



HAL
open science

Modélisation de verres de tellure, matériaux pour l'optique infrarouge

Lila Bouëssel Du Bourg

► **To cite this version:**

Lila Bouëssel Du Bourg. Modélisation de verres de tellure, matériaux pour l'optique infrarouge. Matériaux. Université de Rennes, 2017. Français. NNT : 2017REN1S100 . tel-01755136

HAL Id: tel-01755136

<https://theses.hal.science/tel-01755136v1>

Submitted on 30 Mar 2018

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.

THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Chimie

Ecole doctorale Matière, Molécules et Matériaux

présentée par

Lila Bouëssel du Bourg

préparée à l'unité de recherche 6226-ISCR
Institut des Sciences Chimiques de Rennes
ENSCR

**Modélisation de
verres de tellure,
matériaux pour
l'optique infrarouge**

**Thèse soutenue à Rennes
le 18 décembre 2017**

devant le jury composé de :

Simona ISPAS

Maître de Conférences - LCC - Montpellier/
rapporteur

Franck FAYON

Directeur de Recherche - CEMHTI - Orléans/
rapporteur

Régis GAUTIER

Professeur des Universités - ISCR - Rennes/
examineur

Eric FURET

Maître de Conférences - ISCR - Rennes/
examineur

Remerciements

Merci à Eric d'avoir dirigé ma thèse, en y contribuant par ses connaissances et sa rigueur scientifique.

Merci à tous ceux qui ont collaboré à ce travail : Bruno Bureau, Catherine Boussard-Plédel, Claire Roiland, Laurent Le Pollès, David Lecoq, Alicia Lecomte, Michaël Deschamps. Un merci particulier à Claudia, qui a travaillé avec moi sur le même projet et avec qui j'ai partagé quelques très bons moments.

Merci à toute l'équipe CTI et au deuxième étage de l'ENSCR, pour m'avoir si bien accueillie il y a trois ans. J'ai pu m'épanouir scientifiquement et personnellement, ce qui rend mon départ difficile.

Merci à Boris, Mikaël, Rémi, William, Vincent et Frédéric, pour tous ces repas partagés dans la bonne humeur, que chacun alimentait de son caractère. J'ai bien ri.

Merci à Karine pour son intégrité sans faille.

Merci à Régis, de porter des Doc Martens avec une chemise, cela reflète ce que j'ai pu découvrir de lui : diplomatie, justesse et rock and roll.

Merci à Didier pour sa poignée de main chaleureuse quand il me dit bonjour.

Merci à Gaëtan et Thierry d'avoir été si bien, sans vice et sans fard.

Merci à Cassandre et Margaux qui forment un magma absurde de drôlerie, de délicatesse et de folie.

Merci à Michel de me porter et supporter au quotidien.

Merci à Henriette pour son cou douillet et épicé, réceptacle parfait de mon nez, meilleur qu'un rail de coke.

Merci à mon père de m'avoir donné le désir de réussites et à ma mère de m'avoir appris à accepter les échecs.

Et enfin, je remercie, et je le remercierai toute ma vie, Samuel, de m'avoir fait comprendre que « lorsqu'on est dans la merde jusqu'au cou, il ne reste plus qu'à chanter ».

Table des matières

Introduction générale	7
Bibliographie	9
1 Introduction aux calculs quantiques	11
1.1 Théorie de la fonctionnelle densité	12
1.1.1 Résolution de l'équation de Shrödinger	12
1.1.2 Principes de la théorie de la fonctionnelle densité	15
1.1.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA	17
1.1.4 Prise en compte de différents effets	17
1.1.5 Calculs périodiques	19
1.1.6 Utilisation de pseudo-potentiels	21
1.1.7 Fonctions et centres de Wannier	24
1.2 Dynamique moléculaire	25
1.2.1 Généralités	25
1.2.2 Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	28
1.3 Calculs de paramètres RMN	31
1.3.1 Généralités sur la RMN	31
1.3.2 Interactions internes en RMN du solide	32
Bibliographie	39
2 Calcul de paramètres RMN du ^{125}Te dans des systèmes cristallins et moléculaires	41
2.1 Introduction	42
2.2 Calculs d'écrantage isotropes du ^{125}Te sur des systèmes cristallins	43
2.2.1 Validation des pseudo-potentiels	43

2.2.2	Calculs GIPAW sur les structures optimisées	46
2.2.3	Influence des interactions de van der Waals et des effets relativistes	47
2.3	Calculs d'écrantage isotropes du ^{125}Te sur des systèmes moléculaires	48
2.3.1	Validation des pseudo-potentiels	48
2.3.2	Influence des effets de couplage spin-orbite	49
2.4	Calculs de l'anisotropie de déplacement chimique avec le formalisme GIPAW	50
2.5	Conclusion	52
2.6	Annexes	53
	Bibliographie	57

3 Utilisation du formalisme GIPAW et de la dynamique moléculaire pour le calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge **61**

3.1	Introduction	62
3.2	Spectres RMN du ^{73}Ge des cristaux $\beta\text{-GeSe}_2$ et GeSe	63
3.2.1	Cas de $\beta\text{-GeSe}_2$	63
3.2.2	Cas de GeSe	67
3.3	Prise en compte d'effets dynamiques pour l'obtention de paramètres RMN moyens	71
3.3.1	Méthodologie	71
3.3.2	Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge dans $\beta\text{-GeSe}_2$	72
3.3.3	Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge et du ^{77}Se dans GeSe	75
3.4	Conclusion	78
3.5	Annexes	78
	Bibliographie	79

4 Etude structurale du verre GeTe_4 **83**

4.1	Introduction	84
4.2	Détails de calculs	86
4.3	Structuration du verre à 300 K	87
4.3.1	Variabilité de la nature des environnements selon les fonctionnelles	87
4.3.2	Impact de la taille du système	91
4.3.3	Quantification du taux de cavités	98
4.4	Spectroscopie RMN du ^{125}Te et du ^{73}Ge dans le verre GeTe_4	100
4.5	Conclusion	104

4.6	Annexes	106
	Bibliographie	109
5	Structuration des verres dans le système Ge-Te-Se	113
5.1	Introduction	114
5.2	Etude par dynamique moléculaire d'un verre riche en Te : $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$	115
5.2.1	Détails des calculs	115
5.2.2	Structure du $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$ à température ambiante	116
5.3	Etude d'un verre riche en Se : $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$	121
5.3.1	Résultats expérimentaux	121
5.3.2	Modélisation de verres de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$	122
5.3.3	Structuration des modèles de verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ à 300 K	123
5.3.4	Calculs de paramètres RMN	125
5.4	Conclusion	130
5.5	Annexes	131
	Bibliographie	132
6	Structuration des verres dans le système Ga-Ge-Te	135
6.1	Introduction	136
6.2	Etude par dynamique moléculaire de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$	137
6.2.1	Détails des calculs	137
6.2.2	Structuration de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ à 300 K	138
6.3	Etude des systèmes Ga-Ge-Te par spectroscopie RMN du ^{71}Ga , du ^{69}Ga et du ^{125}Te	143
6.3.1	Spectres et paramètres RMN du ^{71}Ga dans les cristaux GaSe et GaTe	143
6.3.2	Spectres RMN dans le verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$	146
6.4	Conclusion	148
6.5	Annexes	150
	Bibliographie	150
7	Etude de verres de chalcogénures dans le système Te-Cl	153
7.1	Introduction	154
7.2	Etude expérimentale des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3 par diffraction des rayons X et des neutrons	155

7.3	Etude par dynamique moléculaire des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3	158
7.3.1	Détails des calculs	158
7.3.2	Structuration des verres Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 à 300 K	158
7.4	Etude par spectroscopie RMN du ^{125}Te de composés dans le système binaire Te-Cl167	
7.4.1	Résultats expérimentaux sur les verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3	167
7.4.2	Spectres simulés à partir des calculs théoriques	168
7.5	Création d'un verre théorique TeCl_4	172
7.6	Conclusion	174
	Bibliographie	176

Conclusion générale **179**

Tableau 1 – *Tableau des abréviations importantes utilisées dans ce manuscrit.*

Abréviation	Signification
BLYP	Becke-Lee-Yang-Parr
BO	Born-Oppenheimer
BOMD	Born-Oppenheimer Molecular Dynamics
CEMHTI	Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation
BP	Becke-Perdew
CP	Car-Parrinello
CPMD	Car-Parrinello Molecular Dynamics
CS	Corner-Sharing
DFT	Density Functional Theory
EFG	Electric Field Gradient
ES	Edge-Sharing
FdR	Fonction de distribution Radiale
FdA	Fonction de distribution Angulaire
FID	Free Induction Decay
GGA	Generalized Gradient Approximation
GIPAW	Gauge-Including Projector Augmented-Wave
HF	Hartree-Fock
ISCR	Institut de Sciences Chimiques de Rennes
LAPW+lo	Linear Augmented Plane Wave + local orbital
MAS	Magic Angle Spinning
PAW	Projector Augmented-Wave
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
PP	Pseudopotentiel
RMC	Reverse Monte Carlo
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SO	Spin-orbite
vdW	van der Waals
VOCS	Variable Offset Cumulative Spectrum
ZORA	Zeroth Order Relativistic Approximation

Introduction Générale

Les verres de chalcogénures obtenus par la combinaison de germanium avec du soufre, du sélénium ou du tellure, et d'éléments des colonnes adjacentes, constituent une famille de matériaux qui présente une variété de propriétés physiques, à l'origine de l'attention soutenue qui leur est consacrée, tant sur le plan expérimental que théorique [1, 2]. Ils sont notamment connus pour des phénomènes de transition de phase réversibles cristal-amorphe sous irradiation laser [3]. A titre d'exemple, le composé de formule $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, qui constitue l'archétype de ces matériaux à changement de phase, est utilisé pour le stockage optique d'informations (DVD). Un autre aspect fondamental de ces verres de chalcogénures, est qu'ils possèdent une large fenêtre de transparence dans l'infrarouge (figure 1), qui peut aller jusqu'à plus de $20 \mu\text{m}$. Cela leur permet de couvrir les deux fenêtres atmosphériques, représentées sur la figure 2, situées vers $3\text{-}5 \mu\text{m}$ et $8\text{-}12 \mu\text{m}$. Ces matériaux peuvent alors être utilisés dans la détection des signatures vibrationnelles de la plupart des molécules organiques. Leur nature amorphe facilite leur mise en forme et permet d'envisager de nombreuses applications telles que l'imagerie thermique, ou la spectroscopie *in situ* par onde évanescente [4].

Parmi les chalcogènes, ce sont les verres à base de Te qui transmettent le plus loin dans l'infrarouge. La forte concentration en tellure induit toutefois des difficultés de synthèse, par la démixtion du Te ou la nécessité de mettre en œuvre des hypertrempes ($1000 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{sec}^{-1}$). De plus, dans ces verres, la différence de température entre la transition vitreuse et la cristallisation est faible, ce qui engendre des problèmes de stabilité lorsque le verre est chauffé pour être mis en forme. Le risque est que l'échantillon recristallise, c'est d'ailleurs pourquoi les verres à base de tellure sont également de bon matériaux à changement de phase.

En dépit de leurs qualités intrinsèques, ces verres présentent des difficultés de rationalisation et donc d'optimisation de leurs propriétés macroscopiques (électriques, optiques, mécaniques,...)

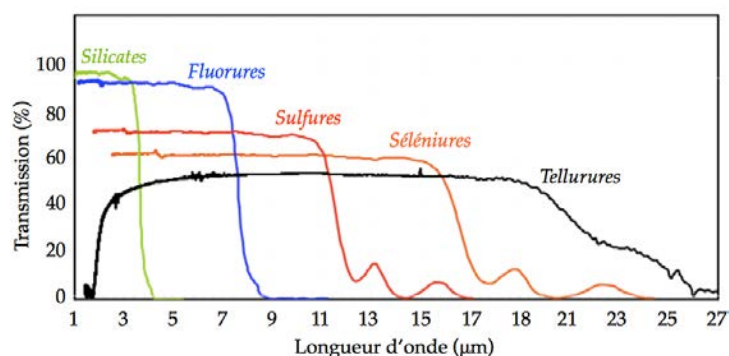


FIGURE 1 – Fenêtres de transparence typique des verres de silicates, de fluorures et de chalcogénures.

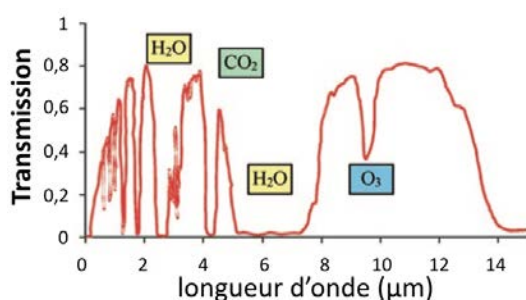


FIGURE 2 – Spectre d'absorption atmosphérique, où deux fenêtres de transparence sont distinguables, vers 3-5 μm et 8-14 μm [4].

qui découlent principalement de la méconnaissance de leur structure à l'échelle atomique. Ces limitations résultent de la nature amorphe de ces composés pour lesquels les méthodes de diffraction par rayons X ou neutrons ne donnent alors accès qu'à une vision moyennée. De ce point de vue, les méthodes sensibles à l'ordre local comme la spectroscopie RMN du solide ou Raman se révèlent être des sources d'informations structurales complémentaires, pertinentes.

Ce travail de thèse consiste en des approches couplées qui mettent en œuvre des simulations par dynamique moléculaire *ab initio*, des calculs de paramètres RMN, de la spectroscopie RMN du solide, ainsi que de la diffraction des rayons X et de neutrons. Le nombre d'études théoriques et expérimentales sur la RMN des noyaux que nous sommes susceptibles de sonder ^{125}Te , ^{73}Ge , ^{77}Se et $^{69/71}\text{Ga}$, est très restreint [5]. Ces isotopes sont réputés délicats à traiter en RMN du solide, soit par leur bas γ , leur faible abondance naturelle et/ou leur fort moment quadripolaire. Dans ce contexte, nous avons cherché à apporter de nouveaux éléments dans la compréhension de l'organisation des verres à base de tellure.

Bibliographie

- [1] A. Seddon. *J. Non-Cryst. Solids*, 184 :44–50, 1995.
- [2] A. Zakery et S. Elliott. *J. Non-Cryst. Solids*, 330 :1–12, 2003.
- [3] J. Feinleib, J. De Neufville, S. C. Moss, et S. R. Ovshinsky. *App. Phys. Letters*, 18 :254, 1971.
- [4] B. Bureau, S. Danto, H. L. Ma, C. Boussard-Plédel, X. Zhang, et J. Lucas. *Solid State Sci.*, 10 :427–433, 2008.
- [5] B. Bureau. *Chalcogenide glasses : Preparation, Properties and Applications*, chapter 2, pages 36–57. WoodHead Publishing, 2014.

Chapitre 1

Introduction aux calculs quantiques

Sommaire

1.1	Théorie de la fonctionnelle densité	12
1.1.1	Résolution de l'équation de Shrödinger	12
1.1.2	Principes de la théorie de la fonctionnelle densité	15
1.1.3	Fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA	17
1.1.4	Prise en compte de différents effets	17
1.1.5	Calculs périodiques	19
1.1.6	Utilisation de pseudo-potentiels	21
1.1.7	Fonctions et centres de Wannier	24
1.2	Dynamique moléculaire	25
1.2.1	Généralités	25
1.2.2	Dynamique moléculaire <i>ab initio</i>	28
1.3	Calculs de paramètres RMN	31
1.3.1	Généralités sur la RMN	31
1.3.2	Interactions internes en RMN du solide	32
	Bibliographie	39

1.1 Théorie de la fonctionnelle densité

1.1.1 Résolution de l'équation de Schrödinger

Equation de Schrödinger

Pour décrire un système à l'échelle atomique et subatomique, ainsi que répondre à des problématiques où la mécanique newtonienne échouait, la mécanique quantique s'est développée au début du XX^{eme} siècle. Dans les théories quantiques, les états fondamentaux et excités d'un système, à un instant t et à un point \vec{r} de l'espace, peuvent être décrits par des fonctions $\Psi_k(\vec{r}, t)$, appelées fonctions d'ondes et où k décrit les états énergétiques d'un système. L'évolution temporelle et spatiale du système est décrite par l'équation dépendante du temps proposée par Schrödinger en 1926 [1] :

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_k(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

où \hat{H} désigne l'opérateur hamiltonien. Si nous souhaitons connaître à un instant t donné, l'évolution spatiale du système, l'équation se simplifie par :

$$\hat{H}\Psi_k(\vec{r}) = E_k \Psi_k(\vec{r}) \quad (1.2)$$

C'est l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Les termes E_k sont les valeurs propres de \hat{H} associées aux vecteurs propres $\Psi_k(\vec{r})$, et correspondent aux énergies des différents états. La plus petite des valeurs propres, $|E_0|$, détermine l'énergie de l'état fondamental du système décrit par $\Psi_0(\vec{r})$.

L'étude quantique d'un système a pour but de déterminer les $\Psi_k(\vec{r})$, en résolvant exactement l'équation (1.2). Cependant, la résolution exacte de cette équation est impossible pour les systèmes à trois particules et plus, ce qui nous oblige à travailler avec des solutions approchées. L'expression exacte de l'hamiltonien \hat{H} d'un système isolé à N électrons aux positions \vec{r}_i ($i = 1..N$) et M noyaux aux positions \vec{R}_α ($\alpha = 1..M$), s'écrit :

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_\alpha^M \nabla_\alpha^2 - \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_\alpha^M \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_\alpha^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (1.3)$$

ou plus succinctement, en faisant correspondre termes à termes :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (1.4)$$

où \hat{T}_e décrit l'énergie cinétique des électrons et \hat{T}_n celle des noyaux. \hat{V}_{e-n} , \hat{V}_{e-e} et \hat{V}_{n-n} représentent respectivement l'interaction coulombienne entre les électrons et les noyaux, celle entre les électrons, et celle entre les noyaux.

Corrélation électronique

L'expression de l'hamiltonien est telle que les $\Psi_k(\vec{r})$ contiennent $3(N+M)$ degrés de liberté (3 coordonnées par particule). Pour décrire un système avec 10 atomes de carbone, la fonction d'onde dépend donc de 210 variables. Or, ces variables ne sont pas indépendantes entre elles puisque la position d'une particule va influencer celle des autres. C'est ce problème qui rend insoluble l'équation 1.2 et nécessite de considérer plusieurs approximations dont les principales vont être décrites ci-après.

Approximation de Born-Oppenheimer

Une première approximation pour la résolution de l'équation de Schrödinger a été proposée par M. Born et R. Oppenheimer en 1927 [2]. La masse d'un noyau étant environ 1836 fois plus élevée que celle d'un électron, les noyaux peuvent être considérés comme quasi-immobiles vis-à-vis des électrons, et leurs mouvements décorrélés de ceux des électrons. Dans ce cas, l'énergie cinétique des noyaux est négligeable et \hat{V}_{n-n} est une interaction constante, indépendante des électrons. Nous obtenons alors un nouvel hamiltonien électronique, \hat{H}_{elec} , qui est la somme de \hat{T}_e , \hat{V}_{e-n} et \hat{V}_{e-e} , et qui nous permet de décrire les états électroniques du système $\Psi_k^{elec}(\vec{r})$ tels que :

$$\hat{H}_{elec} \Psi_k^{elec}(\vec{r}) = E_k^{elec} \Psi_k^{elec}(\vec{r}) \quad (1.5)$$

Ainsi l'énergie totale du système est la somme de l'énergie électronique et celle des noyaux E_n , telle que :

$$E_n = \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^M \sum_{\beta \neq \alpha}^M \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (1.6)$$

$$E_k = E_k^{elec} + E_n \quad (1.7)$$

Par la suite, puisque toutes les résolutions et raisonnements se concentrent sur la partie électronique, \hat{H} désignera l'hamiltonien électronique, $\Psi_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ la fonction d'onde électronique du k^{ime} état énergétique et E_k son énergie.

Résolution par champ auto-cohérent

Une approximation sur la forme de la fonction d'onde, proposée par D. R. Hartree en 1928, a été de considérer $\Psi_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques ψ_i [3] :

$$\Psi_k(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \psi_1(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2)\dots\psi_N(\vec{r}_N) \quad (1.8)$$

Dans le cadre de la méthode variationnelle, la fonction de l'état fondamental et son énergie peuvent alors être approchés. En effet, quelle que soit la fonction Ψ considérée, l'inégalité suivante est vérifiée :

$$\frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 \quad (1.9)$$

Le cas d'égalité correspond à $\Psi = \Psi_0$. En considérant l'expression 1.8 de Ψ_k , nous pouvons montrer que l'on obtient un système de N équations :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_i^H(\vec{r}) \right\} \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1.10)$$

où ϵ_i est l'énergie associée aux électrons décrits par les fonctions monoélectroniques ψ_i et la somme des ϵ_i est assimilée à l'énergie électronique totale du système. $V_{ext}(\vec{r})$ est l'interaction électron-noyaux et $V_i^H(\vec{r})$ est le potentiel de Hartree rendant compte de l'interaction électron-électron. Il est défini par :

$$V_i^H(\vec{r}) = \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\vec{r}_j)|^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} d\vec{r}_j \quad (1.11)$$

La résolution d'un tel système se fait par un processus itératif (ou SCF pour *Self Interaction Field* en anglais), dit méthode du champ auto-cohérent. Elle consiste à donner une première estimation de la forme des $\psi_i(\vec{r})$, en respectant leur orthonormalité. Cela permet de connaître $V_i^H(\vec{r})$ et de résoudre le système d'équations en trouvant de nouvelles fonctions $\psi_i(\vec{r})$. Une nou-

velle évaluation de $V_i^H(\vec{r})$ est réalisée et un nouveau système d'équations est considéré, ainsi de suite jusqu'à ce que la différence d'énergie entre deux étapes consécutives soit considérée comme négligeable.

Cette méthode, a été précurseur de nombreuses autres méthodes basées sur la fonction d'onde. Par exemple, la méthode Hartree-Fock (HF) obéit au principe de Pauli en imposant une fonction d'onde déterminantale : plutôt qu'un produit de fonctions mono-électroniques, la fonction d'onde est un déterminant de fonctions mono-électroniques. Les méthodes post-Hartree-Fock quant à elle, essayent d'induire une corrélation électronique qui est absente dans la méthode HF où les électrons sont considérés comme indépendants. Néanmoins, il est à noter que toutes ces méthodes utilisent le principe de champ auto-cohérent pour trouver les états propres du système.

1.1.2 Principes de la théorie de la fonctionnelle densité

Plutôt que de considérer la fonction d'onde, L. Thomas et E. Fermi [4, 5], en 1927, ont utilisé une observable physique, la densité électronique. Le lien entre la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et la fonction d'onde peut être établi de la manière suivante :

$$\rho(\vec{r}) = \int d\vec{r}_1 \int d\vec{r}_2 \dots \int d\vec{r}_N |\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 \quad (1.12)$$

En 1964, P. C. Hohenberg et W. Kohn ont proposé une formulation exacte de la théorie de la fonctionnelle de la densité sur la base de deux théorèmes :

- Pour tout système de particules en interaction dans un potentiel extérieur $V_{ext}(\vec{r})$, le potentiel $V_{ext}(\vec{r})$ est uniquement déterminé, à une constante près, par la densité électronique de son état fondamental $\rho_0(\vec{r})$.
- Quel que soit $V_{ext}(\vec{r})$, il existe une fonctionnelle universelle $E[\rho(\vec{r})]$ exprimant l'énergie en fonction de $\rho(\vec{r})$. L'énergie de l'état fondamental du système est la valeur minimale de cette fonctionnelle, où la densité $\rho(\vec{r})$ qui lui est associée, correspond à la densité électronique exacte de l'état fondamental, notée $\rho_0(\vec{r})$.

L'énergie de l'état fondamental d'un système de densité électronique $\rho_0(\vec{r})$ peut alors s'exprimer, de manière exacte, par des intégrations successives de l'équation de Schrödinger :

$$E[\rho_0(\vec{r})] = T[\rho_0(\vec{r})] + V_{ee}[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} = F[\rho_0(\vec{r})] + \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.13)$$

où $F[\rho_0(\vec{r})]$ est la somme de l'énergie cinétique des électrons et de l'énergie d'interaction électrons-électrons. Ici, même si la relation exacte entre énergie, potentiel extérieur et densité électronique est connue, l'expression de ces fonctions ou fonctionnelles reste inconnue.

W. Kohn et L. J. Sham en 1965 [6] ont supposé que pour tout système de particules en interaction, il existe un système de particules indépendantes qui, soumis à un potentiel local V_{KS} (le potentiel Kohn-Sham), possède la même densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. La fonction d'onde d'un tel système dont découle $\rho(\vec{r})$ est un déterminant de Slater d'orbitales fictives mono-électroniques $\phi_i(\vec{r})$, appelées orbitales Kohn-Sham. Les orbitales étant deux à deux orthonormales, la densité électronique peut s'écrire :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (1.14)$$

Dans l'équation (1.13), $F[\rho(\vec{r})]$ peut s'écrire :

$$F[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int d\vec{r} \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (1.15)$$

où les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie cinétique qu'auraient les électrons s'ils étaient indépendants et l'énergie d'interaction coulombienne de $\rho(\vec{r})$. Le dernier terme est appelé fonctionnelle d'échange et de corrélation qui représente l'écart énergétique entre un système d'électrons corrélés et un système où les électrons seraient indépendants. Tout comme la méthode de Hartree, la minimisation de l'énergie du système par rapport aux $\phi_i(\vec{r})$ conduit à la résolution d'un système à N équations :

$$\hat{h}_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \right\} \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.16)$$

où \hat{h}_{KS} est l'hamiltonien mono-électronique de Kohn-Sham et V^H le potentiel de Hartree tel que :

$$V^H(\vec{r}) = \int d\vec{r}' \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.17)$$

On peut aussi écrire que :

$$\frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = V_{xc}(\vec{r}) \quad (1.18)$$

qui est appelé potentiel d'échange et de corrélation. Ainsi, l'avantage de la DFT est qu'elle

inclut la corrélation électronique à moindre coût par rapport aux méthodes post-Hatree-Fock.

1.1.3 Fonctionnelles d'échange et de corrélation de type GGA

Les équations de Kohn-Sham (KS) sont exactes et permettraient d'obtenir l'énergie et la densité électronique de l'état fondamental si $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ était connue. A l'heure actuelle, ce n'est pas le cas et les travaux qui ont suivi ceux de Kohn et Sham dans le développement de la DFT ont eu pour but d'essayer de trouver des fonctions mathématiques répondant aux critères souhaités. Au cours de cette thèse, nous n'avons utilisé qu'un seul type de fonctionnelles, celles basées sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). En plus de dépendre de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, les fonctionnelles de ce type dépendent du gradient de $\rho(\vec{r})$ et sont de la forme :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int [\epsilon_x(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) + \epsilon_c(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))]\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (1.19)$$

où ϵ_x et ϵ_c décrivent respectivement les potentiels d'échange et de corrélation. Il existe de nombreuses fonctionnelles de ce type (PBE, BLYP, BP, PW91, ...) plus ou moins bien adaptées selon les systèmes étudiés et qui sont paramétrées de manière empirique pour respecter certaines propriétés physiques et structurales, et les conditions aux limites du système.

Après avoir fait le choix de la fonctionnelle, les solutions des équations KS sont à nouveau approchées par un processus auto-cohérent comme présenté pour la méthode de Hatree.

1.1.4 Prise en compte de différents effets

Interactions de van der Waals

Les fonctionnelles GGA ne rendent pas bien compte des interactions à longue distance comme celles de van der Waals (vdW) (appelées aussi forces de dispersion). Dans les systèmes où ces forces sont importantes, pour calculer l'énergie totale E_{DFT-D} , une énergie de dispersion est ajoutée telle que :

$$E_{DFT-D} = E_{KS-DFT} + E_{disp} \quad (1.20)$$

où E_{KS-DFT} est l'énergie totale obtenue grâce aux équations de KS et E_{disp} est calculée sur la base des positions atomiques telle que :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{M-1} \sum_{j=i+1}^M \frac{\sqrt{C_6^i C_6^j}}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^6} f_{dmp}(\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\|) \quad (1.21)$$

s_6 est un facteur d'échelle qui dépend de la fonctionnelle utilisée, M est le nombre d'atomes, C_6^i est un coefficient empirique de dispersion propre à l'atome i et \vec{R}_i sa position. La fonction f_{dmp} se définit par :

$$f_{dmp}(\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\|) = \frac{1}{1 + e^{-d(\|\vec{R}_i - \vec{R}_j\|/R_r - 1)}} \quad (1.22)$$

où R_r est la somme des rayons de vdW et $d = 20$ [7].

Approximation des effets relativistes à l'ordre zéro

Lorsque la masse d'un noyau est grande, le potentiel d'interaction entre le noyau et les électrons est intense, la vitesse spontanée des électrons proches du noyau peut alors être très élevée. Cette vitesse devient non négligeable devant la vitesse de la lumière dans le vide et les effets de la relativité restreinte doivent être considérés pour décrire correctement le comportement de ces électrons. L'équation de Dirac indépendante du temps est une transformation de l'équation de Schrödinger qui rend compte des effets relativistes. Dans le cas de ces travaux de thèse, avec une approche dite à deux composantes où les $\phi_i(\vec{r})$ sont des vecteurs de taille 2 pour les composantes haut et bas spin, les équations KS prennent la forme :

$$\left(V_{KS}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \vec{\sigma} \cdot \hat{p} \left(1 - \frac{\epsilon_i - V_{KS}(\vec{r})}{2c^2} \right)^{-1} \vec{\sigma} \cdot \hat{p} \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.23)$$

où c est la vitesse de la lumière dans le vide. Les composantes de $\vec{\sigma}$, σ_x , σ_y et σ_z , sont les matrices de Pauli. V_{KS} est le potentiel KS qui est la somme de V_{ext} , V^H et V_{xc} , et \hat{p} est l'opérateur quantité de mouvement tel que $\hat{p} = -i\vec{\nabla}$.

En factorisant $\left(1 - \frac{\epsilon_i - V_{KS}(\vec{r})}{2c^2} \right)^{-1}$ par $\frac{c^2}{2c^2 - V_{KS}(\vec{r})}$, puis avec un développement limité à l'ordre zéro en utilisant $\frac{\epsilon_i}{2c^2 - V_{KS}(\vec{r})}$ comme paramètre, nous obtenons la simplification des équations KS :

$$\hat{h}_{ZORA} \phi_i(\vec{r}) = \left(V_{KS}(\vec{r}) + \vec{\sigma} \cdot \hat{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_{KS}(\vec{r})} \vec{\sigma} \cdot \hat{p} \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (1.24)$$

\hat{h}_{ZORA} est l'hamiltonien relativiste de l'approximation à l'ordre zéro (*Zeroth Order Regular Approximation - ZORA* en anglais) introduit par van Lenthe *et al.* en 1993 [8]. Il est à noter que quand $V_{KS}(\vec{r}) \ll c^2$, nous retrouvons que \hat{h}_{ZORA} tend vers \hat{h}_{KS} . Nous pouvons aussi écrire :

$$\hat{h}_{ZORA} = V_{KS}(\vec{r}) + \hat{p} \frac{c^2}{2c^2 - V_{KS}(\vec{r})} \hat{p} + \frac{c^2}{(2c^2 - V_{KS}(\vec{r}))^2} \vec{\sigma} (\vec{\nabla} V_{KS}(\vec{r}) \wedge \hat{p}) \quad (1.25)$$

qui fait apparaître dans le deuxième terme les effets relativistes scalaires alors que le troisième décrit les effets de couplage spin-orbite qui peuvent ne pas être pris en compte lors d'un calcul relativiste. Les effets relativistes scalaires ont été implémentés dans le code Castep [9] et validés sur les noyaux que nous utilisons, Se et Te, dans des molécules [10].

1.1.5 Calculs périodiques

Utilisation d'ondes planes

Un cristal parfait est un système périodique et infini à l'échelle atomique, sa maille élémentaire est définie par son origine et trois vecteurs du réseau cristallin $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$. Le motif qu'elle contient se répète dans l'espace par un ensemble de translations de la forme $\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ (où les n_i sont des entiers). Les mailles élémentaires sont classées selon leurs symétries en 14 catégories, appelées réseaux de Bravais. Une infinité de maille peuvent correspondre à un même cristal, mais par convention, celle de Wigner-Seitz, la plus compacte et centrée sur l'origine du réseau, est choisie pour décrire le solide.

Les électrons de ce système périodique sont soumis à un potentiel de même symétrie translationnelle que le réseau de Bravais. D'après le théorème de Bloch, les fonctions d'onde qui décrivent les états électroniques auront la même périodicité que le solide, ce sont les fonctions de Bloch de la forme :

$$\psi_{i,\vec{q}}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} u_{i,\vec{q}}(\vec{r}) \quad (1.26)$$

où $u_{i,\vec{q}}(\vec{r})$ est une fonction qui possède la même périodicité que le réseau de Bravais et $e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}}$ est une onde plane définie à l'aide du vecteur d'onde \vec{q} , de l'espace réciproque. Cet espace appelé également espace de Fourier ou espace des phases, est décrit par une maille définie par trois vecteurs $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$. L'équivalent de la maille Wigner-Seitz de l'espace réel dans l'espace réciproque est nommée première zone de Brillouin. Les points de l'espace réciproque définis par les vecteurs \vec{q} sont appelés les points-k. Le volume de la maille du réseau réciproque est inversement proportionnel à celui dans l'espace réel et les vecteurs sont liés par la relation :

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)}; \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_3}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_3)}; \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)} \quad (1.27)$$

Les vecteurs $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ (où les n_i sont des entiers) décrivent l'ensemble des translations qui répètent le motif de la zone de Brillouin sur l'espace réciproque. Dans ce

cas, tout vecteur \vec{q} de l'espace réciproque peut s'exprimer comme la somme d'un vecteur \vec{k} appartenant à la première zone de Brillouin et un vecteur \vec{G} . L'évaluation des fonctions de Bloch peut alors se limiter aux vecteurs \vec{k} et les équations de Kohn-Sham peuvent être exprimées en utilisant les $u_{i,\vec{k}}(\vec{r})$:

$$\left\{ -\frac{1}{2}(\nabla_i + i\vec{k})^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V^H(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right\} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \epsilon_{i,\vec{k}} u_{i,\vec{k}}(\vec{r}) \quad (1.28)$$

Les orbitales KS peuvent alors se mettre sous la forme de fonctions de Bloch puis être décomposées en série de Fourier :

$$\psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{k}, \vec{G}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{k}, \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}} \quad (1.29)$$

où les $C_i(\vec{k}, \vec{G})$ sont des coefficients complexes.

Ainsi, en choisissant des ondes planes, le nombre de fonctions nécessaires pour décrire la densité électronique augmente de manière linéaire avec la taille du système, alors qu'il augmenterait de manière quadratique si les fonctions choisies étaient des orbitales.

La somme sur les vecteurs \vec{G} ne peut pas être infinie, de même qu'il ne peut pas y avoir une infinité de points-k d'un point de vue calculatoire. Lors d'une simulation, il faut donc choisir une quantité de points-k qui détermine en quels points de la zone de Brillouin les orbitales KS sont calculés. Le nombre d'ondes planes à considérer dans la série de Fourier est établi par une valeur de l'énergie cinétique $E_{troncature}$ telle que :

$$\frac{1}{2}|\vec{G}|^2 \leq E_{troncature} \quad (1.30)$$

L'utilisation d'ondes planes présente toutefois plusieurs inconvénients. En s'écartant d'une description sur la base d'orbitales atomiques, il n'est plus possible d'avoir des interprétations chimiques immédiates et visuelles. De plus, les points-k sont généralement répartis de manière homogène dans l'espace réciproque, cela peut engendrer un échantillonnage trop important dans des zones à faibles densités électroniques ou au contraire, une trop faible densité de points-k dans les régions à forte densité électronique. Cette homogénéité engendre soit une mauvaise description de la densité, soit un surcoût de calcul pour des simulations déjà coûteuse en puissance et en temps.

Approximation des super-maillles

Bien que la structuration des systèmes vitreux ne soit pas périodique comme celle des cristaux, il est possible de décrire leur structure électronique avec une base d'ondes planes. Pour cela, nous utilisons l'approximation des super-maillles qui consiste à reproduire l'aspect apériodique de la structure étudiée dans une maille arbitraire. Si les paramètres de maille sont suffisamment grands, le système qui correspond à la répétition de la maille dans les trois directions de l'espace, donne l'illusion de l'apériodicité. Cette méthode reste valable pour des systèmes moléculaires, où, lorsque la maille est assez grande, la molécule n'est pas influencée par ses images dans les mailles voisines.

1.1.6 Utilisation de pseudo-potentiels

Description générale

A proximité du noyau, les électrons participent très minoritairement dans les processus de formation des liaisons, et sont peu sensibles à la nature de l'environnement. L'approximation de cœur gelé permet de simplifier le traitement quantique de ces zones et réduire le coût calculatoire [11]. Le principe est de grouper les contributions des électrons de cœur avec celle du noyau pour former un ion rigide non-polarisable, modélisé par un pseudo-potentiel (PP). Le PP dépend du moment orbitalaire spécifique à chaque élément et permet de tenir compte de l'attraction du noyau écranté par les électrons proches, de la répulsion de Pauli et du terme d'échange et corrélation entre les électrons de cœur et de valence.

Dans ce contexte, il faut résoudre les nouvelles équations de Kohn-Sham faisant intervenir les pseudo-fonctions d'onde mono-électroniques $\tilde{\phi}_i(\vec{r})$ pour les orbitales de valence :

$$\left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V^{PP}(\vec{r}) \right\} \tilde{\phi}_i(\vec{r}) = \epsilon_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad (1.31)$$

où $V^{PP}(\vec{r})$ est le pseudo-potentiel qui est la somme du potentiel créé par le système {noyaux + électrons de cœur} $V_{cœur}$, du potentiel d'Hartree V_H^{PP} et celui d'échange et de corrélation V_{xc}^{PP} , évalués avec la pseudo-densité des électrons de valence, obtenue à partir des $\tilde{\phi}_i(\vec{r})$. Les énergies ϵ_i obtenues avec les équations (1.1) doivent être les mêmes que celles obtenues avec les équations Kohn-Sham usuelles (équations (1.16)). De plus, les pseudo-potentiels doivent être générés de manière à ce que les pseudo-fonctions d'onde mono-électroniques $\tilde{\phi}_i(\vec{r})$ soient identiques aux fonctions d'ondes $\phi_i(\vec{r})$ à l'extérieur d'une sphère de rayon r_c centrée sur le noyau. Cependant,

à l'intérieur de cette sphère, les pseudo-fonctions n'auront pas les oscillations caractéristiques des orbitales (figure 1.1). Si ces contraintes sont respectées, une base d'ondes planes peut

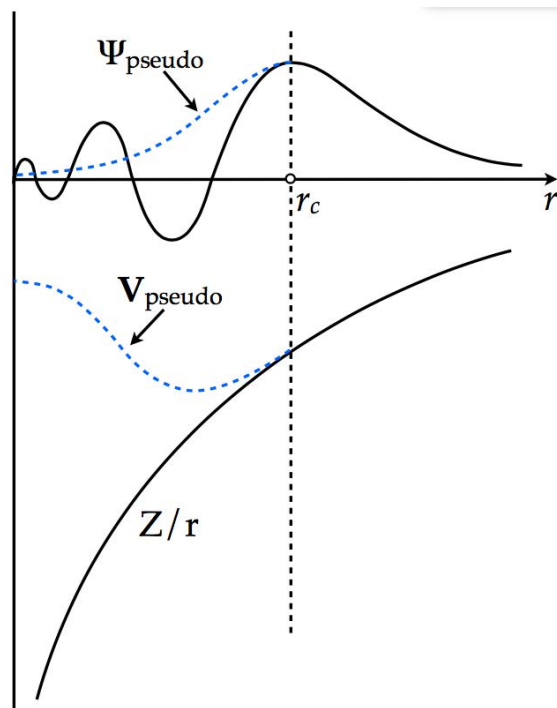


FIGURE 1.1 – Illustration schématique du potentiel tous-électrons (trait noir continu) et du pseudo-potential (trait bleu discontinu), ainsi que leur fonctions d'ondes correspondantes. [12]

être efficacement utilisée pour la résolution d'une pseudo-densité électronique et d'une pseudo structure de bandes qui seront les mêmes dans les zones de valence que la densité et la structure de bande calculées sans pseudo-potential.

Pour construire un pseudo-potential, d'autres conditions doivent être respectées :

- Il doit être transférable d'un environnement chimique à un autre pour un atome donné.
- Les pseudo-potentials doivent être additifs, c'est-à-dire que le potentiel total doit être la somme des PP lorsqu'il y a plusieurs atomes en présence.
- Il peut lui être incorporé, si besoin, les effets relativistes qui sont principalement dus aux électrons de coeur.
- Il doit apporter une amélioration notable de l'efficacité de calcul par la réduction de la taille de la base d'ondes planes.

Lorsque les pseudo-potentials sont générés à partir de calculs DFT, ils sont dépendant de la fonctionnelle sélectionnée et ne peuvent pas être transférés à des calculs utilisant une autre fonctionnelle. Un pseudo-potential est considéré "mou" lorsque la base d'ondes planes nécessaires est restreinte, et "dur" quand elle est étendue.

Pseudo-potentiels à normes-conservées

Les premiers travaux fondamentaux sur la construction de pseudo-potentiels ont été réalisés par D. R. Hamann, M. Schlüter et C. Chiang [13]. Ils ont été à l'origine de plusieurs optimisations, dont celle de N. Troullier et J. L. Martins (TM) qui crée des pseudo-potentiels dits à normes conservées [14, 15]. En plus des conditions évoquées ci-dessus, la génération de pseudo-potentiels à normes conservées nécessitent de :

- ne contenir aucun noeud afin d'obtenir un PP le plus mou possible,
- s'assurer que les dérivées logarithmiques des fonctions réelles et des pseudo-fonctions, ainsi que leur dérivée première par rapport à l'énergie soient égales pour $r > r_c$.
- conserver la densité de charge de chaque orbitale de valence : $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = \langle \tilde{\phi}_i | \tilde{\phi}_i \rangle$

Cette dernière propriété instaure la condition de conservation de la norme.

Pseudo-potentiels ultra-mous

Les pseudo-potentiels à norme conservée sont transférables d'un système chimique à un autre si le rayon de coupure r_c est choisi au plus près du maximum le plus externe de la fonction d'onde tous-électrons. Pour les métaux de transition et les éléments de type $2p$ qui ont des orbitales très contractées, cette condition impose un rayon de coupure très petit. Cependant, cela nécessite l'utilisation de pseudo-potentiels durs, où la base d'ondes planes est étendue et donc coûteuse.

Pour éviter ce problème, D. Vanderbilt créé en 1990 une nouvelle approche de construction des pseudo-potentiels [16], où la norme des pseudo-orbitales n'a pas à être conservée. En supprimant cette condition, les rayons de coupure peuvent être choisis indépendamment de la position du dernier maximum des fonctions de valence tous-électrons, et les pseudo-fonctions peuvent être construites arbitrairement lisse dans la région de cœur. Les nouveaux pseudo-potentiels qui sont alors utilisés sont qualifiés d'«ultra-mous».

L'intérêt de ces pseudo-potentiels est que le rayon de coupure choisi peut être plus élevé qu'avec la condition de normalisation. Ainsi l'énergie de troncature qui définit la dimension de la base d'ondes planes est plus faible. Néanmoins, une telle base ne permet pas de retrouver toute la charge du système, il faut alors faire intervenir des fonctions d'augmentation $Q_{nm}(\vec{r})$ strictement localisées dans la région de cœur pour compenser ce déficit. Concrètement, à la place de la contrainte de normalisation, une nouvelle contrainte d'orthonormalisation généralisée est

introduite telle que :

$$\langle \phi_i | S \{ \vec{R}_I \} | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (1.32)$$

où S est une matrice dépendant des positions atomiques telle que :

$$S \{ \vec{R}_I \} = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I| \quad (1.33)$$

avec :

$$q_{nm} = \int Q_{nm}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (1.34)$$

Tout comme $Q_{nm}(\vec{r})$ les fonctions $\beta_n^I(\vec{r}) = \beta_n(\vec{r} - \vec{R}_I)$ sont intrinsèques aux pseudo-potentiels et sont différentes selon le type d'atome. Elles s'expriment sous la forme d'un produit d'une fonction angulaire et d'une fonction radiale qui s'annule pour des distances supérieures à r_c . Les indices n et m parcourent le nombre total de ces fonctions.

La densité électronique de valence s'écrit alors :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{n_v} \{ |\phi_i(\vec{r})|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}(\vec{r}) \langle \phi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \phi_i \rangle \} \quad (1.35)$$

où n_v est le nombre de fonctions de valence. Le premier terme correspond à la composante non localisée qui nécessite peu d'ondes planes, et le deuxième à la contribution localisée, développée avec un grand nombre d'ondes planes.

1.1.7 Fonctions et centres de Wannier

Dans les systèmes périodiques, les fonctions de Bloch ne permettent pas de décrire directement des phénomènes localisés, comme une liaison chimique par exemple. G. H. Wannier propose en 1937 [17] d'obtenir des fonctions $|\vec{R}_n\rangle$, appelées par la suite fonctions de Wannier, qui s'obtiennent par une transformation unitaire des orbitales de Bloch $|\psi_{n\vec{k}}\rangle$ dans l'espace réel :

$$|\vec{R}_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{BZ} |\psi_{n\vec{k}}\rangle e^{-i\vec{R}\cdot\vec{k}} d\vec{k} \quad (1.36)$$

où V est le volume de la maille primitive. Pour permettre d'obtenir des fonctions localisées au maximum, N. Marzari et D. Vanderbilt, ont trouvé un moyen de minimiser la dispersion de ces fonctions par des rotations unitaires adéquates des orbitales de Bloch occupées [18]. L'intérêt de ces fonctions de Wannier localisées au maximum est de se rapprocher d'une description

orbitale qui peut directement être interprétée pour décrire les interactions entre atomes. Cependant, la représentation et l'interprétation de ces fonctions dans des matériaux désordonnés peuvent s'avérer très complexes. C'est pourquoi, la position des centres de symétrie de ces fonctions, appelés centres de Wannier, est aussi calculée. Ils permettent également d'évaluer la nature des interactions entre les atomes. La localisation de ces centres a déjà montré son utilité dans l'analyse de la structuration de matériaux amorphes [19–21].

1.2 Dynamique moléculaire

1.2.1 Généralités

Equations du mouvement

Pour la synthèse *in silico* de verres, afin de reproduire les processus de trempe et les périodes de mélange de phases, nous avons été amenés à utiliser la dynamique moléculaire. Cette technique est apparue dans les années 50 avec les premiers algorithmes permettant de modéliser l'évolution temporelle d'un système à l'échelle microscopique. Depuis, le développement de nouvelles méthodologies ainsi que l'importante augmentation des moyens de calcul ont permis de considérer des systèmes de plus en plus grands, de plusieurs centaines de milliers d'atomes, et de plus en plus précis. A l'heure actuelle, la dynamique moléculaire est utilisée dans de nombreux domaines de la chimie, de la biologie et de la physique.

Dans ce cadre, nous considérons N particules se déplaçant sous l'action d'un potentiel U . Ces particules sont caractérisées par leur position \vec{R} et leur quantité de mouvement \vec{P} qui est le produit de leur masse m et de leur vitesse \vec{V} . Pour simplifier les écritures, l'ensemble des positions $\{\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N\}$ et l'ensemble des quantités de mouvement $\{\vec{P}_1, \vec{P}_2, \dots, \vec{P}_N\}$ seront dénommés respectivement \vec{R}^N et \vec{P}^N . En supposant que le potentiel s'appliquant sur les particules ne dépend que de \vec{R}^N , l'hamiltonien du système s'écrit :

$$H(\vec{R}^N, \vec{P}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{\vec{P}_I^2}{2m_I} + U(\vec{R}^N) \quad (1.37)$$

Les forces qui s'exercent sur la I^{eme} particule dérivent du potentiel U telles que :

$$\vec{F}_I(\vec{R}^N) = -\frac{\partial U(\vec{R}^N)}{\partial \vec{R}_I} \quad (1.38)$$

En dérivant l'hamiltonien par \vec{P}_I puis par \vec{R}_I , quel que soit I , nous obtenons les équations du mouvement :

$$\frac{\partial H}{\partial \vec{P}_I} = \frac{\vec{P}_I}{m_I} = \dot{\vec{R}}_I \quad (1.39)$$

$$-\frac{\partial H}{\partial \vec{R}_I} = -\frac{\partial U(\vec{R}^N)}{\partial \vec{R}_I} = \vec{F}_I(\vec{R}^N) = \dot{\vec{P}}_I \quad (1.40)$$

Avec lesquelles nous obtenons la seconde loi de Newton :

$$m_I \ddot{\vec{R}}_I = \vec{F}_I(\vec{R}^N) \quad (1.41)$$

Ces équations du mouvement peuvent aussi être déduites du formalisme de Lagrange où le lagrangien a pour expression :

$$L(\vec{R}^N, \dot{\vec{R}}^N) = \sum_{I=1}^N \frac{1}{2} m_I \dot{\vec{R}}_I^2 - U(\vec{R}^N) \quad (1.42)$$

qui aboutit à l'équation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L}{\partial \vec{R}_I} \quad (1.43)$$

Les deux formulations pour les équations du mouvement sont équivalentes, mais en dynamique moléculaire, c'est le formalisme de Lagrange qui est le plus souvent usité.

Description des ensembles thermodynamiques

Les équations du mouvement sont invariantes par la transformation $t \rightarrow -t$ et l'énergie totale est une constante du mouvement, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial E}{\partial t} = \frac{\partial H(\vec{R}^N, \vec{P}^N)}{\partial t} = 0 \quad (1.44)$$

Ces deux propriétés permettent de faire le lien entre des calculs réalisés à échelle microscopique et la physique statistique qui nous permet d'accéder aux observables macroscopiques. Cette dernière est basée sur le concept d'ensemble de Gibbs qui stipule qu'une observable macroscopique peut être engendrée par un ensemble de configurations microscopiques différentes. Par exemple, une température pourra être engendrée par une multitude de configurations de particules, avec

des positions et des vitesses différentes. Par conséquent, pour étudier un système, plutôt que de connaître avec précision la position et la vitesse de chaque particule, il suffit de réaliser une moyenne sur un grand nombre de configurations indépendantes les unes des autres.

Un ensemble statistique correspond à un échantillon de points de l'espace des phases à $6N$ dimensions, chaque particule ayant 3 coordonnées et 3 composantes de vitesse. Il est défini par des grandeurs macroscopiques (ou variables thermodynamiques) fixées qui peuvent être une énergie E , une température T , une pression P , un volume V , un nombre de particules N ou un potentiel chimique μ .

Il peut alors être défini plusieurs ensembles fondamentaux, qui correspondent à toutes les configurations microscopiques aboutissant aux mêmes grandeurs macroscopiques données :

- Ensemble NVE ou microcanonique : les configurations microscopiques ont le même nombre de particules N , le même volume V et la même énergie totale E .
- Ensemble NVT ou canonique : le nombre de particules N , le volume V et la température T sont fixés. Pour contrôler la température dans une dynamique moléculaire, des thermostats sont ajoutés à la simulation.
- Ensemble NPT ou isothermique-isobarique : mêmes nombre de particules N , pression P et température T , pour toutes les configurations microscopiques. Lors d'une dynamique moléculaire, des barostats sont ajoutés à la simulation pour contrôler la pression.
- Ensemble μ VT ou grand-canonique : le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont donnés. Pour fixer le potentiel chimique dans les simulations, un réservoir externe permet d'ajouter ou retirer des particules de manière concertée avec l'énergie.

Les variables thermodynamiques qui décrivent un ensemble spécifient les conditions dans lesquelles l'expérience est menée. Dans le cas de synthèses de verres de chalcogénures, la trempe se fait sous vide dans un tube de silice. Le nombre de particules (qui sont des atomes) et le volume restent constants, et la température est contrôlée. Nous nous placerons donc préférentiellement dans l'ensemble canonique lors des simulations.

Utilisation de thermostat

Quand des particules sont en mouvement, elles ont une énergie cinétique non nulle qui génère un échauffement. Lors d'une simulation de dynamique moléculaire, les atomes se déplacent en libérant de la chaleur, ce qui aura tendance à augmenter la température globale de l'échantillon. Si nous nous plaçons dans l'ensemble NVT, cette augmentation de température n'est pas

permise et différentes méthodes ont été développées pour permettre d'ajouter aux simulations un thermostat fictif qui contrôlerait ces possibles échauffements. Le thermostat que nous avons utilisé dans ces travaux a été proposé par S. Nosé et W. G. Hoover en 1984. Le principe est d'ajouter un nouveau potentiel dans l'hamiltonien dépendant d'une variable supplémentaire (autres que les variables \vec{R}^N et \vec{P}^N), qui impose une force de friction sur les particules [22, 23]. Puis, pour régler les problèmes de non-ergodicité, c'est-à-dire lorsque la moyenne temporelle d'une observable ne correspond pas à la moyenne sur l'ensemble NVT, une technique de thermostats en chaîne, où chaque thermostat régule la température de celui d'avant, a été développée par Martyna *et al.* [24]. Cette méthode permet également de mieux assurer la maîtrise de la température des systèmes par rapport à l'utilisation d'un unique thermostat.

1.2.2 Dynamique moléculaire *ab initio*

Pour les systèmes amorphes à base de chalcogènes, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de champ de force adapté pour décrire convenablement le potentiel d'interactions entre les atomes. C'est pourquoi nous avons utilisé les lois quantiques, plus précises mais coûteuses, pour faire évoluer nos systèmes.

Dynamique moléculaire de Born-Oppenheimer

La dynamique moléculaire de type Born-Oppenheimer (*Born-Oppenheimer molecular dynamics* - *BOMD* en anglais) est une extension de la dynamique classique. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler les mouvements nucléaires de ceux des électrons. Nous traitons alors classiquement l'évolution des positions atomiques en utilisant l'énergie électronique totale des électrons obtenue par DFT comme potentiel d'interaction $U(\vec{R}^N)$, ne dépendant que des positions atomiques. Les étapes principales de la BOMD sont les suivantes :

- Résolution de l'équation de Schrödinger électronique pour une configuration fixe des atomes à un instant t par une procédure de champ auto-cohérent.
- Calcul des forces s'exerçant sur les noyaux à partir du gradient de l'énergie électronique.
- Evolution des positions atomiques à partir d'une dynamique newtonienne et d'un pas d'intégration des équations du mouvement Δt choisi.

Ces trois étapes sont répétées pour tous les pas d'évolution temporelle, impliquant alors un nouveau calcul de la fonction d'onde à chaque itération. Pour les systèmes de plusieurs centaines d'atomes tels que ceux étudiés dans le cadre de cette thèse, ces calculs sont très coûteux en

temps et en mémoire, et nous pouvons être confrontés à des problèmes de non-convergence lors des nombreuses procédures SCF.

Dynamique moléculaire Car-Parrinello

R. Car et M. Parrinello ont proposé en 1985 une méthode qui n'utilise que le formalisme de la dynamique moléculaire classique pour faire évoluer le système, et qui permet de ne pas recalculer la fonction d'onde à chaque pas. L'idée est de donner une masse fictive aux orbitales électroniques et de les faire évoluer en utilisant les équations du mouvement classiques.

Pour cela, le lagrangien postulé par Car et Parrinello [25] s'écrit :

$$L_{CP} [\vec{R}^N, \dot{\vec{R}}^N, \{\phi_i\}, \{\dot{\phi}_i\}] = \sum_I \frac{1}{2} m_I \dot{\vec{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle - \epsilon^{KS} [\vec{R}^N, \{\phi_i\}] \quad (1.45)$$

où le premier terme représente l'énergie cinétique des noyaux, et le dernier l'énergie KS avec des contraintes liées à l'orthonormalisation des fonctions d'onde tel que :

$$\epsilon^{KS} [\vec{R}^N, \{\phi_i\}] = E_{KS} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (1.46)$$

Le deuxième terme de l'équation (1.45), est spécifique au lagrangien de Car et Parrinello et peut s'interpréter comme l'énergie cinétique des degrés de libertés électroniques, où μ est une masse fictive de dimension $[E] \times [t^2]$. De la même manière qu'en mécanique classique, nous obtenons les équations d'Euler-Lagrange :

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \vec{R}_I} \quad (1.47)$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L_{CP}}{\partial \langle \dot{\phi}_i |} = \frac{\partial L_{CP}}{\partial \langle \phi_i |} \quad (1.48)$$

qui nous permettent d'obtenir les équations du mouvement Car-Parrinello :

$$m_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = - \frac{\partial E^{KS}}{\partial \vec{R}_I} + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (1.49)$$

$$\mu \ddot{\phi}_i(t) = - \frac{\delta E^{KS}}{\delta \langle \phi_i |} + \sum_j \Lambda_{ij} |\phi_j\rangle \quad (1.50)$$

D'après ces équations les noyaux évoluent avec une température physique instantanée dépendant de $\sum_I m_I \dot{R}_I^2$ alors qu'une température fictive dépendant de $\sum_i \mu \langle \dot{\phi}_i | \dot{\phi}_i \rangle$ est associée aux degrés de liberté électroniques. Tant que cette température fictive reste faible, l'approximation de Born-Oppenheimer est valide et les résultats des simulations sont physiquement acceptables. Il faut donc s'assurer que la température électronique fictive reste basse et que les noyaux ne refroidissent pas au profit des degrés de libertés électroniques fictifs.

La quasi adiabaticité du système est garantie au cours du temps si les spectres de fréquences des électrons et des noyaux ne se recouvrent pas. Pour cela il faut que la différence entre la fréquence minimale électronique ω_e^{min} et la fréquence maximale des noyaux ω_N^{max} soit grande. Nous ne pouvons pas contrôler ω_N^{max} puisqu'elle ne dépend que du système étudié, en fonction des différents éléments et de leur nombre, mais ω_e^{min} dépend de la différence énergétique entre le plus bas niveau énergétique vacant (LUMO) et le plus haut occupé (HOMO), ainsi que de la masse fictive μ :

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{\Delta E_{HOMO-LUMO}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.51)$$

S'il n'est pas possible d'agir sur $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ qui est intrinsèque au système, nous pouvons choisir une valeur de μ suffisamment petite pour éviter le recouvrement des spectres de vibrations. Cependant, dans le cas d'un système métallique, avec un $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ nul, le choix de μ ne permet pas de contrôler la valeur de ω_e^{min} .

Le pas de temps est également conditionné par la masse fictive de l'électron :

$$\Delta t^{max} \propto \frac{1}{\omega_e^{max}} \propto \left(\frac{\mu}{E_{troncature}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.52)$$

où $E_{troncature}$ est l'énergie limite choisie pour le développement de la base d'ondes planes. Finalement, ces équations montrent que si une grande valeur de μ est choisie pour avoir un pas d'intégration large, l'évolution risque de ne pas être adiabatique, et donc ne pas être physique. A l'inverse, si le μ est petit, l'adiabaticité est assurée, mais le pas d'intégration temporelle étant petit, les calculs seront plus longs.

1.3 Calculs de paramètres RMN

1.3.1 Généralités sur la RMN

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire est apparue en 1946 lorsque F. Bloch et E. M. Purcell ont réalisé des mesures de magnétisme nucléaire par induction magnétique. Par la suite, des développements rapides de nouvelles techniques ont permis à la RMN de s'imposer dans divers domaines, comme la chimie organique, la chimie du solide, les verres, la biologie, la médecine,... En effet, elle fournit des informations structurales, en particulier sur l'ordre local des noyaux sondés, mais également des informations sur des phénomènes dynamiques qui peuvent se produire au sein d'une molécule ou d'un matériau.

Effet Zeeman

La technique de spectroscopie RMN repose sur l'utilisation du moment magnétique $\vec{\mu}$ non nul chez certains noyaux atomiques, et qui dépend directement du moment cinétique de spin nucléaire, noté \vec{I} , par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad (1.53)$$

où γ est le rapport gyromagnétique, spécifique au noyau considéré. Dans une description quantique, le moment cinétique de spin nucléaire est un opérateur vectoriel, noté \hat{I} , dont les composantes selon les axes cartésiens x, y et z sont respectivement les opérateurs \hat{I}_x , \hat{I}_y et \hat{I}_z . Seul un de ces opérateurs a des valeurs propres quantifiées, il est d'usage de choisir celui-ci comme étant \hat{I}_z . Les vecteurs propres de \hat{I}_z , sont les différents états d'énergie du noyau considéré, notés $|I, M\rangle$, où I est le nombre quantique de spin nucléaire (ex : 1/2 pour H) et M le nombre quantique magnétique de spin nucléaire pouvant prendre $2I + 1$ valeurs décrivant l'ensemble $\{-I + n \mid n = 0, \dots, 2I\}$. En l'absence de champ magnétique extérieur, ces états sont dégénérés. Cependant, lorsqu'un champ magnétique uniforme externe est appliqué, \vec{B}_0 selon l'axe O_z , il y a une levée de dégénérescence de ces états, qui vont être séparés deux à deux de $\omega_0 = -\gamma B_0$, qui définit la fréquence de Larmor, de l'ordre de la centaine de MHz. C'est l'effet Zeeman. L'hamiltonien qui décrit l'interaction Zeeman est de la forme :

$$\hat{H}_z = -\omega_0 \hat{I}_z \quad (1.54)$$

et est à ajouter à l'hamiltonien usuel si nous voulons prendre en compte cette interaction dans les calculs. Cette levée de dégénérescence implique, en suivant une statistique de Boltzmann, que les niveaux à faible M seront plus peuplés que les niveaux à forts M et cela engendrera une magnétisation \vec{M}_0 de l'échantillon, parallèle à \vec{B}_0 . Cependant, cette aimantation est très faible et il n'est pas possible de la mesurer par une mesure de susceptibilité.

Décroissance d'induction libre

Un second champ radio-fréquence \vec{B}_{rf} va alors être appliqué à une fréquence d'oscillation proche de ω_0 , dans un axe orthogonal à O_z , de telle sorte qu'au bout d'un certain temps, \vec{M}_0 se retrouvera basculé dans le plan xy , perpendiculaire à \vec{B}_0 . Il est très important que ω_{rf} soit une fréquence proche de ω_0 pour qu'il puisse y avoir des transitions quantiques entre les états propres de \hat{I}_z . Etant hors équilibre la statistique de Boltzmann n'est plus valide, la répartition de population entre les états propres change et \vec{M}_0 aussi.

Quand le champ \vec{B}_{rf} est arrêté, le système retourne vers une distribution de Boltzmann dans les niveaux quantiques par des transitions entre les états propres avec des "sauts" énergétiques de $\pm\omega_0$. Expérimentalement, \vec{M}_0 va retourner à son état d'équilibre, le long de l'axe O_z avec un mouvement de rotation de fréquence ω_0 autour de cet axe. D'après les équations de Maxwell, la rotation de ce champ magnétique va générer un champ électrique détectable à l'aide d'une bobine et créer un signal électrique radio-fréquence appelé décroissance d'induction libre (*Free Induction Decay - FID* en anglais). Le signal a la forme d'une sinusoïde atténuée qui nous permettra par transformée de Fourier, d'obtenir un spectre RMN et la valeur de ω_0 .

1.3.2 Interactions internes en RMN du solide

L'interaction Zeeman ainsi que celle entre le système et le champ radio-fréquence sont dites externes car elles ne dépendent pas de l'environnement du noyau sondé. Là où la RMN est intéressante, c'est parce qu'il existe d'autres interactions, internes cette fois-ci, qui dépendent de l'environnement du noyau, et qui vont plus ou moins influencer sur le signal FID. Ces interactions sont le déplacement chimique (CS), le couplage quadripolaire (Q), l'interaction dipolaire (D), le couplage J (J) et le déplacement métallique (MS). L'hamiltonien pour décrire le système de spin lors de la mesure s'écrit donc :

$$\hat{H}_{spin} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_Q + \hat{H}_D + \hat{H}_J + \hat{H}_{MS} \quad (1.55)$$

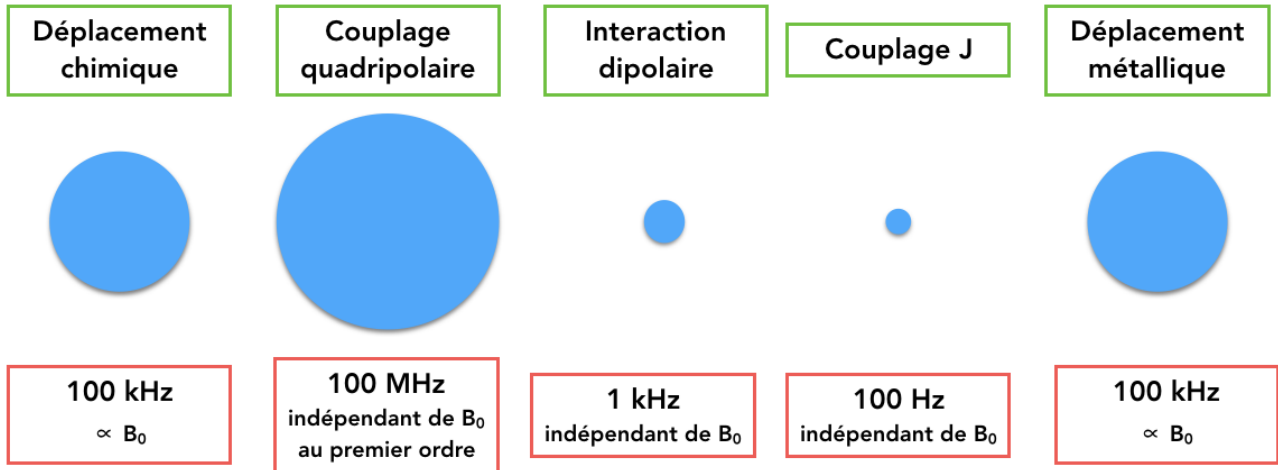


FIGURE 1.2 – Principales interactions internes intervenant lors d’une mesure RMN en phase solide. Leur différent ordre de grandeur ainsi que leur dépendance au champ \vec{B}_0 est mentionnée.

Dans la figure 1.2 l’influence relative de ses différentes interactions est représentée. Dans les systèmes que nous avons étudiés, nous négligeons l’interaction dipolaire et le couplage J.

Déplacement chimique

Tenseur d’écrantage

Les électrons présents autour du noyau sont responsables de l’interaction de déplacement chimique. En effet, sous l’application du champ extérieur \vec{B}_0 , les électrons vont se mettre en mouvements corrélés et créer une densité de courant, qui va elle même induire un champ magnétique \vec{B}_{ind} tel que $\vec{B}_{ind} = -\overset{\leftrightarrow}{\sigma}\vec{B}_0$, où $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ est un tenseur d’écrantage de rang 2. L’hamiltonien décrivant l’interaction de déplacement chimique s’écrit alors :

$$\hat{H}_{CS} = -\gamma\hbar\hat{I}\cdot\overset{\leftrightarrow}{\sigma}\cdot\vec{B}_0 \quad (1.56)$$

Pour le noyau considéré, le champ induit s’additionne au champ externe \vec{B}_0 , et les sauts énergétiques lors du retour à l’équilibre sont égaux à $\omega = \omega_0 + \omega_{ind}$ (cf figure 1.3). Le déplacement chimique δ_{iso} que l’on mesure expérimentalement en ppm se définit alors par :

$$\delta_{iso} = \frac{\omega - \omega_{ref}}{\omega_{ref}} \cdot 10^6 \quad (1.57)$$

où ω_{ref} est la fréquence de résonance d’un noyau de référence.

Le champ \vec{B}_{ind} est calculé en tout point \vec{R} de l’espace, en utilisant la loi de Biot et Savart :

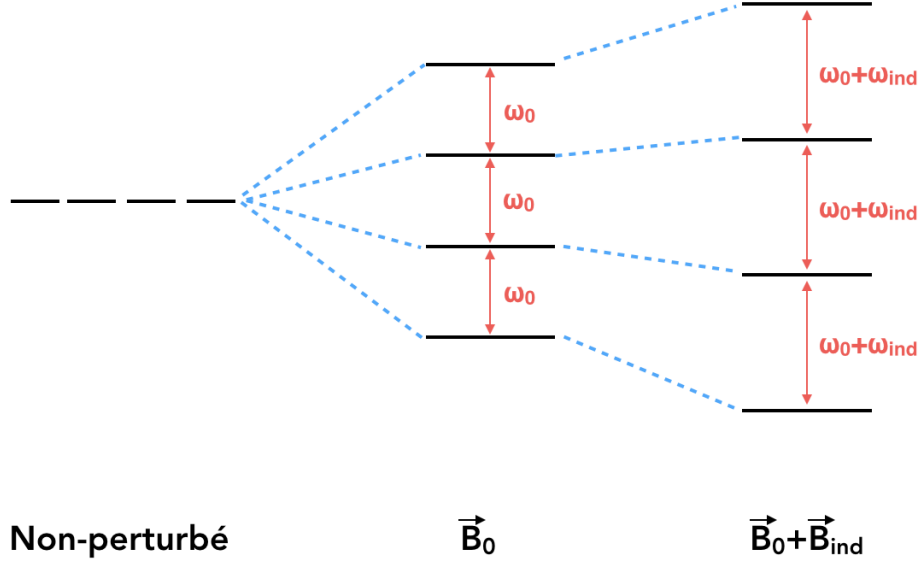


FIGURE 1.3 – Illustration de la levée de dégénérescence des états d'un noyau de spin 3/2 par effet Zeeman lors de l'application d'un champ magnétique \vec{B}_0 , puis lorsque le noyau est écranté par un champ induit \vec{B}_{ind} .

$$\vec{B}_{ind}(\vec{R}) = \frac{1}{c} \int \vec{j}_{ind}(\vec{r}) \wedge \frac{\vec{R} - \vec{r}}{|\vec{R} - \vec{r}|^3} d\vec{r} \quad (1.58)$$

où c est la vitesse de propagation de la lumière dans le vide et $\vec{j}_{ind}(\vec{r})$ la densité volumique de courant en un point \vec{r} de l'espace. Pour calculer $\vec{\sigma}$, il suffit donc de calculer $\vec{j}_{ind}(\vec{r})$. Pour cela, nous utilisons l'opérateur courant $\hat{J}(\vec{r})$ qui est la somme des opérateurs courant paramagnétique $\hat{J}^p(\vec{r})$ et courant diamagnétique $\hat{J}^d(\vec{r})$:

$$\hat{J}(\vec{r}) = \hat{J}^p(\vec{r}) + \hat{J}^d(\vec{r}) \quad (1.59)$$

$$\hat{J}^p(\vec{r}) = -\frac{\hat{p}|\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| + |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}|\hat{p}}{2} \quad (1.60)$$

$$\hat{J}^d(\vec{r}) = -\frac{\vec{B}_0 \wedge \vec{r}}{2c} |\vec{r}\rangle\langle\vec{r}| \quad (1.61)$$

$\vec{j}_{ind}(\vec{r})$ ne peut être évalué en utilisant simplement la DFT reposant sur l'équation de Schrödinger indépendante du temps, puisque la réponse électronique à un champ magnétique extérieur doit être étudiée. Plutôt que de se placer dans un modèle dépendant du temps, et au vu de la faible force des champs appliqués (env. 20T), un traitement perturbatif peut être envisagé.

Ainsi, l'hamiltonien perturbé, sans considérer les autres interactions RMN devient :

$$\hat{H} = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \hat{V}(\vec{r}) + \frac{1}{2c}\vec{r} \wedge \hat{p} \cdot \vec{B}_0 + \frac{1}{8c^2}(\vec{B}_0 \wedge \vec{r})^2 \quad (1.62)$$

Les deux premiers termes représentent l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}^{(0)}$, le troisième est la perturbation au premier ordre $\hat{H}^{(1)}$ et le dernier terme est négligé. Dès lors, nous pouvons remarquer que $\hat{J}^p(\vec{r})$ ne dépend pas de \vec{B}_0 et peut s'écrire comme $\hat{J}^{(0)}(\vec{r})$, la partie non perturbée de l'opérateur courant. Ainsi, $\hat{J}^d(\vec{r})$ peut s'écrire $\hat{J}^{(1)}(\vec{r})$, perturbation au premier ordre de l'opérateur courant. nous pourrions alors calculer $\vec{J}_{ind}(\vec{r})$ par la relation :

$$\vec{J}_{ind}(\vec{r}) = \sum_{occ} [\langle \phi_{occ}^{(1)} | \hat{J}^{(0)}(\vec{r}) | \phi_{occ}^{(0)} \rangle + \langle \phi_{occ}^{(0)} | \hat{J}^{(0)}(\vec{r}) | \phi_{occ}^{(1)} \rangle + \langle \phi_{occ}^{(0)} | \hat{J}^{(1)}(\vec{r}) | \phi_{occ}^{(0)} \rangle] \quad (1.63)$$

où les $\phi_{occ}^{(0)}$ sont les orbitales Kohn-Sham occupées de l'hamiltonien non perturbé $\hat{H}^{(0)}$ et les $\phi_{occ}^{(1)}$ sont les perturbations au premier ordre des $\hat{H}^{(0)}$, projetées sur l'espace des états vacants obtenus sans perturbation.

En connaissant \vec{B}_0 et \vec{B}_{ind} , une matrice représentative du tenseur $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ peut être calculée. Les valeurs propres du tenseur sont classées selon la convention d'Haerberlen [26] : $|\sigma_{zz} - \sigma_{iso}| > |\sigma_{xx} - \sigma_{iso}| > |\sigma_{yy} - \sigma_{iso}|$. Par une combinaison de ces termes, nous obtenons trois paramètres qui caractérisent les déformations du nuage électronique local :

$$\sigma_{iso} = (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})/3 \quad (1.64)$$

$$\sigma_{aniso} = \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \quad (1.65)$$

$$\eta_\sigma = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{aniso}} \quad (1.66)$$

σ_{iso} va déterminer l'emplacement du spectre sur l'axe des abscisses, σ_{aniso} la largeur de raie et η_σ la forme de la raie (figure 1.4). Le lien avec l'expérience se fait par la relation $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$ où σ_{ref} est l'écrantage du noyau de référence.

Problème de l'invariance de jauge

D'après l'équation de Maxwell où la divergence du champ magnétique \vec{B}_0 est nulle, \vec{B}_0 découle d'un potentiel vecteur $\vec{A}(\vec{r})$ tel que :

$$\vec{B}_0 = \vec{\nabla} \wedge \vec{A}(\vec{r}) \quad (1.67)$$

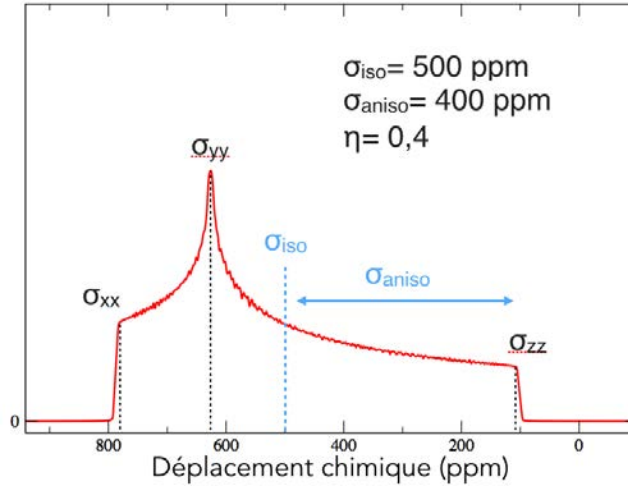


FIGURE 1.4 – Exemple d'un spectre RMN d'un noyau de spin 1/2.

où $\vec{A}(\vec{r})$ est appelée jauge. Dans le cas où elle est symétrique, avec pour origine \vec{R} , la jauge s'écrit :

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{2} \vec{B}_0 \wedge (\vec{r} - \vec{R}) \quad (1.68)$$

Or, le rotationnel du gradient ($\vec{\nabla} \wedge \vec{\nabla}$) est toujours nul, un potentiel scalaire λ peut alors être introduit tel que la jauge

$$\vec{A}'(\vec{r}) = \vec{A}(\vec{r}) - \vec{\nabla} \lambda \quad (1.69)$$

donne lieu au même champ magnétique \vec{B}_0 . Cette transformation de la jauge conduit à une modification de l'origine de jauge qui devrait donc pouvoir être choisie de façon arbitraire. Dans le cas idéal où une infinité de fonctions de base est utilisée, \vec{j}_{ind} ne dépend pas de l'origine de jauge, mais ce n'est plus le cas lorsque la base est tronquée comme dans le cas de nos calculs. En effet, la contribution diamagnétique du courant converge beaucoup plus vite, en terme de taille de base, que la contribution paramagnétique. Différents formalismes cherchent à pallier cette difficulté qui est appelé problème d'invariance de jauge.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons été amenés à utiliser le formalisme GIAO (*Gauge Invariant Atomic Orbitals* en anglais) pour les systèmes moléculaires [27, 28]. Dans cette méthode, chaque fonction de base dépend d'une origine de jauge qui lui est propre, de manière à avoir une distribution des origines de jauge dans l'espace. Ces fonctions, appelées couramment orbitales de London, permettent de réduire la contribution paramagnétique de la densité de courant, et ainsi de minimiser l'erreur due à l'utilisation d'une base finie.

Pour les systèmes périodiques, nous avons principalement utilisé le formalisme GIPAW (*Gauge-*

Including Projector Augmented-Wave en anglais) introduit par Pickard et Mauri en 2001 [29] qui permet l'utilisation de pseudo-potentiels tout en conservant l'invariance translationnelle du courant. Avec le logiciel CASTEP que nous utilisons, des pseudo-potentiels ultra-mous sont générés à la volée [30]. Dans quelques cas pour des systèmes périodiques nous avons eu recours à la méthode LAPW+lo [31], méthode tous électrons.

Couplage quadripolaire

Le couplage quadripolaire est une interaction électrostatique entre la charge positive du noyau et la charge négative des électrons qui l'entourent. Quand le spin du noyau est 1/2, la distribution de charge du noyau est de symétrie sphérique et par effets de compensation, il n'y a pas de couplage quadripolaire global. Cependant, quand le spin est supérieur à 1/2, la symétrie de distribution de charge n'est pas sphérique et le noyau présente un moment quadripolaire électrique Q non nul, dépendant uniquement du noyau considéré. La répartition des charges dans l'atome est décrite par le tenseur de gradient de champ électrique (*Electric Field Gradient* - *EFG* en anglais) $\overset{\leftrightarrow}{V}$ de rang 2. L'interaction du noyau avec le champ \vec{B}_0 sera exprimée dans l'hamiltonien pour chaque noyau par la contribution :

$$\hat{H}_Q = \frac{eQ}{6I(2I-1)\hbar} \hat{I} \cdot \overset{\leftrightarrow}{V} \cdot \hat{I} \quad (1.70)$$

Une matrice représentative de $\overset{\leftrightarrow}{V}$ est calculée composante par composante après une procédure SCF par les relations :

$$V_{i,j} = \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}} \left[\left(\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \nabla^2 \right) v(\vec{r}) \right] \quad (1.71)$$

où x_i ou $x_j = x, y$ ou z , les coordonnées cartésiennes de l'espace, et où $v(\vec{r})$ est le potentiel électrostatique du système. Une autre formulation qui fait intervenir le champ électrique local $\vec{E}(\vec{r})$ s'écrit :

$$V_{i,j} = \lim_{\vec{r} \rightarrow \vec{R}} \left(\frac{\partial E_i(\vec{r})}{\partial x_j} - \frac{1}{3} \delta_{i,j} \sum_{p=i,j,k} \frac{\partial E_p(\vec{r})}{\partial x_p} \right) \quad (1.72)$$

$E_i(\vec{r})$ est la composante selon le i^{eme} axe cartésien de $\vec{E}(\vec{r})$ qui peut être calculée à partir de la densité de charge $\rho(\vec{r})$ obtenue par un calcul DFT :

$$E_i(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} (x_i - x'_i) d\vec{r}' \quad (1.73)$$

x_i et x'_i sont les composantes de \vec{r} et \vec{r}' selon le i^{eme} axe cartésien, et $\rho(\vec{r}')$ est la densité de charge au point \vec{r}' de l'espace.

Les valeurs propres du tenseur $\overset{\leftrightarrow}{V}$ vérifient la relation d'ordre $|V_{zz}| > |V_{yy}| > |V_{xx}|$ et permettent de définir deux paramètres :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{h} \quad (1.74)$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad (1.75)$$

où C_Q est la constante de couplage quadripolaire qui peut être positive ou négative et qui va influencer sur la largeur du spectre et η_Q est le paramètre d'asymétrie associé, compris entre 0 et 1. La connaissance de ces paramètres, en plus de ceux trouvés par le tenseur d'écrantage, permettent de reconstruire les spectres RMN de systèmes diamagnétiques isolants.

Déplacement métallique

Le déplacement métallique, ou déplacement de Knight, caractérise la fréquence RMN de noyaux atomiques dans un métal comparée à celle des mêmes noyaux dans un environnement non-métallique [32]. Le déplacement observé reflète les champs magnétiques locaux produits sur les noyaux par l'aimantation des électrons de conduction. Tout comme pour l'écrantage électronique, l'interaction Zeeman se fera avec la somme du champ \vec{B}_0 et du champ \vec{B}_{MS} généré par l'aimantation des électrons de conduction. L'hamiltonien rendant compte de ce déplacement est défini par :

$$\hat{H}_{MS} = -\gamma\hbar\hat{I} \cdot \overset{\leftrightarrow}{K} \cdot \vec{B}_0 \quad (1.76)$$

où $\overset{\leftrightarrow}{K}$ est le tenseur de Knight de rang 2.

Cet effet ne dépend pas de l'environnement local du noyau sondé. S'il est fort, parfois de l'ordre de plusieurs milliers de ppm, il peut masquer les seuls effets de l'écrantage des électrons. Dans ce cas, il est difficilement possible, de tirer des informations structurales sur le composé sondé. Les verres que nous étudions sont *a priori* non conducteurs, il n'y a alors pas de déplacement métallique.

Bibliographie

- [1] E. Schrödinger. *Ann. Phys.*, 79 :361, 1926.
- [2] M. Born et R. Oppenheimer. *Ann. Phys.*, 389 :457–484, 1927.
- [3] D. R. Hartree. *Cambridge Phil. Soc.*, 24 :89–110, 1928.
- [4] L. Thomas. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 23 :542, 1927.
- [5] E. Fermi. *Z. Phys.*, 48 :73, 1928.
- [6] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 136 :864, 1965.
- [7] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [8] E. van Lenthe, E. J. Baerends, et J. G. Snijders. *J. Chem. Phys.*, 99 :4597–4610, 1993.
- [9] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pobert, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [10] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, et F. Mauri. *J. Chem. Phys.*, 118 :5746–5753, 2003.
- [11] U. von Barth et C. D. Gelatt. *Phys. Rev. B*, 21 :2222–2228, 1980.
- [12] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, et J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64 :1045, 1992.
- [13] D. R. Hamann, M. Schlüter, et C. Chiang. *Phys. Rev. Lett.*, 43 :1494–1497, 1979.
- [14] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [15] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [16] D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 41 :7892, 1990.
- [17] G. H. Wannier. *Phys. Rev. B*, 52 :191–197, 1937.
- [18] N. Marzari et D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B*, 56 :12847–12865, 1997.
- [19] P. L. Silvestrelli, N. Marzari, D. Vanderbilt, et M. Parrinello. *Solid State Com.*, 107 :7–11, 1998.
- [20] M. Fornari, N. Marzari, M. Peressi, et A. Baldereschi. *Comp. Mat. Sc.*, 20 :337–342, 2001.
- [21] D. G. McCulloch, A. R. Merchant, N. A. Marks, N. C. Cooper, P. Fitzhenry, M. M. M. Bilek, et D. R. McKenzie. *Diam. Rel. Mat.*, 12 :2026–2031, 2003.
- [22] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.

- [23] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [24] G. J. Martyna, M. L. Klein, et M. Tuckerman. *J. Chem. Phys.*, 97 :2635, 1992.
- [25] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [26] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging*, Academic Press, New York, 1976.
- [27] R. Ditchfield. *J. Chem. Phys*, 56 :5688–5691, 1972.
- [28] K. Wolinski, J. F. Hinton, et P. Pulay. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 :8251–8260, 1990.
- [29] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [30] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.
- [31] D. Singh. *Phys. Rev. B*, 43 :6388, 1991.
- [32] W. D. Knight. *Phys. Rev.*, 76 :1259, 1949.

Chapitre 2

Calcul de paramètres RMN du ^{125}Te dans des systèmes cristallins et moléculaires

Sommaire

2.1	Introduction	42
2.2	Calculs d'écrantages isotropes du ^{125}Te sur des systèmes cristallins	43
2.2.1	Validation des pseudo-potentiels	43
2.2.2	Calculs GIPAW sur les structures optimisées	46
2.2.3	Influence des interactions de van der Waals et des effets relativistes . .	47
2.3	Calculs d'écrantages isotropes du ^{125}Te sur des systèmes moléculaires	48
2.3.1	Validation des pseudo-potentiels	48
2.3.2	Influence des effets de couplage spin-orbite	49
2.4	Calculs de l'anisotropie de déplacement chimique avec le formalisme GIPAW	50
2.5	Conclusion	52
2.6	Annexes	53
	Bibliographie	57

2.1 Introduction

L'utilisation de la RMN du solide du ^{125}Te pour étudier la structuration des matériaux amorphes est très récente et peu utilisée. En effet, la faible abondance naturelle (7 %), et le relativement bas gamma ($3\gamma_{Te} = \gamma_H$) de cet isotope le rendent délicat à acquérir. Son anisotropie de déplacement chimique, parfois égale à quelques milliers de ppm [1, 2], peut engendrer un élargissement des spectres, qui complique leur interprétation. Parfois, il est nécessaire de sommer plusieurs signaux acquis sur différentes gammes de fréquences pour pouvoir reconstruire le spectre dans sa globalité, comme ce a été réalisé pour le cristal Sb_2Te_3 ou le verre GeTe_4 par Edwards *et al.* [2]. En outre, les composés à base de tellure sont souvent conducteurs ou semi-conducteurs, susceptibles de produire un déplacement métallique au cours de l'acquisition RMN. Cet effet qui ne dépend pas de l'ordre local, peut être plus important que celui du déplacement chimique, jusqu'à plusieurs milliers de ppm [3]. Il peut alors masquer les informations liées à l'écrantage des noyaux, ce qui n'est pas souhaitable lors d'une étude structurale de composé (voir chapitre 1) [4].

Les premières publications sur la RMN du solide du ^{125}Te ne datent que d'une quarantaine d'années, sur les cristaux ZnTe , CdTe , HgTe et PbTe [5]. Ces composés présentent tous l'avantage d'avoir une maille de type NaCl, ou ZnS pour le PbTe , où l'anisotropie de déplacement chimique pour le tellure est nulle. Les études sur des cristaux qui ont suivi se sont pour la plupart intéressées aux effets du déplacement métallique [3, 6–12] plutôt que du déplacement chimique [2, 8, 13, 14]. Cependant, ces études confirment que les acquisitions RMN du ^{125}Te sont complexes, car pour un même cristal, des estimations très différentes des déplacements chimiques isotropes peuvent être proposées (δ_{iso}). Notamment pour les cristaux GeTe , Sb_2Te_3 , et $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$, des écarts de plus de 1000 ppm entre deux publications peuvent être observés [2, 8, 14].

Les spectres RMN du ^{125}Te acquis sur des systèmes vitreux dans la littérature sont encore plus rares [1, 2, 14, 15]. Dans l'étude de Kaseman *et al.* publiée en 2015 sur les verres $\text{As}_x\text{Te}_{100-x}$ ($25 \leq x \leq 65$), les auteurs utilisent la technique de la projection de l'angle magique tournant (ou *projection magic-angle-turning* - *pmAT* en anglais) [14]. Cela leur permet de s'affranchir des effets anisotropes en obtenant un signal en deux dimensions qui sont les anisotropies de déplacement chimiques et les déplacements chimiques isotropes. Cette technique d'acquisition bien que prometteuse reste encore peu répandue.

A notre connaissance, aucune étude théorique de la RMN du ^{125}Te sur des cristaux n'a

été publiée. Une seule étude sur un verre de tellure, GeTe_4 , a été menée par Micoulaut *et al.* [16]. Leurs spectres RMN sont cependant en désaccord avec les spectres expérimentaux, car ils s'étendent entre 10000 et 100000 ppm selon le modèle, contre moins de 2000 ppm expérimentalement [2].

Dans ce chapitre, des calculs de paramètres RMN du ^{125}Te sur des composés cristallins et moléculaires sont présentés, pour établir une méthodologie applicable à des systèmes vitreux. Les objectifs, étaient, d'une part, de s'assurer que le formalisme GIPAW (*Gauge Including Augmented Projected Wave* en anglais) était apte à reproduire des résultats expérimentaux sur des systèmes simples et bien caractérisés, tels que des cristaux ou des molécules. D'autre part, nous voulions obtenir une calibration des paramètres calculatoires et déterminer des droites de régression linéaire, pour pouvoir les appliquer à des systèmes plus complexes comme des verres à base de tellure.

2.2 Calculs d'écrantages isotropes du ^{125}Te sur des systèmes cristallins

2.2.1 Validation des pseudo-potentiels

En considérant les résultats expérimentaux les plus récents, nous pouvions comparer nos résultats théoriques pour dix cristaux : Te [17], ZnTe [18], $\alpha\text{-As}_2\text{Te}_3$ [19], Sb_2Te_3 [20], GeTe [21], PbTe [22], CdTe [17], $\alpha\text{-TeO}_2$ [17], $\beta\text{-TeO}_2$ [23] et TeCl_4 [24]. Ils présentent des structurations variées en deux ou trois dimensions, et des modes de coordination différents allant de 2 à 6 voisins.

Les calculs avec le formalisme GIPAW [25, 26] ont été réalisés avec le code Castep [27] (version 16) en utilisant les pseudo-potentiels ultra-mous générés à la volée. La fonctionnelle Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [28] ainsi qu'une énergie de troncature de 500 eV ont été choisies. Les densités de points-k employées pour échantillonner la zone de Brillouin sont reportées dans le tableau 2.1. Il est à noter que le nombre de points-k pour obtenir une convergence des paramètres RMN est particulièrement élevée. A titre de comparaison, il avait été montré par Sykina *et al.* qu'une densité de points-k de $0,036 \text{ \AA}^{-3}$ était suffisante pour la convergence à 5 ppm de l'écrantage isotrope du ^{77}Se [29].

Afin de valider les pseudo-potentiels générés par défaut dans le formalisme GIPAW, nous

Tableau 2.1 – Critères de convergence de l'écrantage isotrope (σ_{iso}) calculé et densités de points- k utilisées pour chaque composé. Les valeurs propres au code Castep sont en noir et celles du code Wien2k sont en bleu.

Composés	ZnTe	Te	GeTe	CdTe	PbTe
Densité des points- k (\AA^{-1})	0,017	0,009	0,011	0,015	0,012
	0,008	0,011	0,011	0,007	0,008
Convergence (ppm)	< 10	< 30	< 20	< 20	< 1
	< 10	< 100	< 40	< 10	< 10
Composés	α -As ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃	α -TeO ₂	β -TeO ₂	TeCl ₄
Densité des points- k (\AA^{-1})	0,010	0,011	0,023	0,025	0,020
	0,009	0,010	0,016	0,016	0,020
Convergence (ppm)	< 30	< 10	< 1	< 1	< 1
	< 20	< 10	< 1	< 1	< 1

avons réalisé des calculs de paramètres RMN avec le code dit « tous électrons » Wien2k, avec le formalisme LAPW+lo [30]. Nous avons utilisé comme paramètre de coupure RKmax=7. Il correspond au produit du rayon minimal R des sphères atomiques construites par Wien2k, et de la norme K_{max} du plus grand vecteur de l'espace réciproque. Une énergie de troncature pour la description de la densité électronique Gmax=15 Ry a été employée. Les densités de points- k utilisées, entre 0,007 \AA^{-1} et 0,020 \AA^{-1} , sont reportées dans le tableau 2.1. La convergence médiocre de l'écrantage isotrope (σ_{iso}) du tellure cristallin en fonction du nombre de points- k utilisé est représentée en annexe. Les difficultés de convergence pourraient être dues au potentiel caractère métallique de ces composés. C'est pourquoi nous avons réalisé le calcul des densités d'états (*Density Of States* - DOS en anglais) avec le code Castep, qui donnent accès aux énergies qui séparent les états occupés des états vacants (E_{GAP}) dont les valeurs sont reportées dans le tableau 2.2. Même si ces cristaux présentent des E_{GAP} faibles compris entre

Tableau 2.2 – Energies qui séparent les états occupés des états vacants (E_{GAP}) des systèmes cristallins étudiés.

Composés	ZnTe	Te	GeTe	CdTe	PbTe	α -As ₂ Te ₃	Sb ₂ Te ₃	α -TeO ₂	β -TeO ₂	TeCl ₄
E_{GAP} (eV)	1,8	0,3	0,4	1,5	0,8	0,5	0,2	2,0	2,0	2,8

0,2 eV et 2,8 eV, caractéristiques de matériaux semi-conducteurs, ils sont néanmoins tous non nuls. Cela signifie que leur signaux RMN ne présentent pas de déplacement métallique. A titre de remarque, les trois cristaux Te, Sb₂Te₃ et α -As₂Te₃ qui ont nécessité le plus de points- k

pour obtenir la convergence des σ_{iso} , sont ceux qui présentent les E_{GAP} les plus faibles. Avec les données dont nous disposons, il est difficile d'établir si cette corrélation est une coïncidence ou une relation de cause à effet.

Nous avons comparé sur la figure 2.1 les δ_{iso} expérimentaux aux σ_{iso} calculés avec le code Castep et avec le code Wien2k. Toutes les valeurs de σ_{iso} calculés ou de δ_{iso} évalués expérimentalement sont reportées en annexe. Dans le cas idéal, les points sur les graphes devraient être alignés et nous devrions retrouver la relation usuelle $\delta_{iso} = \sigma_{ref} - \sigma_{iso}$. A partir de ces résultats, nous avons établi une régression linéaire pour chacun des deux formalismes utilisés. Les positions relatives des σ_{iso} des différents cristaux sont les mêmes entre les codes Castep et Wien2k, sauf pour le cristal α -As₂Te₃ qui se situe dans les plus faibles écrantage avec Wien2k. Le coefficient de détermination (R^2) qui mesure le pouvoir prédictif de la régression linéaire est plus élevé de 0,13 en utilisant le code Castep. Cela signifie que l'utilisation de pseudo-potentiels n'induit pas de plus grandes erreurs qu'un code dit « tous électrons ».

Nous pouvons constater que dans les deux formalismes, le GeTe est éloigné de la droite de

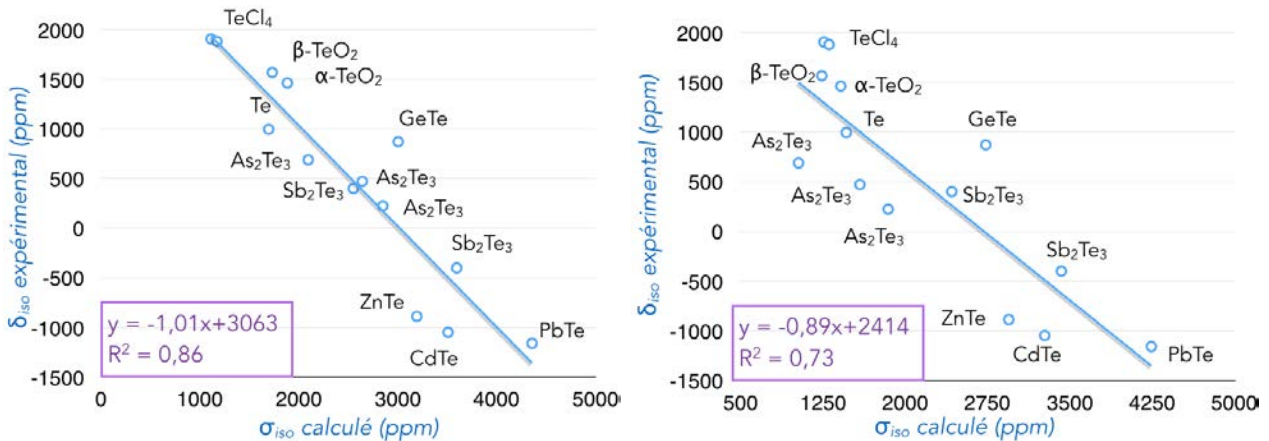


FIGURE 2.1 – Valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées avec le code Castep (à gauche) et le code Wien2k (à droite). Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

régression de presque 1000 ppm. Or, il existe dans cette structure cristalline un taux variable de lacunes de Ge, aux alentours de 10 % [31, 32], que nous n'avons pas reproduites dans les calculs. Cela peut engendrer deux sources d'erreur. La première est que la structure et la stœchiométrie ne sont pas les mêmes que celles qui sont sondées expérimentalement et la deuxième est que la présence de lacunes peut rendre le cristal métallique [33]. Nous décidons donc par la suite de ne pas tenir compte de la contribution de GeTe et nous obtenons de nouvelles régressions linéaires (figure 2.2). Dans les deux cas nous constatons une nette augmentation du R^2 , qui est

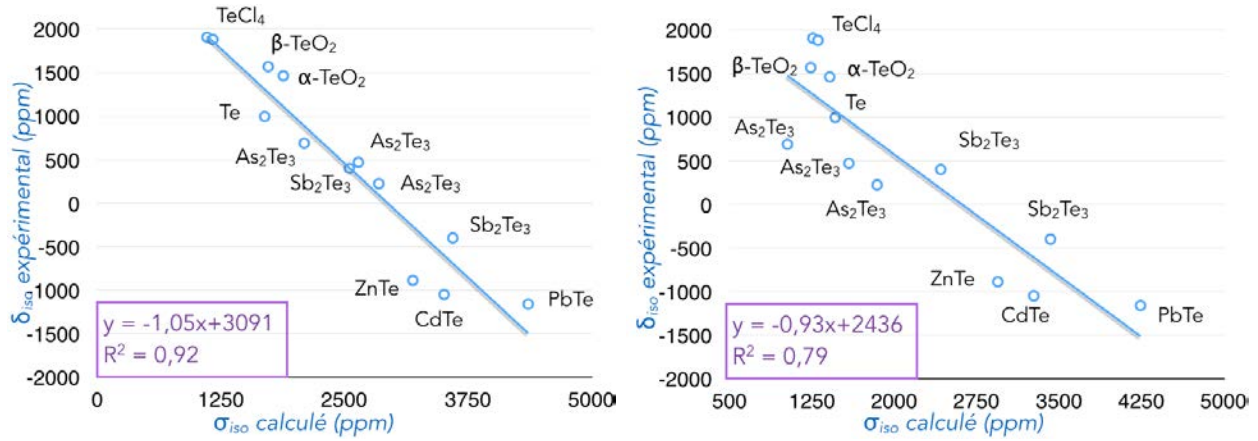


FIGURE 2.2 – Valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées avec le code Castep (à gauche) et le code Wien2k (à droite), sans considérer les valeurs de GeTe. Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

égal à 0,92 dans les calculs Castep et 0,79 dans les calculs Wien2k.

2.2.2 Calculs GIPAW sur les structures optimisées

Après avoir validé l'approche par pseudo-potentiels, nous avons cherché à améliorer l'accord avec les résultats expérimentaux en optimisant les structures avec Castep, avec les paramètres de maille fixés. Nous avons représenté les déplacements chimiques isotropes expérimentaux en fonction des écrantages isotropes calculés sur la figure 2.3. Le coefficient directeur de la droite de régression qui était de -1,05 est augmenté à -0,99, se rapprochant du cas classique de -1. La valeur à l'origine vaut 3091 ppm sans optimisation puis 2908 ppm après que les structures aient été optimisées. Dans le cas usuel, cette valeur correspond à l'écrantage de référence, qui est celui du diméthyltellure ($\text{Te}(\text{CH}_3)_2$) pour le tellure. Or, nous avons calculé $\sigma_{iso}(\text{Te}(\text{CH}_3)_2) = 2557$ ppm. La référence est donc fortement corrigée par la régression linéaire.

Bien que la valeur de R^2 soit de 1, l'erreur moyenne entre la valeur de δ_{iso} obtenue par la régression linéaire et celle évaluée expérimentalement est de 270 ppm. ZnTe et CdTe par exemple, s'éloignent de la droite affine d'environ 500 ppm, ce qui représente une erreur importante par rapport à leur valeur de δ_{iso} respective, de -888 ppm et -1049 ppm. Ces valeurs et celles obtenues sur les autres cristaux sont reportées en annexes. R^2 change peu avec l'optimisation de géométrie, il passe de 0,92 à 0,91, le pouvoir prédictif de la régression linéaire n'est donc pas amélioré.

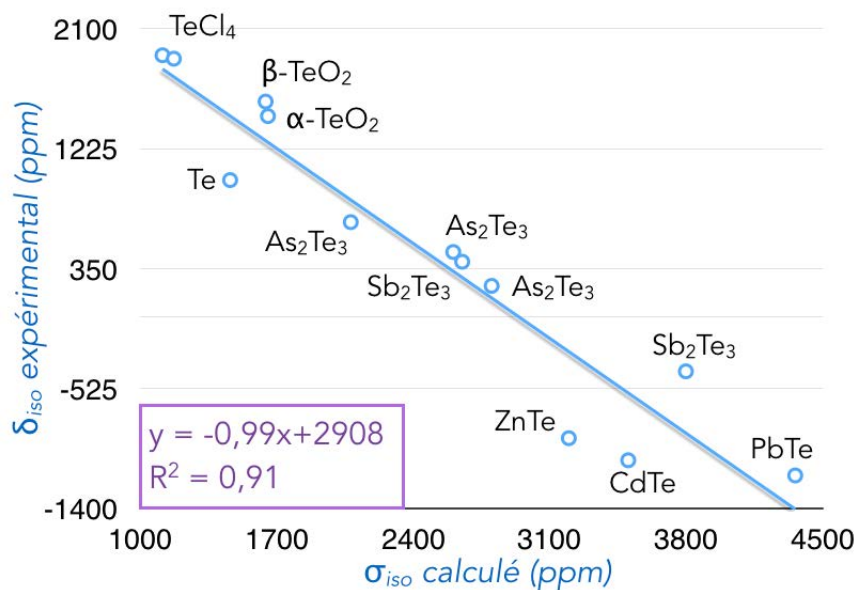


FIGURE 2.3 – Valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées sur les structures optimisées. L'expression de la droite de régression linéaire est indiquée sur les graphes.

2.2.3 Influence des interactions de van der Waals et des effets relativistes

Dans le but de diminuer les écarts entre les calculs et le modèle linéaire proposé, nous nous sommes interrogés sur les effets potentiellement importants que nous n'avions pas pris en compte. Parmi eux, il y a les interactions de van der Waals (vdW), qui maintiennent assemblées les structures en chaînes, comme le Te cristallin, ou en feuillets, comme α -As₂Te₃ et Sb₂Te₃. En présence de tellure, qui est un élément lourd, les effets relativistes sont susceptibles d'être importants. C'est pourquoi, lors de l'optimisation de géométrie et dans les calculs de paramètres RMN, nous avons ajouté les corrections de dispersion de Grimme G06 [34] avec ou sans traitement relativiste scalaire ZORA (*Zeroth Order Relativistic Approximation - ZORA* en anglais) [35, 36]. Les nouvelles régressions linéaires qui modélisent la relation entre σ_{iso} et δ_{iso} sont représentées sur la figure 2.4.

Bien que l'expression des droites changent, les coefficients de détermination de 0,92, montrent que les interactions de vdW ou les effets relativistes ne nous permettent pas d'obtenir un meilleur accord avec l'expérience. Il est à noter que le traitement ZORA augmente systématiquement les valeurs d'écrantages isotropes d'environ 500 ppm, sans différenciation entre les systèmes. Cet effet est compensé par l'application de la régression linéaire, et nous n'obtenons pas d'aug-

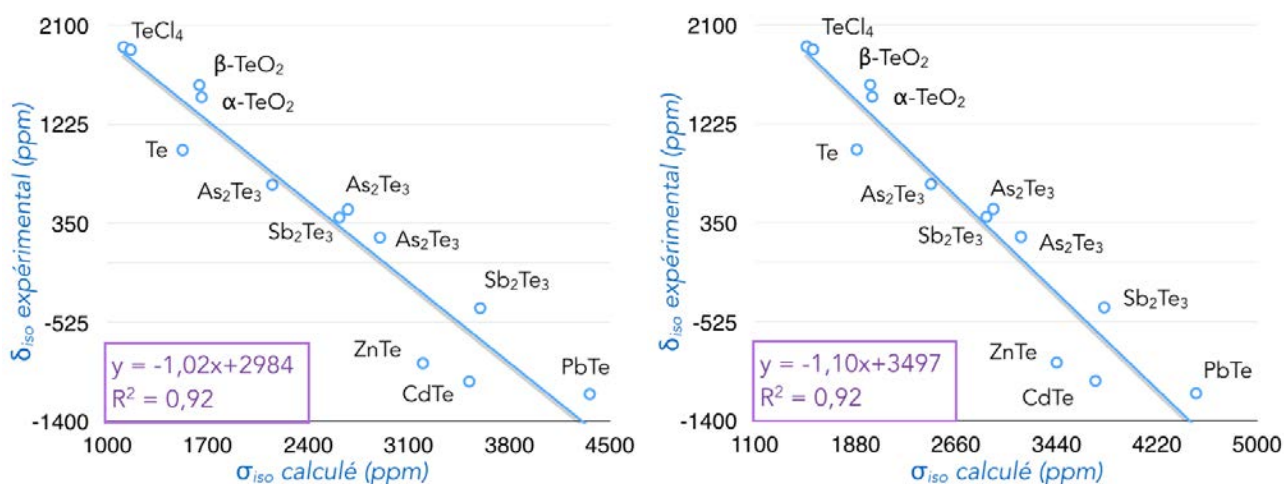


FIGURE 2.4 – Valeurs de déplacement chimique isotrope mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées sur les structures optimisées en prenant en compte les interactions de vdW (à gauche) et en ajoutant le traitement relativiste ZORA (à droite). Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

mentation du déplacement chimique calculé, comme cela avait été constaté par Yates *et al.* sur des molécules contenant du Se ou du Te [37].

2.3 Calculs d'écrantages isotropes du ^{125}Te sur des systèmes moléculaires

2.3.1 Validation des pseudo-potentiels

Afin de s'affranchir des effets propres au solide (anisotropie de déplacement chimique, effet de second voisin,...) qui complexifient l'interprétation des résultats, nous avons également étudié les paramètres RMN de systèmes moléculaires. Nous avons réalisé des calculs GIPAW sur treize molécules, dont les déplacements chimiques peuvent être trouvés dans la littérature [38–46]. Elles présentent des degrés d'oxydation du tellure divers (-2,4,6) et des valeurs de δ_{iso} allant de -621 ppm à 2321 ppm. Les calculs RMN ont été réalisés sur les géométries optimisées par Castep, avec les mêmes paramètres que précédemment. Pour chaque molécule, la taille de la boîte de simulation mesurait entre $(10 \text{ \AA})^3$ et $(15 \text{ \AA})^3$. Une grille d'intégration dans la zone de Brillouin de $2 \times 2 \times 2$ points-k a été utilisée. En parallèle, pour valider l'approche par pseudo-potentiels du code Castep sur des molécules, nous avons mené des calculs avec le formalisme GIAO (*Gauge-Independent Atomic Orbital* en anglais) [47, 48] implémenté dans le code Gaussian. Les

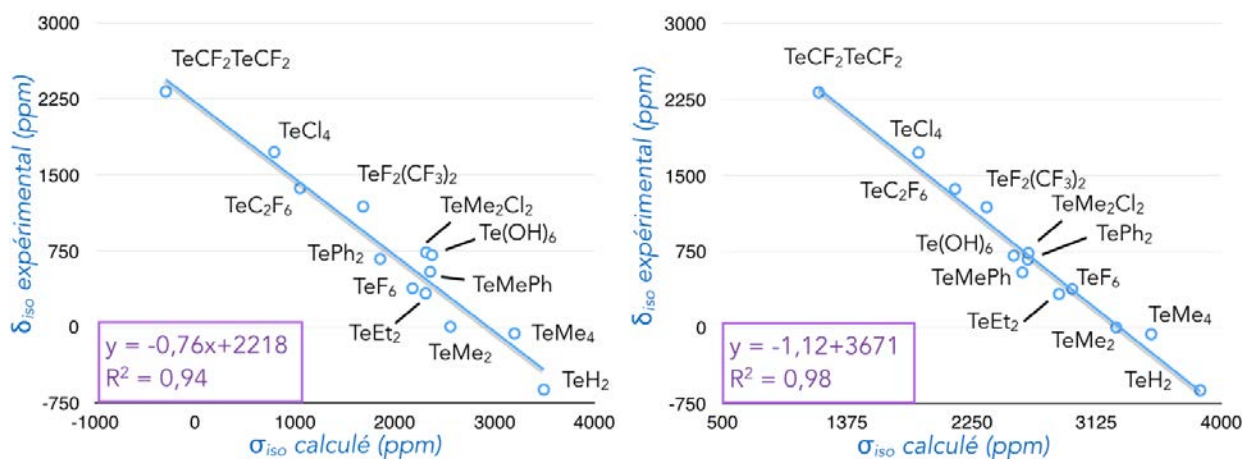


FIGURE 2.5 – Valeurs de déplacements chimiques isotropes mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées avec les codes Castep (à gauche) et Gaussian (à droite), sur les structures optimisées de molécules. Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

molécules ont été optimisées avec la base aug-cc-pVDZ-PP [49] pour le tellure et 6-31G* [50] pour les autres atomes. Les calculs de paramètres RMN ont ensuite été réalisés avec les bases tous électrons TZP [51]. Dans ces systèmes moléculaires, les valeurs de R^2 , de 0,94 pour Castep et 0,98 pour Gaussian, sont plus élevées que dans les systèmes cristallins. Ils correspondent à une erreur moyenne entre la valeur de δ_{iso} obtenue par la régression linéaire et celle évaluée expérimentalement, de 167 ppm avec le code Castep et 93 ppm avec Gaussian. L'utilisation des pseudo-potentiels est donc moins efficace que la méthode tous électrons GIAO, pour être en accord avec l'expérience. Les calculs GIPAW sur des molécules présentent néanmoins des erreurs plus faibles, d'une centaine de ppm en moyenne, que ceux réalisés sur des systèmes cristallins. Cette différence montre que certains effets propres aux solides sont en partie responsables de l'accord imparfait entre les calculs théoriques et les mesures expérimentales.

2.3.2 Influence des effets de couplage spin-orbite

Le code Castep ne permet pas encore d'ajouter les effets relativistes de type spin-orbite [52]. Afin d'évaluer leur importance dans les valeurs d'écrantages isotropes, nous avons réalisé des calculs avec le code ADF [53]. Pour cela, en utilisant les molécules précédentes optimisées par Castep, nous avons utilisé pour l'obtention des paramètres RMN, le traitement relativiste ZORA [54] avec ou sans spin-orbite [55]. Nous avons employé la base tous électrons TZP [51] et la fonctionnelle PBE [28]. Les régressions linéaires que nous obtenons sont représentées sur la figure 2.6.

Les valeurs de R^2 de 0,95, ou 0,98 avec le couplage spin-orbite, obtenues avec le code ADF sont quasiment identiques à celles calculées avec les codes Castep et Gaussian. Ils correspondent à des erreurs moyennes en appliquant la régression linéaire de 96 ppm et 66 ppm respectivement. La prise en compte du couplage spin-orbite n'améliore donc pas l'accord avec l'expérience puisque l'erreur moyenne est diminuée d'une trentaine de ppm. Sur des déplacements chimiques allant jusqu'à quelques milliers de ppm, cela ne représente pas une amélioration significative.

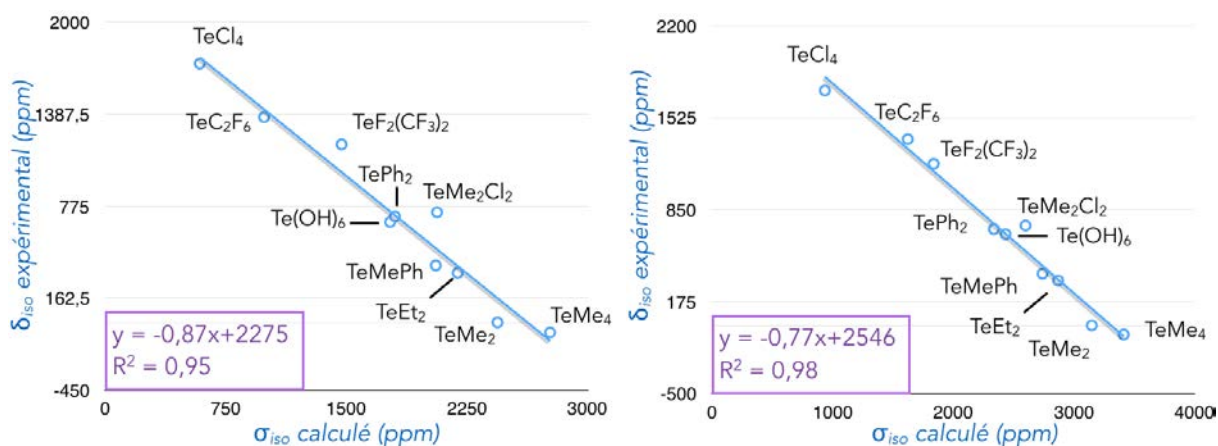


FIGURE 2.6 – Valeurs de déplacements chimiques isotropes mesurées, placées en vis-à-vis des valeurs d'écrantage calculées avec le code ADF sur des molécules. A gauche, seul le traitement scalaire ZORA a été utilisé. A droite le couplage spin-orbite a été ajouté dans les calculs de paramètres RMN. Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

2.4 Calculs de l'anisotropie de déplacement chimique avec le formalisme GIPAW

L'anisotropie de déplacement chimique (δ_{aniso}) du ^{125}Te peut valoir jusqu'à quelques milliers de ppm, influant fortement sur la largeur des spectres RMN [2]. De la même manière que pour le déplacement chimique isotrope, nous avons cherché en se basant sur les résultats obtenus sur plusieurs cristaux, si une correction systématique des σ_{aniso} calculés permet un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Dans la littérature, les δ_{aniso} du ^{125}Te au sein de Te , $ZnTe$, $\alpha-As_2Te_3$, $\alpha-TeO_2$, $\beta-TeO_2$ et $TeCl_4$ ont été évaluées expérimentalement [1, 5, 6, 13, 14].

Les calculs de paramètres RMN ont été faits sur structures optimisées avec ou sans interactions de vdW. Des résultats reportés en annexe ont également été obtenus avec l'ajout de la correction scalaire ZORA, mais ils n'apportent pas d'évolution par rapport à ceux présentés ici figure 2.9. Afin d'obtenir les régressions linéaires qui établissent la relation entre les δ_{aniso}

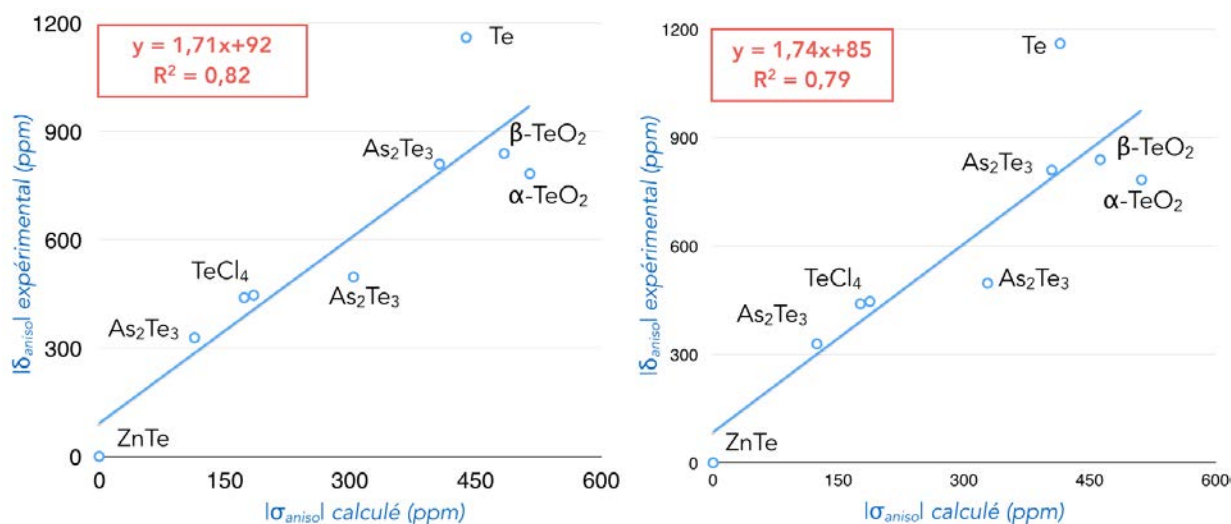


FIGURE 2.7 – Valeurs absolues des anisotropies de déplacement chimique expérimentales placées en vis-à-vis des valeurs calculées sur les structures optimisées sans (à gauche) et avec (à droite) les interactions de vdW. Les droites représentent les régressions linéaires obtenues dont les équations sont indiquées sur les graphes.

expérimentaux et les σ_{aniso} calculés, nous avons placé les valeurs de ces derniers en vis-à-vis sur la figure 2.7. Les coefficients directeurs de, 1,71 et 1,74 montrent que les anisotropies calculées sont presque deux fois moins importantes que celles évaluées expérimentalement. D'autre part, les régressions linéaires des systèmes optimisés avec et sans interactions de vdW sont quasi-identiques. Les corrections de dispersion ne sont donc pas déterminantes dans le calcul des δ_{aniso} . Les coefficients de détermination R^2 de 0,82 et 0,79, sont moins élevés que pour les calculs d'écrantage isotropes. Cela signifie, que le pouvoir prédictif des régressions pour le calcul de δ_{aniso} est moins fiable que pour δ_{iso} . Le nombre de cristaux pris en compte dans la régression linéaire est faible, et son augmentation pourrait peut-être inverser cette tendance. C'est le tellure cristallin qui s'écarte le plus de la régression. Or, sa structuration en chaînes est susceptible de correspondre aux environnements du tellure dans les verres que nous sommes amenés à étudier. Comme la correction linéaire n'est pas adaptée pour le Te cristallin, nous n'effectuerons pas de correction systématique de l'anisotropie par la suite, dans l'étude de systèmes vitreux. Néanmoins, cette étude nous permet d'établir la conclusion qualitative que l'anisotropie de déplacement chimique du ^{125}Te est fortement sous-estimée par les calculs GIPAW dans le cas de cristaux.

2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons combiné des mesures par RMN du ^{125}Te et des calculs de paramètres RMN avec différents formalismes afin d'établir dans quel cas le meilleur accord entre les résultats théoriques et expérimentaux, est obtenu. Nous avons validé dans un premier temps l'approche par pseudo-potentiels implémentée dans le code Castep, qui fournit des résultats comparables aux approches tous-électrons. Puis, nous avons pu obtenir des régressions linéaires pour la transformation des σ_{iso} en δ_{iso} . Elles nous ont permis d'analyser l'influence des interactions de vdW ou des effets relativistes. Bien que ces effets induisent des modèles linéaires différents, ils ne permettent pas d'améliorer le pouvoir prédictif de la régression. Dans les systèmes périodiques, malgré la correction linéaire, l'erreur moyenne sur le calcul du déplacement isotrope est proche de 300 ppm. Cette valeur est presque divisée par deux dans les systèmes moléculaires. Cette différence souligne les difficultés d'acquisition en RMN solide du ^{125}Te , notamment à cause de sa forte anisotropie de déplacement chimique.

Enfin, sans effectuer de correction systématique, nous pouvons estimer qualitativement que l'anisotropie de déplacement chimique calculée est presque deux fois moins importante que celle observée expérimentalement.

2.6 Annexes

Tableau 2.3 – *Ecrantages isotropes calculés avec Castep ou Wien2k à partir des structures cristallines obtenues par diffraction des rayons X. Les erreurs entre le déplacement chimique évalué à partir de la régression linéaire et celui évalué expérimentalement, sont également précisées, en valeur absolue.*

	Castep		Wien2k		Expérience
Régression	-1,1x+3091		-0,93x+2436		
	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)	δ_{iso} (ppm)
As ₂ Te ₃ (1)	2095	279	1030	789	689
As ₂ Te ₃ (2)	2642	50	1589	487	471
As ₂ Te ₃ (3)	2849	10	1846	495	224
Sb ₂ Te ₃ (1)	2551	112	2425	219	400
Sb ₂ Te ₃ (2)	3597	134	3423	347	-400
Te	1695	372	1465	78	996
PbTe	4359	136	4242	349	-1160
ZnTe	3193	758	2944	586	-888
CdTe	3509	603	3271	443	-1049
α -TeO ₂	1884	284	1415	343	1463
β -TeO ₂	1731	237	1242	288	1569
TeCl ₄ (1)	1112	44	1262	645	1907
TeCl ₄ (2)	1172	2	1308	662	1882
Moyenne		234		441	

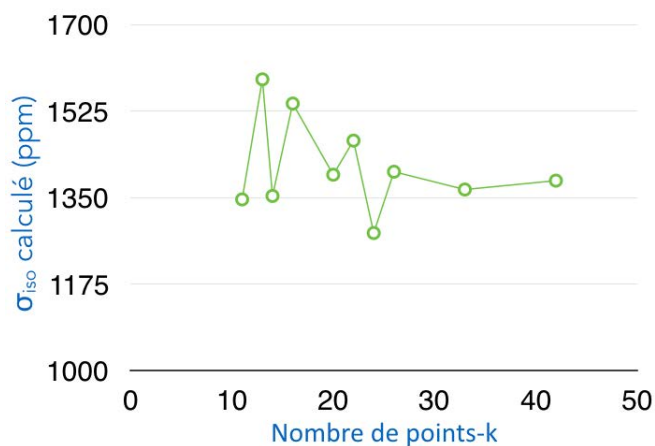


FIGURE 2.8 – Evolution de l'écrantage isotrope du tellure cristallin calculé avec Wien2k selon le nombre de points k utilisé pour un côté de la première zone de Brillouin.

Tableau 2.4 – Ecrantages isotropes calculés avec le code Castep sur les structures cristallines optimisées sans interactions de vdW (« OPT »), avec les interactions de vdW (« OPT+VDW ») ou avec les interactions de vdW et le traitement scalaire ZORA (« OPT+VDW+ZORA »). Les erreurs entre le déplacement chimique évalué à partir de la régression linéaire et celui évalué expérimentalement, sont également précisées en valeur absolue.

	OPT		OPT+VDW		OPT+VDW+ZORA	
Régression	-0,99x+2908		-1,0x+2984		-1,1x+3497	
	σ_{iso} (ppm)	erreur (ppm)	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)
As ₂ Te ₃ (1)	2079	161	2149	146	2466	95
As ₂ Te ₃ (2)	2605	142	2676	163	2951	220
As ₂ Te ₃ (3)	2802	90	2899	139	3165	208
Sb ₂ Te ₃ (1)	2651	116	2616	32	2896	89
Sb ₂ Te ₃ (2)	3799	453	3597	213	3811	295
Te	1460	467	1525	463	1890	422
PbTe	4360	248	4360	216	4524	319
ZnTe	3198	630	3198	674	3442	599
CdTe	3503	489	3521	512	3743	429
α -TeO ₂	1654	192	1657	136	2010	177
β -TeO ₂	1642	287	1641	226	1994	265
TeCl ₄ (1)	1113	101	1113	36	1501	61
TeCl ₄ (2)	1171	133	1163	61	1550	90
Moyenne		270		232		252

Tableau 2.5 – Ecrantages isotropes calculés avec Castep ou Gaussian à partir des structures moléculaires. Les erreurs entre le déplacement chimique évalué à partir de la régression linéaire et celui évalué expérimentalement, sont également précisées en valeur absolue.

	Castep		Gaussian		Expérience
Régression	-0,99x+2908		-1,0x+2984		
	σ_{iso} (ppm)	erreur (ppm)	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)	δ_{iso}
TeMe ₂	2550	295	3264	15	0
TeH ₂	3488	203	3854	24	-621
TeEt ₂	2180	196	2955	19	380
TePh ₂	2090	25	2644	40	670
Te(CF ₃) ₂	1045	71	2134	87	1368
TeMePh	2309	148	2863	134	330
TeMe ₄	3207	137	3510	193	-67
TeCl ₄	790	92	1877	156	1725
TeMe ₂ Cl ₂	2312	258	2648	29	734
TeF ₂ (CF ₃) ₂	1681	232	2355	154	1187
Te(OH) ₆	2375	279	2545	114	707
TeF ₆	2351	97	2606	209	543
TeCF ₂ TeCF ₂	-294	135	1177	32	2321
Moyenne		167		93	

Tableau 2.6 – Ecrantages isotropes calculés avec le code ADF à partir des structures moléculaires, en prenant en compte le traitement relativiste ZORA, scalaire (à gauche) ou avec le couplage spin-orbite (à droite). Les erreurs entre le déplacement chimique évalué à partir de la régression linéaire et celui évalué expérimentalement, sont également précisées en valeur absolue.

	ADF		ADF-SO	
Régression	-0,99x+2908		-1,0x+2984	
	σ_{iso} (ppm)	erreur (ppm)	σ_{iso} (ppm)	erreur(ppm)
TeMe ₂	2440	152	3148	122
TeEt ₂	2056	106	2740	56
TePh ₂	1772	63	2433	3
Te(CF ₃) ₂	988	47	1623	72
TeMePh	2192	38	2869	7
TeMe ₄	2767	65	3413	15
TeCl ₄	588	38	936	100
TeMe ₂ Cl ₂	2064	255	2599	189
TeF ₂ (CF ₃) ₂	1470	191	1838	56
Te(OH) ₆	1802	0	2337	40
Moyenne		96		66

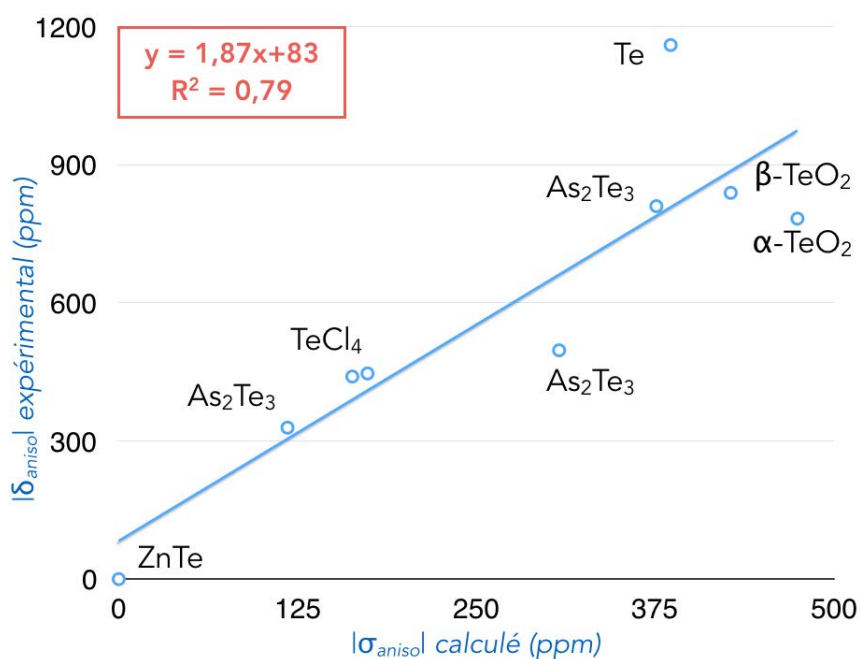


FIGURE 2.9 – Valeurs absolues des anisotropies de déplacement chimique expérimentales placée en vis-à-vis des valeurs calculées sur les structures optimisées avec les interactions de vdW et la correction scalaire ZORA. L'expression de la droite de régression linéaire est indiquée sur le graphe.

Bibliographie

- [1] B. Bureau, C. Boussard-Plédel, M. LeFloch, J. Troles, F. Smektala, et J. Lucas. *J. Phys. Chem. B*, 109 :6130–6135, 2005.
- [2] T. G. Edwards, E. L. Gjersing, S. Sen, S. Currie, et B. G. Aitken. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :3036–3041, 2011.
- [3] A. A. Sirusi, S. Ballikaya, J.-H. Chen, C. Uher, et Jr. J. H. Ross. *J. Phys. Chem. C*, 120 :14549–14555, 2016.
- [4] W. D. Knight. *Phys. Rev.*, 76 :1259, 1949.
- [5] A. Willig et B. Sapoval. *Journal de Physique - Lettres*, 38 :57–60, 1977.
- [6] I. Orion, J. Rocha, S. Jobic, V. Abadie, R. Brec, C. Fernandez, et J.-P. Amoureux. *J. Chem. Soc.*, 20 :3741–3748, 1997.
- [7] E. M. Levin, B. A. Cook, K. Ahn, M. G. Kanatzidis, et K. Schmidt-Rohr. *Phys. Rev. B*, 80 :115211–115215, 2009.
- [8] Y.-Y. Hu et K. Schmidt-Rohr. *Solid State Nucl. Magn. Res.*, 40 :51–59, 2011.
- [9] R. E. Taylor, F. Alkan, D. Koumoulis, M. P. Lake, D. King, C. Dybowski, et L.-S. Bouchard. *J. Phys. Chem. C*, 117 :8959–8967, 2013.
- [10] B. Njegic, E.M. Levin, et K. Schmidt-Rohr. *Solid State Nucl. Magn. Res.*, 55-56 :79–83, 2013.
- [11] E. M. Levin, M. J. Kramer, et K. Schmidt-Rohr. *J. Phys. Chem Solids*, 75 :1269–1276, 2014.
- [12] E. M. Levin. *Phys. Rev. B*, 93 :045209–045214, 2016.
- [13] S. Sakida, S. Hayakawa, et T. Yoko. *J. Non-Cryst. Solids*, 243 :1–12, 1999.
- [14] D. C. Kaseman, I. Hung, K. Lee, K. Kovnir, Z. Gan, B. Aitken, et S. Sen. *J. Phys. Chem. B*, 2081, 2015.
- [15] Z. Cernosek, E. Cernoskova, M. Hejdová, J. Holubová, et R. Todorov. *J. Non-Cryst. Solids*, 460 :169–177, 2017.
- [16] M. Micoulaut, A. Kachmar, et T. Charpentier. *Phys. Stat. Solidi B*, 249 :1890–1896, 2012.
- [17] C. E. M. Campos, K. Ersching, J. C. de Lima, T. A. Grandi, H. Hoehn, et P. S. Pizani. *J. Alloys Comp.*, 466 :80–86, 2008.

- [18] M. Kh. Rabadanov. *Kristallografiya*, 40 :505–510, 1995.
- [19] A. S. Kanishcheva, Y. N. Mikhailov, et A. P. Chernov. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 18 :949–952, 1982.
- [20] K. A. Kohk, V. V. Atuchin, T. A. Gavrilova, N. V. Kuratieva, N. V. Pervukhina, et N. V. Surovtsev. *Solid Stat. Comm.*, 177 :16–19, 2014.
- [21] T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori, et H. Hashimoto. *Thin Solid Films*, 370 :258–261, 2000.
- [22] N. Bouad, L. Chapon, R. M. Varin-Ayral, F. Bourée-Vigneron, et J. C. Tedenac. *J. Solid Stat. Chem.*, 173 :189–195, 2003.
- [23] H. Beyer. *Z. Kristallogr.*, 124 :228–237, 1967.
- [24] A. Alemi, E. Soleimani, et Z. A. Starikova. *Acta Chim. Slov.*, 47 :89–98, 2000.
- [25] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [26] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.
- [27] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pobert, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [29] K. Sykina, G. Yang, C. Roiland, L. Le Pollès, E. Le Fur, C. J. Pickard, B. Bureau, et E. Furet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :6284, 2013.
- [30] D. Singh. *Phys. Rev. B*, 43 :6388, 1991.
- [31] A. V. Kolobov, J. Tominaga, P. Fons, et T. Uruga. *Appl. Phys. Lett.*, 82 :382–384, 2003.
- [32] F. Tong, X. S. Miao, Y. Wu, Z. P. Chen, H. Tong, et X. M. Cheng. *Appl. Phys. Lett.*, 97 :261904–261908, 2010.
- [33] J. Cui, E. M. Levin, Y. Lee, et Y. Furukawa. *Phys. Rev. B*, 94 :085203–085209, 2016.
- [34] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [35] J. Autschbach et T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 113 :936–947, 2000.
- [36] J. Autschbach et T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 113 :9410–9418, 2000.
- [37] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, et F. Mauri. *J. Chem. Phys.*, 118 :5746–5753, 2003.
- [38] H. McFarlane et W. McFarlane. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, page 2416, 1973.

- [39] E. G. Hope, T. Kemmitt, et W. Levason. *Organometallics*, 7 :78–83, 1988.
- [40] C. Jones, R. Sharma, et D. Naumann. *Can. J. Chem.*, 64 :987–990, 1986.
- [41] R. W. Gedridge, D. C. Harris, K. T. Higa, et R. A. Nissan. *Organometallics*, 8 :2817–2820, 1989.
- [42] R. Harris et B. Mann. *Academic Press : London*, 1978.
- [43] J. Drake, L. Khasrou, et A. Mislankar. *Inorg. Chem.*, 33 :6154, 1994.
- [44] W. Z. Gombler. *Naturforsch.*, 36b :535, 19816.
- [45] W. Totsch, P. Peringer, et F. Sladky. *J. Chem. So., Chem. Com.*, 16 :841, 1981.
- [46] C. J. Jameson et A. Jameson. *Chem. Phys. Lett.*, 135 :254–259, 1987.
- [47] R. Ditchfield. *J. Chem. Phys*, 56 :5688–5691, 1972.
- [48] K. Wolinski, J. F. Hinton, et P. Pulay. *J. Am. Chem. Soc.*, 112 :8251–8260, 1990.
- [49] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, et M. Dolg. *J. Chem. Phys.*, 119 :11113, 2003.
- [50] P. C. Hariharan et J. A. Pople. *Theoret. Chimica Acta*, 28 :213, 1973.
- [51] C. T. Campos et F. E. Jorge. *Mol. Phys.*, 111 :167, 2013.
- [52] J. R. Yates, C. J. Pickard, M. C. Payne, et F. Mauri. *J. Chem. Phys.*, 118 :5746–5753, 2003.
- [53] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, et T. Ziegler. *J. Comp. Chem.*, 22 :931, 2001.
- [54] S. K. Wolff, T. Ziegler, E. van Lenthe, et E. J. Baerends. *J. Chem. Phys.*, 110 :7689, 1999.
- [55] S. K. Wolff et T. Ziegler. *J. Chem. Phys.*, 109 :895, 1998.

Chapitre 3

Utilisation du formalisme GIPAW et de la dynamique moléculaire pour le calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge

Sommaire

3.1	Introduction	62
3.2	Spectres RMN du ^{73}Ge des cristaux $\beta\text{-GeSe}_2$ et GeSe	63
3.2.1	Cas de $\beta\text{-GeSe}_2$	63
3.2.2	Cas de GeSe	67
3.3	Prise en compte d'effets dynamiques pour l'obtention de paramètres RMN moyens	71
3.3.1	Méthodologie	71
3.3.2	Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge dans $\beta\text{-GeSe}_2$	72
3.3.3	Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge et du ^{77}Se dans GeSe	75
3.4	Conclusion	78
3.5	Annexes	78
	Bibliographie	79

3.1 Introduction

Dans les verres de chalcogénures, le germanium est fréquemment utilisé comme agent réticulant. Il adopte le plus souvent une géométrie tétraédrique, qui confère aux verres dans lesquels il est présent, un réseau tridimensionnel de liaisons. Cette forte connectivité induit de bonnes propriétés mécaniques et thermiques des matériaux, qui les rendent susceptibles d'être mis en application [1]. Pour étudier la structuration locale de ces verres, la RMN du ^{73}Ge peut s'avérer pertinente. Le ^{73}Ge est cependant un noyau délicat à traiter. De spin $I=9/2$, doté d'un large moment quadripolaire ($C=-19,6\times 10^{-30}\text{m}^2$), les spectres peuvent être très étalés jusqu'à plusieurs milliers de ppm, et donc difficiles à acquérir. En outre, ce noyau a une faible abondance naturelle, aux alentours de 7 %, et un rapport gyromagnétique bas ($30\gamma_{Ge} = \gamma_H$). Toutes ces caractéristiques font que le rapport signal sur bruit est faible, nécessitant l'utilisation de hauts champs magnétiques (> 800 MHz). La ssRMN du ^{73}Ge est donc ambitieuse et ne s'est d'ailleurs développée que très récemment grâce à l'évolution des moyens techniques. La bibliographie sur ce sujet est encore très pauvre [2–9]. A notre connaissance, seul un article sur la RMN du ^{73}Ge sur des cristaux ou des verres de chalcogénures, en l'occurrence de type $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$, a été publié par Sen *et al.* en 2016 [7]. Une étude théorique de Kibalchenko *et al.*, présentant des calculs GIPAW sur ces systèmes, est parue au même moment sans qu'un lien avec les résultats expérimentaux ne soit fait.

Jusqu'à présent, les calculs GIPAW, couplés à des acquisitions expérimentales, ont été d'une grande aide pour des études structurales sur des cristaux ou des matériaux désordonnés [10]. Les études menées par Michaelis *et al.* sur des oxydes [4, 5] et halogénures [6] de germanium ont montré un accord théorie-expérience raisonnable pour le déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), avec une erreur sur la valeur de la constante quadripolaire (C_Q) qui pouvait s'élever jusqu'à une trentaine de pourcents. Dans le cas des halogénures, certains déplacements chimiques isotropes étaient surestimés.

Les calculs GIPAW sont réalisés sur une unique structure, à 0 K, en négligeant les « mouvements au point zéro » et l'agitation thermique [11]. Schmidt *et al.* en réalisant des dynamiques moléculaires *ab initio* à différentes températures, ont montré l'évolution notable du tenseur de gradient de champ électrique avec la température [12]. Le léger désaccord entre les valeurs expérimentales et celles calculées pourrait alors venir de mouvements atomiques locaux qui ont lieu à température ambiante. Dans ce chapitre, nous établirons une méthode pour rendre compte des effets dus à l'agitation thermique, en couplant des simulations de dynamique moléculaire

ab initio à des calculs GIPAW. Il est à noter que quelques études ont cherché à reproduire ces effets [13–19]. Certaines d’entre elles [13–17] réalisent des dynamiques moléculaires sur leurs systèmes, afin d’en extraire des configurations. Sur chacune d’elles, un calcul GIPAW est réalisé, puis la valeur de l’écrantage isotrope est directement moyennée sur l’ensemble des calculs. Même s’ils ont obtenu une amélioration de l’accord théorie-expérience, ils n’ont pas tenu compte du fait que les tenseurs d’écrantage ne gardaient probablement pas la même orientation tout au long de la dynamique, ce qui est une source d’erreurs potentielle. Finalement, très peu d’études ont considéré la moyenne des tenseurs d’écrantage et/ou de gradient de champ électrique pour obtenir des paramètres RMN moyens [18, 19]. L’intérêt est de pouvoir extraire de ces tenseurs les angles d’Euler qui permettent la simulation d’un spectre RMN moyen qui peut être comparé au spectre expérimental. Ce dernier point n’a pas encore été exploité dans les précédentes publications. Il est pourtant essentiel dans le cadre de l’étude de systèmes vitreux où nous serons amenés à comparer des spectres plutôt que des δ_{iso} , dont les valeurs ne peuvent être déduites des spectres expérimentaux.

Le travail présenté dans ce chapitre, est une première phase de validation de la procédure utilisée pour le calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge . Pour cela, nous nous concentrons sur deux systèmes cristallins représentatifs et déjà caractérisés le $\beta\text{-GeSe}_2$ et le GeSe . L’objectif est de comprendre dans quelle mesure les calculs théoriques sont capables de reproduire les résultats expérimentaux sur des systèmes simples, pour pouvoir les mettre en application dans des systèmes plus complexes, comme des verres.

3.2 Spectres RMN du ^{73}Ge des cristaux $\beta\text{-GeSe}_2$ et GeSe

3.2.1 Cas de $\beta\text{-GeSe}_2$

Description de la maille

Le cristal $\beta\text{-GeSe}_2$, caractérisé par diffraction des rayons X par Dittmar *et al.* en 1974 [20], présente une structure lamellaire (figure 3.1). La maille élémentaire monoclinique ($a = 7,016 \text{ \AA}$, $b = 16,796 \text{ \AA}$, $c = 11,831 \text{ \AA}$, $\beta = 90,65^\circ$), contient huit sites cristallographiques distincts de sélénium et quatre de germanium. Les germaniums présentent un environnement tétraédrique liés à des atomes de sélénium, tandis que les séléniums sont chacun liés à deux germaniums.

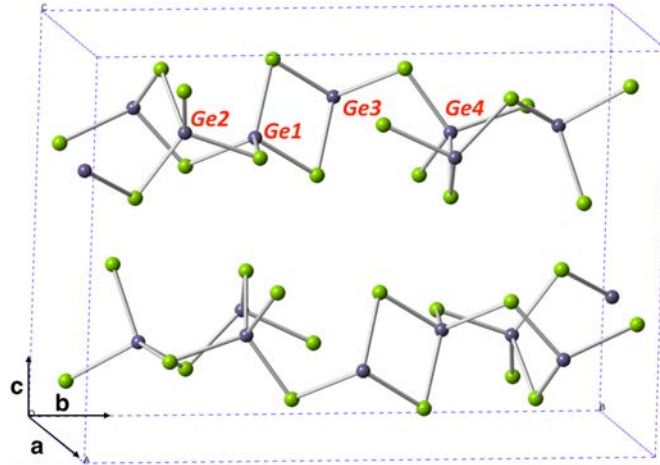


FIGURE 3.1 – Représentation de la maille de β -GeSe₂ avec les différents sites cristallographiques du germanium (de couleur violette). Les séléniums sont représentés par des sphères vertes.

Les tétraèdres formés par les sites Ge1 et Ge3, partagent une arête (ils sont dits *Edge-Sharing* en anglais - ES). Les deux autres tétraèdres formés par les sites Ge2 et Ge4 ont un sommet en commun (ils sont dits *Corner-Sharing* en anglais - CS).

Spectres expérimentaux

Un premier spectre RMN du ⁷³Ge pour le β -GeSe₂ a été publié en 2010 par Sen *et al.* [7] (figure 3.2). L'acquisition était réalisée sans rotation à l'angle magique, par une séquence de type écho de Hahn, sur un spectromètre de 830 MHz. Le signal s'étend sur environ 2000 ppm et selon les auteurs, la résolution du spectre ne permet pas de distinguer les contributions des Ge ES de celles des Ge CS. Ils estiment que globalement la valeur maximale des constantes de couplage quadripolaire C_Q est d'environ 7 MHz. Le déplacement chimique, quant à lui, est voisin de 0 ppm.

Depuis, au cours d'une campagne de mesure à Orléans en 2015, menée par Michaël Deschamps du CEMHTI et Claudia Gonçalves de l'équipe Verres et Céramique de Rennes, un nouveau spectre a pu être acquis. Le champ utilisé de 850 MHz est légèrement supérieur à celui des travaux de Sen *et al.*, et la séquence employée est de type PIETA [21] (*phase incremented echo-train acquisition* en anglais) qui permet d'acquérir un nombre d'échos plus important. Le spectre ainsi obtenu a une meilleure résolution que celui publié. Dans ce cas, il a pu être proposé à l'aide du logiciel DMFit, une déconvolution selon quatre contributions différentes (figure 3.3). Les paramètres RMN qui sont reportés dans le tableau 3.1 correspondent à la déconvolution proposée et ont été déduits de manière à reproduire au plus près les spectres expérimentaux

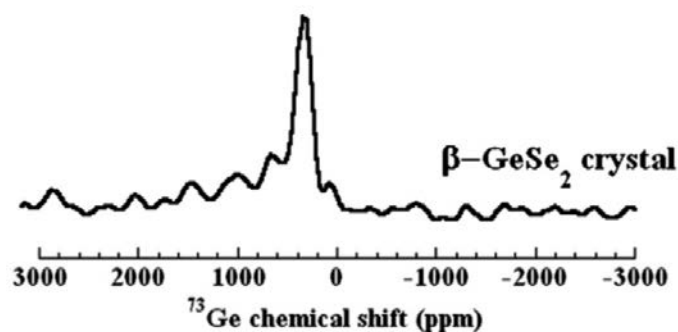


FIGURE 3.2 – Spectre expérimental du ^{73}Ge , obtenu pour $\beta\text{-GeSe}_2$ sur un spectromètre de 830 MHz par Sen *et al.* [7].

en négligeant l'anisotropie de déplacement chimique. Les valeurs de couplage quadripolaire diffèrent légèrement de celles évaluées par Sen *et al.* puisqu'elles sont comprises entre 4,8 MHz et 12,0 MHz. La valeur du C_Q dépend fortement de la symétrie locale du noyau. Un tétraèdre parfait par exemple, aura un couplage quadripolaire bien plus faible que s'il était déformé. Cette proposition de déconvolution permet de mettre en évidence deux types de germaniums. Ceux présentant un fort couplage quadripolaire de 12 MHz et un faible paramètre d'asymétrie associé (entre 0,1 et 0,2), et ceux présentant un C_Q plus faible et un paramètre d'asymétrie plus élevé. Nous pouvons alors penser que cette séparation correspond à celle des germaniums de type CS et ceux des ES.

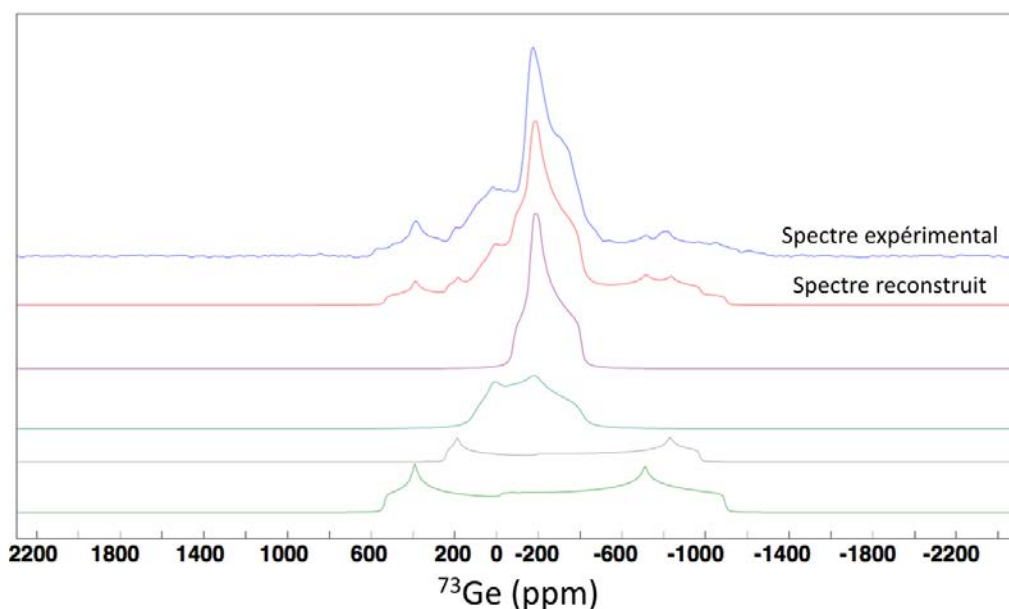


FIGURE 3.3 – Spectre expérimental obtenu pour le $\beta\text{-GeSe}_2$ au CEMHTI en 2015 sur un spectromètre de 850 MHz pour lequel une déconvolution en quatre contributions a été proposée.

Tableau 3.1 – Valeurs des C_Q et η_Q du ^{73}Ge dans $\beta\text{-GeSe}_2$ déduites du spectre expérimental. Les couleurs correspondent à celles des différentes contributions sur la figure 3.3.

	vert	gris	bleu	violet
C_Q (MHz)	12,0	12,0	7,2	4,8
η_Q	0,2	0,1	0,5	0,9

Calculs GIPAW de paramètres RMN

Pour pouvoir assigner les différentes contributions de cette déconvolution proposée, selon les sites cristallographiques, nous avons réalisé des calculs basés sur le formalisme GIPAW [22, 23], implémenté dans le code Castep (version 7) [24]. La fonctionnelle PBE [25] a été utilisée avec les pseudo-potentiels ultra-mous générés à la volée par Castep. Une énergie de troncature de 500 eV a été employée et l'échantillonnage de la zone de Brillouin s'est fait sur une grille de $6 \times 2 \times 4$ points-k. Un écrantage de référence de 1266 ppm a été calculé sur le tétraméthoxygermanate $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$. Sur la figure 3.4, nous avons représenté les spectres RMN du ^{73}Ge simulés à partir des paramètres calculés, reportés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 – Paramètres RMN du ^{73}Ge calculés pour les quatre différents sites cristallographiques de $\beta\text{-GeSe}_2$. Ces valeurs ont été calculées sur la structure obtenue par diffraction des rayons X (« RX ») et sur la structure optimisée (« OPT »).

	δ_{iso} (ppm)		δ_{aniso} (ppm)		η		C_Q (MHz)		η_Q	
	RX	OPT	RX	OPT	RX	OPT	RX	OPT	RX	OPT
Ge1	146	151	-241	-226	0,7	0,9	3,2	3,0	0,4	0,8
Ge2	180	190	-131	-138	0,2	0,1	6,6	-7,0	0,2	0,4
Ge3	161	176	-232	-213	0,6	0,9	2,8	-2,3	0,6	0,9
Ge4	184	193	-141	-166	0,1	0,2	-10,5	-11,3	0,2	0,4

Bien que la position des spectres simulés soit en bon accord avec le spectre expérimental, leur forme présente quelques différences. En effet, les largeurs à mi-hauteur des signaux, d'environ 400 ppm sont trop importantes par rapport à celle obtenue expérimentalement. Même si cela est moins marqué après optimisation, les spectres ne reproduisent pas non plus l'asymétrie de la raie expérimentale. Les valeurs absolues des C_Q calculées sont en moyenne inférieures de plus de 3,2 MHz que celles évaluées par DMFit. Les spectres simulés sont alors moins larges d'environ 500 ppm et 100 ppm selon que la structure a été optimisée ou non. La séparation des constantes quadripolaires en deux groupes n'est pas aussi évidente que la proposition expérimentale. Deux valeurs absolues d'environ 3 MHz se distinguent des deux autres d'environ 7 MHz et 11 MHz.

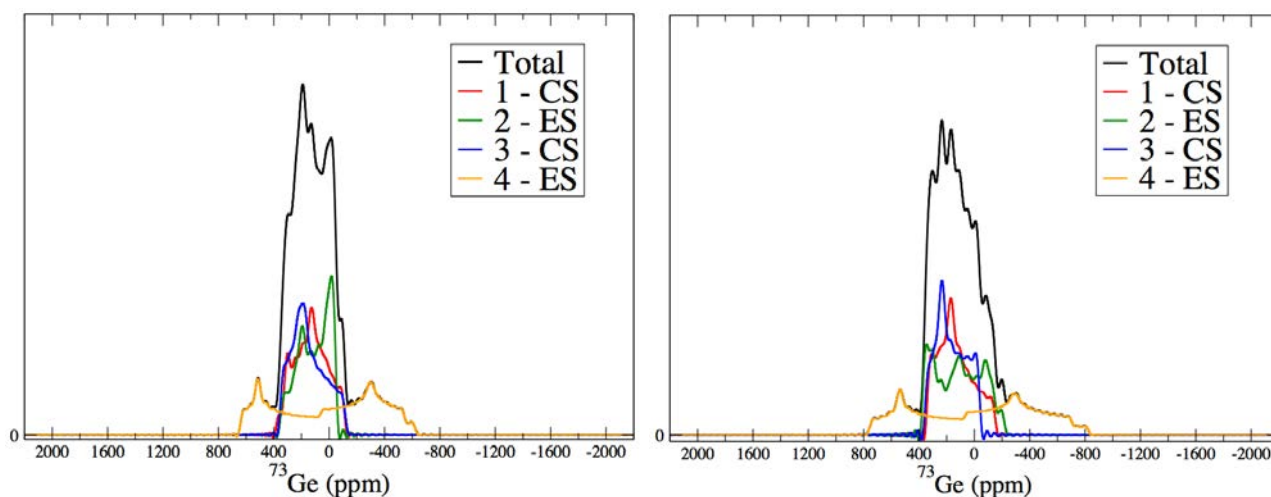


FIGURE 3.4 – Spectres RMN du ^{73}Ge simulés à partir des paramètres RMN calculés sur la structure du $\beta\text{-GeSe}_2$ obtenue par diffraction des rayons X (à gauche) et sur la structure optimisée (à droite).

C'est cette valeur intermédiaire de 7 MHz qui est responsable de la trop forte largeur à mi-hauteur des spectres simulés.

Les paramètres calculés ici sont par ailleurs en bon accord avec ceux publiés par Kibalchenko *et al.* sur la structure du $\beta\text{-GeSe}_2$ non optimisée [8].

3.2.2 Cas de GeSe

Description de la maille

La maille élémentaire de GeSe représentée sur la figure 3.5 est orthorhombique et a été caractérisée par Wiedemeier *et al.* en 1978 [26]. Ses paramètres de maille sont $a = 4,388 \text{ \AA}$, $b = 10,826 \text{ \AA}$ et $c = 3,833 \text{ \AA}$. Ce composé présente une structure cristallographique lamellaire. Chaque feuillet est composé de cycles à 6 atomes où les germaniums sont liés à 3 séléniums et les séléniums liés à 3 germaniums. Ce mode de coordination est atypique car le sélénium et le germanium ne suivent pas le mode classique de coordination de, respectivement, deux ou quatre voisins.

Spectres expérimentaux

A notre connaissance, aucun spectre RMN du ^{73}Ge n'a été publié bien que ce composé présente un mode de coordination original du germanium. Cela présente un intérêt car les verres que nous sommes amenés à étudier sont susceptibles de présenter une fraction de germanium ayant ce type de coordination [27–29]. Une acquisition a donc été réalisée durant la même

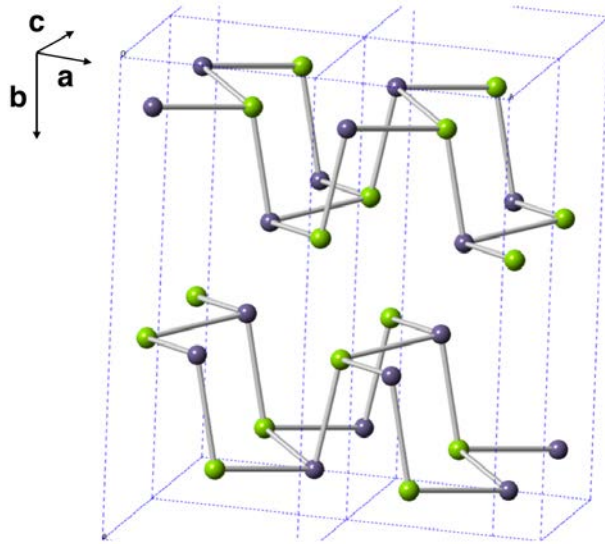


FIGURE 3.5 – Représentation d’une supermaille ($2 \times 1 \times 2$) de GeSe. Le Ge et le Se sont respectivement représentés par des sphères violettes et vertes.

campagne de mesure que pour β -GeSe₂, au CEMHTI. Le signal a été mesuré en statique à 850 MHz (20 T). La très forte largeur du spectre a nécessité une acquisition selon la technique VOCS (*Variable Offset Cumulative Spectrum* en anglais) [30]. Il s’agit de faire plusieurs acquisitions sur différentes gammes de fréquences, et de sommer les différents signaux afin de reconstruire un spectre global. Les différents signaux sont représentés sur la figure 3.6.

Le spectre s’étend sur plusieurs dizaines de milliers de ppm, notamment à cause des transitions satellites, dont une est bien discernable vers 20000 ppm, par exemple. La transition centrale semble se situer entre -6000 et 4000 ppm et peut être isolée en ne prenant en considération que les 3 signaux VOCS de cette gamme de déplacement chimique (figure 3.7). La forme de raie ne correspond manifestement pas à celle d’un noyau quadripolaire, le pic vers 3000 ppm étant trop intense par rapport à celui situé à -4000 ppm. Cela pourrait être dû à la présence d’une impureté qui induirait une autre contribution, ou bien, à un problème lors de l’acquisition par exemple. *A priori*, il n’y a pas dans l’échantillon de phase cristalline ou amorphe, d’oxyde de germanium, qui se manifesterait entre -3000 et 1000 ppm [5]. La forme atypique de la raie centrale ne peut pas non plus être une phase vitreuse de type Ge_xSe_{1-x} ($x < 0,43$) dont la partie principale du signal se situe entre 0 et 1000 ppm [7]. Le germanium cristallin quant à lui, présente une fine contribution à 0 ppm (représentée en annexe) qui ne correspond pas au pic vers 3000 ppm. Finalement, il est peu probable que cette forme de raie singulière provienne d’une impureté. Malgré de nombreuses discussions avec nos collègues ex-

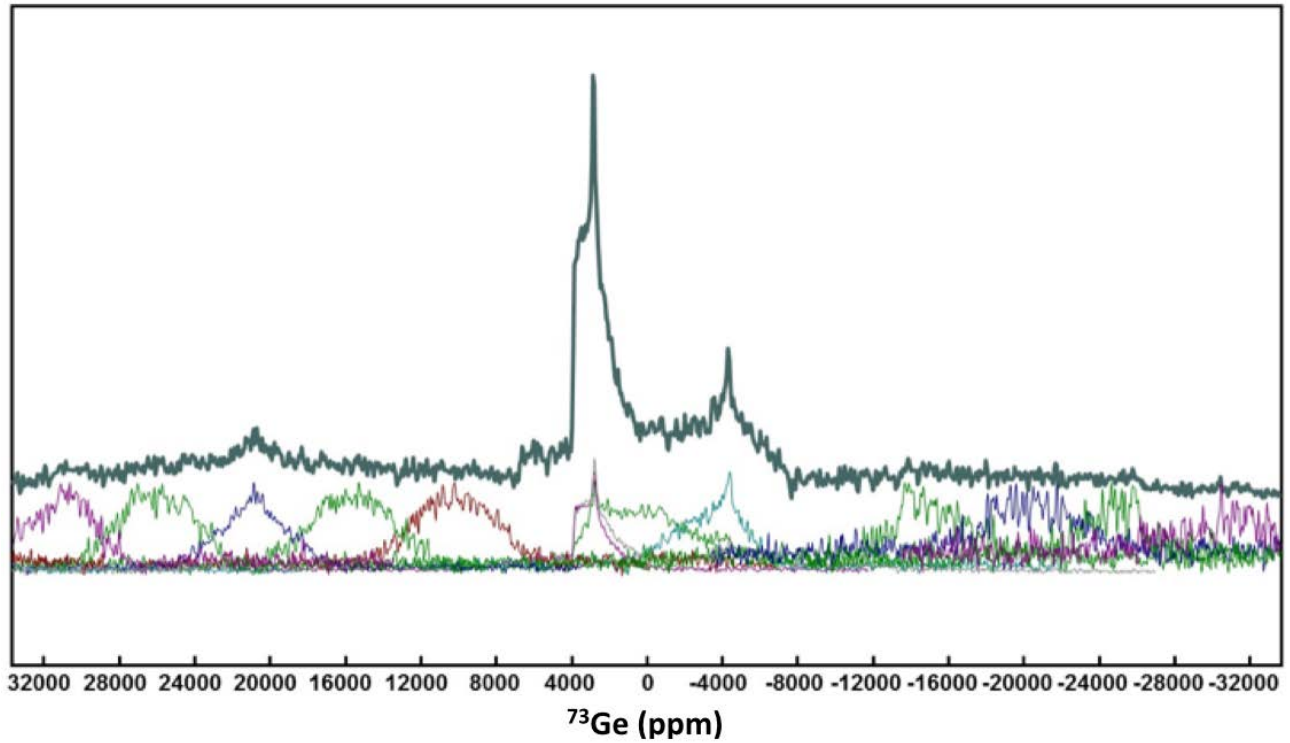


FIGURE 3.6 – Spectre RMN expérimental du ^{73}Ge dans le GeSe reconstruit par la technique du VOCS obtenu au CEMHTI en 2015, où les différents signaux ont été représentés.

périmentateurs, la forte dissymétrie du signal reste à l’heure actuelle, toujours inexplicée. En l’absence de données supplémentaires, une reconstruction de la transition centrale selon un site germanium a tout de même été proposée, sans reproduire l’intensité relative des pics (figure 3.7). La valeur du C_Q correspondant est égale à 30 MHz avec un paramètre d’asymétrie de 0,3.

Calculs GIPAW de paramètres RMN

Nous avons réalisé des calculs GIPAW, à partir de la structure caractérisée par diffraction des rayons X de GeSe, puis sur la structure optimisée. Nous avons utilisé les mêmes paramètres que pour $\beta\text{-GeSe}_2$ en adaptant l’échantillonnage de la première zone de Brillouin avec une grille de $5 \times 2 \times 6$ points-k. La transition centrale du spectre RMN du ^{73}Ge , pour les structures optimisées ou non, est représentée sur la figure 3.8. Les paramètres RMN correspondants sont reportés dans le tableau 3.3. Celle calculée à partir de la structure expérimentale s’étend de -4500 à 2200 ppm environ, soit 3300 ppm de moins qu’expérimentalement. Cela correspond à un couplage quadripolaire de 27 MHz avec $\eta_Q=0,1$.

L’optimisation des positions atomiques ne fait qu’accroître cette différence d’environ 700 ppm, par une plus faible valeur de C_Q , égal à 25 MHz, avec un paramètre d’asymétrie de

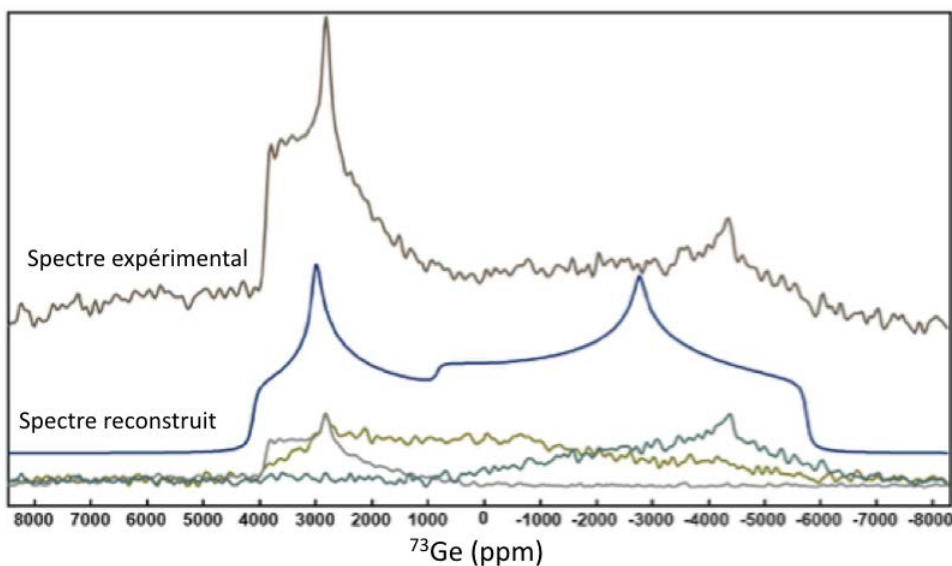


FIGURE 3.7 – Transition centrale du spectre RMN du ^{73}Ge expérimental obtenu pour GeSe , en sommant les trois signaux centraux VOCS. Une reconstruction de ce spectre a été représentée, qui correspond à un C_Q égal à 30 MHz et η_Q égal à 0,3.

Tableau 3.3 – Paramètres RMN du ^{73}Ge calculés dans GeSe sur la structure expérimentale (« X-Rays ») et celle optimisée (« OPT »).

	δ_{iso} (ppm)	Δ_{aniso} (ppm)	η	C_Q (MHz)	η_Q
X-Rays	-139	-34	0,2	27,3	0,1
OPT	-154	58	0,2	25,4	0,1

0,1. Sans pouvoir discuter de la forme de raie dont l'accord avec l'expérience dépend de la reconstruction du spectre expérimental choisie, le couplage quadripolaire est sous-estimé de moins d'une vingtaine de pourcent comme cela a pu être le cas pour les structures de GeO_2 (quartz et rutile) dans la publication de Michaelis *et al.* [5]. D'autre part, comme pour $\beta\text{-GeSe}_2$, ces paramètres sont en accord avec ceux déjà publiés par Kibalchenko *et al.* [8] sur la structure non optimisée.

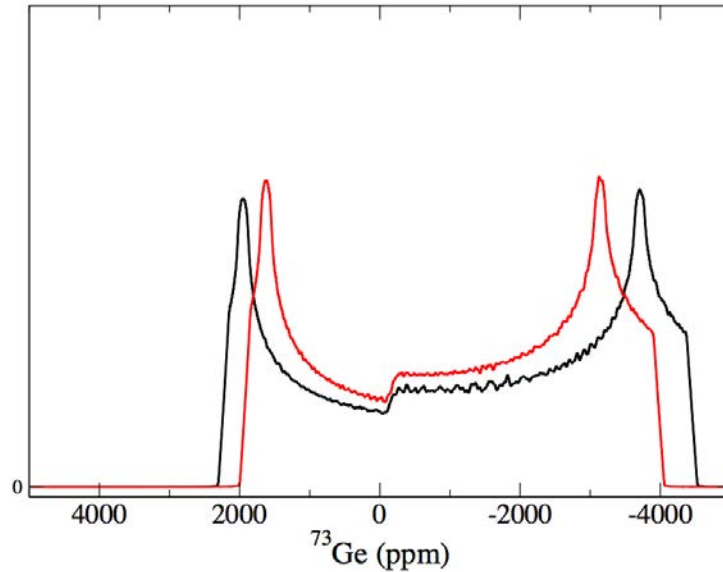


FIGURE 3.8 – *Transitions centrales des spectres du ^{73}Ge simulés à partir des paramètres RMN calculés sur la structure du GeSe obtenue par diffraction des rayons X (en noir) et sur la structure optimisée (en rouge).*

3.3 Prise en compte d'effets dynamiques pour l'obtention de paramètres RMN moyens

3.3.1 Méthodologie

Nous avons cherché à améliorer l'accord entre les calculs théoriques et les spectres expérimentaux en se rapprochant des conditions expérimentales d'acquisition. Pour chaque cristal, nous avons extrait d'une dynamique moléculaire plusieurs configurations sur lesquelles ont été réalisées un calcul GIPAW. Pour chaque atome, les tenseurs d'écrantage obtenus au cours de la dynamique sont moyennés pour ensuite obtenir des tenseurs de paramètres RMN moyens avec lesquels nous pouvons simuler des spectres.

La dynamique moléculaire, basée sur la méthode de Car et Parrinello [31], est réalisée avec le code CPMD [32, 33]. Nous avons utilisé, comme pour les calculs RMN, la fonctionnelle PBE [25] avec les pseudo-potentiels de Troullier-Martins correspondants [34, 35]. Une énergie de troncature de 20 Ry, une masse fictive de l'électron de 850 u.a. ainsi qu'un pas d'intégration de 0,17 fs ont été choisis pour assurer une évolution quasi-adiabatique du système. La température est maintenue à 300 K en moyenne par une chaîne de thermostats de type Nosé-Hoover [36, 37]. Pour GeSe qui a une maille élémentaire ne contenant que 8 atomes, une supermaille $3 \times 2 \times 3$ (144 atomes) a été considérée, afin d'éviter des changements trop brusques de température. De

plus, il a été constaté que les corrections de Grimme G06 [38] étaient nécessaires pour assurer la stabilité de la structure. Tous les 10000 pas (1,7 ps) une configuration est extraite pour réaliser un calcul GIPAW, sans optimisation de géométrie, avec les mêmes paramètres de calcul que ceux décrits précédemment dans ce chapitre.

A chaque configuration, chaque atome i a un tenseur d'écrantage $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}_i$ et un tenseur de gradient de champ $\overset{\leftrightarrow}{V}_i$. Nous calculons alors pour chaque atome, son tenseur d'écrantage moyen $\langle \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_i \rangle_t$ et son tenseur de gradient de champ moyen $\langle \overset{\leftrightarrow}{V}_i \rangle_t$. La partie symétrique de $\langle \overset{\leftrightarrow}{\sigma}_i \rangle_t$ est diagonalisée pour obtenir les angles d'Euler, ainsi que ses valeurs propres. A partir d'une combinaison linéaire de ces dernières, dans la convention de Haeberlen [39], nous obtenons les $\langle \delta_{iso} \rangle_t$, $\langle \delta_{aniso} \rangle_t$ et $\langle \eta_i \rangle_t$. De la même manière, la diagonalisation de $\langle \overset{\leftrightarrow}{V}_i \rangle_t$ donne accès aux valeurs $\langle C_Q \rangle_t$ et $\langle \eta_Q \rangle_t$. Pour obtenir les angles d'Euler, nous utilisons le procédé décrit par Adiga *et al.* [40], et nous pouvons alors reconstruire le spectre RMN final en incorporant les contributions moyennes de chaque atome. Pour GeSe, en plus de réaliser une moyenne temporelle, nous avons moyenné les tenseurs de même orientation dans la structure expérimentale. En effet, comme nous avons utilisé une supermaille composée de 18 mailles élémentaires, pour chaque germanium, 17 autres présentaient les mêmes orientations des tenseurs dans la structure à 0 K. Dans ce cas, la moyenne a été faite également sur les 18 germaniums images, et ce, même si la dynamique sur la supermaille rompt la symétrie de translation du cristal.

3.3.2 Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge dans $\beta\text{-GeSe}_2$

Dans le cas du $\beta\text{-GeSe}_2$ nous avons pu considérer qu'avec 40 configurations nous arrivions à une convergence des paramètres RMN au ppm près pour les paramètres isotropes et anisotropes de déplacement chimique, et à 0,1 MHz près pour le couplage quadripolaire (figure 3.9).

Les valeurs des paramètres moyens sont données dans le tableau 3.4, et le spectre simulé à partir de ces valeurs est représenté en figure 3.10 avec les contributions de chaque type de germanium. Il est à noter que chaque contribution est reconstruite à partir des signaux de 4 germaniums. Car pour chaque site cristallographique, il y a dans la maille initiale quatre positions équivalentes avec des orientations de tenseurs différentes. Par rapport au précédent spectre simulé, celui-ci a une largeur à mi-hauteur nettement réduite, d'environ 200 ppm et une certaine asymétrie. Il est donc en bien meilleur accord avec le signal expérimental. Les constantes de couplage quadripolaire ont globalement augmenté, leur valeur étant comprise entre 5,3 et 14,6 MHz. Elles se rapprochent de celles qui avaient été évaluées expérimentalement. Le résultat

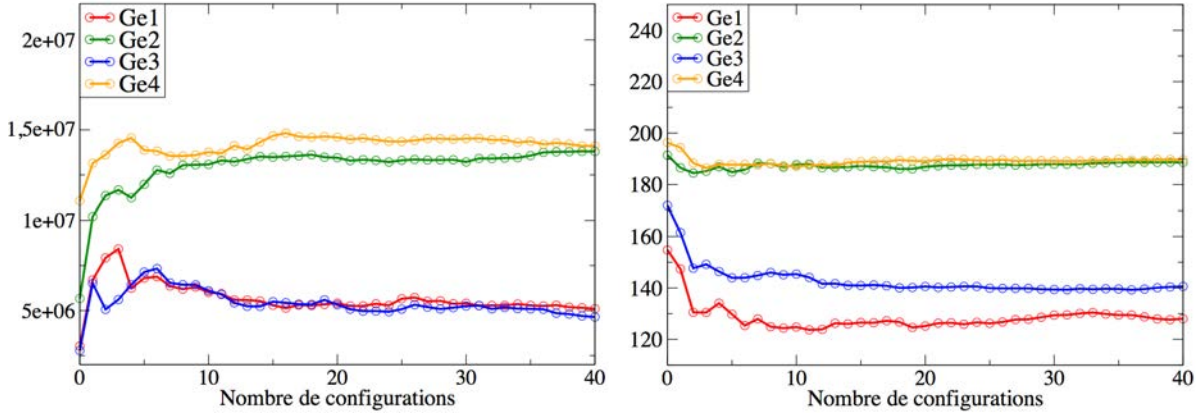


FIGURE 3.9 – Convergence des C_Q (à gauche) et des δ_{iso} (à droite) pour les quatre sites cristallographiques de germanium dans β - $GeSe_2$ en fonction du nombre de configurations prises en compte.

Tableau 3.4 – Valeurs moyennes des paramètres RMN du ^{73}Ge dans β - $GeSe_2$, calculées à partir de 40 configurations d'une dynamique à 300 K.

	Ge1	Ge2	Ge3	Ge4
δ_{iso} (ppm)	125	187	141	189
δ_{aniso} (ppm)	252	145	217	168
$ C_Q $ (MHz)	5,4	13,5	5,3	14,6
η_Q	0,8	0,4	0,7	0,3

le plus important est le fait que cette fois-ci, nous obtenons une franche séparation entre les paramètres des Ge de type CS (Ge1 et Ge3) de ceux de type ES (Ge2 et Ge4). En effet, les seconds présentent un couplage quadripolaire plus de deux fois plus élevé que les premiers. Cela peut s'expliquer par la déformation qu'engendre la présence d'un cycle à 4 et qui brise la symétrie du tétraèdre de germanium. Le paramètre d'asymétrie des ES est faible ce qui justifie la large base du spectre puisque l'intensité de leur contribution est maximale en bord de raie. A l'inverse, les η_Q des CS, à plus faibles C_Q , sont plus forts et induisent la faible largeur à mi-hauteur du signal. Les déplacements chimiques et les anisotropies qui sont, pour ce noyau et dans les systèmes Ge_xSe_{1-x} , moins déterminants dans la description du spectre (entre 0 et 200 ppm), présentent tout de même des valeurs manifestement différentes. En effet, le δ_{iso} des CS vaut environ 130 ppm alors que ceux des ES sont proches de 190 ppm. L'anisotropie de déplacement chimique des CS est relativement plus forte, de plus d'une cinquantaine de ppm, que celle des ES.

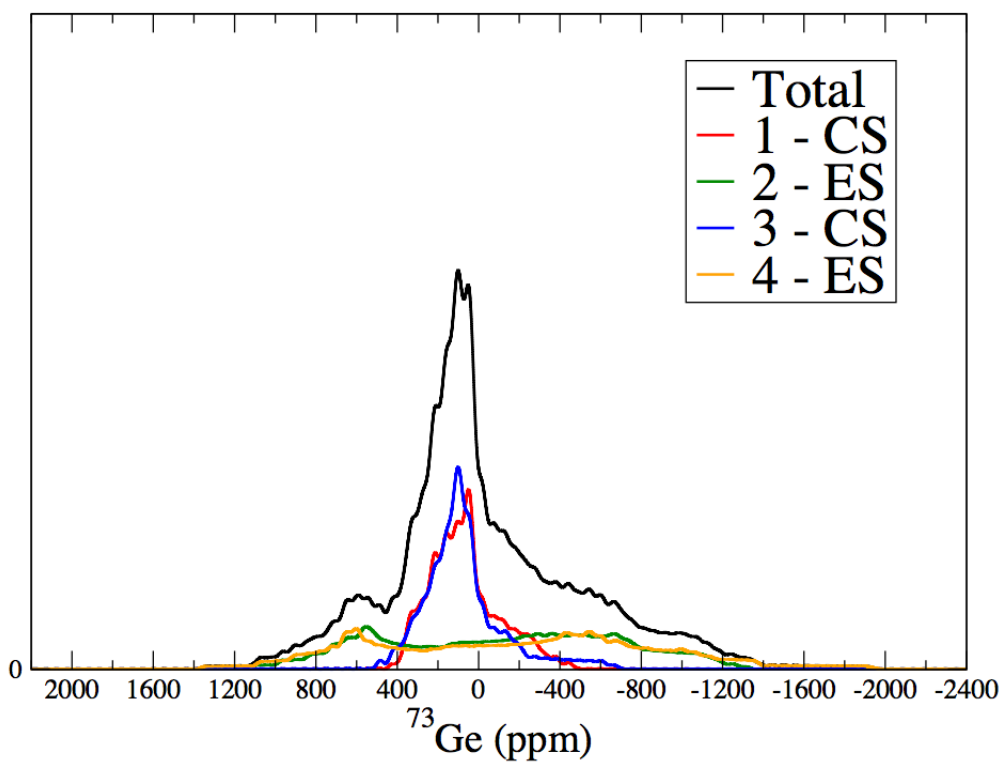


FIGURE 3.10 – Spectre RMN du ^{73}Ge simulé à partir des paramètres RMN calculés sur 40 configurations de $\beta\text{-GeSe}_2$, générées par dynamique moléculaire à partir de la structure obtenue par diffraction des rayons X.

3.3.3 Calcul de paramètres RMN du ^{73}Ge et du ^{77}Se dans GeSe

Dans l'attente d'une clarification sur la forme du spectre expérimental du ^{73}Ge de GeSe, nous avons réalisé le même processus que pour le $\beta\text{-GeSe}_2$. Douze configurations ont suffi pour atteindre une convergence au ppm près ou à 0,1 MHz près selon la nature des paramètres considérés (figure 3.11). Ce nombre plus petit s'explique par le fait qu'à chaque configuration, la moyenne se fait également sur 18 sites germanium.

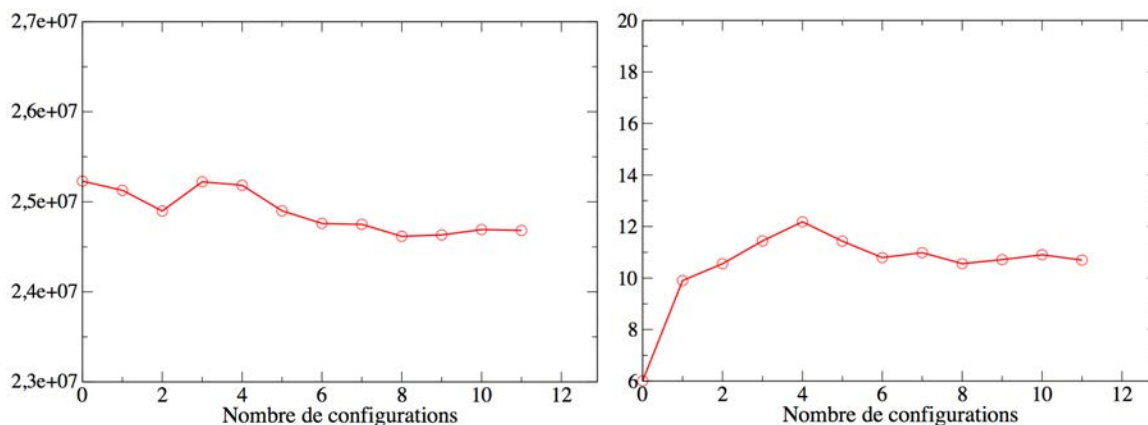


FIGURE 3.11 – Convergence du C_Q (à gauche) et du δ_{iso} (à droite) dans le GeSe en fonction du nombre de configurations prises en compte.

Le spectre moyen obtenu est représenté sur la figure 3.12 ce qui correspond à un C_Q moyen de 24,6 MHz, un paramètre d'asymétrie de 0,2, un δ_{iso} de 11 ppm et à un δ_{aniso} de 75 ppm. La maille élémentaire contient 4 germaniums, nous avons donc gardé 4 contributions pour la simulation du spectre puisque les tenseurs ne sont pas orientés de la même manière. Même s'il n'est pas possible d'argumenter sur la qualité du résultat compte-tenu des problèmes rencontrés avec le spectre expérimental, le fait de moyenner les tenseurs n'a pas modifié le couplage quadripolaire. Cependant, alors que η_Q a légèrement augmenté de 0,1, la dissymétrie de la raie est amplifiée. Afin d'ouvrir les discussions sur cette modification, une nouvelle acquisition du ^{73}Ge est souhaitable pour comprendre la forme de raie expérimentale.

Deux spectres du ^{77}Se ont également été acquis sur ce cristal au sein de l'UMR, sur un spectromètre de 300 MHz avec ou sans rotation à l'angle magique à une vitesse de 3 kHz (figure 3.13). Ces spectres sont en accord avec la présence d'un seul site sélénium, ce qui nous conforte dans l'hypothèse que la trop forte dissymétrie du signal du ^{73}Ge n'est pas liée à la présence d'une éventuelle impureté. Le spectre reconstruit par DMFit a permis d'évaluer un déplacement chimique isotrope de 166 ppm, une anisotropie de 280 ppm et un paramètre d'asy-

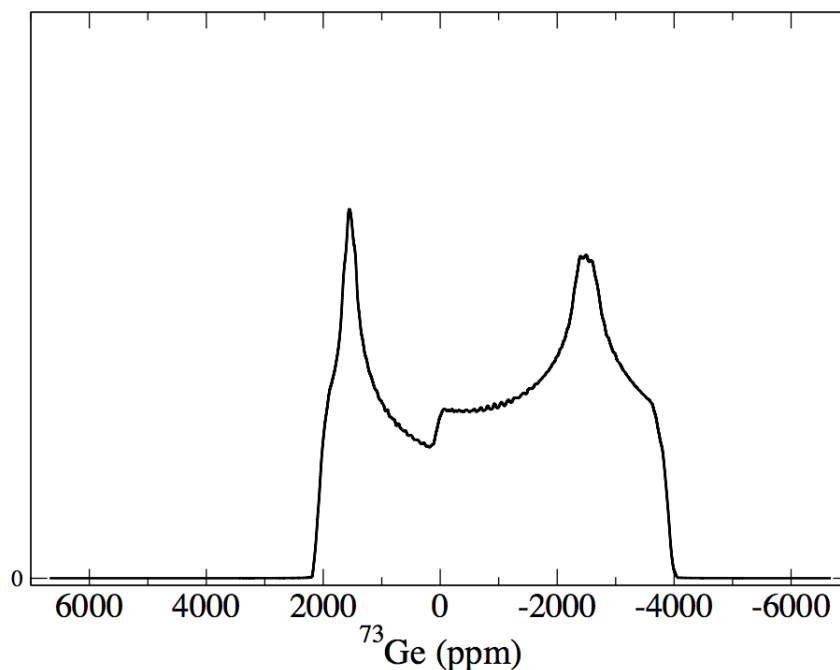


FIGURE 3.12 – Spectre RMN du ^{73}Ge simulé à partir des paramètres RMN calculés sur 20 structures du GeSe générées par dynamique moléculaire à partir de la structure obtenue par rayons X.

métrie de 0. Nous comparons ensuite le spectre simulé à partir des paramètres calculés sur la seule configuration expérimentale optimisée, avec le spectre moyen, établi à partir des 12 configurations extraites de la dynamique à 300 K. Ces spectres sont représentés sur la figure 3.14. Le facteur d’asymétrie moyen de 0,3, a tendance à s’éloigner de celui évalué expérimentalement, par rapport à celui trouvé par un unique calcul GIPAW, égale à 0,2. Néanmoins, la différence du déplacement chimique isotrope théorique avec celui observé expérimentalement était de 300 ppm dans la structure optimisée alors qu’elle devient inférieure à 10 ppm en faisant une moyenne. Le constat est le même pour l’anisotropie puisque l’erreur théorique est réduite de 400 ppm quand plusieurs configurations sont considérées. Finalement, bien que la forme de raie ne soit pas améliorée, la largeur et la position du pic sont significativement corrigées en faisant la moyenne des paramètres sur une dynamique. Si les paramètres du ^{77}Se sont améliorés, nous pouvons supposer qu’il en aille de même pour ceux du ^{73}Ge , mais cela nécessiterait des acquisitions supplémentaires pour le montrer.

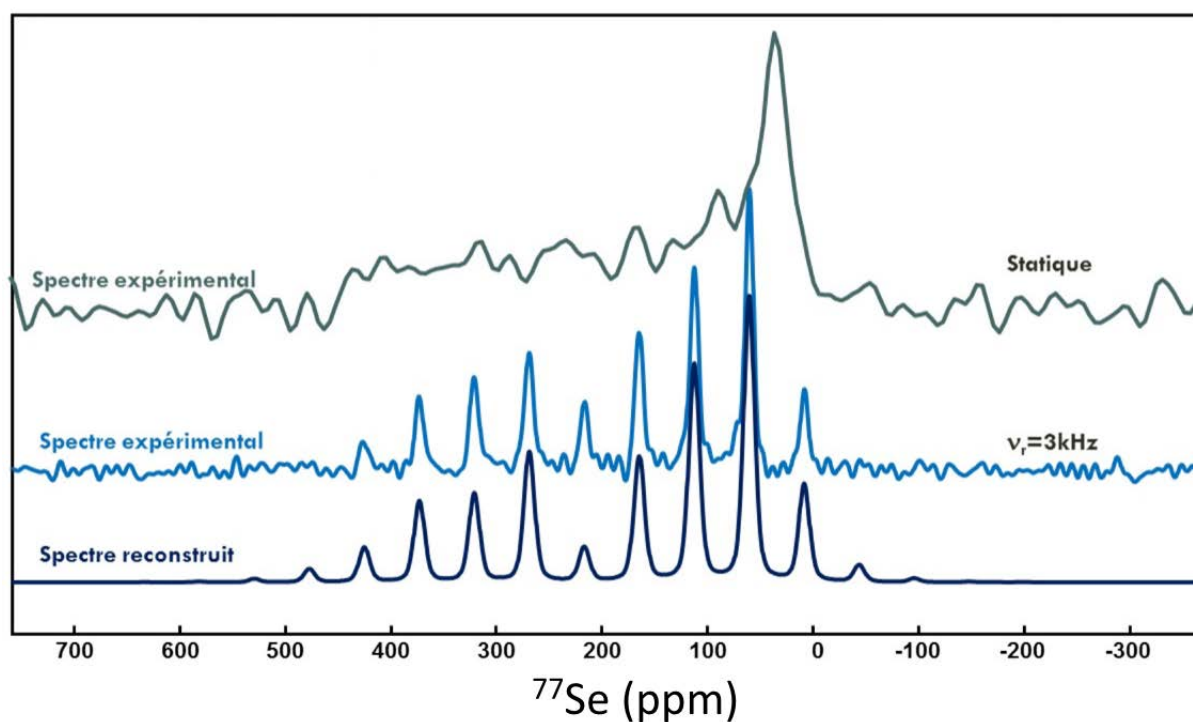


FIGURE 3.13 – Spectres RMN du ^{77}Se acquis sur un spectromètre à 300 MHz, en statique ou avec une vitesse de rotation à l'angle magique de 3 kHz. Le spectre MAS reconstruit par DMFit est aussi représenté.

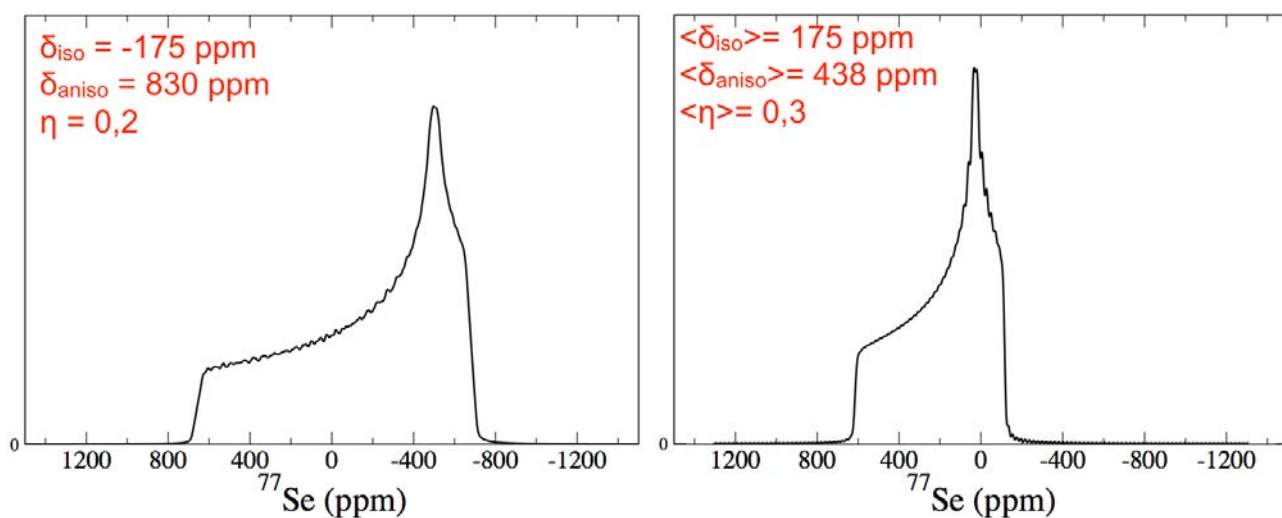


FIGURE 3.14 – Spectre RMN simulé du ^{77}Se de la structure expérimentale optimisée (à gauche) et celui obtenu en moyennant les paramètres RMN sur 12 configurations à 300 K (à droite). Les paramètres RMN correspondants ont été ajoutés.

3.4 Conclusion

Dans cette étude sur la RMN du ^{73}Ge des deux systèmes cristallins représentatifs GeSe et $\beta\text{-GeSe}_2$, nous avons combiné acquisitions expérimentales, calculs avec le formalisme GIPAW et dynamiques moléculaires *ab initio*. Nous avons constaté qu'un simple calcul de paramètres RMN sur les structures expérimentales ou optimisées ne suffisait pas pour obtenir une forme de raie en accord avec l'expérience. Soit les paramètres de couplage quadripolaire étaient sous-évalués, soit le paramètre d'asymétrie associé mésestimé.

Dans un second temps, nous avons essayé d'inclure des effets dynamiques qui découlent de l'agitation thermique. Pour cela, nous avons laissé chaque système évoluer à température ambiante ce qui nous a permis d'obtenir des tenseurs d'écrantage et de gradient de champ moyens. Nous avons ainsi pu comparer les paramètres RMN moyens et l'allure des spectres avec ceux obtenus expérimentalement. Pour le $\beta\text{-GeSe}_2$, l'amélioration de l'accord entre les résultats théoriques et expérimentaux est très satisfaisante. Elle nous permet de séparer clairement les contributions des atomes de germanium dont les tétraèdres partagent une arête de ceux qui partagent un sommet. Pour le cristal GeSe , les résultats sont plus incertains, principalement car un spectre quantitatif non-ambigu n'a pu être obtenu. La forme de raie ne peut pas correspondre à une seule contribution germanium. Cela illustre néanmoins les difficultés que présentent les acquisitions sur ce noyau quadripolaire. En effet, pour les raisons évoquées ci-dessus, il est peu probable que cette dissymétrie vienne d'une impureté, mais elle reste, à ce jour, inexplicée. En moyennant les paramètres calculés du ^{73}Ge , nous n'obtenons pas une transition centrale aussi large que celle évaluée expérimentalement, mais une légère variation de la forme de raie. Sans pouvoir conclure sur la RMN du ^{73}Ge dans ce composé, les calculs sur le ^{77}Se sont cependant nettement améliorés en utilisant la dynamique moléculaire.

Finalement, l'utilisation d'une dynamique moléculaire pour obtenir des paramètres RMN et des spectres moyens, a tendance à améliorer l'accord entre les calculs théoriques et les résultats expérimentaux. Bien que ces résultats nécessiteraient d'être confirmés avec d'autres cristaux, la méthode semble prometteuse.

3.5 Annexes

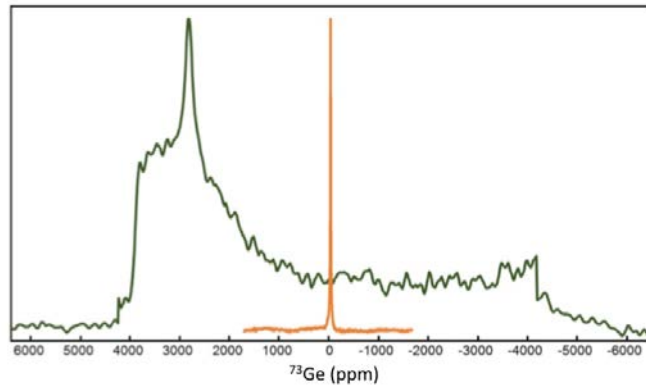


FIGURE 3.15 – Spectre VOCS du ^{73}Ge dans le GeSe (vert) et celui du Ge cristallin (orange). Les acquisitions ont été réalisées avec un aimant de 20 T et sans vitesse de rotation, par un echo de Hahn.

Bibliographie

- [1] S. Susman, D. L. Price, K. J. Volin, R. J. Dejus, et D. G. Montague. *J. Non-Cryst. Solids*, 106 :26, 1988.
- [2] J. F. Stebbins, L.-S. Du, S. Kroeker, P. Neuhoff, D. Rice, J. Frye, et H. J. Jakobsen. *Solid State Nucl. Magn. Res.*, 21 :105–115, 2002.
- [3] Y. Takeushi, M. Nishikawa, H. Hachiya, et H. Yamamoto. *Magn. Res. Chem.*, 43 :662–664, 2005.
- [4] V. K. Michaelis et S. Kroecker. *J. Phys. Chem. C*, 114 :21736–21744, 2010.
- [5] V. K. Michaelis, P. M. Aguiar, V. V. Terskikh, et S. Kroecker. *Chem. Comm.*, 31 :4660–4662, 2009.
- [6] B. J. Greer, V. K. Michaelis, V. V. Terskikh, et S. Kroecker. *Can. J. Chem.*, 89 :1118–1129, 2011.
- [7] S. Sen et Z. Gan. *J. Non-Cryst. Solids*, 356 :1519–1521, 2010.
- [8] M. Kibalchenko, J. R. Yates, C. Massobrio, et A. Pasquarello. *Phys. Rev. B*, 82 :020202–020205, 2010.
- [9] M. Kibalchenko, J. R. Yates, C. Massobrio, et A. Pasquarello. *J. Phys. Chem. C*, 115 :7755–7759, 2011.
- [10] S. E. Ashbrook et D. McKay. *Chem. Comm.*, 52 :7186–7204, 2016.
- [11] C. Bonhomme, C. Gervais, F. Babonneau, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azais, S. E. Ashbrook, J. M. Griffin, J. R. Yates, F. Mauri, et C. J. Pickard. *Chem. Rev.*, 112 :5733–5779, 2012.

- [12] J. Schmidt et D. Sebastiani. *J. Chem. Phys.*, 123 :074501–074505, 2005.
- [13] R. P. Feynman et A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*, McGraw-Hill, New-York, 1965.
- [14] J.-N. Dumez et C. J. Pickard. *J. Chem. Phys.*, 130 :104701–104709, 2009.
- [15] Y. J. Lee, B. Bingöl, T. Murakhtina, D. Sebastiani, W. H. Meyer, G. Wegner, et H. W. Spiess. *J. Phys. Chem. B*, 111 :9711–9721, 2007.
- [16] M. Robinson et P. D. Haynes. *J. Chem. Phys.*, 133 :084109–084116, 2010.
- [17] I. De Gortari, G. Portella, X. Salvatella, V. S. Bajaj, P. C. A. van der Wel, J. R. Yates, M. D. Segall, C. J. Pickard, M. C. Payne, et M. Vendruscolo. *J. Am. Chem. Soc.*, 132 :5993–6000, 2010.
- [18] C. Gervais, L. Bonhomme-Coury, F. Mauri, F. Babonneau, et C. Bonhomme. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 :6953–6961, 2009.
- [19] M. Dracinsky et P. Hodgkinson. *Cryst. Eng. Comm.*, 15 :8705–8712, 2013.
- [20] G. Dittmar et H. Schäfer. *Acta Cryst.*, B32 :2726, 1976.
- [21] B. J. Walder, K. K. Dey, D. C. Kaseman, J. H. Baltisberger, et P. J. Grandinetti. *J. Chem. Phys.*, 4 :241–248, 1995.
- [22] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [23] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.
- [24] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pober, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [26] H. Wiedemeier et H. C. von Schnering. *Z. Kristallogr.*, 148 :295–303, 1978.
- [27] J. Kalikka, J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, et T. Usuki. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 :015802–015813, 2012.
- [28] L. Rátkai, C. Conseil, V. Nazabal, B. Bureau, I. Kaban, J. Bednarcik, B. Beuneu, et P. Jóvári. *J. Alloys Compounds*, 509 :5190–5194, 2011.
- [29] I. Voleská, J. Akola, P. Jóvári, J. Gutwirth, T. Wágner, Th. Vasileiadis, S. N. Yannopoulos, et R. O. Jones. *Phys. Rev. B*, 86 :094108–094116, 2012.
- [30] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier, D. Trumeau, A. Trokiner, et J.-P. Coutures. *Solid State NMR*, 4 :241–248, 1995.

- [31] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [32] W. Andreoni et A. Curioni. *Parallel Computing*, 26 :819–842, 2000.
- [33] D. Marx et J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, pages 301–449. ed. J. Grotendorst, Forschungszentrum Julich, 2000.
- [34] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [35] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [36] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [37] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [38] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [39] U. Haeberlen. *High Resolution NMR in Solids : Selective Averaging*, Academic Press, New York, 1976.
- [40] S. Adiga, D. Aebi, et D. L. Bryce. *Can. J. Chem.*, 85 :496–505, 2007.

Chapitre 4

Etude structurale du verre GeTe₄

Sommaire

4.1	Introduction	84
4.2	Détails de calculs	86
4.3	Structuration du verre à 300 K	87
4.3.1	Variabilité de la nature des environnements selon les fonctionnelles	87
4.3.2	Impact de la taille du système	91
4.3.3	Quantification du taux de cavités	98
4.4	Spectroscopie RMN du ¹²⁵ Te et du ⁷³ Ge dans le verre GeTe ₄	100
4.5	Conclusion	104
4.6	Annexes	106
	Bibliographie	109

4.1 Introduction

Les verres de chalcogénures à base de germanium forment une famille de verres dotés d'un fort potentiel applicatif. Le domaine vitreux du système binaire Ge-Se est large, il décrit toutes les stœchiométries de type $\text{Ge}_x\text{Se}_{100-x}$ ($x \leq 43$). Ces verres sont relativement faciles à synthétiser puisqu'une vitesse de trempe de 1°C.s^{-1} suffit à obtenir des échantillons de tailles importantes. L'écart de température entre la transition vitreuse et la cristallisation (ΔT) est assez grand et permet à ces échantillons d'être à nouveau chauffés pour pouvoir les mouler ou les fibrer. La présence de germaniums dans ces verres entraîne une forte réticulation qui confère à ces matériaux de bonnes propriétés thermiques et mécaniques [1]. De nombreuses études structurales sur ces systèmes ont été publiées, notamment sur le GeSe_4 , l'archétype de cette famille de verres. Les derniers modèles décrivent le GeSe_4 comme un ensemble de tétraèdres GeSe_4 , liés entre eux par des chaînes plus ou moins longues de séléniums [2]. Environ 30% des séléniums ne sont pas dans des chaînes, mais se partagent entre deux germaniums. Les tétraèdres auxquels ils appartiennent se partagent soit un coin soit une arête.

Cependant, ces composés ne transmettent dans l'infrarouge que jusqu'à $15 \mu\text{m}$. Un moyen d'augmenter ce domaine de transmission a été de substituer le sélénium par du tellure. Les composés du système Ge-Te peuvent transmettre jusqu'à $20 \mu\text{m}$ [3]. Bien que le tellure soit dans la même colonne du tableau périodique que le sélénium, sa capacité à former du verre est très différente. Son domaine vitreux est plus étroit, car il est compris entre $\text{Ge}_{17}\text{Te}_{83}$ et $\text{Ge}_{23}\text{Te}_{77}$ [4]. Leur forte teneur en Te impose lors de la synthèse, de par le caractère métallique de ce dernier, des hypertrempe de l'ordre de $1000^\circ \text{C.s}^{-1}$ qui n'aboutissent qu'à la formation de micro-échantillons de verre. De plus, les faibles ΔT que ces verres présentent font qu'ils recristallisent ou se décomposent aisément lorsqu'ils sont chauffés pour les mettre en forme. Malgré leurs propriétés optiques intéressantes, l'instabilité de ces verres font qu'une mise en application n'est pas envisageable.

La caractérisation des différences de GeTe_4 avec GeSe_4 pourrait aider à la compréhension des difficultés de synthèse de ce verre. Cela permettrait également d'étudier des systèmes ternaires ou quaternaires à base de germanium et de tellure.

Les verres ou les liquides de ce système binaire ont déjà fait l'objet de nombreuses études expérimentales, en particulier les stœchiométries GeTe et $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, par différentes méthodes d'analyse : diffraction de neutrons et/ou des rayons X [5–17], spectroscopies EXAFS [5, 6, 18–20]

et IR/Raman [20, 21]. Des études théoriques ont aussi été menées sur $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [5, 6, 8, 12, 17–19, 22–25] et quelques-unes sur GeTe_4 [17, 18, 26, 27], soit par dynamique moléculaire *ab initio*, soit par des simulations de type Monte-Carlo inversé (*Reverse Monte-Carlo - RMC* en anglais). A ce jour, malgré le nombre d'études conséquent, la structuration du verre GeTe_4 n'est pas encore clairement établie. La spectroscopie RMN, qui permet de sonder l'ordre local, pourrait apporter des éléments complémentaires de ceux déduits des facteurs de structures. A notre connaissance, seul un spectre expérimental du verre GeTe_4 a été publié [28]. Peu résolu, il est difficile d'en déduire des informations structurales. Micoulaut *et al* ont réalisé de premiers travaux [27] pour chercher des modèles de verre tels que leur spectre RMN du ^{125}Te simulés soient en adéquation avec celui acquis par Edwards *et al.* [28]. Néanmoins, ces modèles sont obtenus à une température de 450 K, et présentent des spectres RMN simulés de près de deux ordres de grandeur trop large.

Une étude par dynamique moléculaire du GeTe_4 menée par Bouzid *et al.* s'est intéressée à l'impact que pouvait avoir la fonctionnelle sur la structuration du système modélisé [26]. Des divergences notables des taux de différents environnements ont été relevées entre les deux fonctionnelles BLYP et PBE utilisées. BLYP reproduirait légèrement mieux le premier pic intense du facteur de structure obtenu par diffraction des rayons X. Cependant, seule une cellule de petite taille, 215 ou 185 atomes, pour chaque fonctionnelle a été étudiée. Qui plus est, elles avaient des configurations initiales et des historiques de dynamique différents. La variabilité de la nature des environnements selon la configuration initiale, ou la taille du système, n'a pas été évaluée. Pourtant, une publication de Caravati *et al.* sur un verre du système ternaire Ge-Sb-Te, montrait que le choix de la fonctionnelle BLYP ou PBE n'avait pas d'impact sur la structuration finale [29]. Leurs dynamiques moléculaires avaient été réalisés sur un plus grand échantillonnage, quatre cellules de 459 atomes pour BLYP et une cellule de 279 atomes pour PBE.

Dans la continuité des études précédentes, l'objet de ce chapitre de thèse est de faire progresser les précédents modèles de structure pour le verre GeTe_4 . Pour cela, la variabilité des environnements selon la taille du système, les configurations initiales et les fonctionnelles utilisées, sera étudiée.

4.2 Détails de calculs

Nous construisons plusieurs cellules périodiques de verre GeTe_4 de différentes tailles (185, 400 ou 480 atomes), où les atomes sont répartis aléatoirement de manière homogène, en respectant la densité expérimentale de 5,84. Ces modèles sont appelés respectivement par ordre de taille H_1 , H_2 et H_3 . Nous créons également deux autres systèmes G_1 et G_2 , de 400 et 480 atomes respectivement, avec une configuration initiale hétérogène où les germaniums forment un grain au centre, entouré par les tellures. Par une dynamique moléculaire de type Car-Parrinello [30–32] dans l’ensemble NVT, les systèmes sont chauffés pour atteindre l’état liquide, à 900 K. Cette étape a pour but de leur laisser le temps de revenir vers un état d’équilibre. Nous avons utilisés les fonctionnelles d’échange et de corrélation PBE [33], BLYP [34, 35] ou BP [34, 36] (voir tableau 4.1), avec les pseudo-potentiels de Troullier-Martins [37, 38] qui leur sont associés. Une énergie de coupure pour la base d’ondes planes décrivant les électrons de valence de 20 Ry a été choisie. Nous ajoutons aux calculs les corrections de Grimme G06 [39], car deux études précédentes ont montré leur importance dans ce type de système [25, 26]. Chaque électron est doté d’une masse fictive de 850 u.a. pour un pas d’intégration temporelle de 0,17 fs qui permettent de vérifier la quasi-adiabaticité des systèmes. Le contrôle de la température se fait par une chaîne de thermostats de type Nosé-Hoover [40, 41]. Pour reproduire *in silico* un processus de trempe, la température est ensuite réduite par paliers dont les longueurs et les températures sont données dans le tableau 5.1. Les dynamiques sur le système H_1 ont été prolongées pour produire un cycle de recuit. Le verre a été à nouveau chauffé puis refroidi par paliers successifs de 15,2 ps (500 K, 700 K, 900 K, 700 K, 500 K et 300 K) pour obtenir les systèmes H_1' . Les systèmes H_1'' ont été générés par un nouveau cycle de recuit suivant le même protocole.

Tableau 4.1 – *Fonctionnelles, tailles et paliers de température, utilisés pour chaque système.*

H_1		H_2		H_3		G_1		G_2	
185 atomes		400 atomes		480 atomes		400 atomes		400 atomes	
PBE, BLYP et BP		PBE et BLYP		PBE et BLYP		PBE		PBE	
T (K)	t (ps)	T (K)	t (ps)	T (K)	t (ps)	T (K)	t (ps)	T (K)	t (ps)
900	15,2	1000	16,9	900	35,5	900	40,6	900	71
700	15,2	800	22	600	32,1	700	18,6	700	20,3
500	15,2	500	16,9	300	34,2	500	20,3	500	20,3
300	30,4	300	23,6	-	-	300	22	300	33,8

4.3 Structuration du verre à 300 K

4.3.1 Variabilité de la nature des environnements selon les fonctionnelles

Sur les trois cycles de trempe différents d'une cellule de 185 atomes, qui génèrent les modèles H_1 , H_1' et H_1'' , les fonctionnelles utilisées au cours de la dynamique sont PBE, BLYP ou BP. Au total nous obtenons donc 9 systèmes différents. L'objectif est d'une part, d'estimer la variabilité de la composition du verre d'un cycle à un autre sur une petite cellule, et d'autre part, de vérifier si sur un plus grand nombre d'échantillons les résultats obtenus avec plusieurs fonctionnelles diffèrent entre eux. Afin d'avoir une comparaison avec les données expérimentales, nous simulons en premier lieu les facteurs de structure de diffraction des rayons X ou des neutrons (figure 4.1). Ce sont les facteurs moyens des trois cycles de trempe. La longueur de diffusion au rayon X du tellure (52 e.u.) est plus élevée que celle du germanium (32 e.u.) alors que la longueur de diffusion neutronique est plus élevée pour le Ge (8,185 fm) que pour le Te (5,8 fm). L'intérêt d'utiliser ces deux techniques est donc que, dans le cas présent, elles sont complémentaires. Que ce soit pour la diffraction des rayons X ou des neutrons, il semblerait que

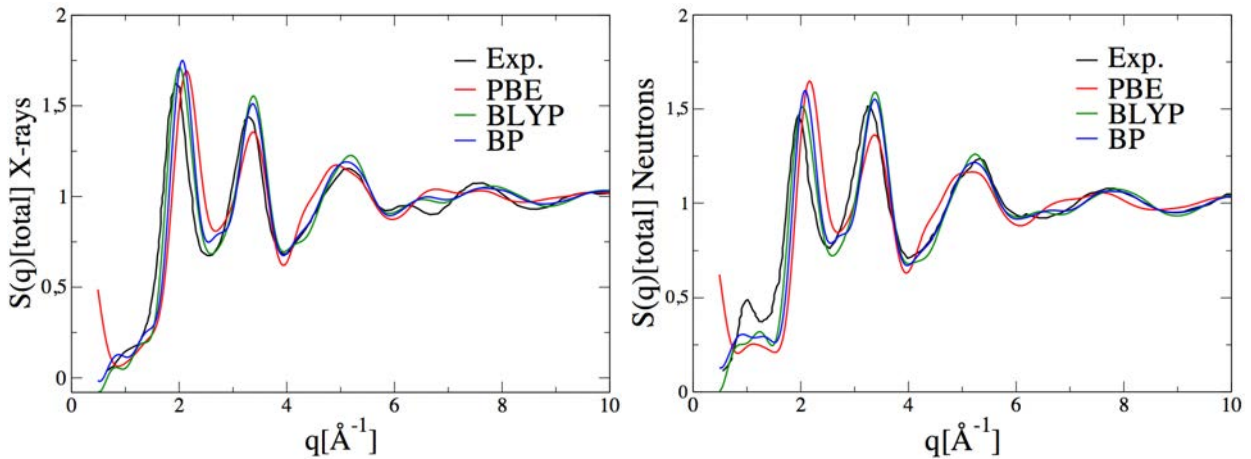


FIGURE 4.1 – Facteurs de structure obtenus par diffraction des rayons X [42] (à gauche) ou diffraction de neutrons [13] (à droite). Ils sont comparés aux facteurs de structure moyens de H_1 , H_1' et H_1'' obtenus avec les différentes fonctionnelles.

BLYP reproduise mieux l'intensité relative des deux premiers pics après 2 \AA^{-1} . Leur position correspond à la première sphère de coordination dans l'espace réel. Les facteurs de structure associés à BP ne présentent que de faibles variations de l'intensité des extrema, et de leur position, par rapport à ceux obtenus par BLYP. Jusqu'à 3 \AA^{-1} , les systèmes construits avec PBE

présentent des extrema dont la position est légèrement décalée, d'environ $0,2 \text{ \AA}^{-1}$, par rapport aux facteurs expérimentaux, avec des intensités en moins bon accord que pour les deux autres fonctionnelles. Par ailleurs, quelle que soit la fonctionnelle, le premier pic de diffraction neutronique situé près de 1 \AA^{-1} est mal reproduit. Il correspond à une distance dans l'espace réel d'un peu plus de 6 \AA . Comme la diffraction des neutrons est plus sensible au germanium, cela signifie que la structuration des germaniums au niveau de leur deuxième ou troisième sphère de coordination est potentiellement mal reproduite dans les modèles théoriques.

Nous avons ensuite construit les fonctions de distribution radiale partielles $g_{GeTe}(r)$ et $g_{TeTe}(r)$ qui diffèrent très peu selon les cycles de recuit. C'est pourquoi, sur la figure 4.2, nous ne comparons que celles associées à H_1 obtenues avec PBE, BLYP et BP. Les fonctions calculées à partir de H_1' et H_1'' sont placées en annexes. Les $g_{GeTe}(r)$ changent peu entre les fonctionnelles avec la même position des pics et les mêmes largeurs. Le premier minimum est cependant d'intensité non nulle pour BP et PBE, mais pas pour BLYP. Les courbes de $g_{TeTe}(r)$ présentent plus de différences dans la position et les intensités des extrema. Ces derniers sont plus marqués dans le cas de BLYP et moins avec PBE. Quelle que soit la fonctionnelle, le premier minimum ne descend pas jusqu'à zéro, ce qui implique un chevauchement des premières et deuxièmes sphères de coordination. Ce phénomène apparaît être plus important en utilisant PBE.

Les fonctions $g_{GeGe}(r)$ des 9 systèmes (figure 4.3) présentent des intensités très variables du premier pic selon les cycles de recuit, et des allures différentes à plus longues distances. Cette tendance est moins prononcée dans le cas où BP a été utilisée. Les liaisons homopolaires Ge-Ge, et globalement, la manière dont se structure le germanium avec les autres germaniums, changent donc d'un cycle à un autre. Ce constat remet en cause l'utilisation de modèles de cette taille.

A partir des premiers minima des fonctions de distributions radiales partielles, nous extrayons les rayons de coupure, qui définissent la première sphère de coordination de chaque atome : $2,9 \text{ \AA}$ pour Ge-Ge, $3,2 \text{ \AA}$ pour Ge-Te et $3,3 \text{ \AA}$ pour Te-Te. Dans le tableau 4.2, les taux des environnements caractéristiques sont comparés à ceux trouvés précédemment dans l'article de Bouzid *et al.* Le nombre de tellures bicoordinés avec PBE est quatre fois plus important dans l'article [26] que la moyenne trouvée ici. Nos taux de liaisons Ge-Ge sont plus importants d'une dizaine de pourcents, mais leur variabilité au cours des trempes atteint 25 %. Cette augmenta-

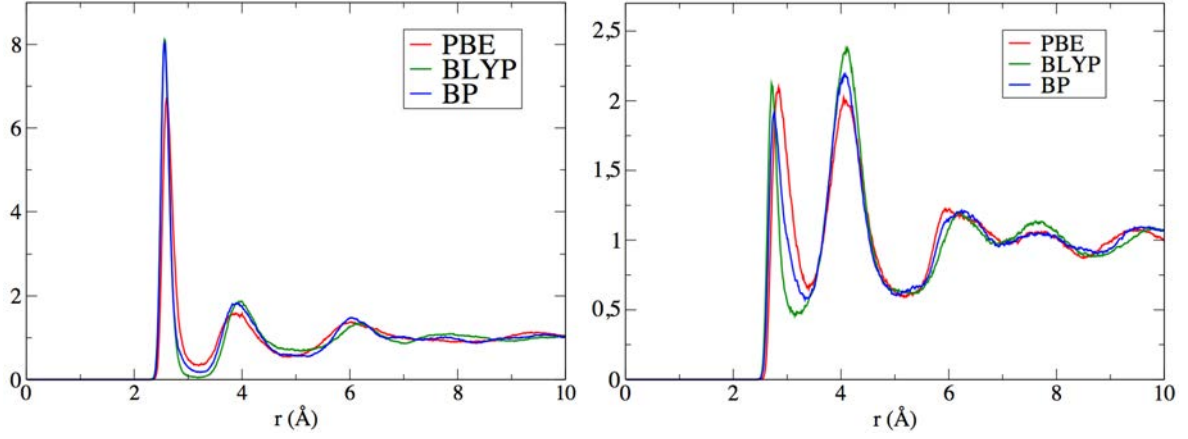


FIGURE 4.2 – Fonctions de distribution radiales partielles $g_{GeTe}(r)$ (à gauche) et $g_{TeTe}(r)$ (à droite) des systèmes H_1 obtenus avec les fonctionnelles PBE, BLYP et BP.

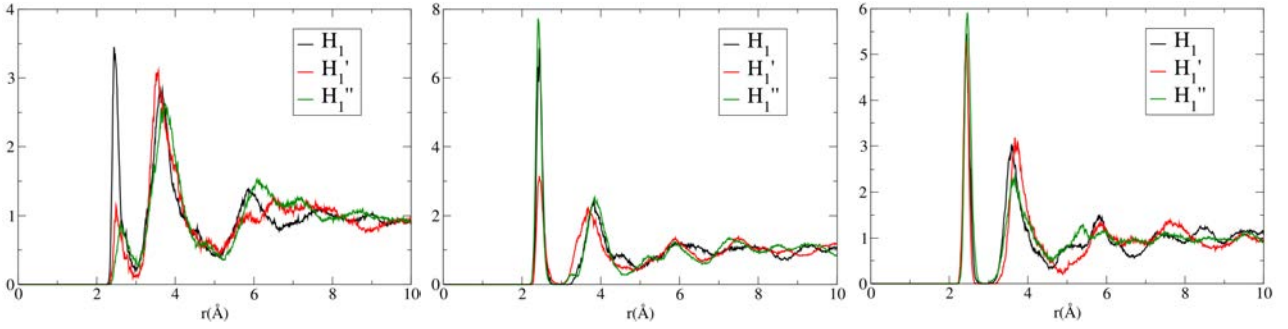


FIGURE 4.3 – Fonctions de distribution radiales partielles $g_{GeGe}(r)$ pour les trois cycles H_1 , H_1' et H_1'' , selon les trois fonctionnelles PBE (gauche), BLYP (milieu) et BP (droite).

tion ne peut donc pas être considérée comme significative. Les divergences constatées avec les travaux précédents pourraient s'expliquer par le fait qu'un unique rayon de coupure de 3,0 Å était utilisé dans la référence [26], sans différenciation entre les paires. Cette valeur, est parfois en décalage avec les premiers minima des fonctions de distribution radiale partielles, surtout pour la fonction $g_{TeTe}(r)$.

Dans nos simulations, d'un cycle à un autre, les quantités présentent une variation de plus ou moins 5 % autour de la moyenne, sauf N_{GeGe} qui peut varier jusqu'à 25 % selon les cycles de recuit. En effet, dans les modèles formés par la fonctionnelle PBE, la quantité de germaniums impliqués dans une liaison homopolaire, est presque trois fois plus importante dans le premier cycle (38 %) que dans le troisième cycle (13 %). Le cas de BLYP est similaire puisque N_{GeGe} varie de 32 % à 54 %. Il n'y a que dans les systèmes formés par BP que le taux de liaisons homopolaires Ge-Ge change peu, avec une différence maximale entre deux cycles de 11 %, ce qui équivaut à deux liaisons Ge-Ge dans la cellule. Le fait que seul N_{GeGe} soit impacté par les

cycles de recuit est probablement dû aux germaniums qui sont quatre fois moins nombreux que les tellures. Il est possible que l'échantillon ait une taille suffisante pour avoir des moyennes représentatives des environnements du Te mais pas pour ceux du Ge. Une deuxième possibilité est que la formation de liaison Ge-Ge soit un processus globalement aléatoire.

Tableau 4.2 – Taux des différents environnements caractéristiques dans H_1 , H_1' et H_1'' pour chaque fonctionnelle. N_{GeGe} est le pourcentage de Ge impliqués dans une liaison homopolaire, N_{TeTe} , est celui des Te impliqués dans une liaison Te-Te, GeX_4 est celui des germaniums tétracoordinés, et TeX_2 celui des tellures bicoordinés. Toutes les valeurs sont comparées à celle trouvées dans la référence [26].

	PBE				BLYP				BP			
	N_{GeGe}	N_{TeTe}	GeX_4	TeX_2	N_{GeGe}	N_{TeTe}	GeX_4	TeX_2	N_{GeGe}	N_{TeTe}	GeX_4	TeX_2
H_1	38	93	76	16	48	88	92	57	43	90	88	33
H_1'	15	93	67	11	32	87	93	57	35	89	83	38
H_1''	13	96	69	14	54	89	94	57	46	91	92	39
Moy.	22	94	71	14	45	88	93	57	41	90	88	37
[26]	16	88	67	56	30	73	86	74	-	-	-	-

Quelle que soit la fonctionnelle utilisée, le taux moyen de tellures impliqués dans une liaison homopolaire se situe aux alentours de 90 %. En revanche, le taux de tellure bicoordinés présente de grandes différences puisqu'ils représentent 14 % dans les systèmes obtenus avec PBE, un tiers dans ceux obtenus avec BP et plus de la moitié dans les systèmes générés avec BLYP. De plus, le nombre de liaisons homopolaires Ge-Ge est deux fois plus grand en utilisant BLYP ou BP qu'en utilisant PBE. Enfin, les modèles formés avec PBE ont environ 20 % de germaniums tétracoordinés en moins que ceux formés avec BLYP ou BP. Par un plus grand échantillonnage et par des historiques de trempes homogènes, ces résultats confirment l'hypothèse de Bouzid *et al.* [26] que sur des systèmes de cette taille, les fonctionnelles PBE, BLYP et BP mènent à des modèles de verres différents.

Quelle que soit la fonctionnelle, la structuration du verre $GeTe_4$ se distingue du verre $GeSe_4$ car il n'y a au maximum qu'une dizaine de pourcents de chalcogènes seulement liés à du germanium, alors qu'il y en avait 30 % dans $GeSe_4$ [2]. De plus, le taux d'éléments chalcogènes bicoordinés dans $GeTe_4$ est compris entre 14 % et 57 % selon la fonctionnelle, alors qu'il était évalué à 96 % dans $GeSe_4$ [2]. La proportion de liaisons homopolaires Ge-Ge est en outre beaucoup plus élevée dans $GeTe_4$, entre 22 % et 45 %, que dans $GeSe_4$ où elle valait environ 10 %. Les taux de plus de 40 %, trouvés dans les cas de BLYP et BP, sont d'ailleurs en opposition avec toutes les hypothèses qui ont été publiées précédemment sur le verre $Ge_{15}Te_{85}$ [5–20] où les

germaniums impliqués dans une liaison homopolaire n'excédaient pas 10 %. Bien que le GeTe_4 soit plus riche en germanium que le $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$, cela ne peut pas justifier un tel changement.

4.3.2 Impact de la taille du système

Cas de configurations initiales homogènes

Dans l'article de Caravati *et al.* sur les verres du système Ge-Sb-Te qui ne présentaient pas de différences significatives entre les fonctionnelles, les systèmes étudiés étaient plus grands [29]. C'est pourquoi, nous avons voulu construire des systèmes de tailles plus importantes, afin d'examiner si les différences structurales entre BLYP et PBE subsistaient. En effet, avec une taille plus grande, la structuration peut être amenée à changer. Par exemple, les modèles seront plus à même de reproduire l'ordre à moyenne et longue portée qui faisait défaut dans les systèmes de 185 atomes. En augmentant la taille du système, le contrôle des thermostats est moins brutal au cours de la dynamique, avec des variations plus douces de température. Certaines réactions qui pouvaient se produire grâce à une forte agitation thermique dans les petites cellules, deviennent irréalisables. Nous avons donc construit une cellule de 400 atomes (H_2) et une de 480 atomes (H_3). Pour chaque cellule, deux dynamiques ont été réalisées, une en utilisant PBE, l'autre en utilisant BLYP. Nous avons représenté sur la figure 4.4 la proportion des différents environnements du germanium selon les systèmes, en utilisant les rayons de coupure établis dans la partie 3.1. La quantité de liaisons homopolaires Ge-Ge varie peu (2 %) entre H_2 et H_3 , nous pouvons alors supposer que les tailles de cellules sont suffisantes pour que l'échantillon soit représentatif des effets de la fonctionnelle. Il est à remarquer que le taux de liaisons homopolaires Ge-Ge obtenu avec BLYP est d'environ 32 %, soit 13 % de moins que la moyenne calculée sur les petites cellules. Cela pourrait être un effet des variations de température qui ne sont pas du même ordre. Par rapport à cette quantité, la différence entre les deux fonctionnelles est donc moins marquée dans des systèmes de cette taille, puisqu'en moyenne BLYP ne génère plus que 7 % de liaisons homopolaires Ge-Ge de plus que PBE (contre 23 % dans les petites cellules). En outre, avec PBE, le taux de germaniums tétracoordinés passe de 71 % sans les petits systèmes à 57% en moyenne dans les grands systèmes, creusant l'écart avec le taux important obtenu par BLYP. En effet, il y a 30 % de germanium tétracoordinés de plus en utilisant BLYP qu'en utilisant PBE. En contrepartie, il y a près de 30 % de Ge avec cinq voisins dans le cas des systèmes PBE, qui n'existent quasiment pas en utilisant BLYP.

Les nombres de coordinations partielles de chaque type d'atome sont donnés dans le tableau

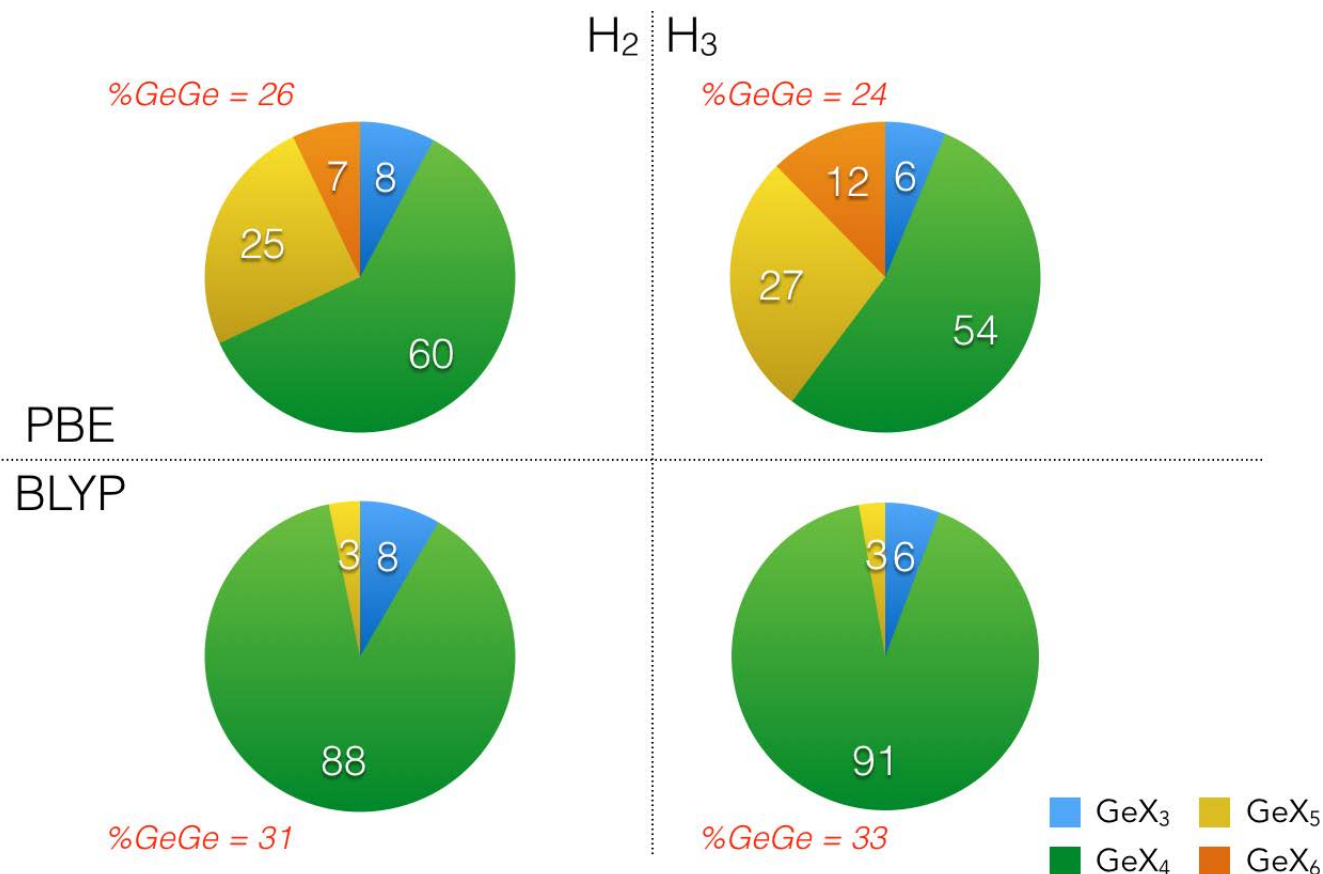


FIGURE 4.4 – Proportions de la coordinence du germanium dans les systèmes de type PBE (haut) et BLYP (bas), de 400 atomes H₂ (gauche) et 480 atomes H₃ (droite).

4.3. Dans l'article de Jóvári *et al.*, la coordinence du tellure dans Ge₁₅Te₈₅ avait été évaluée par RMC à 2,3, s'éloignant du mode de coordination attendu de 2 voisins [6]. Dans nos travaux, le tellure est à nouveau sur-coordiné, surtout quand PBE est utilisée, où C(Te) est égal à 3,6, contre 2,5 ou 2,6 avec BLYP. La différence se fait en particulier dans le nombre de liaisons Te-Te. Le germanium quant à lui, est légèrement sur-coordiné dans les systèmes PBE (4,3 ou 4,5 voisins), mais pas en utilisant BLYP où ils ont en moyenne 4,0 voisins.

Les facteurs de structure des cellules H₂ ont été calculés et comparés à ceux obtenus expérimentalement (figure 4.5), ceux de H₃ sont donnés en annexe. Malgré l'agrandissement des modèles, les conclusions sont les mêmes que pour les systèmes plus petits. Même si globalement les S(q) théoriques sont en bon accord avec ceux obtenus expérimentalement, le premier pic de diffraction à 1 Å⁻¹ propre au facteur de structure neutronique n'est toujours pas correctement reproduit. Le pic situé aux alentours de 2 Å⁻¹, est plus intense que celui expérimental et légèrement décalé de +0,2 Å⁻¹ dans le cas de PBE et +0,1 Å⁻¹ dans le cas de BLYP.

Tableau 4.3 – Nombres de coordination partiels moyens $C(X-Y)$ (X ou $Y = Ge$ ou Te) pour les modèles H_2 et H_3 selon la fonctionnelle utilisée.

	PBE		BLYP	
	H_2	H_3	H_2	H_3
$C(Te-Te)$	2,6	2,6	1,7	1,6
$C(Te-Ge)$	1,0	1,0	0,9	0,9
$C(Ge-Ge)$	0,3	0,3	0,4	0,4
$C(Ge-Te)$	4,0	4,2	3,6	3,6

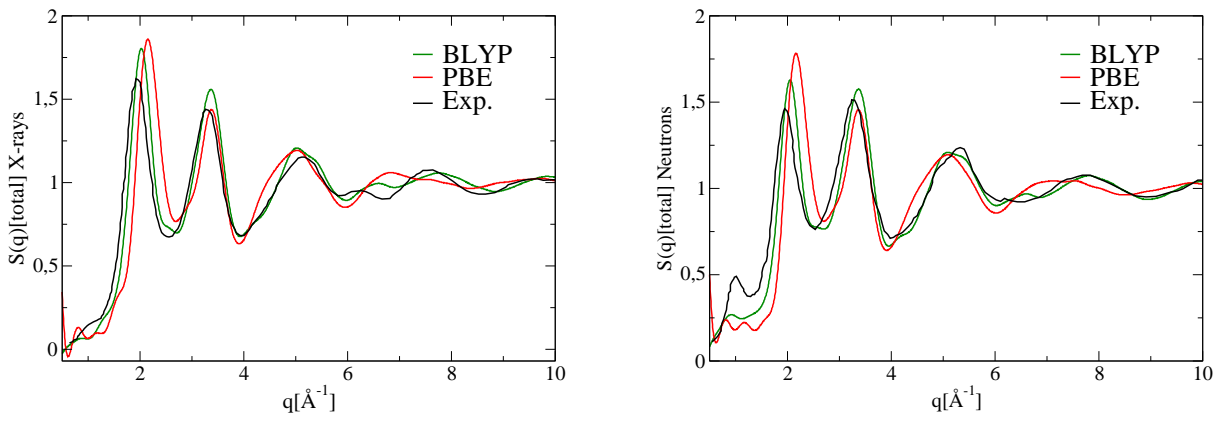


FIGURE 4.5 – Facteurs de structures obtenus expérimentalement par diffraction des rayons X (gauche) et des neutrons (droite), comparés à ceux obtenus sur les systèmes H_2 .

Afin de caractériser les différences observées au niveau du pic principal, nous avons calculé les facteurs de structure partiels dans le cadre du formalisme Faber-Ziman [43] (figure 4.6). De manière générale, les trois facteurs de structure partiels issus de PBE sont décalés de $+0,1$ à $+0,2 \text{ \AA}^{-1}$, au niveau du pic à 2 \AA^{-1} , par rapport à ceux de BLYP. Par ailleurs, pour des q supérieurs à 1 \AA^{-1} , l'intensité des pics des $S_{GeGe}(q)$ et des $S_{TeTe}(q)$ entre les fonctionnelles est similaire. Ce n'est pas le cas pour $S_{GeTe}(q)$ où PBE induit un pic principal d'intensité significativement plus forte alors qu'il n'y a plus de différence notable pour les pics qui suivent. D'après les fonctions de distribution radiale partielles $g_{GeTe}(r)$ correspondantes (figure 4.6 - en bas, à droite), le premier pic dans l'espace réel est moins intense et plus étalé avec PBE, ce qui signifie que les longueurs des liaisons Ge-Te sont plus hétérogènes. De plus la fonction $g_{GeTe}(r)$ obtenue avec PBE ne redescend pas jusqu'à zéro entre le premier et le second pic, les sphères de coordination sont donc moins bien définies qu'avec BLYP.

Nous avons représenté, sur la figure 4.7, les fonctions de distribution angulaire des angles

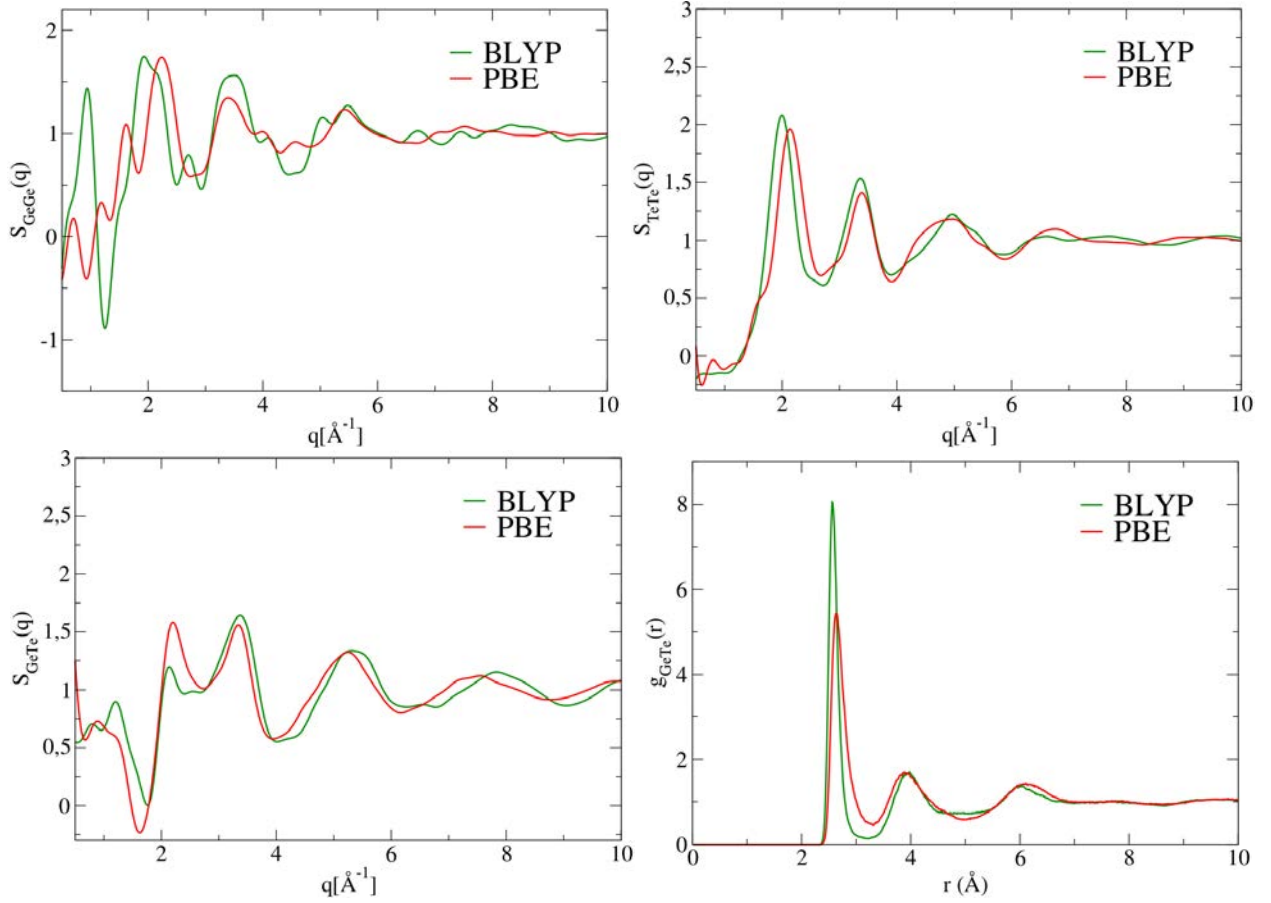


FIGURE 4.6 – Décomposition des contributions des facteurs de structures selon le modèle de Faber-Ziman, pour les paires Ge-Ge (en haut à gauche), Te-Te (en haut à droite) et Ge-Te (en bas à gauche) des systèmes H_2 . Les fonctions de distribution radiale partielles $g_{GeTe}(r)$ sont représentées en bas à droite.

Te-Ge-Te dans les modèles H_2 . La fonction obtenue avec BLYP témoigne d'un système plus ordonné que dans le cas de PBE. En effet, elle est centrée sur 109° , ce qui est caractéristique d'un germanium à géométrie tétraédrique. A l'inverse, pour le système PBE la fonction est centrée sur 90° avec un faible épaulement vers 109° et un second pic moins intense vers 170° . Cela signifie que les germaniums ne sont pas seulement de géométrie tétraédriques.

La structuration des verres formés par PBE étant moins bien définie, nous avons voulu vérifier que le système a eu le temps suffisant pour se réorganiser lors des paliers de trempe. Pour cela, nous avons considéré l'évolution des carrés de déplacements moyens sur le palier à 900 K des modèles H_2 (représentées en annexes). La pente de cette courbe est proportionnelle au coefficient de diffusion. Elle est presque deux fois plus élevée dans le cas de PBE que dans celui de BLYP. Cela suppose que si les atomes ont eu le temps de se structurer avec BLYP, ils l'ont également eu avec PBE. Par contre, cela signifie aussi qu'à une température donnée,

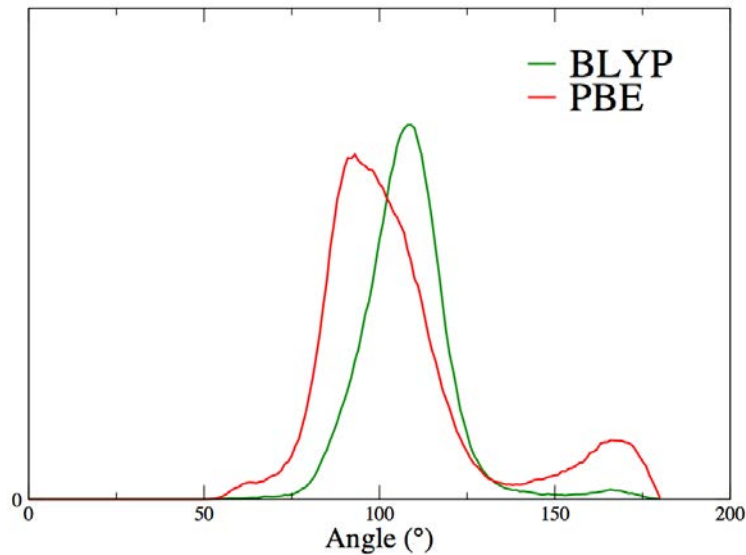


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution angulaire Te-Ge-Te pour BLYP et PBE des modèles H_2 .

le système qui évolue avec PBE est moins visqueux qu’avec BLYP. Les paliers de température ne sont donc pas équivalents d’une fonctionnelle à une autre, et cela peut influencer sur la structuration du modèle de verre.

Cette étude sur des systèmes de grandes tailles nous permet de constater que les fonctionnelles BLYP et PBE conduisent à des modèles de verre distincts, à l’inverse de ce qui avait été montré sur les systèmes ternaires Ge-Sb-Te par Caravati *et al.* [29]. BLYP forme un verre où les sphères de coordination sont bien définies et où le germanium est de géométrie principalement tétraédrique. Dans ce modèle, un tiers des Ge est engagé dans des liaisons homopolaires Ge-Ge. A l’inverse, les systèmes de type PBE sont moins ordonnés, avec des environnements plus variés où les germaniums s’éloignent d’une géométrie tétraédrique. Le tellure a en moyenne entre 3 et 4 voisins, ce qui s’oppose avec les précédents modèles obtenus par RMC sur ce type de système [6, 12], pour lesquels la structuration était très proche de GeSe_4 . La coordinence des tellures étaient proche de deux, formant des chaînes non réticulées entre les tétraèdres formés par les germaniums [6, 44].

Analyse des centres de Wannier

Dans les figures 4.2 et 4.3, nous avons remarqué que certaines fonctions de distribution radiale partielles ne diminuent pas jusqu'à zéro entre la première sphère et la deuxième sphère de coordination, en particulier avec la fonctionnelle PBE. Dans cette zone de l'espace, les deux sphères se chevauchent et la distance n'est pas suffisante pour déterminer si l'atome partage un électron avec l'atome voisin. Pour essayer de comptabiliser le nombre de liaisons effectives, une possibilité est d'utiliser les fonctions de Wannier. Ces dernières qui miment la forme qu'auraient les orbitales moléculaires dans un système non périodique, permettent de localiser dans l'espace réel la densité électronique. Ces pseudo orbitales ont un centre de symétrie, de sorte que, l'emplacement de ce centre plus ou moins proche de l'atome, indique s'il y a effectivement un partage électronique.

Nous avons calculé la position des centres de Wannier sur 63 configurations du palier à 300 K pour H_2 généré par BLYP et 271 configurations pour H_2 généré par PBE. Le plus grand nombre de configurations pris en compte dans le cas de PBE a été nécessaire pour obtenir des courbes de distribution de qualité suffisante. Nous avons construit les fonctions de distribution radiale partielles du germanium avec les centres de Wannier, $g_{GeW}(r)$, et du tellure avec les centres, $g_{TeW}(r)$ (figure 4.8), afin d'établir quels centres révélaient la présence d'une liaison. Le premier

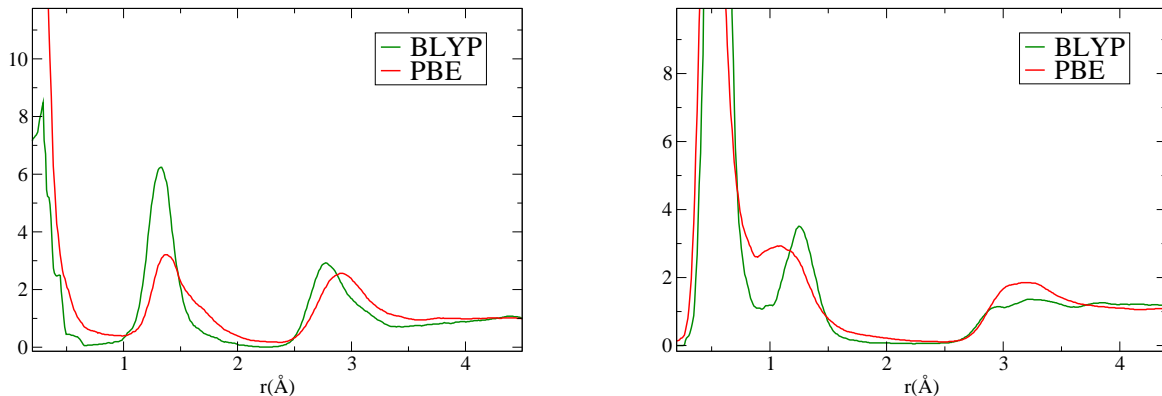


FIGURE 4.8 – *Fonctions de distributions radiales partielles des paires Ge-W (gauche) et Te-W (droite) où W désigne un centre de Wannier. Les courbes ont été lissées par des moyennes locales sur 30 points.*

pic de ces fonctions, dont nous n'avons pas montré le sommet, correspond aux centres proches des atomes Ge ou Te qui représentent les paires libres. Le deuxième pic, en revanche, sont les

centres situés entre deux atomes, caractéristiques d'un partage électronique propre à une liaison chimique. Nous obtenons le nombre de voisins moyen par germanium ou par tellure en intégrant ce deuxième pic. Dans le cas du germanium, nous intégrons la fonction entre 0,8 Å et 2,2 Å. Pour le tellure, la distinction des deux premiers pics n'est pas aussi marquée, en particulier pour PBE. Nous avons considéré que les centres situés entre 0,9 Å et 2,3 Å correspondaient à une liaison. Le tableau 4.4 récapitule le nombre de voisins moyen selon la fonctionnelle et selon le critère utilisé (distances interatomiques ou positions des centres de Wannier).

Tableau 4.4 – *Coordinnences du tellure et du germanium, évaluées par un critère de distance et par un critère de Wannier, dans le système H_2 selon les fonctionnelles BLYP ou PBE.*

	$C_{dist}(\text{Ge})$	$C_W(\text{Ge})$	$C_{dist}(\text{Te})$	$C_W(\text{Te})$
PBE	4,3	3,7	3,5	2,7
BLYP	3,9	3,9	2,5	2,3

Lorsque la fonctionnelle BLYP est utilisée, les coordinnences ne changent pas ou peu selon la méthode d'évaluation. A l'inverse, avec PBE, un critère de distance donne un nombre moyen de voisins plus élevé de 0,6 pour le Ge et de 0,8 pour le Te, par rapport à ceux obtenus en utilisant les centres de Wannier. Les coordinnences entre BLYP et PBE qui étaient très différentes en considérant les distances, ne le sont donc plus sur la base d'un critère électronique. Par exemple, le tellure avait en moyenne un voisin de plus en utilisant PBE plutôt que BLYP, alors qu'en analysant la position des centres de Wannier cette différence est réduite à 0,4.

Cependant, les seules fonctions $g_{Te-W}(r)$ et $g_{Ge-W}(r)$ ne nous permettent pas de distinguer les différents environnements du Te et du Ge. Cela nous permet néanmoins de moduler les résultats obtenus par un critère de distance, et notamment de constater que les différences structurales entre fonctionnelles étaient surévaluées.

Cas de configurations initiales hétérogènes

Dans le cas de GeSe_4 , une précédente étude menée dans l'équipe de recherche [2] avait souligné l'importance d'une configuration initiale hétérogène pour reproduire le spectre RMN expérimental et quantitatif du ^{77}Se . Le bon accord obtenu à partir des configurations initiales hétérogènes est dû à une température de fusion très différente entre le germanium ($T_f(\text{Ge}) = 1211 \text{ K}$) et le sélénium ($T_f(\text{Se}) = 494 \text{ K}$). A la température de mélange, le germanium est encore solide quand le sélénium est liquide. Il faut donc un certain temps pour obtenir un système homogène, via des réactions solide-liquide à l'interface du germanium, qui sont responsables

d'une structure finale caractéristique.

Dans GeTe_4 , même si les différences de température de fusion entre Ge et Te ($T_f(\text{Te}) = 722$ K) sont moins marquées, ces effets peuvent avoir lieu. C'est pourquoi, nous avons synthétisé *in silico*, en utilisant PBE, les modèles de configuration initiale hétérogène G_1 et G_2 qui contiennent respectivement 400 et 480 atomes. Les fonctions $S(q)$ et $g_{XY}(r)$ ne présentent pas de différences entre les modèles homogènes et hétérogènes, et sont données en annexe. En utilisant les rayons limites des précédents systèmes, nous obtenons la distribution des coordinences des tellures et des germaniums (tableau 4.5). Dans les deux cas G_1 ou G_2 , il n'y a pas de changement notable des taux de coordinence par rapport aux modèles homogènes, puisque les différences moyennes sont inférieures ou égales à 4 %. Ces résultats ne font que confirmer le taux de germaniums tétracoordinés proche de 60 % et une coordinence du tellure élevée, entre 3 et 4 (si elle est évaluée par un critère de distance).

Tableau 4.5 – Pourcentages de chaque coordinence, pour le germanium ou le tellure dans les systèmes G_1 , G_2 , H_2 et H_3 qui ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE.

Nombre de voisins	Ge				Te			
	G_1	G_2	H_2	H_3	G_1	G_2	H_2	H_3
2	-	-	-	-	11	14	11	9
3	7	6	8	6	39	40	37	37
4	58	64	60	54	37	33	38	39
5	25	22	25	27	13	11	13	13
6	10	8	7	12	1	1	1	1

4.3.3 Quantification du taux de cavités

Au cours des différentes simulations, nous remarquons que des cavités, c'est-à-dire des zones sans atome, apparaissent dans les verres créés avec PBE. Nous avons alors cherché à mesurer la quantité de vide dans chaque système en créant un programme, comme cela avait été fait pour la composition $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ [12] ou le tellure amorphe [44].

Le programme, écrit pour effectuer le calcul, commence par découper la cellule de simulation en voxels, petits cubes de $0,1 \text{ \AA}$ de côté. Pour chaque centre de voxel nous regardons si au moins un atome se trouve à une distance inférieure à un R_{max} choisi. Si oui, le voxel est rempli avec « 1 », si non, il est rempli par « 0 » (figure 4.9). Nous pouvons alors compter le rapport du

nombre de voxels « 0 » sur le nombre total de voxels, ce qui nous donne directement le taux de cavités. Par exemple, la cellule H_1' de 18,3 Å de côté, est composée de 183^3 voxels. Nous

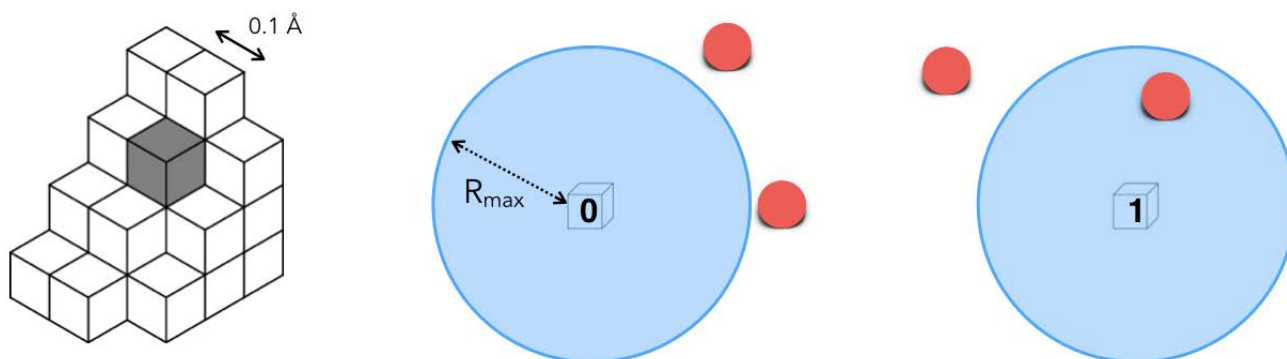


FIGURE 4.9 – Illustration du calcul de taux de cavités à partir du découpage en voxels de la cellule périodique, et de leur proximité ou non d'un atome.

avons représenté sur la figure 4.10 la tranche $z=1$ (z variant de 1 à 183) selon trois valeurs différentes pour R_{max} : 1,8 Å, 2,0 Å et 2,2 Å. La longueur d'une liaison pouvant aller jusqu'à 3,2 Å, nous avons pris des distances limites supérieures à la moitié d'une longueur de liaison. De cette manière, à 2,2 Å, d'après la représentation du plan, il ne reste quasiment plus que la cavité principale qui soit considérée comme du vide, les espaces interatomiques étant comptés comme pleins.

Pour plusieurs cellules, de différentes tailles et fonctionnelles, nous avons représenté, sur la figure 4.11, l'évolution du taux de cavités en fonction du R_{max} choisi. Il y a une différence d'évolution significative entre les deux fonctionnelles, puisque pour R_{max} égal à 2,3 Å les systèmes PBE contiennent environ 12 % de vide, alors que les systèmes BLYP n'en comptent que 5 %. Cela traduit l'absence de cavité de taille significative quand la fonctionnelle BLYP est utilisée, alors qu'elles sont présentes avec PBE et d'autant plus grosses que la taille du système considéré est importante. Dans l'article de Kalikka *et al.* qui utilise des techniques de RMC, le taux de cavités avait été estimé à 22 % avec un R_{max} de 1,8 Å. Nos résultats ne contrastent pas avec cette précédente étude, et apportent des informations complémentaires puisque leur unique valeur de R_{max} de 1,8 Å ne permettait pas de distinguer la présence de cavités de tailles importantes. L'apparition de ces dernières pourrait être un artefact de calcul, lié à la fonctionnelle PBE par exemple, qui produirait un verre d'une densité trop éloignée de celle évaluée expérimentalement. Pour vérifier ou non cette hypothèse, il faudrait réaliser une dynamique

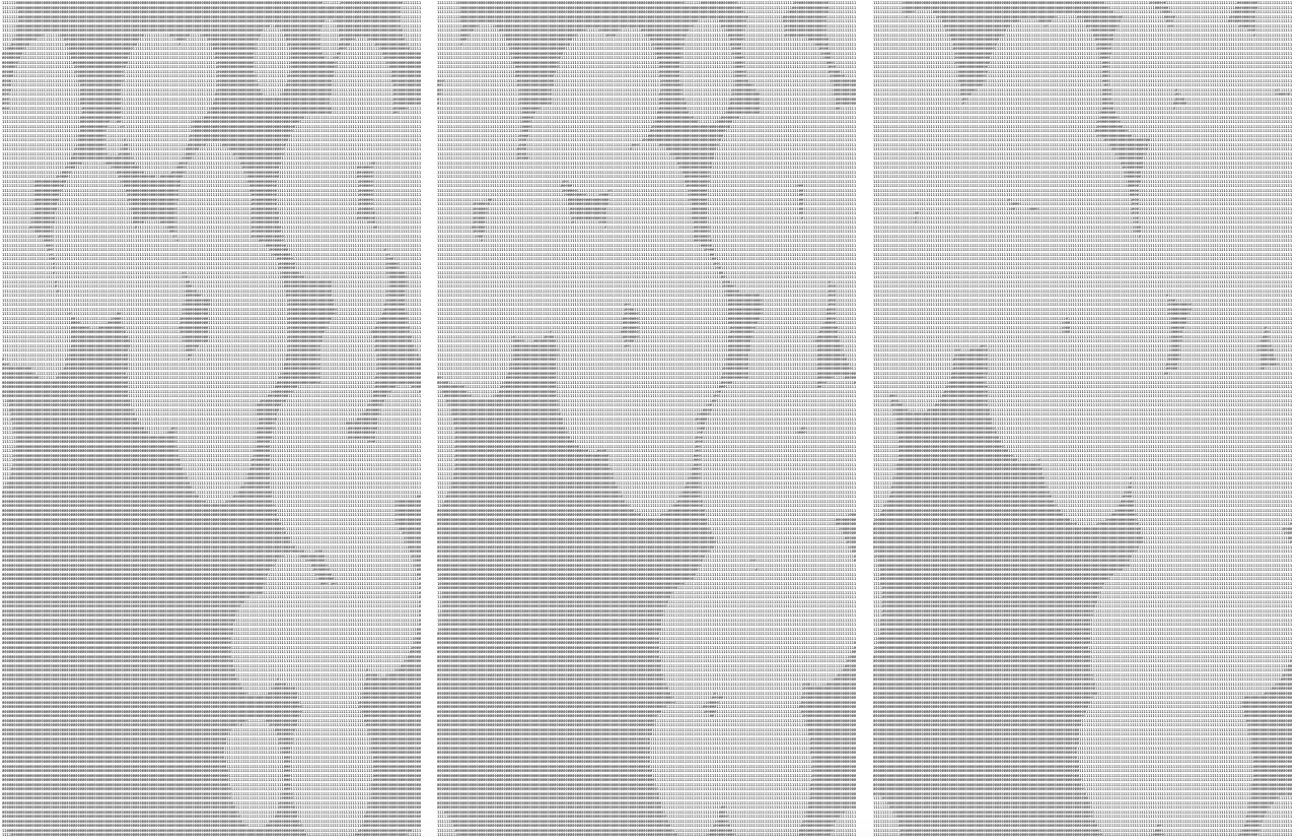


FIGURE 4.10 – Plan XY où $Z=0,1 \text{ \AA}$, des voxels d'une cellule H_1' de type PBE où R_{max} est égal à, de gauche à droite, $1,8 \text{ \AA}$, $2,0 \text{ \AA}$ ou $2,2 \text{ \AA}$. Les images sont composées de «1» ou de «0».

moléculaire dans l'ensemble isobarique (NPT) qui autoriserait les variations du volume. Ce type de simulation ne peut se faire simplement, en particulier, cela nécessite l'utilisation d'un autre code de calcul. Cela pourra faire l'objet d'une étude future. Par ailleurs, si ces cavités ne sont pas un artefact de calcul, cela peut être un premier pas pour expliquer pourquoi GeTe_4 est si difficile à synthétiser et/ou très instable.

4.4 Spectroscopie RMN du ^{125}Te et du ^{73}Ge dans le verre GeTe_4

Un spectre RMN du ^{125}Te dans le verre GeTe_4 a été acquis en 2010 par Edwards *et al.* [28]. L'acquisition a été réalisée sur un spectromètre de 500 MHz avec une séquence de type écho de Hahn et en statique.

Afin d'obtenir plus de précisions sur nos modèles de verre GeTe_4 , nous avons simulé les spectres RMN correspondants. Pour cela, nous avons utilisé le formalisme GIPAW [45, 46],

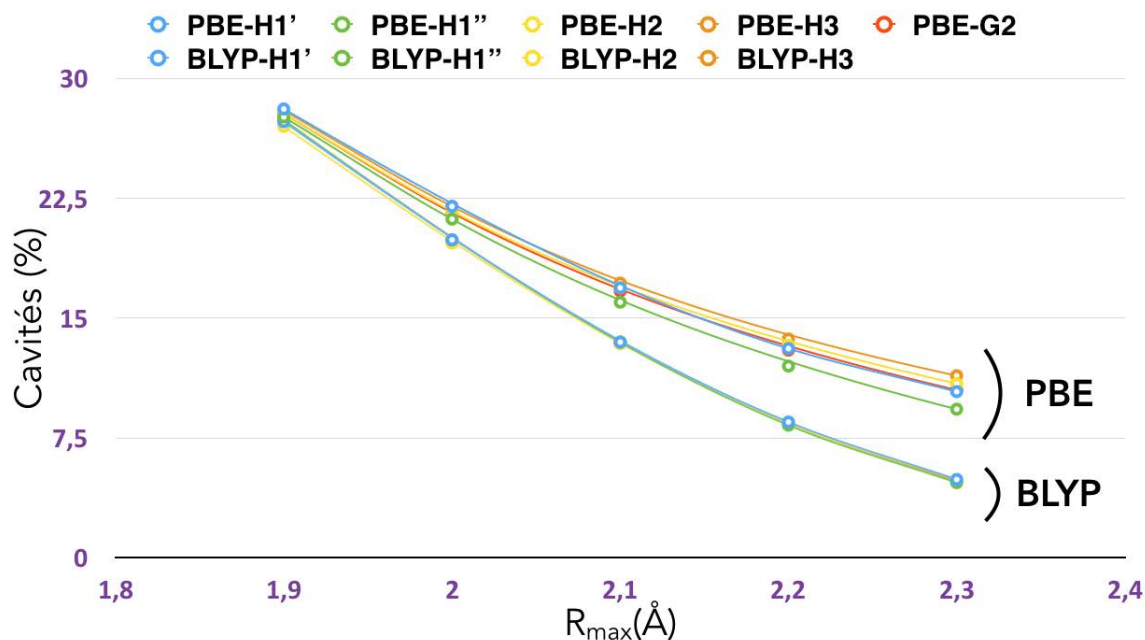


FIGURE 4.11 – Evolution du taux de cavités en % en fonction du rayon maximum de proximité R_{max} , pour différents modèles et fonctionnelles.

implémenté dans le code Castep (version 16) [47], après avoir préalablement optimisé les configurations finales des paliers à 300 K avec le code CPMD. En raison du coût calculatoire, les calculs de paramètres RMN n'ont été menés que sur les cellules de 185 atomes H_1 , H_1' et H_1'' . De plus, les fonctionnelles BLYP et BP n'étant pas disponibles dans Castep, les simulations ont seulement été faites sur les cellules construites avec PBE. Les pseudo-potentiels ont été créés à la volée et les corrections de Grimme G06 ont été prises en compte. Une énergie de troncature de 400 eV définit la taille de la base d'ondes planes considérée, avec une grille d'intégration de l'espace réciproque de 2x2x2 points-k. Les déplacements chimiques ont ensuite été obtenus en utilisant la régression linéaire établie au chapitre 2, à savoir $\delta_{iso} = 2984 - 1,02\sigma_{iso}$. Les spectres simulés sont comparés avec celui obtenu expérimentalement par Edwards *et al.* sur la figure 4.12.

D'un point de vue théorique, il y a une variabilité modérée selon les cycles, puisque globalement les spectres sont centrés vers 800 ppm, avec une forme gaussienne d'une largeur d'environ 2500 ppm. Le spectre expérimental est plus fin, allant de -500 ppm à 1500 ppm, mais il est centré autour du même déplacement chimique, vers 800 ppm, et forme également une gaussienne. Une étude préliminaire sur $GeTe_4$ de Micoulaut *et al.* présentait différents modèles théoriques produits par dynamique moléculaire [27]. La distribution des déplacements chimiques du ^{125}Te pour ces modèles s'étendait sur 80000 ppm de large. Vraisemblablement leur température finale

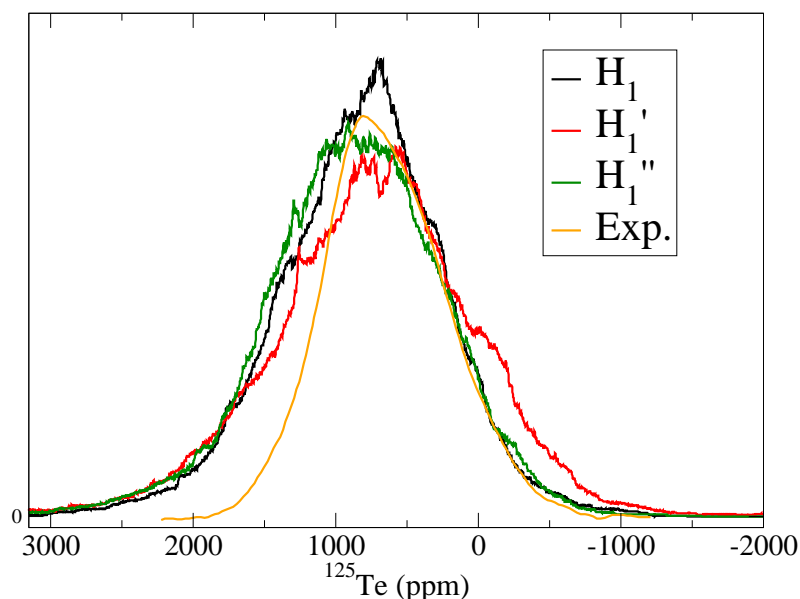


FIGURE 4.12 – Simulation des spectres RMN du ^{125}Te pour les modèles H_1 , H_1' et H_1'' , obtenus avec la fonctionnelle PBE. Les spectres ont été comparés à celui obtenu expérimentalement par Edwards et al. sur un spectromètre de 500 MHz. [28].

de 450 K était un facteur d'erreur dont nous avons été affranchis. Finalement, si l'accord entre nos spectres du ^{125}Te théoriques et le spectre expérimental n'est pas parfait, il ne remet pas en cause nos modèles théoriques. Notre surévaluation de la largeur de raie suggère soit que la distribution des différents environnements du tellure est trop étendue, soit que le calcul de l'anisotropie de déplacement chimique est erroné (voir chapitre 2).

Dans un deuxième temps, nous avons voulu comprendre les différentes contributions des spectres théoriques, notamment celui propre à H_1' . Sur la figure 4.13, le signal théorique a été décomposé selon les différents environnements du tellure (établis par un critère de distance). Par souci de clarté, seules les contributions des principaux environnements, soit 65 % des tellures, ont été représentées. Les différentes contributions ne sont pas différenciables, si ce n'est pour celle de Te-Te_3 qui a un déplacement chimique légèrement plus important. De faible intensité, il n'est cependant pas discernable sur le spectre total.

En attente de nouvelles acquisitions expérimentales, nous avons également simulé les spectres du ^{73}Ge des modèles H_1 , H_1' et H_1'' , obtenus avec PBE (figure 4.14). Les signaux changent peu d'un cycle de recuit à un autre, ils ont une forme lorentzienne qui est similaire à celles trouvées par Sen et Gan dans des verres du système Ge-Se [48]. Dans cet article, ils avaient interprété

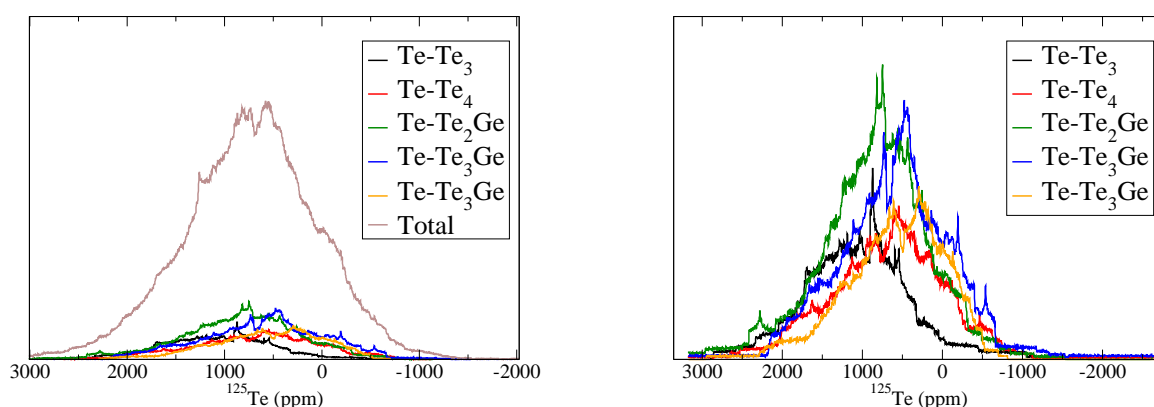


FIGURE 4.13 – Déconvolution du spectre RMN du ^{125}Te selon les principaux environnements du Te. A gauche, le spectre total est présenté, à droite nous n'avons considéré que les différentes contributions.

la largeur à la base du signal comme étant la contribution des liaisons homopolaires Ge-Ge, et la pointe centrale caractéristique des tétraèdres GeSe_4 . H_1 est le modèle qui présente à la fois le plus de liaisons homopolaires Ge-Ge et le plus de germaniums tétracoordinés. Nous avons alors séparé son spectre selon la contribution des germaniums liés à 4 tellures, et celle des tétracoordinés mais présentant au moins une liaison Ge-Ge (figure 4.15). La contribution des Ge-Te_4 a une largeur à mi-hauteur d'environ 500 ppm, significativement plus petite que celle des $\text{Ge-Te}_{4-n}\text{Ge}_n$ qui vaut près de 1000 ppm. Ce sont donc les environnements GeTe_4 qui sont responsables du pic central fin. Cependant, la base large du spectre n'est pas uniquement due aux liaisons homopolaires, puisque leur contribution est à peine plus large que celle des Ge-Te_4 qui s'étend déjà de -3000 à 2000 ppm. Sans remettre en cause les suppositions de Sen et Gan dans les systèmes Ge-Se, nous avons vu par la distribution des valeurs des angles Te-Ge-Te que les modèles de GeTe_4 obtenus par la fonctionnelle PBE présentaient des tétraèdres déformés de germaniums. La faible symétrie de ces derniers peuvent induire une constante de couplage quadripolaire forte qui expliquerait la largeur à la base des deux contributions du spectre. Une acquisition expérimentale du ^{73}Ge serait souhaitable pour apporter de plus amples informations sur la validité de nos modèles.

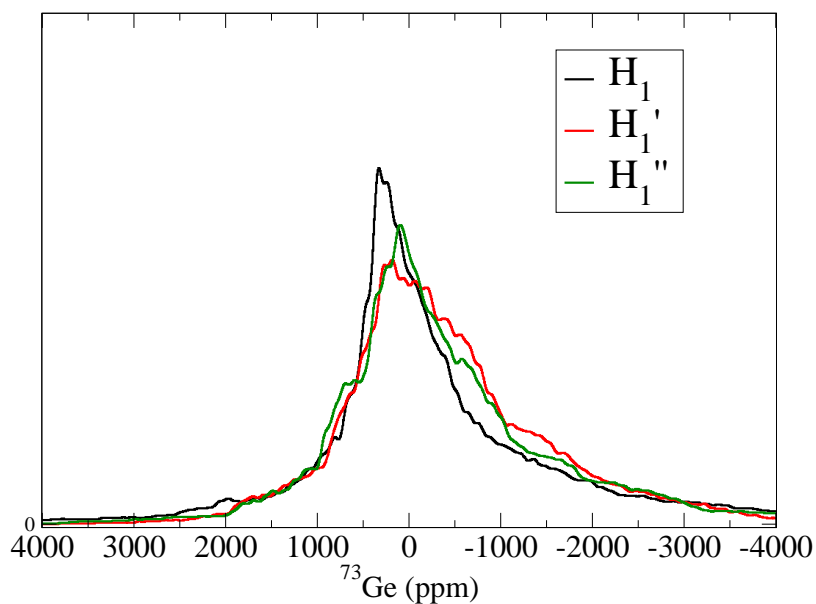


FIGURE 4.14 – Simulation des spectres RMN du ^{73}Ge sur un spectromètre de 850 MHz, des modèles H_1 , H_1' et H_1'' , obtenus avec la fonctionnelle PBE.

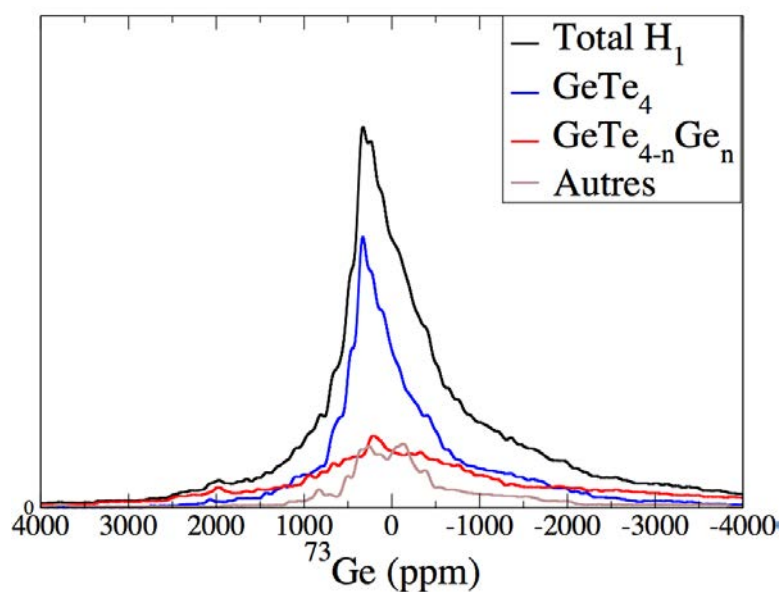


FIGURE 4.15 – Déconvolution du spectre RMN du ^{73}Ge simulé sur un spectromètre de 850 MHz, à partir de H_1 .

4.5 Conclusion

Ce chapitre, dans la continuité des études précédentes sur les systèmes binaires Ge-Te, avait pour but de faire progresser la caractérisation de la structure du verre GeTe_4 . Pour cela nous

avons utilisé différentes fonctionnelles et différents modèles afin d'analyser la variabilité des données théoriques selon certains paramètres. Dans un premier temps, nous avons constaté que si des modèles petits étaient utilisés, avec un nombre trop faible de germaniums, les taux des différents environnements étaient variables d'un cycle de trempe à un autre. Dans un second temps, nous avons montré que pour des systèmes de quatre cents atomes ou plus, la structuration finale du verre ne dépend pas du type de configuration initiale, homogène ou hétérogène. Par ailleurs, le rôle de la fonctionnelle est essentiel dans la modélisation du verre. En effet, l'utilisation de BLYP aboutit à un verre bien structuré, avec des germaniums principalement de géométrie tétraédrique et des tellures ayant un peu plus de deux voisins en moyenne. C'est une structuration très proche de celle obtenue pour le GeSe_4 . Elle ne peut donc pas expliquer les difficultés de synthèse qui surviennent dans l'obtention de GeTe_4 . De plus, un tiers des germaniums forment des liaisons homopolaires, ce qui paraît surestimé comparé à ce qui a été publié précédemment sur $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$. A l'inverse, la fonctionnelle PBE conduit à un verre avec moins de liaisons Ge-Ge mais plus désordonné, où apparaissent des cavités de taille importante. En utilisant PBE, la séparation des différentes sphères de coordination est moins franche, ce qui rend délicat nos quantifications des différents environnements. En effet, l'analyse de la position des centres de Wannier montre qu'un critère de distance pour évaluer le nombre de liaisons a tendance à le surestimer et que finalement, les coordinences calculées dans PBE se rapprochent de celles trouvées pour les systèmes BLYP. La dernière fonctionnelle, seulement testée sur des systèmes de 185 atomes, BP, produit des verres dont la structuration se situe entre les deux précédentes, à savoir, plus ordonnée et avec plus de liaisons homopolaires Ge-Ge que PBE, mais moins que BLYP.

Les comparaisons avec les données expérimentales, diffractions des rayons X ou des neutrons et spectres RMN, nous permettent de valider nos modèles théoriques et de nuancer les hypothèses structurales précédentes. Les tellures ne sont pas seulement bicoordinés sous forme de chaînes qui relieraient des tétraèdres de germanium. Les résultats présentés dans ce chapitre suggèrent qu'il y a une distribution des environnements plus vaste en terme de coordinences et d'angles, que ce soit pour le tellure et le germanium. Ces environnements inhabituels pour de tels atomes, pourraient être la cause des difficultés de synthèse et de l'instabilité de ce matériau.

4.6 Annexes

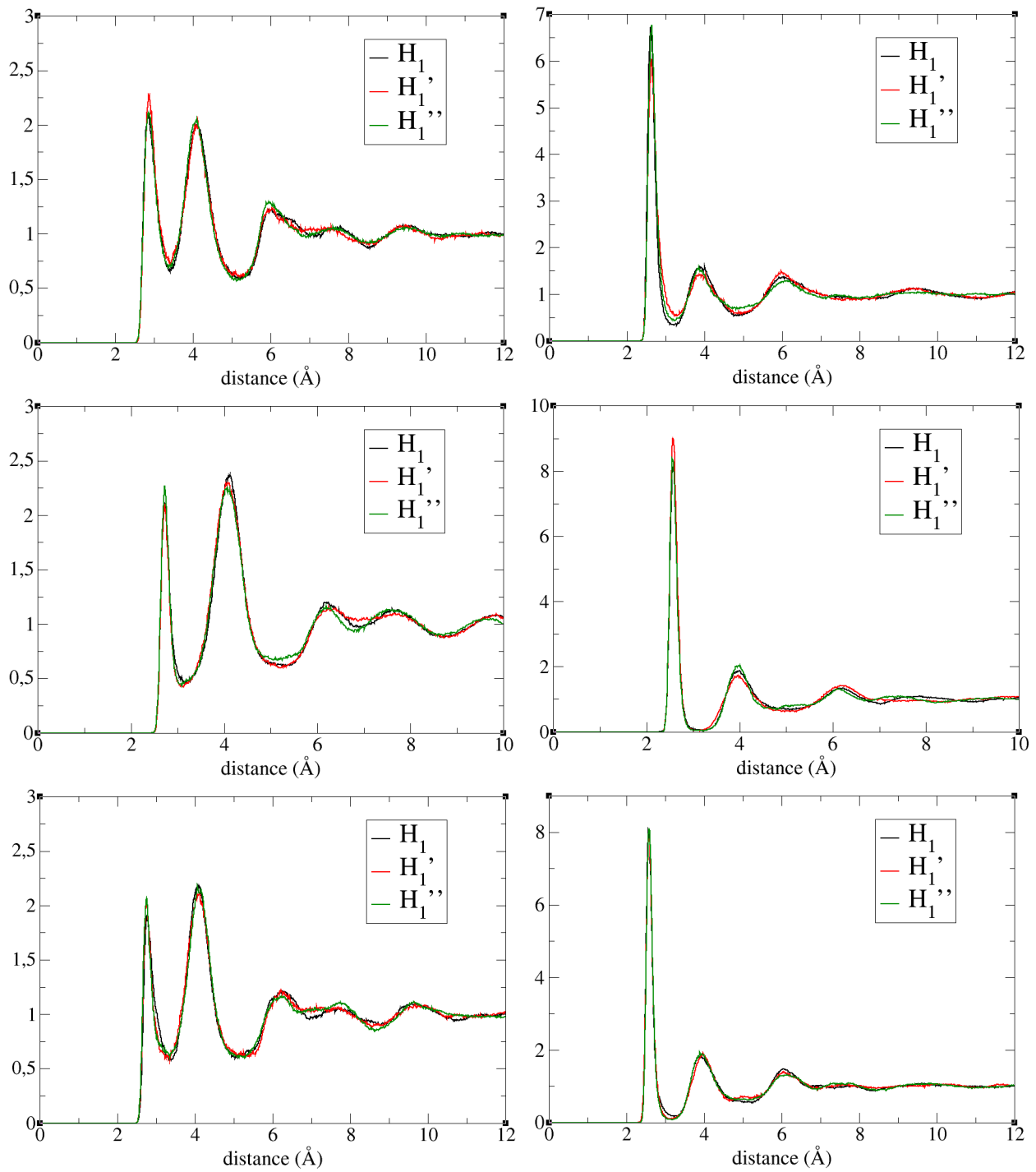


FIGURE 4.16 – Fonctions de distribution radiale partielles, $g_{TeTe}(r)$ (à gauche) et $g_{GeTe}(r)$ (à droite), de H_1 , H_1' et H_1'' , pour PBE (en haut), BLYP (au milieu) et BP (en bas).

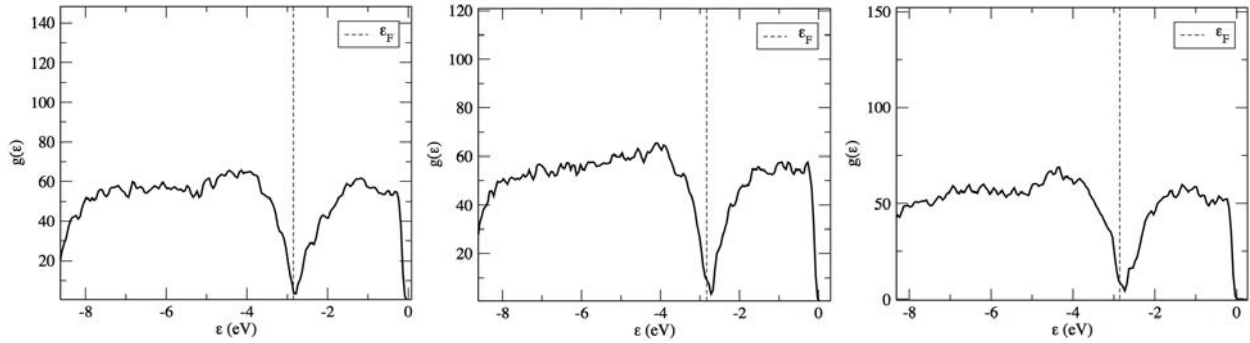


FIGURE 4.17 – Densités d'états des systèmes H_1 , H_1' et H_1'' construits avec PBE.

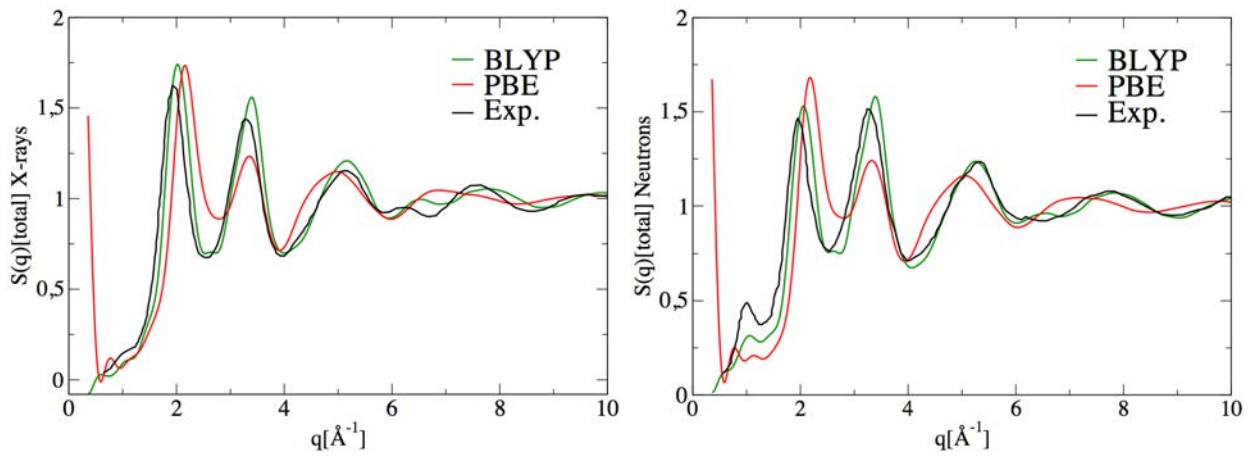


FIGURE 4.18 – Facteurs de structure obtenus par diffraction des rayons X (à gauche) et des neutrons (à droite), comparés à ceux calculés sur les systèmes H_3 .

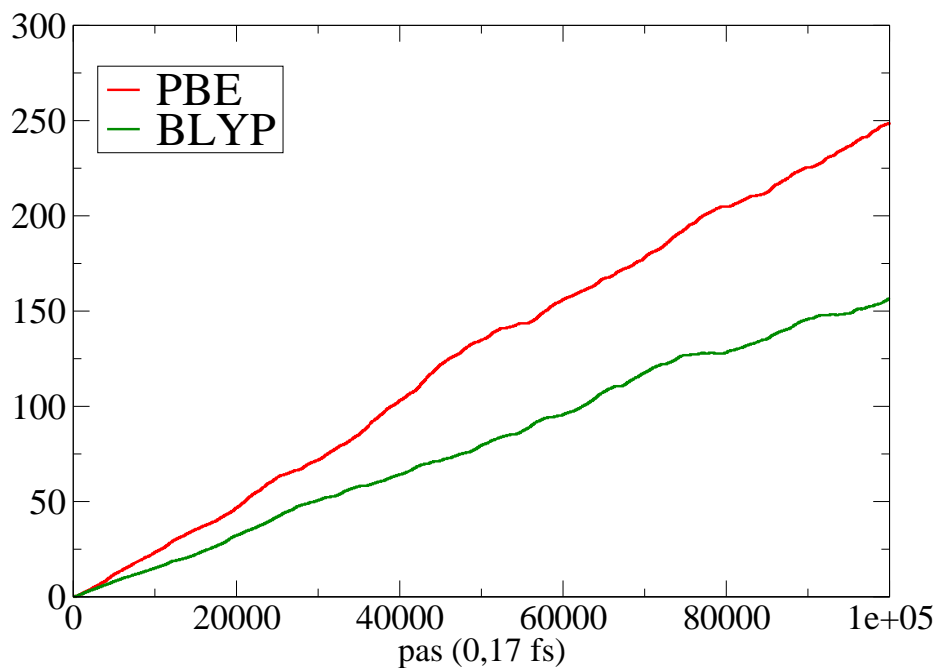


FIGURE 4.19 – Evolution du déplacement carré moyen au cours du temps lors du palier à 1000 K de H_2 pour BLYP et PBE.

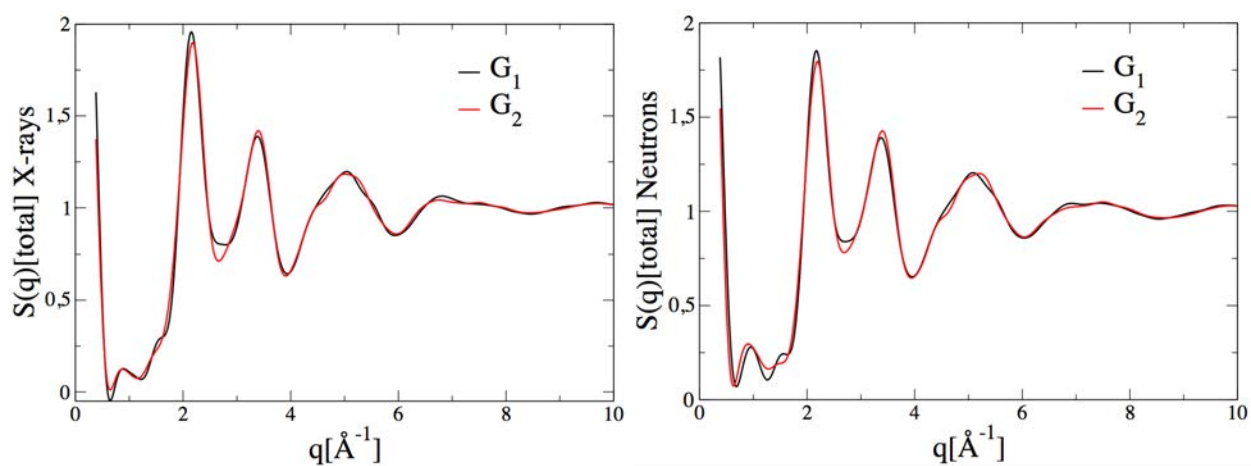


FIGURE 4.20 – Facteurs de structure obtenus par diffraction des rayons X (à gauche) et des neutrons (à droite), comparés à ceux calculés sur les systèmes G_1 et G_2 .

Bibliographie

- [1] S. Susman, D. L. Price, K. J. Volin, R. J. Dejus, et D. G. Montague. *J. Non-Cryst. Solids*, 106 :26, 1988.
- [2] K. Sykina, B. Bureau, L. Le Pollès, C. Roiland, M. Deschamps, C. J. Pickard, et E. Furet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :17975–17982, 2014.
- [3] Q. Nie, G. Wang, X. Wang, S. Dai, S. Deng, T. Xu, et X. Shen. *Optics Com.*, 283 :4004–4007, 2010.
- [4] B. Bureau, C. Boussard-Plédel, P. Lucas, X. Zhang, et J. Lucas. *Molecules*, 14 :4437–4450, 2009.
- [5] P. Jóvári, I. Kaban, B. Bureau, A. Wilhelm, P. Lucas, B. Beuneu, et D. A. Zajac. *J. Non-Cryst. Solids*, 17 :1529–1536, 2005.
- [6] P. Jóvári, I. Kaban, W. Hoyer, R. G. Delaplane, et A. Wannberg. *J. Phys. : Condens. Matter*, 17 :1529–1536, 2005.
- [7] I. Kaban, P. Jóvári, et W. Hoyer. *J. Optoelect. A. Mater.*, 7 :1977, 2005.
- [8] C. Otjacques, J.-Y. Raty, M.-V. Coulet, M. Johnson, H. Schober, C. Bichara, et J.-P. Gaspard. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :245901, 2009.
- [9] Y. Kawakita, Y. Kato, S. Tahara, H. Fujii, S. Takeda, et K. Maruyama. *J. Non-Cryst. Solids*, 353 :1999, 2007.
- [10] C. Bergman, J.-P. Gaspard, et Y. Tsuchiya. *Phys. Rev. B*, 67 :104202, 2003.
- [11] J. Raty, V. Godlevsky, J.-P. Gaspard, C. Bergman, M. Bionducci, R. Bellisent, R. Céolin, J. Chelikowsky, et P. Ghosez. *Phys. Rev. B*, 65 :115205, 2002.
- [12] J. Kalikka, J. Akola, R. O. Jones, S. Kohara, et T. Usuki. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24 :015802–015813, 2012.
- [13] Y. Kameda, O. Uemura, et T. Usuki. *Mat. Trans.*, 37 :1655, 1996.
- [14] M. Popescu, F. Sava, et A. Lörinczi. *J. Ovonic Research*, 2 :99, 2006.
- [15] I. Kaban, T. Halm, W. Hoyer, P. Jóvári, et J. Neufeind. *J. Non-Cryst. Solids*, 326-327 :120, 2003.
- [16] W. Hoyer, I. Kaban, P. Jóvári, et E. Dost. *J. Non-Cryst. Solids*, 338-340 :565, 2004.
- [17] M. Micoulaut, M.-V. Coulet, A. Piarristeguy, M. R. Johnson, G. J. Cuello, C. Bichara, J.-Y. Raty, H. Flores-Ruiz, et A. Pradel. *Phys. Rev. B*, 89 :174205–174217, 2014.

- [18] I. Kaban, P. J v ari, W. Hoyer, et E. Welter. *J. Non-Cryst. Solids*, 353 :2474, 2007.
- [19] M.-V. Coulet, J.-L. Hazemann, J.-P. Gaspard, et C. Bichara. *Phys. Rev. B*, 72 :174209, 2005.
- [20] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. L. Ankudinov, S. N. Yannopoulos, et K. S. Andrikopoulos. *J. Phys. : Condens. Matter*, 16 :5103, 2004.
- [21] K. S. Andrikopoulos, S. N. Yannopoulos, G. A. Voyiatzis, A. V. Kolobov, M. Ribes, et J. Tominaga. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :965, 2006.
- [22] J. Akola et R. O. Jones. *Phys. Rev. Lett.*, 100 :205502–205505, 2008.
- [23] G. Zhao, C. S. Liu, Y. N. Wu, E. G. Jia, et Z. G. Zhu. *Phys. Rev. B*, 74 :184202, 2006.
- [24] C. Bichara, M. Johnson, et J.-Y. Raty. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :267801, 2005.
- [25] M. Micoulaut. *J. Chem. Phys.*, 138 :061103–061106, 2013.
- [26] A. Bouzid, C. Massobrio, M. Boero, G. Ori, K. Sykina, et E. Furet. *Phys. Rev. B*, 92 :134208–134215, 2015.
- [27] M. Micoulaut, A. Kachmar, et T. Charpentier. *Phys. Status Solidi B*, 249 :1890–1896, 2012.
- [28] T. G. Edwards, E. L. Gjersing, S. Sen, S. Currie, et B. G. Aitken. *J. Non-Cryst. Solids*, 357 :3036–3041, 2011.
- [29] S. Caravati et M. Bernasconi. *Phys. Status Solidi B*, 252 :1–7, 2014.
- [30] D. Marx et J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, pages 301–449. ed. J. Grotendorst, Forschungszentrum Julich, 2000.
- [31] W. Andreoni et A. Curioni. *Parallel Computing*, 26 :819–842, 2000.
- [32] D. Marx et J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [33] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [34] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, 1988.
- [35] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.
- [36] J. P. Perdew. *Phys. Rev. B*, 33 :8822, 1986.
- [37] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [38] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [39] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.

- [40] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [41] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [42] P. Jóvári, A. Piarristeguy, R. Escalier, I. Kaban, J. Bednarcik, et A. Pradel. *J. Phys. : Condens. Matter*, 25 :195401–195409, 2013.
- [43] T. E. Faber et J. M. Ziman. *Philosophical Magazine*, 11 :153, 1965.
- [44] J. Akola et R. O. Jones. *Phys. Rev. B*, 85 :134103–134114, 2012.
- [45] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [46] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.
- [47] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pobert, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [48] S. Sen et Z. Gan. *J. Non-Cryst. Solids*, 356 :1519–1521, 2010.

Chapitre 5

Structuration des verres dans le système Ge-Te-Se

Sommaire

5.1	Introduction	114
5.2	Etude par dynamique moléculaire d'un verre riche en Te : $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$	115
5.2.1	Détails des calculs	115
5.2.2	Structure du $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$ à température ambiante	116
5.3	Etude d'un verre riche en Se : $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$	121
5.3.1	Résultats expérimentaux	121
5.3.2	Modélisation de verres de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$	122
5.3.3	Structuration des modèles de verre $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ à 300 K	123
5.3.4	Calculs de paramètres RMN	125
5.4	Conclusion	130
5.5	Annexes	131
	Bibliographie	132

5.1 Introduction

Pour pallier les difficultés de synthèse de GeTe_4 , mais conserver sa large fenêtre de transparence infrarouge, Maurugeon *et al.* ont synthétisé en 2009 plusieurs stœchiométries le long de la ligne de pseudo-composition $\text{GeSe}_4\text{-GeTe}_4$ du diagramme ternaire Ge-Se-Te (figure 5.1). Le but était de trouver le meilleur compromis entre les propriétés optiques de GeTe_4 et la facilité de synthèse de GeSe_4 [1]. Avec une approche empirique, ils ont pu montrer que l'addition d'un faible pourcentage de sélénium dans GeTe_4 suffisait à atteindre cet objectif. En effet, la différence entre la température de transition vitreuse et celle de cristallisation (ΔT) est de 106°C pour $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{77}\text{Se}_3$ alors qu'elle n'est que de 79°C pour $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{80}$. Cet écart de température plus grand permet de mieux éviter la formation de nanoparticules cristallines de tellure, et de garantir une meilleure stabilité par rapport au risque de dévitrification. De plus, la fenêtre de transparence dans l'infrarouge de $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{77}\text{Se}_3$ est aussi large que celle de GeTe_4 et s'étend jusqu'à $20\ \mu\text{m}$.

Ces verres ternaires sont donc prometteurs pour de nombreuses applications, notamment

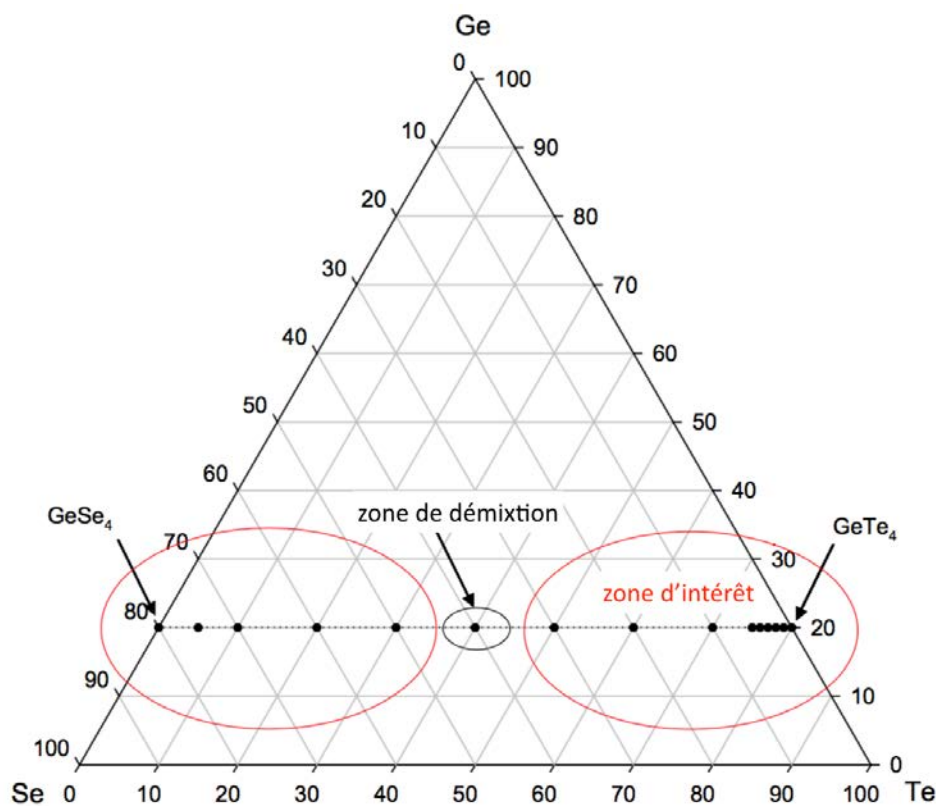


FIGURE 5.1 – Diagramme ternaire du système Ge-Te-Se et ligne de pseudo-composition reliant la stœchiométrie GeSe_4 à GeTe_4 . Les domaines vitreux sont entourés en rouge et les points noirs sont les compositions synthétisées dans [1].

la fabrication de fibres optiques transparentes dans le lointain infrarouge. Pourtant, bien que les verres parents, GeTe_4 et GeSe_4 , aient fait l'objet de nombreuses études structurales (voir le chapitre précédent), la littérature sur la structuration des verres du système Ge-Te-Se est encore très pauvre [2–4]. Les deux premières études [2, 3] se concentrent sur des compositions riches en tellure avec des acquisitions par diffraction de rayons X et de neutrons, de la spectroscopie EXAFS et par des simulations de Monte Carlo inversées. Ces calculs font intervenir plusieurs contraintes, notamment l'absence de liaison Ge-Ge et Se-Se. Ils obtiennent ainsi des modèles de verres du système Ge-Te-Se riches en tellure dont la structuration est similaire à GeSe_4 . Les modèles produits se composent de chaînes de chalcogènes qui relient des tétraèdres de germanium. Les séléniums se lient principalement aux germaniums en évitant de former des liaisons Se-Te. Cela crée un modèle biphasique à plus haute concentration en sélénium, qui pourrait expliquer la zone de démixtion (figure 5.1) [3].

L'autre étude de Moharram *et al.* [4] porte sur des verres riches en sélénium en utilisant la spectroscopie Raman et la diffraction des rayons X. Ils déduisent l'absence de tétraèdres $\text{Ge}(\text{Te}_{1/2})_4$ et affirment que la formation de liaisons Te-Te n'a lieu qu'à une concentration supérieure ou égale à 30 % de Te.

A notre connaissance, aucune étude de dynamique moléculaire *ab initio* couplée à de la spectroscopie RMN n'a été réalisée sur des verres de ce système ternaire. En combinant ces deux techniques, nous voulons relier l'ordre local du verre aux propriétés physiques. Des stœchiométries au niveau des deux extrêmes de la ligne de pseudo-composition ont été étudiées afin de caractériser l'impact du tellure et du sélénium sur la structuration.

5.2 Etude par dynamique moléculaire d'un verre riche en Te : $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$

5.2.1 Détails des calculs

Afin de synthétiser *in silico* un verre riche en tellure, nous partons des configurations des cellules de stœchiométrie GeTe_4 , H_2 (400 atomes) et H_3 (480 atomes), étudiées au chapitre précédent. A la fin du palier à haute température (1000 K pour H_2 et 900 K pour H_3), nous avons remplacé respectivement 40 et 48 tellures par des séléniums, pour atteindre les 10 % de substitution. Les nouveaux systèmes ainsi obtenus sont notés $\text{R}_{\text{Te}1}$ et $\text{R}_{\text{Te}2}$. Les cellules

évoluent ensuite par une dynamique moléculaire Car-Parrinello [5] avec le code CPMD [6–8], en utilisant une masse fictive de l'électron de 850 u.a. et un pas d'intégration de 0,17 fs. Comme pour GeTe₄ les deux fonctionnelles, PBE [9] ou BLYP [10, 11] ont été employées avec les pseudopotentiels de Troullier-Martins [12, 13]. L'énergie de troncature pour le développement de la base d'ondes planes a été fixée à 20 Ry et les corrections de Grimme G06 [14] ont été ajoutées. Pour contrôler la température au cours de la dynamique, une chaîne de thermostats de type Nosé-Hoover [15, 16] a été utilisée. Les différents paliers de température employés au cours de la dynamique pour reproduire le processus de trempe sont reportés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 – *Récapitulatif des différents paliers de refroidissement appliqués aux systèmes R_{Te1} et R_{Te2} pour BLYP et PBE.*

R_{Te1}		R_{Te2}	
T (K)	t (ps)	T (K)	t (ps)
1000	13,6	900	18,7
800	22,1	700	17,8
500	20,4	500	17,8
300	20,4	300	30,6

5.2.2 Structure du Ge₂₀Te₇₀Se₁₀ à température ambiante

La figure 5.2 contient les fonctions de distribution radiale partielles $g(\text{Ge-Te})$ et $g(\text{Te-Te})$, ainsi que leur intégration, de nos modèles de verre sur le palier à 300 K. Elles sont comparées aux fonctions correspondantes dans GeTe₄ (modèle H₂ du chapitre précédent). Les fonctions $g(\text{Te-Te})$ ne sont pas différenciables entre les compositions selon l'intensité, l'emplacement et la largeur des pics. De plus, dans le cas de PBE, l'intégration du premier pic (en prenant $R_{lim}=3,2$ Å) donne des valeurs de coordinence partielle C_{TeTe} de 2,4 et 2,6 pour les modèles R_{Te1} et R_{Te2} qui diffèrent peu de celles obtenues dans GeTe₄ de 2,6. Le constat est le même dans le cas de BLYP, puisque C_{TeTe} vaut 1,6 dans R_{Te1} et R_{Te2} , et était de 1,7 dans H₂. Le sélénium à cette concentration n'a donc *a priori* aucun impact sur la formation des paires Te-Te. La forme des fonctions $g(\text{Ge-Te})$ diffère également peu entre les compositions. Cependant, l'intégration du premier pic (en prenant $R_{lim}=3,0$ Å) montre que la coordinence du germanium avec le tellure diminue avec la présence de sélénium. En effet, C_{GeTe} vaut 3,2 avec PBE et 2,8 avec BLYP contre, respectivement, 4,0 et 3,6 dans H₂, soit une diminution de 0,8 voisin Te. Des autres fonctions de distributions radiales, non représentées ici (cf. annexes), nous avons extrait les

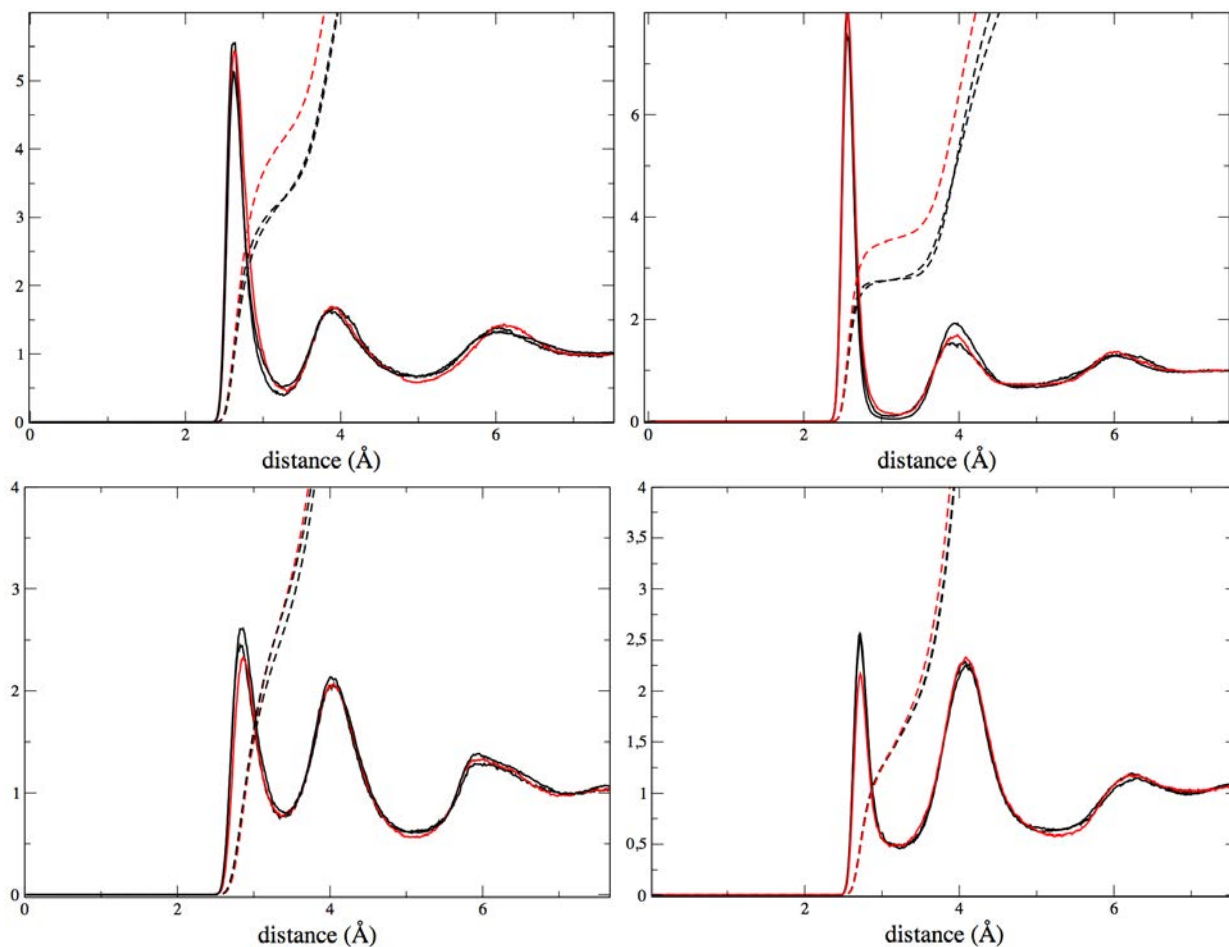


FIGURE 5.2 – Fonctions de distribution radiale partielles $g(\text{Ge-Te})$ (en haut) et $g(\text{Te-Te})$ (en bas), dans les systèmes $\text{GeTe}_4\text{-H}_2$ (rouge), $R_{\text{Te}1}$ et $R_{\text{Te}2}$ (noir), pour les fonctionnelles PBE (à gauche) et BLYP (à droite). Les intégrations de ces fonctions sont représentées en traits pointillés.

coordinences partielles du sélénium (tableau 5.2). Dans tous les cas, C_{SeGe} est nettement plus élevée que C_{SeTe} alors que le nombre de germaniums est presque quatre fois moins important que le nombre de tellures. Cela signifie qu’après substitution du tellure par du sélénium, ce dernier remplace les tellures situés dans les sphères de coordination du germanium. Or, l’énergie de dissociation de la liaison Ge-Te est plus faible d’environ 20 kcal.mol^{-1} par rapport à la liaison Ge-Se [17]. Le germanium favorisera donc la formation d’une liaison avec un sélénium plutôt qu’avec un tellure. En calculant la distribution des environnements du sélénium, toutes fonctionnelles confondues, entre 88 et 95 % des séléniens sont liés à au moins un germanium (tableau 5.2). En particulier, le taux de séléniens liés à au moins deux germaniums, est compris entre 42 % et 56 %. En comparaison, ce taux est deux fois plus grand que le taux de tellures liés à au moins deux germaniums dans les cellules parentes de GeTe_4 (tableau 5.2). Cela signifie que l’insertion de séléniens modifie l’ordre à moyenne distance en créant des ponts entre les

Tableau 5.2 – *Coordinnences partielles et totales du sélénium dans les systèmes R_{Te1} et R_{Te2} , pour les deux fonctionnelles, ainsi que le pourcentage de séléniums liés à au moins un ou deux Ge. Les taux de tellures liés à deux germaniums ou plus, obtenu dans les cellules parentes, respectivement H_2 et H_3 , ont été ajoutés.*

	R_{XY}^{lim} (Å)	PBE		BLYP	
		R_{Te1}	R_{Te2}	R_{Te1}	R_{Te2}
C_{SeGe}	3,0	1,6	1,4	1,5	1,4
C_{SeTe}	3,1	0,9	1,0	0,6	0,6
C_{SeSe}	2,9	0	0	0	0
C_{Se}		2,5	2,4	2,1	2,0
% Se-Ge ₁		89	89	95	88
% Se-Ge ₂		42	56	51	52
% Te-Ge ₂ (GeTe ₄)		21	25	27	19

germaniums. Ces ponts sont d'ailleurs plus fréquents dans ces modèles riches en tellure que dans la composition GeSe₄ où ils ne représentent qu'un tiers des séléniums [18]. La visualisation des séléniums au sein des configurations de R_{Te1} est montrée sur la figure 5.3. Nous avons supprimé les tellures pour mieux discerner la position des séléniums vis-à-vis des germaniums. Que ce soit avec les fonctionnelles BLYP ou PBE, les séléniums sont effectivement presque tous liés à un ou plusieurs germaniums. A cette concentration, les ponts ne relient que deux germaniums au maximum, formant des entités qui sont réparties de manière homogène dans la cellule. Ce phénomène peut être un premier pas vers la formation d'un modèle biphasique en augmentant le taux de sélénium. En effet, la réticulation entre les germaniums pourrait augmenter jusqu'à former une phase GeSe₂ tandis que le tellure s'agrègerait. A une stoechiométrie limite, il y aurait une démixtion complète du tellure comme cela est observé pour la composition Ge₂₀Se₄₀Te₄₀ [19]. Pour valider cette hypothèse, la synthèse *in silico* des compositions riches en tellure avec plus de 10 % de séléniums, pourrait être réalisée.

Nous avons ensuite établi la distribution des différents modes de coordination du germanium selon le modèle et la fonctionnelle utilisée (figure 5.4). La fonctionnelle BLYP induit un taux très élevé de germaniums tétracoordinés, aux alentours de 90 %, qui ne diffère pas des taux constatés pour GeTe₄. A l'inverse, dans le cas de PBE, ce taux vaut 72 % pour R_{Te1} et 64 % pour R_{Te2} , alors qu'ils étaient de 60 et 54 % dans, respectivement, H_2 et H_3 , leur modèle parent. Ces systèmes étant de mêmes configurations initiales, les augmentations de 12 et 10 %

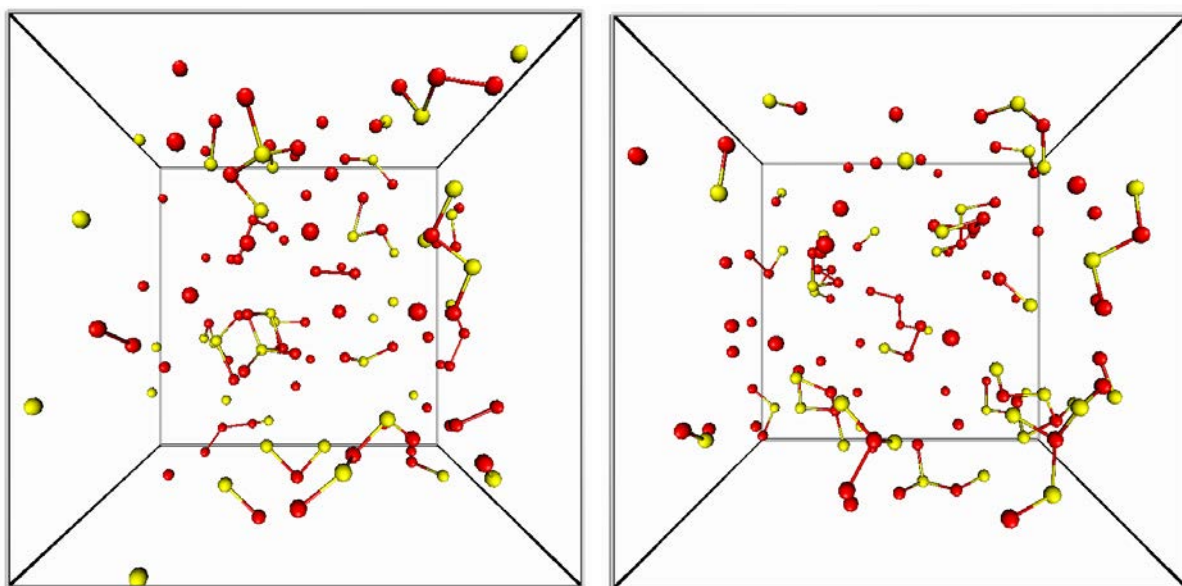


FIGURE 5.3 – Visualisation de configurations de R_{Te1} à 300 K du système obtenu avec PBE (gauche) et BLYP (droite). Les tellures ont été supprimés pour pouvoir repérer l'emplacement des séléniums (en jaune) par rapport aux germaniums (en rouge).

avec la substitution par des séléniums, sont significatives. Nous avons représenté sur la figure 5.5, dans le cas de PBE, la distribution des coordinences des Ge selon la présence de sélénium dans leur environnement. Dans les deux systèmes R_{Te1} et R_{Te2} , les germaniums qui contiennent au moins un sélénium dans leur sphère de coordination sont plus souvent tétracoordinés (+9 % dans R_{Te1} et +4 % dans R_{Te2}) qu'en l'absence de séléniums. La fonction de distribution angulaire Te-Ge-Te pour ces systèmes, représentée sur la figure 5.6, est centrée vers 95° alors que celle des angles Te-Ge-Se admet un maximum vers 109° . Lorsqu'un germanium est lié à au moins un Se, il adopte plus souvent une géométrie tétraédrique que lorsqu'il n'est lié qu'à des tellures.

Dans les systèmes obtenus avec PBE, les taux de liaisons homopolaires Ge-Ge valent 21 et 27 % dans respectivement, R_{Te1} et R_{Te2} . Ils étaient de 26 et 24 % dans les systèmes $GeTe_4$ parents. Ces taux sont de 36 et 43 % dans, respectivement, les systèmes R_{Te1} et R_{Te2} obtenus avec BLYP, contre 31 et 33 % dans les cellules H_2 et H_3 parentes. Le sélénium n'a donc pas d'influence sur cette valeur. Les différences entre les verres $Ge_{20}Te_{70}Se_{10}$ engendrés par les fonctionnelles BLYP ou PBE sont semblables à celles constatées sur $GeTe_4$, puisque les taux de liaisons homopolaires Ge-Ge et de germaniums tétracoordinés sont significativement supérieurs en utilisant BLYP plutôt que PBE.

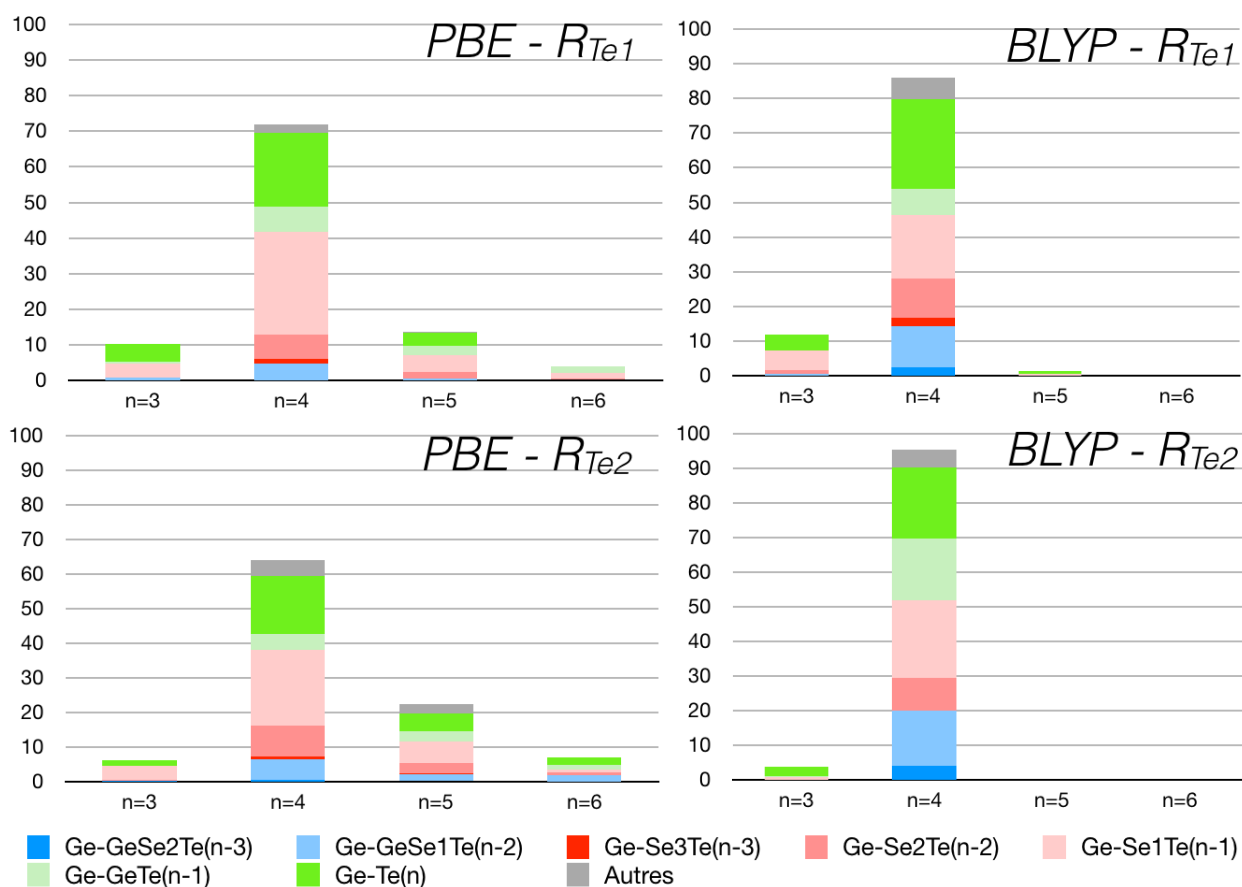


FIGURE 5.4 – Distribution des modes de coordination du germanium à 300 K, pour les modèles R_{Te1} et R_{Te2} obtenus avec les fonctionnelles PBE ou BLYP.

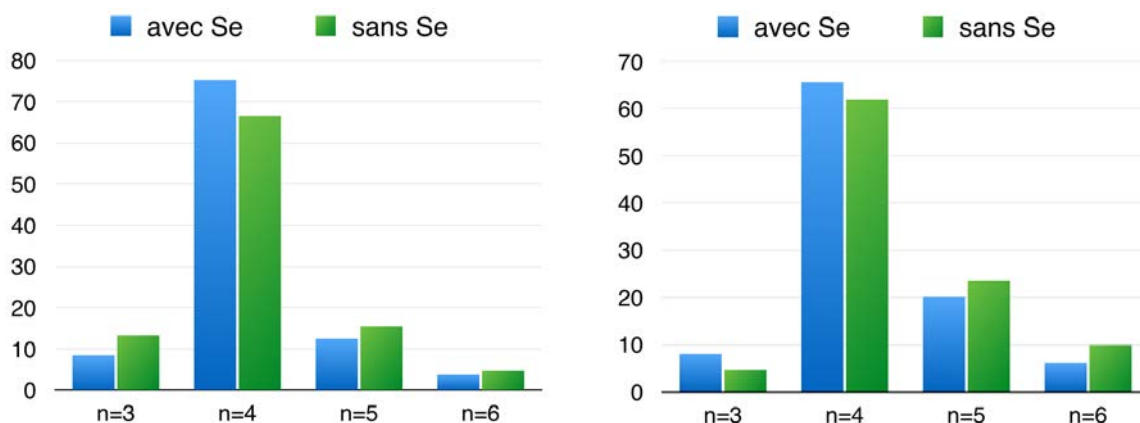


FIGURE 5.5 – Distributions des coordinences du germanium dans les systèmes R_{Te1} (à gauche) et R_{Te2} (à droite) obtenus avec PBE, selon qu'il est connecté ou non à au moins un sélénium.

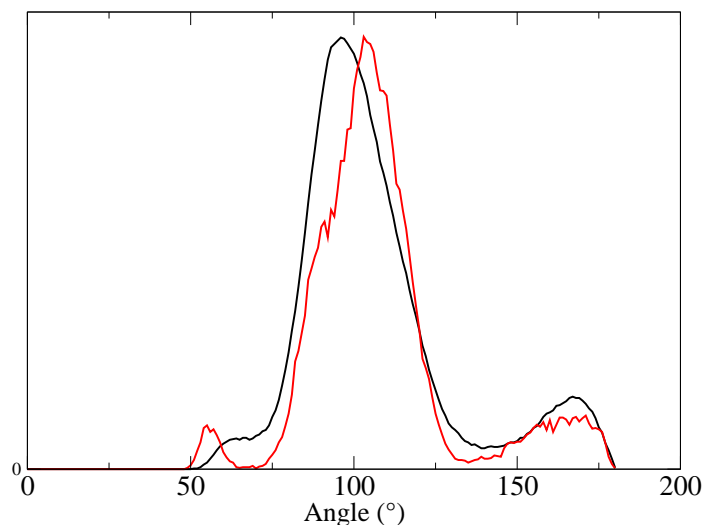


FIGURE 5.6 – Fonctions de distribution angulaire des angles *Te-Ge-Te* (en noir) et *Te-Ge-Se* (en rouge). Les fonctions sont les moyennes des systèmes R_{Te1} et R_{Te2} obtenus avec la fonctionnelle PBE.

5.3 Etude d'un verre riche en Se : $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$

5.3.1 Résultats expérimentaux

Des spectres RMN du ^{77}Se de plusieurs compositions, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$ ont été acquis, au sein de l'UMR, par une séquence de type écho de Hahn, sur un spectromètre de 300 MHz (figure 5.7). Une vitesse de rotation à l'angle magique (MAS) de 14 kHz et des temps de recyclage longs de 300 s ont été appliqués comme pour GeSe_4 , dans l'article de Sykina *et al.* [18]. Ce temps de recyclage permettait d'obtenir des informations quantitatives à partir du signal RMN du ^{77}Se . Dans cette publication, il a été montré que le spectre du ^{77}Se dans $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$ est caractérisé par deux contributions, centrées vers 450 ppm et 800 ppm. La première correspond aux séléniums liés à un ou deux germaniums, tandis que la seconde, d'intensité plus faible, est la signature des séléniums dans les chaînes de chalcogènes.

En ce qui concerne les compositions ternaires, dès l'ajout d'une dizaine de pourcents de Te, la contribution à plus haut déplacement chimique disparaît (figure 5.7). La raie prend alors la forme d'un unique pic asymétrique dont le maximum est situé aux alentours de 450 ppm. Ce changement drastique peut être la conséquence d'une réduction des environnements Se-Se-Se quand du tellure est ajouté dans la composition. L'asymétrie du signal pourrait alors s'expliquer

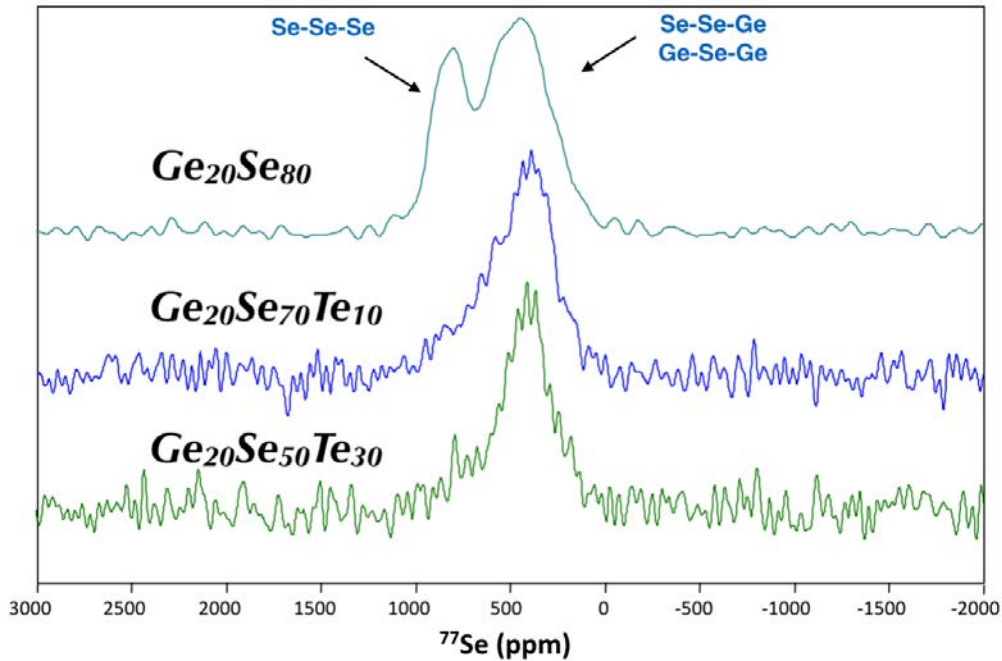


FIGURE 5.7 – Spectre RMN du ^{77}Se des verres $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80}$, $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$ et $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$, acquis à 300 MHz avec un rotor de 4 mm et une vitesse de rotation MAS de 14 kHz.

par la présence réduite de ce type d’environnement qui induirait une contribution minimale. Elle serait de plus en plus faible avec l’ajout de tellure, jusqu’à ce que le signal perde son asymétrie, comme c’est le cas pour $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{50}\text{Te}_{30}$.

Dans une étude précédente sur les verres $\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$, Bureau *et al.* ont séparé le signal du ^{77}Se en trois contributions [20]. Les résonances localisées à 850, 700 et 500 ppm ont respectivement été attribuées aux environnements Se-Se-Se, Se-Se-Te et Te-Se-Te. D’après ces résultats, nous pouvons supposer que si les environnements Se-Se-Te et Te-Se-Te sont en nombre conséquent dans les verres Ge-Te-Se, la contribution correspondant aux chaînes de chalcogènes se déplacerait vers de plus faibles déplacements chimiques, jusqu’à se confondre avec le deuxième pic.

Afin d’infirmier ou confirmer ces hypothèses, et de comprendre les changements structuraux lors de l’ajout de tellure, nous avons considéré des modèles périodiques *in silico* dont nous comparerons les paramètres RMN du ^{77}Se avec ceux obtenus expérimentalement.

5.3.2 Modélisation de verres de $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{70}\text{Te}_{10}$

Dans le cas de verres riches en sélénium, nous utilisons les cellules de GeSe_4 , G_1 et G_2 , qui, une fois trempées, concordent avec les données expérimentales de diffraction des rayons X, ainsi qu’avec le spectre RMN du ^{77}Se [18]. Les structures initiales étaient de types hétérogènes,

composées d'un grain de 43 germaniums entourés par 172 séléniums, contenues dans des cellules de 18,3 Å, soit une densité de 4,51. Elles ont ensuite été chauffées à 900 K pendant une cinquantaine de picosecondes avec les mêmes paramètres de dynamique que les verres riches en tellure. Seule la fonctionnelle d'échange et de corrélation PBE a été utilisée. Après cette phase d'équilibration, à partir de chacune des deux cellules, nous créons trois nouvelles cellules en réalisant trois substitutions différentes de 10 % des atomes de sélénium par des atomes de tellure. Les cellules formées à partir de G_1 sont appelées R_{Se1} , R_{Se2} et R_{Se3} , et celles découlant de G_2 , $R_{Se1'}$, $R_{Se2'}$ et $R_{Se3'}$. Nous avons donc considéré au total 6 cellules différentes de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ qui nous permettent d'avoir un échantillonnage conséquent. La température est abaissée à 800 K pour une dynamique de 35 ps afin de laisser le temps aux nouveaux systèmes de retourner vers un état d'équilibre après la substitution. Nous reproduisons ensuite un processus de trempe en diminuant la température par paliers : 600 K (20 ps), 400 K (20 ps) et 300 K (20 ps).

5.3.3 Structuration des modèles de verre $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ à 300 K

Nous avons établi les différents modes de coordination du germanium en utilisant des rayons de coupure de 2,9 Å pour les paires Ge-Ge et Ge-Se, et 3,2 Å pour Ge-Te (figure 5.8). Tout comme dans $GeSe_4$, le germanium suit le mode de coordination attendu par la règle de l'octet puisque plus de 90 % sont tétracoordinés. De plus, la fonction de distribution angulaire de Se-Ge-Se dans le $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ (figure 5.9) ne présente qu'un seul pic centré sur 109° . Le germanium conserve donc son caractère tétraédrique malgré l'ajout du tellure.

En considérant les taux des différents environnements du germanium dans les verres Ge-Te-Se (figure 5.8), il y a très peu de Ge liés à du tellure. Quand ils le sont, ils n'ont principalement qu'un unique voisin tellure. La fraction de germaniums liés à un tellure (tableau 5.3) est comprise entre 6,8 % (R_{Se1}) et 25,6 % ($R_{Se2'}$) alors que juste après substitution des séléniums par des tellures, cette proportion allait de 37,2 % à 53,5 % selon les modèles. Pendant la phase d'équilibration à 800 K, les atomes de tellure se sont, pour la plupart, retrouvés expulsés des sphères de coordination du germanium. Ce phénomène peut s'expliquer, comme pour les verres riches en tellures, par une énergie de dissociation de la liaison Ge-Te plus faible d'environ 20 kcal.mol⁻¹ par rapport à la liaison Ge-Se [17].

Le tellure quant à lui, ne s'est visiblement pas agrégé, car il semble au contraire s'être

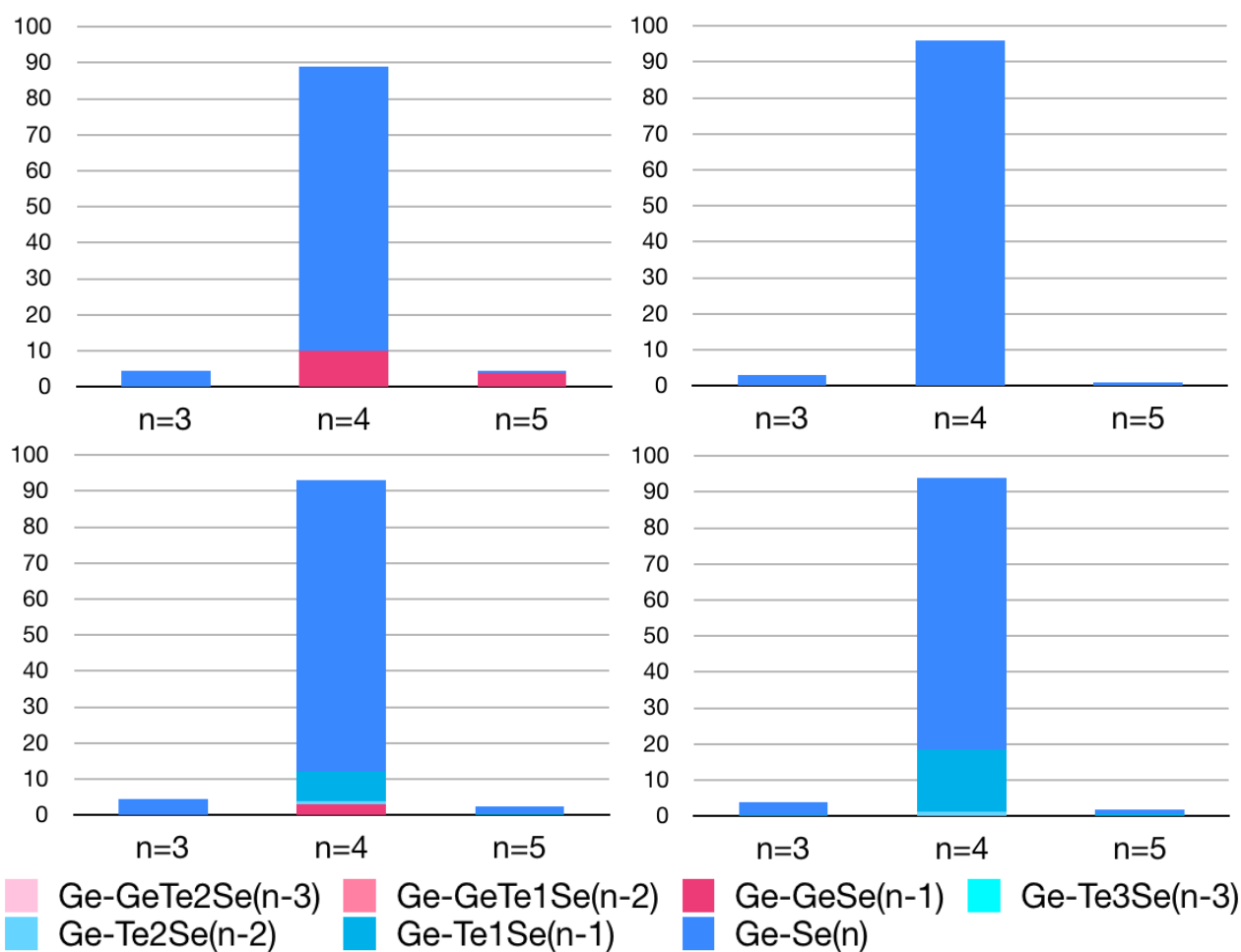


FIGURE 5.8 – Distributions des modes de coordination du germanium à 300 K, pour G_1 (en haut à gauche), G_2 (en haut à droite) et des modèles substitués correspondants (en bas).

dispersé de manière homogène dans la cellule (figure 5.10). Ce résultat est satisfaisant compte tenu du taux faible de tellure, loin de celui de la zone de démixtion (figure 5.1). Pour pouvoir quantifier cette affirmation nous avons reporté sur la figure 5.11 les fonctions de distribution radiale partielles $g(\text{Ge-Se})$ et $g(\text{Se-Se})$ des verres $\text{Ge}_{20}\text{Te}_{70}\text{Se}_{10}$ et de leur parent GeSe_4 , G_1 et G_2 .

Comme attendu après étude de la coordinence du germanium, les fonctions $g(\text{Ge-Se})$ ainsi que leur intégration sont difficilement discernables de celles du GeSe_4 [18]. Ce n'est pas le cas des fonctions $g(\text{Se-Se})$, où le premier pic de la cellule parente de GeSe_4 est plus intense qu'en présence de tellure. La valeur de l'intégration de ce pic est d'ailleurs deux fois plus grande dans GeSe_4 (entre 1,0 et 1,1) que dans nos modèles Ge-Te-Se (entre 0,5 et 0,6). Cela signifie qu'en terme de pourcentage de séléniums impliqués dans une liaison homopolaire Se-Se, ils sont environ 70 % dans les modèles G_1 et G_2 , alors qu'ils ne sont plus que 47 % en moyenne

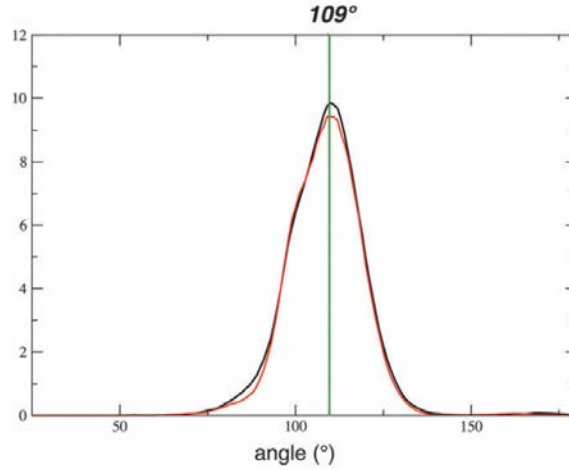


FIGURE 5.9 – Fonctions de distribution angulaire des Se-Ge-Se du modèle G_1 (en noir) et de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$, qui est la fonction moyenne des six cellules (en rouge).

Tableau 5.3 – Nature des environnements de Ge dans les verres Ge-Te-Se à 300 K. n varie de 3 à 6 et représente le nombre de voisins.

Coordination	G_1			G_2		
	R_{Se1}	R_{Se2}	R_{Se3}	$R_{Se1'}$	$R_{Se2'}$	$R_{Se3'}$
Ge- $GeSe_{n-1}$	0,0	0,0	9,2	1,5	0,0	0,0
Ge- $TeSe_{n-1}$	6,8	9,3	9,3	14,0	21,0	16,3
Ge- Te_2Se_{n-1}	0,0	2,3	0,0	0,0	2,3	0,0
Ge- Se_n	92,7	88,0	81,4	83,8	75,7	83,9

dans les verres Ge-Te-Se qui en découlent. Par ailleurs, l'intégration du premier pic de $g(\text{Se-Te})$ (représentée en annexes figure 5.17), donne dans tous les cas une valeur de 0,4-0,5. L'ajout de tellure n'implique donc pas un changement de la coordinence du sélénium par rapport à $GeSe_4$. Le nombre de liaison Se-Se qu'il y a en moins dans $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$ par rapport au $GeSe_4$ se compense par les paires Se-Te en plus. Pour conclure, après la substitution de 10 % de sélénium par des tellures, les Te se sont insérés de manière homogène dans les chaînes de Se.

5.3.4 Calculs de paramètres RMN

Simulation de spectres RMN du ^{77}Se des modèles de $Ge_{20}Se_{70}Te_{10}$

Les paramètres RMN des ^{77}Se ont été calculés pour chaque cellule avec le code Castep version 7 [21] en utilisant la fonctionnelle PBE [9] et les pseudo-potentiels générés à la volée. La base d'ondes planes est développée jusqu'à une énergie de troncature de 500 eV et les calculs se

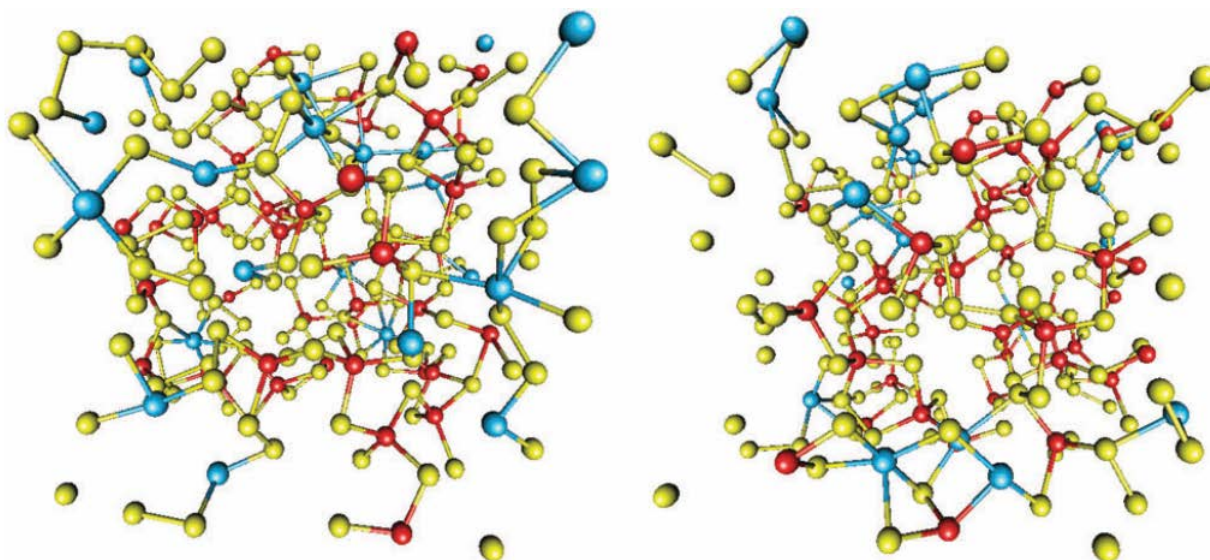


FIGURE 5.10 – Visualisation de deux verres obtenus par G_1 (gauche) et G_2 (droite). Les tellures sont en bleu, les séléniums en jaune et les germaniums en rouge.

font avec une grille de $2 \times 2 \times 2$ points-k. En utilisant une référence $\sigma_{iso}(\text{ref})$ de 1483 ppm pour le ^{77}Se [22], les spectres RMN sont ensuite simulés avec le logiciel Simpson [23]. Ces paramètres de calculs avaient déjà été validés dans des études précédentes sur des verres de chalcogénure [18, 22]. La figure 5.12 représente les spectres cumulés des $R_{Se1-Se3}$ et des $R_{Se1'-Se3'}$ accompagnés de ceux de leur parent GeSe_4 respectifs. Les contributions des différents environnements Se-Se-Se, Ge-Se-Se, Ge-Se-Ge et X-Se-Y (X=Te, Y=Ge/Se/Te) ont été représentées. La forme des spectres théoriques est en très bon accord avec ceux expérimentaux. En effet, alors que pour les compositions parentes, G_1 et G_2 , les spectres présentent deux pics distincts vers 800 et 450 ppm, les verres Ge-Te-Se ne présentent qu'un unique pic dont le maximum se situe à 450 ppm. Comme pour GeSe_4 , elle correspond en grande partie aux environnements Ge-Se-Se et Ge-Se-Ge. La contribution propre aux Se-Se-Se, est fortement réduite, presque nulle dans les verres Ge-Te-Se. Son faible signal est visiblement responsable de l'asymétrie du spectre global. En effet, ces environnements qui représentaient 35,5 % des atomes de séléniums dans G_1 et G_2 ne sont plus que 7,8 % en moyenne dans les modèles dérivant de G_1 et de 10,6 % pour ceux venant de G_2 (tableau 5.4). Il y a donc systématiquement une diminution importante des environnements Se-Se-Se.

Afin de discuter de la deuxième hypothèse, à propos de l'impact du tellure sur le déplacement chimique du sélénium, nous avons reporté dans le tableau 5.4 les valeurs de paramètres RMN du ^{77}Se selon ses différents environnements. Les séléniums de type Se-Se-Te et Te-Se-Te présentent

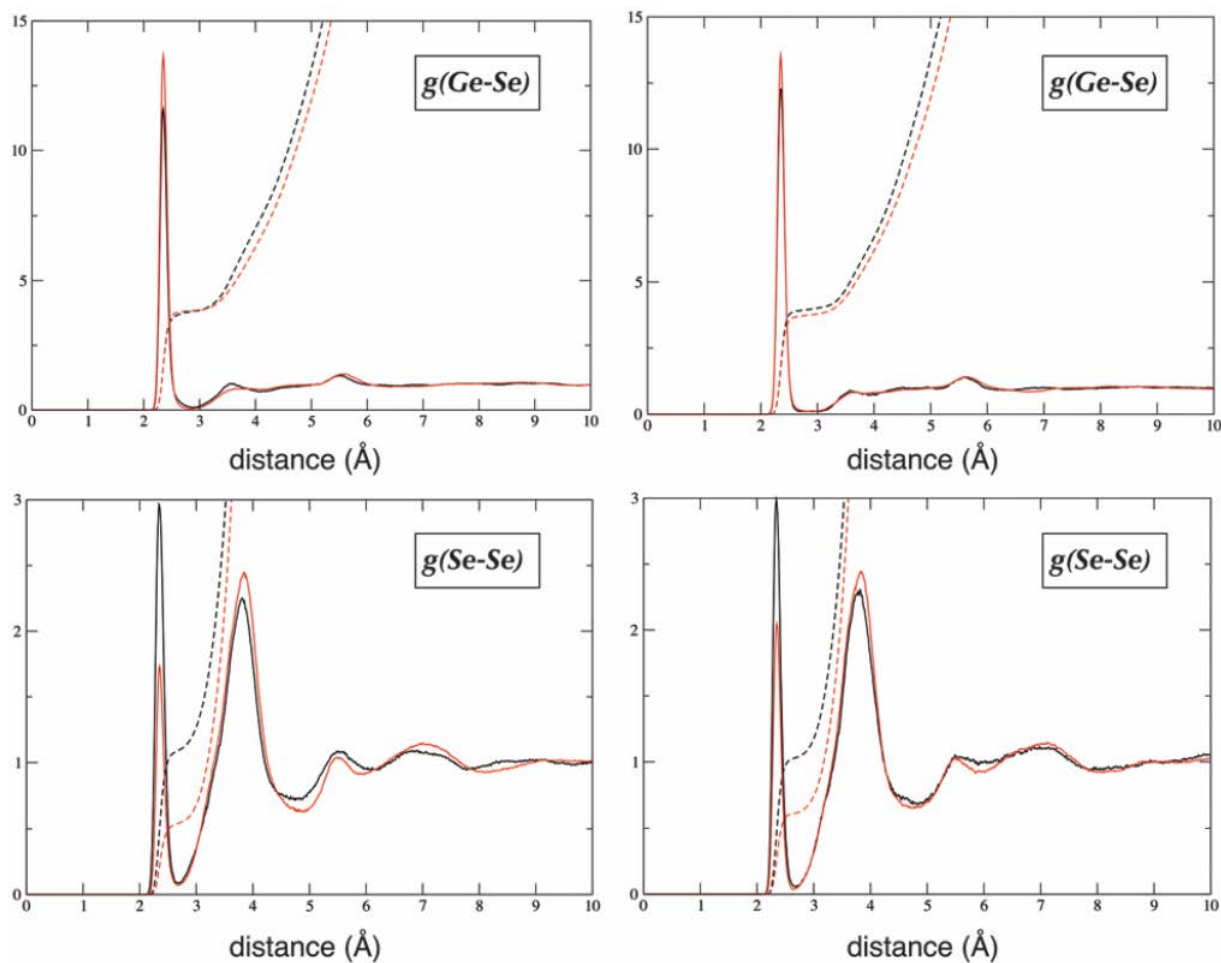


FIGURE 5.11 – Fonctions de distribution radiale partielles du modèle G_1 (en noir) et $R_{Se1-Se3}$ (en rouge) sur la gauche, et du modèle G_2 (en noir) et $R_{Se1'-Se3'}$ (en rouge) sur la droite. Les lignes en pointillés correspondent à l'intégration de ces fonctions.

Tableau 5.4 – Déplacements chimiques isotropes moyens (ppm) avec les déviations standards correspondantes (ppm) ainsi que le nombre de sites pour chaque environnement dans les modèles $R_{Se1-Se3}$ et $R_{Se1'-Se3'}$.

X-Se-Y env ^t	$R_{Se1-Se3}$			$R_{Se1'-Se3'}$		
	δ_{iso}	σ	n	δ_{iso}	σ	n
Se-Se-Se	739	147	35	788	164	48
Se-Se-Te	682	229	51	678	201	51
Te-Se-Te	590	242	15	447	338	10
Ge-Se-Ge	386	183	141	397	171	135
Ge-Se-Se	471	151	102	484	137	92
Ge-Se-Te	439	209	77	547	203	63

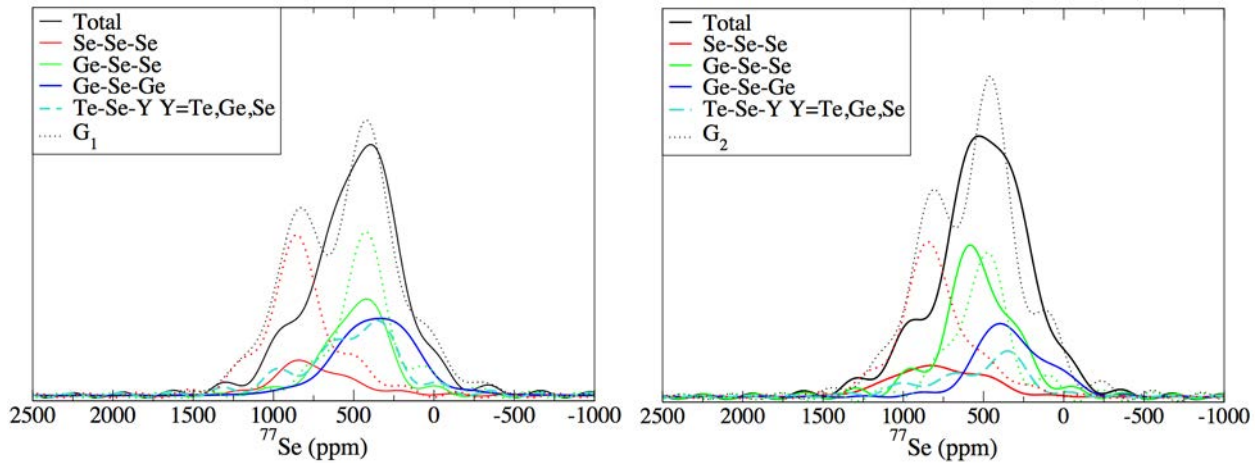


FIGURE 5.12 – Spectres RMN du ^{77}Se simulés des configurations optimisées $R_{\text{Se}1}$ (gauche) et $R_{\text{Se}1'}$ (droite) à 300 K et des GeSe_4 correspondants (traits pointillés). La décomposition des spectres en fonction des environnements est aussi présentée.

un plus faible déplacement chimique que ceux de type Se-Se-Se. En moyenne, il y a environ 80 ppm d'écart lorsque le sélénium est lié avec un Te et plus de 150 ppm lorsque c'est avec deux. Cet effet pourrait s'expliquer par l'électronégativité un peu plus importante du sélénium qui attirerait le large nuage électronique du tellure, et qui augmenterait son écrantage. Cependant, le nombre de séléniums de type Te-Se-Te étant assez faible, la moyenne varie de presque 150 ppm entre les modèles issus de G_1 et ceux issus de G_2 , elle ne peut donc pas être quantitative. Dans les environnements Ge-Se-Se et Ge-Se-Te, l'impact du tellure n'est pas aussi évident puisque dans le cas des $R_{\text{Se}1-\text{Se}3}$ on retrouve une légère diminution du déplacement chimique moyen quand il y a du tellure, tandis que dans les verres $R_{\text{Se}1'-\text{Se}3'}$, ces déplacements chimiques sont plus forts. Il y a probablement des effets à plus longues portées que nous n'avons pas pris en compte dans notre première distinction des différentes contributions. Le plus faible déplacement chimique des Se-Se-Te et Te-Se-Te n'est peut-être pas seulement dû à la présence du tellure proche. Par exemple, depuis notre étude, des travaux de Kaseman *et al.* sur les verres $\text{Ge}_x\text{Se}_{1-x}$ ont montré l'influence de la longueur des chaînes de séléniums sur leur déplacement chimique [24].

Paramètres RMN du ^{77}Se dans des modèles moléculaires

Pour comprendre et quantifier l'impact du tellure, nous avons créé des modèles moléculaires qui nous permettent de nous affranchir de tout effet à longue portée. Nous avons construit 6 chaînes comprenant entre 6 et 8 atomes avec des hydrogènes terminaux (figure 5.13). Les

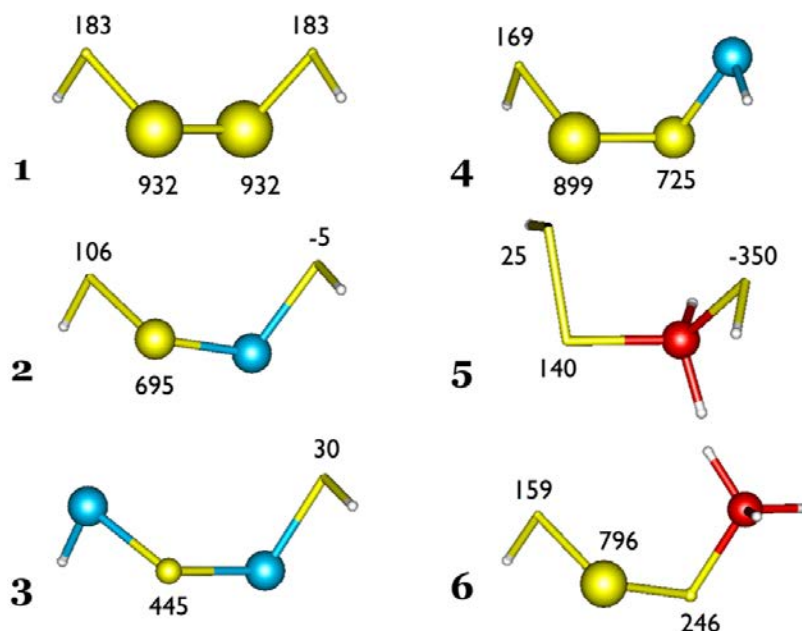


FIGURE 5.13 – Modèles moléculaires optimisés. Le rayon de chaque sélénium (en jaune) dépend de son déplacement chimique, directement donné sur la figure. Les hydrogènes sont représentés en blanc, le tellure en bleu et le germanium en rouge.

déplacements chimiques isotropes des Se sont directement mentionnés sur la figure. Le modèle **1** est en bon accord avec le δ_{iso} du sélénium cristallin, composé de chaînes ordonnées de séléniures, dont le δ_{iso} se situe aux alentours de 800 ppm. L'impact du tellure peut être constaté à partir des modèles **2**, **3** et **4**. En effet, quand un tellure remplace un sélénium, le δ_{iso} du sélénium voisin diminue de plus de 200 ppm. L'effet est accentué quand deux tellures se trouvent liés à un sélénium, qui présente alors un δ_{iso} plus faible d'au moins 500 ppm comparé au modèle **1**. Le cas du modèle **4** montre que l'effet du tellure ne s'étend pas significativement au delà de la première sphère de coordination puisque le δ_{iso} du premier sélénium reste proche de 800 ppm. Les modèles **5** et **6**, quant à eux, montrent la forte perturbation qu'engendre la présence d'un germanium, bien supérieure à celle du tellure, en diminuant le déplacement chimique d'environ 700 ppm. La molécule **6** montre cependant que l'effet du germanium s'arrête à la première sphère de coordination, tout comme le tellure.

Ces modèles nous ont permis de confirmer de manière plus précise que le déplacement chimique du sélénium est réduit par la présence de tellure, d'environ 250 ppm lorsqu'un seul tellure est présent, et jusqu'à 500 ppm s'il y en a deux.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons couplé des simulations de dynamique moléculaire *ab initio* à des calculs de paramètres RMN du ^{77}Se pour rationaliser les verres dont les stœchiométries se situent le long de la ligne de pseudo-composition $\text{GeSe}_4\text{-GeTe}_4$. Nous avons pu constater des caractères structuraux très différents entre le tellure et le sélénium qui sont pourtant issus de la même colonne du tableau périodique.

Dans les compositions riches en tellure, le sélénium s'insère dans les sphères de coordination des germaniums. Cette affinité avec le germanium génère la formation de ponts Ge-Se-Ge, qui aboutissent à des dimères répartis de manière homogène dans la cellule. Lorsque une petite fraction de tellure est substituée par des séléniums, le germanium adopte plus souvent une géométrie tétraédrique en comparaison avec GeTe_4 .

A l'inverse, dans les verres riches en sélénium, les tellures vont majoritairement s'insérer dans les chaînes de séléniums de manière homogène, sans s'agréger. Cela engendre une forte réduction des environnements Se-Se-Se par rapport à GeSe_4 , qui induit une modification drastique du spectre RMN du ^{77}Se . En construisant quelques modèles moléculaires, nous avons montré que le tellure a également un effet sur le déplacement chimique du sélénium. Cet effet est cependant plus faible que le germanium et n'influence que les séléniums situés en première sphère de coordination.

5.5 Annexes

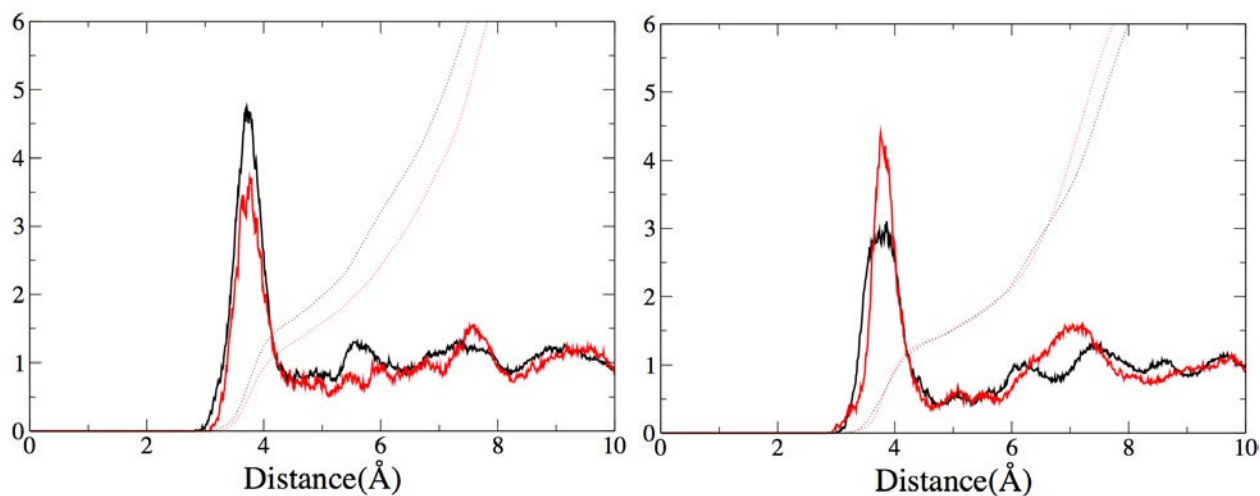


FIGURE 5.14 – Fonctions de distribution radiale partielles $g_{SeSe}(r)$ des modèles riches en tellure R_{Te1} (rouge) et R_{Te2} (noir), pour PBE (à gauche) et BLYP (à droite).

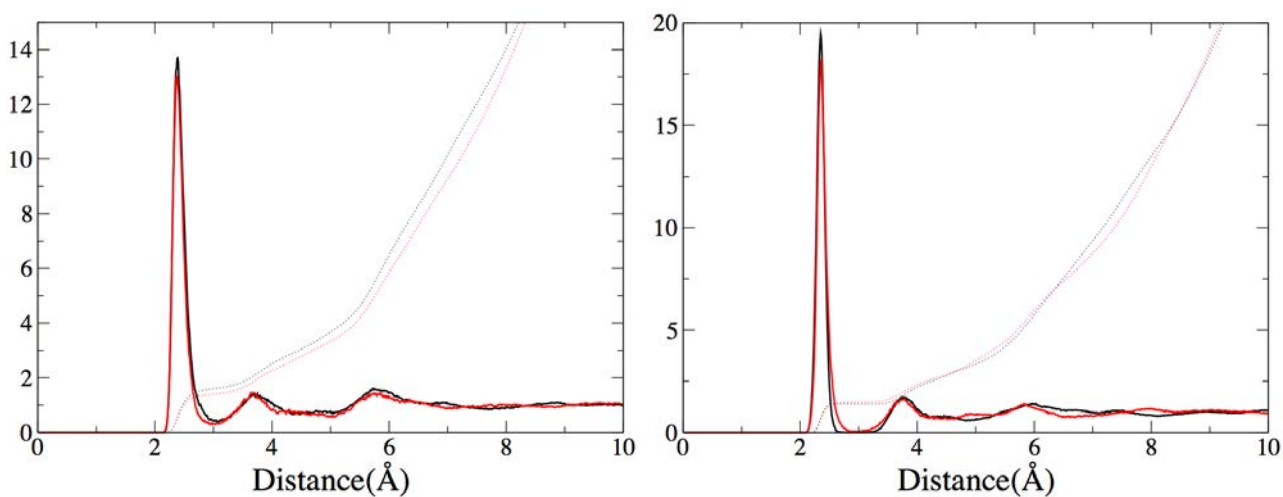


FIGURE 5.15 – Fonctions de distribution radiale partielles $g_{SeGe}(r)$ des modèles riches en tellure R_{Te1} (rouge) et R_{Te2} (noir), pour PBE (à gauche) et BLYP (à droite).

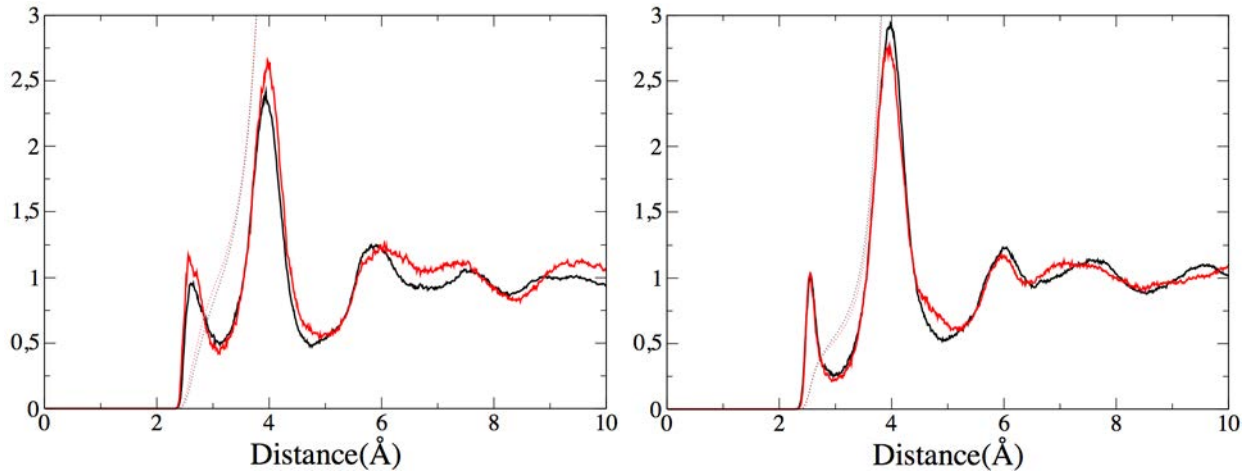


FIGURE 5.16 – Fonctions de distribution radiale partielles $g_{SeTe}(r)$ des modèles riches en tellure R_{Te1} (rouge) et R_{Te2} (noir), pour PBE (à gauche) et BLYP (à droite).

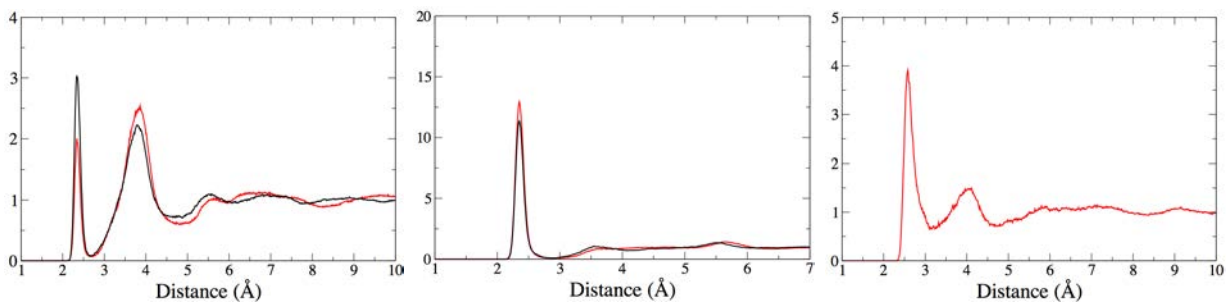


FIGURE 5.17 – Fonctions de distribution radiale partielles $g_{SeSe}(r)$ (à gauche), $g_{SeGe}(r)$ (au milieu), $g_{GeSe}(r)$ (à droite) des modèles riches en séléniums (rouge), et des modèles $GeSe_4$ (noir).

Bibliographie

- [1] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, X. Zhang, W. Geliesen, et J. Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, 335 :2074–2078, 2009.
- [2] P. Jóvári, I. Kaban, B. Bureau, A. Wilhelm, P. Lucas, B. Beuneu, et D. A. Zajac. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22 :404207, 2010.
- [3] L. Rátkai, C. Conseil, V. Nazabal, B. Bureau, I. Kaban, J. Bednarcik, B. Beuneu, et P. Jóvári. *J. Alloys Compounds*, 509 :5190–5194, 2011.
- [4] A. H. Moharram, M. A. Hefni, et A. M. Abdel-Baset. *J. Appl. Phys.*, 108 :73505–73510, 2010.
- [5] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [6] D. Marx et J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, pages 301–449. ed. J. Grotendorst, Forschungszentrum Julich, 2000.

- [7] W. Andreoni et A. Curioni. *Parallel Computing*, 26 :819–842, 2000.
- [8] D. Marx et J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [9] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [10] A. D. Becke. *Phys. Rev. A*, 38 :3098, 1988.
- [11] C. Lee, W. Yang, et R. G. Parr. *Phys. Rev. B*, 37 :785, 1988.
- [12] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [13] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [14] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [15] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [16] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [17] Y.-R. Luo. *Comprehensive handbook of chemical bond energies*. 2007.
- [18] K. Sykina, B. Bureau, L. Le Pollès, C. Roiland, M. Deschamps, C. J. Pickard, et E. Furet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 :17975–17982, 2014.
- [19] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, P. Lucas, X. Zhang, et J. Lucas. *Opt. Mat.*, 33 :660–663, 2011.
- [20] B. Bureau, C. Boussard-Plédel, M. LeFloch, J. Troles, F. Smektala, et J. Lucas. *J. Phys. Chem. B*, 109 :6130, 2005.
- [21] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pober, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [22] K. Sykina, G. Yang, C. Roiland, L. Le Pollès, E. Le Fur, C. J. Pickard, B. Bureau, et E. Furet. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 :6284, 2013.
- [23] M. Bak, J. T. Rasmussen, et N. C. Nielson. *J. Magn. Res.*, 147 :296–330, 2000.
- [24] D. C. Kaseman, K. Moreira Oliveira, T. Palazzo, et S. Sen. *J. Phys. Chem. B*, 120 :4513–4521, 2016.

Chapitre 6

Structuration des verres dans le système Ga-Ge-Te

Sommaire

6.1	Introduction	136
6.2	Etude par dynamique moléculaire de Ga₁₀Ge₁₅Te₇₅	137
6.2.1	Détails des calculs	137
6.2.2	Structuration de Ga ₁₀ Ge ₁₅ Te ₇₅ à 300 K	138
6.3	Etude des systèmes Ga-Ge-Te par spectroscopie RMN du ⁷¹Ga, du ⁶⁹Ga et du ¹²⁵Te	143
6.3.1	Spectres et paramètres RMN du ⁷¹ Ga dans les cristaux GaSe et GaTe	143
6.3.2	Spectres RMN dans le verre Ga ₁₀ Ge ₁₅ Te ₇₅	146
6.4	Conclusion	148
6.5	Annexes	150
	Bibliographie	150

6.1 Introduction

Pour obtenir un verre dont la fenêtre de transparence dans l'infrarouge est aussi large que celle de GeTe_4 , mais dont la synthèse et la mise en forme sont plus aisées, la première stratégie a été de diminuer le taux de tellure dans la stoechiométrie [1]. Au chapitre précédent nous avons étudié l'influence de la substitution du tellure par du sélénium dans la composition. Une deuxième possibilité pour faciliter la synthèse et la mise en forme du verre est de garder le même taux de tellure, mais de substituer une partie des germaniums. Danto *et al.* ont proposé en 2006 de travailler sur la ligne de pseudo-composition $\text{GaTe}_3\text{-GeTe}_4$ du système ternaire Ga-Ge-Te qui présente l'avantage d'avoir un domaine vitreux très étendu (figure 6.1) [2]. Ils sont parvenus à la synthèse d'une douzaine de stoechiométries différentes, dont la différence de température entre la cristallisation et la transition vitreuse (ΔT) pouvait atteindre jusqu'à 113 K. Comparée à celle de GeTe_4 qui est de 77 K, cela permet au composé d'être plus facile à synthétiser et plus stable lors de la mise en forme. La fenêtre de transparence dans l'infrarouge de ces verres est très large, puisqu'elle s'étend de 2 jusqu'à 28 μm . Ce sont également des matériaux à transition de phase réversible cristal-verre, adaptés à des applications de stockage de l'information [3, 4].

Cependant, malgré leur fort potentiel applicatif, la structure de ces verres n'a été que très peu étudiée [5–9]. Ces travaux s'appuient sur différentes techniques telles que la spectroscopie Raman [6–9] ou la combinaison de la diffraction des rayons X et des neutrons avec des simulations de Monte Carlo inversé (RMC) [5, 6]. Ces approches théoriques ne reproduisent pas le processus de trempe et se basent sur la reproduction d'une structuration moyennée, mais des incertitudes sur l'ordre local demeurent. Par exemple, les deux études menées par RMC par Jóvári *et al.* [5] et Voleská *et al.* [6] obtiennent un bon accord entre les facteurs de structure simulés et ceux acquis expérimentalement, mais la coordinence moyenne du gallium est de 3 dans le premier cas et 4 dans le second. Cette indétermination sur la coordinence du gallium est également présente dans les cas où la spectroscopie Raman est utilisée [7, 9]. Nous nous proposons dans cette étude de synthétiser *in silico* un verre sur la ligne de pseudo-composition $\text{GaTe}_3\text{-GeTe}_4$, le $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$, et de simuler les spectres RMN du ^{125}Te , du ^{71}Ga et du ^{69}Ga , afin d'apporter de nouveaux éléments dans la caractérisation structurale de ce type de matériau.

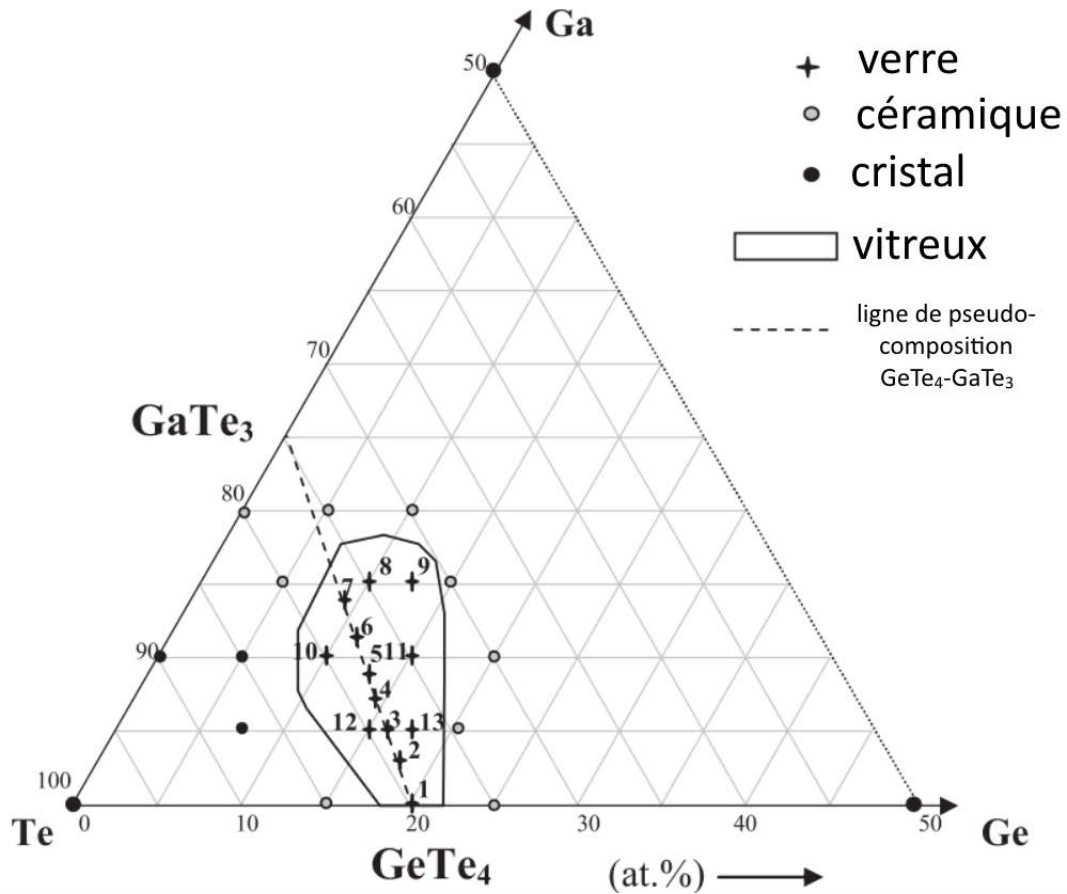


FIGURE 6.1 – Diagramme ternaire du système Ga-Ge-Te. La ligne de pseudo composition est mentionnée en traits pointillés et les compositions vitreuses synthétisées par Danto et al. sont représentées par une croix [2].

6.2 Etude par dynamique moléculaire de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$

6.2.1 Détails des calculs

De la même manière que pour créer des modèles de GeTe_4 , nous avons produit une synthèse *in silico* en mimant un processus de trempe. Les positions de 200 atomes ont été générées aléatoirement dans une cellule périodique de $(18,95 \text{ \AA})^3$, pour correspondre à la densité expérimentale de 5,54. Nous avons ensuite fait évoluer la cellule par dynamique moléculaire Car-Parrinello [10] avec le code CPMD [11–13]. La fonctionnelle PBE [14] a été utilisée ainsi que des pseudo-potentiels à norme conservée de Troullier-Martins [15, 16]. La base d’ondes planes a été étendue jusqu’à une énergie de troncature de 25 Ry. Une chaîne de thermostats de type Nosé-Hoover [17, 18] contrôlait la température. Les interactions de vdW ont été prises en compte par la correction de Grimme G06. Un pas d’intégration de 4 u.a. (0,10 fs) couplé à une masse fictive de l’électron de 400 u.a. ont été choisis pour assurer la quasi-adiabaticité du

système. Ce dernier a évolué selon plusieurs paliers de température de 900 K, 700 K, 500 K et 300 K, pour des durées respectives de 10 ps, 11,5 ps, 21,4 ps et 16,8 ps.

Dans le cadre du projet ANR IRTeGlass dans lequel s'inscrit ce travail de thèse, une autre trajectoire sur une maille plus importante, d'un volume de $(25,65 \text{ \AA})^3$, contenant 480 atomes, a été générée par Guido Ori de l'IPCMS à Strasbourg. Ses calculs se différencient des nôtres par l'utilisation de la fonctionnelle BLYP, une énergie de troncature de 40 Ry et un pas d'intégration de 3 u.a. (0,07 fs).

6.2.2 Structuration de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ à 300 K

La figure 6.2 contient les facteurs de structures neutroniques et par diffraction des rayons X, expérimentaux et théoriques. L'emploi des deux types de sondes est intéressant car le tellure est plus sensible aux rayons X alors que le gallium et le germanium le sont davantage avec les neutrons. En effet, le numéro atomique du tellure, de 52, est presque deux fois plus élevé que ceux du Ga (32) et du Ge (31). A l'inverse, la longueur de diffusion neutronique du tellure de 5,80 fm est plus faible que celle du gallium, de 7,29 fm et du Ge, de 8,19 fm. Quelle que soit

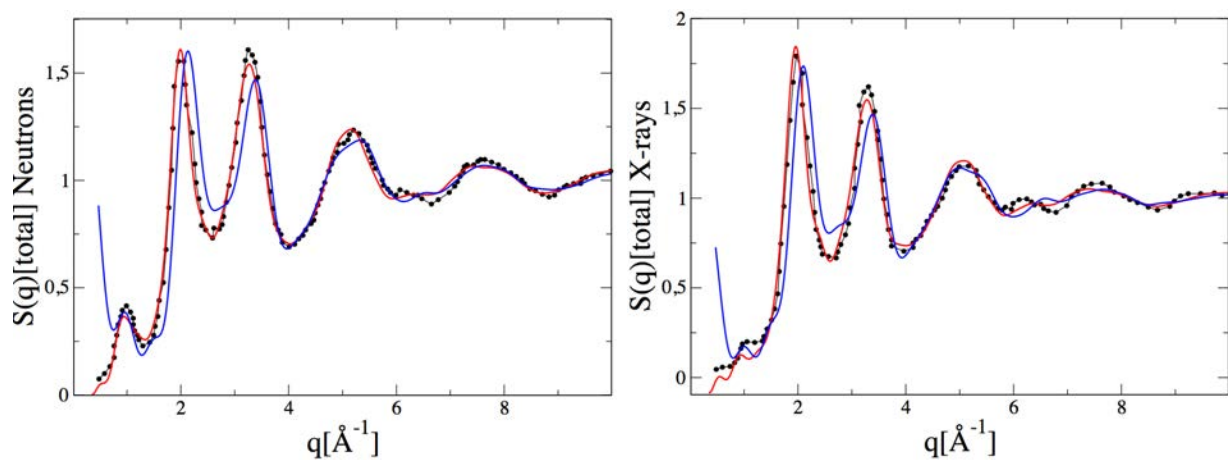


FIGURE 6.2 – Facteurs de structure obtenus par diffraction de neutrons (à gauche) et diffraction des rayons X (à droite). Les résultats expérimentaux [6] sont en points noirs, ceux obtenus avec PBE sont en bleu et ceux de BLYP en rouge.

la fonctionnelle utilisée, les facteurs de structure théoriques et expérimentaux sont en très bon accord. Les extrema et les intensités sont bien reproduits, en particulier avec la fonctionnelle BLYP. Il est à noter que contrairement à GeTe_4 , le premier pics de diffraction situé à 1 \AA^{-1} est présent et bien positionné avec les deux fonctionnelles. Son intensité étant nettement supérieure dans le cas de la diffraction de neutrons, il témoigne d'une organisation à moyenne distance

spécifique aux Ga et aux Ge.

Afin de comparer les différences structurales de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ avec GeTe_4 , nous avons représenté sur la figure 6.3 les fonctions de distributions radiales partielles $g_{\text{GeTe}}(r)$ et $g_{\text{TeTe}}(r)$ pour $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ et GeTe_4 . Il existe peu de différence entre les $g_{\text{GeTe}}(r)$ des deux compositions, et tout comme dans GeTe_4 , BLYP présente à nouveau un premier minimum plus marqué que PBE. Quelle que soit la fonctionnelle, $g_{\text{TeTe}}(r)$ est plus structurée dans $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ que dans GeTe_4 , jusqu'à la troisième sphère de coordination. Les modes de coordination du tellure avec d'autres Te sont donc influencés par la présence de gallium.

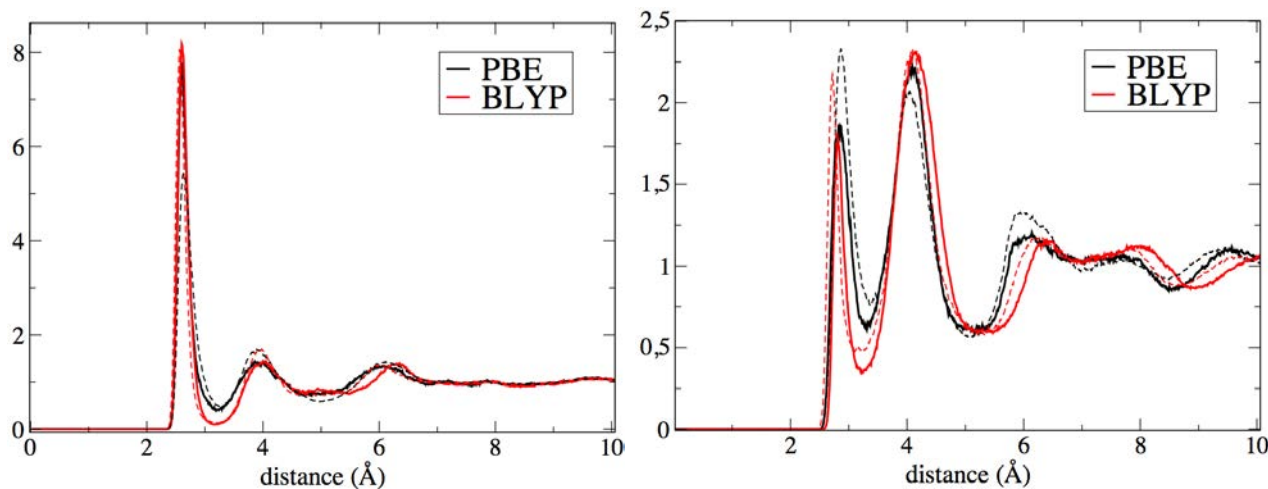


FIGURE 6.3 – Fonctions de distributions radiales partielles $g_{\text{GeTe}}(r)$ (à gauche) et $g_{\text{TeTe}}(r)$ (à droite) du $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ (en trait plein) et du GeTe_4 (en traits pointillés), pour les fonctionnelles BLYP ou PBE.

Nous obtenons les coordinences partielles et totales des différents noyaux en intégrant les premiers pics des fonctions de distribution radiale partielles (tableau 6.1). Des rayons de coupures de 3,1 Å, 2,9 Å, 2,8 Å, 3,2 Å, et 3,0 Å ont été évalués pour les paires Ge-Te, Ge-Ge, Ge-Ga, Te-Te et Te-Ga respectivement. D'après l'absence de pic vers 2,4 Å dans la fonction $g_{\text{GaGa}}(r)$

Tableau 6.1 – Coordinences partielles du Ga et coordinences totales des Ga, Ge et Te. Les coordinences du Ge et du Te sont comparée avec celles obtenues dans GeTe_4 en bleu.

	C_{GaGa}	C_{GaGe}	C_{GaTe}	C_{Ga}	$C_{\text{Ge}} (\text{GeTe}_4)$	$C_{\text{Te}} (\text{GeTe}_4)$
PBE	0,0	0,1	3,9	4,0	3,9 (4,4)	2,9 (3,6)
BLYP	0,0	0,1	3,8	3,9	3,8 (4,0)	2,3 (2,6)

représentée en annexe, le gallium ne forme aucune liaison homopolaire. Ses coordinences partielles et totale ne varient pas selon les modèles BLYP ou PBE. Le gallium est essentiellement

lié à 4 tellures ($N_{GaTe}=3,8-3,9$) et forme très peu de liaisons avec le germanium. Ces résultats diffèrent peu de ceux obtenus par Voleská *et al.* qui utilisaient la technique du Monte Carlo inversé [6]. Dans cet article les auteurs avaient évalué la coordinence moyenne du Ga à 4,1 avec un taux de liaison homopolaire non négligeable puisque N_{GaGa} valait presque 0,2. Par rapport au $GeTe_4$, les coordinences moyennes du germanium et du tellure ont significativement diminué, en particulier pour le tellure. La séparation plus marquée entre les sphères de coordination pourrait expliquer ces différences, en diminuant les erreurs qui découlent du recouvrement entre les sphères de coordination.

La distribution des coordinences pour chaque type d'atome est représentée dans la figure 6.4. Les résultats des fonctionnelles BLYP et PBE apparaissent être plus homogènes que dans le cas de $GeTe_4$, sauf pour les modes de coordination du tellure. Ce dernier est principalement bicoordiné en utilisant BLYP et tricoordiné dans le cas de PBE. Le taux de germaniums et galliums tétracoordinés valent respectivement 75 % et 95 % en moyenne, formant un verre plus ordonné que $GeTe_4$. Enfin, le fort taux de liaisons homopolaires Ge-Ge caractérisé dans $GeTe_4$ diminue jusqu'à atteindre les valeurs de 16 et 18 % en utilisant respectivement PBE et BLYP. Ces taux sont presque deux fois moins importants que dans $GeTe_4$ alors que seulement 28 % des germaniums ont été substitués.

Afin d'obtenir une description plus détaillée des modes de coordination, nous avons calculé

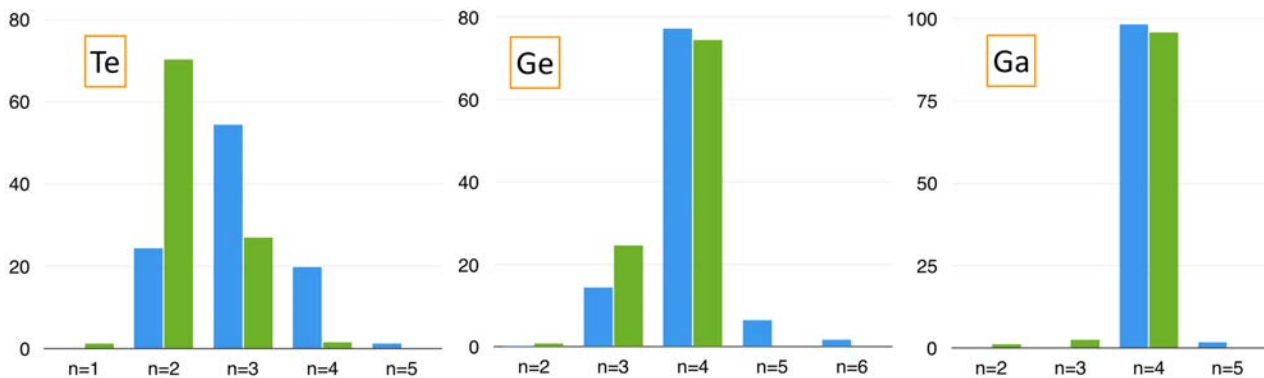


FIGURE 6.4 – Distribution des coordinences du tellure, du germanium et du gallium, dans les systèmes obtenus avec PBE (bleu) ou BLYP (vert).

les fonctions de distributions angulaires (FdA) des angles de liaison les plus fréquents : Te-Te-Te, Te-Ge-Te et Te-Ga-Te (figure 6.5). Le gallium adopte une géométrie essentiellement tétraédrique, puisque la FdA pour Te-Ga-Te est centrée sur 109° . La FdA de Te-Ge-Te est plus étalée que pour le gallium, mais elle est centrée sur 109° . Dans le système obtenu avec PBE,

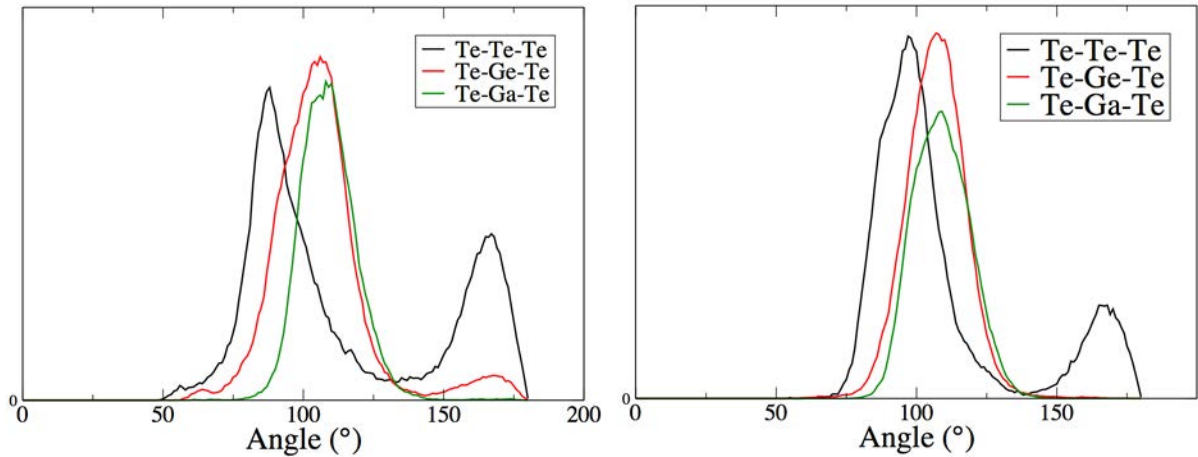


FIGURE 6.5 – Fonctions de distributions angulaires partielles du $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ obtenu avec PBE (à gauche) et BLYP (à droite).

le germanium recouvre, par rapport au $GeTe_4$, la géométrie tétraédrique attendue. Le léger épaulement vers 90° et le pic vers 180° sont la signature de la présence de sites octaédriques lacunaires. Ces sites ne sont cependant pas présents dans le cas de BLYP, qui a tendance à produire une structure plus ordonnée, comme c'était le cas pour $GeTe_4$. Enfin, les angles Te-Te-Te se situent pour la plupart vers 90° ou 180° .

Les visualisations des deux systèmes sont représentés sur les figure 6.6 et 6.7. En effaçant les sphères des tellures, nous pouvons constater que les galliums et les germaniums sont répartis de manière homogène dans la cellule. Cependant, comme c'était le cas dans $GeTe_4$, des cavités semblent s'être formées dans le système obtenu avec la fonctionnelle PBE. Le taux de vide selon la distance limite choisie (voir procédure dans le chapitre 4) est représenté sur la figure 6.8. Par rapport à $GeTe_4$, nous retrouvons une même évolution du taux de cavités entre les fonctionnelles, et des valeurs semblables. La substitution de Ge par Ga ne réduit pas le taux élevé de vide obtenu dans $GeTe_4$ avec la fonctionnelle PBE. Ce résultat confirme l'hypothèse avancée par Akola et Jones, du tellure responsable de la formation de cavités [19].

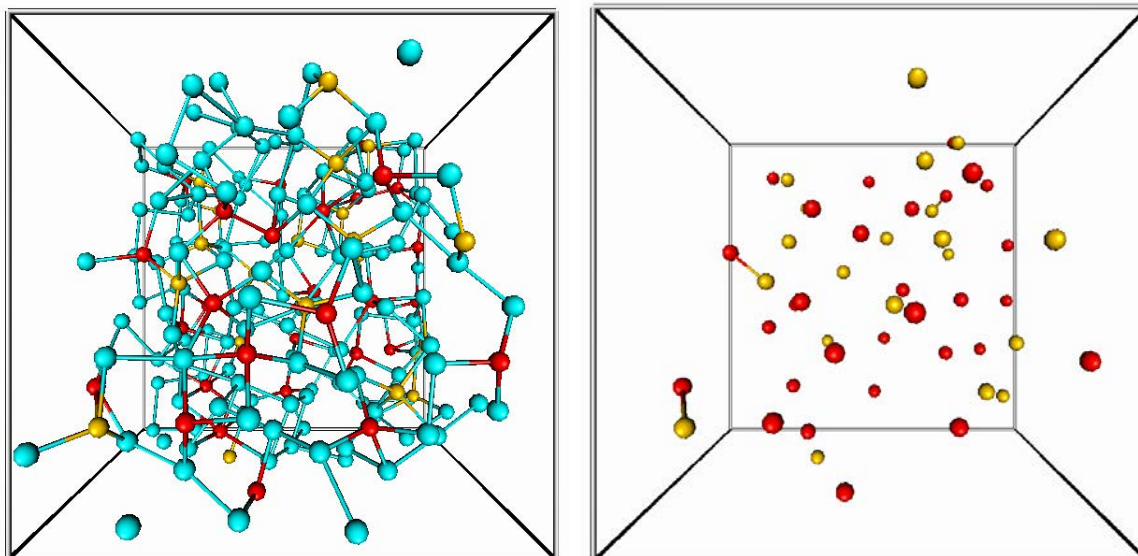


FIGURE 6.6 – Visualisation du système de 200 atomes obtenu avec PBE à 300 K (à gauche). A droite, les tellures ont été effacés. Les tellures sont représentés par des sphères bleues, les Ge par des sphères rouges et les Ga par des sphères jaunes.

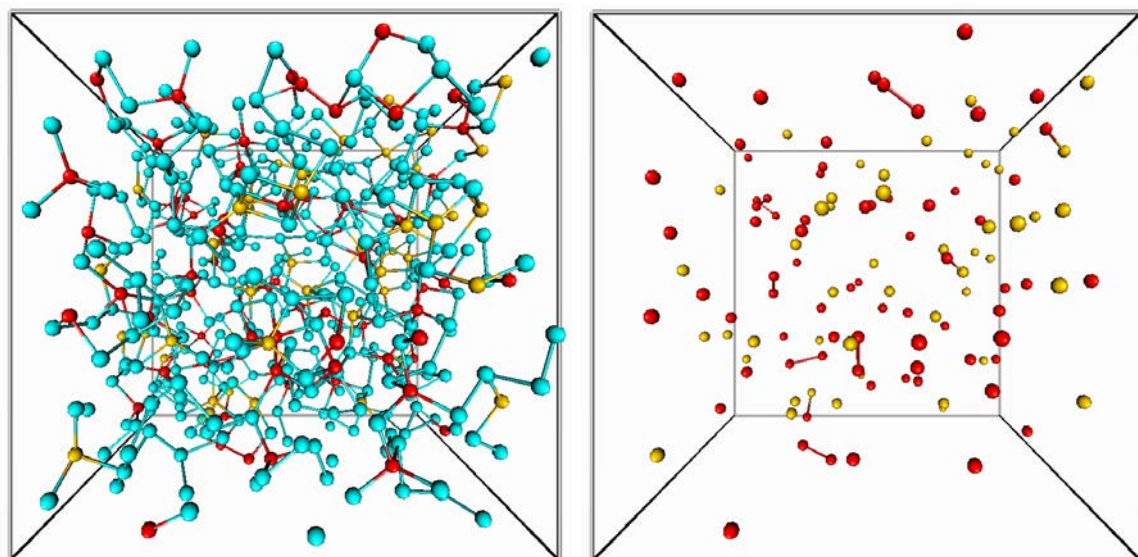


FIGURE 6.7 – Visualisation du système de 480 atomes obtenu avec BLYP à 300 K par Guido Ori de l'IPCMS (à gauche). A droite, les tellures ont été effacés. Les tellures sont représentés par des sphères bleues, les Ge par des sphères rouges et les Ga par des sphères jaunes.

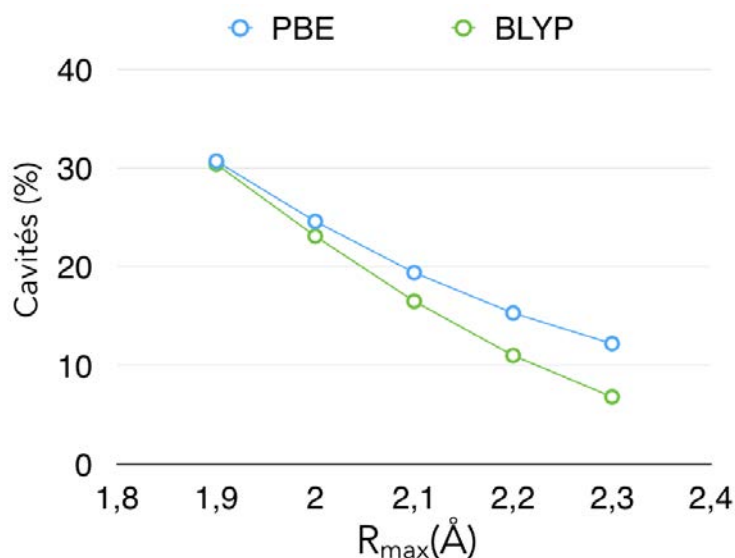


FIGURE 6.8 – Evolution du taux de cavités dans $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ en fonction de la distance limite de proximité atomique.

6.3 Etude des systèmes Ga-Ge-Te par spectroscopie RMN du ^{71}Ga , du ^{69}Ga et du ^{125}Te

6.3.1 Spectres et paramètres RMN du ^{71}Ga dans les cristaux GaSe et GaTe

Dans la même démarche que pour le tellure ou le germanium, nous avons voulu vérifier si le formalisme GIPAW [20, 21] était apte à reproduire les résultats expérimentaux du ^{71}Ga sur des systèmes déjà caractérisés. En collaboration avec l'équipe de Verres et Céramiques de Rennes, nous avons comparé les spectres RMN du ^{71}Ga obtenus sur deux composés de chalcogénures cristallins : GaSe [22] ($a=b=3,743 \text{ Å}$; $c=15,919 \text{ Å}$; $\alpha=\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$) et GaTe [23] ($a=17,404 \text{ Å}$; $b=4,077 \text{ Å}$; $c=10,456 \text{ Å}$; $\alpha=\gamma=90^\circ$; $\beta=104,5^\circ$). Les structures de ces cristaux, de type lamellaires, sont représentées sur la figure 6.9. GaSe possède deux sites cristallographiques de gallium non équivalents, tandis que GaTe en possède trois. A chaque fois, les galliums sont liés à trois chalcogènes et un autre gallium.

Les spectres expérimentaux du ^{71}Ga , représentés sur les figures 6.10 et 6.11, ont été acquis sur un spectromètre de 14 T (600 MHz), en statique, par une séquence de type écho de Hahn. Les spectres obtenus présentent un rapport signal sur bruit assez faible. Ils ont été reconstruits par le logiciel DMFit afin de s'affranchir du bruit et déduire les valeurs des paramètres RMN

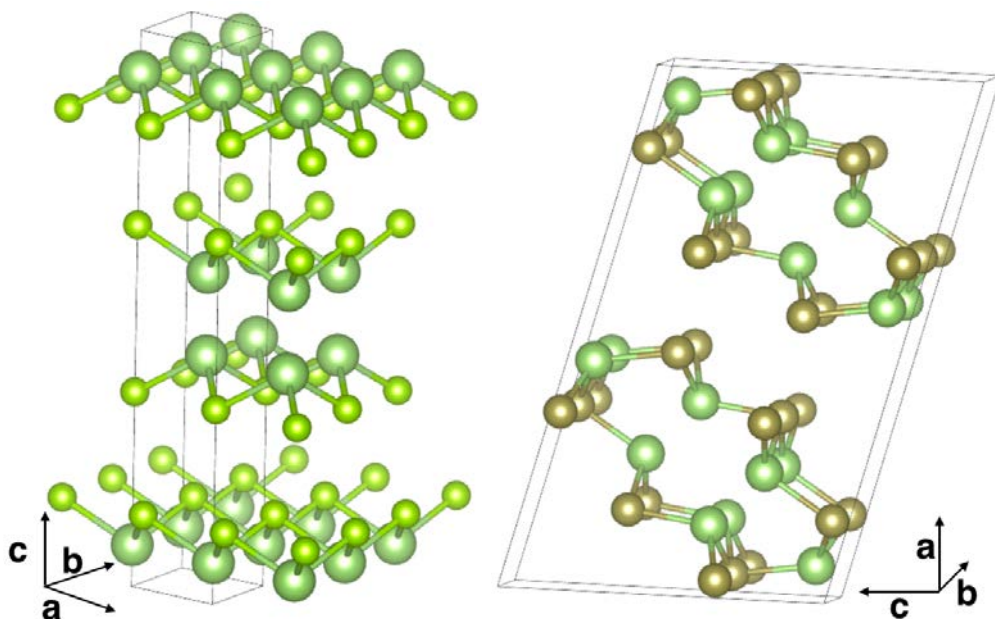


FIGURE 6.9 – Représentation d’une supermaille $2 \times 2 \times 1$ du GaSe (à gauche) et de la maille élémentaire du GaTe (à droite). Les galliums sont verts sapin, les tellures marrons et les séléniums verts.

correspondants. D’un point de vue théorique, nous utilisons le formalisme GIPAW, avec la fonctionnelle PBE [14] et les pseudo-potentiels ultra-mous générés à la volée par Castep [24] (version 16). La base d’ondes planes s’étend jusqu’à une énergie de troncature de 500 eV. La densité de points-k utilisée pour échantillonner la zone de Brillouin est inférieure à $0,025 \text{ \AA}^{-1}$. Pour chaque calcul de paramètres RMN, les structures sont préalablement optimisées en prenant en compte les interactions de vdW par le biais des corrections de Grimme G06 [25]. Pour déterminer la valeur du déplacement chimique isotrope (δ_{iso}) à partir de l’écrantage isotrope (σ_{iso}), nous utilisons la référence $\sigma_{ref}=1715$ ppm établie par Middlemiss *et al.* à partir de plusieurs oxydes de gallium [26]. Les spectres, simulés avec le logiciel Simpson [27], sont représentés sur la figure 6.10 pour GaSe et figure 6.11 pour GaTe. Les valeurs de paramètres calculés, ainsi que celles évaluées expérimentalement sont reportées dans le tableau 6.2.

Dans le cas de GaSe, la largeur de raie d’environ 2400 ppm est très bien reproduite par les calculs. Le spectre expérimental présente cependant, dans la zone centrale, un pic supplémentaire, absent du spectre théorique. Le cristal ne comprend pourtant que deux sites cristallographiques inéquivalents du gallium, dont les deux contributions correspondent probablement aux dédoublements des pics expérimentaux en bordure de raie, que l’on retrouve confondues dans le spectre théorique. Le renflement de la partie centrale pourrait être la signature d’une impureté

Tableau 6.2 – Paramètres RMN du ^{71}Ga , évalués à partir des spectres expérimentaux (« Exp. ») et calculés sur les structures optimisées (« Théo. ») des cristaux GaSe et GaTe.

Site	δ_{iso} (ppm)		C_Q (MHz)		η_Q	
	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.
GaSe(1)	165	310	24,7	24,5	0,0	0,0
GaSe(2)	160	307	23,7	24,5	0,0	0,0
GaTe(1)	107	280	18,0	-18,9	0,2	0,3
GaTe(2)	111	283	17,8	-18,7	0,3	0,2
GaTe(3)	176	365	18,7	-18,4	0,3	0,3

vitreuse. Si cette dernière contribution n'est pas prise en compte lors de la reconstruction du spectre, les paramètres calculés C_Q (24,5 MHz), et η_Q (0,0), sont en bon accord avec ceux qui ont été évalués expérimentalement de valeurs respectives de 24,7 MHz et 23,7 MHz pour un η_Q de 0,0 (tableau 6.2).

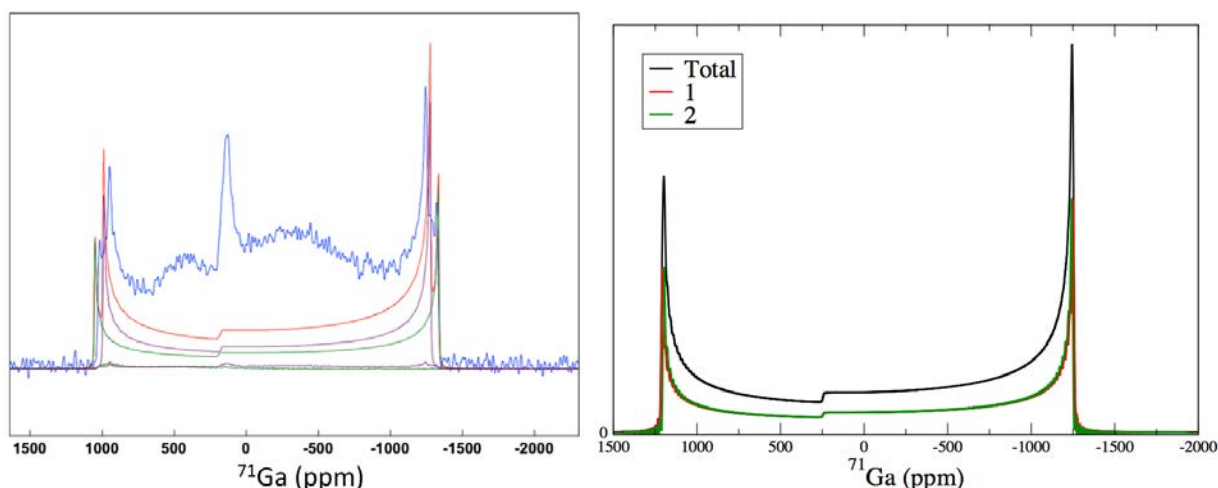


FIGURE 6.10 – Spectre expérimental du ^{71}Ga dans le GaSe (à gauche), où une reconstruction du spectre a été proposée (en rouge), déconvoluée en 2 contributions (en vert et violet) et spectre théorique (à droite) avec les contributions des deux sites cristallographiques gallium.

Le spectre ^{71}Ga de GaTe est moins bien résolu que celui de GaSe. Il présente une largeur de 2400 ppm, plus élevée que celle obtenue théoriquement, qui est d'environ 2000 ppm. La reconstruction du spectre atténue cette différence et les paramètres évalués ainsi sont très proches de ceux que nous avons calculés, puisque les écarts entre les C_Q (valant environ 18 MHz) sont inférieures à 1 MHz (tableau 6.2).

Les calculs GIPAW sur ces deux cristaux reproduisent bien les valeurs de C_Q et de η_Q

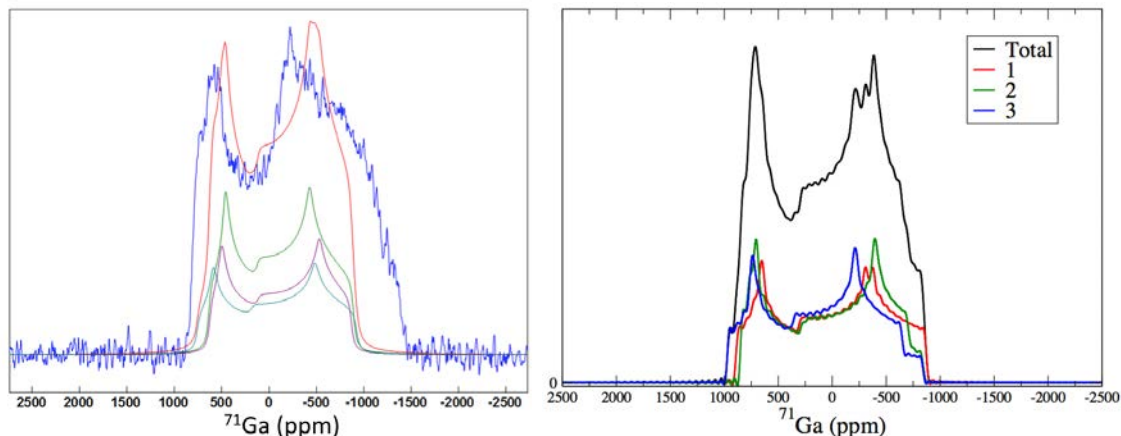


FIGURE 6.11 – Spectre expérimental du ^{71}Ga dans le GaTe (à gauche), où une reconstruction du spectre a été proposée (en rouge), déconvoluée en trois contributions, et spectre théorique (à droite) avec les contributions des trois sites cristallographiques gallium.

expérimentales. Cependant, les déplacements chimiques isotropes sont surévalués de 165 ppm en moyenne. La précédente référence déduite à partir d’oxydes de gallium ne convient donc pas pour les systèmes de chalcogénures. A partir de nos résultats, nous déterminons $\sigma_{ref} = 1550$ ppm pour les calculs sur le système vitreux $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ qui vont suivre.

6.3.2 Spectres RMN dans le verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$

Des acquisitions expérimentales du ^{71}Ga , ^{69}Ga et ^{125}Te sur $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ ont été réalisées à Rennes, au sein de l’ISCR par Claudia Gonçalves et Claire Roiland, dans les mêmes conditions que précédemment pour ^{69}Ga et ^{71}Ga . Les acquisitions du ^{125}Te ont été faites à 300 MHz, également avec une séquence de type écho de Hahn. Le code Castep ne proposant pas l’utilisation de la fonctionnelle BLYP, nous n’avons calculé les paramètres RMN de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ que sur la cellule de 200 atomes, avec les mêmes paramètres calculatoires que pour les cristaux. Dans le cas du tellure, nous avons utilisé la relation $\delta_{iso} = 2984 - 1,02 \times \sigma_{iso}$ établie au chapitre 2.

Le spectre théorique du ^{125}Te obtenu pour notre modèle de verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ est comparé avec celui acquis expérimentalement sur la figure 6.12. Ces signaux présentent, comme pour GeTe_4 , une absence de structuration forte. Malgré le léger décalage sur l’axe des déplacements chimiques, les deux spectres présentent une allure générale de type gaussienne et de même largeur (environ 2500 ppm). Pour analyser un éventuel impact lié à la substitution du germanium par du gallium, nous avons comparé le spectre de $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ à celui calculé sur GeTe_4 . Ce dernier présentant une gamme de déplacements chimiques plus élevée, nous pouvons supposer

que la moins forte électronégativité du gallium par rapport au germanium, va induire un écrantage plus fort du tellure. Les formes très similaires des spectres entre les deux compositions, et leur proximité, ne permettent cependant pas de déduire un changement structural important avec l'ajout du gallium.

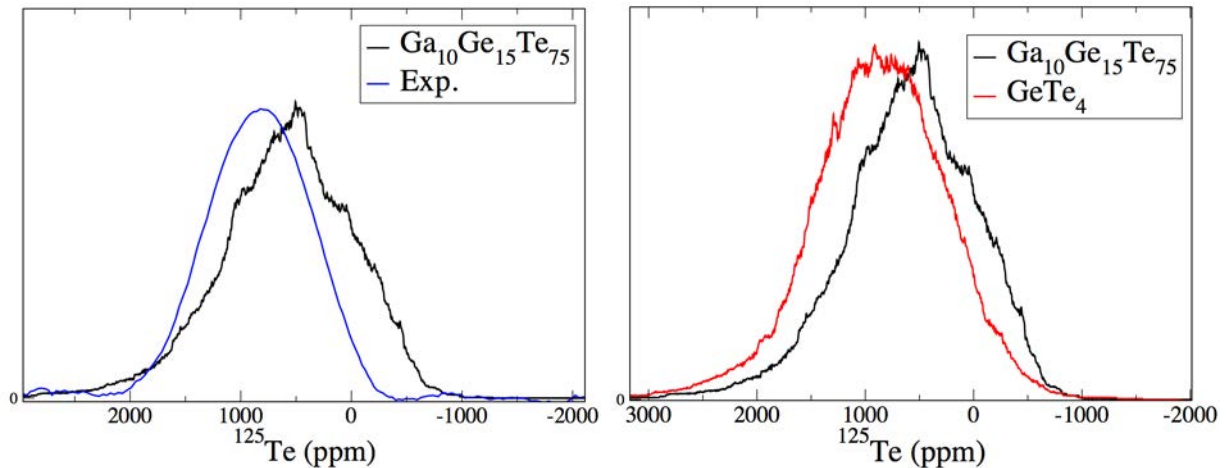


FIGURE 6.12 – A gauche, spectre de $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ RMN du ^{125}Te simulé comparé à celui obtenu expérimentalement. A droite, comparaison des spectres du ^{125}Te simulés de $Ga_{10}Ge_{15}Te_{75}$ et $GeTe_4$.

Les spectres du ^{69}Ga et du ^{71}Ga , expérimentaux et théoriques, sont représentés sur la figure 6.13. L'avantage du ^{69}Ga est que son couplage quadripolaire est 1,6 fois plus grand que celui du ^{71}Ga . Cela élargit le signal et permet de discerner des particularités non distinguables sur le spectre du ^{71}Ga . Le spectre du ^{69}Ga présente une dissymétrie avec un épaulement à plus faible déplacement chimique. Une forme similaire est constatée dans le spectre théorique, avec une gamme de déplacements chimiques en accord avec celle obtenue expérimentalement. Cependant, la largeur de raie théorique de 2000 ppm est significativement plus faible que celle obtenue expérimentalement, proche de 4000 ppm. En faisant la déconvolution du spectre théorique selon les deux seuls environnements du gallium, $Ga-Te_4$ et $Ga-GeTe_3$ (figure 6.14), la forme globale du signal, est déterminée par les entités $Ga-Te_4$. La contribution des environnements $Ga-GeTe_3$ est large, par son C_Q moyen élevé de 17,9 MHz. Si ces environnements étaient plus nombreux, le signal global serait plus large, il est donc possible que les calculs sous-estiment leur présence. Par ailleurs, la taille de la cellule de simulation est très restreinte et ne contient que 20 galliums. Ils ne peuvent probablement pas représenter l'entière diversité des environnements gallium présents dans le verre, et ce pourrait également être la cause d'un spectre trop fin. Une dernière hypothèse est que les constantes de couplage quadripolaire peuvent être sous-évaluées, comme

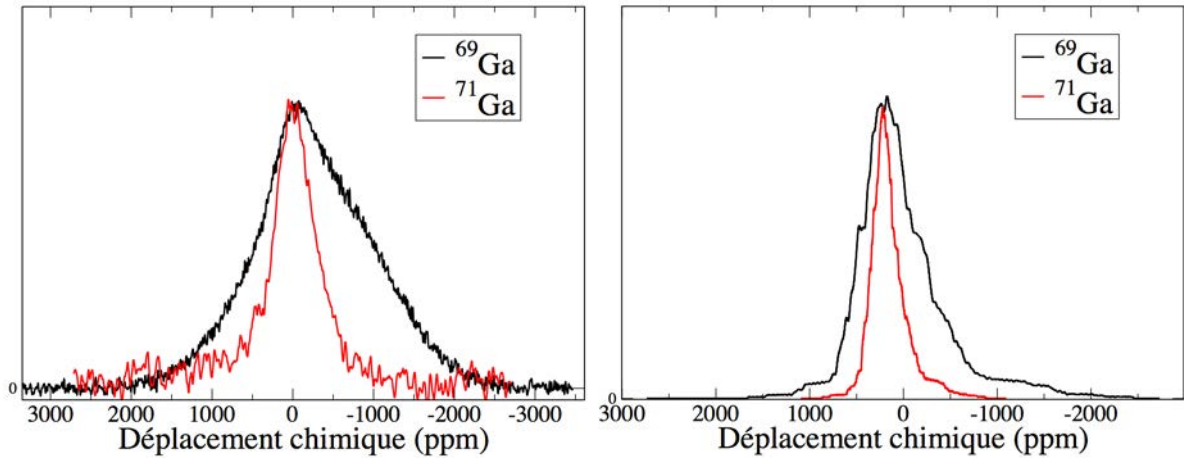


FIGURE 6.13 – Spectres RMN du ^{69}Ga et du ^{71}Ga expérimentaux (à gauche) et théoriques (à droite) du verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$.

c'était le cas dans le GaTe cristallin.

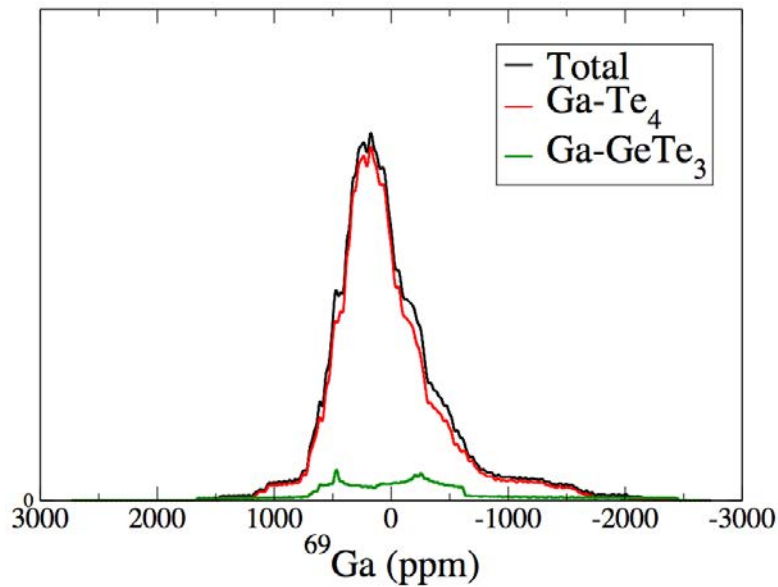


FIGURE 6.14 – Spectre RMN théorique du ^{69}Ga dans $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$, où les contributions des deux environnements du Ga sont représentées.

6.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons couplé des dynamiques moléculaires *ab initio* à des calculs de paramètres RMN pour caractériser la structuration du verre $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$, en particulier pour comprendre le rôle du gallium. Deux modèles ont été créés, de 200 et 480 atomes, en utilisant

deux fonctionnelles BLYP et PBE. Chacun d'eux présente des facteurs de structure en bon accord avec les facteurs expérimentaux. En particulier, le premier pic de diffraction du facteur neutronique, correspondant à l'ordre à moyenne distance des germaniums et des galliums, est bien reproduit.

Les spectres RMN sur les noyaux sondés sont faiblement structurés et ne fournissent que peu d'informations structurales. Cependant, le fait qu'il y ait un bon accord entre les spectres simulés et ceux acquis expérimentalement ne vient pas invalider nos modèles. Quelle que soit la fonctionnelle, le gallium se lie en grande majorité à quatre tellures. Il ne forme que très rarement des liaisons avec le germanium et aucune avec d'autre(s) gallium(s). Le tellure semble influencé par la substitution de germanium par du gallium, car sa coordinence diminue et tend à se rapprocher de 2, la coordinence attendue pour ce type d'atome. Dans le cas du germanium, l'écart important entre les deux fonctionnelles pour GeTe_4 s'amenuise en ajoutant du gallium puisque les quantités de germaniums tétracoordinés et de liaisons homopolaires Ge-Ge, sont presque identiques, selon BLYP ou PBE, dans $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$. D'une manière générale, la structuration est plus ordonnée que dans le GeTe_4 , les sphères de coordination sont mieux résolues et la distribution des environnements du tellure et du germanium est moins hétérogène. Ces résultats justifient la plus grande facilité de synthèse de ce verre par rapport à GeTe_4 . Ils nécessitent cependant des travaux supplémentaires, en synthétisant d'autres stœchiométries du système ternaire Ge-Ga-Te, ou en augmentant l'échantillonnage des modèles, comme cela a pu être fait pour GeTe_4 ou les $\text{GeTe}_x\text{Se}_{80-x}$.

6.5 Annexes

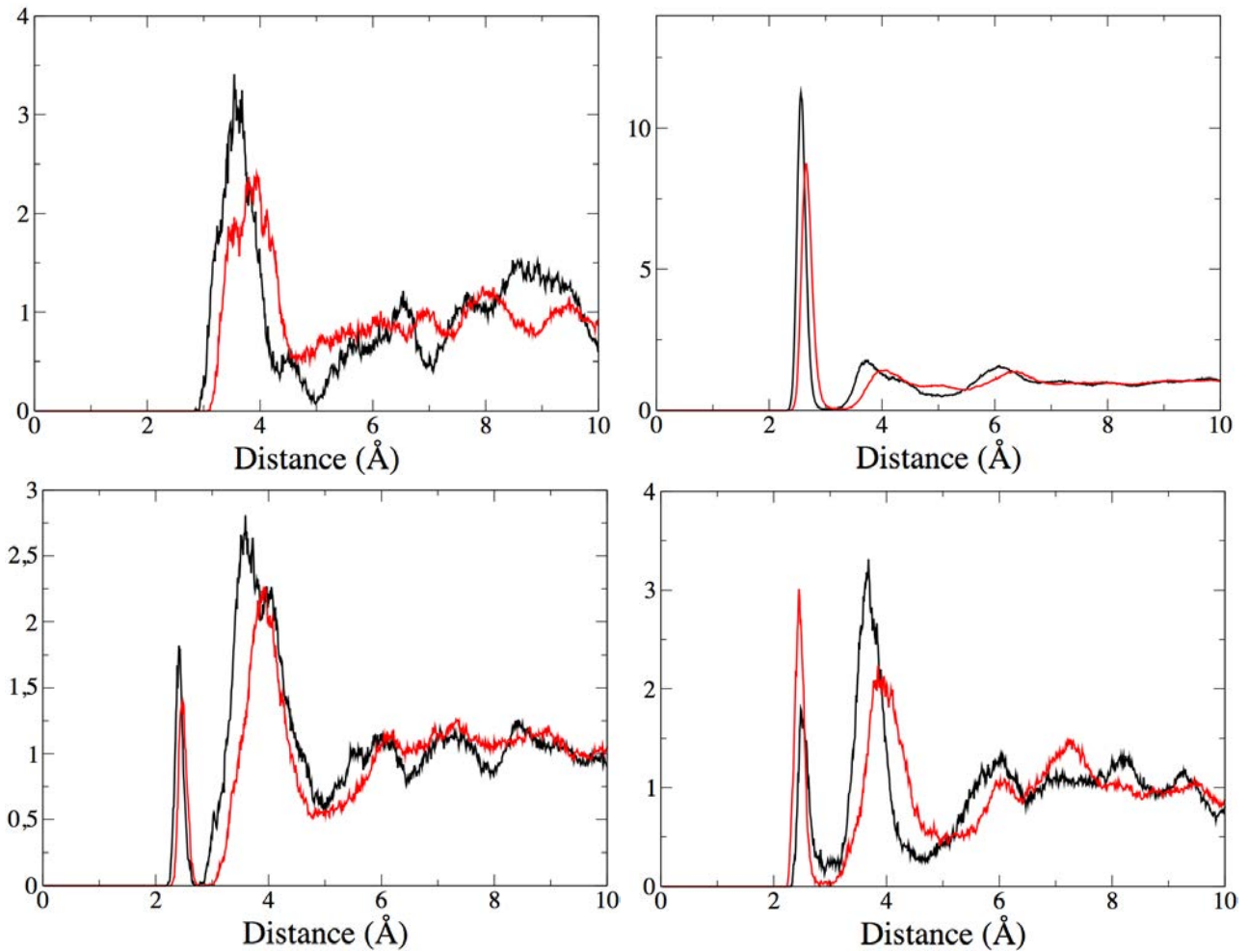


FIGURE 6.15 – Fonctions de distributions radiales partielles $g_{\text{GaGa}}(r)$ (en haut à gauche), $g_{\text{GaTe}}(r)$ (en haut à droite), $g_{\text{GaGe}}(r)$ en bas à gauche et $g_{\text{GeGe}}(r)$ (en bas à droite) du $\text{Ga}_{10}\text{Ge}_{15}\text{Te}_{75}$ pour les fonctionnelles BLYP (rouge) ou PBE (noir).

Bibliographie

- [1] S. Maurugeon, B. Bureau, C. Boussard-Plédel, A. J. Faber, X. Zhang, W. Geliesen, et J. Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, 335 :2074–2078, 2009.
- [2] S. Danto, P. Houizot, C. Boussard-Plédel, X.-H. Zhang, F. Smektala, et J. Lucas. *Adv. Funct. Mater.*, 16 :1847–1852, 2006.
- [3] Y. Sripathi, L. K. Malhotra, et G. B. Reddy. *Thin Solid Films*, 270 :60–64, 1995.
- [4] S. Danto, Z. Ruff, Z. Wang, J. D. Joannopoulos, et Y. Fink. *Adv. Funct. Mater.*, 21 :1095–1101, 2011.

- [5] P. Jóvári, I. Kaban, B. Bureau, A. Wilhelm, P. Lucas, B. Beuneu, et D. A. Zajac. *J.Phys. : Condens. Matter*, 86 :404207–404215, 2010.
- [6] I. Voleská, J. Akola, P. Jóvári, J. Gutwirth, T. Wágner, Th. Vasileiadis, S. N. Yannopoulos, et R. O. Jones. *Phys. Rev. B*, 86 :094108–094116, 2012.
- [7] P. Nemeč, V. Nazabal, M. Dussauze, H.-L. Ma, Y. Bouyrie, et X.-H. Zhang. *Thin Solid Films*, 531 :454–459, 2013.
- [8] J. Sun, Q. Nie, X. Wang, S. Dai, X. Zhang, B. Bureau, C. Boussard, C. Conseil, et H. Ma. *Infrared Physics and Technology*, 55 :316–319, 2012.
- [9] R. Svoboda, M. Setnicka, Z. Zmrhalová, D. Brandová, et J. Málek. *J. Non-Cryst. Solids*, 447 :110–116, 2016.
- [10] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [11] D. Marx et J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, pages 301–449. ed. J. Grotendorst, Forschungszentrum Julich, 2000.
- [12] W. Andreoni et A. Curioni. *Parallel Computing*, 26 :819–842, 2000.
- [13] D. Marx et J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [15] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [16] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [17] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [18] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [19] J. Akola et R. O. Jones. *Phys. Rev. B*, 85 :134103–134114, 2012.
- [20] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.
- [21] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [22] K. Cenžual, L. M. Gelato, M. Penzo, et E. Parthé. *Acta Cryst.*, B47 :433–439, 1991.
- [23] S.-Z. Hu et E. Parthé. *Chinese J. Struct. Chem.*, 23 :1150–1160, 2004.
- [24] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pober, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [25] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [26] D. S. Middlemiss, F. Blanc, C. J. Pickard, et C. P. Grey. *J. Magn. Res.*, 204 :1–10, 2010.
- [27] M. Bak, J. T. Rasmussen, et N. C. Nielson. *J. Magn. Res.*, 147 :296–330, 2000.

Chapitre 7

Etude de verres de chalcogalogénures dans le système Te-Cl

Sommaire

7.1	Introduction	154
7.2	Etude expérimentale des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3 par diffraction des rayons X et des neutrons	155
7.3	Etude par dynamique moléculaire des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3 . .	158
7.3.1	Détails des calculs	158
7.3.2	Structuration des verres Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 à 300 K	158
7.4	Etude par spectroscopie RMN du ^{125}Te de composés dans le sys- tème binaire Te-Cl	167
7.4.1	Résultats expérimentaux sur les verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3	167
7.4.2	Spectres simulés à partir des calculs théoriques	168
7.5	Création d'un verre théorique TeCl_4	172
7.6	Conclusion	174
	Bibliographie	176

7.1 Introduction

Les verres du système Te-Cl font partie de la récente famille des chalcogénures, mentionnée pour la première fois dans la littérature en 1986 [1]. Cette famille de verres, appelés « TeX » pour leur présence de chlore, brome ou iode, présente des propriétés optiques prometteuses. En effet, une étude de Lucas *et al.* a montré que la transparence des verres de chalcogénures pouvait s'étendre jusqu'à une longueur d'onde de 20 μm (figure 7.1) [2]. Malgré leur potentiel applicatif, très peu d'études sur ces verres ont été publiées [1–4]. Ceci découle probablement de leur caractère hygroscopique et leurs mauvaises propriétés mécaniques et thermiques, qui empêchent le passage à l'échelle industrielle. La structure de ces matériaux présente un certain intérêt par la présence d'halogènes qui auront tendance à former des liaisons ioniques [5], contrastant avec les verres de chalcogénures usuels, composés de liaisons covalentes [6]. La caractérisation de ces systèmes binaires est essentielle pour étudier des systèmes plus complexes, susceptibles d'être mis en forme pour des applications optiques [7].

A partir de la structure cristalline du $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$ publiée en 1976 par Kniep *et al.* [8] (représentée

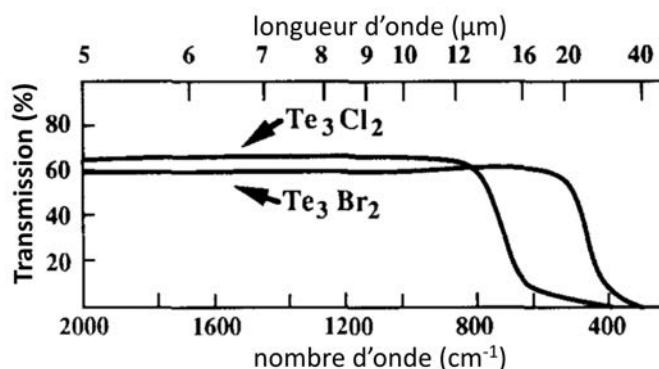


FIGURE 7.1 – Transmissions caractéristiques dans l'infrarouge de deux verres de chalcogénures [2].

figure 7.2), un modèle structural pour les verres dans le système binaire Te-Cl a été proposé par Wells *et al.* en 1996 [3]. Leurs résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer, par absorption du ^{125}Te et émission du ^{127}I , suggèrent que la structure du verre Te_3Cl_2 est constituée de chaînes. Les auteurs distinguent trois types d'environnement pour le tellure : Te-Te-Te, Te- TeCl_2 -Te et Te- TeCl_4 . Le modèle structural est proche du Te_3Cl_2 cristallin avec des chaînes de longueurs variables, une répartition aléatoire des paires de chlores le long des chaînes et la présence de tellure terminaux, liés à quatre chlores.

En 2008, des calculs *ab initio* sur des modèles moléculaires, partent de cette hypothèse pour

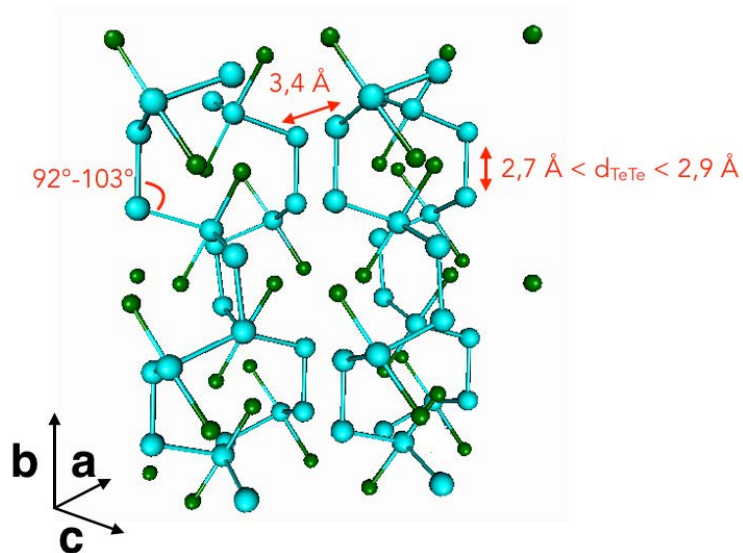


FIGURE 7.2 – Représentation d'une supermaille ($2 \times 1 \times 2$) de la structure cristalline du Te_3Cl_2 (Te en bleu et Cl en vert), qui illustre la proximité interchaîne et intrachaîne des atomes de Te. Les tellures sont en bleu et les chlores en vert.

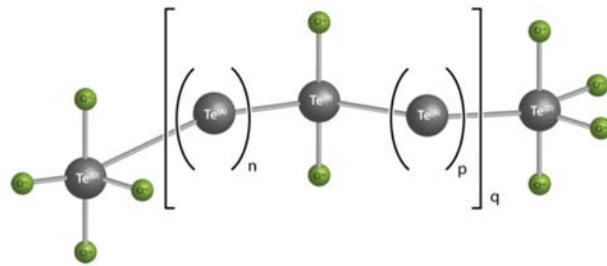


FIGURE 7.3 – Modèle structural des verres Te-Cl proposé par Wells et al., les Te sont en gris et les Cl en vert. [3]

montrer que l'ajout d'une paire de Cl sur un Te dans une chaîne, a tendance à la fragiliser en captant une partie du nuage électronique des liaisons Te-Te. Cet effet expliquerait que l'ajout de Cl favorise la formation de verre en réduisant la délocalisation électronique le long des chaînes et donc, le caractère métallique du tellure liquide [4].

7.2 Etude expérimentale des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3 par diffraction des rayons X et des neutrons

Des acquisitions par diffraction des rayons X et des neutrons ont été réalisées sur différents verres $\text{Te}_{1-x}\text{Cl}_x$ ($0,35 \leq x \leq 0,70$) par Alicia Lecomte et David Le Coq, dans le cadre d'une col-

laboration avec l'équipe Verres et Céramiques de Rennes. La longueur de diffusion neutronique du tellure (5,80 fm) est plus faible que celle du chlore (9,58 fm) alors que son numéro atomique (52) est plus élevé que celui du chlore (17). Les deux sondes ont donc des sensibilités complémentaires. Afin d'obtenir des données sur une large gamme de vecteurs de diffusion (jusqu'à 40 \AA^{-1}), et ainsi permettre une meilleure résolution dans l'espace réel, les acquisitions de diffraction de neutrons ont été réalisées sur l'instrument GLAD [9]. Les expériences de diffraction de rayons X ont été effectuées pour les compositions $x=0,35$; $0,40$; $0,50$ sur la gamme $0,45 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 30 \text{ \AA}^{-1}$, et sur la gamme $0,3 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 32,5 \text{ \AA}^{-1}$ pour les compositions $x=0,50$; $0,60$; $0,65$ (figure 7.4).

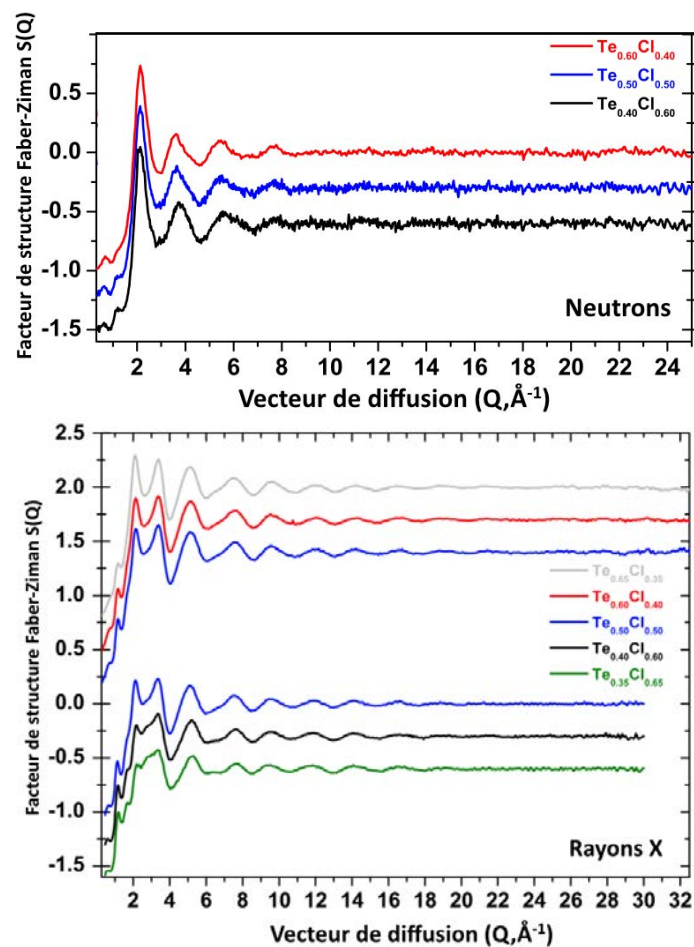


FIGURE 7.4 – Facteurs de structure obtenus par diffractions de neutrons (en haut) ou des rayons X (en bas) sur plusieurs compositions vitreuses du système Te-Cl.

Les facteurs de structure neutroniques changent peu entre les compositions, tandis que ceux obtenus par diffractions des rayons X présentent quelques variations dans la zone où Q est compris entre 2 \AA^{-1} et 4 \AA^{-1} . Les modes de coordination du tellure sont donc modifiés par l'augmentation du taux de chlore. A partir de transformées de Fourier des facteurs de

structures, les fonctions de corrélations $T(r)$ ont été calculées (figure 7.5). Une déconvolution de ces fonctions a permis d'évaluer les nombres de coordination partielle du chlore et du tellure, reportés dans le tableau 7.1. D'après les nombres de coordination totale, et quelle que soit la composition, une fraction de tellure et de chlore semble ne pas suivre un mode de coordination classique puisque la coordinnence du tellure est supérieure à 2 et celle du chlore supérieure à 1. Ces valeurs remettent en cause le précédent modèle avec la présence de chlore surcoordiné et de tellure ayant moins de deux voisins tellure en moyenne.

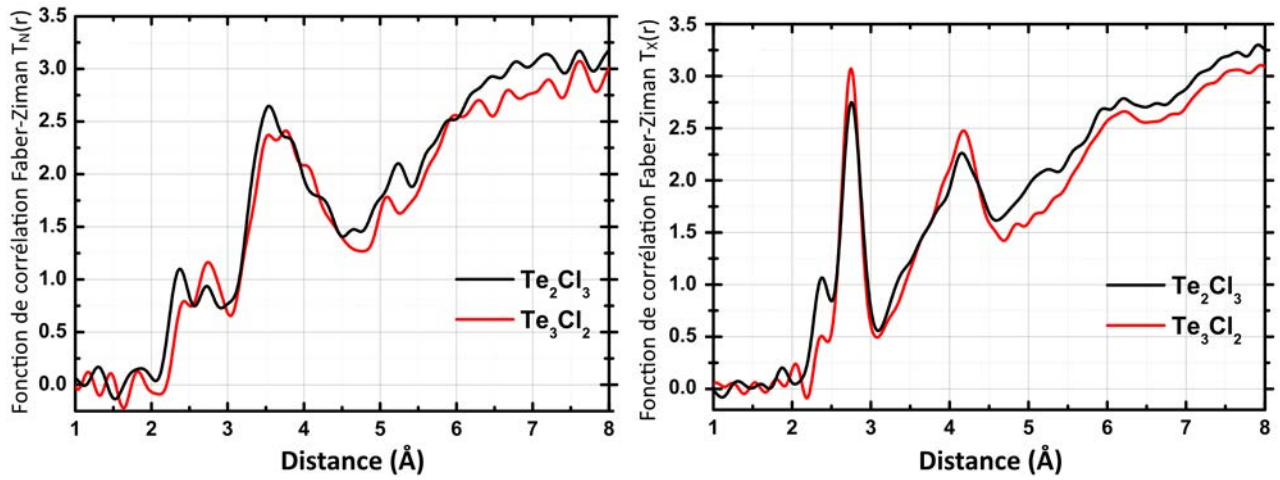


FIGURE 7.5 – Fonctions de corrélations obtenues à partir des facteurs de structures neutroniques $T_N(r)$ ou des rayons X, $T_X(r)$.

Tableau 7.1 – Nombres moyens de coordination partielle ou totale NC_{X-Y} évalués à partir des fonctions de corrélation des neutrons ou des rayons X.

Composition	NC_{Cl}	NC_{Te-Te}	NC_{Te-Cl}	NC_{Te}
NEUTRONS				
Te_2Cl_3	1,23(20)	1,52(20)	1,82(30)	3,34(30)
Te_3Cl_2	1,30(20)	1,72(15)	0,87(30)	2,59(30)
RAYONS X				
Te_2Cl_3	1,32(20)	1,46(10)	1,98(30)	3,54(30)
Te_3Cl_2	1,38(20)	1,73(10)	0,93(30)	2,65(30)

7.3 Etude par dynamique moléculaire des verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3

7.3.1 Détails des calculs

Nous synthétisons *in silico* deux compositions différentes, Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 en partant de deux configurations initiales homogènes pour chaque stœchiométrie. Les atomes sont répartis de manière aléatoire dans une cellule périodique, en respectant les densités expérimentales respectives, de 3,96 et 4,62. Les cellules de 200 atomes ont donc un volume de $(18,24 \text{ \AA})^3$ pour Te_2Cl_3 et $(18,68 \text{ \AA})^3$ pour Te_3Cl_2 . Dans un deuxième temps, nous avons construit, une cellule de TeCl_4 de 150 atomes répartis dans un volume $(16,3 \text{ \AA})^3$, pour reproduire la densité expérimentale de 3,1. Nous avons ensuite fait évoluer ces systèmes par des dynamiques moléculaires *ab initio* de type Car-Parrinello [10] avec le code CPMD-3.17.1 [11–13]. Les fonctionnelles PBE [14] avec les corrections de Grimme G06 [15], les pseudo-potentiels de Troullier-Martins [16, 17] et une énergie de troncature de 30 Ry ont été utilisés. Une masse fictive de l'électron de 850 u.a et un pas d'intégration de 0,17 fs garantissaient l'évolution quasi-adiabatique des systèmes au cours du temps. La température était contrôlée par une chaîne de thermostats de type Nosé-Hoover [18, 19]. Les systèmes ont subi une première étape de mélange d'au moins 17 ps à haute température (800 K) avant d'être trempés par paliers de plus de 17 ps, à 600 K, 400 K et enfin 300 K. C'est sur ce dernier palier que les données statistiques ont été collectées.

7.3.2 Structuration des verres Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 à 300 K

Fonctions de distribution radiale totales et partielles

Sur la figure 7.6, nous avons comparé les fonctions de distributions radiales obtenues expérimentalement par transformée de Fourier des facteurs de structure, et celles calculées sur nos systèmes. L'accord entre les courbes théoriques et expérimentales est très satisfaisant : les positions et les intensités des extrema concordent, malgré un léger décalage de 0,1 Å des fonctions théoriques par rapport aux fonctions expérimentales. Cela signifie que les longueurs de liaisons calculées sont légèrement surestimées. Ces résultats sont une première étape de validation de nos systèmes synthétisés *in silico*.

Sur la figure 7.7, nous avons représenté les fonctions de distribution radiale partielles $g_{ij}(r)$ (i ou j = Te ou Cl) qui ont servi à la construction des $g(r)$. Sur chacun des graphes nous

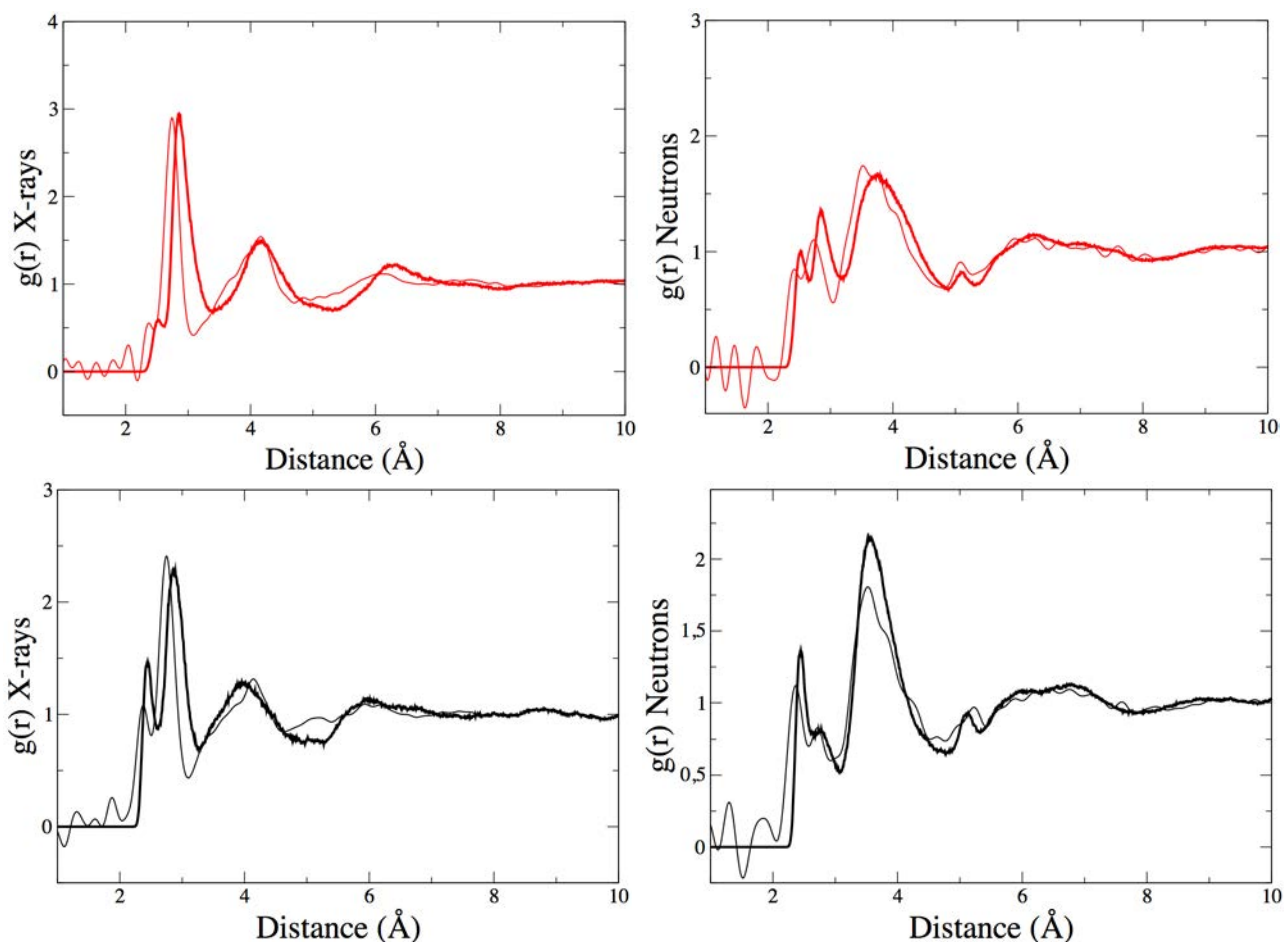


FIGURE 7.6 – Fonctions de distribution radiale théoriques (traits épais) et expérimentales (traits fins), obtenues à partir de la diffraction des rayons X (à gauche) et des neutrons (à droite) pour Te_2Cl_3 (noir) et Te_3Cl_2 (rouge).

avons ajouté les courbes d'intégration des $g_{ij}(r)$, notées $n_{ij}(r)$, desquelles nous avons extrait les nombres de coordination partielle NC_{ij} , reportés dans le tableau 7.2. Ces valeurs s'obtiennent à partir des rayons de coupures $r_{\min}^{\text{TeTe}} = 3,4 \text{ \AA}$, $r_{\min}^{\text{TeCl}} = 3,0 \text{ \AA}$ et $r_{\min}^{\text{ClCl}} = 2,9 \text{ \AA}$.

Une première observation est qu'il n'y a pas de pic centré autour de 2 \AA dans $g_{\text{ClCl}}(r)$, ce qui signifie qu'il n'y a pas de liaison homopolaire de type Cl-Cl dans les deux différents verres. Les compositions Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 , ne présentent pas de différence dans la forme de la fonction $g_{\text{TeTe}}(r)$. Lors de l'intégration, NC_{TeTe} du Te_2Cl_3 , égal à 2,2, est significativement inférieur à celui de Te_3Cl_2 valant 2,8. Cette diminution est cohérente avec une stœchiométrie plus faible en tellure et se fait dans le même sens qu'expérimentalement. Cependant, les NC_{TeTe} théoriques sont plus élevés de près d'une unité, que ceux obtenus à partir des facteurs de structure expérimentaux, remettant en cause nos modèles. D'une composition à une autre, la forme des $g_{\text{TeCl}}(r)$ est modifiée. Le premier pic est plus fin et intense dans Te_2Cl_3 , avec un

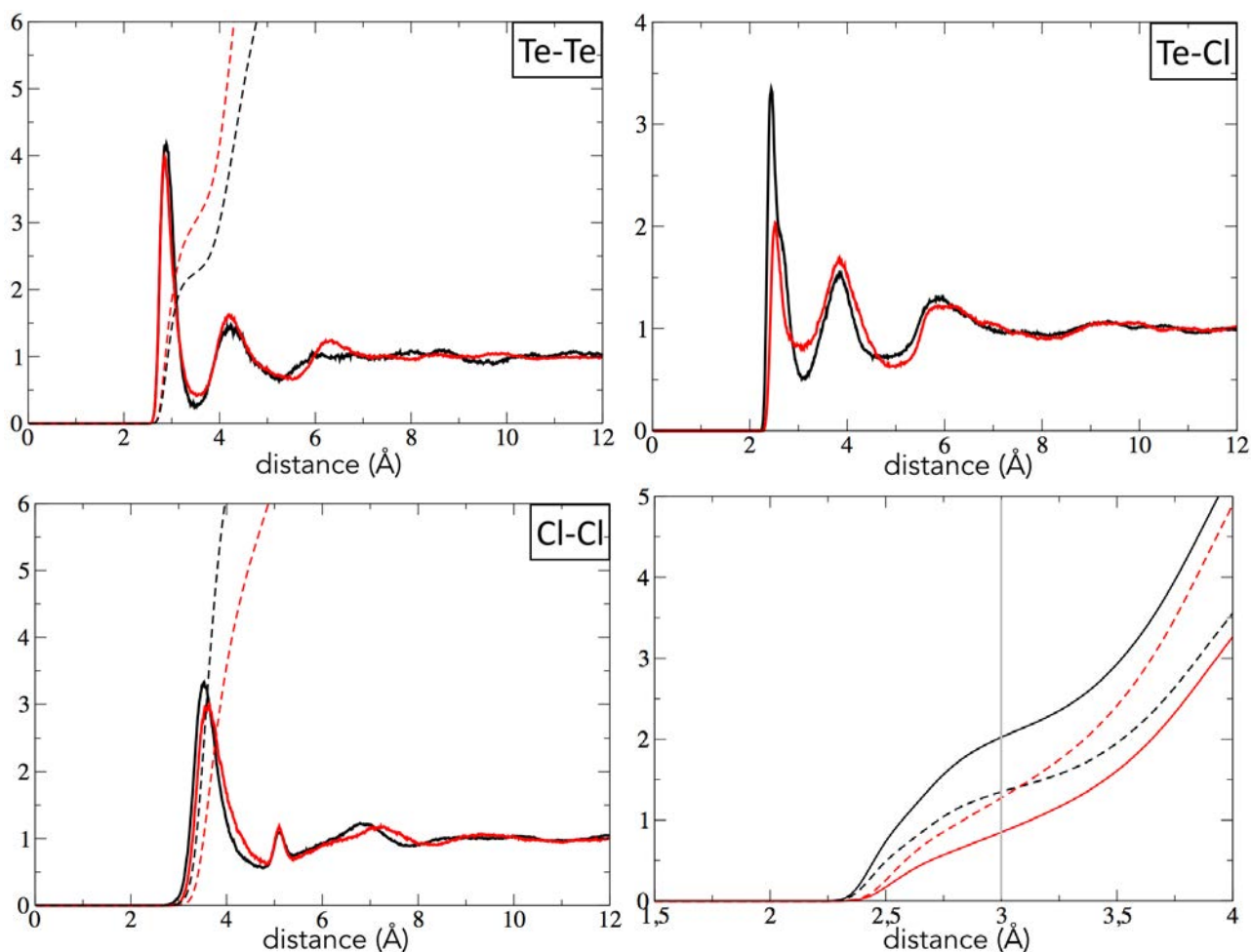


FIGURE 7.7 – Fonctions de distribution radiale partielles (traits pleins) ainsi que leur courbe d'intégration (traits pointillés) pour les compositions Te_2Cl_3 (noir) et Te_3Cl_2 (rouge) : $g_{\text{TeTe}}(r)$ et $n_{\text{TeTe}}(r)$ (haut à gauche), $g_{\text{TeCl}}(r)$ (haut à droite) et $g_{\text{TeTe}}(r)$ et $n_{\text{TeTe}}(r)$ (bas à gauche). $n_{\text{TeCl}}(r)$ (traits pleins) et $n_{\text{ClTe}}(r)$ (traits pointillés) sont en bas à droite.

premier minimum plus marqué que dans Te_3Cl_2 . En intégrant ce premier pic, NC_{TeCl} est plus de deux fois plus important dans Te_2Cl_3 que dans Te_3Cl_2 (2,0 contre 0,8). Ces quantités vont une nouvelle fois dans le sens logique de la stœchiométrie et concordent avec celles obtenues à partir des facteurs de structure expérimentaux (cf. tableau 7.1). En sommant NC_{TeTe} et NC_{TeCl} , le tellure a en moyenne 3,6 voisins dans Te_3Cl_2 et 4,2 dans Te_2Cl_3 . L'augmentation de la concentration en chlore induit donc une hausse de la coordinence du tellure. Enfin, dans les deux verres, NC_{ClTe} est supérieur à 1 (1,2 et 1,3), indiquant la présence de chlores surcoordinés. Ces valeurs sont également en très bon accord avec celles déduites expérimentalement (tableau 7.1).

Tableau 7.2 – Nombres de coordination partielle moyens du Te et du Cl évalués sur le plateau à 300 K.

	Te ₃ Cl ₂	Te ₂ Cl ₃
NC _{TeTe}	2,8	2,2
NC _{TeCl}	0,8	2,0
NC _{ClTe}	1,3	1,2

Modes de coordination du tellure

A partir des r_{min}^{ij} établis ci-dessus, nous pouvons identifier et dénombrer les différents environnements du Te sur les paliers à 300 K. Leur distribution en pourcentage est représentée sur la figure 7.8. Dans Te₃Cl₂, les atomes de tellure sont principalement tri et tétracoordinés, avec des taux de Te engagés uniquement dans des liaisons homopolaires de 27 % et 12 %, respectivement pour chacune de ces coordinences. Les tellures liés à strictement plus de deux Te, quel que soit le nombre de chlores représentent environ 70 % des Te. Ces tellures s'écartent du mode de coordination attendu de 2 et indiquent une forte réticulation des chaînes. Ils diffèrent donc du modèle précédent de chaînes non réticulées proposé par Wells *et al* [3], car seulement 30 % des Te sont finalement susceptibles d'avoir ce type de structuration.

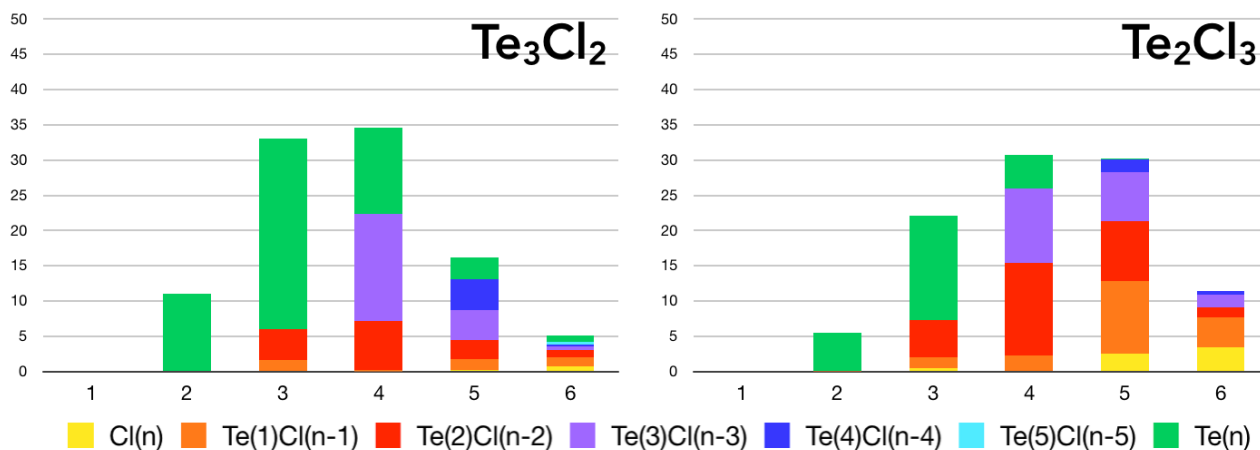


FIGURE 7.8 – Distributions, en pourcentage, des différents modes de coordination du Te dans Te₃Cl₂ et Te₂Cl₃. Elles sont moyennées sur les deux cellules obtenues pour chaque stœchiométrie. Les rayons de coupure utilisés sont $r_{min}^{TeTe} = 3,4 \text{ \AA}$ et $r_{min}^{TeCl} = 3,0 \text{ \AA}$.

La figure 7.9 montre la visualisation de deux configurations du Te₃Cl₂ sur le palier à 300 K, sur lesquelles nous pouvons constater la forte réticulation entre les tellures. Les chlores surcoordinés, responsables du $NC_{ClTe} > 1$, sont également visibles, et correspondent à des ponts reliant deux Te. Absents des précédents modèles, ils apportent de nouvelles caractéristiques

dans la description des verres Te-Cl.

Dans le cas du Te_2Cl_3 , le tellure est principalement coordonné à 3, 4 ou 5 voisins, ce qui vérifie le nombre de coordinence plus élevé pour un taux de chlore plus grand, trouvé avec les NC_{ij} . Le taux de tellures liés à strictement plus de 2 autres Te est de 40 %, nettement inférieur à celui de Te_3Cl_2 , ce qui se justifie par une stœchiométrie moins riche en Te. A l'inverse, on observe une augmentation des environnements de type $\text{Te}(\text{Cl}_n)$, $\text{Te}(\text{TeCl}_{n-1})$ et $\text{Te}(\text{Te}_2\text{Cl}_{n-2})$, où $n > 3$.

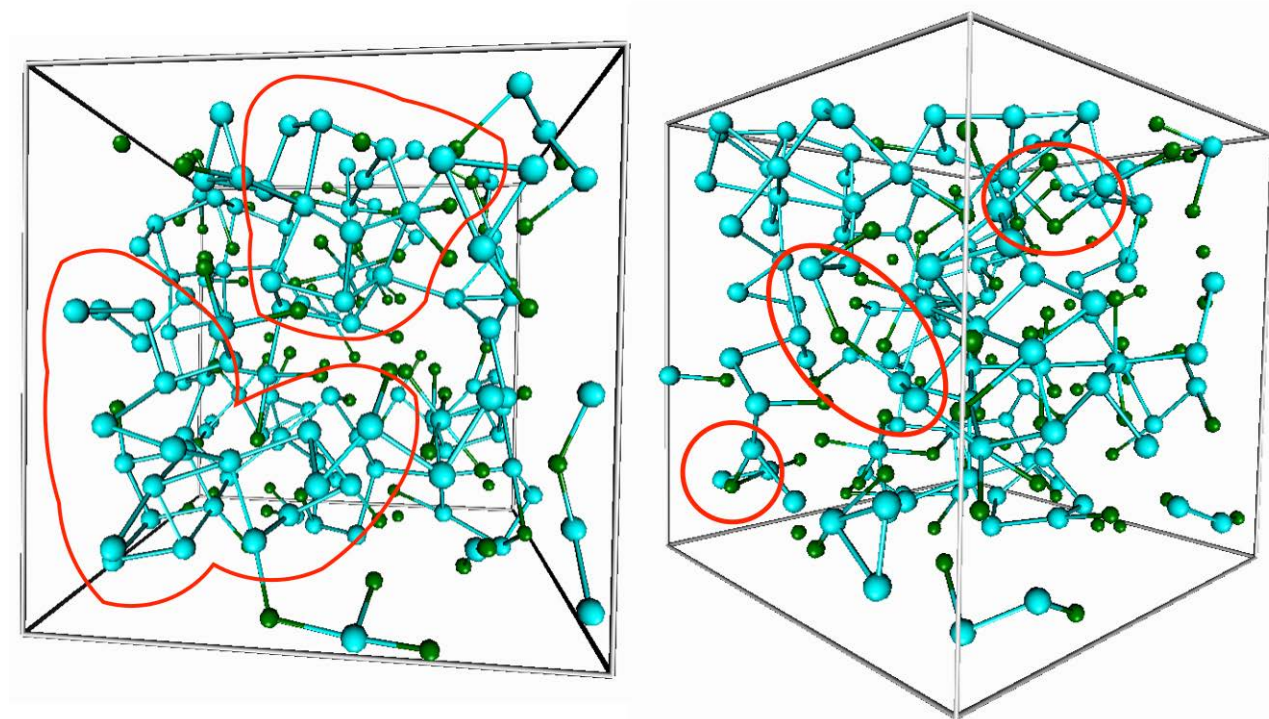


FIGURE 7.9 – Visualisation de deux configurations d'un verre Te_3Cl_2 issues du palier à 300 K. Les tellures sont en bleu et les chlores en vert. La forte ramification des Te (gauche), ainsi que des Cl pontants (droite) ont été entourés. Les paramètres utilisés pour la représentation des cylindres correspondent aux rayons de coupures.

Présence de cycles de quatre tellures

Après avoir visualisé différentes structures, nous avons remarqué un nombre conséquent de petits cycles composés de quatre Te. 38 cycles en moyenne sont présents par cellule de Te_3Cl_2 et 16 par cellule de Te_2Cl_3 , soit près de deux fois moins, c'est donc une entité structurale discriminante entre les deux compositions. La figure 7.10 montre les distributions angulaires Te-Te-Te dans Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 . Centrées sur 90° , elles confirment la formation géométrique de cycles composés de quatre tellures.

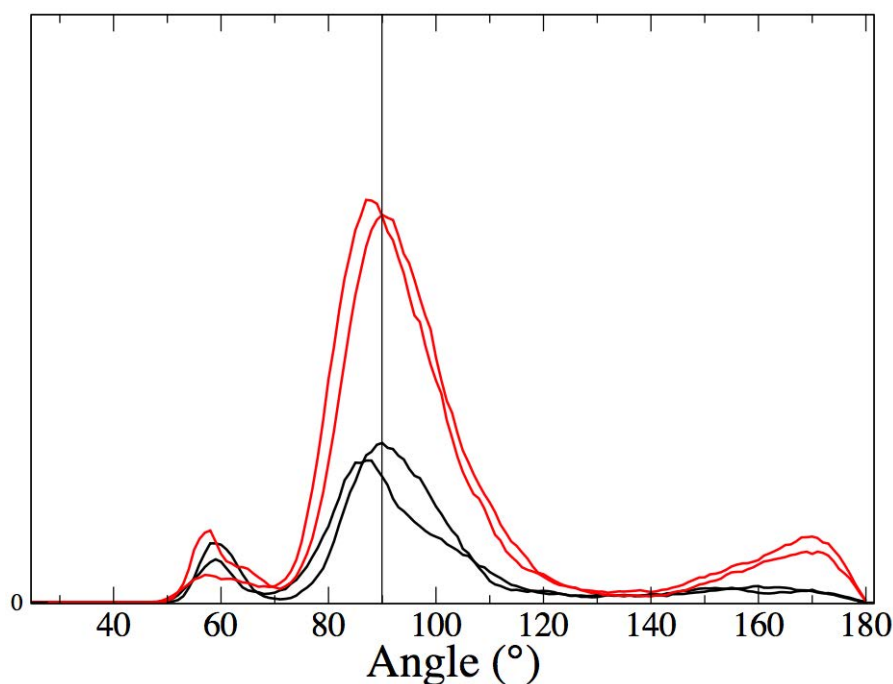


FIGURE 7.10 – Distributions angulaires Te-Te-Te dans les deux cellules de Te_3Cl_2 (rouge) et les deux de Te_2Cl_3 (noir). Une ligne verticale à 90° a été ajoutée.

Pour comprendre l'origine de la formation de ces entités, nous nous sommes intéressés à la structure cristalline du $c\text{-}Te_3Cl_2$, représentée sur la figure 7.2. Le long des chaînes de tellures, les angles compris entre 92° et 103° , sont légèrement plus élevés que dans le verre. Cependant, là où la distance interchaîne est la plus courte, il existe deux liaisons parallèles. Elles forment un pseudo-cycle, d'angles 90° , avec deux liaisons effectives, d'environ $2,8 \text{ \AA}$, et deux côtés plus longs, de $3,4 \text{ \AA}$, sans liaison covalente. Or, le rayon de coupure Te-Te que nous avons utilisé pour calculer les nombres de coordinences dans nos modèles de verre était de $3,4 \text{ \AA}$. Avec ce critère, les chaînes de $c\text{-}Te_3Cl_2$ seraient considérées, à tort, liées entre elles. Cela remet en cause le critère de distance que nous avons utilisé pour établir les environnements du tellure. La structuration peu marquée de $g_{TeTe}(r)$ suggère que les premières et secondes sphères de coordination se chevauchent. En choisissant un rayon de coupure, nous pouvons surestimer, ou mésestimer, le nombre de liaisons homopolaires Te-Te, et par conséquent la réticulation des chaînes.

Apport des fonctions de Wannier

Analyse des centres de Wannier dans $c\text{-}Te$ et $c\text{-}Te_3Cl_2$

Afin d'évaluer la pertinence d'un critère de distance pour calculer le nombre de coordinence du

Te dans les verres, nous utilisons les fonctions de Wannier [20]. Nous calculons les positions caractéristiques des centres de Wannier dans les cristaux $c\text{-Te}$ et $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$. Sur la figure 7.11, nous avons représenté la fonction de distribution radiale partielle $g_{TeW}(r)$ (les centres de Wannier sont notés W) du Te cristallin, en délimitant trois zones de l'espace. Dans la première zone, les centres de Wannier correspondent aux paires libres des atomes de tellure, situés à environ 0,7 Å des Te. Dans la seconde zone, les centres représentent les paires d'électrons engagées dans une liaison covalente Te-Te, situés à environ 1,4 Å, soit à la moitié de la liaison Te-Te. Les centres présents dans la dernière partie de l'espace représentent les paires d'électrons propres à d'autres atomes.

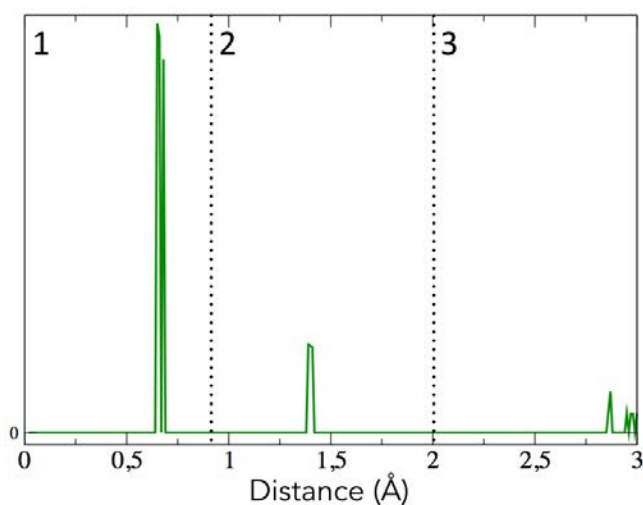


FIGURE 7.11 – Fonction de distribution radiale partielle $g_{TeW}(r)$ calculée sur la structure optimisée du cristal $c\text{-Te}$. L'espace a été séparé en trois zones.

La fonction de distribution radiale partielle $g_{TeW}(r)$ du $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$ est donnée en figure 7.12, où l'espace a été séparé en 4 zones. Les centres de Wannier représentant des paires libres d'électrons sont dans la première zone. Ces centres s'écartent de 0,4 Å à 0,8 Å des Te, cela dépend de la proximité des chaînes voisines. Le pic à 0,8 Å par exemple, correspond aux atomes de Te où la distance interchaîne est la plus courte (3,4 Å). Plus une chaîne voisine est proche, plus l'interaction avec cette chaîne croît et plus le centre de Wannier s'éloigne du Te parent.

Dans la partie « 2 » de l'espace, ce sont les centres de Wannier caractéristiques de liaisons Te-Te, situés entre 1,2 Å et 1,5 Å. Les centres propres aux liaisons Te-Cl sont dans la troisième zone, entre 1,7 Å et 1,8 Å, plus éloignés du Te et non centrés par rapport à la liaison à cause du caractère plus électronégatif du Cl. Enfin, la dernière zone ne concerne pas les électrons du Te considéré.

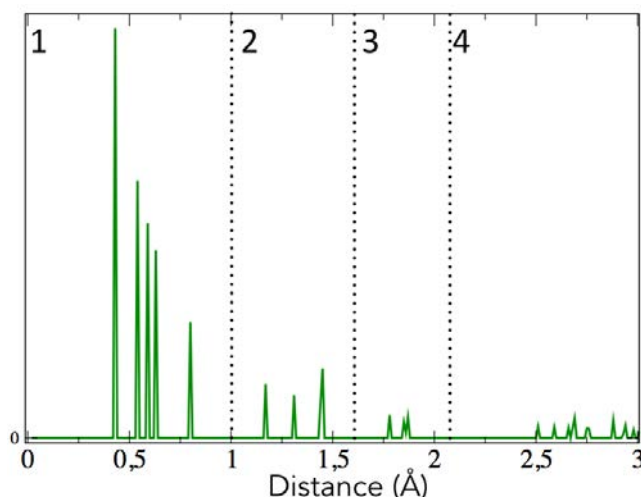


FIGURE 7.12 – Fonction de distribution radiale partielle $g_{TeW}(r)$ calculée sur la structure optimisée du cristal $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$ et séparée en quatre parties de l'espace.

Coordinnence du Te dans les verres Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2

Nous avons calculé les positions des centres de Wannier sur 200 configurations prises des paliers à 300 K d'une cellule de Te_2Cl_3 et de Te_3Cl_2 . Sur la figure 7.13 nous avons représenté les fonctions de distribution radiale partielles des Te vis-à-vis des centres de Wannier, $g_{TeW}(r)$, afin de déterminer ceux qui correspondent à une paire d'électrons engagée dans une liaison. L'espace a été séparé en plusieurs zones, à partir des premiers minima $g_{TeW}(r)$. Le tout premier pic, très intense, allant de 0 Å jusqu'à 0,9 Å pour les fonctions, correspond aux centres localisés sur l'atome de Te et donc aux électrons non engagés dans une liaison. Les centres situés entre 0,9 Å et 2,3 Å, signifient qu'il y a un partage électronique plus ou moins équitable entre le Te considéré et un autre atome. A une distance supérieure, ce sont les centres affiliés à d'autres atomes, qui n'apportent pas d'information sur la première sphère de coordination. Cette division de l'espace semble raisonnable comparée à celle obtenue sur les cristaux ci-dessus. Cependant, à l'inverse de $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$ il est impossible de discerner les centres des liaisons Te-Te des centres des liaisons Te-Cl, car il n'existe qu'un seul pic dans la deuxième partie de l'espace.

Finalement, en intégrant $g_{TeW}(r)$ entre 0,9 Å et 2,3 Å, on accède au nombre de centres moyen correspondant à une liaison pour chaque Te, c'est-à-dire la coordinnence moyenne de chaque Te. Cette dernière, évaluée par un critère de distance d'une part et par un critère de Wannier d'autre part, pour les deux compositions, est donnée en tableau 7.3. Le léger écart de 0,1 avec la valeur de NC_{Te} du tableau 7.2, vient du fait que nous ne considérons ici que 200 configurations, contre 10 000 pour les NC_{ij} antérieurs. Comme nous l'avons supposé précédemment, un unique critère

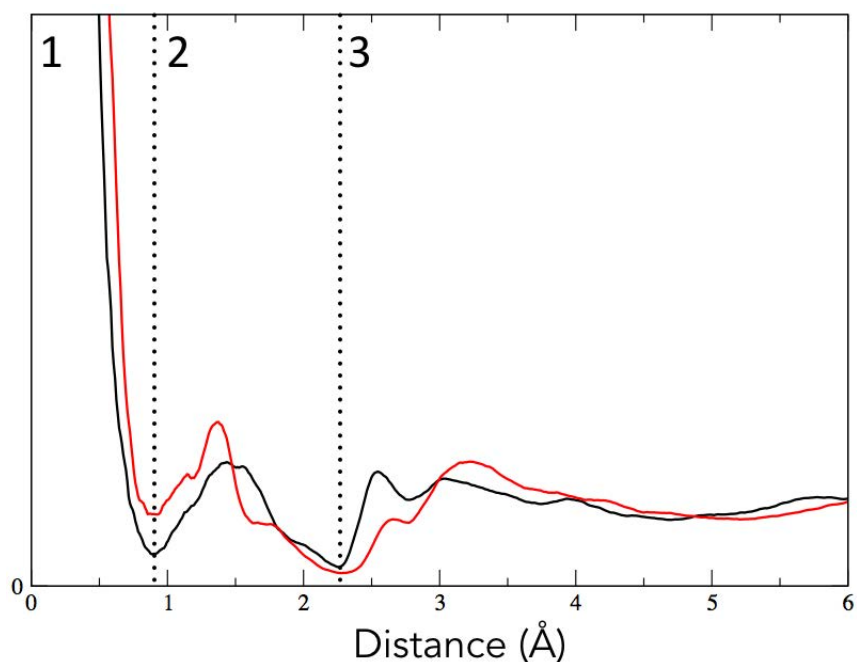


FIGURE 7.13 – Fonctions de distribution radiale $g_{TeW}(r)$, de Te_3Cl_2 (en rouge) et Te_2Cl_3 (en noir). Les courbes ont été lissées par des moyennes locales sur 30 points.

de distance a tendance à surestimer le nombre de coordination du Te qui passe de 3,7 à 3,3 pour le Te_3Cl_2 et de 4,1 à 3,8 pour le Te_2Cl_3 . Ces valeurs se rapprochent de celles évaluées expérimentalement (tableau 7.1). Cependant, l'écart relatif entre les deux compositions reste similaire, le tellure a en moyenne 0,5 voisins de plus dans la composition plus riche en chlore.

Tableau 7.3 – Coordinences moyennes du Te, évaluées selon un critère de distance avec les rayons de coupure établis précédemment, ou selon un critère de position des centres de Wannier, pour Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 .

	Te_3Cl_2	Te_2Cl_3
Distance	3,7	4,1
Wannier	3,3	3,8

Centres de Wannier dans les cycles à quatre tellures

Le travail mené ci-dessus permet d'envisager l'analyse des structures cycliques sous un nouvel angle. Pour cela, la position des centres de Wannier dans les cycles à quatre tellures a été étudiée. Trois cycles sont représentés sur la figure 7.14, ainsi que les centres de Wannier qui sont impliqués. Sur chacun de ces cycles, pris au hasard, certains centres sont situés au milieu d'une liaison, signe d'une liaison covalente. D'autres centres sont légèrement excentrés par rapport à la liaison Te-Te, mais ils ne correspondent pas à une paire libre d'électrons puisqu'ils sont

dans l'axe de la liaison et à une distance supérieure ou égale à 0,9 Å de l'atome de Te le plus proche. Que ce soit sur un critère de Wannier ou un critère de distance, ces cycles représentent quatre liaisons. Ils peuvent donc être considérés comme entités caractéristiques des verres Te-Cl. Absents des précédents modèles des verres Te-Cl, ils apportent donc de nouveaux éléments dans leur description.

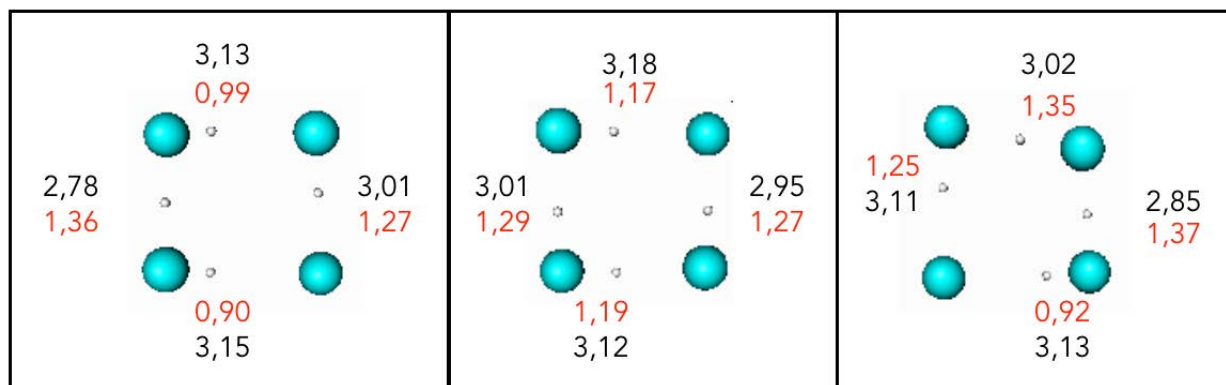


FIGURE 7.14 – Représentation de trois cycles à quatre Te (bleu) issus d'une configuration du palier à 300 K d'un Te_3Cl_2 , avec les centres de Wannier (blanc) impliqués dans ces cycles. Les distances en Å entre le Te et le centre de Wannier le plus proche sont en rouge et les distances Te-Te correspondantes sont en noir.

7.4 Etude par spectroscopie RMN du ^{125}Te de composés dans le système binaire Te-Cl

7.4.1 Résultats expérimentaux sur les verres Te_3Cl_2 et Te_2Cl_3

Des spectres RMN du ^{125}Te ont été acquis sur les deux stœchiométries sur un spectromètre de 7 T. Une séquence à une seule impulsion de 1 μs , et un délai de répétition de 10 s permettaient d'avoir des spectres pleinement convergés. Les échantillons ont été sondés à une vitesse de rotation à l'angle magique (MAS) de 10 kHz dans un rotor de 4 mm. Les spectres sont représentés figure 7.15. Celui de Te_3Cl_2 a une allure de type gaussienne, centrée sur environ 1200 ppm, tandis que le signal de Te_2Cl_3 se caractérise par deux contributions. Il peut se décomposer en une gaussienne légèrement décalée vers 1400 ppm, et en un pic plus fin, à plus haute valeur de déplacement chimique, situé vers 1550 ppm. Cette nouvelle contribution suggère une modification des environnements tellures quand la concentration en Cl augmente.

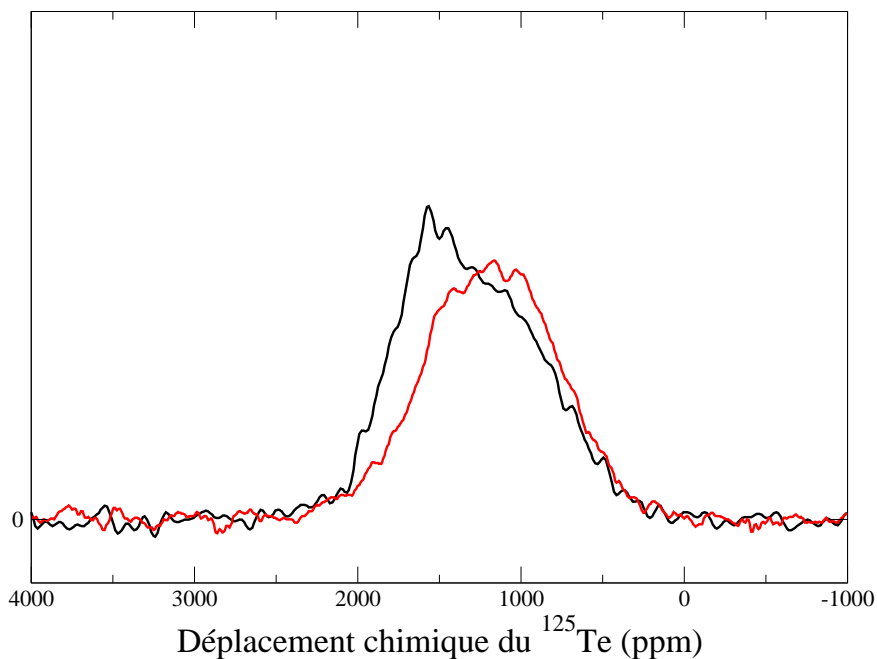


FIGURE 7.15 – Spectres RMN du ^{125}Te en MAS (10kHz) expérimentaux du Te_2Cl_3 (noir) et du Te_3Cl_2 (rouge).

7.4.2 Spectres simulés à partir des calculs théoriques

Détails des calculs

Nous avons calculé les paramètres RMN des cristaux et des verres du système Te-Cl avec le formalisme GIPAW [21, 22] implémenté dans le code Castep (version 16) [23]. Nous avons choisi les fonctionnelles d'échange et de corrélation PBE [14], les pseudo-potentiels ultra-mous générés à la volée par Castep, et une énergie de troncature de 350 eV, après avoir vérifié que cela assurait une convergence à deux ppm près des valeurs d'écrantages et d'anisotropies. Une grille d'intégration de l'espace réciproque de 3x3x3 points k permettait cette même convergence. Les déplacements chimiques sont obtenus à partir de la régression linéaire déduite au chapitre 2 :

$$\delta_{iso} = 2984 - 1,02\sigma_{iso}.$$

Spectres RMN théoriques du ^{125}Te des cristaux c-Te, c- Te_2Cl_3 et c- TeCl_4

Les premiers calculs sont réalisés sur trois systèmes cristallins existants dans le système binaire Te-Cl : c- TeCl_4 [24], c- Te_3Cl_2 et c-Te [25]. Les différents environnements qu'ils présentent

pour le tellure nous permettent une première interprétation des spectres expérimentaux des systèmes vitreux. La représentation du $c\text{-Te}_2\text{Cl}_3$ se trouve sur la figure 7.2, tandis que celles du $c\text{-Te}$ et du TeCl_4 sont en figure 7.16. Les tellures de $c\text{-Te}$ ont une structure en chaînes et ne sont

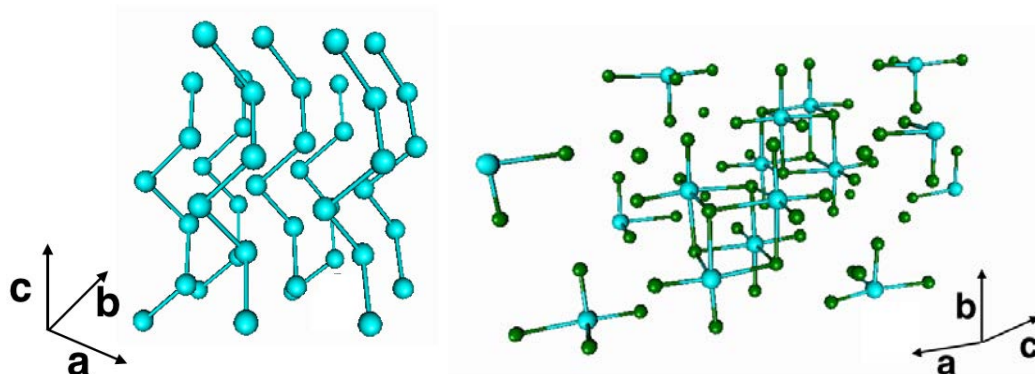


FIGURE 7.16 – Représentation d’une supermaille $3 \times 3 \times 3$ du tellure cristallin, et de la maille élémentaire du $c\text{-TeCl}_4$.

liés qu’à deux tellures, tandis que ceux de $c\text{-TeCl}_4$ présentent une géométrie plus atypique, de type cluster, où les tellures sont hexacoordinés à 6 chlores. Nous avons représenté sur la figure 7.17 les spectres simulés de ces trois cristaux. Les valeurs des paramètres RMN associés ainsi que les types d’environnements correspondants sont reportées dans le tableau 7.4.

Tableau 7.4 – Paramètres RMN calculés des cristaux dans le système Te-Cl . Les environnements correspondants à chaque type de Te sont donnés en dernière colonne.

	δ_{iso}	δ_{aniso}	η	environnements
TeCl_4 (1)	1860	-176	0,19	6 Cl
TeCl_4 (2)	1810	-187	0,05	6 Cl
Te_3Cl_2 (1)	1250	206	0,74	2 Te
Te_3Cl_2 (2)	1585	-1688	0,28	2 Te
Te_3Cl_2 (3)	1755	577	0,44	2 Te et 2 Cl
Te	1385	-380	0.10	2 Te

Les tellures de $c\text{-TeCl}_4$ sont caractérisés par une faible anisotropie, inférieure à 200 ppm et un déplacement chimique fort, supérieur à 1800 ppm. Le tellure cristallin présente une anisotropie deux fois plus élevée et un déplacement chimique plus faible. Le spectre du $c\text{-Te}_3\text{Cl}_2$ est plus large que les deux précédents en raison de la présence de trois sites dont les δ_{iso} vont de 1250 ppm à 1755 ppm. Les déplacements chimiques obtenus sur ces cristaux sont dans la gamme de ceux trouvés expérimentalement pour les verres. Ces paramètres suggèrent que la valeur du

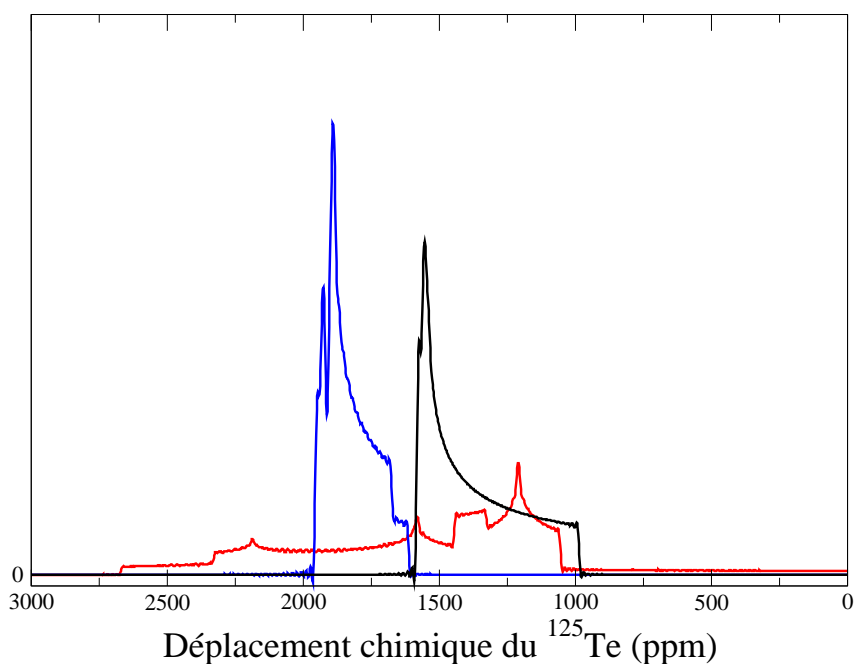


FIGURE 7.17 – Spectres RMN du ^{125}Te en statique, simulés à l’aide du logiciel Simpson [26], des cristaux TeCl_4 (bleu), Te_3Cl_2 (rouge) et Te (noir).

δ_{iso} augmente avec la coordinence et/ou le nombre de chlores voisins du tellure. L’apparition d’un nouveau pic fin à haut déplacement chimique pourrait être la signature de la présence de nouveaux environnements du tellure, à coordinence élevée, comme dans le TeCl_4 .

Spectres théoriques du ^{125}Te des verres Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 à 300 K

Après avoir réalisé des calculs GIPAW sur nos modèles de verres, nous simulons leur spectre RMN du ^{125}Te sur un spectromètre à 300 MHz et avec une vitesse de rotation à l’angle magique de 10 kHz, comme c’était le cas expérimentalement (figure 7.18). La gamme des déplacements chimiques des spectres de Te_2Cl_3 et de Te_3Cl_2 , ainsi que leur position relative sont en bon accord avec l’expérience. En effet, les spectres sont centrés vers 1300 ppm pour Te_3Cl_2 et 1500 ppm pour Te_2Cl_3 . La forme des courbes est plutôt de type lorentzienne, alors qu’elle était plutôt de type gaussienne expérimentalement. Les signaux théoriques sont également plus étalés, d’environ 3000 ppm de largeur contre 2000 ppm dans les signaux expérimentaux. Des erreurs de calculs des anisotropies et des paramètres d’asymétrie associés peuvent être responsables de ces différences de formes. D’autre part, il est possible que les distributions des différents

environnements soient mal reproduites, car d'un point de vue théorique, nous n'avons au plus que 120 Te dans une cellule.

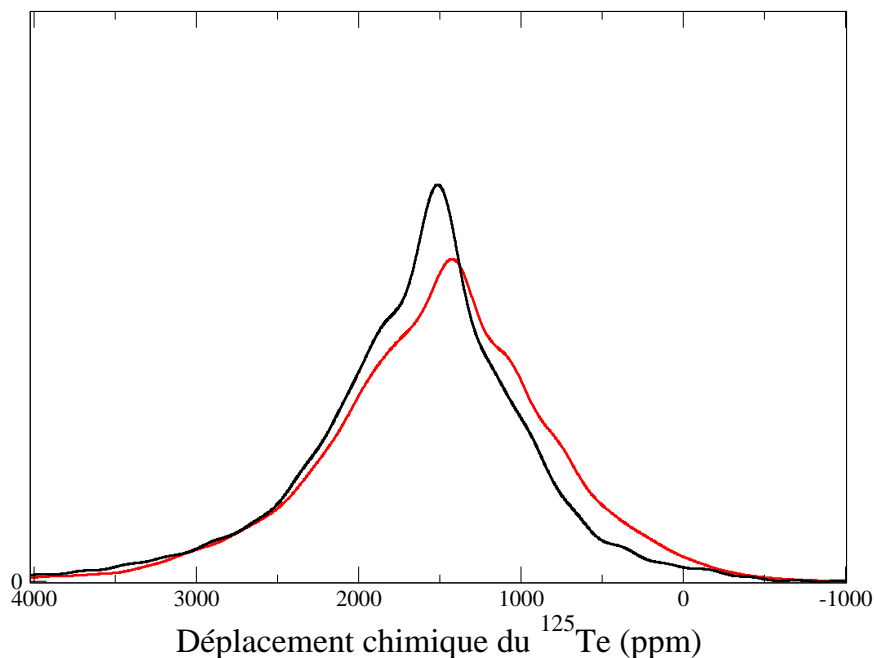


FIGURE 7.18 – Spectres théoriques RMN du ^{125}Te des compositions Te_3Cl_2 (rouge) et Te_2Cl_3 (noir). Ils sont simulés avec une vitesse MAS de 10 kHz.

Déconvolution des spectres de Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 selon les environnements du tellure

Afin de pouvoir interpréter les différences constatées entre les spectres de Te_2Cl_3 et Te_3Cl_2 , nous obtenons les paramètres RMN moyens selon le nombre de coordination du tellure ou le nombre de chlores voisins (tableau 7.5). Pour les Te liés à 3, 4 ou 5 atomes, qui correspondent aux modes de coordination les plus probables, $\langle \delta_{iso} \rangle$ est supérieur de plus de 300 ppm dans Te_2Cl_3 par rapport au Te_3Cl_2 , pour les coordinences 4 et 5. La différence est moins marquée pour les tellures tricoordinés dont le $\langle \delta_{iso} \rangle$ varie de moins de 100 ppm d'une composition à une autre. Ceci est probablement dû à la large part de tellure uniquement lié à du tellure à cette coordinence (figure 7.8). Ces résultats nous amènent à penser que l'augmentation des déplacements chimiques observés sur le spectre RMN de Te_2Cl_3 peut être attribuée au caractère électro-attracteur du chlore. En effet, comme nous l'avons constaté précédemment, quand le taux d'halogène augmente, le nombre de liaisons homopolaires Te-Te diminue au profit de

liaisons Te-Cl.

Nous nous intéressons ensuite aux $\langle \delta_{iso} \rangle$ et $\langle \delta_{aniso} \rangle$ en fonction du nombre de chlores voisins sans tenir compte de la coordinence. Pour les environnements qui représentent plus de 10 % des tellures, à savoir de 0 à 2 chlores voisins, le Te_2Cl_3 présentent des $\langle \delta_{iso} \rangle$ plus élevés d'au moins 150 ppm par rapport à ceux du Te_3Cl_2 . Le fait que ce soit le cas des environnements sans chlore suggère que la présence de Cl a des effets sur le δ_{iso} du ^{125}Te , à plus longue portée que la première sphère de coordination.

A partir du tableau, nous pouvons également remarquer qu'environ 10 % des Te dans Te_2Cl_3 sont de type TeCl_5Te_n ($n=0, 1$) ou TeCl_6 , avec un $\langle \delta_{aniso} \rangle$ inférieur à 250 ppm alors que celle des autres environnements est comprise entre 565 et 1233 ppm. Par ailleurs, ce type d'environnement est très peu représenté dans Te_3Cl_2 avec un pourcentage inférieur à 3 %. Afin de visualiser la contribution de ce type d'environnement, nous avons représenté sur la figure 7.19 la déconvolution du spectre RMN théorique du Te_2Cl_3 selon les environnements TeCl_5Te_n ($n=0, 1$) et TeCl_6 , et les autres tellures.

Nous pouvons constater que la faible anisotropie des TeCl_5Te_n et des TeCl_6 et la faible dispersion de leurs δ_{iso} les font se démarquer des autres environnements avec un pic fin et intense, même à une concentration aussi basse que 10 %. Cette contribution peut correspondre à celle constatée sur le spectre expérimental du Te_2Cl_3 .

7.5 Création d'un verre théorique TeCl_4

Afin de confirmer la formation d'entités TeCl_5Te_n ($n=0, 1$) et TeCl_6 avec l'augmentation du taux de chlore, nous avons créé un verre fictif avec une stœchiométrie très riche en chlore, le TeCl_4 . Ce verre ne fait pas partie du domaine vitreux du système binaire Te-Cl à pression atmosphérique et à une vitesse de trempe de $10^\circ \text{C}.\text{sec}^{-1}$. Nous pouvons cependant synthétiser *in silico* cette composition, puisque nos vitesses de trempe sont de l'ordre de $100^\circ \text{C}.\text{ps}^{-1}$. Sur la figure 7.20 nous avons représenté la distribution des différents modes de coordination des Te ainsi que le spectre RMN associé. Cet histogramme montre la forte proportion des environnements TeCl_5Te_n ($n=0, 1$) et TeCl_6 qui représentent 65 % des Te. Le spectre RMN correspondant est beaucoup plus fin que ceux obtenus sur Te_3Cl_2 ou Te_2Cl_3 , puisque la largeur ne fait plus que 1000 ppm au lieu d'environ 3000 ppm pour les précédentes compositions. Il y a également une augmentation du déplacement chimique isotrope moyen qui vaut 1684 ppm.

Tableau 7.5 – Déplacements chimiques isotropes moyens et anisotropies de déplacement chimique moyennes en fonction du nombre de coordination des Te (haut), ou du nombre de voisins Cl dans l’environnement du Te (bas).

NC	Te ₃ Cl ₂				Te ₂ Cl ₃			
	$\langle\delta_{iso}\rangle$	$\langle\delta_{aniso}\rangle$	quantité	%	$\langle\delta_{iso}\rangle$	$\langle\delta_{aniso}\rangle$	quantity	%
2	1984	1009	25	10	1932	1326	9	6
3	1674	1109	76	32	1764	1173	30	19
4	1409	909	84	35	1741	1101	53	33
5	1295	843	41	17	1617	731	46	29
6	1220	449	14	6	1317	386	22	14
total	1522	945	240	100	1662	922	160	100
n Cl	Te ₃ Cl ₂				Te ₂ Cl ₃			
	$\langle\delta_{iso}\rangle$	$\langle\delta_{aniso}\rangle$	quantité	%	$\langle\delta_{iso}\rangle$	$\langle\delta_{aniso}\rangle$	quantity	%
0 Cl	1573	1061	123	51	1729	1171	42	26
1 Cl	1441	889	62	26	1641	1233	23	14
2 Cl	1538	879	35	15	1715	1007	42	26
3 Cl	1526	606	7	3	1551	806	15	9
4 Cl	1329	695	7	3	1685	565	21	13
5 Cl	1471	216	4	2	1516	230	10	6
6 Cl	1501	211	2	1	1516	216	7	4
total	1522	945	240	100	1662	922	160	100

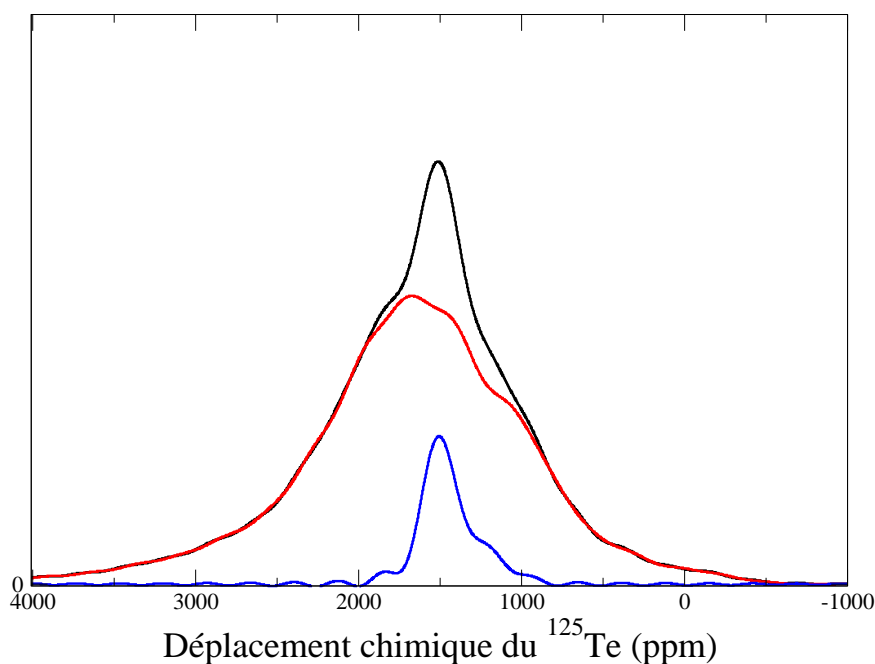


FIGURE 7.19 – Spectre théorique RMN du ^{125}Te de Te_2Cl_3 (noir) avec la contribution des TeCl_5Te_n ($n=0,1$) et TeCl_6 (bleue), et celle des autres d'environnements (rouge).

Ces résultats confirment les tendances constatées à plus faible concentration en chlore.

7.6 Conclusion

En combinant des expériences de diffraction des rayons X et de neutrons, de la RMN du ^{125}Te et des dynamiques moléculaires, nous avons pu obtenir de nouveaux éléments dans la description structurale des verres dans le système binaire Te-Cl. Les données expérimentales et théoriques s'accordent à remettre en cause le modèle précédent basé sur la structure cristalline du Te_3Cl_2 . Les verres Te-Cl ne sont pas composés de chaînes plus ou moins longues de tellure avec des chlores terminaux. En effet, nos résultats montrent que ces matériaux se présentent comme un maillage de tellures, caractérisé par un nombre important de cycles à quatre tellures, avec la présence de chlores pontants. Cela signifie qu'une part significative des atomes ont un mode de coordination atypique dans ces verres.

Nous avons également montré que la coordinence du tellure a tendance à augmenter avec le taux de chlore, jusqu'à former des entités avec une forte symétrie, pseudo-octaédrique de type

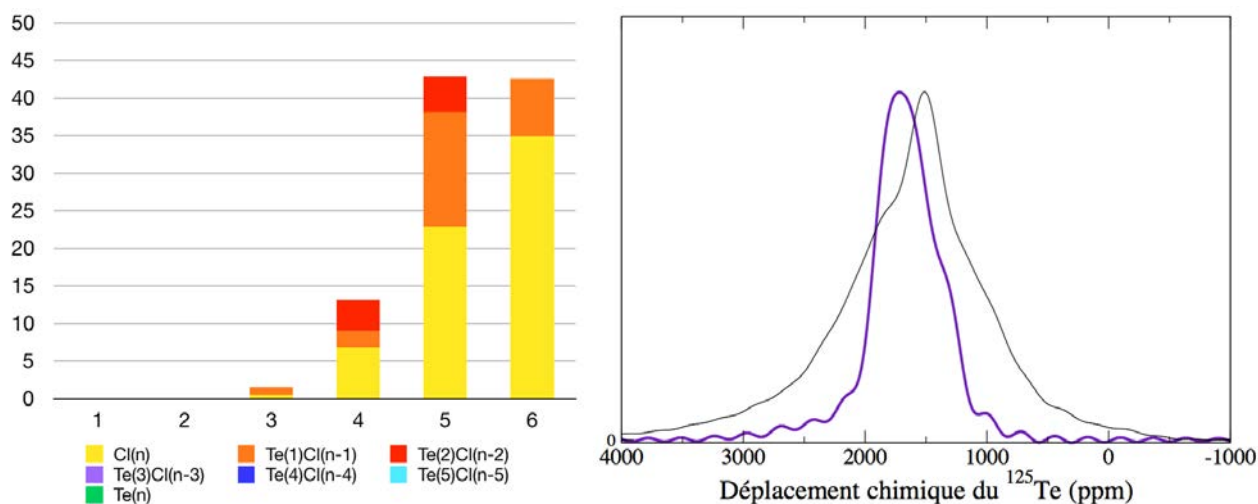


FIGURE 7.20 – Histogramme de la distribution, en pourcentage, des différents modes de coordination du Te dans une cellule de TeCl_4 à gauche, et son spectre RMN du ^{125}Te à droite, comparé à celui du Te_2Cl_3 en trait fin noir.

TeCl_5Te_n ($n=0,1$) ou TeCl_6 , qui n'est pas sans rappeler la structure cristalline de TeCl_4 . Ces environnements de faibles δ_{aniso} sont responsables de l'apparition d'un nouveau pic à plus haut déplacement chimique sur le spectre RMN du ^{125}Te du Te_2Cl_3 .

Nous observons également un déplacement global vers de plus hautes valeurs de δ_{iso} quand le taux de chlore, au caractère électro-attracteur, est plus important.

Bibliographie

- [1] J. Lucas et X. H. Zhang. *Mat. Res. Bul.*, 21 :871–876, 1986.
- [2] J. Lucas et X. H. Zhang. *J. Non-Cryst. Solids*, 125 :1–16, 1990.
- [3] J. Wells, W. J. Bresser, P. Boolchand, et J. Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, 195 :170–175, 1996.
- [4] S. Suehara, O. Noguera, T. Aizawa, T. Sasaki, et J. Lucas. *J. Non-Cryst. Solids*, 354 :168–172, 2008.
- [5] A. M. Pendas, A. Costales, et V. Luana. *J. Phys. Chem. B*, 102 :6937, 1998.
- [6] Z. U. Borisova. *Glassy semi-conductors. Plenum Press. New York*, 1981.
- [7] C. Conseil, J.-C. Bastien, C. Boussard-Plédel, X.-H. Zhang, P. Lucas, S. Dai, J. Lucas, et B. Bureau. *Opt. Mat. Express*, 2 :1477, 2012.
- [8] R. Kniep, D. Mootz, et A. Rabenau. *Angew. Chem.*, 12 :17–38, 1976.
- [9] A. J. G. Ellison, R. K. Crawford, D. G. Montague, K. J. Volin, et D. L. Price. *J. Neutron Res.*, 1 :61–70, 1993.
- [10] R. Car et M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2471–2474, 1985.
- [11] D. Marx et J. Hutter. *Ab-initio Molecular Dynamics : Theory and Implementation*, pages 301–449. ed. J. Grotendorst, Forschungszentrum Julich, 2000.
- [12] W. Andreoni et A. Curioni. *Parallel Computing*, 26 :819–842, 2000.
- [13] D. Marx et J. Hutter. *Ab Initio Molecular Dynamics*. Cambridge University Press, 2009.
- [14] J. P. Perdew, K. Burke, et M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77 :3865–3868, 1996.
- [15] S. Grimme. *J. Comput. Chem.*, 27 :1787, 2006.
- [16] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :8861–8869, 1991.
- [17] N. Troullier et J. L. Martins. *Phys. Rev. B*, 43 :1993–2006, 1991.
- [18] S. Nosé. *Molecular Physics*, 52 :255–268, 1984.
- [19] W. G. Hoover. *Phys. Rev. A*, 31 :1695–1697, 1985.
- [20] G. H. Wannier. *Phys. Rev. B*, 52 :191–197, 1937.
- [21] C. J. Pickard et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 63 :245101, 2001.
- [22] J. R. Yates, C. J. Pickard, et F. Mauri. *Phys. Rev. B*, 76 :024401, 2007.

- [23] S. Clark, M. Segall, C. Pickard, P. Hasnip, M. Pober, K. Refson, et M. Payne. *Z. Kristallogr.*, 220 :567–570, 2005.
- [24] A. Alemi, E. Soleimani, et Z. A. Starikova. *Acta Chim. Slov.*, 47 :89–98, 2000.
- [25] C. E. M. Campos, K. Ersching, J. C. de Lima, T. A. Grandi, H. Hoehn, et P. S. Pizani. *J. Alloys Comp.*, 466 :80–86, 2008.
- [26] M. Bak, J. T. Rasmussen, et N. C. Nielson. *J. Magn. Res.*, 147 :296–330, 2000.

Conclusion Générale

En combinant des dynamiques moléculaires *ab initio*, des calculs de paramètres RMN et des acquisitions expérimentales RMN du solide, ces travaux de thèse ont permis l'apport de nouveaux éléments dans la description structurale de verres à base de tellure. Dans un premier temps, les données expérimentales ont permis de valider l'utilisation du formalisme GIPAW en calibrant une relation linéaire entre l'écrantage isotrope et le déplacement chimique isotrope du ^{125}Te . Les écarts persistants entre les valeurs calculées et celles évaluées expérimentalement, ont souligné les difficultés d'acquisition sur ce noyau. Sans obtenir de correction systématique, l'anisotropie reste sous-estimée par le calcul.

Dans le cas de la détermination des paramètres RMN du ^{73}Ge , une méthode a été développée pour se rapprocher des conditions expérimentales d'acquisition. Pour cela, des effets dynamiques ont été incorporés en utilisant plusieurs configurations des cristaux concernés, extraites d'une dynamique moléculaire à température ambiante. Ce processus a permis d'obtenir des paramètres RMN en meilleur accord avec ceux évalués expérimentalement et une assignation cohérente des différentes contributions du spectre de $\beta\text{-GeSe}_2$.

La première étude structurale que nous avons réalisé a été consacrée au verre GeTe_4 . Bien que la description théorique du verre diffère en partie selon les fonctionnelles utilisées, les simulations s'accordent sur une structuration globalement différente de GeSe_4 . Les atomes de germanium et de tellure présentent des environnements plus diversifiés que dans GeSe_4 , notamment avec des coordinences plus variées. Le taux de liaisons homopolaires Ge-Ge est significativement supérieur à celui constaté dans GeSe_4 , ainsi que dans les précédentes études sur les verres du système Ge-Te. Un désaccord persiste cependant entre nos modèles théoriques et les données expérimentales puisqu'ils ne reproduisent pas le premier pic de diffraction neutronique qui correspond à une organisation des atomes au delà de la première sphère de coordination.

Lorsque du sélénium a substitué une petite fraction de tellure dans nos modèles GeTe_4 , ils se sont insérés dans les sphères de coordination des germaniums. Ces derniers ont partiellement

recouvert une géométrie tétraédrique. L'affinité du germanium avec le sélénium a pour effet la formation de petites entités, constituées de deux tétraèdres de germanium reliés par un pont sélénium et réparties de manière homogène dans la cellule. A l'inverse, quand du tellure substitue une petite fraction de sélénium, ils s'insèrent dans les chaînes de séléniums diminuant considérablement le nombre d'environnement Se-Se-Se. Ce phénomène est à l'origine de la modification de la forme de raie du signal expérimental RMN du ^{77}Se pour les verres riches en sélénium dans le système Ge-Te-Se.

La confrontation des données expérimentales et théoriques pour les verres du système Te-Ga-Ge est très encourageante. Notamment pour le premier pic de diffraction neutronique, également présent dans ce type de verre, qui est bien reproduit par nos modèles. Le gallium a un effet global sur la structure puisque les sphères de coordination du germanium et du tellure sont mieux résolues que dans GeTe_4 . Le germanium adopte plus fréquemment une géométrie tétraédrique, et la coordination du tellure se rapproche de 2. Le gallium présente une coordination tétraédrique, avec une majorité d'environnements uniquement composés de tellures. Le caractère plus ordonné de ces verres comparés à GeTe_4 peut expliquer que la synthèse soit facilitée.

La dernière étude se porte sur des verres de chalcogénures, composés de tellure et de chlore. Le bon accord des données théoriques avec les facteurs de structure obtenus expérimentalement d'une part, et avec les spectres RMN du ^{125}Te d'autre part, nous permettent de valider nos modèles théoriques. Ces derniers remettent en cause les modèles précédents de type chaînes en décrivant la structure comme un maillage de tellure où se greffent les chlores avec une proportion non négligeable de chlores pontants. A des concentrations en halogène plus élevées, de nouveaux environnements du tellure se forment, de symétrie octaédrique et riches en chlores. Avec un fort déplacement chimique et une faible anisotropie, ils induisent l'apparition dans le spectre RMN, d'un nouveau pic dans les compositions où le taux de chlore est élevé.