,9 μm (pris égal à 2,121).

E_s est le gap de Sellmeier (pris égal à 6,85 eV, c'est-à-dire environ 2 fois le gap réel) qui est censé représenter le gap en énergie entre le haut de la bande des orbitales p de l'oxygène et le centre de la bande des orbitales d du tellure.

L est une constante empirique supposée égale à $25 \cdot 10^{-3}$ pour les séries des oxydes de métaux de transition 3d, 4d et 5d.

d est la distance cation-anion, c'est-à-dire la distance Te-O. Kim *et al* ont pris une distance moyenne de 2,01 Å, qui correspond à la moyenne des distances Te-O (2,07; 2,191; 1,88 et 1,93 Å) isolées dans la tellurite TeO_2 [Lindqvist, 1967]. Il paraît ici plus réaliste d'utiliser la distance moyenne de 1,99 Å observée dans la paratellurite, la variété haute température de TeO_2 .

Ce modèle, validé sur des oxydes de métaux de transition par M.E. Lines, ne nous paraît cependant pas adaptable au tellure, malgré un résultat numérique satisfaisant (tableau III.1.2), puisque le gap de Sellmeier correspondant aux orbitales d est au moins égal à 15 eV et que nous démontrons, d'autre part, que l'origine des polarisabilités et des hyperpolarisabilités est liée à la présence des électrons 5s.

verre	$n_{3\omega}$	n_ω	E_s (eV)	E_g (eV)	$\chi^{(3)}$ mesuré 10^{-13} esu	$\chi^{(3)}$ calculé 10^{-13} esu
SiO_2	1,457	1,439	13,38	9,0	0,28	0,11
TeO_2	2,184	2,121	6,85	3,85	14,1	11,2

Tableau III.1.2: propriétés optiques des verres SiO_2 et TeO_2 selon Kim *et al* [1993]
 $\lambda = 1,9 \mu\text{m}$

En conclusion de cette analyse, quelle que soit l'entité TeO_n ,

le doublet $5s^2$ est hybridé avec les orbitales 5p du tellure et l'orbitale moléculaire formée présente un caractère de doublet non liant, très polarisable (figure III.1.2).

Cette hybridation 5s5p joue un rôle prépondérant dans l'origine de la non linéarité Kerr mesurée dans des verres à base d'oxyde de tellure.

III.2 Calculs des gaps optiques

Des calculs par interaction de configuration prenant en compte les monoexcitations permettent d'accéder à une valeur du gap optique E_g améliorée par rapport aux valeurs des gaps obtenus à la suite d'un calcul SCF-RHF.

Le tableau III.2.1 reporte, pour chaque cluster non hydrogéné étudié, l'ensemble des transitions les plus probables ainsi que les forces d'oscillateur associées. Ces forces d'oscillateur f expriment la probabilité d'observer les excitations considérées.

Les orbitales moléculaires (OM) ont été numérotées de la façon suivante:

Pour une entité où le tellure est tétracoordonné, l'OM n° 21 correspond à la dernière OM occupée et la n° 22 à la première inoccupée.

Pour une entité dans laquelle le tellure est tricoordonné, l'OM n° 16 correspond à la dernière OM occupée et la n° 17 à la première inoccupée.

Soient Ψ_{elec} et Ψ_1 les fonctions d'onde respectivement associées à l'état fondamental et au premier état excité. Ψ_1 s'exprime en une combinaison linéaire de configurations monoexcitées dont les coefficients correspondent aux chiffres associés aux transitions dans le tableau III.2.1.

entité	E_g CIS (eV)	f	excitations
TeO_4^{4-}	4,4	0,025	21 \rightarrow 22 0,697
TeO_{3+1}^{4-} a	4,7	0,016	21 \rightarrow 23 0,134
TeO_{3+1}^{4-} b	> 4,5	0,035	21 \rightarrow 23 0,141
TeO_3^{2-}	5,5	0,039	16 \rightarrow 17 0,600
			15 \rightarrow 18 -0,136
			14 \rightarrow 19 0,148
			14 \rightarrow 17 0,151
			13 \rightarrow 18 -0,143
			12 \rightarrow 19 -0,143

Tableau III.2.1: excitations correspondant au premier état excité pour les différents types de clusters étudiés

Seules sont présentées dans ce tableau les molécules de géométrie non optimisée. Pour les géométries optimisées, les résultats sont très proches.

Prenons l'exemple du cluster TeO_3^{2-} sans optimisation de géométrie:

19		19		19
18		18		18 ↓
17	lumo	17 ↓		17
16	↑↓ homo	16 ↑		16 ↑↓
15	↑↓	15 ↑↓		15 ↓
$\Psi_{\text{élec}}$		Φ_1	Φ_2	configurations.

$$\text{et } |\Psi_1\rangle = 0,600 |\Phi_1\rangle - 0,136 |\Phi_2\rangle + 0,148 |\Phi_3\rangle + 0,151 |\Phi_4\rangle - 0,143 |\Phi_5\rangle - 0,143 |\Phi_6\rangle$$

Pour cet exemple, le poids le plus important dans l'état excité correspond à la transition homo-lumo (16 → 17), indiquant de ce fait que le couplage est important entre les orbitales 16 et 17. De même, le couplage homo-lumo est très important pour l'entité TeO_4^{4-} , alors qu'il est faible pour les entités TeO_{3+1}^{4-} .

Les valeurs des gaps optiques sont présentées pour différents types de clusters dans le tableau III.2.2. Les valeurs théoriques des gaps optiques sont fortement améliorées par un calcul d'interaction de configurations. Elles restent cependant plus élevées que les valeurs expérimentales. Les gaps optiques d'un cristal de TeO_2 et d'un verre pur d'oxyde de tellure sont en effet respectivement égaux à 3,93 et 3,37 eV [Kim *et al*, 1993].

Cet écart pourrait être réduit en considérant un enchaînement d'entités TeO_n comme dans la structure réelle, géométrie qui a pour conséquence de générer de nouvelles orbitales moléculaires et de diminuer l'écart homo-lumo.

Un calcul SCF-CIS a d'ailleurs été mené sur un cluster $\text{Te}_2\text{O}_8^{8-}$ constitué de deux entités TeO_4^{4-} . Ces deux entités ont été disposées en vis à vis, séparées par une distance de 3,80 Å, tel qu'il l'a été observé par Kozhukharov *et al* [1986] sur un verre de composition 80 TeO_2 -20 ZnO par diffraction des neutrons (figure III.2.1). Cette géométrie de clusters mène à un gap optique de 3,94 eV correspondant à la transition entre la dernière orbitale moléculaire occupée et la première inoccupée.

La prise en compte de plusieurs enchaînements de molécules TeO_4 , c'est-à-dire de la périodicité du réseau, permet donc d'accéder à une valeur du gap proche des valeurs expérimentales.

L'évolution des gaps optiques associés respectivement aux entités TeO_4 , TeO_{3+1} et TeO_3 est par ailleurs monotone. Les entités TeO_{3+1} présentent en effet un gap intermédiaire entre le gap d'une entité TeO_4 et celui d'une entité TeO_3 .

Des tendances identiques sont observées sur des clusters hydrogénés (tableau III.2.2). **L'étude des clusters non hydrogénés semble donc suffisante pour arriver à dégager les différences entre un cluster dans lequel le tellure est tétracoordonné et un autre dans lequel l'atome de tellure est tricoordonné.**

	E_g (eV) SCF	E_g (eV) CIS
TeO_4^{4-}	10,2	4,4
TeO_4^{4-} optimisé	9,9	4,1
TeO_{3+1}^{4-} a	9,5	4,7
TeO_{3+1}^{4-} b	9,4	> 4,5
TeO_3^{2-}	12,1	5,5
TeO_3^{2-} optimisé	12,6	5,7
Te(OH)_4	12,2	6,4
Te(OH)_4 optimisé	13,8	7,2
Te(OH)_3^{+1}	14,6	8,3
Te(OH)_3^{+1} optimisé	15,1	8,6

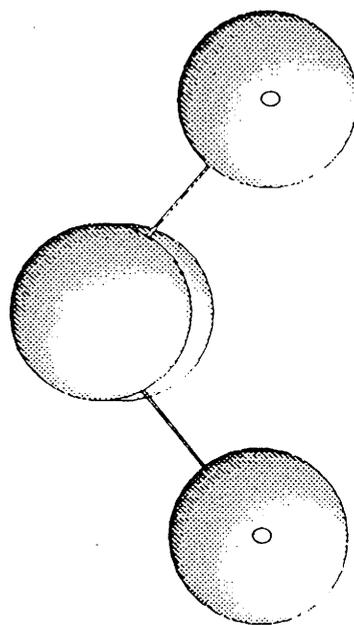
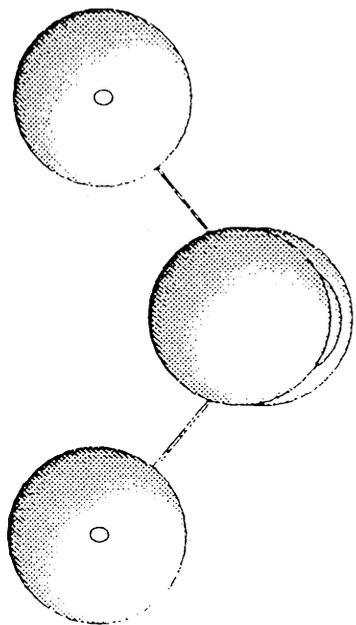
Tableau III.2.2: valeurs des gaps optiques obtenus à la suite d'un calcul SCF-RHF et d'un calcul avec interaction de configuration CIS

Résumé:

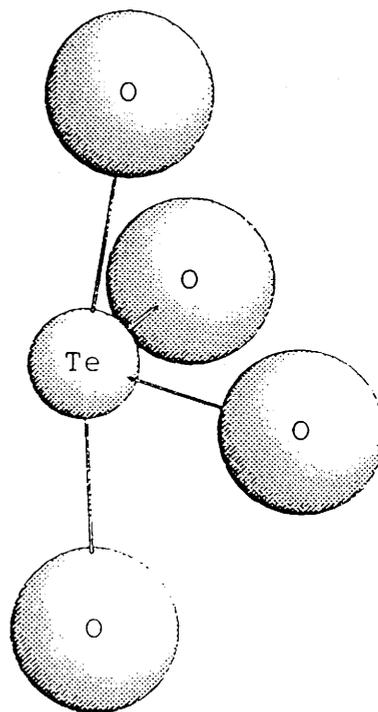
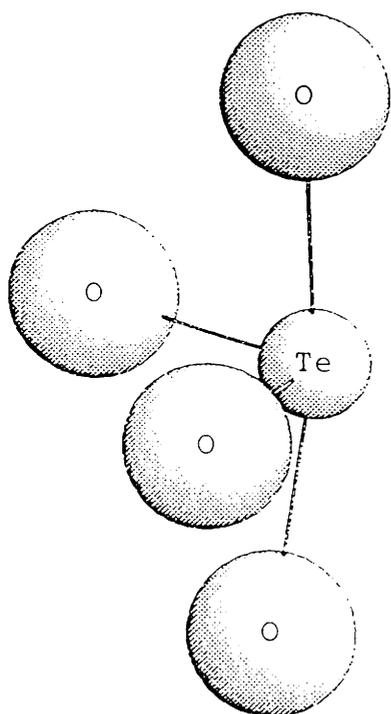
L'état excité est décrit principalement par une excitation entre l'orbitale antiliante $3a_1$ contenant le doublet $5s^2$ et les premières orbitales moléculaires inoccupées.

Les gaps optiques obtenus pour les différents clusters sont réalistes lorsqu'ils sont comparés aux données expérimentales si l'on tient compte du fait que la prise en compte de la périodicité diminue ces valeurs.

Figure III.2.1: géométrie de l'entité $\text{Te}_2\text{O}_8^{8-}$ étudiée



vue de dessus



vue de face

Plus d'un électron-volt d'écart sépare les gaps des entités dans lesquelles le tellure est tétracoordonné et les gaps des entités dans lesquelles l'atome de tellure est tricoordonné.

III.3 Polarisabilités statiques

Le principe du calcul permettant d'accéder aux polarisabilités statiques α_{ii} est présenté dans l'annexe I. L'évolution des polarisabilités a été étudiée pour quatre types de clusters TeO_4^{4-} , TeO_3^{2-} , Te(OH)_4 et Te(OH)_3^{+1} de géométrie réelle ou optimisée (tableaux III.3.1 a et b). La polarisabilité moyenne α_{moy} , définie comme ci-après, a également été calculée:

$$\alpha_{\text{moy}} = 1/3 (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Un choix judicieux du repère cartésien (X,Y,Z) permet d'obtenir une matrice α diagonale où seules les composantes α_{xx} , α_{yy} et α_{zz} sont non nulles.

Les systèmes d'axes adoptés sont reportés sur la figure III.3.1.

L'axe Z, situé dans le plan équatorial, se confond avec une bissectrice pour les entités où l'atome de tellure est tétracoordonné, tandis qu'il correspond à l'axe C_3 pour les entités dans lesquelles le tellure est tricoordonné.

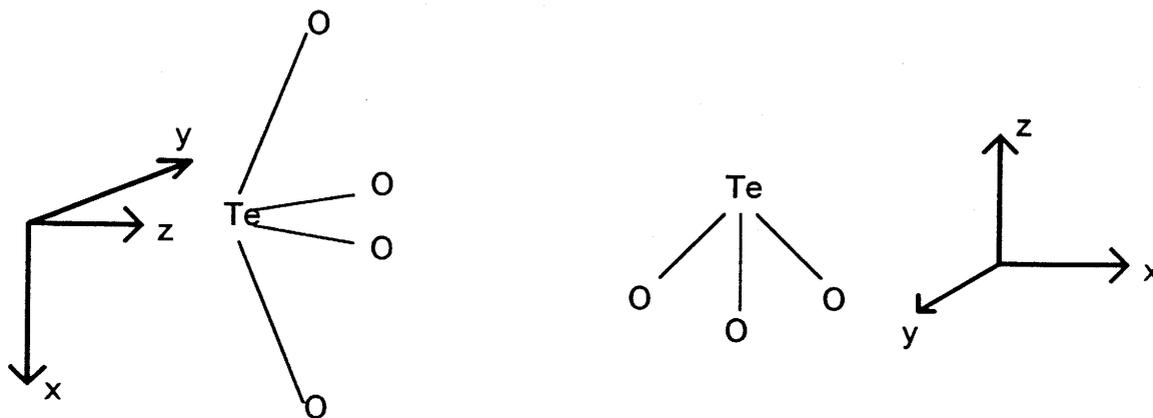


Figure III.3.1: systèmes d'axes x,y et z utilisés pour exprimer les polarisabilités statiques

Pour chaque type de tellure (tétra et tricoordonné), que le cluster soit hydrogéné ou non, les tendances observées sur les polarisabilités sont identiques.

* pour un tellure tétracoordonné

Dans le système d'axes adopté, les composantes évoluent de la façon suivante

$$\alpha_{xx} > \alpha_{yy} > \alpha_{zz}$$

	TeO ₄ ⁴⁺	TeO ₄ ⁴⁺ optimisé	TeO ₃ ²⁻	TeO ₃ ²⁻ optimisé
α_{xx}	59,9	60,7	40,5	43,5
SCF-RHF α_{yy}	41,0	45,0	39,0	43,5
α_{zz}	31,2	30,0	24,6	17,4
α_{moy}	44,0	45,2	34,7	34,8
α_{xx}	61,7	63,3	40,9	43,1
CID α_{yy}	41,1	44,3	39,4	43,1
α_{zz}	32,2	30,7	25,6	18,4
α_{moy}	45,0	46,1	35,3	34,9
α_{xx}	62,3	63,9	41,6	43,7
CISD α_{yy}	41,4	44,6	40,1	43,7
α_{zz}	32,4	30,9	25,9	18,6
α_{moy}	45,3	46,5	35,8	35,3

Tableau III.3.1 a: évolution des polarisabilités en ua suivant le type de cluster et le calcul ab initio mené

1 ua = 1,6488 10⁻⁴¹ C²m²J⁻¹

	Te(OH) ₄	Te(OH) ₄ optimisé	Te(OH) ₃ ⁺¹	Te(OH) ₃ ⁺¹ optimisé
α_{xx}	46,4	47,9	38,7	39,7
SCF-RHF α_{yy}	32,7	35,1	37,5	39,7
α_{zz}	23,6	28,0	17,3	19,5
α_{moy}	34,2	37,0	31,1	32,9
α_{xx}	58,7	50,3	38,6	40,1
α_{yy}	37,9	35,9	37,9	40,1
α_{zz}	32,3	29,3	12,3	19,7
α_{moy}	42,9	38,5	29,6	33,3
α_{xx}	60,6	62,5	40,1	41,3
CISD α_{yy}	38,3	42,7	39,3	41,3
α_{zz}	33,5	34,2	18,6	20,7
α_{moy}	44,1	46,4	32,6	34,4

Tableau III.3.1 b: évolution des polarisabilités en ua suivant le type de cluster et le calcul ab initio mené

1 ua = $1,6488 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$

L'entité TeO_4^{4-} est donc moins polarisable dans le plan équatorial et plus polarisable suivant l'axe x correspondant à une direction perpendiculaire au plan équatorial.

La prise en compte de la corrélation électronique (calculs CID et CISD) corrige faiblement les valeurs des polarisabilités par rapport aux valeurs résultant de calculs SCF-RHF. Par exemple, pour l'entité TeO_4^{4-} sans optimisation de géométrie, les calculs avec interaction de configuration prenant en compte les mono et diexcitations (CISD) provoquent une augmentation de 4,0% pour la composante α_{xx} , 0,9% pour α_{yy} et 3,8% pour α_{zz} .

*** pour un tellure tricoordonné**

Les composantes α_{xx} , et α_{yy} sont très proches, voir égales dans le cas des molécules à géométrie optimisée.

L'évolution suivant le type de calcul mené (RHF, CID et CISD) est également peu sensible. Globalement, la polarisabilité est exaltée dans le plan (XY). Le nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique externe aura donc tendance à se déformer perpendiculairement à l'axe C_3 .

La figure III.3.2 permet de comparer les valeurs des polarisabilités α_{xx} et α_{moy} , issues d'un calcul CISD, de différents clusters.

Les clusters hydrogénés présentent des polarisabilités très faiblement inférieures en valeur absolue aux composantes de polarisabilité des clusters non hydrogénés. Cette légère différence s'explique facilement par l'existence de charges négatives portées par les oxygènes pour les clusters non hydrogénés TeO_4^{4-} et TeO_3^{2-} .

Elle nous permet de conclure quant à l'importance de l'existence de charges négatives au sein des clusters sur les valeurs des polarisabilités. Cet effet semble très peu intense, pratiquement négligeable. Il s'en suit que nous pouvons nous permettre de comparer les valeurs des polarisabilités des deux types de clusters dans lesquels l'atome de tellure est respectivement tétra et tricoordonné.

La polarisabilité exaltée par les entités TeO_4 est globalement supérieure à celle des entités TeO_3 (figure III.3.3).

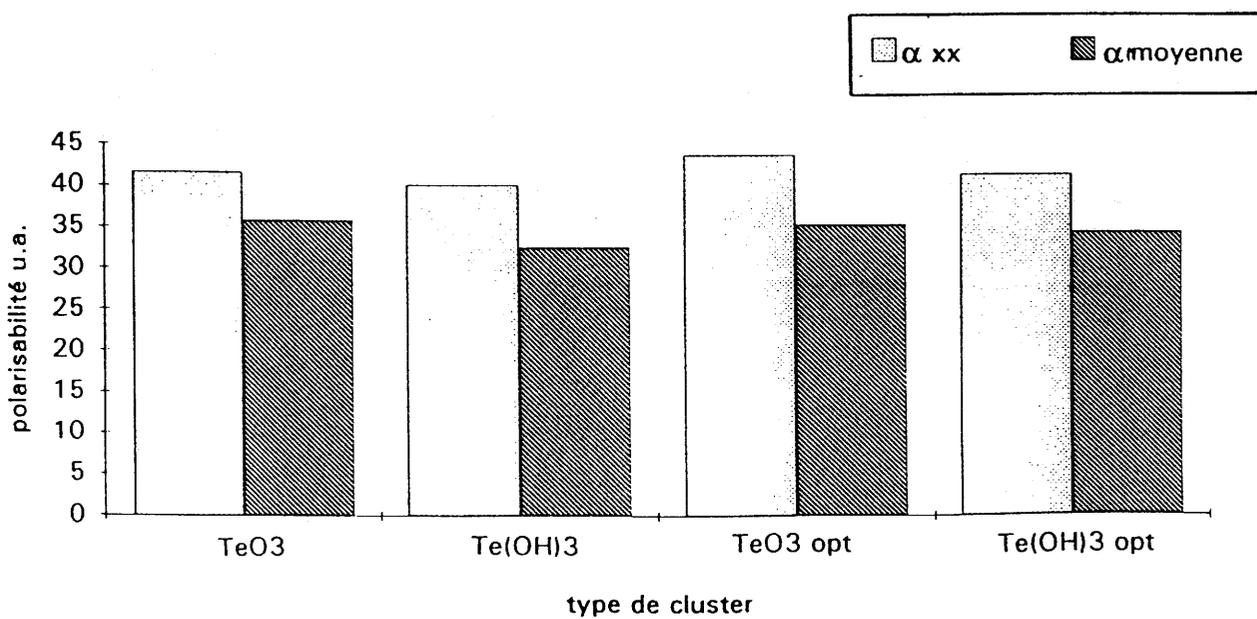
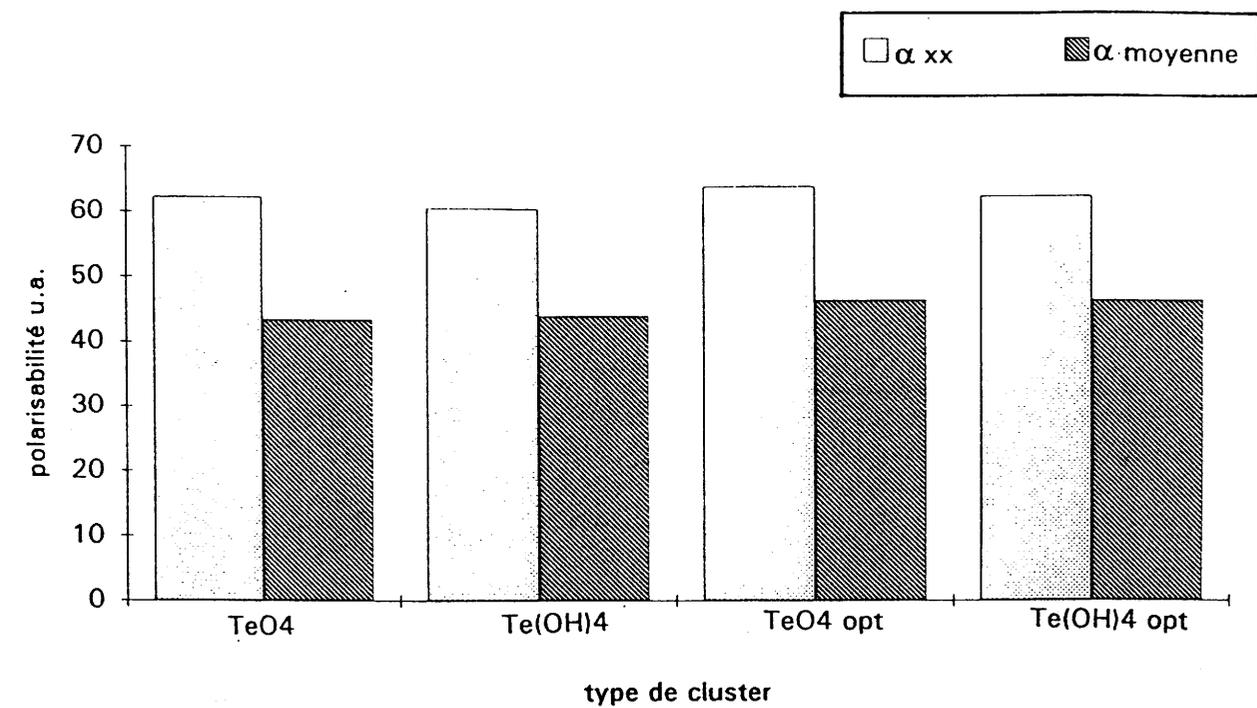


Figure III.3.2: comparaison des polarisabilités α_{xx} et α_{moy} , issues d'un calcul CISD, de différents clusters TeO_n et $Te(OH)_n$

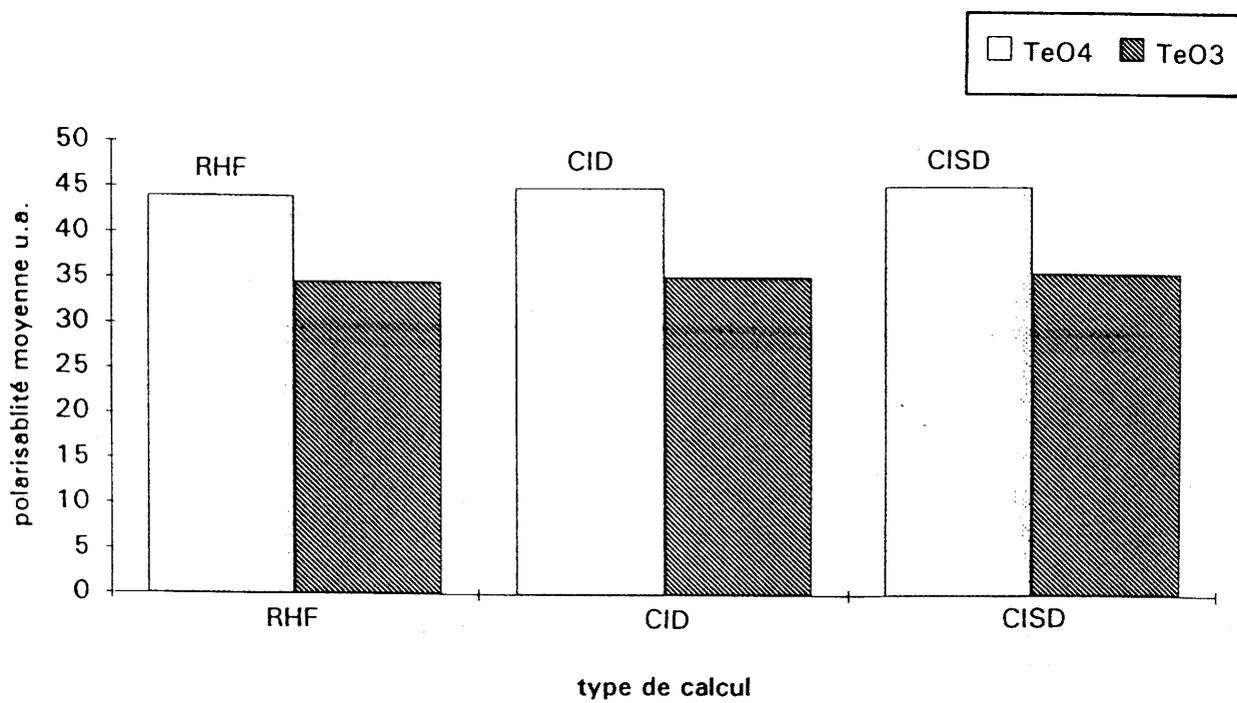


Figure III.3.3: comparaison des polarisabilités moyennes obtenues par calcul RHF, CID et CISD des clusters TeO₄ et TeO₃

- estimation de l'indice linéaire n_0 -

Il est également intéressant de vérifier si les valeurs des polarisabilités obtenues par des calculs ab initio sont réalistes, c'est-à-dire si elles sont susceptibles d'être comparées à des résultats d'expérience. Pour ce faire, nous avons calculé, à partir de la polarisabilité moyenne α_{moy} issue d'un calcul CISD, l'indice de réfraction d'un matériau qui serait uniquement constitué d'entités TeO_4 comme un verre pur de TeO_2 .

Dans le cas d'un milieu non polaire, la polarisation P s'écrit en tenant compte du champ local de Lorentz:

$$P = N\alpha (E + P/3\epsilon_0)$$

où

$$P (1 - N\alpha/3\epsilon_0) = N\alpha E$$

avec

N : le nombre d'éléments TeO_4 par élément de volume (en m^3)

α : la polarisabilité moyenne

ϵ_0 : la constante diélectrique du vide

$$\text{Or, } P = (\epsilon - \epsilon_0)E \quad \text{et} \quad \epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$$

avec

ϵ : la perméabilité absolue (constante diélectrique)

et ϵ_r : la perméabilité relative (permittivité)

Ainsi,

$$(\epsilon - \epsilon_0)/(\epsilon + 2\epsilon_0) = N\alpha / 3\epsilon_0$$

et comme $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ et $\epsilon_r = n^2$

$$(n^2 - 1)/(n^2 + 2) = N\alpha / 3\epsilon_0$$

Application numérique pour un verre pur de TeO_2 :

A partir des données expérimentales suivantes

* la masse volumique d'un verre pur de TeO_2 $\rho = 5,63 \text{ g/cm}^3$ [Yakhkind, 1966]

* la masse molaire de TeO_2 $M = 159,5988 \text{ g/mol}$

* la polarisabilité moyenne calculée pour un cluster TeO_4^{4-} de géométrie non optimisée

$$\alpha_{\text{moy}} = 45,3 \text{ ua}$$

ou encore en SI

$$\alpha_{\text{moy}} = 7,469 \cdot 10^{-40} \text{ C}^2\text{m}^2\text{J}^{-1}$$

et des constantes

* le nombre d'Avogadro

$$N_0 = 6,02 \cdot 10^{23}$$

* la constante diélectrique du vide $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$

on calcule le nombre N d'éléments TeO_4 par m^3 , puis l'indice de réfraction n .

L'indice de réfraction calculé est égal à 2,3. Il est proche, compte tenu de la précision des calculs, de l'indice de réfraction mesuré pour les verres à base de TeO_2 , qui est de l'ordre de 2,1-2,2.

Ce résultat indique donc que les valeurs des polarisabilités obtenues à la suite d'un calcul CISD sont réalistes.

III.4 Tendances dégagées des calculs

- relation entre gap optique et polarisabilité -

Une telle relation a déjà été mise en évidence dans des polymères conjugués à l'aide de calculs ab initio et semi-empiriques. Il a ainsi été montré par A. Villesuzanne que la polarisabilité du motif monomère du polyacéthylène, du polythiophène... est faible pour les grandes valeurs de bande interdite et augmente régulièrement lorsque la largeur de bande interdite diminue et ceci quel que soit l'ordre de grandeur de la polarisabilité [Villesuzanne, 1991].

Les tendances observées sur les gaps optiques et les polarisabilités des deux types de clusters TeO_4 et TeO_3 sont cohérentes avec les conclusions tirées des études menées sur des polymères. En effet, la polarisabilité moyenne associée à une entité TeO_4 , de gap optique 1 eV inférieur à celui d'une entité TeO_3 , est supérieure à la polarisabilité d'une telle entité TeO_3 .

Une évolution identique peut être mise en évidence sur des clusters hydrogénés.

- relation entre susceptibilité d'ordre 3, gap optique et polarisabilité -

L'étude structurale des verres à base de TeO_2 , principalement menée par spectroscopie Raman et absorption des rayons X, nous a permis de mettre en évidence la formation d'entités TeO_{3+1} , dont la structure se rapproche de celle d'une pyramide TeO_3

(résultat XANES), au fur et à mesure que le taux en oxyde intermédiaire introduit dans la matrice vitreuse tellure augmente.

Les caractérisations optiques (spectres de transmission et mesure de l'effet Kerr optique) montrent une diminution de la valeur du gap optique et de la susceptibilité d'ordre 3 quand le pourcentage en oxyde intermédiaire introduit augmente, c'est-à-dire lorsque le nombre d'entités TeO_{3+1} et/ou TeO_3 formées augmente.

Les calculs ab initio ont permis d'établir une relation entre la valeur du gap optique et celles des polarisabilités. La polarisabilité moyenne augmente lorsque le gap diminue (tableau III.3.2).

L'ensemble de ces constatations permet de conclure, en toute logique, que gap optique, polarisabilité et susceptibilité d'ordre 3 sont corrélés.

La susceptibilité d'ordre 3 d'un matériau est d'autant plus élevée que les polarisabilités des entités constituant ce matériau sont élevées ou encore que la largeur de la bande interdite de ce matériau est faible. Les verres à base de TeO_2 présenteront donc un indice non linéaire n_2 d'autant plus important que leur structure vitreuse sera constituée d'un nombre élevé de bipyramides trigonales TeO_4 .

	TeO_4	TeO_3
E_g (eV)	4,4	5,5
α_{moy} (ua)	45,3	35,8

Tableau III.3.2: évolution du gap optique E_g et de la polarisabilité moyenne en fonction du type d'entité

- perspective -

Les calculs de polarisabilité des entités TeO_n nous ont permis de dégager des tendances qui se sont révélées en accord avec l'évolution des indices non linéaires des verres à base de TeO_2 . L'étape suivante consiste maintenant à accéder aux hyperpolarisabilités de ces entités. Un programme de calcul ab initio nommé Hondo paraît adapté pour obtenir ces informations.

Références bibliographiques du chapitre III

- Anh N.T. et Thanh B.T. "L'actualité chimique" (nov 1984) 1
- Bigot B. et Volatron F. "L'actualité chimique" (nov 1984) 43
- Hanke K. Naturwissenschaften 54, n°8 (1967) 199
- Hanke K. Naturwissenschaften 53, n°11 (1966) 273
- Kim S.H., Yoko T. et Sakka S. J. Am. Ceram. Soc. 76, n°10 (1993) 2486
- Levine I.N. dans "Quantum Chemistry" 3ème édition, édité par Allyn et Bacon (1983)
ISBN 0-205-07793-5
- Lindqvist O. Acta Chem. Scand. 21, n°6 (1967) 1479
- Lindqvist O. Acta Chem. Scand. 22, n°3 (1968) 977
- Rivail J.L. dans "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes" édité par
InterEditions/Editions du CNRS (1989) ISBN 2-222-039851
- Strömberg A., Gropen O. et Wahlgren U. J. Chem. Phys. 80, n°4 (1984) 1593
- Strömberg A., Wahlgren U. et Lindqvist O. Chem. Phys. 100 (1985) 229
- Szabo A. et Ostlund N.S. dans "Modern Quantum Chemistry - introduction to advanced
electronic structure theory" édité par Mc Graw-Hill (1988) ISBN 0-07-062739-8
- Villesuzanne A. - Thèse Université de Bordeaux I - 1991 - "Etude théorique des
polarisabilités dans les polymères conducteurs"
- Wadt W.R. et Hay P.J. J. Chem. Phys. 82, n°1 (1985) 284

PARTIE II

Etude de la génération de seconde harmonique dans les verres

Introduction

Industriels, laboratoires de recherche et spécialistes mondiaux de l'optoélectronique se focalisent actuellement sur la technique qui permettra de produire une diode laser fonctionnant dans le bleu. L'utilisation d'un laser émettant dans le bleu permettrait de démultiplier la densité de stockage d'informations sur les disques optiques qui fonctionnent encore aujourd'hui avec des lasers infra rouges. La diminution de la longueur d'onde du laser offre, en effet, un plus petit diamètre de focalisation du faisceau laser (la surface minimale de focalisation S est proportionnelle au carré de la longueur d'onde) et, par conséquent, une plus grande densité de stockage d'informations.

Deux technologies sont actuellement envisageables pour atteindre cet objectif: l'émission directe de lumière laser bleue à l'aide d'une diode adaptée ou le doublage de fréquence d'un laser émettant dans le rouge.

La mise au point de lasers semi conducteurs émettant dans le bleu est en cours. En 1991, des chercheurs de chez 3M, à Minneapolis, ont fabriqué la première diode laser émettant dans le bleu, mais fonctionnant à -193°C . Récemment, en 1994, le japonais Sony a annoncé le fonctionnement d'un laser bleu pendant une heure, à 25°C et en mode continu. Enfin, il y a quelques mois, le japonais Nichia a fabriqué une diode luminescente émettant dans le bleu constituée d'un semi conducteur en nitrure d'aluminium et de gallium dopé par du zinc. Il faudra, cependant, encore attendre une dizaine d'années avant de disposer d'un produit industrialisable, reste en effet à maîtriser les processus de fabrication de ces cristaux.

La technologie des doubleurs de fréquence progresse quant à elle rapidement. Chimistes et physiciens travaillent de concert afin d'obtenir le matériau le plus performant. Actuellement, de grands groupes (Bayer, BASF, Hoechst, Siemens, Thomson...) s'intéressent à des polymères ou à des composés ferroélectriques tels que le niobate de lithium LiNbO_3 sans compter les tentatives effectuées sur l'autodoublage dans des matrices particulières [Fan et Byer, 1988; Qwi *et al*, 1991]. Pour notre part, nous nous sommes intéressés tout particulièrement aux matériaux vitreux. Faciles à fabriquer, à mettre sous forme de guides d'ondes ou de fibres, de composition flexible, des matériaux vitreux doubleurs de fréquence pourraient en effet susciter de nombreuses applications industrielles.

Mise en garde

Le but de ces premières expériences était avant tout de mettre en évidence la possibilité de générer un signal de seconde harmonique dans un matériau isotrope (notamment dans de la silice). Ces études ne sont que les préliminaires de nombreux travaux qu'il reste encore à mener.

I. La génération de seconde harmonique dans les matériaux

I.1 Approche physique de la génération de seconde harmonique

Le phénomène de génération de seconde harmonique a été mis pour la première fois en évidence en 1961 par Franken et ses collaborateurs de l'université du Michigan [1961]. Ceux-ci ont illuminé un cristal de quartz à l'aide d'un laser à rubis (émettant à 694,3 nm) et ont détecté à la sortie du cristal un rayonnement ultraviolet de fréquence égale à deux fois celle du rayonnement laser incident. Le rendement de conversion, très faible, était de l'ordre de 10^{-8} (figure I.1.1). Cette découverte a eu lieu peu de temps après la mise au point des premiers lasers à rubis par Maiman en 1960. Ce laser fournissait déjà des impulsions de forte puissance sans lesquelles les phénomènes d'optique non linéaire n'auraient jamais pu être caractérisés (à cause notamment de leurs faibles rendements de conversion).

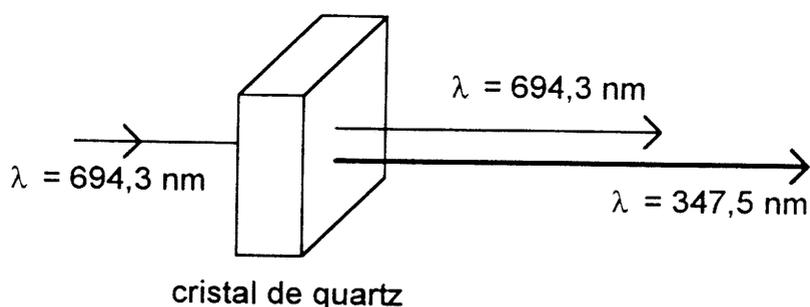


Figure I.1.1: illustration du phénomène de doublage de fréquence

Ce phénomène de doublage de la fréquence optique peut être décrit en développant la polarisation P induite par l'onde électromagnétique à l'ordre deux par rapport au champ électrique E . Ce développement permet de décrire l'ensemble des processus présentés dans le tableau I.1.1.

fréquences des champs incidents	fréquence de la polarisation induite	processus
ω_1, ω_2	$\omega = \omega_1 + \omega_2$	mélange de somme de fréquences
ω_1	$\omega = 2\omega_1$	génération de seconde harmonique
ω_1, ω_2	$\omega = \omega_1 - \omega_2$	mélange de différence de fréquences

Tableau I.1.1: exemples de processus non linéaires du second ordre

Dans le cas du doublage de fréquence, c'est-à-dire de la génération de seconde harmonique, la polarisation de l'onde à 2ω s'exprime de la façon suivante:

$$P(2\omega) = \chi^{(2)}(-2\omega, \omega, \omega) E^2(\omega) \quad (1)$$

avec

$$P_i(2\omega) = \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (2)$$

où $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité diélectrique d'ordre 2 et $\chi_{ijk}^{(2)}$ ses composantes suivant les axes i, j, k d'un repère cartésien.

Des arguments de symétrie permettent de démontrer que seuls les matériaux non centro symétriques sont susceptibles de présenter un tenseur $\chi^{(2)}$ non nul. En effet, dans un matériau centro symétrique (c'est-à-dire possédant un centre d'inversion), un changement de signe du champ incident doit changer le signe de la polarisation induite puisque le milieu possède une symétrie d'inversion:

$$\begin{aligned} \text{si } E &\rightarrow -E & \text{alors } P &\rightarrow -P \\ \text{ainsi, d'après (1),} & & P(2\omega) &= -P(2\omega) \quad \forall E \\ \text{d'où } \chi^{(2)} &\equiv 0 \end{aligned}$$

Dans un espace à trois dimensions, la susceptibilité d'ordre 2 est un tenseur d'ordre 2 constitué de 27 composantes. Kleinman a pu montrer que, dans la majorité des conditions expérimentales, loin d'une résonance et dans le cas de transition de nature purement électronique, le nombre de composantes du tenseur se réduit à 18 [Kleinman, 1962]. Toutes les composantes $\chi_{ijk}^{(2)}$ obtenues par permutation de i, j et k sont alors égales.

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} = \chi_{jik}^{(2)} = \chi_{jki}^{(2)} = \chi_{kij}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)} \quad (3)$$

- notations-

Certains auteurs utilisent la notation contractée d_{ijk} au lieu du tenseur $\chi^{(2)}$ pour décrire les composantes du tenseur d'ordre 2. La relation liant ces deux notations est la suivante [Guenther, 1990]:

$$\chi(2\omega) = 2 d(2\omega) \quad (4)$$

ou encore

$$P_i(\omega) = 2 d_{ijk}(-2\omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) \quad (5)$$

avec i, j et k les axes d'un repère cartésien et ω la fréquence du rayonnement incident

Par analogie avec les coefficients piezo électriques, une notation encore plus contractée à deux indices d_{ij} au lieu de trois est souvent utilisée.

L'on note alors

$$\begin{array}{lll} xx = 1 & yy = 2 & zz = 3 \\ yz = zy = 4 & xz = zx = 5 & xy = yx = 6 \end{array}$$

Les composantes de la polarisation à 2ω suivant les trois axes d'un repère cartésien (x, y, z) s'expriment alors sous la forme:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x(\omega)E_x(\omega) \\ E_y(\omega)E_y(\omega) \\ E_z(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (6)$$

-unités-

Les composantes du tenseur d'ordre deux, $\chi^{(2)}(2\omega)$ et $d(2\omega)$, s'expriment dans le système d'unités internationales (SI) en m/V. Cependant, on rencontre dans la littérature deux systèmes d'unités: les systèmes d'unités SI et cgs. La conversion d'un système à l'autre s'avère très souvent nécessaire pour comparer les résultats sur un même matériau, conversion donnée par la relation (7)

$$d_{SI}(2\omega) = 3,7 \cdot 10^{-15} d_{cgs}(2\omega) \quad (7)$$

- accord de phase-

Après propagation de l'onde fondamentale et doublée dans un milieu d'épaisseur L , la puissance de l'onde de fréquence 2ω notée $P(2\omega)$ par rapport à la puissance de l'onde à ω noté $P(\omega)$ est proportionnelle à [Yariv, 1989]:

$$P(2\omega) / P(\omega) \propto [\sin(\Delta k L / 2) / (\Delta k L / 2)]^2 L^2 \quad (8)$$

où Δk est la différence des vecteurs d'onde de l'onde fondamentale et doublée en fréquence

$$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega)$$

avec $k(\omega) = 2\pi n(\omega) / \lambda$

et $n(\omega)$ est l'indice de réfraction du matériau à la longueur d'onde $\lambda = 2\pi c/\omega$ avec c la vitesse de la lumière.

On a ainsi
$$\Delta k = 2\pi [n(2\omega) - n(\omega)] / \lambda_{2\omega} \quad \lambda_{2\omega} = 2\pi c/(2\omega)$$

L'expression (8) nous permet de montrer que, pour une épaisseur L de matériau, la puissance du signal à 2ω sera maximale

- pour Δk nul, c'est-à-dire pour un matériau sans dispersion d'indice pour lequel l'indice de réfraction à 2ω est égal à l'indice de réfraction à ω : Le rendement augmente alors quadratiquement avec la longueur L du cristal.

- pour Δk non nul, $P(2\omega)/P(\omega)$ atteint un premier maximum pour une longueur L égale à $\pi/\Delta k$, distance encore notée L_c et appelée longueur de cohérence.

La longueur de cohérence est ainsi la longueur maximale du cristal contribuant effectivement à la génération de seconde harmonique. Les longueurs de cohérence L_c sont, dans la plupart des matériaux, inférieures au millimètre (tableau I.1.2), mettant de ce fait en évidence la nécessité pour obtenir un doublage de fréquence intense de réduire la différence de phase Δk . Notons ici que la condition $\Delta k=0$ nécessite l'égalité des indices $n(2\omega)$ et $n(\omega)$. Si cette égalité est réalisée, il y a accord de phase ou "phase matching".

crystal	λ (mm)	L_c (μm)
KDP	0,69	18,5
(KH_2PO_4)	1,06	22,0
ADP	0,69	17,7
($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$)	1,06	21,0
BaTiO_3	1,06	5,8

Tableau I.1.2: valeur de la longueur de cohérence dans différents cristaux [Guenther, 1990]

Différentes méthodes permettent de réaliser cet accord de phase [Guenther, 1990]. Nous décrirons rapidement **la méthode dite des sphères d'indices** permettant de réaliser l'accord de phase dans les milieux biréfringents tels que les cristaux anisotropes.

Dans un cristal uniaxe, pour chaque fréquence, il existe deux valeurs distinctes d'indices de réfraction respectivement appelés indice ordinaire noté n_o et indice extraordinaire noté n_e .

La valeur de l'indice vue par une onde électromagnétique ne dépend que de son état de polarisation. Une onde se propageant avec une polarisation ordinaire (extraordinaire) est sensible à l'indice ordinaire (extraordinaire). L'indice ordinaire ne dépend pas de la direction de propagation du rayonnement, contrairement à l'indice extraordinaire qui dépend de l'angle que forment la direction de propagation du rayonnement et l'axe optique du cristal (figure I.1.2). Il peut, pour une certaine valeur de cet angle, y avoir égalité entre n_o^ω et $n_e^{2\omega}$. On définit ainsi une direction de propagation du rayonnement laser dans le cristal doubleur de fréquence pour laquelle il y a accord de phase [Yariv, 1989].

I.2 Les matériaux

Les matériaux susceptibles d'être utilisés en tant que doubleur de fréquence peuvent être classés en trois catégories:

* les cristaux anisotropes inorganiques

Possédant une biréfringence naturelle, ils permettent de compenser la dispersion en fréquence des indices de réfraction et donc de réaliser un bon accord de phase.

Ils sont de nature et de structure différentes. Ce sont par exemple

- les cristaux de type perovskite et bronze de tungstène LiNbO_3 , KNbO_3 et le banana ($\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ou BNN). Les entités structurales de base de ces trois structures sont des octaèdres NbO_6 distordus dans des directions différentes.

Des calculs semi-empiriques menés par Chen et Liu attribuent les valeurs élevées des susceptibilités d'ordre 2 mesurées sur ces matériaux à la présence d'octaèdres NbO_6 distordus [Chen et Liu, 1986].

- les cristaux iodés $\alpha\text{-LiIO}_3$, $\alpha\text{-HIO}_3$...

L'origine des fortes susceptibilités mesurées dans ces cristaux est attribuée aux groupements IO_3^- .

- les cristaux de KTP (KTiOPO_4) et de KDP (KH_2PO_4)

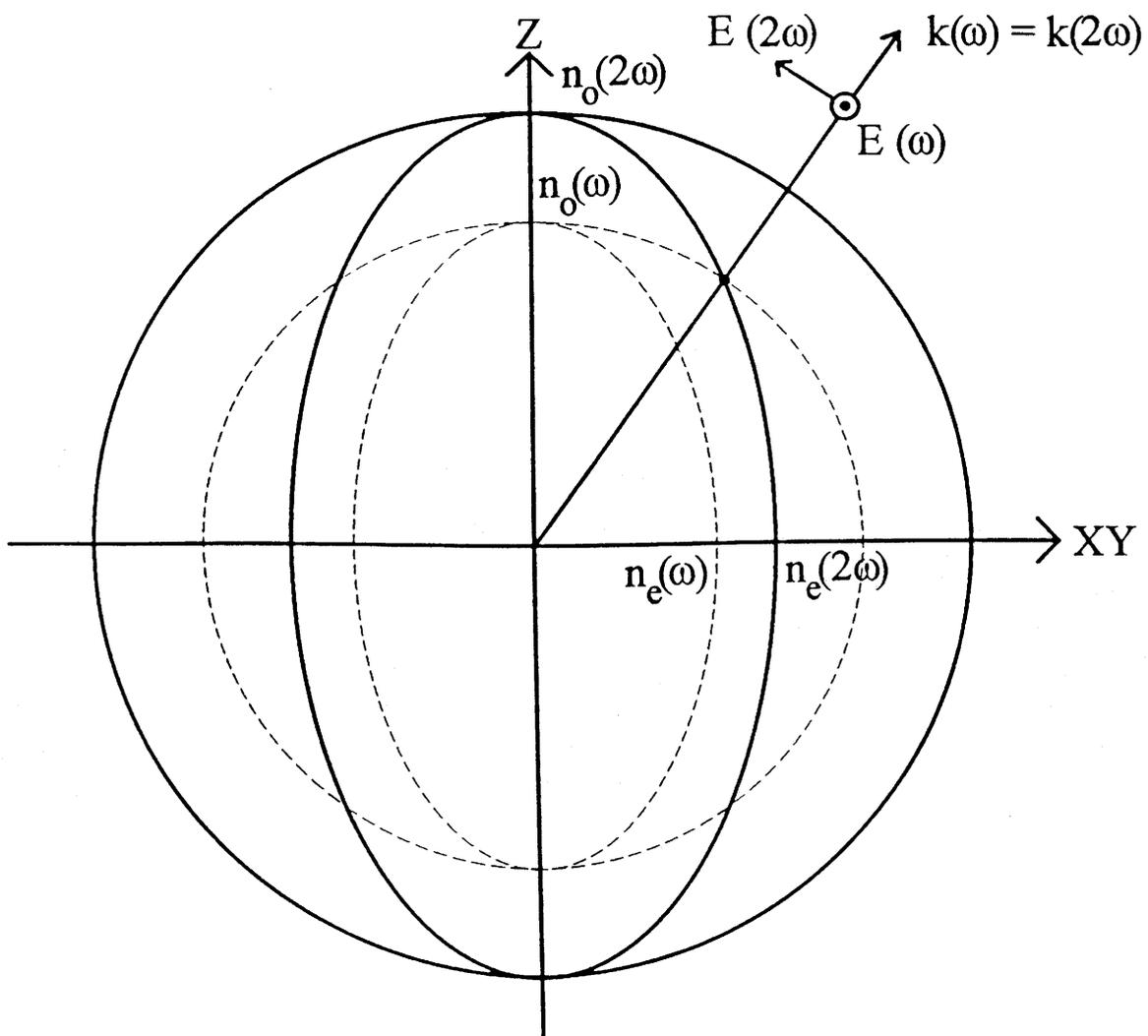


Figure I.1.2: projections des surfaces d'indices pour les rayons ordinaire et extraordinaire dans un cristal uniaxial négatif

- les composés boratés tels β -BaB₂O₄ (ou BBO), LiCdBO₃, LiB₃O₅
- les cristaux prometteurs, mais encore au stade de l'étude en laboratoire car posant des problèmes de cristallogénèse ou possédant des seuils de dommage optique faibles (de l'ordre de 10 MW/cm²):

les cristaux de séléniure de Cadmium CdSe pour l'infra rouge lointain

les semi conducteurs ternaires à structure chalco-pyrite AgGaSe₂, AgGaS₂, CdGeAs [Chen et Liu, 1986; Brisson, 1995] qui, malgré des coefficients non linéaires élevés, présentent des seuils de dommage optiques faibles (de l'ordre de 10MW/cm²), restreignant leur utilisation.

Le tableau I.2.2 compare les performances de certains de ces cristaux en précisant leur seuil de dommage optique et leur domaine de transparence.

* les matériaux organiques

dont un assemblage subtile permet d'augmenter la délocalisation électronique et donc leurs hyperpolarisabilités moléculaires. Des groupements de type donneur-accepteur sont en général greffés sur ces molécules. En effet, pour générer un fort signal de seconde harmonique, il s'agit de rendre maximale la migration électronique dans une direction par rapport à une autre. La figure I.2.1 permet de mieux comprendre cet effet.

Soit un champ électromagnétique alternatif, de fréquence ω et parallèle à l'axe passant par les deux atomes d'azote d'une molécule de paranitroaniline. Ce champ crée un déplacement de charges en faisant évoluer la molécule vers la structure n° 2, la molécule devient donc plus polaire que la structure de l'état fondamental. Cette dissymétrie de la structure électronique est à l'origine de l'effet quadratique non linéaire [Chemla *et al*, 1981].

Chemla, Oudar *et al* [1975, 1987] ont étudié en détail les susceptibilités d'ordre 2 d'une grande variété de matériaux organiques. Ces études ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

* la susceptibilité d'ordre 2 macroscopique est égale à la somme des susceptibilités microscopiques de chaque molécule

* pour les molécules organiques à structure plane asymétrique et possédant des groupes donneur - accepteur, la susceptibilité d'ordre 2 a pour origine la distorsion résultant de la délocalisation des électrons π .

matériau	symétrie	d (pm/V)	seuil de dommage optique (GW/cm ²)	domaine de transmission (nm)
quartz (SiO ₂)	D ₃	d ₁₁ = 0,50	1,2	
KDP (KH ₂ PO ₄)	D _{2d}	d ₁₄ = 0,67 d ₃₆ = 0,63	1,0	200-1500
KTP (KTiOPO ₄)	C _{2v}		0,65	350-4500
ADP (NH ₄ H ₂ PO ₄)	D _{2d}	d ₃₆ = 0,76	0,4	200-1200
LiNbO ₃	C _{3v}	d ₃₁ = -5,95	0,1	350-4500
β-BBO (β-BaB ₂ O ₄)	C _{3v}	d ₁₁ = 4,10	4,6	190-3500
Urée (NH ₂ CONH ₂)		d ₁₄ = 2,3	5	210-1400
MNA (méthylnitroaniline)		d ₃₃₃ = 17,6 d ₃₁₁ = 15,1		480-2000

Tableau I.2.1: comparaison des performances des différents matériaux doubleurs de fréquence (de 1,06 μm à 0,53 μm)

Les données du tableau ont été extraites des publications de W. Nie [1993] et Chemla et Zyss [1987].

Zyss a, par une approche semi empirique type CNDO, par ailleurs étudié les susceptibilités d'ordre 2 des dérivés du benzène mono et di substitués par des groupes donneurs et accepteurs [1979]. Il en a tiré les conclusions suivantes:

- * la contribution des liaisons π à la susceptibilité d'ordre 2 est supérieure à celle des liaisons σ

- * plus le transfert de charge donneur-accepteur est fort, plus la susceptibilité d'ordre 2 est élevée

- * la valeur de la susceptibilité d'ordre 2 augmente avec le nombre de liaisons π conjuguées

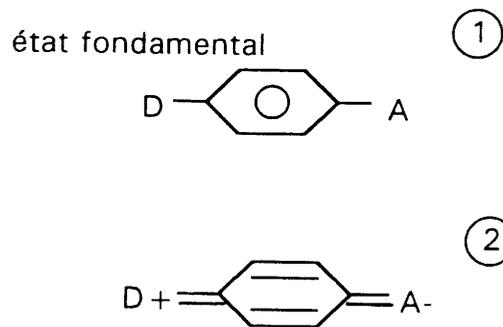
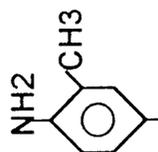


Figure I.2.1: formule mésomère de la paranitroaniline

Ces études ont permis de synthétiser des matériaux organiques doubleurs de fréquence. Quelques exemples de telles molécules sont reportés dans le tableau I.2.2. Notons ici que des polymères (polyacéthylène...) peuvent également servir de doubleur de fréquence.

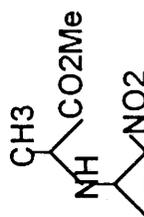
matériau	domaine de transmission (nm)	d (10 ⁻⁹ est)	seuil de dommage optique (GW/cm ²)
MNA	480 - 2000	d ₁₁ = 394 d ₁₂ = 59	
MAP	500 - 2500	d ₂₁ = 40 d ₂₂ = 44 d ₂₃ = 8,8	3 (1,06 μm) 0,15 (0,53 μm)
POM	500 - 1700	d = d ₁₄ = d ₂₅ = d ₃₆ d = 22	26 (1,06 μm) 0,15 (0,53 μm)

Tableau I.2.2: exemples de matériaux organiques doubleurs de fréquence [Chen et Liu, 1986]



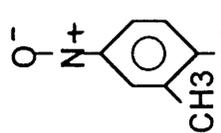
MNA: NO2

2-méthyl 4-nitroaniline



MAP: NO2

méthyl-amino propanoate du 2,4 dinitrobenzène



POM: NO2

3-méthyl 4-nitropyridine 1-oxyde

* les verres inorganiques

Ils constituent une classe de matériaux marginaux. En effet, le caractère structural isotrope des matériaux vitreux ne permet pas à priori d'utiliser ces matériaux en tant que doubleur de fréquence. Cependant, sous l'effet d'un champ électrique et à haute température (traitement dit de "poling"), certaines molécules de type donneur-accepteur, des ions libres ou des entités polarisables de ce type de matériau peuvent s'orienter colinéairement à la direction du champ appliqué, rompant de ce fait la centro symétrie initiale de ces matériaux (figure I.2.2).

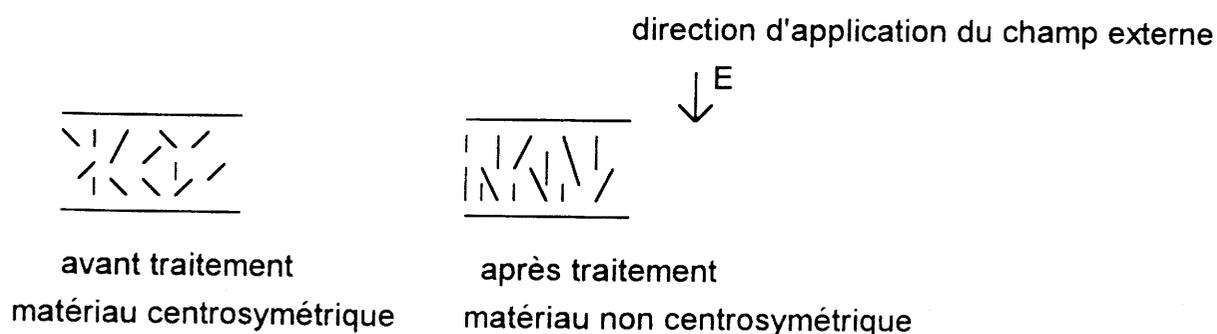


Figure I.2.2: rupture de la centro symétrie d'un matériau vitreux sous l'effet d'un champ électrique appliqué à haute température

L'élévation du matériau à une température au moins égale à 200°C est en général nécessaire pour arriver à briser l'isotropie des verres. Une température de cet ordre contribue à activer la conduction ionique et/ou à diminuer la viscosité du matériau pour faciliter l'orientation des entités suivant le champ. Après un temps de traitement t , le matériau est refroidi (trempé) sous champ de manière à figer la configuration adoptée par le matériau à haute température (figure I.2.3). Après ce traitement, le doublage de fréquence semble se produire de manière définitive dans le verre traité.

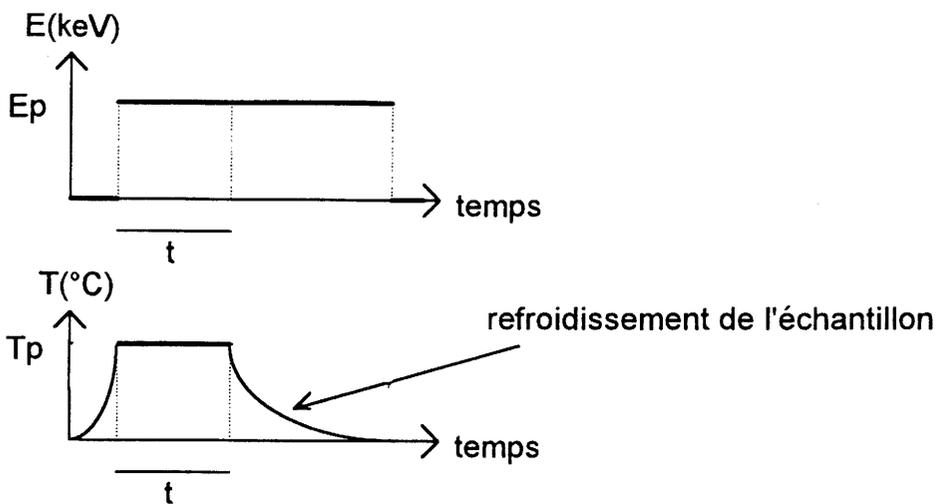


Figure I.2.3: profil en temps du traitement de "poling"

- la technique de " poling " -

Deux types d'appareil sont communément utilisés.

- l'appareil de "poling" à électrodes parallèles

Il s'agit de placer le matériau, à haute température, entre deux électrodes planes (en aluminium, cuivre, laiton...) maintenues à des potentiels différents. Un contact physique est réalisé entre les électrodes et l'échantillon (figure I.2.4).

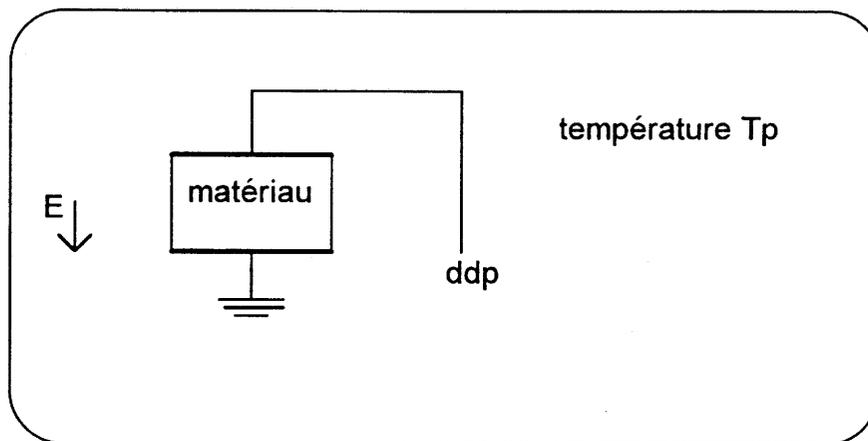


Figure I.2.4: appareil de "poling" à électrodes parallèles

- l'appareil de "poling" à effet de pointe ou "corona poling"

Une décharge électrique est créée dans une atmosphère gazeuse (air ou gaz s'ionisant facilement) à l'aide d'une pointe provoquant localement une chute de potentiel. Un champ électrique apparaît ainsi aux bornes de l'échantillon, son intensité dépend de l'épaisseur de

l'échantillon et de la tension nécessaire pour provoquer la décharge électrique (figure I.2.5). Des champs de l'ordre de 1MV/cm ou plus peuvent ainsi être obtenus [Okada *et al*, 1982].

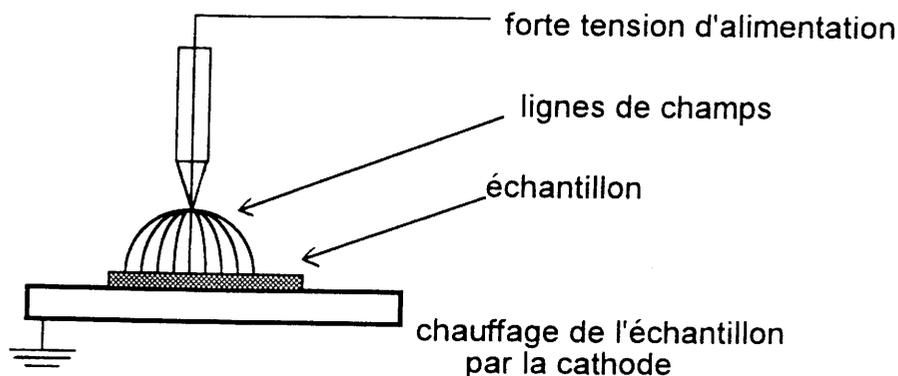


Figure I.2.5: appareil de "corona poling"

Remarque:

Outre ces deux versions d'appareil de "poling", il est possible de briser la centro symétrie d'un matériau vitreux en utilisant un faisceau d'électrons. Ainsi, dans des verres silicate de plomb irradiés par un faisceau d'électrons pendant environ une minute, des générations de seconde harmonique ont été observées [Kazansky *et al*, 1993]. Ce traitement à l'aide d'un faisceau d'électrons permet également d'annihiler le phénomène de génération de seconde harmonique.

II. La génération de seconde harmonique dans les verres

II.1 Rétrospectives des études antérieures

Ce phénomène non linéaire d'ordre 2 a tout d'abord été mis en évidence dans des fibres de silice. Ainsi, dès 1981, Sasaki et Ohmari ont observé que l'illumination par un rayonnement laser Nd:YAG d'une fibre de silice, dont le coeur est dopé avec du germanium, après irradiation au préalable pendant plusieurs heures à l'aide d'un laser infra rouge, produisait un doublage de la fréquence initiale, avec un rendement de conversion de 10^{-3} [1981]. Par la suite, une génération de seconde harmonique avec un rendement de 5% a été observée par Österberg et Margulis [1986, 1987] dans des fibres de silice, de coeur dopé au germanium et/ou au phosphore, initialement soumises à un fort rayonnement lumineux pendant plusieurs heures (figure II.1.1).

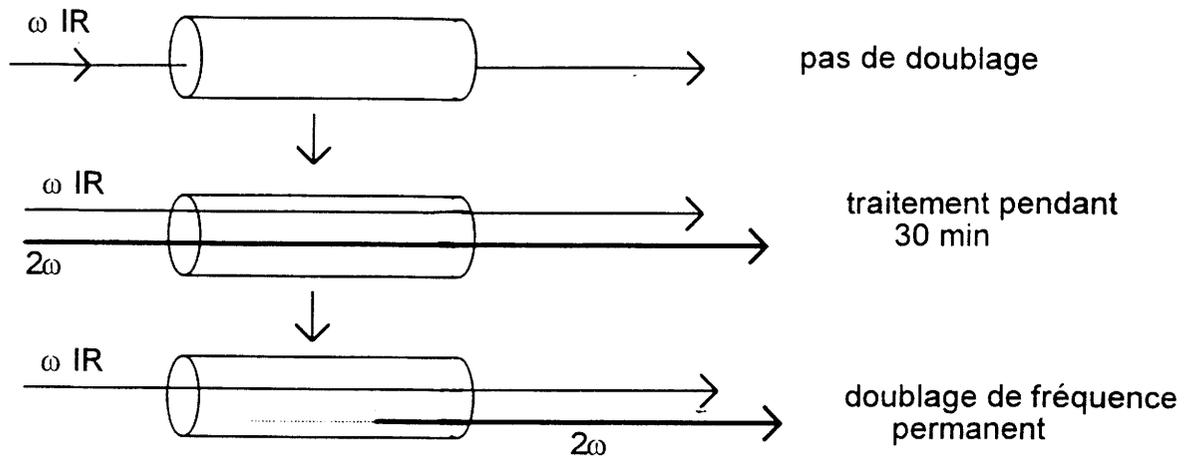
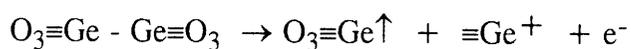


Figure II.1.1: illustration du doublage de fréquence dans une fibre

Le processus initial d'illumination par un faisceau laser (c'est-à-dire en d'autres termes l'application d'un champ électrique intense) est supposé rompre la centro symétrie initiale du matériau vitreux en modifiant très localement la structure de la silice (excitation et/ou orientation de défauts) et en créant une séparation de charge (donc un champ permanent). La présence de phosphore ou de germanium, en tant qu'élément optique actif, est à ce titre apparu nécessaire pour avoir un signal de génération de seconde harmonique. Dans le cas de la fibre germanosilicate, le signal de seconde harmonique aurait en effet pour origine la formation de centres colorés E' résultant de l'ionisation de liaisons $\equiv\text{Ge}-\text{Ge}\equiv$ ou $\equiv\text{Ge}-\text{Si}\equiv$ [Tsai *et al.*, 1989; Hosono *et al.*, 1992]. La création de centres colorés libère des électrons qui sont susceptibles de se déplacer et donc de créer une zone de déplétion de charges. Par exemple, selon le schéma:



Le phénomène de génération de seconde harmonique peut être facilement annihilé par un traitement thermique à 500°C de la fibre ou une illumination par une lumière bleu-verte [Ouellette, 1988].

L'exploitation de cet effet non linéaire dans une fibre a été l'objet d'une série d'études récapitulées dans l'annexe II. Il est tout particulièrement intéressant pour des applications industrielles étant données les propriétés de ces systèmes (bas prix de fabrication, faible atténuation, longueur d'interaction élevée). Par ailleurs, conséquence du processus particulier d'interaction dans les fibres, l'accord de phase est automatiquement obtenu dans ces systèmes [Österberg et Margulis, 1987].

Stolen et Tom [1987] ont proposé un modèle basé sur deux étapes et rendant compte du phénomène de génération de seconde harmonique dans les fibres:

a) l'interaction non linéaire entre les faisceaux fondamental et doublé provoque l'apparition d'un champ électrique statique $E(0)$ dans le milieu grâce à un mécanisme de type $\chi^{(3)}$

$$E(0) \propto \chi^{(3)}(0, -2\omega, \omega, \omega) |E(2\omega)E(\omega)E(\omega)| \cos\Delta kz$$

b) Ce champ statique provoque l'apparition d'un $\chi^{(2)}$ effectif.

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E$$

La périodicité de ce $\chi^{(2)}$ étant gouvernée par l'interaction non linéaire entre le faisceau fondamental et le faisceau doublé (responsables de l'apparition d'un champ continu), elle est exactement égale à celle requise pour réaliser l'accord de phase.

Schématiquement, tout se passe comme si les susceptibilités $\chi^{(2)}$ produites sur chaque longueur de cohérence L_c s'additionnaient sur une distance L égale à x fois L_c [Stolen et Tom, 1987].

Parallèlement, après cette série d'études sur les fibres de silice, les recherches se sont aussi portées sur des films de matériaux organiques et polymères soumis à un traitement préalable de "poling" [Eich *et al*, 1989].

Dès le début des années 90, les premières expériences furent réalisées sur des matériaux vitreux massifs, notamment sur la silice. Ainsi Myers *et al*, en 1991, observèrent un coefficient $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 1 pm/V (20% du $\chi_{22}^{(2)}$ de LiNbO_3) dans un verre de silice fondue, traité sous champ électrique ($5 \cdot 10^4$ V/cm), entre 250 et 325°C, pendant 15 minutes. L'ensemble des études réalisées sur diverses qualités de silice fondue (récapitulées dans l'annexe II) a permis d'aboutir aux conclusions suivantes:

- le signal de seconde harmonique apparaît du côté de l'anode sur une épaisseur d'environ $5\mu\text{m}$
- la valeur du $\chi^{(2)}$ augmente avec la tension et la température de "poling". Mais il existe une température au dessous de laquelle le signal de seconde harmonique est nul
- la valeur du $\chi^{(2)}$ est indépendante de l'épaisseur de l'échantillon
- la valeur du $\chi^{(2)}$ dépend du taux en impuretés (Na^+ , Al^{3+} ou OH^-) contenues dans la silice, qui est de l'ordre de la dizaine de ppm. Cependant, des concentrations en impuretés de l'ordre de 1 à 5% molaire n'induisent pas la génération d'un signal de seconde harmonique plus intense

- la valeur du signal de génération de seconde harmonique dans les verres de silice massifs est plus de 100 fois supérieure à celle du signal généré dans les fibres

Récemment, en 1993 et 1994, des publications relatant l'observation d'un signal de génération de seconde harmonique dans des verres autres que la silice ont vu le jour. Elles concernent:

*** des verres du système $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$**

contenant 10 à 15 % molaire en Li_2O [Tanaka *et al*, 1993; Nasu *et al*, 1994]. Ces matériaux possèdent des susceptibilités $\chi^{(3)}$ particulièrement élevées pour des verres, comme il l'a été montré dans la première partie de ce mémoire. Pour les matériaux soumis à un champ électrique de 3 à 5 kV, à température ambiante et à 150°C, aucun signal de seconde harmonique n'a été enregistré. A partir de 200°C, un signal est observé; il est jusqu'à 5 fois plus intense que celui observé pour la silice.

Tanaka *et al* distinguent plusieurs types de contributions à ce signal:

- la contribution des ions Li^+ qui, comme le suggéraient Myers *et al* [1991] pour les cations Na^+ ou Nasu *et al* [1994] pour les anions OH^- , migrent sous l'effet du champ électrique externe appliqué, créant ainsi une séparation spatiale de charges. Le champ continu ainsi induit, couplé à la susceptibilité $\chi^{(3)}$, peut donner naissance à un $\chi^{(2)}$.
- la contribution du réarrangement à l'échelle microscopique des entités TeO_n constitutives de ces verres, réarrangement qui modifie la répartition des doublets $5s^2$ très hyperpolarisables des atomes de Te^{4+} .

Récemment, Tanaka *et al* [1995] ont également mesuré un signal de génération de seconde harmonique dans les verres de composition $x\text{TeO}_2\text{-(1-x)}\text{Nb}_2\text{O}_5$ (avec $x= 90, 85$ et 80). L'intensité des signaux mesurés dans ces verres étant du même ordre de grandeur que celui d'un verre $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ contenant 10 à 15% molaire en Li_2O , Tanaka *et al* en concluent que la migration des ions Li^+ n'est pas le mécanisme prépondérant à l'origine de la génération de seconde harmonique dans les verres à base de TeO_2 .

*** un verre silicate de titane (de composition $58,5\text{SiO}_2\text{-}26,5\text{TiO}_2\text{-}7,5\text{K}_2\text{O}\text{-}7,5\text{Cs}_2\text{O}$)**

L'enjeu de l'étude de ce type de verre, réalisée par Nasu *et al* [1995], est d'observer l'influence de l'entité hyperpolarisable TiO_n sur la génération de seconde harmonique. L'addition de deux oxydes alcalins K_2O et Cs_2O permet de bénéficier de l'effet d'alcalin

mixte, c'est-à-dire de s'affranchir de l'influence de la migration des cations, mais aussi de réduire la température de fusion de ce silicate.

Dans un verre exempt de TiO_2 , aucun signal de génération de seconde harmonique n'a été observé quelles que soient les conditions de "poling". De même, aucun signal n'est enregistré pour le verre silicate de titane soumis à la technique de "poling" à une température inférieure à 200°C . Enfin, l'application d'une tension supérieure à 3kV provoque un claquage diélectrique de l'échantillon.

Le signal $\chi^{(2)}$ mesuré sur ce type de verre est de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-2}$ pm/V (soit 2% du $\chi_{22}^{(2)}$ de LiNbO_3).

II.2 Origines supposées du phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres

Deux mécanismes peuvent expliquer le phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres.

Le premier repose sur la séparation macroscopique de charges résultant de la diffusion d'ions sous l'effet d'un champ électrique externe E_p lors du traitement de "poling". Cette séparation de charges a pour conséquence de provoquer l'apparition d'un champ électrique permanent dans le matériau $E(0)$. Ce champ, couplé à la susceptibilité d'ordre trois du matériau, donne naissance à une susceptibilité d'ordre deux telle que

$$\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)} E(0)$$

ou encore

$$P(2\omega) = \chi^{(3)}(-2\omega, 0, \omega, \omega) E(0) E^2(\omega)$$

expression dans laquelle

$P(2\omega)$ est la polarisation induite à la fréquence 2ω

$\chi^{(3)}$ est la susceptibilité d'ordre 3

$E(0)$ est le champ continu créé dans le matériau

$E(\omega)$ est le champ incident exciteur

Le second mécanisme repose sur l'orientation d'entités hyperpolarisables présentes dans le matériau sous l'effet du champ externe appliqué. Après polarisation, le milieu possède donc une susceptibilité d'ordre 2 microscopique.

Mukherjee *et al* [1993] ont, d'ailleurs, proposé pour expliquer le phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres un modèle basé sur le transport ionique de charges et la réorientation de liaisons (prenant donc en compte les deux mécanismes explicités précédemment).

III. Compte rendu d'expériences et d'analyses

III.1-L'appareil de "poling"

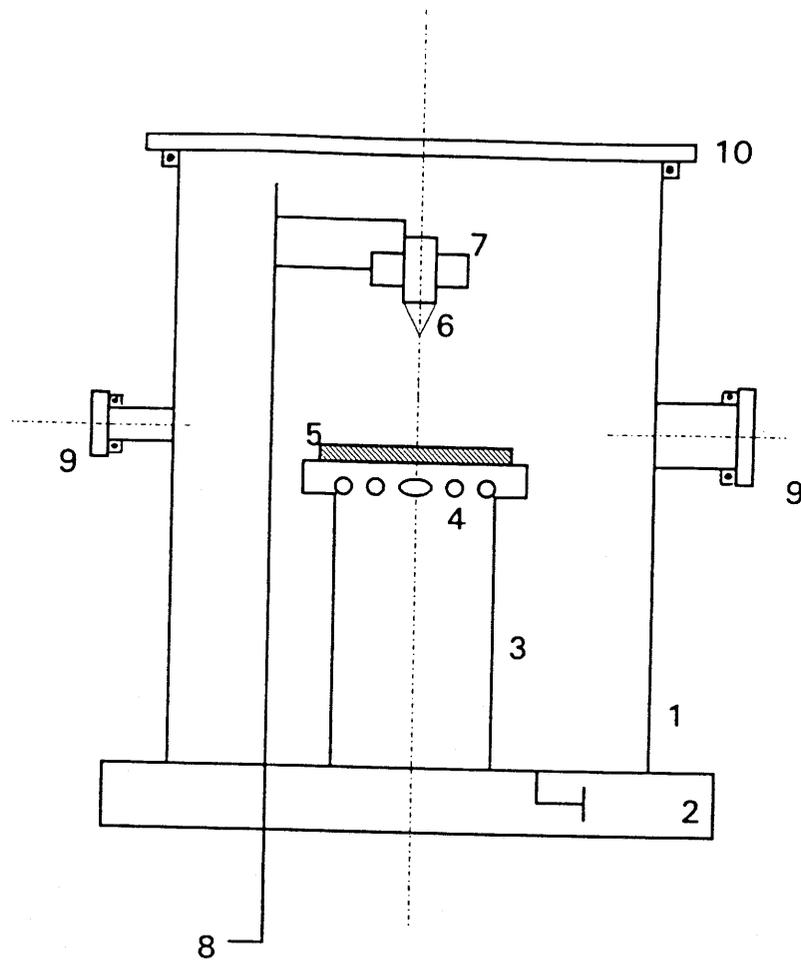
La conception et la réalisation de l'appareil de "poling" ont été menées à l'ICMCB. Il s'est donc agi de choisir judicieusement le type d'électrodes adaptées à nos matériaux, de concevoir techniquement l'enceinte du dispositif et de déterminer la nature de l'élément chauffant .

La figure III.1.1 représente le schéma d'ensemble du dispositif expérimental.

L'enceinte est un cylindre en inox de 150 mm de diamètre et 138 mm de hauteur, possédant deux ouvertures disposées en vis à vis de manière à pouvoir suivre visuellement le déroulement de l'expérience. Des brides pleines (en aluminium ou en polycarbonate), des colliers de serrage et des anneaux de centrage avec joint torique permettent de fermer ses ouvertures. L'enceinte repose sur un bloc de stumatite, céramique utilisée pour ses propriétés de bonne résistance aux chocs thermiques, son étanchéité à haute température et son caractère isolant. Une fenêtre amovible en polycarbonate, reposant sur un joint torrique, permet de rendre l'enceinte hermétique et donc d'envisager des expériences sous vide primaire ou sous courant continu de gaz inerte.

Un thermocoaxe (élément chauffant) a été disposé dans une pièce en inox, reliée à la masse, et sur laquelle sera posé l'échantillon. Un thermocouple chromel-alumel est placé à l'extrémité supérieure de cette pièce en inox, puis connecté à un régulateur Eurotherm de type 91E.

Une vis en laiton, de diamètre 5 mm, joue le rôle de l'anode; elle est reliée, via un bloc en téflon, à une alimentation stabilisée délivrant une tension pouvant varier de 0 à 7 kV. Elle peut être amenée au contact de l'échantillon en coulissant le long d'une tige métallique.



- | | |
|--|--|
| 1. enceinte | 7. pièce en téflon |
| 2. bloc d'isolant | 8. alimentation stabilisée |
| 3. cathode | 9. brides, colliers de serrage
anneaux et joints toriques |
| 4. élément chauffant (thermocoaxe) connecté
à un thermocouple et à un régulateur de température | 10. pièce en polycarbonate et
joints toriques |
| 5. échantillon | |
| 6. anode | |

Figure III.1.1: dispositif expérimental

III.2 Le dispositif de mesure

Il a été mis au point au C.P.M.O.H. par E. Freysz et A. Le Calvez.

Le montage expérimental de mesure de la susceptibilité d'ordre deux est reproduit à la figure III.2.1.

Un laser Titane saphir, accordable de 0,80 à 0,91 μm et délivrant des pulses d'une centaine de femtosecondes avec une cadence de 76 MHz et des puissances crêtes de 100 kW, est focalisé sur l'échantillon. Les densités de puissance surfacique disponibles sont de l'ordre du GigaW/cm².

Après élimination des photons parasites à ω à l'aide d'un filtre bleu et d'un monochromateur, les photons à 2ω sont détectés par un photomultiplicateur couplé à un amplificateur et à une chaîne de comptage permettant d'accumuler le signal. La grande sensibilité du photomultiplicateur et son faible temps de réponse, qui est de l'ordre de 12 nanosecondes alors que la cadence du laser est de 76 MHz (un pulse toutes les 13 ns), lui permettent de détecter tous les photons frappant la photocathode. Le faible rendement de conversion (10^{-14}) de l'expérience nous assure que la très grande majorité des photons atteignant le photomultiplicateur est détectée.

Une lame biréfringente $\lambda/2$ et un prisme de glan, placés respectivement avant et après l'échantillon, permettent de choisir les polarisations des ondes incidentes et transmises. Ce jeu de polarisation permet, nous le verrons, de tester la symétrie du milieu et d'effectuer le tri entre les différentes composantes du tenseur d'ordre 2.

Considérons un milieu isotrope soumis à un traitement thermique sous champ électrique E appliqué suivant un axe (Oz). Le milieu "polé" est donc uniaxe d'axe (Oz) et appartient au groupe de symétrie ∞mm . Les différents éléments de symétrie d'un tel milieu sont reproduits à la figure III.2.2.

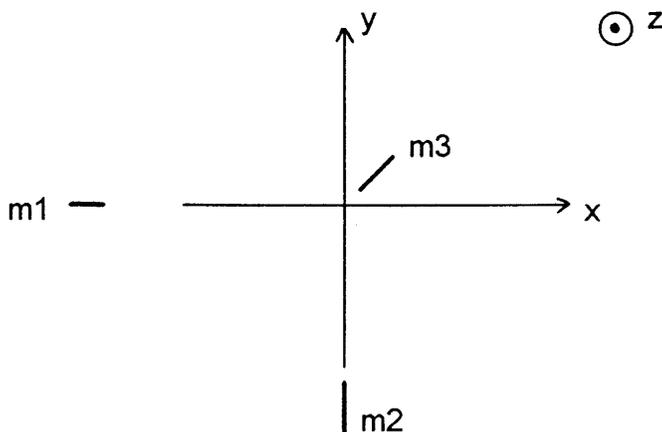


Figure III.2.2: éléments de symétrie d'un milieu uniaxe d'axe (Oz)

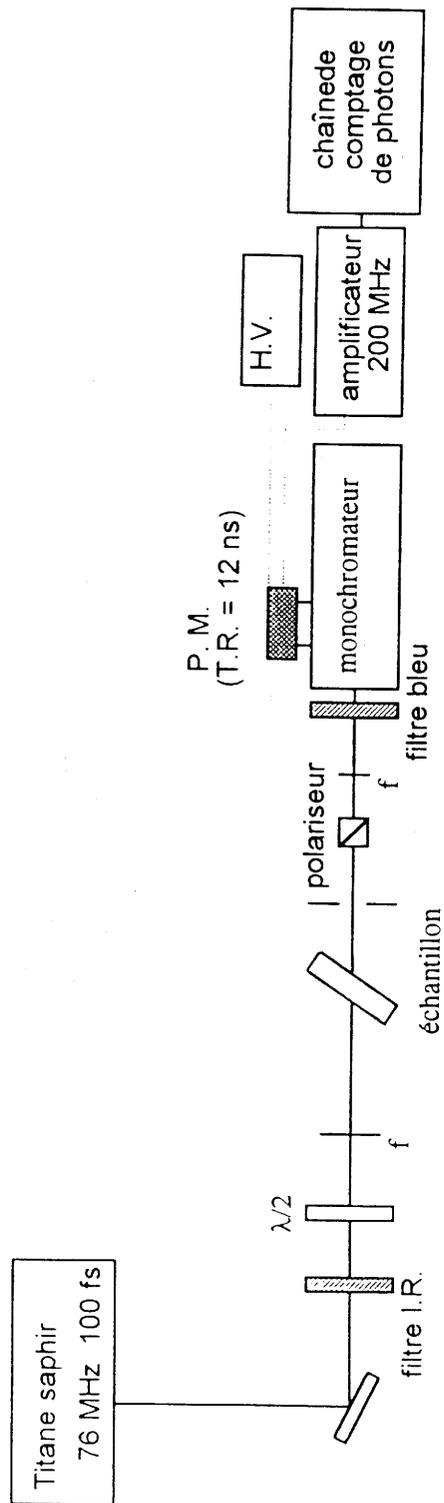


Figure III.2.1: dispositif expérimental de mesure de génération de seconde harmonique

Les axes (x, y, z) sont transformés

$$\begin{aligned}
 * \text{ par rapport au plan } m_1 & \quad x \rightarrow x \\
 & \quad y \rightarrow -y \\
 & \quad z \rightarrow z
 \end{aligned}$$

Cette symétrie impose donc que les éléments non nuls du tenseur d'ordre 2 seront donc ceux contenant 2 fois y ou pas du tout.

$$\begin{aligned}
 * \text{ par rapport au plan } m_2 & \quad x \rightarrow -x \\
 & \quad y \rightarrow y \\
 & \quad z \rightarrow z
 \end{aligned}$$

les éléments non nuls du tenseur d'ordre 2 seront donc ceux contenant 2 fois x ou pas du tout.

$$\begin{aligned}
 * \text{ par rapport au plan } m_3 & \quad x \rightarrow y \\
 & \quad y \rightarrow x \\
 & \quad z \rightarrow z
 \end{aligned}$$

les composantes x et y sont donc équivalentes.

Il reste donc les composantes χ_{ijk} suivantes

$$\begin{aligned}
 \chi_{zxx} &= \chi_{zyy} \\
 \chi_{xzx} &= \chi_{yzy} \\
 \chi_{xxz} &= \chi_{yyz} \\
 \text{et } \chi_{zzz}
 \end{aligned}$$

qui peuvent encore se simplifier si on utilise la condition de Kleinman, à savoir $\chi_{xzx} = \chi_{xxz}$ et $\chi_{yzy} = \chi_{yyz}$

Un résultat analogue est obtenu si on considère un milieu uniaxial d'axe (Oz) constitué de molécules possédant une seule composante pour l'hyperpolarisabilité d'ordre 2 β_{zzz} et distribuées autour de l'axe (Oz) dans un angle solide Ω . La susceptibilité macroscopique s'exprime alors en fonction des composantes β_{zzz} sous la forme

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \iiint d\Omega a_{iz} a_{jz} a_{kz} \beta_{zzz} G(\Omega)$$

avec

i, j, k les axes du référentiel du laboratoire

N la densité moléculaire

a_{iz} les éléments de la matrice de passage du référentiel de la molécule au référentiel du laboratoire

$G(\Omega)$ la fonction de distribution des molécules autour de l'axe (Oz). Pour un milieu uniaxial d'axe (Oz) constitué de molécules d'hyperpolarisabilité β_{zzz} , on peut montrer que dans le système des axes d'Euler (θ, ϕ, ψ) , la fonction de distribution $G(\Omega)$ ne dépend ni de ϕ , ni de ψ , mais uniquement de θ [Singer *et al*, 1987].

$$\chi_{ijk}^{(2)} = N \int \int \int d\phi d\psi d(\cos\theta) a_{iz} a_{jz} a_{kz} \beta_{zzz} G(\theta)$$

La matrice de passage du référentiel associé à une molécule au référentiel du laboratoire s'écrit

$$a = \begin{bmatrix} \cos\theta\cos\phi\cos\psi - \sin\phi\sin\psi & \cos\theta\sin\phi\cos\psi + \cos\phi\sin\psi & -\sin\theta\cos\psi \\ -\cos\theta\cos\phi\sin\psi - \sin\phi\cos\psi & -\cos\theta\sin\phi\sin\psi + \cos\phi\cos\psi & \sin\theta\sin\psi \\ \sin\theta\cos\phi & \sin\theta\sin\phi & \cos\theta \end{bmatrix}$$

Ainsi,

$$\chi_{xxz}^{(2)} = N \int \int \int d\phi d\psi d(\cos\theta) a_{xz}^2 a_{zz} \beta_{zzz} G(\theta)$$

$$\chi_{xxz}^{(2)} = N \int \int \int d\phi d\psi d(\cos\theta) \beta_{zzz} G(\theta) \sin^2\theta \cos^2\psi \cos\theta$$

et

$$\chi_{zzx}^{(2)} = N \int \int \int d\phi d\psi d(\cos\theta) \beta_{zzz} G(\theta) \sin^2\theta \cos^2\psi \cos\theta$$

Pour un milieu uniaxial d'axe (Oz) constitué de molécules d'hyperpolarisabilité β_{zzz} , compte tenu des conditions de symétrie et de la condition de Kleinman, les composantes de susceptibilité d'ordre 2 non nulles sont les suivantes

$$\chi_{zxx}^{(2)} = \chi_{zyy}^{(2)} = \chi_{xzz}^{(2)} = \chi_{yyz}^{(2)} = \chi_{yzy}^{(2)} = \chi_{xzx}^{(2)}$$

et

$$\chi_{zzz}^{(2)}$$

Considérons maintenant un tel milieu éclairé par une onde incidente de fréquence ω , de vecteur d'onde associé k faisant un angle α avec l'axe z perpendiculaire à l'échantillon (figure III.2.3).

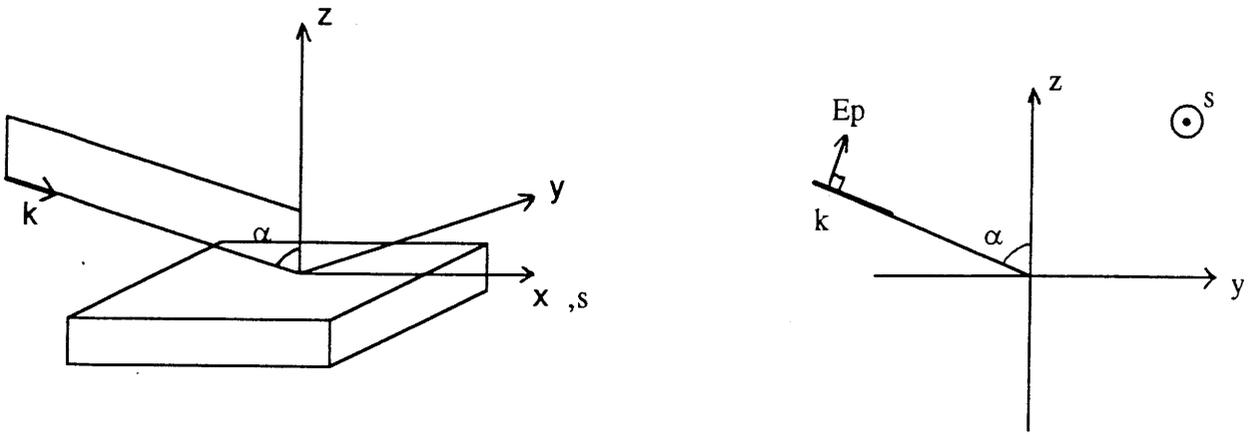


Figure III.2.3: représentation des polarisations s et p choisies

Les polarisations s et p sont respectivement choisies parallèles à l'axe (Ox) et au plan (k, z).

Dans le repère (x,y,z), les champs E_p de polarisation p et E_s de polarisation s s'expriment suivant

$$E_p (0, \cos\alpha, \sin\alpha) \quad E_s (E_s, 0, 0)$$

Ecrivons les polarisations à 2ω dans ce repère

$$\begin{aligned} P_x^{2\omega} &= 2 \chi_{xzx} E_x E_z \\ P_y^{2\omega} &= 2 \chi_{yyz} E_y E_z \\ P_z^{2\omega} &= \chi_{zxx} E_x^2 + \chi_{zyy} E_y^2 + \chi_{zzz} E_z^2 \end{aligned}$$

Ces expressions vont nous permettre de calculer les champs rayonnés à 2ω en fonction des polarisations des champs incidents à la fréquence ω .

Si l'on sélectionne

* pour l'onde incidente à ω la polarisation s et pour l'onde transmise à 2ω la polarisation s, le signal obtenu

$$[s(\omega), s(2\omega)] = 0 \quad \text{car } E_z(\omega) = 0$$

* pour l'onde incidente à ω la polarisation p et pour l'onde transmise à 2ω la polarisation s, le signal obtenu

$$[p(\omega), s(2\omega)] = 0 \quad \text{car } E_x(\omega) = 0$$

* pour l'onde incidente à ω la polarisation s et pour l'onde transmise à 2ω la polarisation p, le signal obtenu

$$[s(\omega), p(2\omega)] = P_y^{2\omega} \cos\alpha + P_z^{2\omega} \sin\alpha$$

$$[s(\omega), p(2\omega)] = \chi_{zxx} E_x^2 \sin\alpha$$

* pour l'onde incidente à ω la polarisation p et pour l'onde transmise à 2ω la polarisation p, le signal obtenu

$$[p(\omega), p(2\omega)] = P_y^{2\omega} \cos\alpha + P_z^{2\omega} \sin\alpha$$

$$[p(\omega), p(2\omega)] = 2 \chi_{yyz} E_y E_z \cos\alpha + \chi_{zyy} E_y^2 \sin\alpha + \chi_{zzz} E_z^2 \sin\alpha$$

ou encore

$$[p(\omega), p(2\omega)] = \chi_{zyy} (2E_y E_z \cos\alpha + E_y^2 \sin\alpha) + \chi_{zzz} E_z^2$$

En prenant α égal à 45° , l'intensité du signal enregistré est proportionnel à

$$I[s(\omega), p(2\omega)] \propto 1/2 \chi_{zxx}^2 I_s^2 \quad \text{avec } I_s = \langle E_s^2 \rangle$$

et

$$I[p(\omega), p(2\omega)] \propto 1/2 [\chi_{zyy} (I_y + I_z) + I_z (\chi_{zzz} - \chi_{zyy})]^2$$

Ainsi, en sélectionnant les polarisations des ondes incidentes et transmises, par comparaison avec le signal enregistré pour un étalon de quartz, l'on peut accéder aux différentes composantes χ_{ijk} du tenseur d'ordre 2.

III.3 Les matériaux étudiés

III.3.1 La silice

Les premières études débutées fin 1994 de la génération de seconde harmonique dans les verres ont porté sur de la silice de qualité suprasil contenant en impuretés majoritaires environ 50 ppm de sodium (commercialisée par Hellma).

Sur les verres de silice, Myers *et al* [1991] ont montré expérimentalement que le traitement de "poling" provoquait une modification de la symétrie du verre que sur une distance de l'ordre de $4 \mu\text{m}$. Or, la longueur de cohérence L_c d'un verre de silice est de l'ordre de $10 \mu\text{m}$ comme le montre le calcul suivant:

$$L_c = \pi / [k(2\omega) - 2k(\omega)] \quad \text{et} \quad k(\omega) = 2\pi n_\omega / \lambda_\omega$$

d'où

$$L_c = \lambda_\omega / 4 [n_{2\omega} - n_\omega]$$

avec à $\lambda_{\omega} = 800 \text{ nm}$ $n_{\omega} = 1,54$
à $\lambda_{2\omega} = 400 \text{ nm}$ $n_{2\omega} = 1,56$

d'où $L_c = 10 \mu\text{m}$

La longueur active du matériau doubleur étant inférieure à la longueur de cohérence, l'accord de phase n'est pas nécessaire.

Les paramètres susceptibles d'agir sur le signal de génération de seconde harmonique étudiés jusqu'à maintenant sont les suivants:

- * la température de poling
- * la configuration des électrodes
- * la nature des électrodes

Qualitativement, sur un échantillon de silice fondue, il a été mis en évidence un signal de génération de seconde harmonique après traitement du verre pendant 30 minutes, à une température supérieure à $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et sous un champ de $4 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$. L'application d'un champ électrique plus intense provoque le claquage diélectrique des échantillons de silice.

Le signal de génération de seconde harmonique a été enregistré suivant l'angle d'incidence du faisceau laser sur l'échantillon (figure III.3.1.1). Il est maximum pour un angle d'environ 55° .

Lorsque l'échantillon doubleur de fréquence est soumis à un traitement thermique qui consiste à le maintenir pendant plusieurs heures à haute température ($300 - 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$) le signal de seconde harmonique disparaît, laissant présager d'une relaxation interne du matériau. Le phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres est donc réversible.

Deux types de configuration d'électrodes ont été utilisés (figure III.3.1.2). Dans des conditions de pré-traitements identiques, un signal de seconde harmonique plus intense a été obtenu avec la configuration d'électrodes (b). L'on peut supposer qu'une telle configuration favorise l'élargissement des lignes de champ et augmente donc la surface du verre "polé".

La nature de l'anode (aluminium, laiton ou platine) ne modifie pas l'intensité du signal de seconde harmonique recueilli, ceci permet d'éliminer toute hypothèse de contamination de l'échantillon par l'anode lors du traitement de poling.

Figure III.3.1.1a: évolution de l'intensité du signal $S[p(\omega), p(2\omega)]$ de génération de seconde harmonique suivant l'angle d'incidence

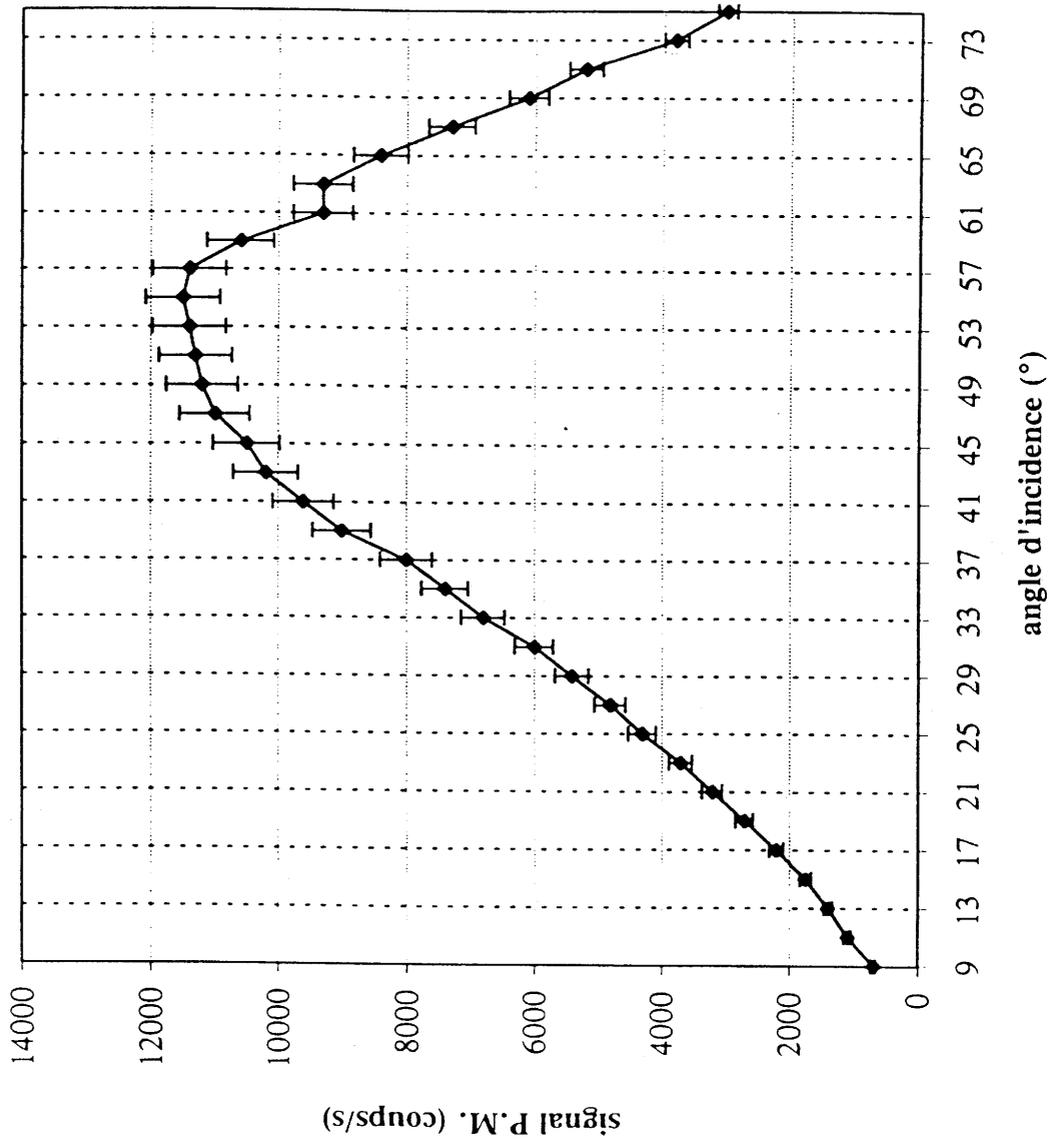
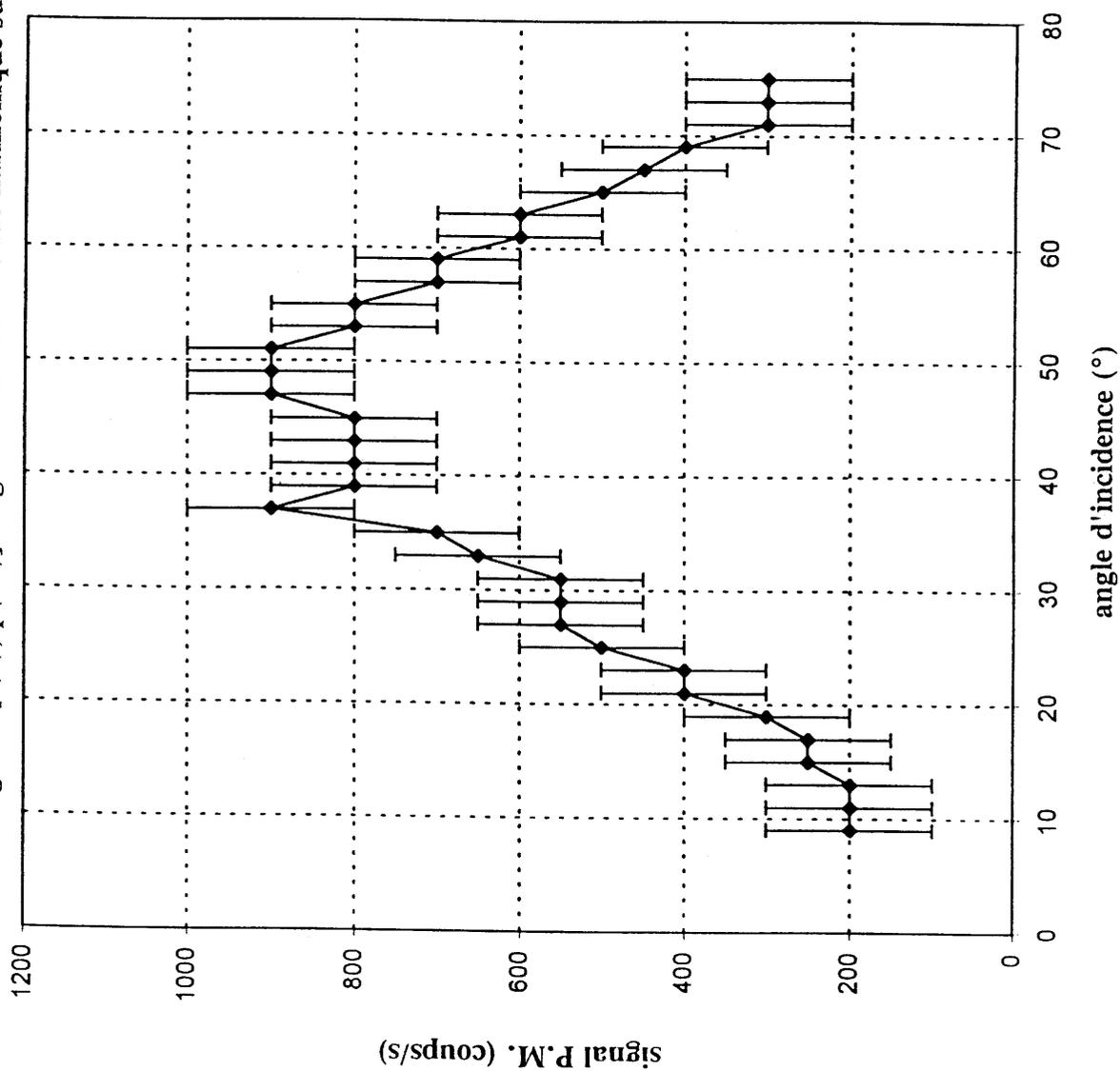


Figure III.3.1.1a: évolution de l'intensité du signal $S[s(\omega), p(2\omega)]$ de génération de seconde harmonique suivant l'angle d'incidence



Le signal de seconde harmonique détecté sur un échantillon de silice n'est pas uniforme sur l'ensemble de la surface soumise au traitement de "poling" comme le montre la cartographie de la figure III.3.1.3. La rugosité des électrodes qui peut être à l'origine d'un effet de pointe et donc de l'application locale d'un champ plus intense ou encore le mauvais contact entre les électrodes et l'échantillon (qui n'est assuré que par un simple contact physique) peuvent expliquer cette inhomogénéité dans le signal enregistré. La solution pour obtenir un signal homogène sur toute la surface traitée consiste donc à utiliser des électrodes soigneusement polies ou un polymère conducteur et stable thermiquement pour réaliser les contacts électrode - échantillon.

Par ailleurs, pour une configuration d'électrodes de type (b), un faible signal de seconde harmonique est également observé à la périphérie de la surface traitée, sur des parties qui n'ont pas été mises en contact avec l'anode. La courbure et l'élargissement des lignes de champ provoqués par la différence de taille des électrodes peuvent être à l'origine de cette observation.

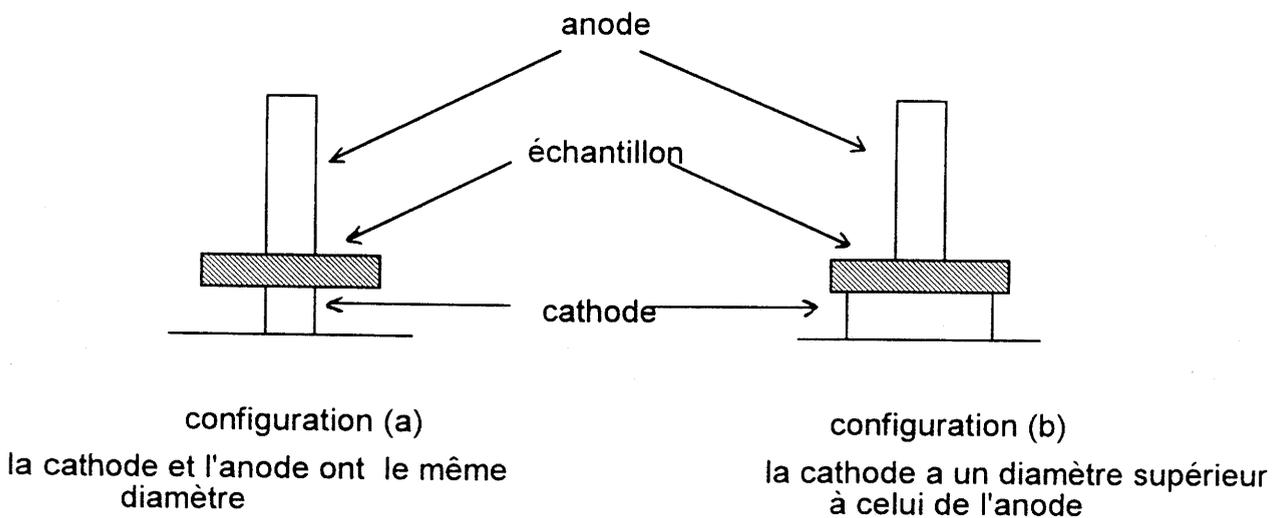
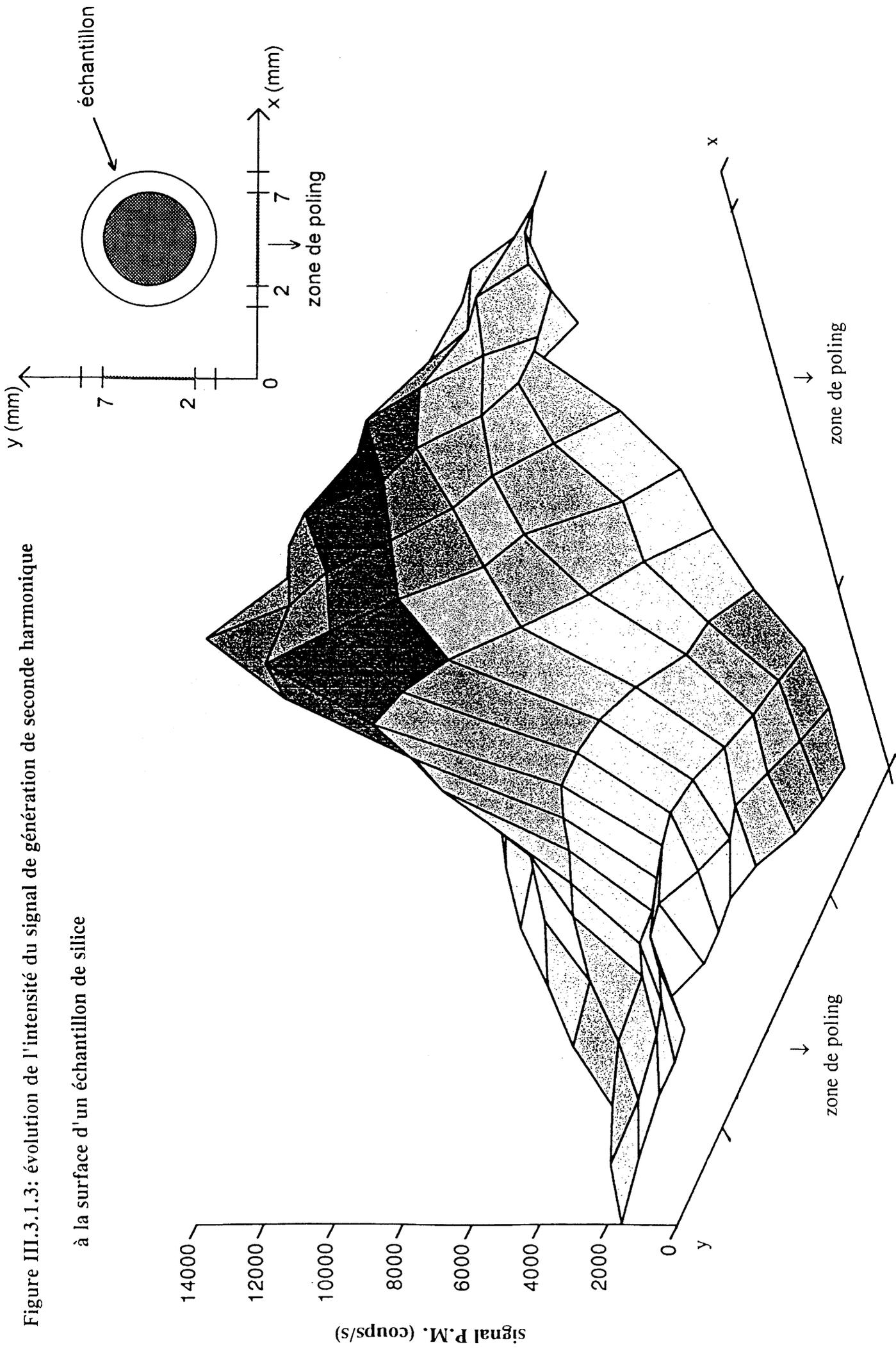


Figure III.3.1.2: les configurations des électrodes utilisées

Il serait également intéressant de pouvoir, par deux mesures, séparer les susceptibilités d'ordre 2 de surface et de volume, et de les comparer. Kazansky *et al* [1994] ont supposé que le champ statique créé dans le matériau lors du traitement de poling est très intense au voisinage de la surface, puis décroît. On peut donc s'attendre à ce que la réorientation d'entités hyperpolarisables contenues dans le verre soit maximale à la surface de l'échantillon et donc que la susceptibilité de surface $\chi_{\text{surf}}^{(2)}$ résulte principalement de l'orientation de telles entités. Par contre, la susceptibilité d'ordre deux de volume semble avoir pour origine l'apparition d'un champ électrique interne continu résultat d'une séparation microscopique de charges. Comparons tout d'abord les longueurs de cohérence en surface et en volume. Elles sont définies de la manière suivante

Figure III.3.1.3: évolution de l'intensité du signal de génération de seconde harmonique

à la surface d'un échantillon de silice



$$L_c^{vol} = \pi / [k(2\omega) - 2k(\omega)]$$

$$L_c^{surf} = \pi / [k(2\omega) + 2k(\omega)]$$

avec $k(\omega) = 2\pi n_\omega / \lambda_\omega$ et $k(2\omega) = 2\pi n_{2\omega} / \lambda_{2\omega}$
 pour un verre de silice $\lambda_\omega = 0,8 \mu\text{m}$ $n_\omega = 1,54$
 $\lambda_{2\omega} = 0,4 \mu\text{m}$ $n_{2\omega} = 1,56$

Ainsi, $L_c^{vol} = 10 \mu\text{m}$ et $L_c^{surf} = 645 \text{ \AA}$

Le signal de seconde harmonique enregistré étant proportionnel au carré de la longueur de cohérence, le rapport des signaux en surface et en volume est tel que

$$\text{Signal}_{\text{surface}} / \text{Signal}_{\text{volume}} \propto [L_c^{surf} / L_c^{vol}]^2 .$$

d'où $\text{Signal}_{\text{surface}} / \text{Signal}_{\text{volume}} \propto 4 \cdot 10^{-5}$

Le signal dû à la génération de seconde harmonique en surface est donc très inférieur au signal de volume. Ainsi, si le signal de volume est de 100 000 coups/s, le signal de surface sera de 4 coups/s, donc noyé dans le bruit et indétectable. Sachant que le signal de surface est proportionnel au carré de l'intensité du faisceau incident $I(\omega)$, une solution pour le mesurer est d'augmenter la puissance du faisceau incident. Cette opération effectuée, la mesure de l'intensité du signal de surface d'un verre de silice "polé", par l'équipe de E. Freysz au C.P.M.O.H., s'est avérée très faible, nous permettant de conclure sur l'origine du mécanisme prépondérant provoquant l'apparition d'un signal de seconde harmonique.

Rappelons que ce phénomène peut être dû

- * à l'orientation d'entités microscopiques polarisables
- ou * à une séparation microscopique de charges qui donne naissance à champ continu se couplant à la susceptibilité d'ordre 3 du matériau pour créer une susceptibilité d'ordre 2.

Un verre de silice, tel que nous l'avons choisi, est exempt d'entités polarisables et il est clair qu'il est impossible que des liaisons Si-O de la structure rigide de la matrice s'orientent sous l'effet de l'application d'un champ électrique externe. La mesure du signal de surface confirme ce raisonnement. Seul, le second mécanisme peut donc expliquer le phénomène de génération de seconde harmonique dans la silice.

III.3.2 Les autres matériaux

Nous avons décidé de nous intéresser à des matériaux contenant des entités polarisables (TiO_n , NbO_n ...). Dans ces matériaux, outre l'effet de l'orientation d'entités à $\chi^{(2)}$ microscopiques, le mécanisme envisageable pour expliquer la génération de seconde harmonique est un mécanisme basé sur l'apparition d'un champ électrique continu dans le matériau (conséquence d'une séparation microscopique de charges) qui se couple à la susceptibilité d'ordre 3 de ce matériau selon

$$\chi^{(2)} \propto \chi^{(3)} E(o)$$

Le critère pour obtenir un signal intense de génération de seconde harmonique peut être de

* choisir un matériau à forte susceptibilité d'ordre 3. Les verres à base d'oxyde de tellure ayant déjà fait l'objet d'une étude approfondie sont, dans cette optique, des candidats potentiels

ou * s'efforcer de créer un champ $E(o)$ très intense à l'intérieur du matériau, c'est-à-dire de favoriser le déplacement microscopique de cations sous l'effet du champ électrique. Les matériaux utilisés dans cette perspective doivent contenir des ions mobiles (Li^+ , Na^+).

III.3.2.1 Verres contenant des entités non centro symétriques polarisables TiO_n : les verres borophosphate de titane

Les premières études ont porté sur des verres borophosphate de titane de composition $x \text{NaPO}_3 - y \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - z \text{TiO}_2$ avec $x/y = 19$ et $x + y + z = 100$. Les propriétés optiques non linéaires de ces verres ont été étudiées par Thierry Cardinal lors de sa thèse à l'I.C.M.C.B [Cardinal, 1995]. Les indices non linéaires n_2 de ces verres sont de l'ordre de $4 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$ à 840 nm.

Un verre de composition 58,3 $\text{NaPO}_3 - 3,2 \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 - 38,5 \text{TiO}_2$ a été utilisé pour une série d'expériences exposées dans le tableau III.3.2.1.1.

Sous un champ de 7,7 kV et à une température supérieure à 150°C, le claquage diélectrique du verre a lieu. Ce verre est en effet fortement concentré en cations Na^+ (8,55 10^{22} atomes de sodium dans l'échantillon), notamment si on le compare aux verres de silice de qualité suprasil contenant des traces d'ions sodium (quelques ppm). Le grand nombre et

échantillon	T_p (°C)	E_p (V/cm)	électrodes	observations
n° 1	180	$7,7 \cdot 10^3$	laiton	claquage de l'échantillon
n° 2	120	$7,7 \cdot 10^3$	laiton	pas de claquage/points noirs
n° 3	100	$1,5 \cdot 10^4$	laiton	pas de claquage/points noirs
n° 4	100	$1,5 \cdot 10^4$	aluminium	pas de claquage/points noirs
n° 5	100	$1,5 \cdot 10^4$	platine	pas de claquage/points noirs
n° 6	100	$1,5 \cdot 10^4$	titane	pas de claquage/points noirs
n° 7	70	$1,5 \cdot 10^4$	laiton	pas de claquage/points noirs

**Tableau III.3.2.1.1: compte rendu d'expériences menées sur un verre
58,5 NaPO₃ - 3,2 Na₂B₄O₇ - 38,5 TiO₂ de température de transition vitreuse 580°C.**

T_p et E_p : température et champ électrique appliqué de "poling"

de qualité suprasil contenant des traces d'ions sodium (quelques ppm). Le grand nombre et la forte mobilité des ions Na^+ peuvent expliquer le claquage diélectrique du verre à si basse température.

Lorsque le claquage du matériau ne se produit pas, le matériau initialement incolore et transparent subit des modifications durant le traitement de "poling". Les surfaces de l'échantillon en contact avec les électrodes deviennent opaques, légèrement blanches comme si une cristallisation en surface avait eu lieu. De plus, l'examen à la binoculaire du verre révèle l'existence de petits points d'attaque noirs disséminés dans le verre, plutôt du côté de la cathode.

Cette description de l'état du verre traité fait penser au phénomène d'électrolyse, favorisé par l'apport d'électrons au niveau de la cathode. La mesure de génération de seconde harmonique n'a pu être effectuée à cause de l'opacité des surfaces de l'échantillon traité.

III.3.2.2 Les verres à base de TeO_2

Les propriétés optiques non linéaires exceptionnelles de ces verres les placent parmi les candidats prometteurs pour des applications de doublage de fréquence.

Un verre de composition $80\text{TeO}_2\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Li}_2\text{O}$ ($T_g = 330^\circ\text{C}$) a été choisi. Il a été soumis, sans modification de son apparence et sans claquage, à des températures de l'ordre de 250°C et à des champs électriques de $2 \cdot 10^4\text{V/cm}$.

La mesure du doublage de la longueur d'onde $0,80 \mu\text{m}$ n'a pas pu cependant être réalisée. Ce verre absorbe, en effet, autour de $380\text{-}390 \text{ nm}$, longueur d'onde correspondant à la fréquence 2ω . Le laser titane saphir disponible au C.P.M.O.H. ne permet donc pas actuellement d'accéder à la mesure de la génération de seconde harmonique dans les verres à base d'oxyde de tellure. Un oscillateur paramétrique optique est cependant en cours de montage, lequel permettra de pouvoir analyser à $0,50$ ou $0,60 \mu\text{m}$ ces verres.

CONCLUSION

Cette étude sur la génération de seconde harmonique dans les verres est encore au stade du balbutiement. L'appareillage "de poling" et le dispositif de mesure de génération de seconde harmonique ont été mis au point et testés sur de la silice de qualité suprasil, donnant des premiers résultats qui permettent d'aborder le mécanisme à l'origine de ce phénomène. Des expériences nous semblent nécessaires pour cependant valider cette explication d'une séparation microscopique de charges qui créerait un champ continu se couplant avec la

susceptibilité d'ordre 3 du matériau. L'étude de matériaux contenant un pourcentage molaire croissant (1 à 5%) en cations mobiles (lithium ou sodium) couplée à des mesures de conductivité ionique et de potentiel de surface devraient, à terme, permettre d'arriver à une meilleure compréhension de ce phénomène qui laisse nombre d'équipes de recherche perplexes. Ces matériaux sont en préparation actuellement.

Références bibliographiques

- Armstrong J.A., Bloembergen N., Ducuing J. et Pershan P.S. Phys. rev. 127 (1962) 1918
- Brisson O. - Thèse Université de Bordeaux I - 1995 - "Elaboration et caractérisation de monocristaux de AgGaX_2 (X= S, Se) pour l'optique non-linéaire dans l'infrarouge - Approche par simulation numérique de l'hydrodynamique dans la phase fluide"
- Cardinal T. - Thèse Université de Bordeaux I - 1995 - I.C.M.C.B. en fin de préparation
- Chemla D.S., Oudar J.L. et Jerphagnon J. Phys. Rev. B12 (1975) 4534
- Chemla D.S., Oudar J.L. et Zyss J. "L'écho des recherches" 103 (1981) 3
- Chemla D.S. et Zyss J. dans "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals" vol 1 et 2, édité par Academic Press (1987) ISBN 0-12-170611-7 et 0-12-170612-5
- Chen C.T. et Liu G.Z. Ann. Rev. Mater. Sci. 16 (1986) 203
- Eich M., Sen A., Looser H., Bjorklund G.C., Swalen J.D., Twieg R. et Yoon D.Y. J. Appl. Phys. 66, n°6 (1989) 2559
- Eich M., Reck B., Yoon D.Y., Willson C.G. et Bjorklund G.C. J. Appl. Phys. 66, n°7 (1989) 3241
- Fan T.Y. et Byer L.R. IEEE J. of Quantum Electronics 24 (1988) 895
- Franken P.A., Hill A.E., Peters C.W. and Weinreich G. Phys. Rev. Lett. 7, n°4 (1961) 118
- Guenther R.D. dans "Modern Optics" édité par John Wiley and Sons (1990) ISBN 0-471-51288-5
- Hosono H., Abe Y., Kinser D.L., Weeks R.A., Muta K. et Kawazoe H. Phys. Rev. B46 (1992) 11445
- Kazansky P.G., Kamal A. et Russell P. St. J. Opt. Lett. 18, n°9 (1993) 693
- Kazansky P.G., Kamal A. et Russell P. St. J. Opt. Lett. 18, n°14 (1993) 1141
- Kazansky P.G., Dong L. et Russell P. St. J. Opt. Lett. 19, n°10 (1994) 701
- Kleinman D.A. Phys. Rev. 126 (1962) 1977
- Mukherjee N., Myers R.A. et Brueck S.R.J. J. Opt. Soc. Am. B 11, n°4 (1994) 665
- Myers R.A., Mukherjee N. et Brueck S.R. Opt. Lett. 16, n°22 (1991) 1732
- Nasu H., Matsuoka J. et Kamiya K. J. Non-Cryst. Solids 178 (1994) 23
- Nasu H., Kurachi K., Mito A., Okamoto H., Matsuoka J. et Kamiya K. J. Non-Cryst. Solids 181 (1995) 83
- Nie W. Adv. Mater. 5, n°7-8 (1993) 520
- Ohmori Y. et Sasaki Y. IEEE J. Quant. Elec. QE-18, n°4 (1982) 758
- Okada A., Ishii K., Mito K. et Sasaki K. Appl. Phys. Lett. 60, n°23 (1982) 2853
- Österberg U. et Margulis W. Opt. Lett. 11, n°8 (1986) 516

- Österberg U. et Margulis W. *Opt. Lett.* 12, n°1 (1987) 57
- Oudar J.L. et Chemla D.S. *Opt. Comm.* 15 (1975) 256
- Qwi M.W., Huang Y.C., Jiang A.D. et Luo E.D. U.S. Patent n° 5058118 (1991)
- Sasaki Y. et Ohmori Y. *Appl. Phys. Lett.* 39 (1981) 466
- Singer K.D., Kuzyk M.G. et Sohn J.E. *J. Opt. Soc. Am. B* 4, n°6 (1987) 968
- Stolen R.H. et Tom H.W.K. *Opt. Lett.* 12 (1987) 585
- Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A. et Nasu H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L 843
- Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A. et Nasu H. *J. Non-Crys. Solids* 185 (1995) 123
- Tsai T.E., Saifi M.A., Friebele E.J., Griscom D.L. et Österberg U. *Opt. Lett.* 14 (1989) 1023
- Yariv A. dans "Quantum Electronics" édité par John Wiley and Sons (1988)
- Zyss J. *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 3333, 3341; 71 (1979) 909

CONCLUSION GENERALE

L'objectif premier de ce travail étant d'élaborer des verres de bonne qualité optique et présentant de forts indices non linéaires, nous nous sommes, après une analyse bibliographique détaillée des matériaux actuellement disponibles, intéressés aux verres à base d'oxyde de tellure. Les indices non linéaires de ces verres, mesurés par interférométrie de type Mach Zehnder au C.P.M.O.H., se sont révélés jusqu'à 50 fois supérieurs à celui d'un verre de silice. En outre, les coefficients d'absorption de ces matériaux sont particulièrement faibles, permettant donc d'atteindre des facteurs de mérite très supérieurs à ceux des semi conducteurs ou des polymères.

La première partie de ce mémoire a permis dans deux systèmes de verres binaires ($\text{TeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$) de préciser la structure de l'environnement de l'atome de tellure. Il ressort d'analyses par spectroscopie Raman et d'absorption X que les entités TeO_4 constituant les verres fortement concentrés en TeO_2 (> 95% molaire) se transforment progressivement en entités TeO_{3+1} au fur et à mesure que le taux en oxyde intermédiaire ou modificateur introduit dans la matrice TeO_2 augmente. Dans le même temps, la mesure des indices non linéaires de ces verres a fait apparaître une corrélation entre la valeur de l'effet non linéaire et la structure locale au site de l'atome de tellure: l'indice non linéaire n_2 est d'autant plus élevé que le verre est constitué d'un nombre important d'entités TeO_4 .

Par la suite, afin de pouvoir interpréter quantitativement l'effet des entités TeO_n sur la valeur de la non linéarité d'ordre 3, une étude ab-initio a été menée sur des clusters TeO_n (avec n égal à 4, 3 ou 3+1). Il est tout d'abord apparu que travailler sur des entités TeO_4^{4-} et TeO_3^{2-} chargées, de géométrie issue de structures cristallines connues, permettait d'accéder à des valeurs significatives et réalistes, notamment des gaps optiques et des polarisabilités. Les diagrammes d'orbitales moléculaires des entités TeO_4^{4-} et TeO_3^{2-} ont permis de mettre en évidence le caractère fortement $5s^2$ (donc très hyperpolarisable) de l'orbitale HOMO. Ces électrons sont donc à l'origine de la non linéarité importante mesurée dans les verres à base d'oxyde de tellure puisque la polarisabilité (à fortiori l'hyperpolarisabilité) est liée au couplage de cette orbitale avec les orbitales antiliantes constituées essentiellement des orbitales 5p du tellure. Ce couplage est, en outre, d'autant plus important que le gap optique est faible, tendance que nous avons pu vérifier par des calculs ab initio d'interaction de configurations donnant accès aux gaps optiques et aux polarisabilités des entités TeO_4 et TeO_3 .

Ainsi, le recours à la chimie théorique, outre l'aspect satisfaisant qu'elle procure intellectuellement, nous aura permis d'apporter des éléments de compréhension nouveaux

quant à l'influence des entités TeO_4 et TeO_3 sur la valeur des indices non linéaires mesurés dans les verres à base d'oxyde de tellure. Et, en conséquence, la présence d'un grand nombre d'entités TeO_4 dans les verres fortement concentrés en TeO_2 explique sans équivoque les forts indices non linéaires mesurés dans ces verres.

Plusieurs extensions de ce travail concernant les verres massifs à base d'oxyde de tellure sont envisageables. La première consiste à entreprendre le fibrage de ces matériaux. Ce fibrage, technologiquement difficile à mettre en place, est cependant réalisable si on se reporte au brevet déposé par Bell Communications Research* en 1993 concernant le fibrage de verres du système ternaire $\text{TeO}_2\text{-ZnO-Na}_2\text{O}$ dopés par des terres rares en vue d'application d'amplifications optique. La seconde perspective consiste à réaliser à l'aide de ces verres des guides d'onde en vue d'applications de commutation. Un système ternaire $\text{TeO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O}$ (caractérisé sur les plans structural et optique lors de cette thèse) paraît ainsi tout à fait adapté à la technique d'échanges d'ions pour engendrer les gradients d'indice. Enfin, troisième atout, ces verres du fait de la structure électronique singulière du Te^{4+} (présence d'un doublet $5s^2$) sont susceptibles, suite à un traitement particulier dit de "poling", de générer un doublage de fréquence. Devançant cette idée, une équipe de recherche japonaise l'a d'ailleurs mis en évidence récemment**.

L'intérêt potentiel des verres à base d'oxyde de tellure est donc multiple. Les différents aspects exposés ci-dessus justifient à ce titre les recherches menées à l'I.C.M.C.B. et ouvrent des perspectives intéressantes pour l'avenir.

Dans une seconde partie de ce mémoire, nous avons commencé de nous intéresser au phénomène de génération de seconde harmonique dans les verres, l'idée directrice étant à terme de réaliser un système émettant dans le bleu pour augmenter la densité de stockage d'informations sur les CD. →.

Un appareil de "poling" permettant de briser la centro symétrie initiale des matériaux isotropes, ainsi qu'un montage de mesure de génération de seconde harmonique ont, dans un premier temps, été mis au point conjointement avec le C.P.M.O.H.

La silice a tout d'abord été notre cas d'école. Un signal de génération de seconde harmonique, dans des conditions de "poling" particulières, a pu être mis en évidence; il est de l'ordre de celui du quartz. Ces premières études ont permis, par ailleurs, de révéler le mécanisme à l'origine de la génération de seconde harmonique dans les verres, c'est-à-dire principalement une séparation microscopique de charges faisant apparaître un champ électrique continu qui, se couplant à la susceptibilité d'ordre 3 du matériau, donne naissance à un $\chi^{(2)}$ effectif.

L'étape suivante consiste maintenant à définir des compositions vitreuses originales permettant de générer un signal intense de doublage de fréquence. Les verres à base d'oxyde de tellure semblent, dans cette perspective, se placer parmi les candidats potentiels.

* Brevet USA n°5, 251,062 (1993) Snitzer *et al*

** Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A. et Nasu H. Jpn. J. Appl. Phys. 32, part 2, n° 6B (1993) 843

ANNEXES

Annexe I

Principe d'un calcul Hartree Fock pour un système à couches fermées (nombre pair d'électrons)

La figure 1.1 illustre les grandes étapes d'un calcul SCF, étapes qui seront détaillées par la suite.

1. Expression d'un déterminant de Slater - spinorbitales et orbitales moléculaires

Soit un système à N (nombre pair) d'électrons. La fonction d'onde ψ de ce système est représentée par un déterminant de Slater [Rivail, 1989] tel que

$$|\psi\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle = |\Phi_1 \Phi_1 \dots \Phi_{N/2} \Phi_{N/2}\rangle \quad (1)$$

dans le cas d'un système à couches fermées

où sont notés en **gras** les caractères et indices correspondant à une spinorbitale moléculaire χ_i (produit d'une fonction d'espace $\Phi(r)$ et d'une fonction de spin $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$).

$$\chi_i(\mathbf{r}) = \Phi_i(\mathbf{r}) \alpha(\omega) \equiv \Phi_i(\mathbf{r})$$

$$\text{ou } \Phi_i(\mathbf{r}) \beta(\omega) \equiv \Phi_i(\mathbf{r})$$

Φ_i sont des orbitales moléculaires (OM) pouvant décrire chacune deux électrons de spins différents (figure 1.2).

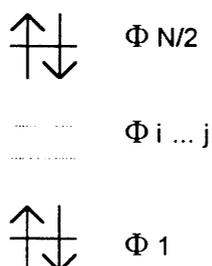


Figure 1.2: diagramme d'OM d'un système à nombre pair N d'électrons

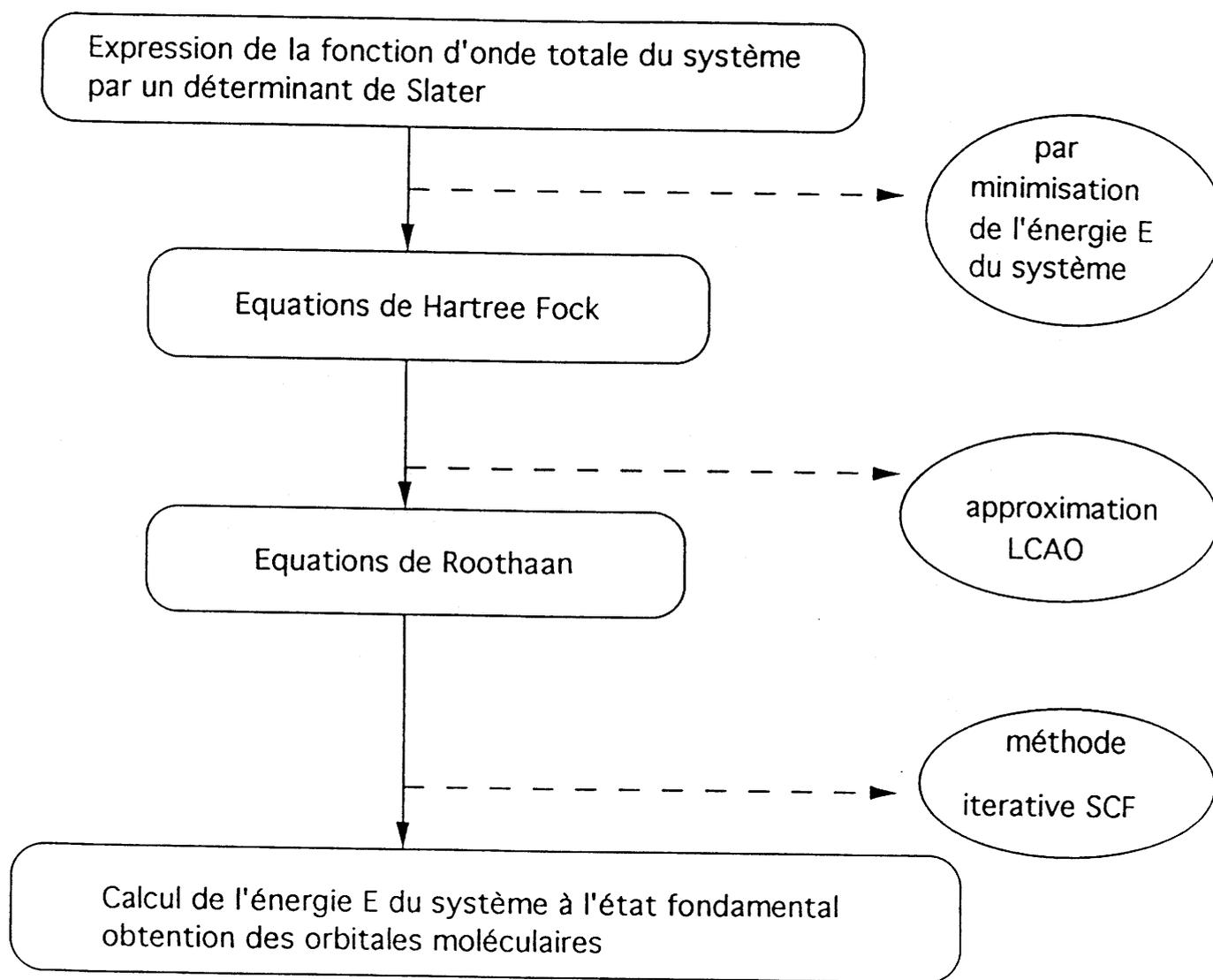


Figure 1.1: principe d'un calcul HF-SCF

L'énergie E_{HF} du système dans son état fondamental s'exprime sous la forme [Szabo et Ostlund, 1988]

$$E_{\text{HF}} = \sum_i \int dr_1 \chi_i^*(1) h(1) \chi_i(1) + 1/2 \sum_i \sum_j \left[\int dr_1 dr_2 \chi_i^*(1) \chi_i(1) 1/r_{12} \chi_j^*(2) \chi_j(2) - \int dr_1 dr_2 \chi_i^*(1) \chi_j(1) 1/r_{12} \chi_j^*(2) \chi_i(2) \right] \quad (2)$$

où $h(i)$ est un hamiltonien opérant sur l'électron i qui contient un terme d'énergie cinétique $-\sum 1/2 \nabla^2$ et un terme d'énergie potentielle dû à l'attraction coulombienne électron-noyau. Avec les notations du tableau 1.1 et en posant pour simplifier la notation

$\chi_i(\mathbf{r}_1) = \chi_i(1)$ et $h(\mathbf{r}_1) = h(1)$, on a

$$E_{\text{HF}} = \sum_i [i|h|i] + 1/2 \sum_i \sum_j ([ii|jj] - [ij|ji]) \quad (3)$$

<p>spinorbitales χ</p> $[i h i] = \int dr_1 \chi_i^*(1) h(1) \chi_i(1)$ $[ij ji] = \int dr_1 dr_2 \chi_i^*(1) \chi_j(1) 1/r_{12} \chi_j^*(2) \chi_i(2)$
<p>orbitales moléculaires Φ</p> $h_{ii} = \int dr_1 \Phi_i^*(1) h(1) \Phi_i(1)$ $(ij ji) = \int dr_1 dr_2 \Phi_i^*(1) \Phi_j(1) 1/r_{12} \Phi_j^*(2) \Phi_i(2)$

Tableau 1.1: notations utilisées

Expliciteons maintenant le passage des **spinorbitales** χ_i aux orbitales moléculaires Φ_i en écrivant les spinorbitales sous forme de somme d'orbitales moléculaires.

$$\sum_i \chi_i = \sum_i^{N/2} \Phi_i + \sum_i^{N/2} \Phi_i \quad (4)$$

Les spinorbitales χ_i sont sommées sur N et les orbitales moléculaires Φ_i (incluant le spin) sur $N/2$.

$$\text{Ainsi } \sum_i \sum_j \chi_i \chi_j = \sum_i \chi_i \sum_j \chi_j = \sum_i (\Phi_i + \Phi_i) \sum_j (\Phi_j + \Phi_j)$$

$$\sum_i^N \sum_j^N \chi_i \chi_j = \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (\Phi_i \Phi_j + \Phi_i \Phi_j + \Phi_i \Phi_j + \Phi_j \Phi_j) \quad (5)$$

D'autre part, d'après les notations du tableau 1.1,

$$\sum_i^N [i|h|i] = \sum_i^{N/2} (\Phi_i|h|\Phi_i) + \sum_i^{N/2} (\Phi_i|h|\Phi_i)$$

d'où, d'après la condition d'orthonormalisation $\langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1$

$$\sum_i^N [i|h|i] = 2 \sum_i^{N/2} (\Phi_i|h|\Phi_i) \quad (6)$$

De plus,

$$\begin{aligned} \sum_i^N \sum_j^N ([ii|jj] - [ij|ji]) &= \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} ([ii|jj] - [ij|ji]) + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} ([ii|jj] - [ij|ji]) \\ &+ \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} ([ii|jj] - [ij|ji]) + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} ([ii|jj] - [ij|ji]) \end{aligned} \quad (7)$$

En appliquant la condition d'orthonormalisation de spin $\langle \alpha|\beta \rangle = \langle \beta|\alpha \rangle = 0$
et $\langle \alpha|\alpha \rangle = \langle \beta|\beta \rangle = 1$

on arrive à

$$\sum_i^N \sum_j^N ([ii|jj] - [ij|ji]) = \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{4(\Phi_i \Phi_i | \Phi_j \Phi_j) - 2(\Phi_i \Phi_j | \Phi_j \Phi_i)\} \quad (8)$$

L'énergie d'un système à couches fermées à l'état fondamental s'exprime donc en fonction des orbitales moléculaires (fonctions d'espace) de la façon suivante

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{N/2} (\Phi_i|h|\Phi_i) + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{2(\Phi_i \Phi_i | \Phi_j \Phi_j) - (\Phi_i \Phi_j | \Phi_j \Phi_i)\} \quad (9)$$

ou encore

$$E_{HF} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} \{2(ii|jj) - (ij|ji)\} \quad (10)$$

notation du tableau 1.1

On notera

• $J_{ij} = (ii|jj)$ l'intégrale de coulomb

$$J_{ij} = \int dr_1 dr_2 \Phi_i^*(1) \Phi_i(1) 1/r_{12} \Phi_j^*(2) \Phi_j(2)$$

• $K_{ij} = (ij|ji)$ l'intégrale d'échange

$$K_{ij} = \int dr_1 dr_2 \Phi_i^*(1) \Phi_j(1) 1/r_{12} \Phi_j^*(2) \Phi_i(2)$$

$$h_{ii} = \int dr_1 \Phi_i^*(1) h(1) \Phi_i(1)$$

Ainsi, l'énergie du système considéré, en utilisant la notation des orbitales spatiales, s'écrit

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (11)$$

pour un système à couches fermées

2. Equations d'Hartree Fock

Elles s'obtiennent à partir de la minimisation de l'énergie E_{HF} par la méthode variationnelle et s'expriment de la façon suivante [Rivail, 1989; Szabo et Ostlund, 1988]

$$f(1)\Phi_i(1) = \varepsilon_i \Phi_i(1) \quad (12)$$

où Φ_i sont les orbitales moléculaires

ε_i les énergies associées à ces orbitales moléculaires

$f(1)$ est un opérateur monoélectronique opérant sur l'électron 1 et appelé opérateur de Fock tel que

$$f(1) = h(1) + \sum_j^{N/2} \{2J_j(1) - K_j(1)\} \quad (13)$$

Dans le système d'unités atomiques et pour un système à couches fermées,

$$f(1) = -1/2 \nabla_1^2 - \sum_A Z_A/r_{1A} + \sum_j^{N/2} [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (14)$$

avec l'opérateur coulombien

$$J_j(1) \Phi_i(1) = \Phi_i(1) \int dr_2 \Phi_j^*(2) 1/r_{12} \Phi_j(2) \quad (15)$$

et l'opérateur d'échange défini par son action sur une fonction $\Phi_i(1)$

$$K_j(1)\Phi_i(1) = \Phi_j(1) \left[\int dr_2 \Phi_j^*(2) 1/r_{12} \Phi_i(2) \right] \quad (16)$$

L'énergie associée à l'orbitale moléculaire $\Phi_i(1)$ s'exprime suivant

$$\varepsilon_i = \langle \Phi_i(1) | f(1) | \Phi_i(1) \rangle$$

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (17)$$

Après sommation sur tous les états occupés, on obtient

$$2 \sum_i^{N/2} \varepsilon_i = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + 2 \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (18)$$

Or, l'énergie Hartree Fock totale du système à l'état fondamental

$$E_{\text{HF}} = 2 \sum_i^{N/2} h_{ii} + \sum_i^{N/2} \sum_j^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (\text{relation 11})$$

d'où
$$E_{\text{HF}} \neq \sum_i^{N/2} 2\varepsilon_i \quad (19)$$

car dans l'expression $\sum_i^{N/2} 2\varepsilon_i$, l'énergie de répulsion électronique est prise en compte deux fois.

3. Equations de Roothaan

Elles sont obtenues à partir des équations de Hartree Fock.

Soit une base de fonctions connues ϕ_ν décrivant les orbitales atomiques sur lesquelles on peut développer les orbitales moléculaires Φ_i (approximation LCAO)

$$\Phi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \phi_\nu \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (20)$$

L'équation Hartree Fock devient équivalente à

$$f(1) \sum_\nu c_{\nu i} \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_\nu c_{\nu i} \phi_\nu(1) \quad (21)$$

En multipliant à gauche par $\phi_\mu^*(1)$ et en intégrant sur tout l'espace, l'on obtient

$$\sum_\nu c_{\nu i} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) f(1) \phi_\nu(1) = \varepsilon_i \sum_\nu c_{\nu i} \int dr_1 \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \quad (22)$$

d'où

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} c_{\nu i} \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (23)$$

équations de Roothaan

$$\sum_\nu c_{\nu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (24)$$

$S_{\mu\nu}$ est l'intégrale de recouvrement $S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle$. Les fonctions de bases ϕ_ν , bien que normalisées et indépendantes linéairement, ne sont en général pas orthogonales si bien que $S_{\mu\nu}$ est comprise entre 0 et 1.

$F_{\mu\nu}$ est un élément de la matrice de Fock associée à l'opérateur Hartree Fock dans la base non orthogonale des orbitales atomiques: $F_{\mu\nu} = \langle \phi_{\mu}(1) | f(1) | \phi_{\nu}(1) \rangle$

On note aussi les équations de Roothan sous la forme matricielle

$$F C = \epsilon S C \quad (25)$$

où ϵ est la matrice diagonale des énergies ϵ_i des orbitales moléculaires

C est la matrice des coefficients d'expansion $c_{i\nu}$

F est la matrice de Fock.

Les équations de Roothaan constituent donc un système d'équations linéaires dont les inconnues sont les coefficients $c_{\nu i}$ et qui n'autorisent de solution non triviale que si

$$\det (F - S) = 0$$

D'autre part, l'opérateur F dépend des orbitales moléculaires Φ_i qui sont solutions de la relation (12), donc des coefficients $c_{\nu i}$. Les équations de Roothaan sont donc en réalité non linéaires et elles devront être résolues de manière itérative (processus SCF).

D'un point de vue pratique, afin de calculer les éléments $F_{\mu\nu}$ de l'opérateur de Fock, la matrice densité P est en général introduite. Elle est égale au produit des coefficients d'expansion [Rivail, 1989]

$$P_{rs} = 2 \sum_i c_{ri} c_{si}^* \quad (26)$$

Un élément $F_{\mu\nu}$ de l'opérateur de Fock peut être exprimé en fonction de la matrice densité:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{coeur}} + \sum_r \sum_s c_{ri} c_{si}^* [2(\mu\nu | sr) - (\mu r | s\nu)]$$

ou encore

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{\text{coeur}} + \sum_{rs} P_{rs} [(\mu\nu | sr) - 1/2 (\mu r | s\nu)] \quad (27)$$

$G_{\mu\nu}$

avec

$$H_{\mu\nu}^{\text{coeur}} = \int dr_1 \phi_{\mu}^*(1) h(1) \phi_{\nu}(1)$$

la matrice de l'hamiltonien de coeur
et les notations du tableau 1.1

La procédure du calcul SCF est reproduite schématiquement à la figure 1.3.

Choix d'un système (N, Z...)
Choix d'une base d'orbitales atomiques

Calcul des intégrales
* de recouvrement S
* biélectronique
* monoélectronique H

Choix de la fonction d'essai
détermination d'une matrice densité initiale

Calcul des éléments de la matrice de Fock
Résolution de $FC = \epsilon SC$

Calcul de la nouvelle matrice densité P
en utilisant C

critère de convergence

Calcul de l'énergie E et des orbitales moléculaires

Figure 1.3: détail d'un calcul Hartree Fock

4. Calcul des polarisabilités statiques

Le calcul des polarisabilités a été réalisé par la méthode dite du champ fini. Elle consiste à introduire un terme perturbatif $-\mu \cdot F$ (terme d'interaction d'un champ électrique statique uniforme F et du moment dipolaire électrique μ) dans l'hamiltonien caractérisant un système et à optimiser la fonction d'onde du système ainsi perturbé.

Conséquence du théorème d'Hellman-Feynman, les composantes du moment dipolaire peuvent être obtenues à partir des dérivées premières de l'énergie du système par rapport aux composantes du champ perturbatif [Atkins, 1983]:

$$\mu_a = - \partial E / \partial F_a \quad (28)$$

E : énergie du système

F_a : composante suivant un repère cartésien du champ électrique perturbatif

D'autre part, par définition

$$\mu = \mu^0 + \alpha F \quad (29)$$

avec

$$\mu_a = \mu_a^0 + \alpha_{aa} F_a + \alpha_{ab} F_b + \alpha_{ac} F_c \quad (30)$$

Les relations (34) et (35) conduisent à définir les polarisabilités comme les dérivées secondes de l'énergie du système par rapport aux composantes du champ électrique perturbatif:

$$\alpha_{ab} = - \partial^2 E / \partial F_a \partial F_b \quad (31)$$

Le développement en une série de Taylor de l'énergie du système perturbé mène ensuite à l'expression suivante:

$$\begin{aligned} E = E_0 + \sum_a (\partial E / \partial F_a) F_a \\ + 1/2 \sum_a \sum_b (\partial^2 E / \partial F_a \partial F_b) F_a F_b \\ + 1/(3!) \sum_a \sum_b \sum_c (\partial^3 E / \partial F_a \partial F_b \partial F_c) F_a F_b F_c + \dots \end{aligned} \quad (32)$$

avec

E_0 l'énergie du système non perturbé à l'état fondamental

F_a, b, c les composantes du champ perturbatif suivant les axes x, y et z d'un repère cartésien

Par identification, l'on obtient l'expression des polarisabilités α et hyperpolarisabilités β

$$\mu_a = - \partial E / \partial F_a \quad (33)$$

$$\alpha_{ab} = - \partial^2 E / \partial F_a \partial F_b \quad (34)$$

$$\beta_{abc} = - \partial^3 E / \partial F_a \partial F_b \partial F_c \quad (35)$$

et l'expression classique de l'énergie d'un système perturbé

$$E = E_0 - \sum_a \mu_a^0 F_a - 1/2 \sum_a \sum_b \alpha_{ab} F_a F_b - 1/(3!) \sum_a \sum_b \sum_c \beta_{abc} F_a F_b F_c + \dots \quad (36)$$

avec μ_a^0 le moment dipolaire permanent

E_0 l'énergie du système non perturbé à l'état fondamental

D'un point de vue pratique, l'énergie moléculaire E et les polarisabilités sont calculées à partir de la matrice densité et de la matrice de Fock [Graham, 1988; Dary, 1994].

Remarque:

En appliquant la théorie des perturbations, il est possible d'exprimer d'une autre façon l'énergie E et les polarisabilités d'un système perturbé par un champ électrique statique uniforme [Atkins, 1983; Chemla et Zyss, 1987]

$$E = E_0 + \langle 0 | H^{(1)} | 0 \rangle + \sum_m \langle 0 | H^{(1)} | m \rangle \langle m | H^{(1)} | 0 \rangle / (E_0 - E_m) \quad (37)$$

avec

E_0 l'énergie du système non perturbé dans son état fondamental

$H^{(1)}$ l'hamiltonien de perturbation défini par $H^{(1)} = -\mu F$

0 le déterminant de Slater associé à l'état fondamental, prenant donc en compte toutes les orbitales moléculaires occupées

m le déterminant de Slater relatif à un état excité du système, il est construit en remplaçant une orbitale moléculaire occupée par une orbitale virtuelle

$E_0 - E_m$ la différence des énergies de l'état fondamental et des état excités

La polarisabilité α est calculé à partir de l'expression

$$\sum \langle 0 | H^{(1)} | m \rangle \langle m | H^{(1)} | 0 \rangle / (E_0 - E_m) \quad (38)$$

Si on assimile la différence ($E_0 - E_m$) à la largeur de la bande interdite, on constate que la polarisabilité α varie de manière inversement proportionnelle à la valeur du gap optique.

Références bibliographiques

Atkins P.W. dans "Molecular Quantum Mechanics" 2^{ème} édition, édité par Oxford University Press (1983) ISBN 0-19-855170-3

Chemla D.S. et Zyss J. dans "Nonlinear optical properties of organic molecules and crystals" édité par Academic Press (1987) ISBN 0-12-170612-5

Dory M., André J.M., Delhalle J. et Morley J.O. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 90, n°16 (1994) 2319

Graham J.B.H., Dupuis M. et Clementi E. J. Chem. Phys. 89, n°1 (1988) 385

Rivail J.L. dans "Eléments de chimie quantique à l'usage des chimistes" édité par InterEditions/Editions du CNRS (1989) ISBN 2-222-039851

Szabo A. et Ostlund N.S. dans "Modern Quantum Chemistry" édité par Mc Graw-Hill (1988) ISBN 0-07-062739-8

ANNEXE II

**Bibliographie des études de génération de seconde harmonique dans les verres
de 1986 à 1995**

Tableau 1: récapitulatif des études concernant la génération de seconde harmonique dans des fibres

abréviation SHG: génération de seconde harmonique

année	auteurs	observations
1986	Österberg et Margulis	<p>SHG dans une fibre monomode de silice, de coeur dopé Ge après irradiation au préalable avec un laser Nd:YAG.</p> <ul style="list-style-type: none"> • la transformation physico chimique induite par le processus d'illumination n'a lieu que sur une longueur limitée de la fibre
1987	Österberg et Margulis	SHG dans une fibre de silice, de coeur dopé P dans les mêmes conditions que précédemment
1987	Stolen et Tom	SHG dans une fibre de silice, de coeur dopé P et Ge, irradiée simultanément par deux rayonnements à ω et 2ω
1988	Bergot <i>et al</i>	<p>SHG dans des fibres de silice, de coeurs dopés Ge et Ge+P après illumination préalable par un laser Nd:YAG</p> <ul style="list-style-type: none"> • le dopage par le phosphore n'augmente pas le $\chi^{(2)}$ • le $\chi^{(2)}$ mesuré est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-15}$ m/V

1988	Mizrahi <i>et al</i>	<p>SHG dans des fibres de silice, de coeur codopé Ge+P et soumises à un champ électrique de 2480 V/cm (c'est-à-dire placées entre deux plaques aux bornes desquelles est appliquée une ddp)</p> <ul style="list-style-type: none"> • l'application d'un champ électrique externe sur une fibre optique n'a pas d'effet significatif sur la génération de seconde harmonique
1988	Poyntz-Wright <i>et al</i>	<p>SHG dans des fibres de silice, de coeur dopé Ge</p> <ul style="list-style-type: none"> • hypothèse des entres colorés
1989	Ouellette <i>et al</i>	<p>SHG dans des fibres de silice après exposition à une forte pression d'H₂ pendant 3 à 4 jours, chauffage entre 250 et 500°C pendant 8 à 24 heures et irradiation avec deux rayonnements à ω et 2ω. Ce traitement augmente la valeur du signal de seconde harmonique</p>
1989	Selker <i>et al</i>	<p>expérience de génération de seconde harmonique à 77 et 300 K, aucun signal de SHG n'est obtenu</p> <ul style="list-style-type: none"> • le transport ionique par saut ne joue donc pas de rôle important dans le processus de SHG
1990	Lawandy <i>et al</i>	<p>SHG dans des fibres de silice, de coeur dopé Ge+P après illumination</p> <ul style="list-style-type: none"> • accent sur l'importance de la préparation des préformes (notamment de la vitesse de tirage qui influence la formation de défauts) <p>pour un vitesse de tirage lente ($13\mu\text{m/s}$) $\chi^{(2)}$ est de l'ordre de 10^{-16} m/V</p> <p>traditionnelle ($40\mu\text{m/s}$) $7,6 \cdot 10^{-17}$ m/V</p>

1994	Kazansky	SHG dans des fibres de silice, de coeur dopé Ge • le $\chi^{(2)}$ mesuré est de l'ordre de 0,2 pm/V
------	----------	--

Tableau 2: rétrospectives des études de génération de seconde harmonique dans des verres massifs de silice

abréviation SHG: génération de seconde harmonique

année	auteurs	observations
1991	Myers <i>et al</i>	<p>SHG de l'ordre de 1pm/V observé dans un échantillon de silice fondue (qualité optosil) après traitement entre 250 et 325 °C, sous champ (5 10⁴ V/cm)</p> <ul style="list-style-type: none"> • pas de signal pour une température de poling inférieure à 210°C • la valeur du $\chi^{(2)}$ augmente avec la tension et avec la température de poling • le signal disparaît lorsque l'on soumet l'échantillon à un traitement thermique (phénomène de relaxation) • la non linéarité est générée du côté de l'anode • essai sur plusieurs variétés de silice (optosil, homosil, infrasil et suprasil) dont le pourcentage en impuretés varie. Obtention de la même valeur du $\chi^{(2)}$ pour tous les échantillons excepté pour le suprasil (le moins concentré en impuretés)

1992	Okaka <i>et al</i>	SHG dans des films de verres Corning 7059 déposés sur des substrats en pyrex après traitement par corona poling entre 100 et 300 °C <ul style="list-style-type: none"> • la valeur d_{33} est de l'ordre de 0,5 pm/V
1993	Mukherjee <i>et al</i>	étude dynamique de la SHG dans de la silice fondue après traitement de poling présentation d'un modèle basé sur le transport ionique de charge, l'orientation de défauts
1993	Kazansky	pas de SHG dans un verre SiO ₂ -PbO après traitement sous champ ($3 \cdot 10^5$ V/cm) à haute température (environ 300 °C) <ul style="list-style-type: none"> • tentative négative d'obtention d'un signal de SHG en irradiant un échantillon de silice à l'aide d'un faisceau d'électrons • mise au point d'une technique d'effaçage de la non linéarité d'ordre 2 des régions "polées" en utilisant un faisceau focalisé d'électrons qui va donc neutraliser les charges positives existant près de l'anode
1994 1995	Nasu <i>et al</i>	mise en évidence de l'augmentation du $\chi^{(2)}$ avec le taux en ions hydroxydes contenus dans le verre de silice la valeur du $\chi^{(2)}$ mesuré est de l'ordre de $5 \text{ à } 10 \cdot 10^{-2}$ pm/V

Références bibliographiques

- Bergot M.V., Farries M.C., Fermann M.E., Li L., Poyntz-Wright L.J., Russel P. et Smithson A. *Opt. Lett.* 13, n°7 (1988) 592
- Kazansky P.G., Kamal A. et Russell P. *St. J. Opt. Lett.* 18, n°14 (1993) 1141
- Kazansky P.G., Dong L. et Russell P. *St. J. Opt. Lett.* 19, n°10 (1994) 701
- Lawandy N.M. et Selker M.D. *Opt. Comm.* 77, n°4 (1990) 339
- Mizrahi V., Österberg U., Krautschik C. et Stegeman G.I. *Appl. Phys. Lett.* 53, n°7 (1988) 557
- Mukherjee N., Myers R.A. et Brueck S.R.J. *J. Opt. Soc. Am. B* 11, n°4 (1994) 665
- Myers R.A., Mukherjee N. et Brueck S.R. *Opt. Lett.* 16, n°22 (1991) 1732
- Nasu H., Matsuoka J. et Kamiya K. *J. Non-Cryst. Solids* 178 (1994) 23
- Okada A., Mito K. et Sasaki K. *Proceed. Internat. Conf. of Science and Technology of new glasses Tokyo* (1991) S. Saka, N. Noga
- Österberg U. et Margulis W. *Opt. Lett.* 11, n°8 (1986) 516
- Österberg U. et Margulis W. *Opt. Lett.* 12, n°1 (1987) 57
- Ouellette F., Hill K.O. et Johnson D.C. *Appl. Phys. Lett.* 54, n°12 (1989) 1086
- Poyntz-Wright L.J., Fermann M.E. et Russell P. *St. J. Opt. Lett.* 13, n°11 (1988) 1023
- Stolen R.H. et Tom H.W.K. *Opt. Lett.* 12 (1987) 585
- Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A. et Nasu H. *Jpn. J. Appl. Phys.* 32 (1993) L 843
- Tanaka K., Kashima K., Hirao K., Soga N., Mito A. et Nasu H. *J. Non-Crys. Solids* 185 (1995) 123

ANNEXE III

**Elaboration de couches minces de verres de borophosphate de titane pour la
génération de seconde harmonique**

Elaboration de couches minces de verres de borophosphate de titane pour la génération de seconde harmonique

I. Introduction - choix d'une technique d'élaboration de dépôts de verres

En vue de la mise au point de commutateurs tout optiques ultra rapides sous forme de guides d'ondes, la réalisation de couches minces constitue, après la recherche de matériaux massifs, une étape importante. Les films utilisés pour guider la lumière doivent être de très bonne qualité optique. Des imperfections telles que des zones de porosité, des irrégularités de surface, des inhomogénéités d'indice de réfraction, des zones de défauts peuvent, en effet, modifier la trajectoire du faisceau ou encore dévier la lumière hors du guide (figure 1). Il s'agit donc de déposer des films amorphes, de composition contrôlée et de bonne qualité optique (absence de porosité et granulosité).

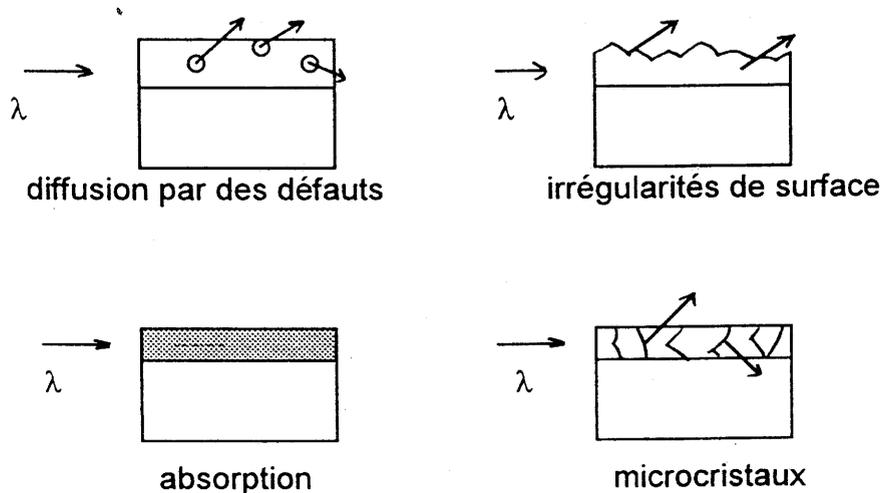


Figure 1: exemples de défauts susceptibles de dévier un faisceau se propageant dans un guide d'onde planaire

Parmi les techniques variées utilisables pour élaborer des films de verres d'oxydes, trois ont été testées:

* l'ablation laser

Appliquée déjà avec succès à des semi conducteurs et à des polymères [Sankur et Cheung, 1988; Inam *et al*, 1988; Srinivasan *et al*, 1988], cette technique repose sur l'interaction entre la matière et un rayonnement laser. Simple et reproductible, cette méthode de

pulvérisation par un laser d'une cible massive permet, sous certaines conditions, une vaporisation congruente du matériau cible et donc une conservation de la stoechiométrie. Des essais de dépôts de verres de borophosphate de titane sur des substrats de pyrex ont été réalisés au centre de recherche de Kodak Pathé (Châlon-sur-saône). Concluants, ils permettent d'envisager l'utilisation de cette technique pour l'obtention de couches minces de verres de bonne qualité optique.

* la sérigraphie

Cette technologie présente les avantages d'être adaptable à de nombreux types de matériaux et d'un faible coût par rapport aux autres technologies. Elle consiste à transférer, à travers un écran masqué, une encre sur un substrat qui, après traitement thermique, donnera une couche épaisse de quelques microns. L'encre est constituée d'une phase organique (éliminée lors du traitement thermique) et d'une phase minérale (poudre de verre finement broyée). Des essais ont été réalisés en collaboration avec Cl. Lucat de l'IXL (Bordeaux). Nous avons utilisé comme phase organique un mélange de solvants (terpinéol, glycol, phtalate de dibutyle), d'un liant (l'éthylcellulose pour assurer la cohésion de la phase minérale) et d'un dispersant (pour résoudre les problèmes de mouillage). Après traitements thermiques, les films de borophosphate de titane déposés sur des substrats de quartz suprasil sont, quelles que soient les conditions d'expériences, poreux et granuleux. Cette technique ne semble donc pas adaptée à l'obtention de films de verres d'oxydes homogènes et de bonne qualité optique.

* la pulvérisation cathodique radiofréquence

C'est cette technique qui a finalement été choisie pour élaborer des couches minces de verres borophosphate de titane (de composition $35\text{NaPO}_3\text{-}35\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-}30\text{TiO}_2$). Les dépôts ont été réalisés en collaboration avec M. Manaud de l'I.C.M.C.B.

II. Elaboration de dépôts vitreux de borophosphate de titane par pulvérisation cathodique radiofréquence

Le dépôt de films de TiO_2 amorphes par pulvérisation cathodique radiofréquence est aujourd'hui bien maîtrisé [Yang, 1987]. L'obtention de films de verres multicomposants est par contre plus délicate, notamment quand il s'agit de conserver la stoechiométrie exacte du matériau de départ.

- considérations techniques -

La première étape de l'élaboration de couches minces de verres borophosphate de titane a consisté en la fabrication d'une cible de 50 mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur par frittage à la température de 550°C. La cible est ensuite disposée dans l'enceinte réactionnelle (figure 2). La pulvérisation du matériau résulte de l'effet du transfert de quantité de mouvement entre des ions incidents (issus de l'ionisation des gaz argon et oxygène contenus dans l'enceinte sous l'effet de l'application de la tension HF) et les atomes du matériau cible. C'est un effet purement mécanique, souvent comparé aux mouvements des boules dans un jeu de billard.

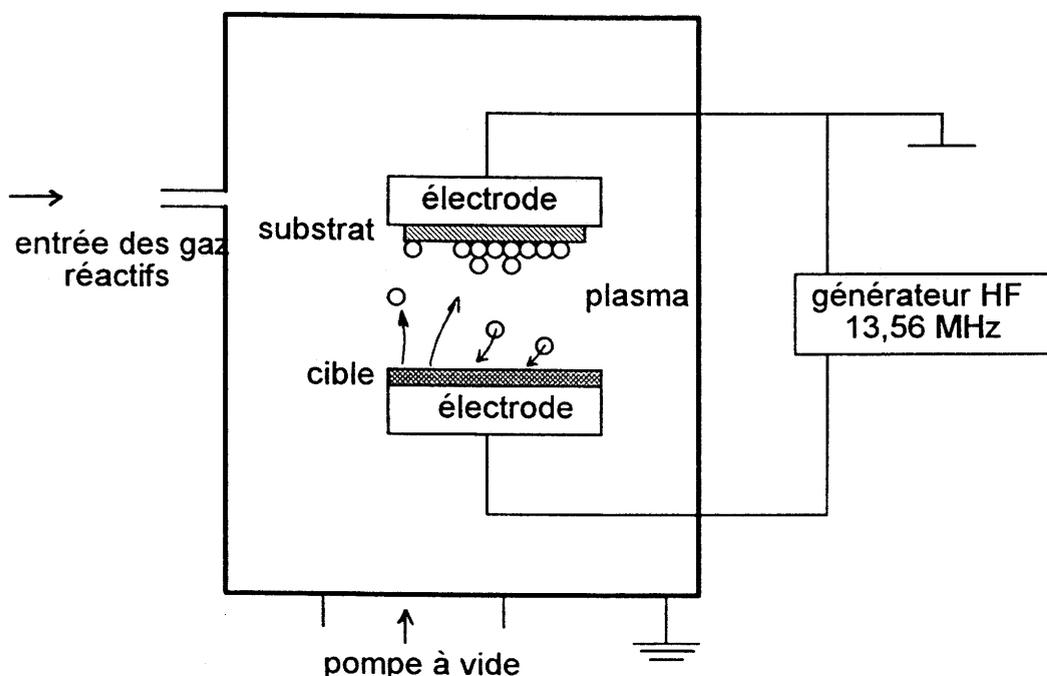


Figure 2 : schéma d'une enceinte de pulvérisation

La recombinaison des particules pulvérisées a lieu sur le substrat. Lorsqu'un des éléments pulvérisés de la cible est plus particulièrement "volatil" (par exemple l'oxygène), il est souvent éliminé par le système de pompage, provoquant de ce fait un déficit de composition dans la couche par rapport à la stoechiométrie. Pour conserver la stoechiométrie en oxygène, les dépôts ont donc été réalisés sous pression partielle d'oxygène (pulvérisation

dite réactive). Il en résulte une diminution de la vitesse de dépôt qu'il faut compenser en augmentant le temps de pulvérisation de la cible [Richard et Durand, 1994].

Les conditions de dépôts ont été optimisées et sont reproductibles. Toute trace de pollution métallique due à l'environnement a été évitée en modifiant le système initial de maintien de la pastille (utilisation d'un porte échantillon en titane et d'une feuille de titane placée entre la pastille et son support en cuivre pour éviter un contact direct entre ces deux éléments et donc une pollution possible de la pastille - figure 3).

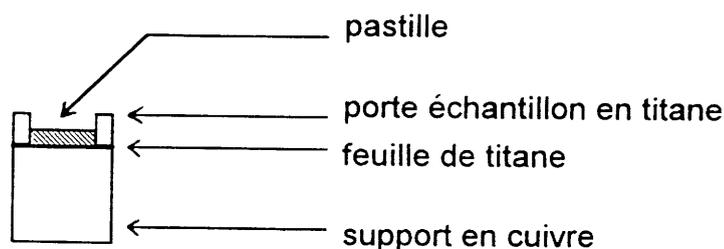


Figure 3 : modification du système de maintien de la pastille pour s'affranchir de toute trace de pollution

- conditions de dépôts -

Afin d'optimiser les conditions de dépôts, une étude de différents paramètres (pression, puissance...) pouvant influencer sur l'élaboration des couches a été entreprise. Des essais en puissance (figure 4), ainsi qu'en pression partielle d'oxygène (tableau 1) ont été menés. La vitesse de dépôt diminue lorsque la pression partielle en oxygène augmente. Cette tendance peut s'expliquer par la chimisorption de molécules d'oxygène à la surface de la cible, ce qui provoque une diminution du taux de pulvérisation du matériau cible [Cantagrel et Marchal, 1973]. Plus la pression partielle d'oxygène augmente, plus l'épaisseur de la couche d'oxygène adsorbée est grande.

Par ailleurs, des tâches noires disséminées apparaissent en surface de la cible: elles peuvent être attribuées à des ions Ti^{3+} , provenant vraisemblablement de la réduction des ions Ti^{4+} sous l'effet des électrons libres du plasma.

L'influence de la distance cible substrat a également été étudiée (figure 5). Pour une pression et une densité de puissance surfacique constantes, la vitesse de dépôt diminue lorsque la distance séparant la cible du substrat augmente.

Les conditions optimales de dépôts de couches de verres de borophosphate de titane sont les suivantes:

- distance cible - substrat: 60 à 55 mm

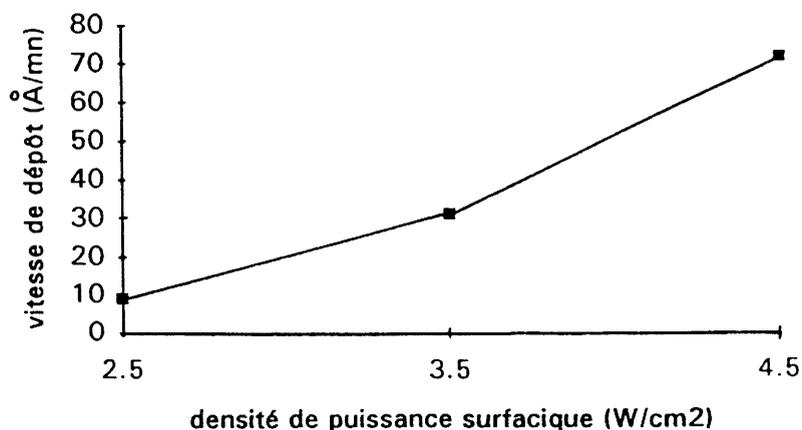


Figure 4: évolution de la vitesse de dépôt en fonction de la densité de puissance surfacique

Ces dépôts ont été réalisés sous une pression partielle d'O₂ de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar et avec une distance cible-substrat de 40 mm. Pour une fluence de $4,5 \text{ W/cm}^2$, la pastille se brise.

échantillon	d (mm)	P O ₂ (mbar)	P (W)	F (W/cm ²)	V _d (Å/min)
1	40	$2,0 \cdot 10^{-4}$	40	2,5	9,3
2	40	$2,5 \cdot 10^{-4}$	40	2,5	9,0
3	40	$4,0 \cdot 10^{-4}$	40	2,5	8,6
4	60	$3,0 \cdot 10^{-4}$	60	3,5	22
5	60	$5,0 \cdot 10^{-4}$	60	3,5	26

Tableau 1: influence de la pression partielle d'oxygène

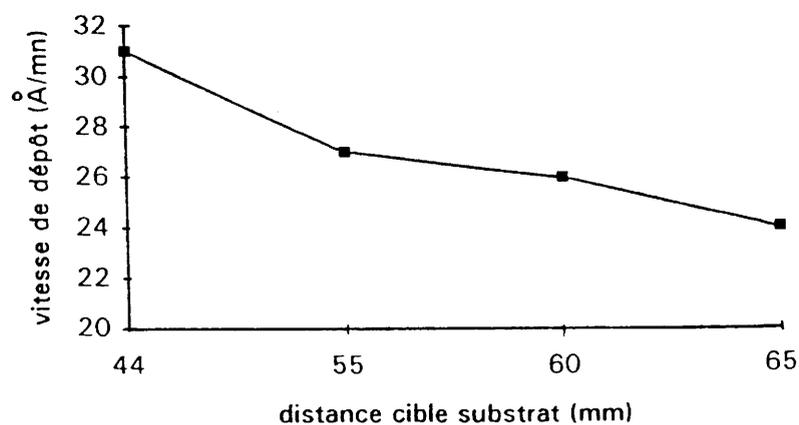


Figure 5: évolution de la vitesse de dépôt suivant la distance cible substrat (fluence de $3,5 \text{ W/cm}^2$ et pression partielle d'oxygène de $2,5 \cdot 10^{-4}$ mbar)

- puissance: 60 W (c'est-à-dire 3,5 W/cm² en fluence)
- pression partielle d'oxygène: 2,5 10⁻⁴ mbar (c'est-à-dire 5% d'O₂ pour une pression de 5 10⁻³ mbar).

Dans ces conditions, des couches d'épaisseur maximale 1,2 μm, transparentes et incolores, ont été obtenues.

Ces dépôts ont été réalisés en décapant au préalable par l'argon les substrats de quartz avec une puissance de 400 W pendant 15 mn. Les contaminants de la surface du substrat qui forment des barrières de diffusion sont ainsi éliminés et une forte densité de défauts superficiels est créée, ce qui permet d'améliorer l'adhérence des couches sur le substrat.

Des dépôts ont également été réalisés en maintenant le porte substrat en rotation lente par l'intermédiaire d'un moteur Crouzet. Les couches sont alors plus uniformes en épaisseur, mais présentent une structure de "choux fleurs" mise en évidence par microscopie électronique à balayage.

III. Analyses des couches minces de borophosphate de titane

III.A. Caractérisations physico-chimiques

Le caractère amorphe des couches a été vérifié par diffraction des rayons X aux petits angles (figure 6).

La composition des dépôts a été analysée par RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Ont été détectés les éléments titane, sodium, phosphore et oxygène. Le bore est un élément trop léger pour être mis en évidence par cette technique.

Ces analyses montrent que les couches minces réalisées ne présentent aucune trace de pollution et conservent le pourcentage de TiO₂ contenu dans la cible même si la stoechiométrie de départ n'est pas strictement conservée (tableaux 2 et 3). Des simulations des spectres expérimentaux enregistrés par RBS nous ont permis de déterminer le profil de composition en profondeur de ces couches dans les conditions optimales de dépôts (figure 7, tableau 4), permettant de ce fait d'expliquer les variations de composition des couches obtenues expérimentalement par rapport à la stoechiométrie idéale.

L'épaisseur des dépôts a été déterminée à l'aide d'un profilomètre. Ils sont uniformes en épaisseur sur une surface d'environ 10 mm sur 5mm.

La qualité en surface (absence de porosité et granulosité) des couches a été observée par microscopie à balayage (figure 8). Les couches sont homogènes et en aucune façon poreuses ou granuleuses.

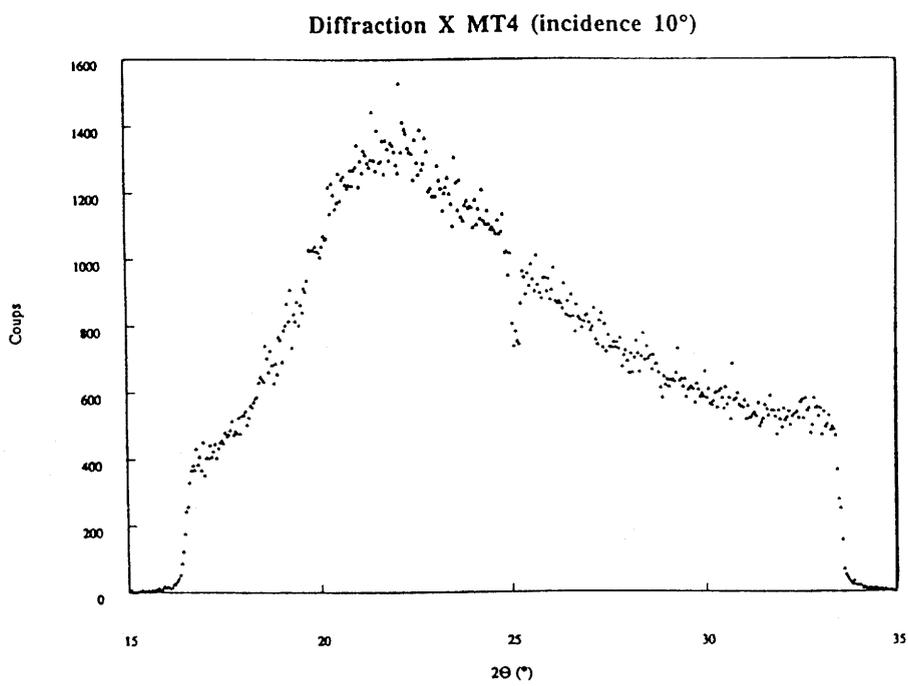


Figure 6: spectre de diffraction X aux petits angles d'une couche mince de borophosphate de titane

rappports	O/Ti	Na/Ti	P/Ti
expérimentaux	15,7	2,1	1,4
théoriques	14,0	2,6	1,2

Tableau 2: analyse quantitative par RBS d'une couche de borophosphates de titane

% molaire	NaPO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	TiO ₂
expérimental	60,9	10,4	28,7
théorique	35	35	30

Tableau 3: compositions théorique et expérimentale d'une couche de borophosphates de titane

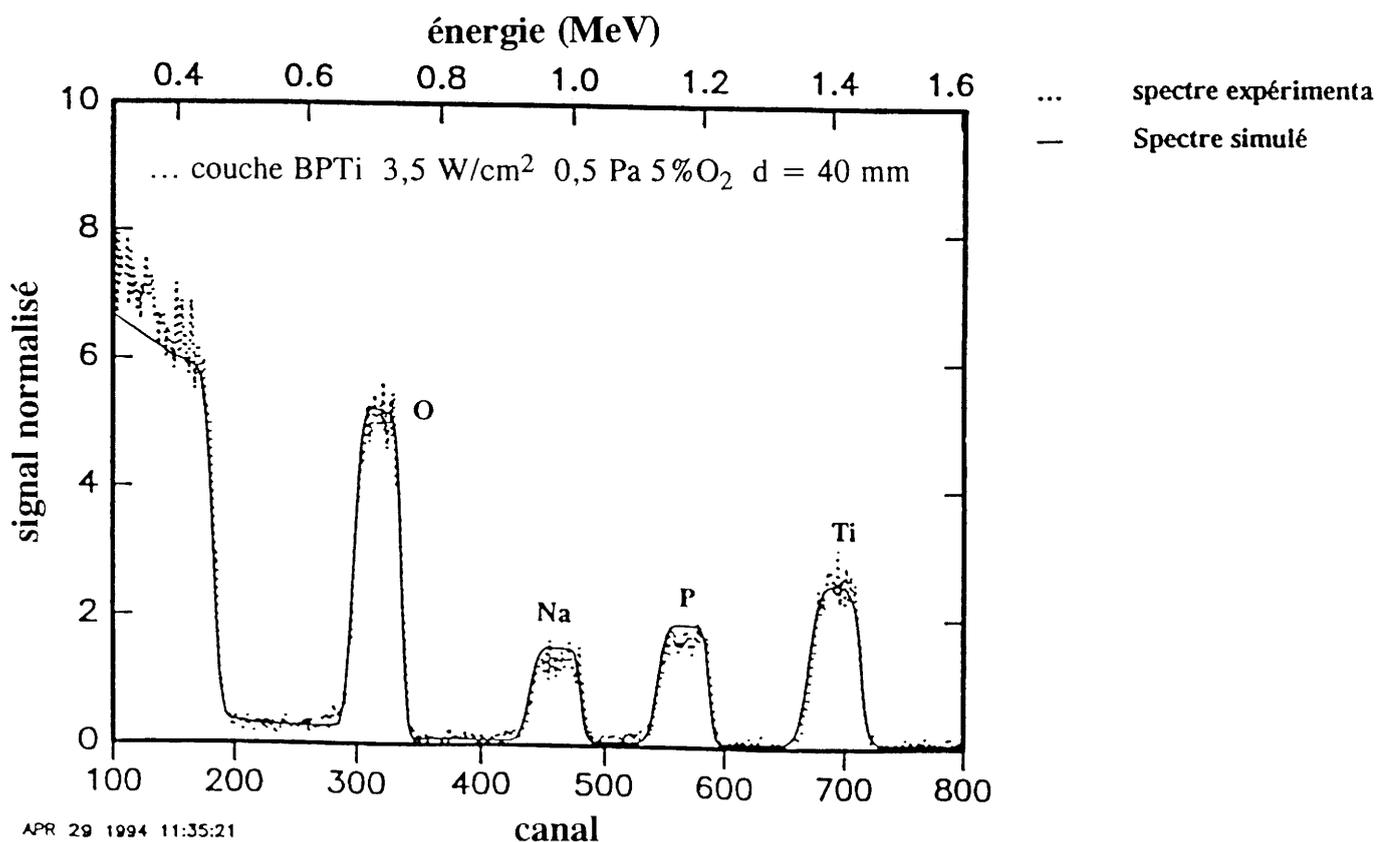


Figure 7: spectres RBS expérimental et simulé d'une couche de borophosphates de titane

Le profil de composition en profondeur d'une couche a été simulé à l'aide d'un programme informatique (Rump). La simulation du spectre RBS de la page précédente révèle l'existence de deux couches (a et b) de compositions différentes.

a	→ 1 ^{ère} couche
b ₁	→ 2 ^{ème} couche
b ₂	(substrat en carbone)

La première couche (a) d'épaisseur 800 nm présente un excès en phosphore et une carence en bore par rapport à la composition de la cible (tableau 4)

rapport	O/Ti	Na/Ti	B/Ti	P/Ti
simulé	14,0	2,5	1,2	4,6
expérimental	15,5	2,4	3,9	1,6

Tableau 4: rapports de composition simulés et expérimentaux de la première couche (a)

La deuxième couche à considérer pour pouvoir simuler le spectre réel est une partie du substrat sur lequel le dépôt a été effectué pour l'analyse RBS. Les atomes d'oxygène et de bore semblent avoir diffusé dans cette couche, sur une épaisseur de 2000 nm.

Cette couche (b) se décompose en deux sous couches:

* b₁, de 500 nm d'épaisseur, de composition

C: 1,0000
O: 0,0200
B: 1,0000
Ag: 0,0002 (traces)

Ces traces d'impuretés (Ag) sont nécessaires pour retrouver le faible décalage vers le haut de la ligne de base du spectre RBS expérimental.

* b₂, composée principalement de carbone et de quelques atomes de bore qui diffusent de manière exponentielle (avec un coefficient de diffusion $D_t \approx 10^{-11}$ nm/s).

La simulation de ce spectre RBS met donc en évidence la diffusion de bore et d'oxygène dans le substrat en carbone et explique ainsi la non conservation exacte de la stoechiométrie de la couche par rapport à la cible.

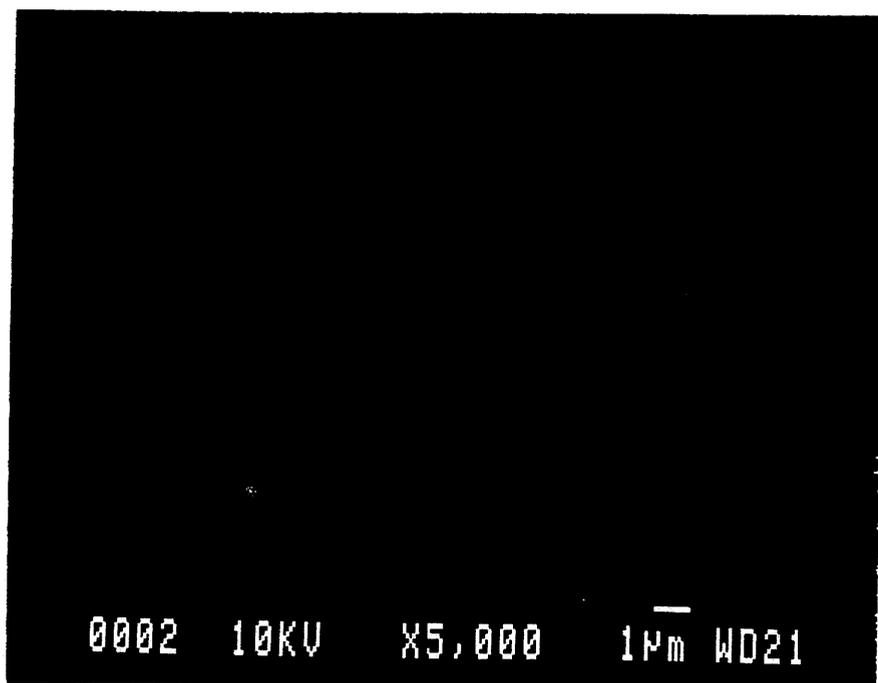


Figure 8: cliché de microscopie électronique à balayage d'une couche de 1,06 μm d'épaisseur de borophosphate de titane

L'impureté visible sur ce cliché nous a permis de réaliser la mise au point. Cependant, le dépôt est sur 95% de sa surface exempt de toute impureté.

L'obtention de **spectres de transmission** ne révèle aucune différence par rapport aux matériaux massifs (figure 9).

III.B Préparation des couches pour la génération de seconde harmonique

Les couches de borophosphate de titane, d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur, déposées sur des substrats de quartz suprasil ont été soumises au traitement de "poling" (température de 200 à 300 °C et champ électrique entre 10^3 et $5 \cdot 10^4$ V/cm).

Lors de ce traitement, la centro symétrie initiale de la couche vitreuse est supposée être rompue, laissant présager l'observation de spectres RX différents suivant l'angle d'analyse.

Une étude **XANES-EXAFS** en polarisation au seuil K du titane des couches minces, avant et après "poling", a ont donc été menée en détection Auger au LURE sur la station EXAFS III (Orsay).

Des couches minces, d'épaisseur $1 \mu\text{m}$ environ, ont été "polées", puis analysées par EXAFS selon trois directions du faisceau incident (0, 45 et 70°). Un détecteur est placé à 45° de la normale au plan de la couche (figure 10). La figure 11 reproduit les spectres d'absorption I_0/I normalisés enregistrés pour une couche notée MT_5 "polée" (à 250 °, sous $4,5 \cdot 10^4$ V/cm) et une couche non traitée MT_3 .

Nous pensons qu'une étude en polarisation pour un angle croissant entre le champ électromagnétique associé au faisceau incident et la perpendiculaire aux couches donnant un poids croissant aux liaisons courtes axiales orientées par le "poling" pourrait permettre de confirmer l'orientation des entités TiO_n et donc le mécanisme de génération de seconde harmonique dû à l'addition de susceptibilités microscopiques.

Quels que soient les échantillons et les angles d'incidence, les spectres EXAFS présentent des similitudes, ne permettant pas de mettre en évidence de façon significative l'influence du traitement de "poling". La faible épaisseur des échantillons, la très petite surface de verre "polé" (un disque de 5 mm de diamètre), ainsi que le bruit de fond intense peuvent être expliquer ce résultat.

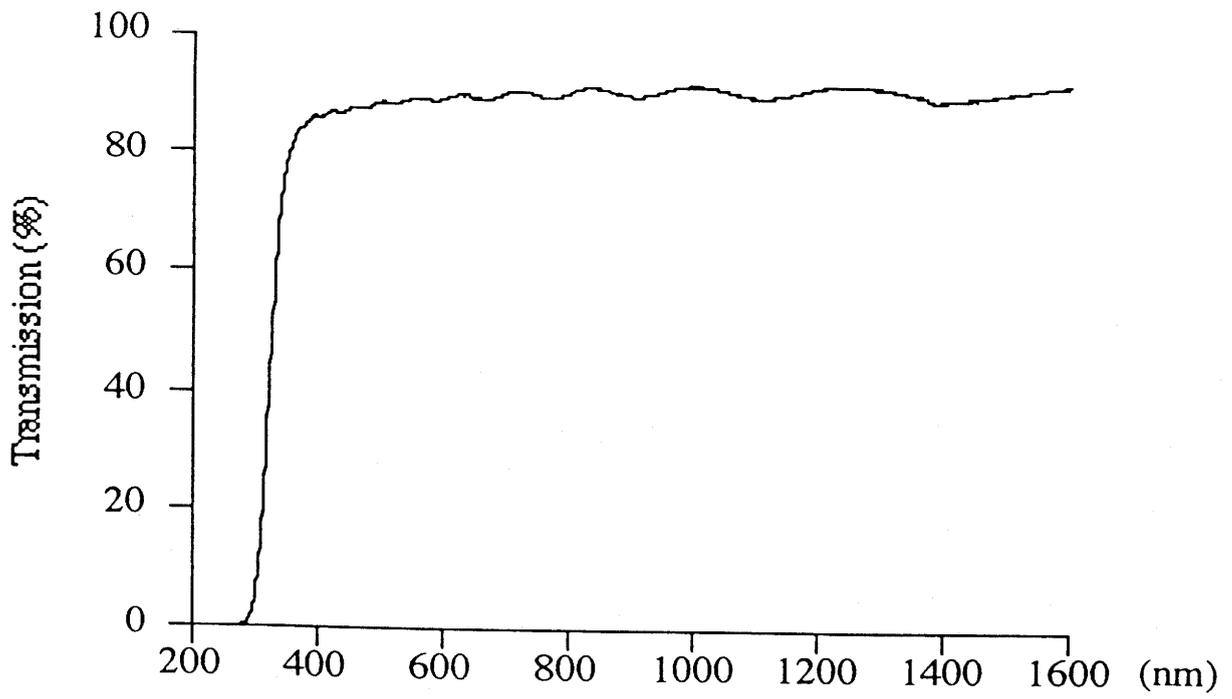
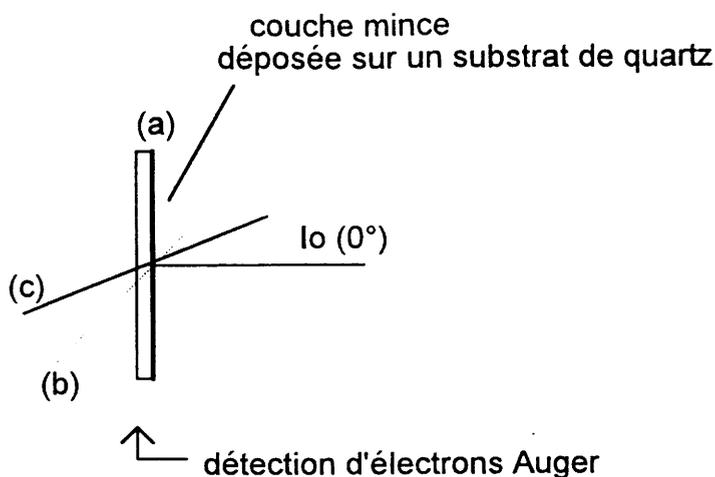


Figure 9: spectre de transmission d'une couche mince de borophosphate de titane d'environ $1 \mu\text{m}$ d'épaisseur



(a), (b), (c): positions successives de la couche par rapport au faisceau incident

Figure 10: configurations des expériences EXAFS

Cependant, la comparaison de ces spectres EXAFS avec le spectre EXAFS du verre massif de même composition (figure 12) révèle que les couches minces ont la même structure à courte distance que le verre massif de départ, dont les spectres XANES et EXAFS ont été analysés par T. Cardinal [1995]. Les couches minces déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence de borophosphate de titane sont donc constituées d'octaèdres TiO_6 et de pyramides à base carrée TiO_5 se caractérisant par l'existence d'une liaison Ti-O courte (environ 1,70 Å).

Un signal en transmission de génération de seconde harmonique a été enregistré sur une couche mince de borophosphate de titane soumise à un traitement de "poling" à l'aide du montage disponible au C.P.M.O.H. et précédemment décrit. Le substrat de quartz suprasil étant lui-même susceptible de provoquer une génération de seconde harmonique, l'origine du signal enregistré est équivoque. Est-il dû au substrat de quartz, à la couche de borophosphate de titane ou aux deux matériaux ? Seule, une mesure du signal de surface pourrait à ce stade nous permettre de trancher.

En conclusion, des couches minces de borophosphate de titane (contenant 30% molaire en TiO_2), d'1 μm d'épaisseur, homogènes et de bonne qualité optique, ont été élaborées par pulvérisation cathodique radiofréquence. La structure microscopique de ces couches est analogue à celles des verres massifs. Un signal de génération de seconde harmonique attribué uniquement à la couche n'a pu, à ce jour, être clairement mis en évidence. Cependant, d'après les résultats de Nasu *et al* [1995] montrant une génération de seconde harmonique dans des verres massifs silicates de titane, il est très probable qu'une couche de borophosphate de titane puisse générer un doublage de fréquence.

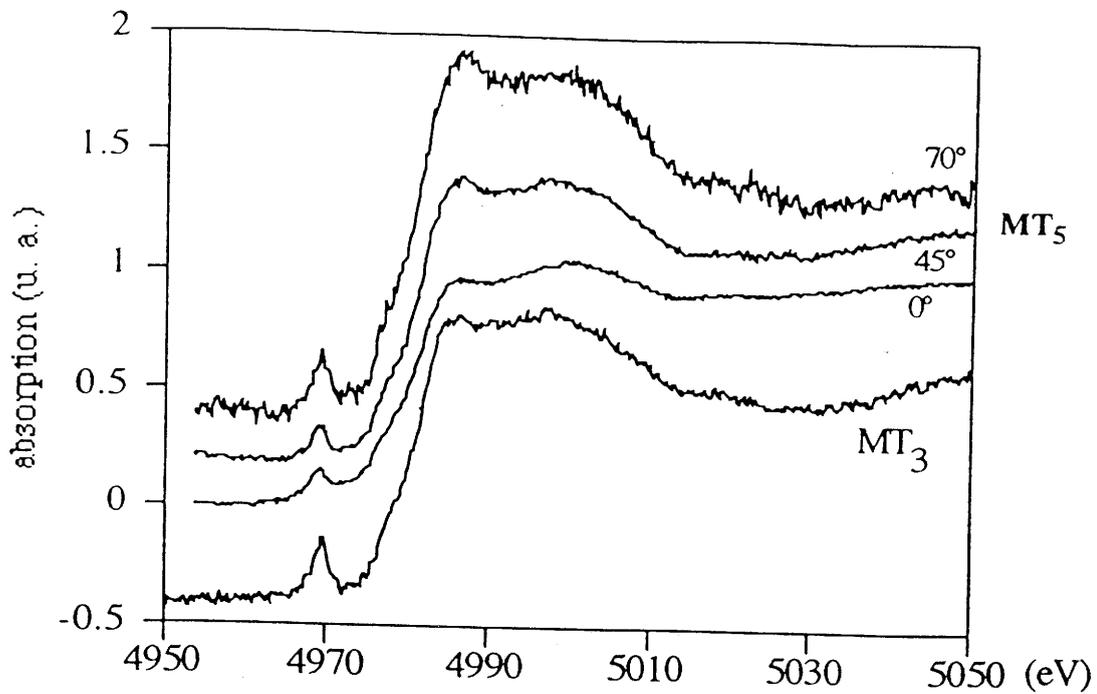


Figure 11: spectres d'absorption X de couches minces de borophosphate de titane non traitée (MT₃) et traitées (MT₅) selon trois angles d'incidence de I_0

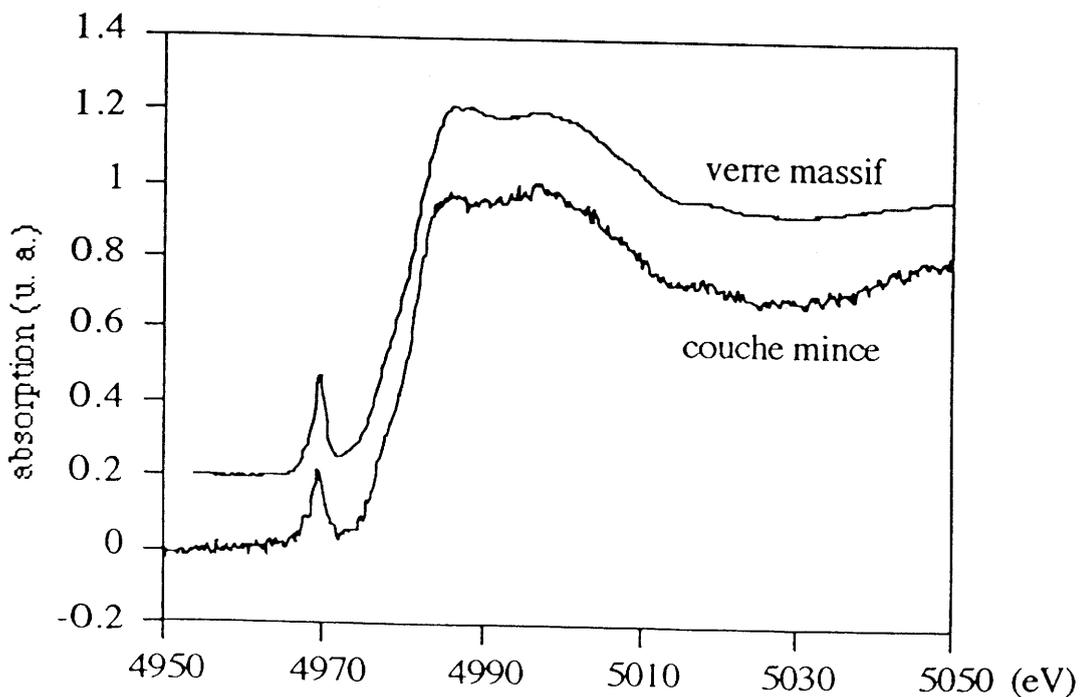


Figure 12: spectres d'absorption X d'un verre massif et d'une couche mince de borophosphate de titane de même composition

Références bibliographiques

- Cantagrel M. et Marchal M. *J. Mater. Sci.* 8 (1973) 1711
- Cardinal T., Fargin E., Le Flem G. et Couzi M. submitted to *J. Solid Stat. Chem.* (1995)
- Inam A., Shedge M., Wu X.D., Venkatesen T., England P., Micelli P.F., Close E.W.,
Chand C.C., Tarascon J.M. et Wachtman J.B. *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 908
- Nasu H., Kurachi K., Mito A., Okamoto H., Matsuoka J. et Kamiya K. *J. Non-Cryst.
Solids* 181 (1995) 83
- Richardt A. et Durand A.M. dans "Le vide: les couches minces" édité par Editions IN
FINE (1994) - ISBN 2-84046-030-0
- Sankur H. et Cheung J.T. *Appl. Phys.* A47 (1988) 271
- Srinivasan R. et Braren B. *Appl Phys. A* 45 (1988) 289
- Yang M.M., Rao G.M. et Mohan S. *J. Appl. Phys.* 71, n°3 (1992) 1421