



HAL
open science

RELATION ENTRE FONCTION DIÉLECTRIQUE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES : APPLICATION À LA RECHERCHE D'ABSORBEURS UV INORGANIQUES DE DEUXIÈME GÉNÉRATION

Fabrice Goubin

► **To cite this version:**

Fabrice Goubin. RELATION ENTRE FONCTION DIÉLECTRIQUE ET PROPRIÉTÉS OPTIQUES : APPLICATION À LA RECHERCHE D'ABSORBEURS UV INORGANIQUES DE DEUXIÈME GÉNÉRATION. Matériaux. Université de Nantes, 2003. Français. NNT: . tel-00003749

HAL Id: tel-00003749

<https://theses.hal.science/tel-00003749>

Submitted on 14 Nov 2003

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.

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX

Année 2003



Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques :
application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques
de deuxième génération

THÈSE DE DOCTORAT
Spécialité : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Fabrice GOUBIN

Le 29 septembre 2003, devant le jury ci-dessous

Président M. GOURIER Didier, *Professeur • Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*
Rapporteurs M. DRILLON Marc, *Directeur de Recherche • IPCMS (Strasbourg)*
M. TRESSAUD Alain, *Directeur de Recherche • ICMCB (Bordeaux)*
Examineurs M. JOBIC Stéphane, *Chargé de Recherche • IMN (Nantes)*
M. MACAUDIERE Pierre, *Directeur de la Recherche • Rhodia Electronics & Catalysis*
M. OUVRARD Guy, *Professeur • Université de Nantes*
Membre invité M. MONTARDI Yvan, *Ingénieur de Recherche • Rhodia Electronics & Catalysis*

Directeur de thèse : M. JOBIC Stéphane, *Chargé de Recherche • IMN (Nantes)*
Co-Directeur de thèse : M. BREC Raymond, *Professeur • IMN (Nantes)*

N°ED 0366-109

UNIVERSITÉ DE NANTES
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
DE L'INFORMATION ET DES MATÉRIAUX

Année 2003

Relation entre fonction diélectrique et propriétés optiques :
application à la recherche d'absorbeurs UV inorganiques
de deuxième génération

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Science des matériaux

*Présentée
et soutenue publiquement par*

Fabrice GOUBIN

Le 29 septembre 2003, devant le jury ci-dessous

Président M. GOURIER Didier, *Professeur • Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*
Rapporteurs M. DRILLON Marc, *Directeur de Recherche • IPCMS (Strasbourg)*
M. TRESSAUD Alain, *Directeur de Recherche • ICMCB (Bordeaux)*
Examineurs M. JOBIC Stéphane, *Chargé de Recherche • IMN (Nantes)*
M. MACAUDIERE Pierre, *Directeur de la Recherche • Rhodia Electronics & Catalysis*
M. OUVRARD Guy, *Professeur • Université de Nantes*
Membre invité M. MONTARDI Yvan, *Ingénieur de Recherche • Rhodia Electronics & Catalysis*

Directeur de thèse : M. JOBIC Stéphane, *Chargé de Recherche • IMN (Nantes)*
Co-Directeur de thèse : M. BREC Raymond, *Professeur • IMN (Nantes)*

N°ED 0366-109

*A mes parents et à mes amis,
tous, à votre manière, vous avez
participé à ce manuscrit.*

*Il n'est pas nécessaire d'espérer pour entreprendre ni de
réussir pour persévérer.*

Devise de Guillaume I^{er} d'Orange-Nassau (1533-1584),
dit le Taciturne, Stathouder des Pays-Bas.

A tout seigneur, tout honneur, je tiens donc à remercier en premier mon directeur de thèse pendant deux ans, Raymond Brec. Par ton enthousiasme, ton énergie, ta rigueur scientifique, ton humanité, tu m'as beaucoup apporté tout au long de cette thèse et je t'en suis redevable. Merci aussi pour ces nombreuses discussions à propos de musique classique, grâce à tes propositions j'ai pu élargir beaucoup mes horizons dans ce domaine aussi. Merci ensuite à Stéphane Jobic, mon co-directeur de thèse pendant deux ans, puis, étant devenu calife à la place du calife, mon directeur pendant la dernière année. Son enthousiasme devant les résultats des manip n'a d'égal que celui de Raymond. Et s'il faut parfois batailler pour te contenir et ne pas être submergé par tes idées, tu m'as aidé à voguer ces trois années durant au milieu des esquifs de cette thèse, merci beaucoup.

Je tiens ensuite à exprimer ma gratitude à Alain Tressaud et Marc Drillon d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit, ainsi qu'à Didier Gourier, Pierre Macaudière, Yvan Montardi et Guy Ouvrard d'avoir bien voulu faire partie du jury.

Au cours de ce travail, effectué en collaboration avec Rhodia, j'ai souvent eu l'occasion de discuter de mes résultats avec Jean-Yves Kempf et Yvan Montardi, aussi bien lors des réunions d'avancement que lors de mes venues au CRA. Ils m'ont tous les deux beaucoup apporté pour la compréhension du sujet et des méthodes de caractérisation. J'espère qu'en retour mon travail vous aura aidés à faire avancer le sujet.

Pour toutes ses explications concernant la diffraction sur poudre et les affinements Rietveld, ainsi que pour les petits trucs d'utilisation des logiciels (sans oublier les jolies photos pour la soutenance), merci à Philippe Deniard, dont les inénarrables jeux de mots ont illuminé ces trois années.

La spectroscopie EELS nous a beaucoup aidé à faire avancer le sujet et ma dette est immense envers Yvan Montardi, qui a réalisé tous les jolis spectres qui sont dans ce manuscrit. Cette technique n'étant pas des plus simples à comprendre, merci pour leurs explications à Yvan et Eric Gautier, alpiniste en manque.

Dans le rude apprentissage de la DFT et de l'utilisation des codes de calculs, il me fallait des guides, rôles échus à Xavier Rocquefelte, calculateur qui voulait être chimiste, et Florent Boucher, sans qui le clustus ne serait pas ce qu'il est. Saluons au passage le service

informatique, Didier Guillot, maître du réseau, et Jean-Charles Ricquier, qui secourent les pauvres âmes en peine que nous sommes lorsque ça plante.

Au cours de ces trois années, j'eus aussi fréquemment l'occasion de me rendre au centre de recherche de Rhodia à Aubervilliers pour faire des mesures optiques, et ceci grâce à la prévenance de Georges Riglet, qui faisait chauffer la lampe du Perkin avant que je n'arrive et était toujours là en cas de besoin, un grand merci à lui.

J'eus aussi l'aide de « petites mains » pour les synthèses et les caractérisations optiques, avec par ordre d'apparition, Yogin, stagiaire d'IUT, Laure, postdoc et helvète par intermittence, Nathalie, stagiaire de DEUG, dont la fraîcheur et la spontanéité apporta un brin de folie en ce mois de juin, et Carole, stagiaire d'IUT, dont je suis certain que la rigueur et le sérieux lui permettront d'aller encore loin.

Un coup de chapeau aux secrétaires, Didou, dont l'aide précieuse nous tire si souvent de bien fâcheux problèmes, Mauricette, celle qui nous envoie par delà le monde... enfin si le chef le veut bien (et non, je ne sais toujours pas combien vaut un ticket de RER pour Aubervilliers), Marie-Pierre, maîtresse des cartes, et encore Richard, Marthine et Huguette.

Merci aussi à tous les ingénieurs et techniciens qui font de l'IMN un endroit si efficace pour la recherche.

Ajoutons encore à cette liste mes confrères thésard(e)s et postdocs, camarades de fortune et d'infortune dont l'amitié au jour le jour à tant fait pour rendre ces trois années inoubliables. Citons les dans le désordre, Anne-Marie, qui peut arriver tôt le matin quand elle le veut, Jean-Mi, toujours courant dans tous les coins apporter un brin de fraîcheur et de gaieté, Olivier, camarade de ciné et de courses chez Carrouf, Pascal, dont la verve et la faconde sont maintenant légendaires, Servane, amatrice de resto qui commence par Mc. Continuons avec Aude, amatrice de castors et de marmottes, Céline, ne surtout jamais s'approcher quand elle manipe à la rampe, Chat, Ch'tite amatrice de ch'tite pause (coucou à Odessa), Fred, peut-être trouverons-nous un exorciste en Corse ?, Laure, repartie voguer sur le lac Lemman à bord de son Rado, Marina, avec qui j'ai partagé non seulement le bureau, mais aussi la bouilloire et une commune admiration salivaire pour les chroniques de Petirenaud, Nicolas, dont je soupçonne que son regain d'intérêt soudain pour le cinéma à des causes exogènes. Il y a encore Annabelle, à la démarche inimitable, Nelly, qui stresse pour deux, Claire, perdue loin là-bas dans son couloir, Maxence, inséparable d'avec son ordinateur, et enfin, et non des moindres, Xavier, qui m'a beaucoup aidé par sa relecture de cette thèse, et avec qui j'ai eu tant de discussions passionnantes et passionnées, et ô combien enrichissantes.

Remerciements

Terminons avec ceux qui sont plus loin mais dont la présence est essentielle, tout d'abord les plus anciens, Nicolas, que de chemin parcouru depuis la maternelle non ?, et Damien, nous finirons par l'entendre bramer le cerf, mais si. Ajoutons les marmottes, Anne et Yo, le stress : thèse et antithèse, David, celui qui voulut vaincre le Goliath de la rédaction en moins de six semaines, Guillaume et Sophie, si Versailles m'était conté, Nico, mais comment fait-il tenir toutes ses activités en une journée ?, Franck, coca-colainomane repent, Odile, n'oublie pas ton bâton avant de partir pour le pays de Galles, Patrice et Marion, que même dans une phrase je ne puis séparer. Et encore d'autres parisiens, rencontrés sur le chemin, Mike, nous avons plus qu'un sac à dos en commun, Sandrine, alors ce remède miracle, quand est-ce que vous le mettez en route ?, et Tiphaine, spammeuse invétérée.

Table des matières

Introduction générale 1

Chapitre I

Partie 1 : Protection UV, état de l'art et cahier des charges..... 7

1.1 Rayonnement UV et dégradations des matrices organiques 8

1.1.1 Rayonnement UV 8

1.1.2 Dégradations dues au rayonnement UV 8

1.2 Protections UV 11

1.2.1 Domaines d'applications et contraintes 11

1.2.2 Types de protections existantes 12

1.2.3 Les anti-radicaux libres 12

1.2.4 Les absorbeurs chimiques..... 14

1.2.5 Les bloquants physiques..... 16

1.3 Cahier des charges et critères de choix des matériaux..... 21

1.3.1 Cahier des charges et propriétés physiques et chimiques..... 21

1.3.2 Choix des matériaux 22

Partie 2 : Indice de réfraction complexe..... 25

2.1 Indice complexe et polarisation 26

2.1.1 Grandeurs et définitions 26

2.1.2 Analyse microscopique..... 27

2.1.3 Calcul de la réponse d'un diélectrique à un champ électrique 29

2.2 Relations de Kramers-Kronig..... 31

2.2.1 Aspect mathématique 31

2.2.2 Aspect physique..... 32

2.3 Détermination de ϵ à partir de la structure électronique 35

2.3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functionnal Theory DFT).. 35

2.3.2 Wien2k 36

2.3.3	Calcul de ε	37
2.4	Mesure de l'indice complexe par EELS.....	39
2.4.1	Principe et description du spectre.....	39
2.4.2	MET et spectromètre EELS.....	40
2.4.3	Analyse des pertes faibles	41
Bibliographie.....		47

Chapitre II

Partie 1 Borates de cérium III : transition Ce $4f^1-5d^0$ 53

1.1	Introduction.....	53
1.2	Borates de cérium : CeBO₃ et CeB₃O₆.....	54
1.2.1	Synthèse.....	54
1.2.2	Caractérisation structurale	55
1.2.3	Propriétés optiques	60
1.2.4	Structure électronique.....	63
1.2.5	Calcul de ε et N	67
1.3	Comparaison avec Ce₂O₃	70
1.3.1	Description structurale.....	70
1.3.2	Structure électronique.....	70
1.3.3	Calcul de ε et N	72
1.4	Estimation de n_0	74
1.4.1	Remarque préliminaire	74
1.4.2	Relation de Gladstone-Dale.....	74
1.5	Conclusion	75

Partie 2 Oxydes de cérium IV : transfert de charge O-Ce 77

2.1	Introduction.....	77
2.2	Synthèse et structure	78
2.2.1	Synthèse.....	78
2.2.2	Description structurale.....	78

2.3 Propriétés optiques	79
2.3.1 Réflexion diffuse	79
2.3.2 EELS.....	79
2.4 Structure électronique.....	83
2.4.1 Description	83
2.4.2 Évolution des gaps.....	86
2.5 Calcul de ϵ et N.....	88
2.5.1 Partie imaginaire de ϵ	88
2.5.2 k et n	91
2.6 Relation entre l'indice et les gaps optique et BV-BC.....	93
2.6.1 Gap BV-BC : transfert de charge $O2p-Ce5d$	93
2.6.2 Gap optique : transition $Ce4f-5d$ et transfert de charge $O2p-Ce4f$	94
2.7 Conclusion	95
Bibliographie.....	97

Chapitre III

Partie 1 Oxiphosphates de titane : transfert de charge O-Ti	105
1.1 Introduction.....	105
1.2 Synthèse et structure	106
1.2.1 Synthèse.....	107
1.2.2 Description structurale.....	108
1.3 Propriétés optiques	110
1.3.1 Réflexion diffuse	111
1.3.2 EELS.....	113
1.4 Structure électronique.....	114
1.4.1 Description	114
1.4.2 Variation du gap	118
1.5 Calcul de ϵ et N.....	120
1.5.1 Partie imaginaire de ϵ	120

1.5.2	<i>n</i> et <i>k</i>	123
1.6	Conclusion	124
Partie 2 Silicates de titane : transfert de charge O-Ti.....		125
2.1	Introduction.....	125
2.2	Synthèse et structure	126
2.2.1	Synthèse.....	126
2.2.2	Description structurale.....	127
2.3	Propriétés optiques	129
2.3.1	Réflexion diffuse	129
2.3.2	EELS.....	130
2.4	Structure électronique.....	131
2.5	Calcul de ϵ et N.....	134
2.5.1	Partie imaginaire de ϵ	134
2.5.2	<i>n</i> et <i>k</i>	135
2.6	Conclusion	136
Partie 3 Solution solide $A_3PMo_{(12-x)}W_xO_{40}$ (A = Na, K, Rb).....		139
3.1	Introduction.....	139
3.2	Synthèse et structure	140
3.2.1	Synthèse.....	140
3.2.2	Structure et affinement	141
3.2.3	Tailles de grain	144
3.3	Propriétés optiques	145
3.3.1	$K_3PMo_{12}O_{40}$ et $Rb_3PMo_{12}O_{40}$	145
3.3.2	Stabilité thermique et chimique.....	149
3.3.3	Solution solide $K_3PMo_{12(1-x)}W_{12x}O_{40}$	149
3.4	Conclusion	152
Bibliographie.....		154
Conclusion générale.....		157
Annexes		161

Lors de la définition du présent projet de recherche par notre partenaire industriel, Rhodia Electronics & Catalysis, deux grands domaines de recherche avaient été retenus : les pigments jaunes et les absorbeurs UV de seconde génération. Si le premier thème s'inscrivait dans la continuité de travaux déjà menés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, le second était une thématique nouvelle pour notre laboratoire. Leur intérêt est qu'ils s'inscrivent dans des voies de recherche proches, mais néanmoins différentes.

Ces voies de recherche sont proches car elles concernent l'absorption sélective et intense d'une partie du rayonnement située dans la gamme UV-visible du spectre électromagnétique. Pour les pigments, l'absorption des rayonnements allant du violet au bleu, et du violet au jaune, permet de faire varier la couleur du composé du jaune au rouge. Dans le cas des absorbeurs UV, le domaine d'absorption doit englober les rayonnements UVA et UVB, sans déborder sur la partie visible du spectre électromagnétique, afin de ne pas induire de coloration. La différence se situe alors seulement dans la position du seuil d'absorption, entre 2 et 2,5 eV pour les pigments contre 3,1 eV pour les absorbeurs UV.

Néanmoins ces voies de recherches diffèrent car, alors que les pigments doivent présenter une grande force de teinte, les absorbeurs UV, eux, doivent être transparents. La différence entre les applications envisagées se situe donc dans l'intensité du rayonnement visible diffusé par les composés utilisés : forte pour les pigments et la plus faible possible pour les absorbeurs UV. Cette opposition se traduit par la nécessité d'un indice de réfraction dans le visible fort pour les premiers et faible pour les seconds.

Cette nouvelle problématique nous a donc amenés à élargir la réflexion engagée, lors des travaux antérieurs sur les pigments, sur la relation entre la liaison chimique et les propriétés optiques d'un matériau. L'accent avait jusqu'à présent été mis sur la modification de l'énergie du seuil d'absorption en fonction de la covalence de la liaison (à travers le concept d'effet inductif), en jouant sur la composition des phases étudiées. Pour la nouvelle application visée, la nécessité de contrôler les propriétés de diffusion et d'absorption de manière plus stricte nous a cette fois amenés à essayer de mettre en lumière les liens entre l'indice de réfraction, le coefficient d'absorption et la liaison

chimique, c'est à dire entre l'indice de réfraction complexe du matériau (ou encore sa fonction diélectrique) et la liaison chimique.

Dans la première partie du chapitre I, afin de familiariser le lecteur avec le domaine des absorbeurs UV, nous présenterons leurs principales utilisations, un état des lieux des produits actuellement sur le marché et leurs modes de protection. Nous exposerons ensuite le cahier des charges fourni par Rhodia Electronics & Catalysis, ce qui nous permettra d'énumérer les critères de sélection qui en découlent pour le choix des matériaux étudiés.

Dans une deuxième partie, nous exposerons les concepts physiques utilisés, aussi bien en ce qui concerne l'indice de réfraction complexe, que sa détermination expérimentale ou théorique. En effet, dans le cadre de cette étude, la détermination de l'indice de réfraction complexe du matériau s'est avérée nécessaire et a été effectuée de manière expérimentale par spectroscopie de perte d'énergie des électrons. De plus, afin de pouvoir analyser plus en profondeur le lien entre cet indice et la liaison chimique, nous avons cherché à développer une nouvelle approche basée sur le couplage entre détermination expérimentale et obtention de l'indice complexe à partir de calculs *ab initio* basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité.

Dans la lignée des travaux précédents effectués à l'Institut sur les propriétés optiques de sulfures, thiophosphates et thiosilicates de cérium III, composés absorbant par la transition $4f-5d$, nous avons débuté notre étude par la synthèse et la détermination des propriétés optiques de borates de cérium. Ces travaux nous ont donné l'opportunité de valider notre démarche, à savoir associer mesures et calculs dans l'étude des propriétés optiques de matériaux inorganiques. Nous avons alors cherché à montrer l'influence de l'ionicité de la liaison chimique au travers de l'étude des propriétés optiques de Ce_2O_3 , que nous avons comparées avec celles des borates. Puis, afin d'élargir le champ de nos recherches, nous nous sommes intéressés à des composés absorbant *via* un mécanisme de transfert de charge anion-cation. Nous avons alors considéré des phases contenant du cérium IV : CeO_2 et les oxydes de cérium et de strontium $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 . Cette étude nous a permis de mieux comprendre l'influence de l'environnement local de l'anion sur l'intensité d'absorption. Ces différents résultats font l'objet du chapitre II.

Les conclusions de l'étude de ces deux familles de composés, et l'évaluation de leur intérêt en tant qu'absorbeur UV, nous ont amenés à nous intéresser aux « oxydes » (ce

terme incluant les silicates et phosphates) de métaux de transition de configuration électronique d^0 . Notre attention s'est alors tournée vers les oxiphosphates et les silicates et oxisilicates de titane. En les comparant à TiO_2 rutile, nous nous sommes attachés à montrer l'intérêt et les limites du concept d'effet inductif pour la prévision du gap optique. Les résultats obtenus nous ont aussi permis de poursuivre notre réflexion sur la relation entre la coordinence des atomes d'oxygène et la covalence de la liaison métal-oxygène, d'une part, et l'intensité du transfert de charge anion-cation, d'autre part. Les travaux effectués seront exposés dans les deux premières parties du chapitre III.

Comme le lecteur l'aura alors constaté, des deux domaines de recherche initiaux, nous avons favorisé la recherche d'absorbeurs UV de seconde génération. Mais, preuve de la proximité des deux thématiques, la synthèse de phosphates de molybdène nous a conduit à l'obtention de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, composé présentant une coloration jaune particulièrement remarquable. Aussi, dans la dernière partie de ce chapitre, présenterons-nous l'étude des propriétés optiques et pigmentaires de cette phase, ainsi que celles des solutions solides préparées par substitution du molybdène par le tungstène.

Ce mémoire a été rédigé en mettant en exergue le lien entre propriétés physiques et liaison chimique. Précisons tout de même que, les mesures optiques telles que la réflexion diffuse nécessitant la préparation d'échantillons purs, une partie importante de cette thèse a été consacrée à la synthèse et à la caractérisation structurale, ce qui a été partiellement omis ici. Ajoutons que tous les matériaux étudiés au cours de ces trois années ne sont pas présentés ici, afin de mieux faire ressortir la présentation de nos résultats les plus significatifs. Bien entendu, ces matériaux et leur caractérisation ont fait l'objet de comptes-rendus réguliers à notre partenaire industriel.

*Ce fut un grand malheur pour nous et nos sujets que plus tôt
ne nous soyons connus, car la guerre n'eût tant duré.*

Charles Quint (1500-1558) à François I^{er} (1494-1547),
rencontre d'Aigues-Mortes, 15 juillet 1538.

Table des matières : Chapitre I

Partie 1 : Protection UV, état de l’art et cahier des charges.....	7
1.1 Rayonnement UV et dégradations des matrices organiques	8
1.1.1 Rayonnement UV	8
1.1.2 Dégradations dues au rayonnement UV	8
1.2 Protections UV	11
1.2.1 Domaines d’applications et contraintes.....	11
1.2.2 Types de protections existantes.....	12
1.2.3 Les anti-radicaux libres	12
1.2.4 Les absorbeurs chimiques	14
1.2.5 Les bloquants physiques.....	16
♦ Principes physiques.....	16
♦ Applications actuelles	19
1.3 Cahier des charges et critères de choix des matériaux.....	21
1.3.1 Cahier des charges et propriétés physiques et chimiques.....	21
1.3.2 Choix des matériaux.....	22
Partie 2 : Indice de réfraction complexe	25
2.1 Indice complexe et polarisation	26
2.1.1 Grandeurs et définitions	26
2.1.2 Analyse microscopique	27
♦ Polarisabilité électronique.....	27
♦ Polarisabilité ionique (ou atomique)	28
♦ Polarisabilité dipolaire (ou d’orientation)	28
2.1.3 Calcul de la réponse d’un diélectrique à un champ électrique	29
2.2 Relations de Kramers-Kronig.....	31
2.2.1 Aspect mathématique	31
2.2.2 Aspect physique	32
2.3 Détermination de ϵ à partir de la structure électronique	35

2.3.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT)	35
2.3.2	Wien2k	36
2.3.3	Calcul de ϵ	37
2.4	Mesure de l'indice complexe par EELS.....	39
2.4.1	Principe et description du spectre.....	39
2.4.2	MET et spectromètre EELS	40
2.4.3	Analyse des pertes faibles	41
	♦ Bases théoriques.....	41
	♦ Traitement pratique	44
	Bibliographie.....	47

Chapitre I

Partie 1 : Protection UV, état de l'art et cahier des charges

On observe dans les pays occidentaux une augmentation de 20 à 30% des cancers de la peau tous les 5 ans ^[1] du fait d'une exposition exagérée au soleil. Même si l'effet carcinogène du rayonnement UV est maintenant bien connu du grand public, et malgré de nombreuses campagnes de prévention, il semble que cette exposition excessive n'aille pas en diminuant. D'où la nécessité d'absorbeurs UV toujours plus performants. Beaucoup moins dramatiques, et donc beaucoup moins médiatiques, sont les dégâts que les UV occasionnent à de nombreux matériaux organiques comme le bois ou les polymères. Ce problème mobilise cependant fortement les industriels, du fait des enjeux économiques considérables que cela représente.

Dans cette première partie, avant de décrire l'intérêt des absorbeurs UV inorganiques, nous allons présenter succinctement les caractéristiques du rayonnement UV, les dégâts qu'il occasionne, ainsi que les protections actuellement utilisées. Nous décrirons ensuite

les objectifs de cette thèse et les caractéristiques recherchées pour un absorbeur UV de deuxième génération.

1.1 Rayonnement UV et dégradations des matrices organiques

1.1.1 Rayonnement UV

Le domaine ultraviolet (UV) du rayonnement solaire, qui s'étend de 10 à 400 nm (c.a.d $3,1 < E < 124$ eV), est arbitrairement divisée en quatre fractions : les UVA ($400 < \lambda < 320$ nm ou $3,10 < E < 3,87$ eV), les UVB ($320 < \lambda < 280$ nm ou $3,87 < E < 4,43$ eV), les UVC ($290 < \lambda < 100$ nm ou $4,43 < E < 12,40$ eV) et les UV du vide (VUV, $100 < \lambda < 10$ nm ou $12,4 < E < 124$ eV).

Les UV ne représentent que 8,3% de l'irradiance totale ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{s}$) du soleil (**Figure 1**), contre 38,9% pour le visible et 52,8% pour l'infrarouge (IR). De plus, les VUV, les UVC et une partie des UVB et des UVA étant absorbées par l'atmosphère, ils ne représentent plus que 6,8% de l'irradiance solaire au niveau de la mer, avec un soleil au zénith (0,5% pour les UVB et 6,3% pour les UVA) ^[2]. Dans les années à venir, du fait de la diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone, l'absorption des UVB et des UVC pourrait diminuer et leur proportion dans le rayonnement atteignant le niveau du sol pourrait augmenter.

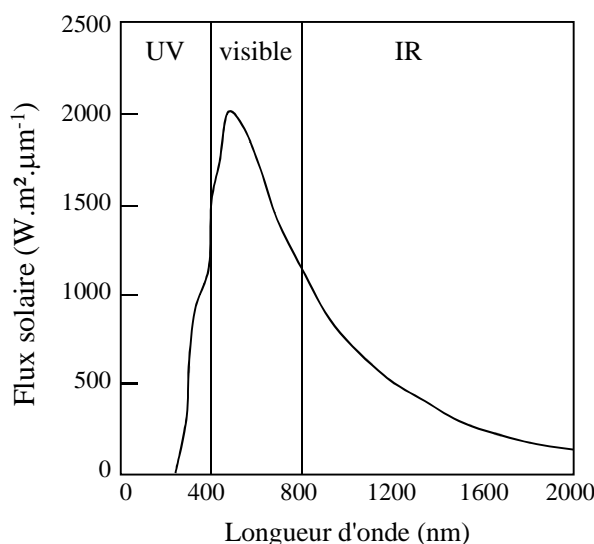


Figure 1. Spectre d'émission du soleil.

1.1.2 Dégradations dues au rayonnement UV

Bien qu'ils ne représentent qu'une faible partie du rayonnement solaire, les dégâts provoqués par les UV s'avèrent autrement plus importants que ceux associés aux

rayonnements visible et IR, du fait de leur plus grande énergie. De plus, les UVB, plus énergétiques, provoquent davantage de dégâts dans les matrices organiques, que les UVA. Par contre, ces derniers possèdent un plus fort pouvoir pénétrant et provoquent donc des dommages plus en profondeur (par exemple les UVA pénètrent dans la peau jusqu'à 160-250 μm , contre 17-49 μm pour les UVB ^[2]).

Le principal effet des UV est la formation de radicaux libres qui réagissent ensuite avec la matrice organique provoquant des réactions de dégradation en chaîne. De nombreuses applications industrielles sont concernées par ces dommages, à savoir les crèmes solaires, les polymères, les lasures et vernis pour les bois, les papiers, les cosmétiques,... Nous nous concentrerons plus particulièrement sur les trois premières domaines.

◆ **Effets sur la peau** ^[2] : les dégradations induites par les UVB ont été les plus étudiées ; ils peuvent provoquer coups de soleil (érythèmes), photovieillissement, photo-immunosuppression (PIS) et développement de cancers de la peau (sous différentes formes, épithéliomas ou mélanome). Ces dérèglements du fonctionnement de l'organisme peuvent être un effet direct de l'irradiation, par exemple en provoquant des scissions de l'ADN. Ils peuvent aussi être un résultat indirect de l'irradiation, les radicaux créés par les UV induisant des réactions en chaîne au niveau de la membrane cellulaire, conduisant à un dysfonctionnement de la cellule. Les UVA présentent une capacité à induire des érythèmes 600 à 100 fois plus faible que les UVB, mais du fait de leur plus forte irradiance, il a été montré que leur effet délétère n'est pas négligeable et qu'il s'ajoute à celui des UVB, particulièrement dans le cas du vieillissement de la peau, appelé élastose solaire. Précisons que ce sont aussi les UVA les principaux responsables du bronzage.

◆ **Effets sur le bois** ^[3,4] : les lignines sont les principaux composés réagissant avec le rayonnement UV dans le bois. Les lignines sont des polymères naturels portant des groupements phénoliques conjugués, qui absorbent dans l'UV et dont un des principaux produits de désactivation est le radical phénoxy. Une des voies de désactivation de ce radical mène à la formation de composés quinoniques, qui peuvent être colorés, d'où une altération de la couleur naturelle du bois. L'ensemble du mécanisme de dégradation du bois est schématisé sur la **Figure 2**. Notons que la modification de coloration est très dépendante de l'essence considérée et, pour une même essence, de la partie du tronc considérée, aubier ou duramen par exemple. De plus, la dégradation des lignines entraîne une diminution de la résistance mécanique du bois en surface, en raison de leur présence au niveau des parois cellulaires et des membranes mitoyennes qui soudent deux cellules

voisines. La présence d'oxygène accélère évidemment ces réactions de photovieillissement.

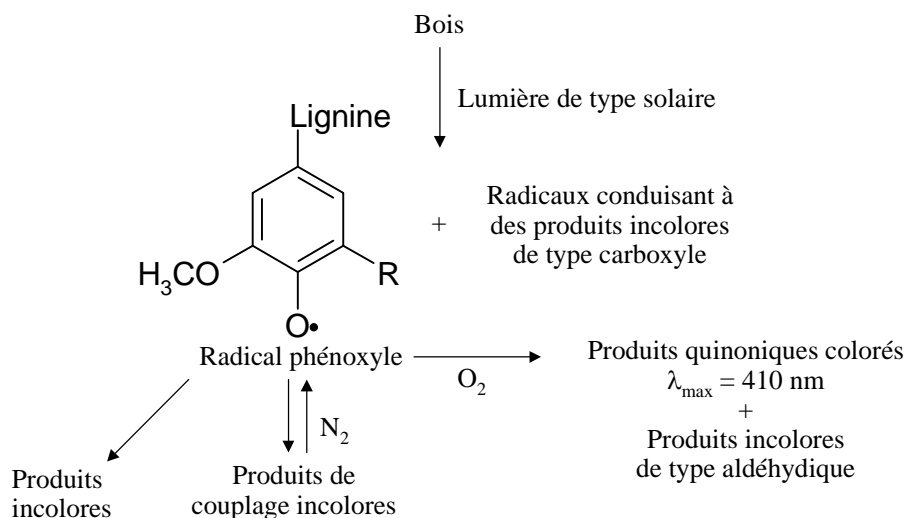
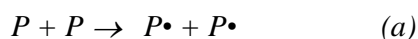


Figure 2. Mécanisme de la photodégradation du bois (λ_{\max} : maximum du pic d'absorption) [3].

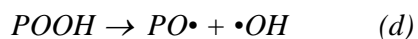
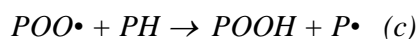
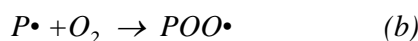
♦ **Effets sur les polymères** [5, 6] : les UV provoquent la formation de radicaux libres dans le polymère P (réaction d'initiation), radicaux qui vont réagir avec les chaînes du polymère et avec l'oxygène présent (réaction de propagation). La **Figure 3** illustre une partie de ces réactions dans le cas d'une polyoléfine :

initiation : scission directe de la chaîne (**Figure 3a**) ou, l'énergie nécessaire étant souvent inférieure, réactions avec les impuretés présentes (restes de catalyseur, chaînes de faible poids moléculaire, complexe à transfert de charge polymer- O_2 ,...);

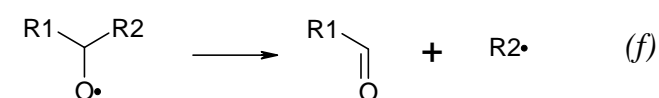
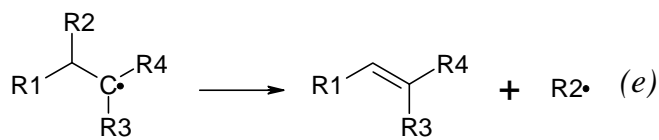
Initiation



Propagation



Scission



$P = \text{polymère}$

Figure 3. Exemples de réactions radicalaires d'initiation (a), de propagation (b-d) et de scission de chaînes (e-f) dans le cas de l'illumination par un rayonnement UV d'une polyoléfine P .

propagation : réaction des radicaux alkyles avec O_2 pour former des hydroperoxydes, facilement photolysables (**Figures 3b à d**), réactions de scission (**Figures 3e à f**) ou réactions de réticulations (formations de liaisons entre chaînes).

L'importance relative de ces réactions dépend fortement de la nature chimique du polymère (l'existence de fonctions chimiques supplémentaires entraîne l'apparition de nouvelles réactions), mais aussi du traitement thermique qu'il a subi (celui-ci pouvant induire la présence d'impuretés) et de son état de cristallinité (les réactions de dégradations sont très dépendantes de la capacité de diffusion de l'oxygène dans le polymère et elles ont lieu préférentiellement à l'interface entre zones amorphes et cristallines). De même, le degré d'orientation des chaînes peut modifier les cinétiques de réaction.

A l'échelle macroscopique ces phénomènes entraînent l'apparition de craquelures et une modification de l'aspect du polymère (perte de brillance et/ou jaunissement).

1.2 Protections UV

Toutes les dégradations que nous venons de présenter vont bien évidemment réduire la durée de vie des produits et détériorer les couches protectrices de la peau humaine. De nombreuses protections ont été développées afin de contrer ces effets. Nous allons maintenant en donner un aperçu, en insistant principalement sur les absorbeurs inorganiques.

1.2.1 Domaines d'applications et contraintes

En plus d'excellentes propriétés de protection contre les UV, les produits utilisés pour toute application industrielle doivent bien évidemment respecter les contraintes classiques de facilité de production, de non-toxicité, de respect des normes environnementales, de coût. Par ailleurs, dans le cas spécifique de l'application dans une crème solaire, les composés protecteurs UV utilisés doivent respecter des contraintes sanitaires renforcées, aussi bien pour la toxicité aiguë, ou chronique, que pour la phototoxicité, la photosensibilisation, le pouvoir carcinogène,... Ainsi ces produits cosmétiques sont-ils soumis à une réglementation particulière, avec autorisation préalable de mise sur le marché. Aux Etats-Unis, la liste des produits autorisés est donnée par la « Food and Drug Administration » (FDA) ^[7, 8]. Sur le marché européen la liste des produits entièrement ou provisoirement autorisés est donnée par une directive du 28 novembre 1983, mise à jour régulièrement par le comité AHWP (Ad Hoc Working Party on Cosmetic Directive). Les procédures d'homologation, nécessitant de nombreux tests, font que le délai nécessaire à la mise sur le marché d'un nouvel absorbeur pour crèmes solaires est relativement long.

1.2.2 Types de protections existantes

Les protections contre les UV sont généralement classées en trois grandes catégories, en fonction de leur nature chimique : les anti-radicaux libres, les absorbeurs chimiques et les bloquants physiques. Quatre critères sont à prendre en compte pour juger de leur intérêt industriel :

- ◆ L'efficacité, c'est-à-dire la capacité à protéger fortement la matrice le contenant contre les dégâts provoqués par les UV, et ce de manière durable ;
- ◆ La facilité d'utilisation, c'est-à-dire la possibilité d'utiliser ces composés, sans dégrader leurs propriétés, dans des milieux variés ;
- ◆ La coloration, c'est-à-dire la tendance, ou non, à provoquer une coloration de la matrice contenant la protection. Pour la majorité des applications visées, une protection UV doit être transparente, bien qu'une coloration puisse être souhaitée. Il en va ainsi des protections solaires dont la couleur devra suivre les effets de mode ;
- ◆ L'innocuité, c'est-à-dire la possibilité de l'utiliser sur la peau humaine sans effets secondaires.

1.2.3 Les anti-radicaux libresⁱ

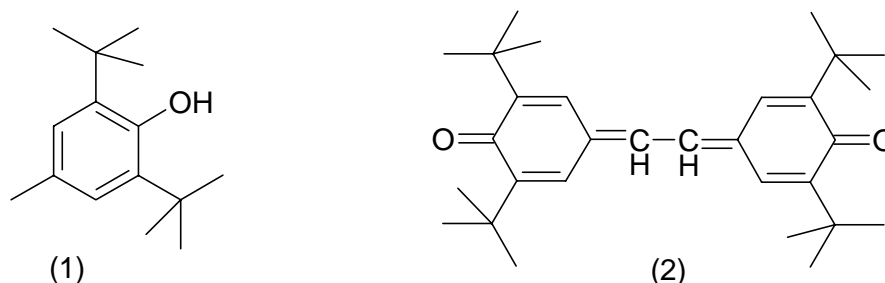


Figure 4. Anti-radicaux libres de type « hindered phenols » (1) et exemple de dérivé quinonique obtenu après réaction avec des radicaux libres (2).

Les anti-radicaux libres sont des composés antioxydant réagissant chimiquement avec les radicaux libres formés par les UV pour bloquer les réactions de dégradations que nous avons évoquées précédemment. Une des familles la plus utilisée est celle des « hindered phenols », qui peuvent donner des dérivés quinoniques stables, après réaction avec des

ⁱ Précisons que les mécanismes réactionnels entre les composés anti-radicaux libres et les radicaux contenus dans la matrice organique sont complexes et que de nombreuses réactions ont lieu simultanément. Le but de ce chapitre n'étant pas d'être exhaustif sur ce domaine, nous ne présenterons ici que des mécanismes simplifiés ou même seulement les produits de réaction.

radicaux (**Figure 4**). L'inconvénient majeur est que l'antioxydant ne peut réagir qu'avec un seul radical. A l'inverse, il existe une autre famille, les « Hindered Amine Light Stabilizers (HALS) », qui présentent l'intérêt de pouvoir se régénérer selon différents mécanismes ^[9-11] (**Figure 5**).

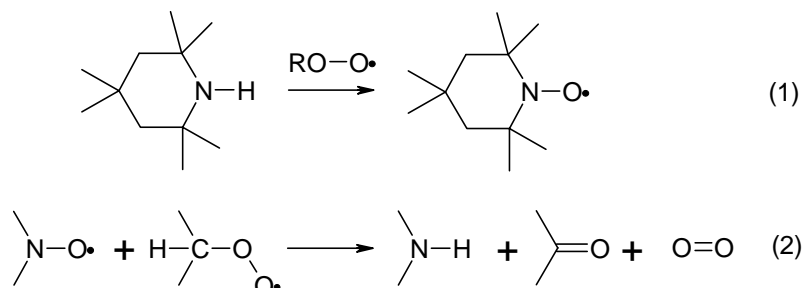


Figure 5. Réaction d'une HALS avec un radical peroxyde (1) et régénération de l'HALS par réaction avec un deuxième radical peroxyde (2).

Des composés dont les cibles spécifiques sont les hydroperoxydes ROOH (mécanisme de formation décrit en 1.1.2) sont également commercialisés. Parmi ces composés on trouve, entre autre, des phosphites (réaction stœchiométrique, **Figure 6**) et des composés soufrés (action catalytique).

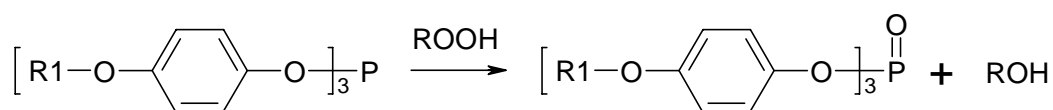


Figure 6. Décomposition d'un hydroperoxyde par un phosphite.

Les anti-radicaux libres sont très utilisés dans les polymères où ils assurent une bonne protection contre les UV. Néanmoins, leur inconvénient majeur réside dans la migration de la couche superficielle vers l'intérieur du polymère ou le lessivage lors d'un contact avec un liquide, ceci diminuant leur concentration et donc l'efficacité de la protection. De plus, dans le cas des composés phénoliques, les dérivés quinoniques obtenus peuvent présenter une forte coloration.

Pour les crèmes solaires, l'utilisation des composés précités est interdite, du fait des contraintes toxicologiques. Ils sont remplacés par des anti-radicaux libres naturels (β -carotène, acide ascorbique, tocophérol,...). Cependant, à l'heure actuelle, il ne semble pas que ces derniers présentent réellement un effet protecteur ^[2]. Dans le cas des applications pour bois, ces composés sont peu efficaces, la lignine et d'autres molécules contenues dans le bois semblant être des antioxydants naturels beaucoup plus efficaces ^[3]. Précisons ici

que, dans cette dernière application, une autre méthode de protection spécifique est utilisée : il s'agit de l'acétylation, la méthylation ou la benzylation des groupements chromophores hydroxyphénoliques, pour en diminuer la réactivité vis-à-vis de la lumière [4].

1.2.4 Les absorbeurs chimiques

Ce sont des molécules organiques qui, en absorbant les UV, subissent des transitions électroniques entre niveaux moléculaires. Il existe de nombreuses familles de composés qui varient selon les applications. Citons pour exemples les cinnamates (**Figure 7a**), les salicylates (**Figure 7b**) ou le dibenzoylméthane et ses dérivés (**Figure 7c**) [12].

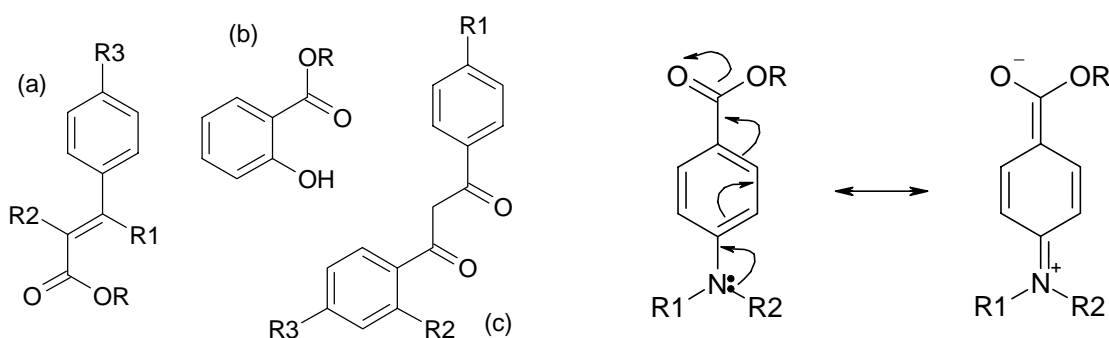


Figure 7. Exemple de structures de base de familles d'absorbeurs UV, cinnamate (1), salicylate (b) et dibenzoylméthane (c).

Figure 8. Etat fondamental et état excité d'un aminobenzoate.

Les structures de base de tous ces composés présentent des liaisons conjuguées qui vont stabiliser l'état excité via la délocalisation des charges (la **Figure 8** montre la relation de mésométrie entre l'état excité et l'état fondamental dans le cas d'un aminobenzoate). Il est possible de modifier la position des pics d'absorption en changeant le nombre de liaisons conjuguées et la nature des groupements R. Par contre, la largeur de la bande d'absorption est en général trop faible pour permettre l'absorption de tous les UV avec un seul composé, comme l'illustre la **Figure 9**, qui rassemble les spectres d'absorption de différents absorbeurs UV commerciaux. De ce fait, il faut utiliser plusieurs molécules pour absorber tout le spectre UV (A et B).

Les absorbeurs chimiques peuvent subir de nombreux phénomènes de photodégradation [13, 14] : photoisomérisation (**Figure 10a**), photopolymérisation (**Figure 10b**), ruptures de liaisons,... qui réduisent l'efficacité de la couche protectrice, en déplaçant la bande d'absorption et en diminuant le coefficient d'extinction. Ceci pose le problème de leur durée de vie sous rayonnement [15].

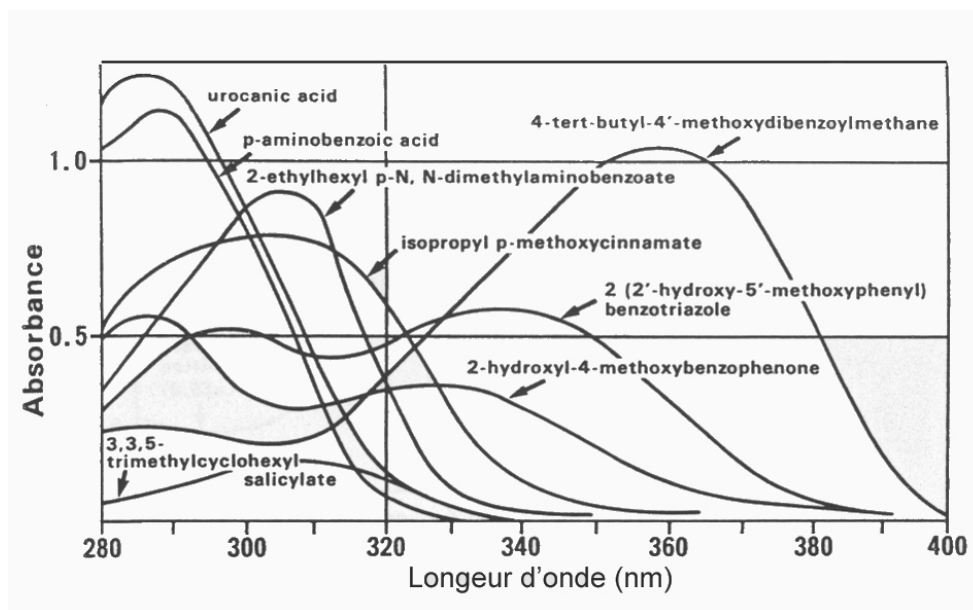


Figure 9. Spectres d'absorption de différents absorbeurs UV organiques en solution dans l'éthanol, en concentration 10 ppm ^[16].

Il est important de préciser que le mélange de plusieurs composés absorbeurs peut permettre d'augmenter leur photostabilité. Cet effet de synergie peut également exister entre absorbeurs et anti-radicaux libres. Un autre facteur limitant la durée de la protection est le caractère hydrophile de certaines molécules, ce qui induit une diminution de la concentration en absorbeur lors d'un contact avec l'eau (baignade pour les crèmes solaires ou pluie pour les applications extérieures).

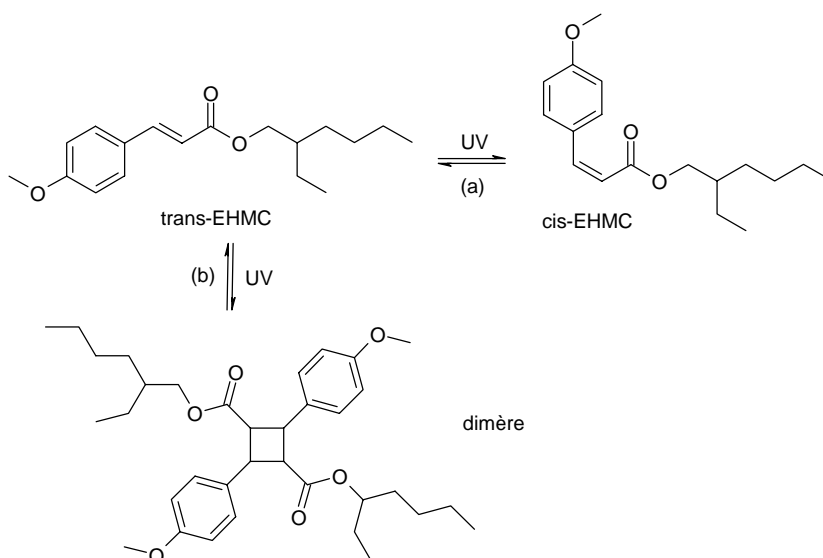


Figure 10. Isomérisation trans/cis (a) et dimérisation (b) du 2-ethylhexyl-p-methoxycinnamate.

Ajoutons que, pour assurer une absorption optimale sur l'ensemble du spectre UV, l'utilisation de plusieurs absorbeurs pose des problèmes de compatibilité lors de la

formulation du produit fini. Par ailleurs, les caractéristiques physiques de ces composés (position du pic d'absorption, photostabilité,...) sont très dépendantes du solvant et du pH du milieu dans lequel ils sont inclus (effet de polarisation des liaisons) ^[17]. Par contre, ces composés ne présentent pas de problème de coloration.

Dans le cas particulier des applications pour crème solaire ^[1], il existe, de plus, de nombreux risques de réactions allergiques, de photosensibilisation, de phototoxicité,... Ces réactions peuvent être amplifiées par la capacité des absorbeurs organiques à pénétrer dans le derme, de part leur taille moléculaire (ceci principalement pour les molécules lipophiles).

1.2.5 Les bloquants physiques ^[18, 19]

Nous venons de voir que les composés organiques posent de nombreux problèmes de durabilité, de toxicité, de formulation,... C'est pourquoi très tôt les industriels se sont intéressés aux composés inorganiques. La présente thèse visant à l'élaboration d'absorbeurs UV inorganiques de seconde génération, nous détaillerons premièrement les phénomènes physiques responsables de la protection contre les UV. Nous présenterons ensuite les composés disponibles actuellement sur le marché.

◆ *Principes physiques* ^[20]

Les bloquants physiques sont des composés inorganiques qui diffusent et/ou absorbent le rayonnement UV. Les propriétés d'absorption ou de diffusion sont toutes deux dépendantes de l'indice complexe du matériau, $N = n + ik$, où n est l'indice de réfraction et k le coefficient d'extinction (nous reviendrons plus en détail sur l'indice complexe dans la Partie 2 de ce chapitre). L'absorption est principalement liée à k , ce paramètre étant relié à μ , le coefficient d'absorption, par la relation : $\mu = 4\pi k / \lambda$. Pour obtenir l'absorption la plus grande possible il faudra donc chercher des composés ayant un fort coefficient d'extinction.

La diffusion est, elle, plus particulièrement liée à n . Plaçons-nous dans le cadre de la diffusion de Mie ^[21]. Cette théorie est basée sur une résolution exacte des équations de la diffusion avec les hypothèses de départ suivantes :

- i. La distance entre particules est suffisamment grande pour qu'autour de chaque particule le champ total diffusé par les autres particules soit négligeable par rapport

au champ appliqué, c'est-à-dire qu'une onde n'est diffusée qu'une seule fois. C'est l'approximation de la diffusion simpleⁱⁱ ;

- ii. Les particules sont sphériques, de même diamètre a et non chargées ;
- iii. La matrice contenant les particules est non absorbante et d'indice constant par rapport à la longueur d'onde.

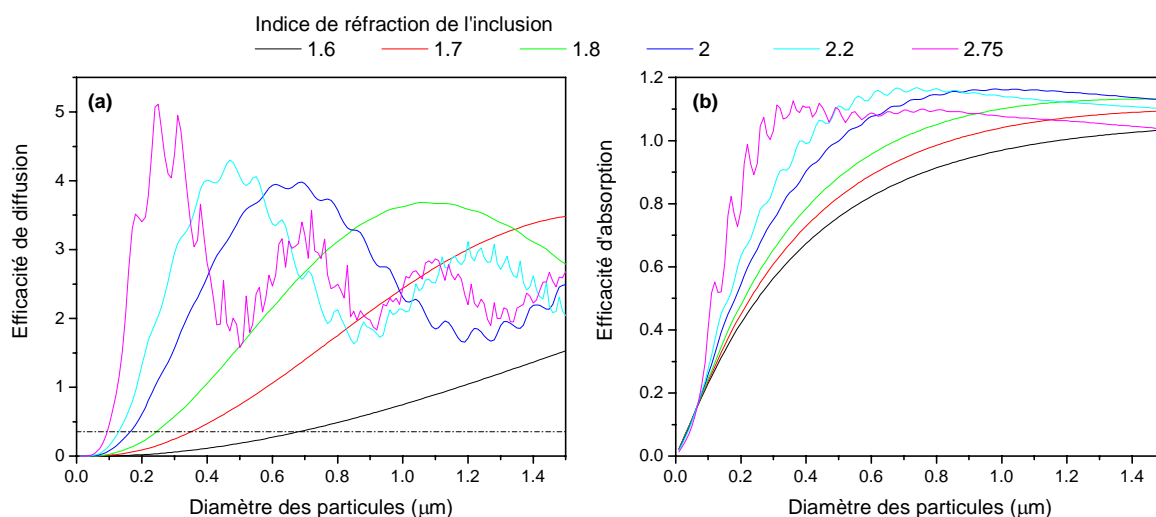


Figure 11. Efficacité de diffusion (a) et d'absorption (b) d'un rayonnement de longueur d'onde 500 nm (a) (et 350 nm (b)), en fonction de la taille des particules, dans le cas d'une matrice isotrope d'indice 1,5, d'épaisseur un millimètre, contenant une dispersion isotrope de particules d'indice donné, non absorbante (a) et de coefficient d'extinction 0,1 (b), en concentration 0,2% volumique.

Du fait de ces hypothèses de départ, ce modèle ne permet pas de simuler de manière précise et quantitative une matrice organique contenant un absorbeur (seul des modèles plus précis comme celui des 4 flux permettent une approche quantitative^[22]). Par contre, il permet de reproduire de manière qualitative l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de paramètres comme l'indice de réfraction ou la taille de particule. Nous l'avons donc utilisé dans ce but. Sur la **Figure 11a** nous avons calculé l'évolution de l'efficacité de diffusion d'un rayonnement visible de longueur d'onde 500 nm en fonction de la taille des particules d'un matériau non absorbant d'indice 1,6 à 2,75, en concentration 0,2% volumique, dans une matrice isotrope d'indice 1,5 (indice typique d'une matrice organique) et d'épaisseur 1 millimètre. Cette figure met en exergue la dépendance de la diffusion avec l'indice de réfraction et la taille des particules. Si l'indice de réfraction dans le visible est faible, nous n'aurons pas d'autres contraintes sur la granulométrie que celles liées aux nécessités de la formulation. Par contre, si l'indice est élevé, il nous faudra

ⁱⁱ Les calculs montrent qu'une distance deux fois supérieure au diamètre des particules est suffisante, ce qui justifie parfaitement cette hypothèse pour le cas des suspensions.

dispenser des particules de diamètre nanométrique (< 100 nm) pour limiter le phénomène de diffusion (et donc les problèmes de blanchiment). Ainsi pour obtenir une efficacité de diffusion de 0,35 (**Figure 11a**), pour un composé d'indice 2,75 le diamètre des particules devra être de 90 nm, alors que pour un indice de 1,6, le diamètre sera de 350 nm. D'un point de vue pratique, il est beaucoup plus simple de stabiliser des suspensions de particules de ce diamètre, l'utilisation de composé à bas indice est donc préférable.

Ajoutons que, dans le cas limite où la taille des particules diffusantes est très inférieure à celle de la longueur d'onde diffusée et où ces particules n'absorbent pas, les équations se simplifient et l'on parle alors de diffusion de Rayleigh. L'irradiance diffusée I_s s'exprime par la relation suivante :

$$I_s = \frac{8\pi^4 n_m a^6}{\lambda^4 r^2} \left| \frac{\left(\frac{n_p}{n_m}\right)^2 - 1}{\left(\frac{n_p}{n_m}\right)^2 + 2} \right|^2 (1 + \cos^2 \vartheta) I_0 \quad \text{Eq. 1}$$

avec n_m et n_p les indices de réfraction de la matrice et des particules, respectivement, a le diamètre des particules, r la distance à la particule, ϑ l'angle de diffusion et I_0 l'irradiance du flux incident. Nous déduisons les mêmes conclusions que précédemment sur les voies possibles pour réduire la diffusion : diminuer la taille des particules (l'irradiance diffusée est proportionnelle au diamètre des particules à la puissance 6) ou diminuer la différence entre les indices de la matrice et des particules (dans notre cas, où $n_p > n_m$ et $n_p - n_m < 1,5$, la fonction croît très fortement avec n_p).

La **Figure 11b** présente l'évolution de l'efficacité d'absorption, pour un rayonnement de 350 nm (c'est-à-dire dans l'UV), de la même matrice organique, contenant cette fois des particules absorbantes. Ce graphique met en évidence qu'en deçà d'une certaine taille, la capacité d'absorption diminue avec la taille des particules. De plus, une diminution de l'indice est associée à un pouvoir absorbant moindre.

Ainsi les deux voies proposées ci-dessus pour réduire la diffusion, réduction de l'indice ou du diamètre des particules, atténuent aussi l'absorption. Mais nous avons vu précédemment que, pour une efficacité de diffusion égale, il était nécessaire d'utiliser des particules de diamètre 90 et 350 nm pour des composés d'indice 2,75 et 1,6, respectivement. Les efficacités d'absorption correspondantes sont de 0,3 et 0,62, respectivement. Dans un tel schéma, l'utilisation de composés à bas indice, induisant une moindre diminution de capacité d'absorption, est donc préférable.

Une autre conséquence importante du lien entre l'absorption et la diffusion est qu'en dessous d'une certaine taille de particules (de l'ordre du micron), le gap apparent (celui que l'on peut mesurer par réflexion diffuse, voir annexe) augmente quand la taille des particules diminue (cet effet est particulièrement net pour les pigments, qui changent de couleur en conséquence). Ceci est illustré sur la **Figure 12**, qui montre l'évolution de la réflectance de particules d'oxyde de fer pour trois tailles de particule.

Dans le cas d'un produit présentant un gap de 3,1 eV, l'utilisation de nanoparticules pour réduire la diffusion réduit donc fortement la protection dans le proche UV. Là encore, l'utilisation de composés à bas indice paraît une solution préférable à la diminution du diamètre des particules.

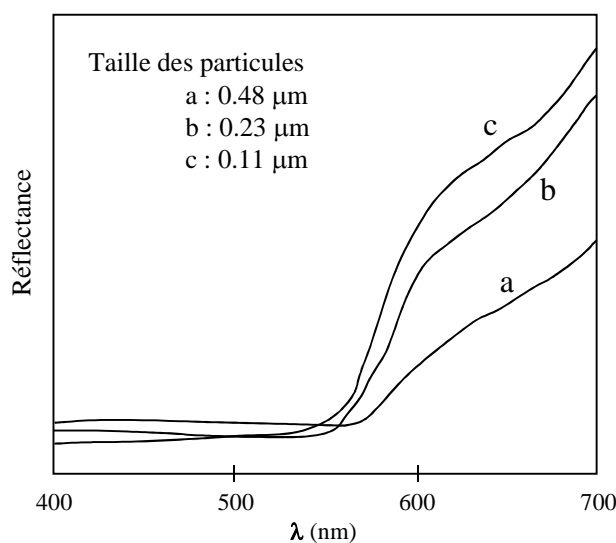


Figure 12. Evolution de la réflectance de particules d'oxyde de fer en fonction de la taille des particules, 0,48, 0,23 et 0,11 µm ^[23].

◆ *Applications actuelles*

A ce jour de nombreux composés inorganiques, colorés ou transparents, ont été utilisés pour l'absorption des UV ^[6] : noir de carbone, TiO₂, ZnO, MgSiO₄ (talc), oxydes de fer, Al₂Si₂O₅(OH)₄(kaolin),...

Leur efficacité est assez variable mais, pour les trois premiers cités, la protection est excellente et, de plus, durable. Par contre, les méthodes de production « classiques » permettant d'obtenir une taille de particule de l'ordre du micron, ces poudres peuvent amener une forte coloration liée à des phénomènes d'absorption (noir de carbone, oxyde de fer) et/ou de diffusion (TiO₂, ZnO). Ajoutons que l'addition de poudre ayant une granulométrie micronique peut avoir des effets négatifs sur la texture du produit dans

lequel elle est ajoutée. Ces deux phénomènes limitent fortement le domaine d'application des ces poudres.

Les principales difficultés d'utilisation de TiO_2 et ZnO sont dues au fait que ce sont des absorbeurs UV de première génération, c'est-à-dire des pigments blancs qui ont été détournés de leur utilisation première, donc des composés optimisés pour diffuser la partie visible du rayonnement (ils possèdent un fort indice de réfraction, 2,75 pour TiO_2 rutile et 2,1 pour ZnO). Pour palier à cette coloration, les industriels ont cherché à diminuer la taille des particules, ceci permettant de diminuer la diffusion, comme nous l'avons montré précédemment. Comme en témoigne la **Figure 13**, dans le cas de TiO_2 , il est nécessaire de réduire la taille à quelques dizaines de nanomètres. Ainsi les tailles utilisées industriellement sont de l'ordre de 80-100 nm et si, comme on le constate, le coefficient de diffusion (et le blanchiment induit) est fortement réduit, il n'en reste pas moins non négligeable. Ajoutons qu'il faut prendre en compte le décalage du gap apparent (voir paragraphe précédent), la protection contre les UVA n'est plus due qu'à la diffusion. Notons que le coefficient de diffusion augmente dans la partie UVB (**Figure 13**), ce qui améliore encore les qualités de protection pour cette partie du rayonnement.

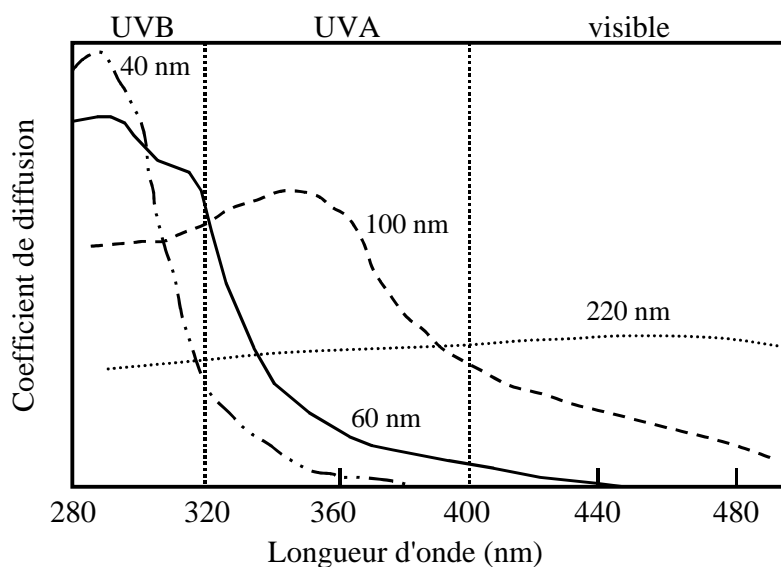


Figure 13. Variation du coefficient de diffusion de TiO_2 dans l'UV-visible en fonction de la taille des particules ^[19].

Dans le cadre d'une utilisation comme absorbeur UV, cette très faible taille implique de fortes contraintes de fabrication, en obligeant à stabiliser des suspensions nanométriques. Ajoutons que, dans le cas de TiO_2 rutile, l'activité photocatalytique du composé oblige à recouvrir les particules d'une couche inerte, de silice par exemple.

Ces bloquants physiques posent donc des problèmes d'utilisation mais, en contrepartie, ils présentent de nombreux avantages. Comme nous l'avons dit, ils sont très efficaces et ils présentent une grande stabilité sous rayonnement. De plus ils sont non toxiques et beaucoup moins allergènes que les composés organiques ^[24]. Autre intérêt, ils peuvent être produit à un coût compétitif par rapport aux absorbeurs organiques (dans le cas de l'application bois ^[25], le coût moyen d'un absorbeur organique est de 30 €/kg, contre 45 €/kg pour TiO₂). C'est pourquoi les industriels cherchent à développer de nouveaux composés inorganiques, spécifiquement conçus pour l'application protection UV. Nous allons maintenant discuter le cahier des charges fourni et le choix des matériaux qui en découle.

1.3 Cahier des charges et critères de choix des matériaux

1.3.1 Cahier des charges et propriétés physiques et chimiques

Dans le cadre de notre recherche d'absorbeurs UV de deuxième génération, Rhodia Electronics and Catalysis nous a fourni un cahier des charges qui comporte des caractéristiques physiques et chimiques. Le premier critère physique concerne la capacité du composé à absorber dans le domaine UV (3,1 à 4,5 eV). Celle-ci doit être maximale, ce qui suppose :

- i. Une absorption dès 3.1 eV : pour absorber les UVA ;
- ii. Un pic d'absorption large : pour absorber tous les UVA et les UVB ;
- iii. Un pic d'absorption intense : pour permettre l'ajout d'un minimum de produit dans la matrice à protéger.

Le deuxième critère physique concerne la transparence du matériau dans le visible. Ceci suppose :

- iv. L'absence d'absorption dans le visible (en dessous de 3,1 eV) ;
- v. Une diffusion très faible de la partie visible du rayonnement.

A ces caractéristiques physiques s'ajoutent des contraintes chimiques liées au milieu dans lequel sera utilisé l'absorbeur pulvérulent. Prenons l'exemple des vernis et lasures pour bois ^[25]. Ces produits peuvent être aussi bien en phase aqueuse (pH 6-8) qu'en phase organique (notons que des produits en phase aqueuse sont fortement demandés par les industriels et que cet aspect est à privilégier). Dans le cas d'une phase organique, différents types de solvants sont susceptibles d'être utilisés, des solvants polaires, comme des cétones ou des esters, ou apolaires, comme le xylène. Ajoutons que, dans tous ces milieux, la

concentration massique en composé absorbeur doit être supérieure à 20% (idéalement 40%). Il s'agit donc de stabiliser des suspensions concentrées et les composés devront présenter une compatibilité chimique avec le plus grand nombre de solvants possible.

A ceci s'ajoutent évidemment les contraintes réglementaires, environnementales et sanitaires, que nous avons discutées dans la partie 1.2.1.

1.3.2 Choix des matériaux

Nous pouvons maintenant tenter, à partir des propriétés recherchées d'inférer des critères de choix des matériaux au niveau de la composition et de la structure. De ii et iii nous déduisons qu'il est nécessaire d'utiliser des matériaux présentant un mécanisme de transition pleinement autorisé, pour donner lieu à une absorption intense. Dans le cas de transitions ayant un fort caractère atomique, les règles de sélection sont imposées par le spin, $\Delta s = 0$, et par la symétrie, $\Delta l = 1$ (règle de Laporte). Pour les transitions de bande à bande, la condition est la conservation de la quantité de mouvement, $\Delta k = 0$, soit une transition directe. L'absorption à considérer est celle du gap direct.

De i et iv, on déduit aisément que le bord d'absorption doit être à $\sim 3,1$ eV, avec la plus grande raideur possible. Dans le cas d'une transition de bande à bande, cela signifie que l'énergie du gap direct (E_g) bande de valence / bande de conduction (BV-BC) du composé doit être exactement de 3,1 eV.

Comme nous l'avons déjà énoncé (voir 1.2.5), pour réduire la diffusion (critère v), il faut diminuer la différence d'indice entre le composé absorbeur et le milieu le contenant, c'est-à-dire trouver des composés à bas indice. Une recherche dans les bases de données minéralogiques permet de constater que les composés contenant des groupements $(T_xQ_y)^{n-}$, avec $T = P, B, Si, \dots$ et $Q = O$ et S , présentent des indices plus faibles que les oxydes ou les sulfures du même métal. L'utilisation d'oxydes, au sens large, étant préférée à celle des sulfures, du fait de leur plus grande stabilité chimique dans de multiples milieux, nous avons donc choisi de nous concentrer sur des matériaux de type borate, phosphate ou silicate.

Le laboratoire ayant étudié précédemment des sulfures de cérium pour leurs propriétés pigmentaires ^[26], nous nous sommes d'abord intéressés à des borates et des phosphates de cérium III, absorbant via la transition intrasite permise $Ce 4f-5d$. Nous détaillerons les résultats dans le chapitre II, ainsi que nos travaux sur les oxydes de cérium IV, qui sont des absorbeurs de première génération, travaux entrepris pour améliorer notre compréhension des facteurs régissant l'indice complexe.

Nous avons ensuite étudié les mécanismes de transferts de charge entre la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC). Ils peuvent être de différents types, np - mp (cas de ZnO) ou np - md (cas de TiO₂) par exemple mais, dans tous les cas, la BC doit être vide pour éviter une coloration due à des transitions intra-bande. Il est donc nécessaire d'utiliser des métaux d^0 , et si nous ajoutons les contraintes sur la toxicité et le coût, la liste des métaux utilisables se limite alors à Ti, Zr, Mo et W. En se basant sur le gap des oxydes de ces différents métaux, le zirconium semble un mauvais candidat. Nous nous sommes donc intéressé aux transferts de charge du type $O2p$ - $M3d$ (M =Ti, Mo, W), dans le cas de silicates et de phosphates, ce qui sera le cadre du chapitre III.

Chapitre I

Partie 2 : Indice de réfraction complexe

Comme nous l'avons déjà entrevu dans la première partie, les propriétés optiques importantes (absorption et diffusion) d'un absorbeur UV sont liées à l'indice de réfraction complexe. Sa détermination et la compréhension des facteurs le gouvernant ont donc été un des axes importants de ce travail de thèse. Dans cette partie, nous présenterons les phénomènes physiques entrant en jeu lorsqu'un diélectrique est soumis à un champ électrique et la relation entre l'indice complexe et ces phénomènes physiques. Puis, nous montrerons comment la réponse de ce diélectrique peut être déterminée dans le cadre de la mécanique quantique. Nous présenterons ensuite le lien entre les parties réelle et imaginaire de l'indice complexe à travers les relations de Kramers-Kronig. Nous exposerons la mise en œuvre du calcul de l'indice complexe à l'aide du logiciel Wien2k et nous terminerons en montrant comment cet indice complexe peut-être déterminé par spectroscopie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy).

2.1 Indice complexe et polarisation ^[21, 27-29]

Les phénomènes qui nous intéressent, diffusion et absorption, sont liés à la réponse du composé absorbeur UV lorsqu'il est soumis à un rayonnement UV-visible. Il nous faut donc étudier la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électromagnétique sinusoïdal et plus précisément au champ électrique de cette onde (voir 2.1.3).

2.1.1 Grandeurs et définitions

Sous l'action d'un champ électrique, un milieu diélectrique va être polarisé, c'est-à-dire que les barycentres des charges positives et négatives vont être décalés. Ce décalage induit un moment dipolaire, \vec{p} . Dans le cas d'un solide, on peut définir la polarisation macroscopique en un point r , $\vec{P}(r)$, comme étant la densité de moment dipolaire :

$$\vec{P}(r) = \frac{1}{V} \vec{p} \quad (\text{Eq. 2}),$$
 avec \vec{p} le moment dipolaire d'un volume unitaire et V le volume unitaire centré en r . Cette formule n'est vraie que si le volume unitaire est petit par rapport à l'échelle de variation du moment d'un volume unitaire.

Dans le cas d'un diélectrique linéaire, homogène et non magnétique, \vec{P} est relié au champ électrique \vec{E} par l'équation : $\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$, ε_0 étant la permittivité du vide et χ la susceptibilité électrique. χ représente donc la capacité du diélectrique à être polarisé par un champ électrique.

L'induction électrique dans le solide, \vec{D} , est donnée par la relation suivante :
$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E},$$
 où $\varepsilon_r = 1 + \chi$ est la permittivité électrique (ou constante diélectrique) relative. ε_r relie le champ total au sein du solide au champ extérieur appliqué et à la polarisation. De même que χ , il dépend de la facilité du solide à être polarisé. Même si rigoureusement, $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$, nous utiliserons la notation habituelle en omettant par la suite l'indice r , et le terme constante diélectrique sera employé pour signifier constante diélectrique relative.

Dans le cas d'un champ statique, ε est une grandeur réelle, alors que dans le cas d'un champ dynamique, $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ est une fonction complexe de la fréquence du champ électrique (voir plus bas). Ajoutons que ceci n'est strictement valable que pour les composés isotropes (cas des verres par exemple). Dans le cas d'un composé anisotrope (cas d'un cristal de symétrie autre que cubique), la susceptibilité est un tenseur de rang deux, dont le nombre de composantes indépendantes est fonction de la symétrie. Il en est

de même pour les autres grandeurs physiques que nous présenterons ci-après (permittivité ε , polarisation α et indice complexe N). Pour simplifier nous ne les représenterons pas sous forme tensorielle, mais les raisonnements que nous présenterons sont généraux et peuvent facilement être étendus aux systèmes anisotropes.

Une autre grandeur complexe liée à ε est utilisée pour décrire le milieu, l'indice complexe $N = n + ik$. Ces deux grandeurs sont liées par la relation : $\varepsilon = N^2$. Il est aussi possible de relier les parties réelle et imaginaire entre elles selon les formules :

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \text{ et } \varepsilon_2 = 2nk \quad \text{Eq. 3 et Eq. 4.}$$

Si nous nous plaçons dans le cas d'un composé non absorbant, ce qui est supposé être le cas d'un absorbeur UV de seconde génération dans le visible, nous avons k et ε_2 nuls, et il suit la relation : $n^2 = \varepsilon$ (Eq. 5). L'indice de réfraction évolue ainsi comme la permittivité. De ce fait, pour réduire l'indice, et donc la diffusion, il faut réduire la permittivité.

2.1.2 Analyse microscopique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la permittivité, et donc l'indice de réfraction, est liée à l'apparition d'un moment dipolaire induit. Le moment dipolaire induit est lui-même lié au champ électrique par la polarisabilité, α : $\vec{p} = \varepsilon_0 \alpha \vec{E}$. Dans notre cas, c'est-à-dire celui d'un solide diélectrique, la polarisabilité totale est en général décomposée en trois parties : électronique, ionique (ou atomique) et dipolaire (ou d'orientation). Chacune correspond à un mécanisme de réponse différent du solide vis-à-vis de la perturbation (champ électrique). Pour un champ dynamique, ces mécanismes peuvent avoir des réponses différentes en fonction de la fréquence du champ (selon leur inertie).

◆ *Polarisabilité électronique*

Cette polarisabilité est due au mouvement du nuage électronique par rapport aux noyaux, conduisant à un écartement des barycentres des charges négatives de celui des charges positives. Du fait de la faible masse des électrons, les effets d'inertie ne se manifestent qu'à haute fréquence, c'est-à-dire pour des fréquences supérieures à 10^{15} - 10^{16} Hz. La contribution de cette composante à la polarisabilité totale sera donc à prendre en compte dans le cas d'une interaction avec une onde de fréquence inférieure ou égale à celles du domaine UV.

◆ *Polarisabilité ionique (ou atomique)*

La source de cette polarisation est, comme dans le cas de la polarisabilité électronique, le mouvement de charges sous l'effet du champ, mais cette fois les charges déplacées sont les ions. Plus lourds que les électrons, ils présentent donc une plus grande inertie ; En conséquence, cette contribution à la polarisabilité ne sera effective que pour des fréquences inférieures à $\sim 10^{13}$ Hz, soit des fréquences inférieures ou égales au domaine infrarouge.

◆ *Polarisabilité dipolaire (ou d'orientation)*

Cette composante a pour origine des phénomènes différents des précédents. Il s'agit cette fois de l'orientation de moments dipolaires préexistants, les moments dipolaires moléculaires, sous l'effet du champ électrique. Les temps de réponse sont cette fois-ci très divers, selon la force des interactions entre les molécules devant s'orienter. Les temps de relaxation sont compris entre plusieurs jours et 10^{-10} s. De ce fait, cette composante n'interviendra qu'à des fréquences inférieures à 10^8 Hz, soit des fréquences inférieures ou égales au domaine des ondes radio.

La **Figure 14** résume l'évolution de la partie réelle de la polarisabilité en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique traversant le diélectrique. Dans le cas d'un matériau absorbeur UV, nous ne nous intéressons qu'à la partie UV-visible du spectre, nous ne considérerons donc que la contribution électronique à la polarisabilité.

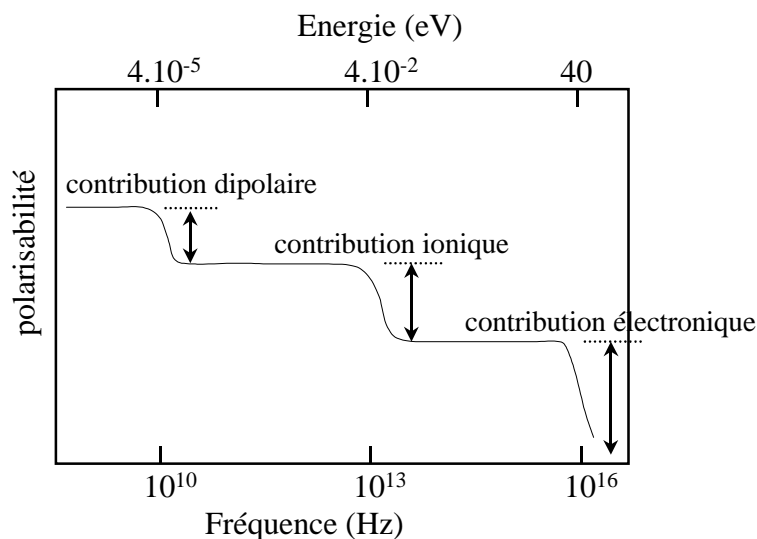


Figure 14. Evolution schématique de la partie réelle de la polarisabilité totale, dans le cas d'un composé non absorbant, en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique incidente ^[28].

La description des mécanismes de polarisation à l'échelle atomique explique bien pourquoi les grandeurs que nous venons de citer (α , χ , ϵ et N) sont fonction de la fréquence du champ électrique. Ajoutons que, pour toutes ces grandeurs, la limite de la partie réelle

lorsque la fréquence tend vers 0 correspond à la valeur statique. La partie imaginaire, quant à elle, rend compte de l'atténuation de la réponse du système lorsque la fréquence de l'excitation devient trop importante.

Puisque la polarisation \vec{P} et le moment dipolaire induit \vec{p} sont liés (voir Eq. 2), il doit être possible de relier la fonction diélectrique ϵ au moment dipolaire et à la polarisabilité, et ainsi faire le lien entre les grandeurs macroscopiques et microscopiques. Il existe plusieurs modèles simples valables pour un champ statique. Dans le cas d'un système atomique dilué, comme un gaz, la relation est $\vec{P} = d \cdot \vec{p}$ et donc $\chi = d \cdot \alpha$, d étant la densité du gaz. Pour une symétrie sphérique ou cubique, ces grandeurs sont liées par la relation de Clausius-Mossotti : $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N\alpha}{3}$ (N étant la concentration). Même si ces dernières formules ne sont pas applicables dans le cas d'un solide quelconque, elles montrent tout de même que la permittivité augmente avec la polarisabilité. Or, comme nous l'avons montré préalablement, pour des composés non absorbants (Eq. 5), l'indice de réfraction évolue avec la permittivité. Nous pouvons donc conclure que l'indice de réfraction augmente comme la polarisabilité. Puisque nous devons utiliser des composés à bas indice pour diminuer la diffusion, il semble logique de chercher des composés ayant une faible polarisabilité électronique. Pour vérifier la validité de ce raisonnement dans le cas général, et pour un champ dynamique, le calcul exact ne peut s'effectuer qu'à partir de la structure électronique du solide et dans le cadre de la mécanique quantique.

2.1.3 Calcul de la réponse d'un diélectrique à un champ électrique

La détermination du comportement d'un diélectrique soumis à une onde électromagnétique d'intensité suffisamment faible peut se résumer au calcul de perturbation de ce système par cette onde. Nous ne donnerons ici que les grandes étapes de ce calcul. Sa description complète peut être trouver dans les références ^[30] et ^[31]. Précisons tout de même que les formules sont obtenues dans le cadre suivant :

- i. Approximation monoélectronique ;
- ii. Approximation adiabatique ou de Born-Oppenheimer. Les mouvements nucléaires et électroniques sont séparés, il n'y a donc pas de couplage électron-phonon, et les transitions indirectes sont interdites ;
- iii. Approximation de Koopman. Les effets de polarisation dynamique par le trou créé lors de la promotion d'un électron sont négligés. Ceci implique que les excitons ne sont pas pris en compte ;

iv. Enfin nous considérons uniquement des composés dont la bande de valence est pleine et la bande de conduction vide, il n'est donc pas nécessaire de tenir compte d'une absorption due à la présence de porteurs libres (transitions intra-bande).

Prenons, pour simplifier, le cas d'une onde se propageant selon y , les champs électrique et magnétique étant polarisés selon z et x , respectivement. L'hamiltonien d'interaction s'écrit :

$$W(t) = \frac{e}{m} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e}{m} \mathbf{S} \cdot \mathbf{B} + \frac{e^2}{2m} \mathbf{A}^2 \quad \text{Eq. 6}$$

e et m étant la charge et la masse de l'électron, respectivement, \mathbf{A} l'opérateur vecteur potentiel duquel dérive le champ électromagnétique, \mathbf{p} l'opérateur d'impulsion, \mathbf{S} l'opérateur de spin et \mathbf{B} l'opérateur champ magnétique. Pour une intensité de la source suffisamment faible (cas général), le dernier terme est négligeable.

Le rapport entre les deux premiers termes est de l'ordre de grandeur de a_0/λ , (a_0 le rayon de Bohr) soit environ 10^{-4} pour le domaine UV-visible. De plus, pour le premier terme, sachant que $\mathbf{A} = A_0 \mathbf{e}_x \cdot e^{i(q \cdot y - \omega t)} + A_0^* \mathbf{e}_x \cdot e^{-i(q \cdot y - \omega t)}$ (Eq. 7), il est possible de développer la fonction exponentielle en puissance de $q \cdot y$, $e^{i(q \cdot y - \omega t)} = e^{i\omega t} [1 - iq \cdot y + \dots]$.

L'approximation dipolaire électrique consiste à ne garder que le premier terme du développement et à négliger la partie magnétique. Ajoutons que nous ne prenons en compte que le premier terme de l'équation 7 (terme d'absorption) et que nous négligeons le second (terme d'émission). L'opérateur de perturbation dipolaire électrique s'écrit alors :

$$W(t) = W_{DE}(t) = \frac{-eE}{m\omega} p_z \sin \omega t \quad \text{Eq. 8}$$

Cet hamiltonien peut être exprimé de manière équivalente (en effectuant un changement de jauge) par : $W_{DE}'(t) = -\mathbf{D} \cdot \mathbf{E} = eEZ \cos \omega t$, où \mathbf{D} est le moment dipolaire électrique associé à l'électron et Z la polarisation. Cette formule exprime plus clairement le fait que la perturbation est reliée au moment dipolaire électrique induit.

Si nous appliquons ceci au cas d'une onde quelconque d'opérateur de polarisation \mathbf{e} , le nombre de transition par unité de temps et de volume induit par une radiation de pulsation ω est alors :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{mc} \right)^2 \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{Eq. 9}$$

où \mathbf{e} est le vecteur de polarisation du champ, i et f caractérisent les états initiaux et finaux et BZ représente la première zone de Brillouin. Le terme $\langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle$ représente les composantes de la matrice du moment dipolaire.

Le coefficient d'absorption α correspond à l'énergie absorbée par unité de temps et de volume divisée par le flux énergétique. W est donc directement relié à α par la relation suivante : $\alpha(\omega) = \frac{\hbar \omega W(\omega)}{u \cdot (c/n)}$, où u est la densité d'énergie du flux, le produit de cette densité u par la vitesse de la radiation dans le matériau (c/n) donnant le flux énergétique.

De plus $u = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2}$ et $\alpha = \frac{\omega \varepsilon_2}{nc}$.

On obtient donc, pour le calcul de la partie imaginaire de la fonction diélectrique complexe, ε_2 :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,f} \int_{BZ} \frac{2dk}{(2\pi)^3} \left| \langle \varphi_{fk} | \mathbf{e} \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle \right|^2 \delta(E_f(\omega) - E_i(\omega) - \hbar\omega) \quad \text{Eq. 10}$$

Nous retrouvons le lien que nous cherchions entre la fonction diélectrique (grandeur macroscopique) et le moment dipolaire induit (grandeur microscopique). Mais cette formule relie cette fois le moment dipolaire à la composante de ε liée à l'absorption. Nous ne pouvons donc pas séparer les deux composantes, de ε ou de N , comme nous l'avions fait dans la partie précédente, il nous faut maintenant étudier leur lien.

2.2 Relations de Kramers-Kronig ^[21, 32, 33]

Jusqu'ici, pour discuter des critères de choix des absorbeurs UV de seconde génération, nous avons considéré n et k de manière indépendante. Or comme nous l'avons vu, ils sont les parties réelles et complexes de l'indice N , c'est-à-dire deux aspects d'un même phénomène, à savoir la réponse d'un milieu diélectrique à un champ électrique dynamique. De fait, ces fonctions sont reliées par une transformation mathématique, que nous allons énoncer dans un premier temps, puis nous verrons les conséquences de cette relation sur les critères de choix des matériaux que nous avons définis précédemment (1.3).

2.2.1 Aspect mathématique

De manière générale, les parties réelle et imaginaire d'une fonction réponse sont liées par les transformations de Kramers-Kronig si cette fonction respecte trois conditions :

- i. Les pôles de la fonctionⁱⁱⁱ se trouvent tous situés en dessous de l'axe des réels ;
- ii. La fonction tend vers 0 quand la fréquence tend vers l'infini (par un abus de langage habituel nous parlerons dorénavant de fréquence pour désigner la pulsation ω , les deux étant relié par la relation $\omega = 2\pi\nu$) ;
- iii. La partie réelle est paire par rapport à la fréquence ($f_1(\omega) = f_1(-\omega)$), alors que la partie imaginaire est impaire ($f_2(\omega) = -f_2(-\omega)$).

Dans le cas de la polarisabilité, $\alpha = \alpha_1 + i\alpha_2$, ces conditions sont respectées. On a alors les relations de Kramers-Kronig :

$$\alpha_1(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' \alpha_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{et} \quad \alpha_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\alpha_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{Eq. 11 et Eq. 12}$$

où ω est la fréquence et P la partie principale de l'intégrale de Cauchy, définie par

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega'$$

Dans le cas de l'indice de réfraction n et de ϵ_1 , la condition ii n'est pas respectée, puisqu'ils tendent vers 1 quand la fréquence tend vers l'infini. Ceci est aisément contourné en utilisant les fonctions $N-1$ et $\epsilon-1$, qui ont, elles, le bon comportement asymptotique. On a alors les relations :

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{et} \quad k(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{+\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad \text{Eq. 13 et Eq. 14}$$

2.2.2 Aspect physique ^[32, 34]

Pour mieux expliciter les conséquences physiques de ces relations, simplifions l'équation 13 en l'écrivant pour $\omega=0$ ($E=0$) :

$$n(0) = n_0 = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{k(\omega')}{\omega'} d\omega' \quad \text{Eq. 15}$$

L'équation 15 montre que n_0 , aussi appelé indice à perte nulle (voir 2.4.3), est lié à l'intégrale de k sur tout le spectre, avec un facteur de pondération $1/\omega'$. De cette formule, nous déduisons que, plus l'absorption du composé est grande, plus n_0 sera fort. De plus, du fait du facteur de pondération $1/\omega'$, plus cette absorption est située à faible fréquence ($1/\omega'$ grand) et plus l'augmentation de n_0 sera importante.

ⁱⁱⁱ Les pôles d'une fonction f sont les points pour lesquels f a une valeur singulière mais pas $1/f$. Par exemple $f=1/x$ a pour pôle $x=0$.

Pour illustrer cet effet, nous avons simulé le spectre du coefficient d'extinction d'un composé modèle présentant trois bandes d'absorption, centrées à 5,4, 11 et 26,5 eV, respectivement, et modélisées par des gaussiennes. Nous avons ensuite obtenu la variation de l'indice de réfraction en fonction de la fréquence à l'aide de la relation de Kramers-Kronig (**Figures 15a-d**). Nous avons fait varier l'intensité des deuxième et troisième pics d'une même valeur, selon quatre combinaisons possibles, résumées dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. Intensité des deuxième et troisième pics du spectre de coefficient d'extinction des composés modèles (les couleurs correspondent aux couleurs des pics sur la Figure 15).

cas	a	b	c	d
intensité pic 2	10	10	7	7
intensité pic 3	9	6	9	6

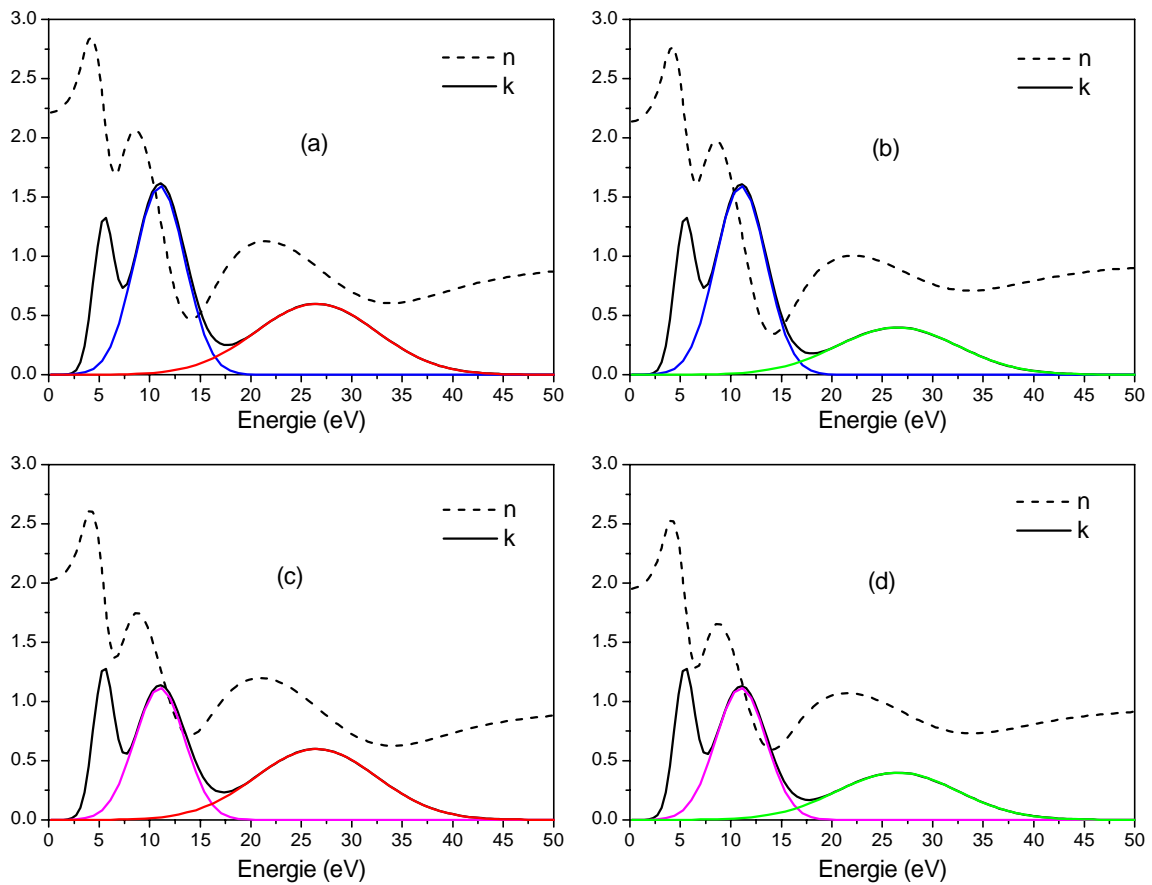


Figure 15. Parties réelle, n , et imaginaire, k , de l'indice de réfraction complexe d'un composé modèle possédant trois pics d'absorption modélisés par trois gaussiennes (a), avec diminutions séparées et égales, de l'intensité du second pic (b) et du troisième pic (c), et simultanée des deuxième et troisième pics (d).

Les valeurs de n_0 obtenues dans les trois cas (a), (b) et (c) sont 2,21, 2,14 et 2,03, respectivement. La même diminution de l'intensité totale induit donc une plus forte diminution du n_0 lorsqu'elle est située à plus basse fréquence (-0,18 dans le cas (c) contre –

0,07 dans le cas (b)). Ceci illustre bien l'effet du facteur de pondération $1/\omega'$, qui renforce l'effet d'une variation de k sur n lorsque cette variation est à plus faible fréquence.

Pour (d), l'intensité des deuxième et troisième pics ayant été diminuée, la valeur de n_0 est 1,95. On constate l'additivité des effets, avec une baisse de 0,26.

Comme nous venons de le voir, tout le spectre de k est à prendre en compte pour le calcul de n à une fréquence donnée, et particulièrement n_0 . Mais, en plus de ce caractère « global », comme l'a montré Velicky ^[34], la relation entre n et k possède un caractère « local ». En effet, la présence d'un pic d'absorption induit localement une forte variation de l'indice de réfraction, n ayant qualitativement la même forme que la dérivée de k . En conséquence, la variation de n avant le pic est d'autant plus abrupte que le bord d'absorption est droit. Ceci est illustré sur la **Figure 16**, où nous avons représenté n et k pour deux matériaux hypothétiques présentant une seule bande d'absorption, d'intensité constante. Cette bande est modélisée par une gaussienne de largeur à mi-hauteur moindre pour (a), et dont le bord d'absorption est situé à 3,1 eV. En conséquence, les valeurs de n pour des énergies inférieures à 3,1 eV, c'est-à-dire dans le visible, sont plus fortes dans l'exemple (a) que dans le (b). Nous obtenons ainsi des valeurs de n égales à 1,6 et 1,7, pour les cas (a) et (b), respectivement, à 2,5 eV.

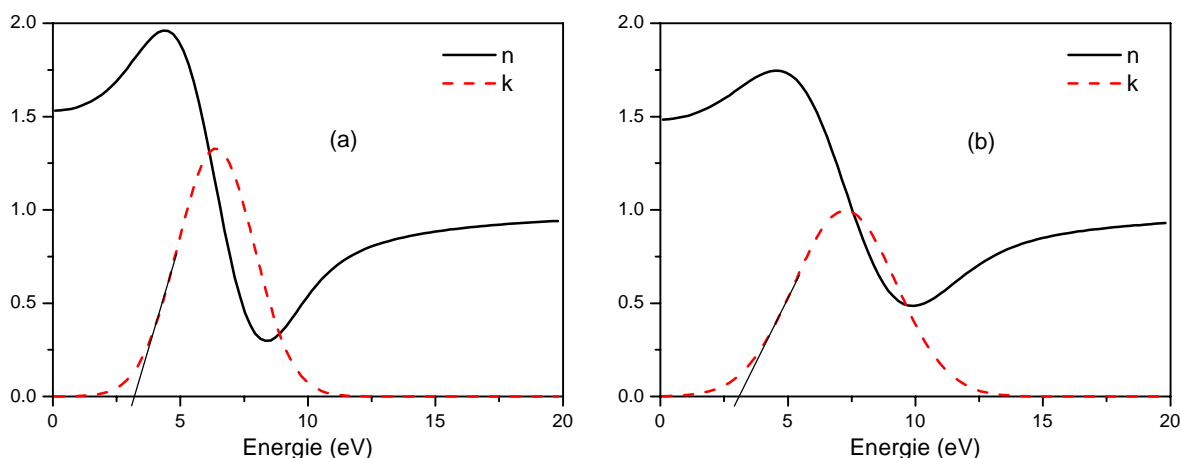


Figure 16. Parties réelle, n , et imaginaire, k , de l'indice de réfraction complexe de deux composés hypothétiques, (a) et (b), possédant une seule bande d'absorption dont le bord est à 3.1 eV et modélisée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est moindre pour (b).

Cet aspect est des plus importants dans notre étude des absorbeurs UV de seconde génération. La présence d'une bande d'absorption dans l'UV induira une augmentation de n dans la partie visible, augmentation d'autant plus forte que la pente du bord d'absorption sera grande.

Les deux modèles que nous venons de présenter (**Figures 15 et 16**) indiquent que, plus le composé sera absorbant dans la partie proche du visible (donc dans l'UV) et plus le bord d'absorption sera raide, plus l'indice dans le visible sera fort. Ceci est en opposition avec les propriétés physiques recherchées, c'est-à-dire un indice faible dans le visible et une absorption forte et abrupte dans l'UV. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre n et k , la situation « idéale » étant celle d'un composé ne possédant qu'une bande d'absorption entre 3,1 et 4,5 eV (UVA et B), pour limiter n_0 , et dont le bord d'absorption est assez raide pour éviter une teinte jaune prononcée du composé. Il est difficile de prévoir *a priori* quel type de composé peut présenter un spectre d'absorption le plus proche possible de cet « idéal », mais néanmoins les conclusions données ci-dessus nous serviront de guide pour la compréhension des spectres d'absorption des composés que nous étudierons.

2.3 Détermination de ε à partir de la structure électronique

Nous avons discuté dans la partie 2.1.3 de la relation entre ε et la structure électronique. Nous allons présenter ici la méthode de calcul et le logiciel que nous avons utilisés pour déterminer la constante diélectrique.

2.3.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité (Density Functional Theory DFT)

Nous ne rappellerons ici que très succinctement les principes de la DFT, le lecteur désireux d'approfondir la théorie et la mise en pratique de la DFT pourra lire les textes généraux très pédagogiques des références ^[35] et ^[36].

La DFT repose sur les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn. Le premier postule qu'à une densité électronique donnée correspond une fonction d'onde unique. Le deuxième théorème postule que l'énergie, fonctionnelle de la densité, $E[\rho]$, obéit au principe variationnel. La conséquence de ces deux théorèmes est qu'il est possible de connaître totalement l'état d'un système électronique « simplement » en déterminant sa densité électronique et qu'il est possible de rechercher cette densité pour l'état fondamental en minimisant $E[\rho]$.

La mise en œuvre de ce calcul repose, elle, sur la résolution des équations de Kohn et Sham. Ces dernières se basent sur le passage d'une description à partir d'une fonction d'onde à N électrons, à N fonctions d'onde à un électron. Ceci permet d'isoler la partie échange-corrélation dans l'hamiltonien total. Ainsi, la seule approximation dans l'hamiltonien sera faite sur cette partie qui ne contribue que faiblement à l'énergie totale.

La résolution des équations de Kohn et Sham se fait de manière autocohérente. On donne une densité de départ qui permet de calculer le potentiel correspondant. Après résolution de l'hamiltonien obtenu, on obtient l'énergie et les valeurs propres et les vecteurs propres correspondants. Ces vecteurs propres permettent de recalculer une densité qui est réutilisée dans le cycle suivant, jusqu'à convergence.

Une difficulté vient du fait que le gap est sous-estimé de manière systématique par la méthode DFT, ce qui pose problème lors de l'utilisation de la relation de Kramers-Kronig (équation 13), celle-ci contenant un terme en $1/E$, avec E l'énergie de transition considérée. Ce problème peut être contourné par l'utilisation d'un « opérateur ciseau »^[37, 38], qui décale les bandes situées au-dessus du niveau de Fermi d'une énergie Δ_c lors de l'utilisation de la relation de Kramers-Kronig.

2.3.2 Wien2k

Les calculs de structure électronique et de fonction diélectrique ont été effectués avec le logiciel Wien2k^[39]. La base de fonction d'onde utilisée est mixte, fonctions atomiques et ondes planes. Dans cette méthode, la maille est divisée en deux types de région, les sphères atomiques (dite sphères de muffin tin), centrées sur les noyaux, et la région interstitielle, située entre les sphères. Dans les sphères de muffin tin, la fonction d'onde est remplacée par une fonction atomique, alors que dans la région interstitielle, elle est décrite par des ondes planes. D'un point de vue physique, ceci veut dire que tous les électrons (de cœur et de valence) sont considérés dans le calcul et qu'il n'est pas fait d'approximation sur le potentiel autour des noyaux. Il s'agit donc d'une méthode dite « tous électron » et « potentiel complet ». C'est pour cette raison que cette approche est l'une des plus précises disponibles à ce jour.

La base utilisée est de type APW + lo (Augmented Plane Wave + local orbital) et LAPW (Linearized Augmented Plane Wave). Le potentiel d'échange corrélation est traité dans le cadre de l'approximation du gradient généralisé (GGA) tel que développé par Perdew, Burk et Ernzerhof^[40].

Pour chaque calcul, nous précisons les paramètres importants :

- les rayons de muffin-tin (R_{mt}), donnés en unités atomiques (rayon de Bohr) ;
- le paramètre de coupure $RK_{max} = R_{min} \times K_{max}$, avec R_{min} le plus petit R_{mt} et K_{max} la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en ondes planes des fonctions propres ;

- G_{\max} , la norme du plus grand vecteur d'onde utilisé pour le développement en onde plane de la densité de charge ;

-le nombre de points k considéré dans la zone irréductible de Brillouin, pour la convergence et pour le calcul des propriétés optiques.

2.3.3 Calcul de ε

La structure électronique obtenue nous permet de calculer la fonction diélectrique en utilisant l'équation 10. Nous allons maintenant détailler la méthode utilisée dans Wien2k en nous aidant de la **Figure 17**.

Pour bien représenter les propriétés optiques, il est nécessaire d'utiliser un échantillonnage le plus fin possible de la zone de Brillouin. A cet effet, après calcul de la structure électronique par auto-cohérence (« self consistent field », SCF), le calcul des valeurs propres, E_i , et des vecteurs propres correspondants, $|\varphi_{ik}\rangle$, est effectué pour un très grand nombre de points k (couramment plusieurs centaines, voire milliers, contre seulement quelques unités, voire dizaines, pour la convergence).

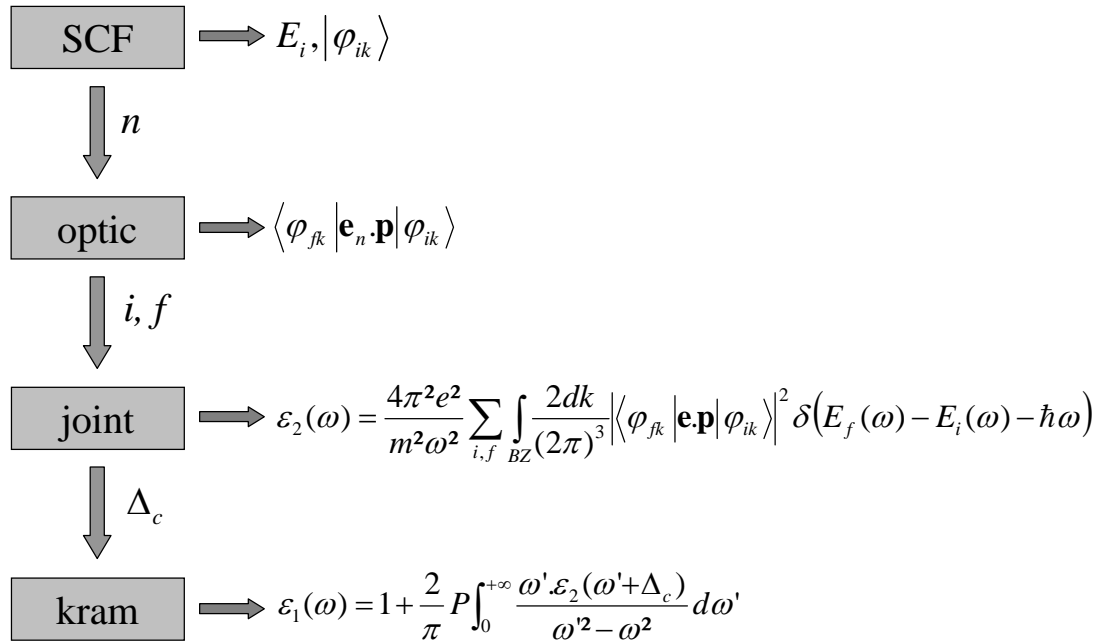


Figure 17. Schéma des différentes étapes du calcul de la constante diélectrique complexe avec le logiciel Wien2k. En encadré les différentes routines du programme, à droite la formule utilisée.

La routine « optic » calcule alors, pour chaque point k et pour chaque combinaison bande occupée / bande vide, les composantes de la matrice du moment dipolaire $\langle \varphi_{fk} | \mathbf{e}_n \cdot \mathbf{p} | \varphi_{ik} \rangle$ (comme nous l'avons dit, dans le cas d'un composé anisotrope, la réponse

est un tenseur de rang deux et peut donc être représentée par une matrice 3*3). Précisons que, pour ce calcul, nous ne prenons en compte que les niveaux de valence et de semi-cœur (la limite entre les niveaux de cœur et de semi-cœur est en générale fixée vers -80 eV).

Le calcul des composantes de ε_2 et l'intégration sur la zone de Brillouin sont effectués par la routine « joint », pour une énergie de transition comprise entre 0 et 40 eV. Notons qu'il est possible de choisir les bandes pour lesquelles nous calculons les transitions possibles. Après détermination du caractère orbitalaire de chaque bande, il est possible de séparer les différentes composantes du spectre de ε_2 . Ceci n'est valable que dans le cas où les caractères des bandes sont bien séparés (**Figure 18a**). Dans le cas où elles s'hybrident (**Figure 18b**), il n'est plus possible de séparer les différentes contributions à ε_2 . Ajoutons que ε_2 est la seule grandeur pour laquelle cette décomposition est possible. L'obtention des autres grandeurs, comme n et k , nécessite de calculer ε_1 , et donc d'utiliser la formule de Kramers-Kronig, qui n'est applicable que sur le spectre complet. Toutefois, lors de notre étude des conséquences des relations des Kramers-Kronig (voir paragraphe 2.2.2), nous avons constaté, qu'en pourcentage, les intensités des pics des spectres de ε_2 et k évoluaient identiquement. Les études menées à partir des variations d'intensité déterminées sur le spectre de ε_2 seront donc valables pour le spectre de k .

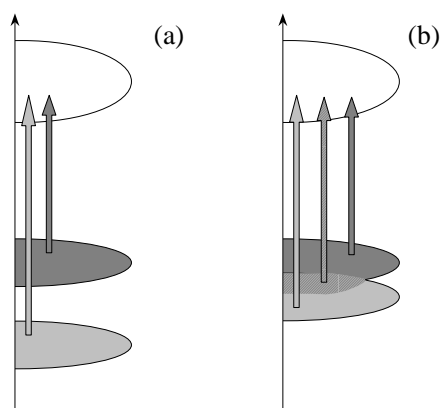


Figure 18. Cas de bandes à caractères bien séparés (a) et hybridées (b).

L'application de la formule de Kramers-Kronig pour le calcul des composantes de ε_1 est effectuée par la routine « kram ». C'est à ce niveau que l'on donne la valeur de « l'opérateur ciseau », Δ_c . Cette valeur est déterminée par la différence de gap optique mesuré et de gap optique calculé. Il est aussi possible d'ajouter un élargissement lorentzien, qui rend compte de l'élargissement expérimental. Ceci permet de comparer plus facilement les spectres obtenus avec des données EELS. Le programme détermine en plus

différentes grandeurs comme le coefficient d'absorption α , $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ ou la conductivité optique.

En dernier lieu, nous avons calculé simplement les parties réelle et imaginaire, n et k , de l'indice complexe à partir des relations :

$$n = \frac{\left(\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad k = \frac{\left(-\varepsilon_1 + (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)^{1/2}\right)^{1/2}}{\sqrt{2}} \quad \text{Eq. 16 et Eq. 17.}$$

2.4 Mesure de l'indice complexe par EELS

2.4.1 Principe et description du spectre

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) est basée sur la diffusion inélastique des électrons traversant un milieu. Les électrons incidents peuvent exciter les électrons du milieu traversé, soit de manière collective, soit de manière individuelle. Le spectre de perte d'énergie des électrons incidents nous renseigne sur la structure électronique du milieu traversé.

Un spectre EELS est composé de trois régions distinctes (**Figure 19**) : le pic sans perte (centrée sur 0 eV), les pertes faibles (1-2 à 50 eV) et les pertes de cœur (50 eV à plusieurs keV).

La région du pic sans perte (zero-loss) contient un pic intense centré à 0 eV. Ce pic est la convolution du pic sans perte instrumental (c'est-à-dire le pic obtenu sans échantillon, sa largeur et sa forme étant alors seulement fonction de la source d'électron et du détecteur) et du signal résultant des interactions élastiques et quasi-élastiques des électrons incidents avec les électrons du matériau. Ce signal correspond donc aux électrons qui subissent, ou non, une déviation angulaire sans perdre d'énergie, ou avec une perte trop faible pour être mesurable (quelques meV). La largeur à mi-hauteur du pic sans perte instrumental définit la résolution instrumentale. La base du pic sans perte s'étend sur plusieurs eV (jusqu'à au moins 5 eV) et par conséquent s'ajoute aux informations contenues dans le spectre de pertes faibles.

La région des pertes faibles correspond à la gamme d'énergie qui précède la chute rapide de l'intensité du signal. Les structures observées dans cette région sont simples ou multiples et résultent des interactions inélastiques individuelles (transitions interbandes) et

collectives (plasmons^{iv} de surface et de volume) des électrons incidents avec les électrons de valence de la cible. Du fait d'une section efficace de diffusion beaucoup plus grande que celle des transitions interbandes, le signal des plasmons est beaucoup plus intense.

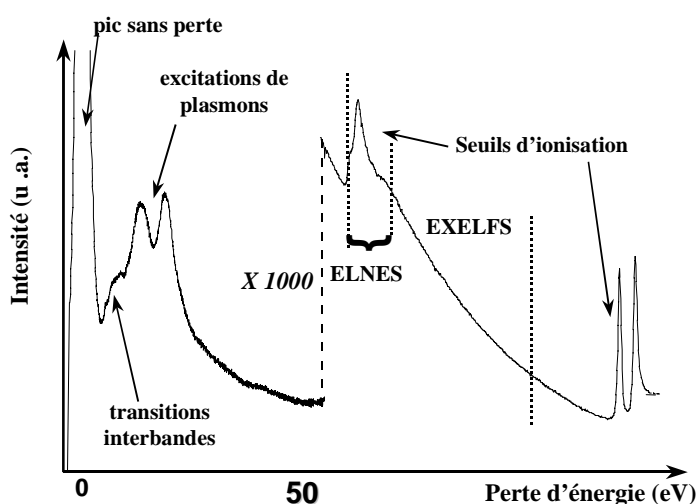


Figure 19. Spectre EELS et ses différentes régions.

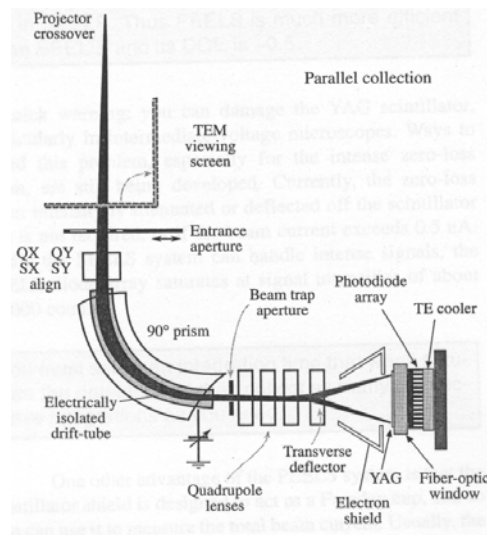


Figure 20. Schéma d'un spectromètre EELS muni d'un détecteur parallèle [41].

La région des pertes de cœur correspond à l'excitation des électrons des niveaux de cœur. Comme en absorption X, le spectre peut être décomposé en deux parties, les structures fines (ELNES, Energy Loss Near Edge Structure, équivalent au XANES, X-rays Absorption Near Edge Structure) et les oscillations (EXELFS, Extended Energy Loss Fine Structure, équivalent à l'EXAFS, Extended X-rays Absorption Fine Structure).

Cherchant à déterminer les propriétés optiques, nous ne nous intéresserons qu'au pic sans perte et aux pertes faibles.

2.4.2 MET et spectromètre EELS [41]

La détection d'électrons diffusés inélastiquement s'effectue avec un spectromètre couplé à un microscope électronique en transmission (MET). Les électrons diffusés sont collectés à la sortie du tube du MET et dispersés en énergie grâce à un champ magnétique.

^{iv} Dans un métal, un plasmon est une excitation collective quantifiée du gaz des électrons de conduction, la position du pic de résonance du plasmon étant fonction de la densité électronique dans le métal. Dans le cas d'un semi-conducteur, l'énergie des plasmons est modifiée en fonction de la valeur du gap.

La détection se fait en parallèle, avec un scintillateur YAG couplé, via des fibres optiques, à une barrette de photodiodes. Le schéma d'un spectromètre est donné **Figure 20**.

Un des paramètres expérimentaux les plus importants est la résolution en énergie, définie comme la largeur à mi-hauteur du pic sans perte. Une partie de l'élargissement du pic sans perte est due à la dispersion en énergie du faisceau incident. De ce fait, le type de source utilisé est prépondérant pour la résolution. Dans le cas d'un canon à émission thermo-ionique (LaB₆), la résolution sera comprise entre 1 et 1,5 eV, tandis que pour des canons à effet de champ (FEG, Field Emission Gun), la résolution pourra atteindre jusqu'à 0,4 eV. Dans le cas des sources thermo-ioniques, il est possible d'améliorer la résolution en désaturant le faisceau. On peut alors obtenir des valeurs de l'ordre de 0,8 eV, mais ceci au détriment de l'intensité du signal. Une autre méthode consiste en l'utilisation de diaphragmes, mais cela se traduit encore par une diminution de l'intensité du signal. De même, le développement de filtres en énergie (de type filtre de Wien), placés directement dans la colonne, devrait permettre de diminuer la dispersion. Ajoutons pour finir que la qualité du détecteur est bien évidemment très importante pour la résolution et que l'arrivée des capteurs CCD devrait permettre d'augmenter la résolution et la dynamique.

Dans le cas des données que nous présentons ici, toutes ont été acquises et traitées par Yvan Montardi, au CRA de Rhodia. Les conditions opératoires utilisées sont reportées dans l'annexe I.

2.4.3 Analyse des pertes faibles

L'information concernant la fonction diélectrique est contenue dans les pertes faibles du spectre. Nous allons maintenant résumer les bases théoriques permettant de remonter du signal EELS à la fonction diélectrique ϵ . Nous expliquerons ensuite la méthode pratique mise en œuvre pour ce faire.

◆ Bases théoriques ^[42, 43]

L'intensité du spectre EELS à une énergie donnée est proportionnelle à la probabilité qu'un électron incident de subir une interaction inélastique, à l'énergie considérée. La quantité permettant d'accéder à cette intensité est la section efficace différentielle double : $\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE}$, où Ω est l'angle solide de diffusion et E l'énergie mise en jeu dans l'interaction.

Il est possible d'exprimer cette section efficace en utilisant un formalisme tenant compte du solide dans son ensemble, au travers de sa fonction diélectrique. On obtient alors :

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega dE} \approx \frac{\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E, q)}\right)}{\pi^2 a_0 m_0 n_a v^2} \left(\frac{1}{\mathcal{G}^2 + \mathcal{G}_E^2}\right) \quad \text{Eq. 18}$$

où a_0 est le rayon de Bohr, m_0 la masse de l'électron, n_a le nombre d'atome par unité de volume, v la vitesse des électrons incidents, \mathcal{G} l'angle de diffusion et \mathcal{G}_E l'angle caractéristique, $\mathcal{G}_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2}$ avec $\gamma = (1 - (v^2/c^2))^{1/2}$ le facteur de correction relativiste

(voir la **Figure 21** pour une illustration de certains des termes utilisés).

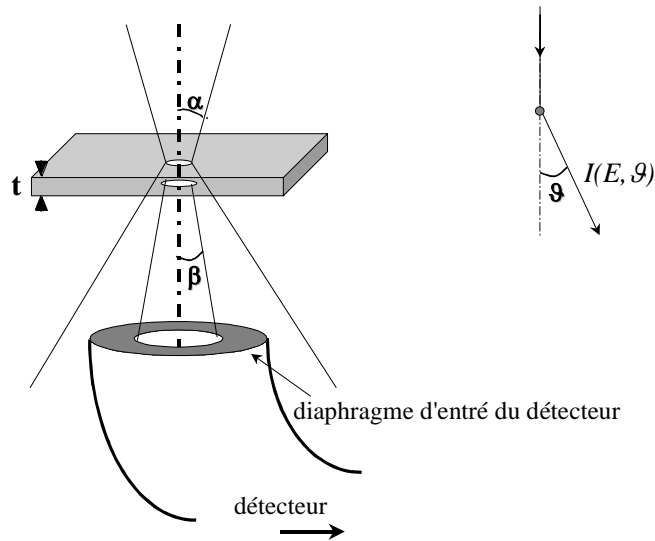


Figure 21. Schéma de principe de la mesure EELS, avec α le demi-angle de convergence, β le demi-angle de collection, \mathcal{G} l'angle de diffusion, t l'épaisseur de l'échantillon, $I(E, \mathcal{G})$ l'intensité diffusée à l'angle \mathcal{G} .

On peut aussi exprimer l'intensité du spectre de diffusion simple I_1 pour un demi-angle de collection β :

$$I_1(E) = I_0 n_a t \frac{d\sigma(\beta)}{dE} \quad \text{Eq. 19}$$

où I_0 est l'intensité du pic élastique et t l'épaisseur de l'échantillon. Les équations 18 et 19 permettent donc de lier la fonction diélectrique à l'intensité du spectre de diffusion simple :

$$I_1(E) = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2} \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right) \ln\left[\left(1 + \beta/\mathcal{G}_E\right)^2\right] \quad \text{Eq. 20}$$

Du fait qu'elle n'est vraie que dans le cas de la diffusion simple, l'équation 20 ne peut pas être appliquée directement au spectre obtenu. En effet, le signal mesuré, $I(E)$, est la superposition de plusieurs signaux :

- i. I_0 , le signal correspondant aux électrons diffusés élastiquement ;

- ii. I_{inst} , le signal résultant de la non monochromaticité du faisceau incident et de la résolution instrumentale non nulle ;
- iii. I_1 , le signal correspondant aux électrons ayant subi une seule diffusion ;
- iv. I_n , le signal correspondant aux électrons ayant subi plusieurs diffusions.

Il faut donc extraire I_1 en déconvoluant les autres composantes. Les deux premiers signaux forment le pic sans perte et seront supprimés par soustraction de ce dernier. Dans le cas de la diffusion multiple, il est possible de montrer que l'intensité de la diffusion d'ordre n suit une distribution de Poisson : $I_n^t = \left(\frac{I}{n!}\right)\left(\frac{t}{\lambda}\right)^n \exp\left(\frac{-t}{\lambda}\right)$, où λ est le libre parcours moyen de l'électron entre deux collisions et t l'épaisseur de l'échantillon. Cette formule permet de déconvoluer le spectre mesuré des effets de diffusion multiple. En outre, elle indique que pour diminuer l'intensité du signal de diffusion multiple, il suffit de réduire le paramètre de diffusion t/λ à une valeur proche de l'unité (c'est à dire $t < 50$ nm). Il faut toutefois veiller à ne pas prendre une épaisseur trop faible, sous peine de ne plus avoir de signal significatif par rapport au pic élastique.

Une fois le spectre de diffusion simple obtenu, il faut alors effectuer les corrections angulaires contenues dans le logarithme de l'équation 20. Appelons I' le signal corrigé. La dernière étape consiste en la normalisation du spectre I' , c'est-à-dire trouver la valeur du facteur d'échelle permettant de relier I' à $\text{Im}(-1/\varepsilon(E))$, $K = \frac{2I_0 t}{\pi a_0 m_0 v^2}$, alors que l'épaisseur de l'échantillon t est en général inconnue. Pour ce faire, on utilise la relation de Kramers-Kronig à $E=0$:

$$1 - \text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(0)}\right) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right) \frac{dE}{E} \quad \text{Eq. 21}$$

si on remplace $\text{Im}(-1/\varepsilon(E))$ par son expression en fonction de I' , on définit « la règle de la somme de Kramers-Kronig » :

$$K = \frac{\int_0^\infty \frac{I'(E)}{E} dE}{\frac{\pi}{2} \left(1 - \text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(0)}\right)\right)} \quad \text{Eq. 22}$$

Pour les isolants, l'absorption est nulle à $E=0$, ε_2 est donc négligeable (rappelons que $\varepsilon_2 = 2nk$), on a alors $\text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(0)}\right) \approx \frac{1}{\varepsilon_1(0)} \approx \frac{1}{n_0^2}$. L'introduction de la valeur de l'indice à

perte nulle, n_0 , permet donc de normaliser le spectre et d'obtenir $\text{Im}(-1/\varepsilon)$. Remarquons qu'il est nécessaire d'avoir une idée préalable de l'indice du composé pour pouvoir obtenir le spectre. Cette valeur n'étant pas connue dans la majorité des cas, il est souvent nécessaire d'en faire une estimation en se basant sur des composés de la même famille. Par l'utilisation de la relation de Kramers-Kronig à chaque énergie, on obtient $\text{Re}(1/\varepsilon)$. Il est alors simple de remonter à la constante diélectrique complexe par les relations suivantes :

$$\varepsilon_1(E) = \frac{\text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)}{\text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)^2 + \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right)^2} \quad \text{et} \quad \varepsilon_2(E) = \frac{\text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right)}{\text{Re}\left(\frac{1}{\varepsilon(E)}\right)^2 + \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(E)}\right)^2} \quad \text{Eq. 23 et Eq. 24}$$

◆ *Traitement pratique*

Notons tout d'abord qu'il existe plusieurs méthodes pratiques de mise en œuvre du traitement des spectres décrits ci-dessous, surtout pour l'étape d'extraction du pic sans perte. Un comparatif de différentes méthodes est donné dans la référence ^[44]. Quoiqu'il en soit, d'une manière générale, le traitement s'effectue en quatre étapes :

1. Après correction du bruit noir (réponse du détecteur sans faisceau d'électrons) et du gain des photodiodes, nous effectuons une déconvolution de la résolution instrumentale avec un pic sans perte enregistré sans échantillon (**Figure 22a**). On corrige ainsi des effets instrumentaux (dus au microscope et au détecteur) et notamment la dispersion en énergie du faisceau incident.
2. L'étape suivante consiste à corriger le spectre de la partie due aux diffusions multiples par une technique de déconvolution (il en existe différents types comme la déconvolution Fourier-Log ou celle de Stephen). On obtient ainsi I_I , le signal de diffusion simple, plus I_0 , le pic sans perte (**Figure 22b**).
3. Il faut maintenant retirer le pic sans perte. Pour ce faire, une modélisation du pic est effectuée et le pic obtenu est soustrait au spectre expérimental (**Figure 22c**). Cette étape est cruciale et peut conduire à l'introduction de nombreux artefacts dans le spectre final. En effet, comme on le voit sur la figure, à haute énergie le pic sans perte recouvre la partie pertes faibles du spectre. De ce fait, toute intensité mal corrigée, en défaut ou en excès, va induire des modifications sur le spectre. Or, on ne sait pas modéliser de manière rigoureuse et simple le pic sans perte (ajoutons que des signaux comme ceux des phonons, situé à basse énergie, mais non résolus, vont également modifier la forme du pic). Ainsi, il est préférable de se baser sur une information telle

que le gap pour « diriger » la modélisation, toute valeur située avant le gap devant être nulle, le « fit » du pic sera effectué en utilisant la partie basse énergie (avant le gap) du pic. Différents types de fonctions peuvent être utilisés comme une gaussienne ou une pseudo-Voigt. On peut de plus utiliser une courbe à décroissance exponentielle pour modéliser la partie haute énergie.

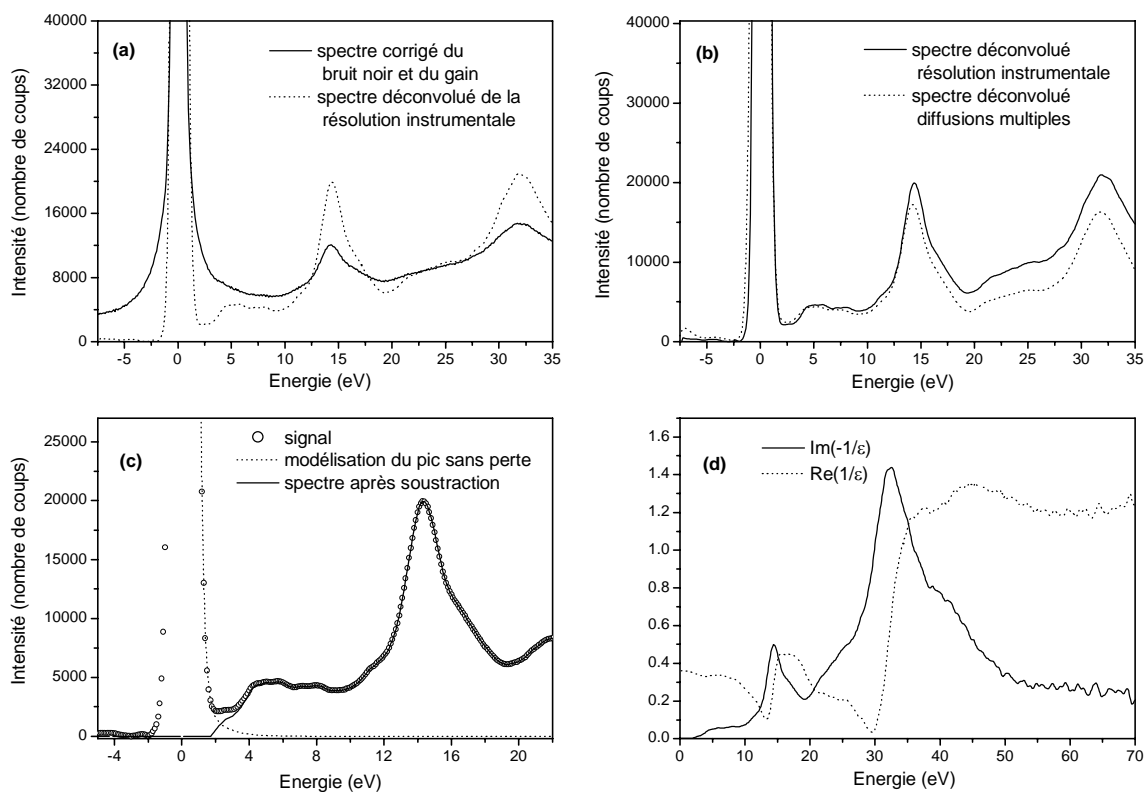


Figure 22. Etapes du traitement des spectres EELS : (a) déconvolution de la résolution instrumentale, (b) déconvolution de la diffusion multiple, (c) soustraction du pic sans perte et (d) calcul de $\text{Re}(1/\epsilon)$.

4. Le spectre est finalement corrigé de l'erreur associé aux angles de collection et d'incidence du faisceau. Ensuite, pour permettre l'utilisation de « la règle de la somme de Kramers-Kronig » (équation 22), le spectre est extrapolé vers les hautes énergies (jusqu'à 100 eV), avec une loi en exponentielle décroissante. Après normalisation, on obtient $\text{Im}(-1/\epsilon(E))$. $\text{Re}(1/\epsilon)$ est déterminé à l'aide de la relation de Kramers-Kronig (**Figure 22d**). Il suffit, pour terminer, d'appliquer les relations 23 et 24 pour calculer la fonction diélectrique.

Comme nous l'avons précisé, l'étape la plus délicate de ce traitement est l'extraction du signal de pertes faible du pic sans perte, d'où l'importance de réduire au maximum la largeur de ce pic (donc d'augmenter la résolution de l'appareillage). De fait, les MET avec

des monochromateurs, donnant des résolutions de l'ordre de quelques dizaines de meV, devraient permettre de rendre plus aisé ce traitement.

Bibliographie

- [1] G. Nohynek, H. Schaefer, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **2001**, 33, 285.
- [2] M. A. Pathak, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects*, Vol. 15, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 59.
- [3] X. Deglise, A. Merlin, *L'actualité Chimique* **1994**, 7(suppl.), 156.
- [4] X. Deglise, A. Merlin, in *Durabilité des bois et problèmes associés* (Eds.: D. Dirol, X. Deglise), Hermes Science, Paris, **2001**, p. 229.
- [5] J. F. Rabek, *Photodegradation of Polymers: physical characteristics and applications*, Springer-Verlag, Berlin, **1996**.
- [6] J. R. White, A. Turnbull, *Journal of Materials Science* **1994**, 29, 584.
- [7] US Department of Health and Human Services FDA, in *Federal Register vol. 64 n°98(5) Rules and Regulations* (<http://vm.cfsan.fda.gov/~lrd/fr990521.html>), **1999**.
- [8] L. Thompson, *FDA consumer magazine* (<http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/fdacsun.html>) **2000**, July-August.
- [9] K. Schwetlick, W. D. Habicher, *Polymer Degradation and Stability* **2002**, 78, 35.
- [10] N. S. Allen, A. Chirinis-Padron, T. J. Henman, *Polymer Degradation and Stability* **1985**, 13, 31.
- [11] J. Pospisil, in *Advances in polymer science*, Vol. 124, Springer-Verlag, Berlin, **1995**, pp. 87.

- [12] N. A. Shaath, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects, Vol. 15*, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 3.
- [13] J. K. Broadbent, B. S. Martincigh, M. W. Raynor, L. F. Salter, R. Moulder, P. Sjöberg, K. E. Markides, *Journal of Chromatography A* **1996**, 732, 101.
- [14] P. Perugini, S. Simeoni, S. Scalia, I. Genta, T. Modena, B. Conti, F. Pavanetto, *International Journal of Pharmaceutics* **2002**, 246, 37.
- [15] N. Tarras-Wahlberg, O. Larko, A. Rosen, *Journal of Investigative Dermatology* **1999**, 113, 547.
- [16] A. Janousek, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects, Vol. 15*, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 215.
- [17] N. A. Shaath, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects, Vol. 15*, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 263.
- [18] D. Fairhurst, M. A. Mitchnick, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects, Vol. 15*, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 313.
- [19] M. W. Anderson, J. P. Hewitt, S. R. Spruce, in *Sunscreens: Development, evaluation, and regulatory aspects, Vol. 15*, 2nd ed. (Eds.: N. J. Lowe, N. A. Shaath, M. A. Pathak), Marcel Dekker, Inc., Phoenix, **1997**, p. 353.
- [20] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, **1969**.
- [21] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of light by small particles*, Wiley-Interscience, New-York, **1983**.
- [22] C. Witz, Thèse (Paris), **1995**.
- [23] H. Laronze, Université Bordeaux I, Thèse **1999**.
- [24] R. Wolf, D. Wolf, P. Morganti, V. Ruocco, *Clinics in Dermatology* **2001**, 19, 452.
- [25] B. Echalié, *Cahier des charges du programme AUVIB*, **2003**.
- [26] G. Gauthier, Université de Nantes, Thèse **1999**.
- [27] N. W. Ashcroft, D. Mermin, *Solid state physics*, International Edition ed., Saunders College, Philadelphie, **1976**.
- [28] M. Bertin, J. P. Faroux, J. Renault, *Cours de physique. Electromagnétisme 4, milieux diélectriques et milieux aimantés*, Dunod Université, Paris, **1987**.
- [29] M. Brousseau, *Physique du solide*, Masson, Paris, **1992**.

- [30] F. Bassani, G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger, *Electronic states and optical transitions in solids, Vol. 8*, Pergamon Press, **1975**.
- [31] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique quantique II*, Hermann Collection Enseignement des Sciences, Paris, **1980**.
- [32] G. Harbeke, in *Optical properties of solids* (Ed.: F. Abelès), North-Holland, Amsterdam, **1972**, p. 23.
- [33] C. Kittel, *Physique de l'état solide*, 5ème ed., Bordas, Paris, **1983**.
- [34] B. Velicky, *Czechoslovak Journal of Physics* **1961**, *11*, 787.
- [35] S. Cottenier, *DFT and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*, K.U. Leuven (http://www.wien2k.at/reg_user/textbooks), **2002**.
- [36] X. Rocquefelte, Université de Nantes, Thèse **2001**.
- [37] R. Del Sole, R. Girlanda, *Physical Review B* **1993**, *48*, 11789.
- [38] P. Puschnig, C. Ambrosch-Draxl, *Physical Review B* **1999**, *60*, 7891.
- [39] P. Blaha, K. Schwartz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luiz, in *WIEN2K An Augmented Plane Wave + Local Orbitals program for calculating crystal properties*, Techn. Universität Wien, Austria, **2001**.
- [40] J. P. Perdew, S. Burke, M. Erzenrhof, *Physical Review Letters* **1996**, *77*, 3865.
- [41] D. Williams, B. Carter, *Transmission electron microscopy IV. Spectrometry, Vol. IV*, Plenum Press, New-York, **1996**.
- [42] R. F. Egerton, *Electron energy loss spectroscopy in the electron microscope*, Plenum Press, New-York, **1986**.
- [43] L. Normand, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Thèse **1996**.
- [44] M. Cheynet, *Club Epsilon : synthèse des moyens et procédures utilisées pour calculer la fonction diélectrique ϵ à partir d'un spectre expérimental de pertes proches enregistré par EELS*, **1999**.

J'avais volé le cérium : bon il s'agissait maintenant de le placer, de le lancer sur le marché. Lui s'en occuperait, il en ferait une nouveauté, un article de haute valeur commerciale.

Primo Levi (1919-1987), Le système périodique.

Table des matières : Chapitre II

Partie 1 : Borates de cérium III : transition Ce $4f^1-5d^0$	53
1.1 Introduction.....	53
1.2 Borates de cérium : CeBO₃ et CeB₃O₆.....	54
1.2.1 Synthèse.....	54
♦ o-CeBO ₃	54
♦ m-CeBO ₃	54
♦ CeB ₃ O ₆	55
1.2.2 Caractérisation structurale.....	55
♦ m-CeBO ₃ et o-CeBO ₃	56
♦ CeB ₃ O ₆	59
1.2.3 Propriétés optiques	60
♦ Réflexion diffuse.....	60
♦ EELS	62
1.2.4 Structure électronique.....	63
♦ Description.....	64
♦ Evolution des gaps	66
1.2.5 Calcul de ϵ et N	67
♦ Partie imaginaire de ϵ	67
♦ k et n	69
1.3 Comparaison avec Ce₂O₃	70
1.3.1 Description structurale	70
1.3.2 Structure électronique.....	70
1.3.3 Calcul de ϵ et N	72
1.4 Estimation de n_0	74
1.4.1 Remarque préliminaire	74
1.4.2 Relation de Gladstone-Dale.....	74
1.5 Conclusion	75

Partie 2 : Oxydes de cérium IV : transfert de charge O-Ce.....	77
2.1 Introduction.....	77
2.2 Synthèse et structure	78
2.2.1 Synthèse.....	78
2.2.2 Description structurale	78
2.3 Propriétés optiques	79
2.3.1 Réflexion diffuse	79
2.3.2 EELS	81
2.4 Structure électronique	83
2.4.1 Description	83
2.4.2 Evolution des gaps.....	86
2.5 Calcul de ϵ et N.....	88
2.5.1 Partie imaginaire de ϵ	89
2.5.2 k et n	91
2.6 Relation entre l'indice et les gaps optique et BV-BC.....	93
2.6.1 Gap BV-BC : transfert de charge $O2p-Ce5d$	93
2.6.2 Gap optique : transition $Ce4f-5d$ et transfert de charge $O2p-Ce4f$	94
2.7 Conclusion	95
Bibliographie.....	97

Chapitre II

Partie 1 : Borates de cérium III : transition $Ce\ 4f^1-5d^0$

1.1 Introduction

Dans le cadre de la thèse de Gilles Gauthier, dédiée à la recherche de nouveaux pigments jaunes, des thiophosphates et des thiosilicates de cérium et d'alcalins avaient été étudiés ^[1]. L'absorption dans l'UV et le visible de ces composés est due à la promotion d'un électron $4f$ du Ce^{3+} vers les niveaux vacants du bloc $Ce-5d$. Il avait été mis en évidence la possibilité de modifier le gap optiqueⁱ en jouant sur l'ionocité de la liaison Ce-S ^[2-5]. Dans la continuité de cette étude, nous nous sommes intéressés aux borates de cérium (III). Les structures cristallographiques de ces composés n'étant pas reportées dans la littérature, nous avons, après leur synthèse, procédé à leur étude structurale. Nous avons

ensuite effectué leur caractérisation optique par réflexion diffuse et par EELS. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la comparaison de l'intensité de la transition Ce $4f-5d$ avec celle de la transition anion-cation (transfert de charge) et à la détermination de l'indice de réfraction de ces matériaux par le calcul. Enfin, pour montrer le lien entre propriétés et liaison chimique, nous avons comparé les borates de cérium à l'oxyde de cérium III (Ce_2O_3).

1.2 Borates de cérium : $CeBO_3$ et CeB_3O_6

1.2.1 Synthèse

Les deux formes allotropiques de $CeBO_3$ (monoclinique $m-CeBO_3$ et orthorhombique $o-CeBO_3$), ainsi que CeB_3O_6 , ont été préparées par une méthode céramique, à partir d'un mélange de nitrate de cérium hydraté ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Prolabo, 99,5%) et d'acide borique (H_3BO_3 , Prolabo, 98%). Les synthèses sous atmosphère normale conduisant à la formation systématique de CeO_2 , le traitement thermique est effectué sous un flux d'hydrogène (Air Liquide, 99%, ~ 2 L/h), dans un creuset en alumine. Les vitesses de montée et de descente en température sont de $200^\circ C/h$.

◆ $o-CeBO_3$

Un mélange de 2,170 g (5 mmol) de $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ et 0,334 g (5,4 mmol) de H_3BO_3 (rapport B/Ce de 1,08) est chauffé à $900^\circ C$ pendant 24 heures. On obtient une poudre blanche et homogène, qui contient une faible quantité de $m-CeBO_3$. L'analyse Rietveld du diagramme de diffraction X donne un pourcentage massique en impureté de 2,3(2)%. Notons que l'utilisation d'un four sous flux d' H_2 ne nous a pas permis d'effectuer de trempe pour éviter la formation de l'impureté $m-CeBO_3$.

◆ $m-CeBO_3$

Un mélange de 2,170 g (5 mmol) de $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ et 0,321 g (5,2 mmol) de H_3BO_3 (rapport B/Ce de 1,04) est chauffé à $600^\circ C$ pendant 24 heures. La poudre obtenue contient des grains allant du blanc au marron clair. Ce résultat n'a pas pu être modifié en jouant sur les proportions des précurseurs, la température de synthèse et/ou sa durée. L'analyse EDXS n'a pas révélé la présence d'élément chimique autre que le cérium et aucune impureté, sous forme cristallisée ou amorphe, n'a été détectée par diffraction des

ⁱDans tout ce manuscrit, le gap optique est défini comme l'énergie du premier bord d'absorption dans le domaine UV-visible.

rayons X sur poudre. D'un point de vue chimique, cette coloration reste donc inexplicée. Ne disposant pas d'un échantillon de couleur homogène, nous n'avons pas été en mesure d'effectuer des mesures de propriétés optiques (réflexion diffuse et EELS) satisfaisantes pour cette phase. Pour cette raison, seule sa caractérisation structurale est reportée.

◆ CeB_3O_6

Un mélange de 1,086 g (2,5 mmol) de $[Ce(NO_3)_3, 6H_2O]$ et de 1,854 g (30 mmol) de H_3BO_3 (rapport B/Ce égal à 12) est chauffé à 800°C pendant une heure. La poudre blanche obtenue est lavée à l'eau distillée pour dissoudre l'excès d'acide borique.

1.2.2 Caractérisation structurale

Les paramètres de maille et les positions atomiques ont été affinés en se basant sur les modèles structuraux de o-LaBO₃ [6], m-LaBO₃ [7] et LaB₃O₆ [8]. Les données cristallographiques et les paramètres de l'affinement, ainsi que les positions atomiques, sont donnés dans les **Tableaux 1** et **2**. Les diagrammes mesurés et calculés, ainsi que les fonctions différences, sont donnés sur la **Figure 1**.

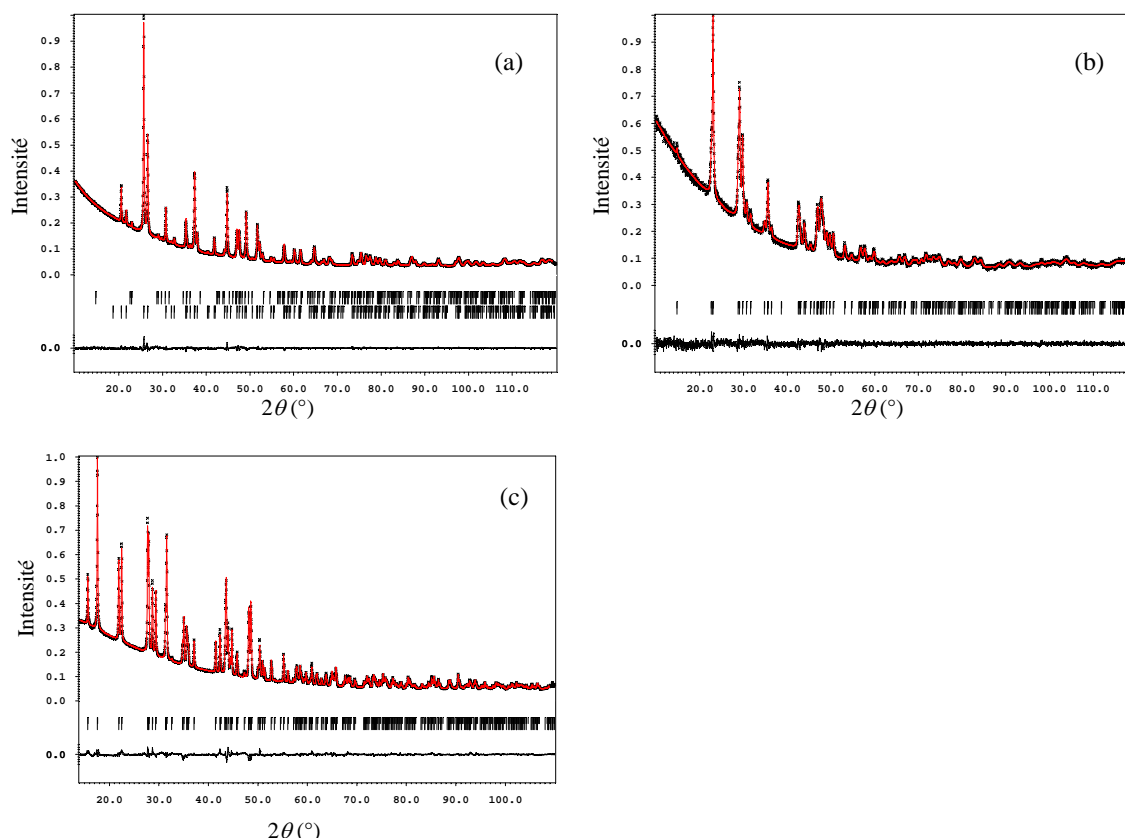


Figure 1. Diagrammes RX mesurés et calculés, et leurs fonctions différence issues d'un affinement Rietveld pour o-CeBO₃ (a), m-CeBO₃ (b) et CeB₃O₆ (c).

Dans le cas de CeB_3O_6 , les valeurs des paramètres de déplacement isotrope de l'ensemble des atomes d'oxygène, d'une part, et de bore, d'autre part, ont été contraintes à être égales. Bien que les résultats de l'affinement soient satisfaisants, il est à noter qu'il existe quelques résidus sur la fonction différence (**Figure 1c**). Les paramètres de déplacement isotrope des atomes d'oxygène de ce composé sont légèrement négatifs et ceux des bores faibles. Il en est de même pour O(2) dans *o*- CeBO_3 . Ces valeurs résultent du très fort pouvoir diffusant et absorbant de l'atome de Ce comparé à ceux de B et de O.

Tableau 1. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural pour *o*- CeBO_3 , *m*- CeBO_3 et CeB_3O_6 .

Formule chimique	CeBO_3	CeBO_3	CeB_3O_6
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	198,93	198,93	268,55
Système cristallin	orthorhombique	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	Pnma ($n^\circ 62$)	P21/c ($n^\circ 11$)	C2/c ($n^\circ 15$)
Paramètres de maille			
<i>a</i>	5,8125(2) Å	6,3022(7) Å	9,8993(5) Å
<i>b</i>	5,07801(18) Å	5,0593(6) Å	8,1234(5) Å
<i>c</i>	8,1947(3) Å	4,1311(4) Å	7,9321(4) Å
β		107,528(8)	40,564(3)
<i>V</i>	241,876(10) Å ³	125,60(3) Å ³	414,80(6) Å ³
<i>Z</i>	4	2	4
Largeur à mi-hauteur			
GU	0,115(18)	1,19(17)	0,36(13)
GV	0,023(10)	-0,38(12)	-0,43(14)
GW		0,05(2)	0,23(4)
LX	0,0144(3)	0,0254(8)	0,077(5)
Paramètre d'absorption	0,14	0,12	0,12
Pourcentage massique d'impureté	2,3(2) (<i>m</i> - CeBO_3)		
Facteurs de confiance	$R_p = 0,0161$ $R_{wp} = 0,0217$ $\chi^2 = 2,21$	$R_p = 0,0268$ $R_{wp} = 0,0356$ $\chi^2 = 1,05$	$R_p = 0,0182$ $R_{wp} = 0,0248$ $\chi^2 = 8,18$
Nombre de paramètres affinés	38	31	42

◆ *m*- CeBO_3 et *o*- CeBO_3

m- CeBO_3 et *o*- CeBO_3 cristallisent, respectivement, dans les structures H- LaBO_3 [7] et aragonite [6]. Ces deux variétés allotropiques présentent un arrangement tridimensionnel de polyèdres $[\text{CeO}_9]$ et de triangles $[\text{BO}_3]$. Dans la structure *m*- CeBO_3 , un polyèdre $[\text{CeO}_9]$ partage huit arêtes et deux sommets avec dix polyèdres $[\text{CeO}_9]$ voisins, et trois arêtes et trois sommets avec six triangles $[\text{BO}_3]$. Pour la structure *o*- CeBO_3 , un polyèdre $[\text{CeO}_9]$ partage six arêtes et six sommets avec douze polyèdres $[\text{CeO}_9]$ adjacents, et trois arêtes et trois sommets avec six triangles $[\text{BO}_3]$.

Les environnements des atomes de cérium dans les deux phases sont donc très proches pour les premiers voisins (coordination 9 dans les deux cas), mais légèrement différents pour les seconds voisins.

Une manière de mieux cerner en quoi ces deux formes structurales diffèrent est de considérer la façon dont s'agencent les polyèdres $[CeO_9]$. Dans les deux cas, la structure peut être décrite comme provenant de l'empilement de feuillets $^{2/\infty}[CeO_8]$ dans le plan (a,b). Chaque feuillet est alors connecté à un autre par un axe 1 dans le cas de la forme monoclinique (**Figure 2**) et par un axe 2_1 parallèle à l'axe a, pour la forme orthorhombique (**Figure 3**).

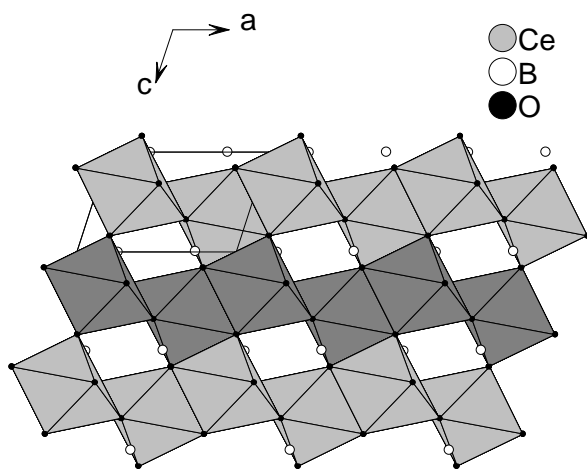


Figure 2. Projection selon b de la structure m-CeBO₃. En foncé, un feuillet $^{2/\infty}[CeO_8]$.

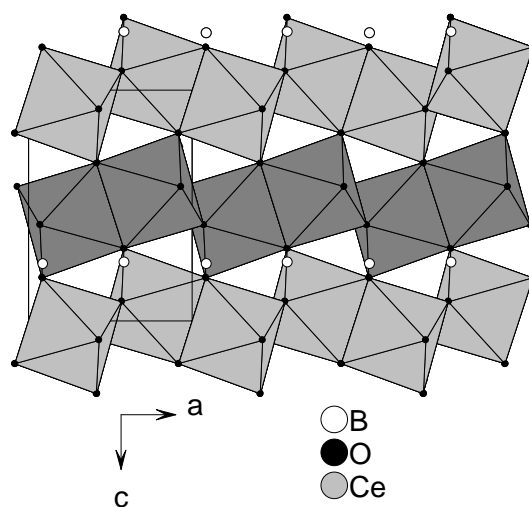


Figure 3. Projection selon b de la structure o-CeBO₃. En foncé, un feuillet $^{2/\infty}[CeO_8]$.

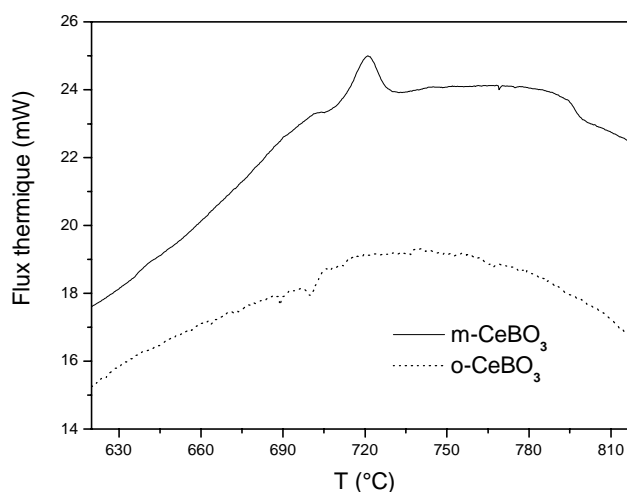
La différence dans l'arrangement structural des deux structures explique l'inégalité des volumes formulaires, $63,15(9) \text{ \AA}^3$ et $60,469(10) \text{ \AA}^3$ pour les formes monoclinique et orthorhombique respectivement. Ces valeurs correspondent à des densités de 5,26 et 5,46 (4,4% de différence). Ceci est en accord avec les valeurs mesurées (voir annexe pour la description de la méthode utilisée), 5,16 et 5,41 (4,8% de différence).

Dans les deux structures, les distances Ce-O et B-O sont similaires (**Tableau 3**), allant de $2,44(2)$ à $2,748(11) \text{ \AA}$, et de $1,32(3)$ à $1,38(5) \text{ \AA}$ ($\overline{Ce-O} = 2,588 \text{ \AA}$, $\overline{B-O} = 1,34 \text{ \AA}$) pour m-CeBO₃, et de $2,396(18)$ à $2,720(6) \text{ \AA}$, et de $1,35(3)$ à $1,46(6) \text{ \AA}$ pour o-CeBO₃ ($\overline{Ce-O} = 2,566 \text{ \AA}$, $\overline{B-O} = 1,39 \text{ \AA}$). Ces distances, quasi identiques à celles observées pour les dérivés au lanthane ^[6, 9], sont en accord avec la somme des rayons ioniques ^[10] ($R(Ce_{IX}^{3+}) = 1,196 \text{ \AA}$, $R(B_{III}^{3+}) = 0,01 \text{ \AA}$, $R(O_{IV}^{2-}) = 1,38 \text{ \AA}$) et avec l'équilibre des charges $Ce^{3+}B^{3+}O^{2-}$.

Tableau 2. Positions atomiques et paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) pour o-CeBO₃, m-CeBO₃ et CeB₃O₆.

Atome	x	y	z	U _{iso}
Pour o-CeBO ₃ :				
Ce	0,2571(8)	¼	0,5842(2)	0,0044(5)
O(1)	0,410(3)	¼	0,074(3)	0,013(5)
O(2)	0,4103(18)	0,489(3)	0,3244(19)	0,001(3)
B	0,417(8)	¼	0,252(7)	0,058(19)
Pour m-CeBO ₃ :				
Ce	0,7755(4)	¼	0,6209(8)	0,0049(7)
O(1)	0,376(4)	¼	0,311(6)	0,014(4)
O(2)	0,179(3)	0,018(2)	0,845(5)	0,014(4)
B	0,215(8)	¼	-0,001(12)	0,016(15)
Pour CeB ₃ O ₆ :				
Ce	0	0,0509(4)	¼	0,006(3)
O(1)	0,863(3)	0,359(2)	0,284(4)	-0,001(3)
O(2)	0,861(3)	0,431(3)	0,996(3)	-0,001(3)
O(3)	0,969(3)	0,157(2)	0,986(4)	-0,001(3)
B(1)	0	0,459(8)	¼	0,001(8)
B(2)	0,908(6)	0,317(4)	0,074(8)	0,001(8)

La **Figure 4** montre les courbes d'analyse calorimétrique différentielle (Differential Scanning Calorimetry, DSC, voir annexe) de m-CeBO₃ et o-CeBO₃. On constate, pour la forme monoclinique, l'existence d'un pic de réaction exothermique à 721°C, alors qu'aucune transition n'est observée pour la forme orthorhombique (les faibles décrochements observables pour o-CeBO₃ sont des artefacts dus à des problèmes de mesure).

**Figure 4. Courbes d'analyse thermique de m-CeBO₃ et o-CeBO₃.**

En accord avec la température de transition de 720°C reportée par Lemanceau et al. ^[11] pour m-LaBO₃, le pic observable pour m-CeBO₃ est attribué à la transition de la forme

basse température vers la forme haute température, c'est-à-dire la transition $m\text{-CeBO}_3 \rightarrow o\text{-CeBO}_3$. Le fait que la forme orthorhombique ne subisse aucune transformation dans la gamme de température étudiée confirme que cette dernière est bien la plus stable (en accord avec un volume formulaire plus grand pour $m\text{-CeBO}_3$ que pour $o\text{-CeBO}_3$). Notons tout de même que, selon Levin et al. ^[12] et Böhlhoff et al. ^[7, 9], une transformation inverse de la phase orthorhombique vers la phase monoclinique est observée vers 1500°C , dans le cas des phases au lanthane. Du fait de la similitude de comportement entre les phases au cérium et de au lanthane, il est vraisemblable qu'une telle transition soit observable pour les composés au cérium. Cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée, compte tenu des limites expérimentales des appareillages disponibles au laboratoire. Quoiqu'il en soit, aucune explication n'est donnée quant à la stabilité de la même forme monoclinique à basse ($< 720^\circ\text{C}$) et à haute température ($> 1500^\circ\text{C}$), et la stabilité de la phase orthorhombique pour des températures intermédiaires.

♦ CeB_3O_6

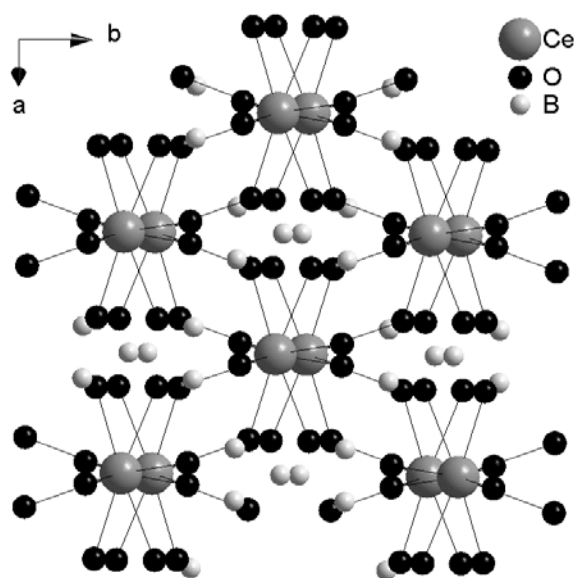


Figure 5. Projection selon c de la structure CeB_3O_6 .

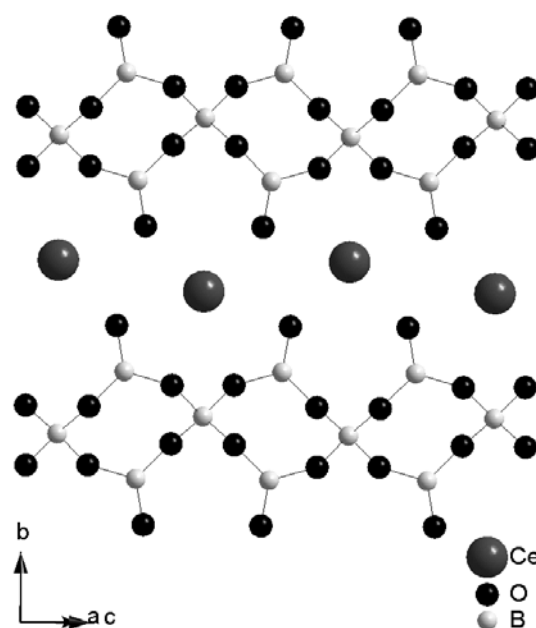


Figure 6. Représentation de la structure CeB_3O_6 montrant les chaînes $1/\infty[\text{B}_3\text{O}_6]$.

CeB_3O_6 est isostructural à LaB_3O_6 , dont la structure a été reportée par Abdullaev et al. ^[8]. Le cérium est entouré de dix oxygènes et chaque polyèdre $[\text{CeO}_{10}]$ est lié à quatre autres par le partage d'arêtes, conduisant à une structure tridimensionnelle $3/\infty[\text{CeO}_6]$ (Figure 5). Les atomes de bore sont en coordinence tétraédrique $[\text{BO}_4]$, pour un tiers d'entre eux, et triangulaire $[\text{BO}_3]$, pour les deux tiers restants. Ces polyèdres sont,

respectivement, reliés aux polyèdres [CeO₁₀] par le partage de trois arêtes, et une arête et trois sommets. Cette structure peut aussi être considérée comme constituée de chaînes $1/\infty$ [B₃O₆] parallèles à l'axe c (**Figure 6**) et construites à partir d'une succession de tétraèdres [BO₄] partageant chaque sommet avec un triangle [BO₃]. Les ions cérium se situent entre ces chaînes.

Les distances Ce-O (**Tableau 3**) sont comprises entre 2,36(2) et 2,76(3) Å ($\overline{Ce-O} = 2,57$ Å) et sont en accord avec la somme des rayons ioniques de Ce³⁺ et O²⁻. Les distances B-O pour B(1), en coordination tétraédrique et B(2), en coordination triangulaire, sont comprises entre 1,41(5) et 1,56(4) Å ($\overline{B-O} = 1,48$ Å) et entre 1,37(7) et 1,40(8) Å ($\overline{B-O} = 1,38$ Å) respectivement. Ceci est en accord avec une augmentation du rayon ionique de l'ion B³⁺ avec la coordination, $d(B_{III}^{3+}-O_{IV}^{2-}) = 1,39$ Å et $d(B_{IV}^{3+}-O_{IV}^{2-}) = 1,49$ Å. Ces résultats mènent à l'équilibre des charges Ce³⁺B₃³⁺O₆²⁻.

Tableau 3. Distances inter-atomiques (Å) pour o-, m-CeBO₃ et CeB₃O₆.

o-CeBO ₃		m-CeBO ₃		CeB ₃ O ₆	
polyèdre CeO ₉		polyèdre CeO ₉		polyèdre CeO ₁₀	
Ce-O1	2,396(2) (×1)	Ce-O2	2,44(2) (×2)	Ce-O3	2,36(3) (×2)
Ce-O2	2,459(12) (×2)	Ce-O1	2,46(2) (×1)	Ce-O3	2,49(4) (×2)
Ce-O2	2,563(14) (×2)	Ce-O2	2,532(19) (×2)	Ce-O2	2,61(2) (×2)
Ce-O2	2,609(14) (×2)	Ce-O2	2,697(16) (×2)	Ce-O1	2,631(16) (×2)
Ce-O1	2,720(6) (×2)	Ce-O1	2,748(11) (×2)	Ce-O1	2,76(2) (×2)
$\overline{Ce-O}$	2,566(12)	$\overline{Ce-O}$	2,588(17)	$\overline{Ce-O}$	2,57(3)
polyèdre BO ₃		polyèdre BO ₃		polyèdre BO ₃	
B-O2	1,35(3) (×2)	B-O2	1,32(3) (×2)	B2-O3	1,37(7) (×1)
B-O1	1,46(6) (×1)	B-O1	1,38(5) (×1)	B2-O2	1,38(4) (×1)
				B2-O1	1,40(8) (×1)
$\overline{B-O}$	1,39(4)	$\overline{B-O}$	1,34(4)	$\overline{B-O}$	1,38(6)
				polyèdre BO ₄	
				B1-O1	1,41(5) (×2)
				B1-O2	1,56(4) (×2)
				$\overline{B-O}$	1,48(4)

1.2.3 Propriétés optiques

◆ Réflexion diffuse

Afin de discuter plus simplement les propriétés optiques des borates de cérium, la structure de bande schématique de ces composés est représentée **Figure 7**, avec les

principales transitions mises en jeu. La bande de valence a principalement un caractère $O2p$, tandis que la bande de conduction est à caractère majoritairement $Ce5d$. Entre les deux sont situés les niveaux $Ce4f$, avec un électron par cérium. Les structures électroniques de $o-CeBO_3$, $m-CeBO_3$ et CeB_3O_6 seront décrites plus en détails dans la partie 1.2.4.

Après transformation de Kubelka-Munk, les spectres de réflexion de $o-CeBO_3$ et de CeB_3O_6 montrent l'existence de cinq pics d'absorption entre 2,5 et 6,5 eV (**Figures 8a et b**). Les résultats de la modélisation des spectres avec des gaussiennes sont donnés dans le **Tableau 4**. Les valeurs obtenues sont en accord avec celles des maxima des pics d'absorption données par Dorenbos ^[13] pour l'orthoborate de lanthane dopé au cérium $o-LaBO_3:Ce$. Celui-ci a montré que ces pics d'absorption sont attribuables à la transition $4f-5d$

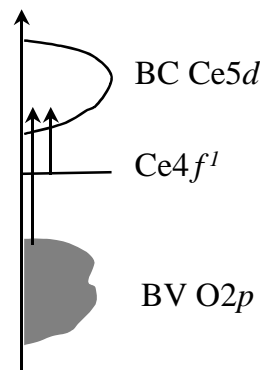


Figure 7. Schéma de la structure de bande des borates de cérium. Les flèches symbolisent les transitions électroniques attendues sous irradiation dans le visible et l'UV.

du cérium, la valeur du gap $BV-BC^{ii}$ de $o-LaBO_3$ étant de plus haute énergie (~ 7 eV dans notre cas, voir les spectres EELS, **Figure 9**).

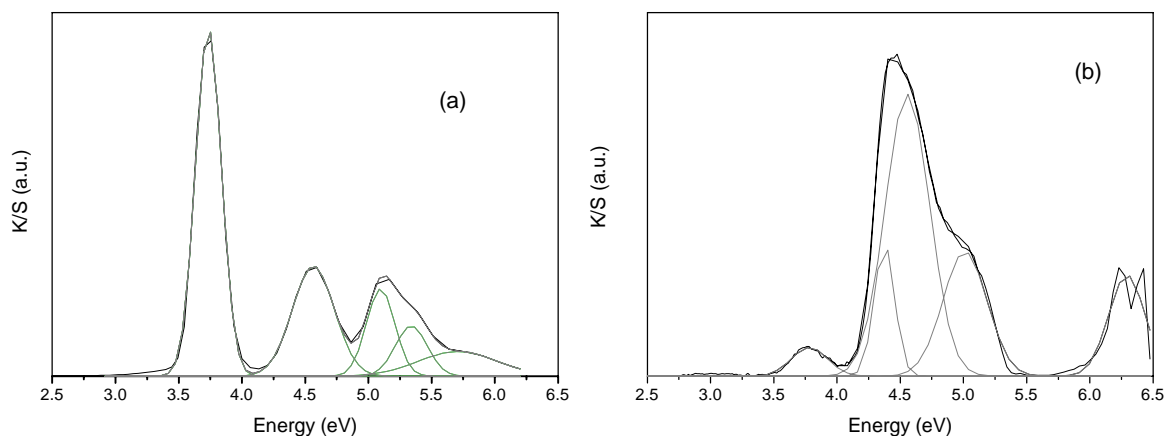


Figure 8. Spectres de réflexion diffuse, et leur modélisation par des gaussiennes, de $o-CeBO_3$ (a) et CeB_3O_6 (b).

Notons que la non-modification des énergies de transition entre $o-CeBO_3$ et $o-LaBO_3:Ce$ indique que l'environnement chimique local du cérium est le même dans la matrice hôte $LaBO_3$ que dans $CeBO_3$ pur. Cette absence d'effet chromatique peut-être

expliqué par une relaxation du réseau autour de l'ion Ce^{3+} , ou par l'existence de microdomaines, comme cela a déjà été observée dans le cas des solutions solides $\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PS}_4$ (les rayons ioniques sont de 1,08 Å pour Y^{3+} , 1,19 Å pour Ce^{3+} et 1,22 Å pour La^{3+}) [5].

Tableau 4. Comparaison entre les valeurs des maxima des pics d'absorption de la transition Ce 4f-5d obtenues lors de nos travaux et celles données dans la littérature [13] pour des phases au lanthane dopées au cérium.

CeBO ₃	o-LaBO ₃ :Ce	CeB ₃ O ₆	LaB ₃ O ₆ :Ce
3,74	3,75	3,78	
4,56	4,66	4,37	4,59
5,10	5,15	4,56	4,77
5,34	5,34	5,01	5,04
5,71	5,77		5,66
		6,29	6,08

A l'opposé, pour CeB_3O_6 , nos résultats diffèrent notablement des données reportées par Dorenbos [13, 14] et Knittel et al. [15] pour $\text{LaB}_3\text{O}_6:\text{Ce}^{3+}$. Cette différence pourrait néanmoins en partie trouver son origine dans une contamination de leurs échantillons par o-CeBO₃, comme proposé par Knittel et al. [15]. Malgré tout, cette contamination ne suffit pas à elle seule à expliquer cette différence entre nos résultats et ceux de Knittel et al.

◆ EELS

L'évolution des coefficients d'extinction, obtenus par EELS, dans la gamme d'énergie [2-16] eV, est représentée **Figure 9**, pour o-CeBO₃ et CeB₃O₆ⁱⁱⁱ. Les deux spectres présentent une première bande d'absorption, très faible, s'étendant de 3 à 6 eV, avec un maximum d'absorption (k_{max}) d'environ 0,035. Suit un second pic d'absorption, intense, avec un seuil d'absorption à 6,92 et 7,36 eV, pour o-CeBO₃ et CeB₃O₆ respectivement, et qui s'étend jusqu'à plus de 16 eV. A cette bande est associé un coefficient d'extinction k_{max} d'environ 0,9, soit une valeur près de trente fois plus grande que pour la première absorption.

Comme nous venons de le voir avec la réflexion diffuse, le premier pic est attribué à la transition Ce 4f-5d. La **Figure 7** nous permet d'attribuer la bande d'absorption intense au

ⁱⁱ Notons que, à l'inverse des orbitales Ce5d, et du fait de leur forte localisation, les orbitales Ce4f ne peuvent donner lieu à un phénomène de conduction. Ainsi, la bande 4f ne peut être considérée comme faisant partie de la bande de conduction et le bas de la BC est constitué du bloc 5d.

ⁱⁱⁱ Précisons qu'il n'a pas été possible d'effectuer de mesures sur m-CeBO₃, du fait de la dégradation du composé sous le faisceau d'électrons.

transfert de charge $O^{2-}(2p)-Ce^{3+}(5d)$. Notons que dans la série de pigments $\gamma-Ce_2S_3:A$ ($A =$ alcalin) ^[16], l'absorption via la transition $Ce4f-5d$, pourtant autorisée selon les règles de sélection sur le spin et la symétrie, est aussi beaucoup moins intense que celle due au transfert de charge. Ceci provient selon toute vraisemblance de i) la très faible extension radiale des orbitales $4f$ ^[17] (et donc de la faible délocalisation des électrons $4f$) comparée aux orbitales $O2p$, ce qui implique une section efficace d'absorption faible pour la transition $4f-5d$, et ii) la faible concentration en électron $4f$, comparée à la concentration en électrons $O2p$, d'où une intensité de la transition $4f-5d$ par essence limitée par rapport à celle associée au transfert de charge $O2p-Ce5d$.

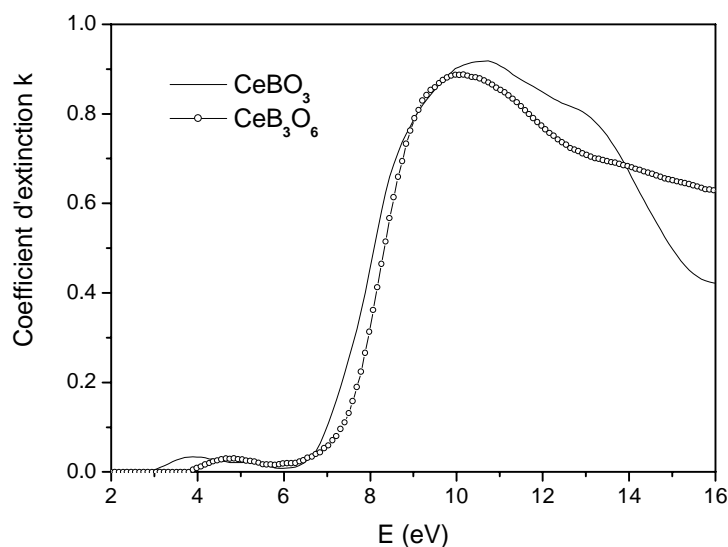


Figure 9. Coefficients d'extinction, entre 2 et 16 eV, obtenus par EELS, de o-CeBO₃ et CeB₃O₆.

Toutefois, dans le cas de $\gamma-Ce_2S_3$, la covalence de la liaison Ce-S, plus forte que celle de la liaison Ce-O, permet d'augmenter la délocalisation des électrons $4f$ le long des liaisons cérium-ligand, ce qui explique un k_{max} de l'ordre de 0,2, soit une valeur nettement supérieure à celle observée pour les borates.

1.2.4 Structure électronique

Les paramètres du calcul sont les suivants : $R_{mt}(Ce) = 2,4$ u.a., $R_{mt}(O) = R_{mt}(B) = 1,23$ u.a., $RK_{max} = 6$ et $G_{max} = 14$ Bohr⁻¹. Le nombre de points k dans la zone de Brillouin pour l'autocohérence est de 12, 24 et 10 pour o-CeBO₃, m-CeBO₃ et CeB₃O₆, respectivement, et de 60, 108 et 54 pour le calcul de ϵ_2 .

◆ *Description*

Les densités d'états (DOS) totales et projetées, entre -14 et 16 eV, de o-CeBO₃, m-CeBO₃ et CeB₃O₆ sont données sur les **Figures 10, 11 et 12**. Le niveau de Fermi est pris comme origine des énergies.

De manière générale, pour les trois composés, la bande de valence (BV), constituée des orbitales O2p, est située en dessous de $-2,5$ eV. La bande de conduction (BC) est située au-delà de 1 eV, les premiers niveaux étant constitués principalement des orbitales Ce 5d (au moins jusqu'à $6-7$ eV). La contribution des orbitales 2s et 2p du bore est beaucoup plus diluée que celle des orbitales Ce5d et elle est quasiment inexistante dans le bas de la BC. Les niveaux localisés Ce4f, occupés à un quatorzième, sont situés entre la BV et la BC.

Dans le cas des phases monoclinique et orthorhombique de CeBO₃ (**Figures 10 et 11**), la BV, à caractère O2p, se sépare distinctement en deux parties. La composante la plus basse en énergie est constituée des orbitales de l'oxygène fortement hybridées (et donc stabilisées) avec les orbitales du bore (fort caractère covalent de la liaison B-O), alors que le haut de la bande est constitué des orbitales de l'oxygène moins stabilisées, en raison d'une interaction à caractère plus ionique avec le cérium. Cet effet est moins visible pour CeB₃O₆ à cause des différents environnements de l'oxygène et de l'existence de chaînes infinies $1/\infty[\text{B}_3\text{O}_6]$, qui provoquent une plus forte dispersion en énergie des niveaux associés aux interactions B-O que dans le cas de triangles [BO₃] isolés.

Par ailleurs, dans le cas des phases CeBO₃, les oxygènes O1, O2 et O3 sont, respectivement, liés à quatre voisins (2B et 2Ce), trois voisins (2B et 1Ce) et trois voisins (1B et 2Ce). En conséquence, la DOS projetée des oxygènes O1 et O3 (interactions principalement ionique avec Ce) est plus importante en haut de la BV. *A contrario*, le caractère associé à l'oxygène O2 est essentiellement concentré en bas de BV, du fait de l'interaction principalement covalente avec les deux atomes de bore. La présence accrue d'interactions covalentes entre atomes d'oxygène et de bore se traduit également au niveau de la largeur de la bande de valence, celle-ci passant de $6,1$ eV et $6,3$ eV pour o et m-CeBO₃ à 9 eV pour CeB₃O₆^{iv}.

^{iv} Précisons que la largeur d'une bande est mesurée à partir de la DOS projetée de l'atome considéré. Dans le cas de la bande Ce5d, le haut de la bande est pris à la limite entre les pics bien définis et la partie possédant un caractère Ce résiduel.

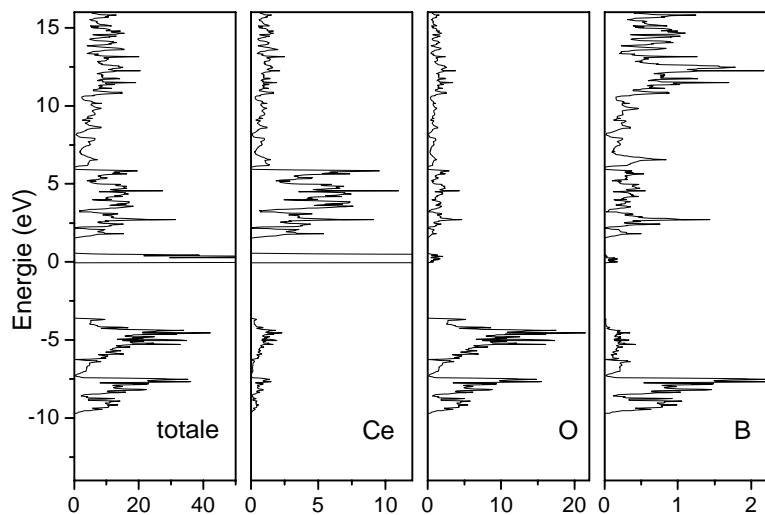


Figure 10. Densités d'états totale et partielles (Ce, O et B) de *o*-CeBO₃.

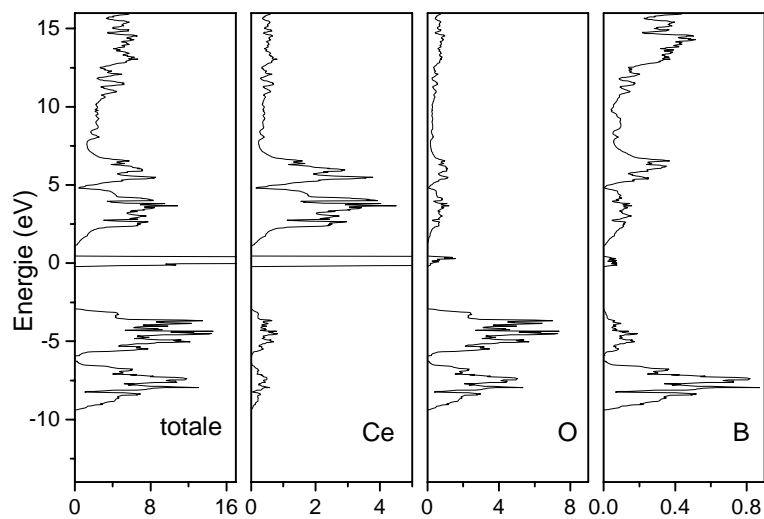


Figure 11. Densités d'états totale et partielles (Ce, O et B) de *m*-CeBO₃.

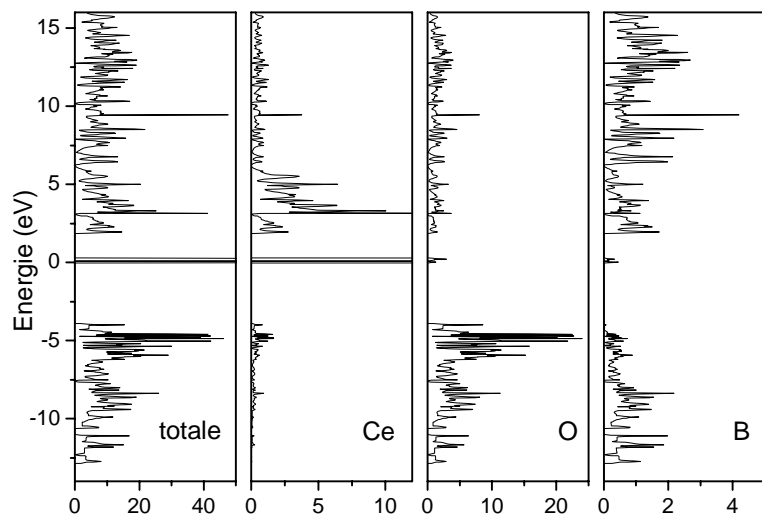


Figure 12. Densités d'états totale et partielles (Ce, O et B) de CeB₃O₆.

Comme attendu, la première sphère de coordination du cérium variant peu entre les deux phases, les largeurs des bandes $Ce5d$ pour $o\text{-CeBO}_3$ et $m\text{-CeBO}_3$ sont très similaires (de l'ordre de 5,1 eV). Par contre, la largeur pour CeB_3O_6 est significativement plus faible (4,4 eV). Cette diminution s'explique probablement par la différence de coordination du cérium, neuf dans les cas des phases $CeBO_3$, contre dix pour CeB_3O_6 .

◆ *Evolution des gaps*

Lors du passage de $o\text{-CeBO}_3$ à CeB_3O_6 , les mesures EELS ainsi que les calculs DFT montrent un accroissement du gap $O2p\text{-Ce}5d$ d'environ 0,5 eV (6,92 et 7,36 pour l'EELS et 5,16 et 5,73 eV pour la DFT^v). Cette augmentation peut s'expliquer par deux effets : une plus grande déstabilisation des orbitales $Ce5d$ lorsque la coordinence de cet atome augmente^[4] (9 dans $o\text{-CeBO}_3$ contre 10 dans CeB_3O_6), et une plus grande stabilisation des orbitales $O2p$ par interaction covalente quand le rapport B/O augmente. La comparaison du gap BV-BC, mesuré par DFT entre les deux polymorphes $CeBO_3$, met en évidence une différence de 0,4 eV (5,16 eV pour la phase orthorhombique contre 4,75 eV pour la phase monoclinique). Ceci peut-être relié à la présence de distances Ce-O plus courtes dans la phase orthorhombique. Le recouvrement orbitalaire et, par conséquent, la stabilisation (déstabilisation) des orbitales $O2p$ ($Ce5d$) sont plus forts dans $o\text{-CeBO}_3$ que dans $m\text{-CeBO}_3$. Quoiqu'il en soit, les structures électroniques de $m\text{-CeBO}_3$ et $o\text{-CeBO}_3$ sont très similaires, comme attendu du fait de leurs structures proches (première sphère de coordinence identique).

Revenons maintenant sur l'attribution des bandes d'absorption. L'énergie nécessaire à l'ajout d'un électron dans les orbitales $4f$ de l'ion Ce^{3+} est estimée à 6 eV, à cause de la faible extension spatiale des orbitales f et donc de la forte répulsion intrasite (terme de Hubbard). En conséquence, la première transition électronique observée autour de 3,5 eV (par EELS) ne peut être due qu'à la transition $Ce^{3+}\text{-}4f^1 \rightarrow 5d^0$. Le pic d'absorption situé à environ 7 eV ne peut, quant à lui, être attribué ni à une transitions inter cérium $4f^1 + 4f^1 \rightarrow 4f^2 + 4f^0$, de part sa trop forte intensité (et donc probabilité de transition), ni à une transitions $O2p \rightarrow Ce4f$, de part sa position en énergie. Ainsi, seule une transition de type transfert de charge BV-BC peut expliquer la présence de ce pic.

^v Les valeurs de gaps issues des calculs DFT sont mesurées en prenant la différence entre le dernier niveau occupé de la BV et le premier niveau vacant de la BC.

1.2.5 Calcul de ε et N

Comme nous l'avons explicité dans le chapitre I, à partir de la structure électronique, nous pouvons déduire les propriétés optiques d'un matériau dans l'approximation électrique dipolaire (voir chapitre I-2.1.3). Précisons, qu'afin de corriger le gap calculé, nous avons utilisé un « opérateur ciseau » (voir chapitre I-2.3.3) de 1,65, 1,75 et 1,8 eV pour *o*-CeBO₃, *m*-CeBO₃ et CeB₃O₆, respectivement (valeurs choisies pour obtenir le meilleur accord visuel entre les courbes calculée et mesurée).

Dans un premier temps, considérons l'effet de la prise en compte de la transition *O2p*-*Ce4f* au niveau de la simulation de ε_2 (**Figures 13a et b**). Nous constatons qu'un bien meilleur accord avec l'expérience est obtenu lorsque cette transition est négligée (**Figure 13b**). Ceci s'explique par l'existence du terme de Hubbard (voir partie précédente). Ainsi, la transition d'un deuxième électron vers la bande *4f* nécessite une énergie supplémentaire à la simple différence d'énergie entre la bande départ et la bande *4f*. Or, le décalage de la bande d'absorption et la diminution de son intensité qui en résultent ne sont pas pris en compte dans notre calcul. De ce fait, pour chacun des spectres de borates, nous avons soustrait manuellement la contribution de la transition *O2p*-*Ce4f*. Ce traitement a également été entrepris pour les transitions *f-f*.

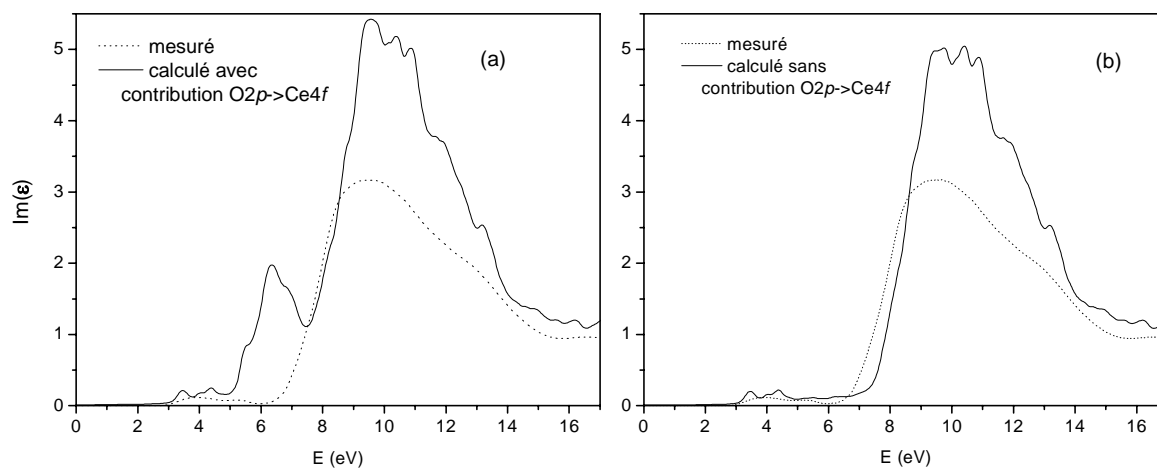


Figure 13. Comparaison de l'accord entre la mesure et le calcul de la partie imaginaire de ε , avec (a) et sans (b) la contribution de la transition *O2p*-*Ce4f*, pour *o*-CeBO₃

◆ *Partie imaginaire de ε*

Figure 14 sont reportées l'évolution de ε_2 , ainsi que les contributions des transitions *Ce 4f*→*5d*, *O2p*→*Ce5d* et *Ce 5p*→*5d*, dans la gamme d'énergie [0-35] eV, de *o*-CeBO₃ (a), de CeB₃O₆ (d) et de *m*-CeBO₃ (g). Précisons que les niveaux *Ce5p*, non représentés sur les schémas de DOS, sont situés en dessous de la bande *O2p*. La différence entre la

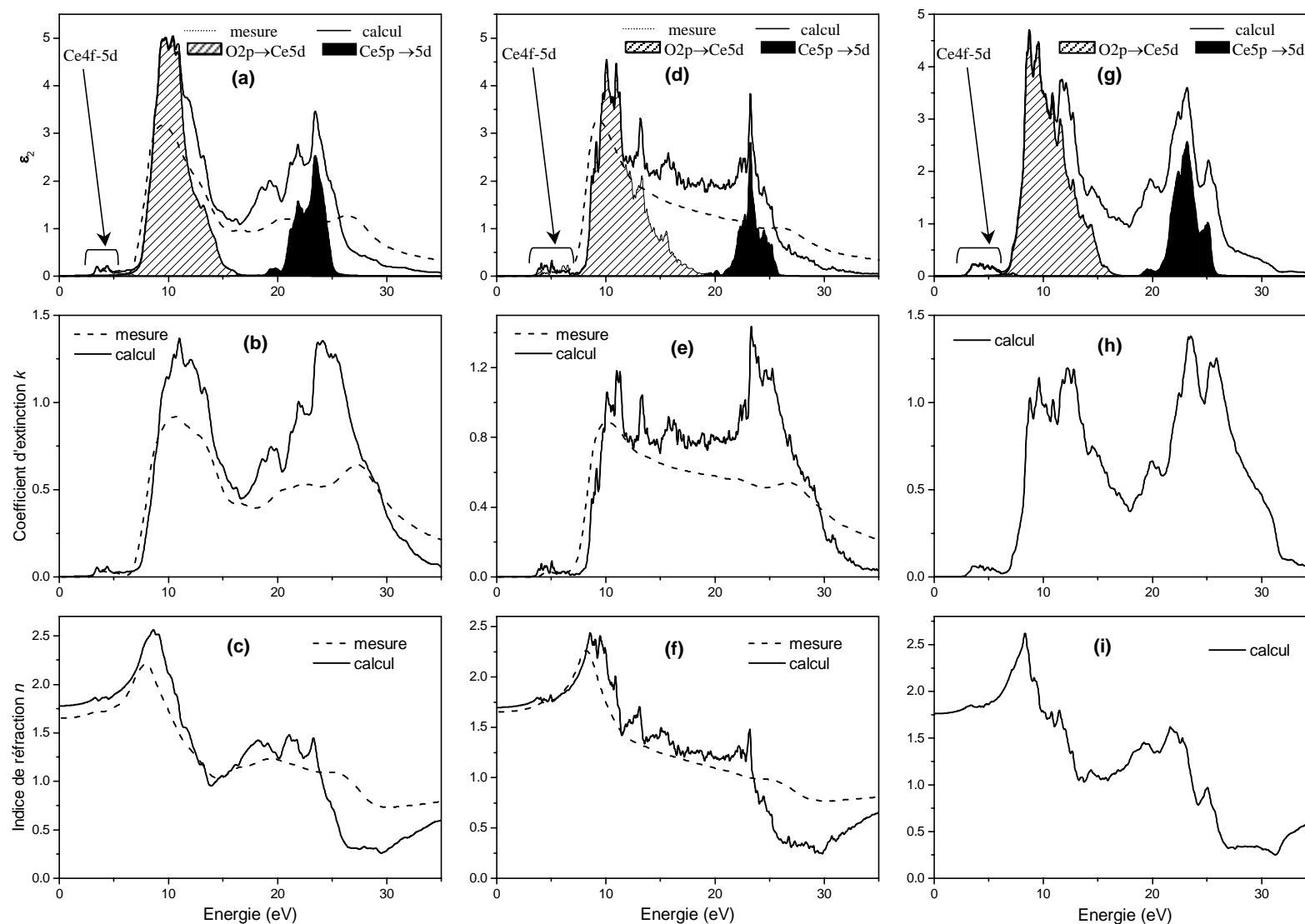


Figure 14 Variation en fonction de l'énergie de la partie imaginaire de ϵ (ϵ_2), du coefficient d'extinction (k) et de l'indice de réfraction (n) de *o*-CeBO₃ ((a), (b) et (c)), CeB₃O₆ ((d), (e) et (f)) et *m*-CeBO₃ ((g), (h) et (i)).

valeur totale et la somme des contributions précitées est due à la transitions $O2p-B2p$ (qui est située entre les deuxième et troisième pics), ainsi qu'au caractère $5d$ résiduel dans les états situés au-dessus de la bande $Ce5d$. Pour CeB_3O_6 , nous observons un continuum d'absorption après 7,5 eV, alors que deux pics se détachent distinctement pour $o-CeBO_3$. Ceci est en accord avec une transition $O2p-B2p$ proportionnellement plus intense, du fait du rapport B/Ce plus grand.

A la vue des spectres de ϵ_2 , nous pouvons noter le bon accord entre les allures des spectres mesurés et calculés, avec, pour chacun, trois pics d'absorption : un faible pic situé vers 5 eV (associé à la transition $Ce 4f \rightarrow 5d$) et deux pics intenses centrés vers 12 eV et 25 eV, respectivement (associés aux transitions $O2p \rightarrow Ce5d$ et $Ce 5p \rightarrow 5d$). Nous pouvons tout de même remarquer une erreur systématique sur la position de la troisième bande d'absorption. Une part importante de l'erreur réside dans le fait que la DFT est une théorie de l'état fondamental. Ainsi, plus les bandes sont situées loin au-dessus du niveau de Fermi, plus l'erreur sur leur position en énergie augmente.

◆ *k et n*

Le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction sont donnés **Figures 14b-c, e-f et h-i**. Là encore un bon accord est obtenu entre les mesures et les calculs. Dans le cas du spectre de k , nous retrouvons les trois pics dus aux transitions déjà mentionnées. Il est intéressant de noter que le calcul conduit au même ordre de grandeur pour le rapport $k_{\max}(4f-5d)/k_{\max}(\text{transfert de charge})$ que celui que nous avons obtenu par mesures EELS. Ceci confirme la justesse de la mesure EELS quant à la faible valeur de l'intensité d'absorption de la transition $Ce4f-5d$, comparativement au transfert de charge $O2p-Ce5d$.

Un point particulièrement important est la bonne estimation de l'indice à pertes nulles n_0 , les valeurs calculées étant de 1,78, 1,7 et 1,76 pour $o-CeBO_3$, CeB_3O_6 et $m-CeBO_3$. Comme nous l'avons précisé, la connaissance de n_0 est nécessaire lors de l'étape de normalisation des spectres EELS (Chapitre I-2.4.3), mais du fait qu'elle a rarement été mesurée, il est souvent nécessaire d'en faire une approximation. Dans le cas présent, la valeur avait été estimée à partir des valeurs d'indice de borate de métaux, à environ 1,65. Il semble que cette valeur ait été donc sous-estimée. Nous reviendrons sur ce point après la comparaison avec Ce_2O_3 .

Du point de vue de l'application, même si l'indice de réfraction des borates est dans la gamme souhaitée, c'est-à-dire inférieur à 1,8, ces composés ne sont pas pour autant de bons candidats potentiels. En effet, l'énergie trop importante de la transition $4f-5d$, ainsi

que sa très faible intensité, ne permettent pas de retenir ces composés. Toutefois, afin de mettre en lumière le rôle de la liaison chimique, et plus particulièrement de l'ionicté de la liaison Ce-O, dans l'évolution des propriétés optiques des composés au cérium III, nous avons comparé ces borates avec l'oxyde de cérium III, Ce_2O_3 .

1.3 Comparaison avec Ce_2O_3

1.3.1 Description structurale

Ce_2O_3 possède une structure de symétrie monoclinique (**Figure 15**), constituée d'octaèdres monocapés $[\text{CeO}_7]$, formant une structure tridimensionnelle. Chaque polyèdre $[\text{CeO}_7]$ est lié à quinze voisins par le partage de douze arêtes et de trois sommets. Les atomes d'oxygène sont en coordination octaédrique ou tétraédrique. Les distances Ce-O se répartissent entre 2,339 et 2,694 Å, avec une distance moyenne de 2,506 Å.

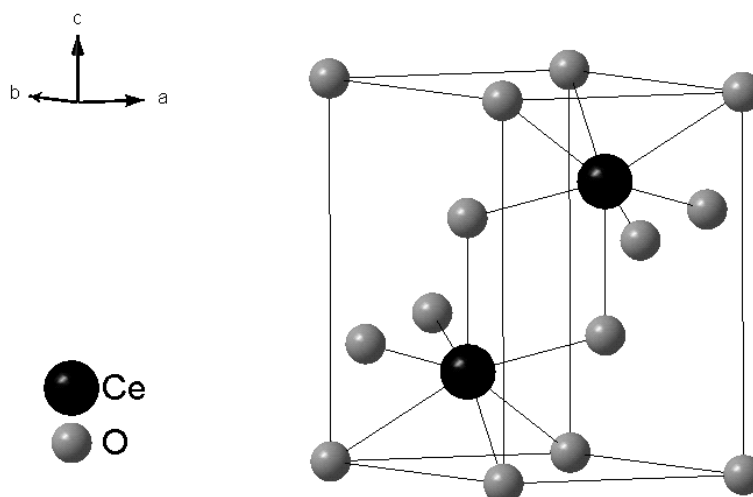


Figure 15. Maille unitaire de la structure de Ce_2O_3 .

1.3.2 Structure électronique

Les paramètres du calcul sont les suivants : $R_{\text{mt}}(\text{Ce}) = 2,4$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1,72$ u.a., $\text{RKmax} = 8$ et $G_{\text{max}} = 14 \text{ Bohr}^{-1}$. Le nombre de points k dans la zone irréductible de Brillouin est de 20 pour l'autocohérence et de 192 pour le calcul de ϵ_2 .

Les DOS totales et projetées, entre -8 et 15 eV, de Ce_2O_3 sont données **Figure 16**. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi. La structure électronique de Ce_2O_3 est semblable à celle des borates de cérium, les BV et BC étant constituées des orbitales $\text{O}2p$ et $\text{Ce}5d$, respectivement, et les orbitales $\text{Ce}4f$ étant situées entre les deux.

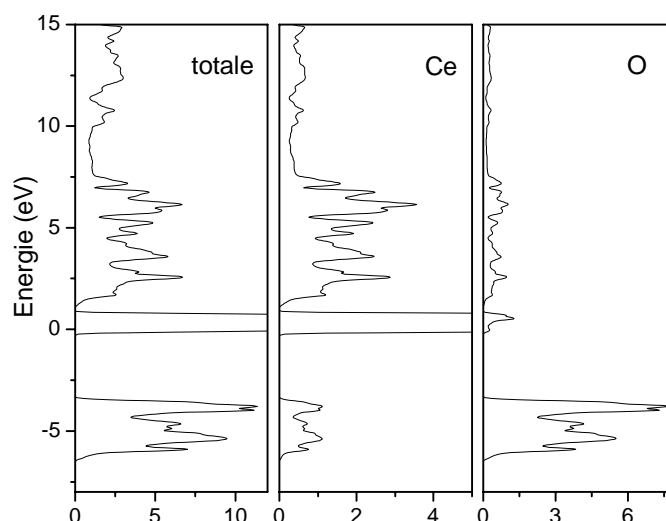


Figure 16. DOS, totale et projetée sur les différents éléments (Ce, O), de Ce_2O_3 .

Le passage de l'oxyde aux borates se traduit par une forte polarisation des orbitales de l'oxygène, en raison de la présence des atomes de bore. L'ajout de cette liaison concurrentielle entraîne une augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O, par effet inductif ^[18]. Dans le cas présent, nos calculs indiquent que l'augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O entraîne une diminution de 22 et 27 % de la contribution des orbitales 5*d* dans la bande de valence entre Ce_2O_3 et CeBO_3 et CeB_3O_6 , respectivement, la diminution étant de 29 et 31% pour les orbitales 4*f*. Ceci à également une incidence sur la distance moyenne Ce-O, qui passe de 2,51 Å pour Ce_2O_3 à ~2,57 Å pour les borates (cette variation des distances s'explique aussi en partie par la différence de coordination du cérium, 7 pour Ce_2O_3 , contre 9 et 10 pour les borates).

Une première conséquence de l'augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O est la diminution de la dispersion de la bande Ce5*d*, qui passe de 6,3 pour Ce_2O_3 à 4,4 eV pour les borates. A ceci s'ajoute une diminution de l'écrantage de la charge du noyau du cérium, induisant un abaissement de l'énergie de ses orbitales. Les orbitales 4*f*, plus localisées, sont plus sensibles à ce deuxième effet que les orbitales 5*d*. Ces deux effets induisent une augmentation du gap 4*f*-5*d* dans le cas des borates. Une telle évolution avait déjà été observée lors de l'étude comparative de $\gamma\text{-Ce}_2\text{S}_3$ et CePS_4 ^[3].

La **Figure 17**, sur laquelle nous avons reporté les DOS de Ce_2O_3 , o- CeBO_3 et CeB_3O_6 , illustre cette évolution. Précisons que, pour comparer les DOS de ces différents composés, nous avons choisi comme origine commune des énergie les niveaux 1*s* du cérium. En effet, ces niveaux profonds (électrons de cœur) sont peu sensibles à la liaison chimique, et nous pouvons considérer qu'ils sont invariants. Ajoutons toutefois que ceci n'est valable que

parce que le degré d'oxydation du cérium n'est pas modifié. Nous voyons clairement pour les borates le décalage vers les basses énergies des niveaux $4f$.

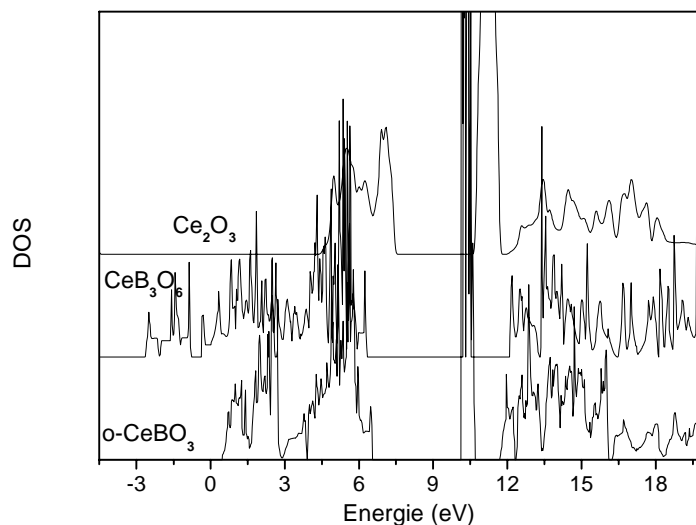


Figure 17. Comparaison des DOS de Ce_2O_3 , o-CeBO_3 et CeB_3O_6 .

Dans le cas de la bande $\text{O}2p$, la plus grande homogénéité de l'environnement des atomes d'oxygène, qui ne sont plus liés qu'à des atomes de cérium, se traduit par une diminution de la largeur de la bande, qui passe d'environ 6 et 9 eV pour les borates, à seulement 3,1 eV pour Ce_2O_3 . Malgré tout, le gap $\text{O}2p\text{-Ce}5d$ diminue : il est supérieur à 5,16 eV pour les borates et de 4,7 eV pour Ce_2O_3 . Plusieurs effets pourraient expliquer cette variation : i) une stabilisation moins grande des orbitales $\text{O}2p$ dans le cas de l'oxyde, puisqu'elles n'ont plus d'interactions covalentes avec le bore, ii) une plus faible déstabilisation des orbitales $\text{Ce}5d$, du fait de la plus faible coordinence du cérium dans le cas de l'oxyde (7 contre 9 et 10 pour les borates) et iii) une largeur plus importante de la bande $\text{Ce}5d$ pour l'oxyde. D'après la **Figure 17**, l'effet principal est le décalage de la BV.

1.3.3 Calcul de ε et N

Nous avons représenté la partie imaginaire de ε déduite du calcul DFT, entre 0 et 35 eV, ainsi que les contributions des transitions $\text{Ce } 4f \rightarrow 5d$, $\text{Ce } 5p \rightarrow 5d$ et $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}5d$, pour Ce_2O_3 (**Figure 18a**). La différence entre la courbe totale et la somme des contributions est due aux transitions vers les niveaux situés au-dessus du bloc $\text{Ce}5d$ ($\text{Ce}6s$, $\text{Ce}6p$, $\text{O}3s$, $\text{O}3p, \dots$). Le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction sont donnés **Figures 18b** et **c**.

L'allure des spectres est proche de celle des borates, avec la présence de trois transitions, mais d'intensités plus grandes. Ceci est particulièrement visible pour la transition $\text{Ce } 4f \rightarrow 5d$, avec une valeur de k_{max} de l'ordre de 0,2, soit environ trois fois plus

que pour les borates (0,06). Comme nous l'avons mentionné précédemment (voir 1.2.3), nous retrouvons l'effet de l'augmentation de l'ionicité de la liaison Ce-O. L'ionicité augmentant, la délocalisation des électrons Ce4*f* diminue, conduisant donc à une section efficace d'absorption de la transition Ce 4*f*→5*d* plus faible dans le cas des borates. Ajoutons que les valeurs obtenues par EELS (plus faibles que celles calculées) pour les borates et γ -Ce₂S₃ sont de 0,035 et 0,2, soit une multiplication par 5,7. Ainsi, l'intensité de la transition Ce4*f*-5*d* augmente selon l'ordre suivant : CeB_xO_y < Ce₂O₃ < γ -Ce₂S₃, c'est-à-dire quand la covalence de la liaison Ce-Q (Q=O et S) augmente.

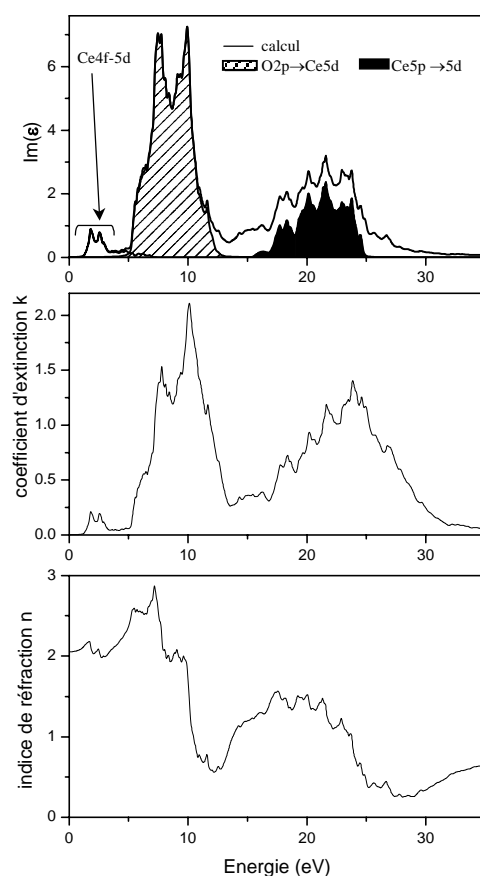


Figure 18 Calcul de $\text{Im}(\epsilon)$ (a), avec les contributions des différentes transitions, du coefficient d'extinction (b) et de l'indice de réfraction (c), de 0 à 40 eV, pour Ce₂O₃.

La même explication peut être donnée pour l'augmentation de l'intensité de la transition Ce5*p*-5*d*, qui est multipliée par deux. Par contre, dans le cas des transitions O2*p*-Ce5*d*, la plus forte intensité s'explique par une liaison Ce-O plus covalente, et donc un meilleur recouvrement orbitalaire O2*p* / Ce5*d*, dans Ce₂O₃.

L'augmentation de l'intensité des transitions, ainsi que la diminution du gap O2*p*-Ce5*d*, se traduisent aussi au niveau de l'indice par une valeur de n_0 de 2.05 pour Ce₂O₃, contre 1,78, 1,76 et 1,7 pour o-CeBO₃, m-CeBO₃ et CeB₃O₆, respectivement (cf chapitre I-

2.2.2). La plus forte augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O dans le cas de CeB_3O_6 explique l'indice légèrement inférieur de ce composé.

1.4 Estimation de n_0

1.4.1 Remarque préliminaire

L'indice à perte nulle, n_0 , est défini comme la valeur de l'indice à énergie nulle, aussi bien pour les spectres obtenus par EELS que par DFT. Précisons que, puisque nous ne prenons pas en compte les contributions à basse énergie (phonons,...), l'indice n'est pas égal à l'indice statique, mais correspond simplement à l'intersection de la courbe de l'indice avec l'axe des ordonnées. Mais, comme nous l'avons précisé dans le premier chapitre (2.1.2), ces contributions à basses énergies n'influent pas sur la valeur de l'indice dans la partie UV-visible du spectre (ajoutons que des méthodes de calcul de réponse linéaire permettent d'obtenir cet indice statique, avec le code ABINIT par exemple).

De plus, la valeur de l'indice variant très rapidement pour les énergies proches d'un pic d'absorption, il est difficile d'obtenir de manière précise la valeur de l'indice dans ces zones. Il serait nécessaire de déterminer de manière très exacte l'intensité de l'absorption, ce que nous ne pouvons obtenir ni par EELS, ni par DFT. Ainsi, nous avons considéré que l'indice à perte nulle, moins sensible aux variations d'intensité dans l'UV, représentait une bonne approximation de la valeur de l'indice dans la partie visible du spectre. Nous comparerons donc les valeurs d'indice répertoriées aux valeurs de n_0 déterminées par le calcul.

1.4.2 Relation de Gladstone-Dale

Une estimation de l'indice de réfraction, avec une erreur de l'ordre de 5-10%, est possible en utilisant la formule de Gladstone-Dale ^[19] : $n = 1 + \rho \sum m_i a_i$, ρ étant la densité du composé considéré $M_x^{a+} M_y^{b+} O_z$, m_i la fraction massique et a_i un coefficient de réfraction empirique des oxydes binaires constitutifs $M_v^{a+} O_w$ et $M_t^{b+} O_u$. Ainsi l'indice de réfraction d'un oxyde complexe peut-il être vu comme la somme des contributions des oxydes binaires le constituant.

Dans le cas de CeBO_3 et CeB_3O_6 , les binaires constitutifs sont Ce_2O_3 et B_2O_3 . Du fait de son instabilité à l'air, les propriétés optiques de Ce_2O_3 n'ont pas été déterminées expérimentalement. Grâce à la valeur de n_0 donnée par le calcul DFT, nous pouvons

calculer $a_i(\text{Ce}_2\text{O}_3) = 0,15$ et ainsi appliquer la formule, le coefficient de réfraction tabulé $a_i(\text{B}_2\text{O}_3)$ étant $0,24$ ^[19]. Les valeurs alors obtenues avec la formule de Gladstone-Dale pour o-CeBO₃ ($\rho = 5,46$), m-CeBO₃ ($\rho = 5,26$) et CeB₃O₆ ($\rho = 4,30$) sont 1,89, 1,87 et 1,79, respectivement, à comparer aux résultats obtenus avec le calcul DFT, 1,78, 1,76 et 1,7, respectivement. Nous constatons là encore le très bon accord entre les valeurs, une différence de l'ordre de 0,1 existant entre le calcul DFT et l'application de la formule de Gladstone-Dale. De plus, la différence d'indice entre les deux formes de CeBO₃ est la même pour les deux méthodes, 0,02, et la différence entre les indices de o-CeBO₃ et CeB₃O₆ est quasi-identique (0,1 contre 0,08 pour la DFT). Notons tout de même qu'une variation de la valeur de l'« opérateur ciseau », en modifiant le gap, modifie la valeur de n_0 . Donc des différences de l'ordre de 0,01 entre composés doivent être prises avec précaution. Retenons malgré tout l'excellent accord entre les deux méthodes.

Pour des composés présentant plusieurs formes cristallographiques, la formule de Gladstone-Dale permet d'obtenir une relation, $n = 1 + x\rho$, liant l'indice et la densité de la phase. Ainsi, dans les cas de TiO₂ et de SiO₂, nous avons $x = 0,4$ et $0,23$, respectivement. Si nous appliquons la formule de Gladstone-Dale à CeBO₃, nous obtenons $x = 0,166$, contre $0,144$ calculé en utilisant les indices obtenus par DFT.

En conclusion, nous pouvons dire que ces résultats montrent la complémentarité des calculs avec l'expérience. Dans le cas où la maille du composé à étudier n'est pas trop grande (moins d'une trentaine d'atomes par maille), il est possible de simuler directement le spectre complet. Dans le cas contraire, le calcul peut nous permettre d'obtenir des informations manquantes sur les binaires constitutifs. Il est alors possible de faire une estimation plus précise de l'indice de réfraction, nécessaire pour le traitement des spectres EELS. Le point fort des calculs reste néanmoins leur aptitude, d'une part, à discuter de façon quantitative des valeurs de n et k en fonction de l'ionocovalence des liaisons chimiques et, d'autre part, de mettre en exergue les différents paramètres chimiques qui gouvernent les données physiques.

1.5 Conclusion

Lors de cette étude des borates de cérium, nous avons montré que les phases o-CeBO₃, mCeBO₃ et CeB₃O₆ sont isostructurales aux composés au lanthane. Nous avons déterminé, lors de leur caractérisation que le gap optique du à la transition Ce4*f*-5*d* est situé vers 3,5 eV. La bande d'absorption créée par le transfert de charge O2*p*-Ce5*d* est, elle, observée

vers 10 eV. La faiblesse de l'intensité de la transition $Ce4f-5d$ a été reliée à la forte localisation et à la faible concentration des électrons $4f$.

L'énergie de cette transition est en accord avec l'évolution constaté entre $\gamma-Ce_2S_3$ et $CePS_4$, c'est-à-dire un accroissement de cette énergie avec l'augmentation de l'ionicité de la liaison Ce-Q (Q=O ou S). Cette variation est expliquée par la stabilisation des orbitales $4f$ lors de l'augmentation de la charge nucléaire effective.

De même, l'intensité de la transition $Ce4f-5d$ a été reliée à l'ionicité de la liaison Ce-O. Ainsi, nous avons montré que des borates à Ce_2O_3 (augmentation de la covalence), l'intensité de cette transition est multipliée par trois. Concomitamment, du fait d'un meilleur recouvrement orbitalaire, l'intensité du transfert de charge $O2p-Ce5d$ croît. En contrepartie d'une meilleure absorption, l'indice de réfraction de l'oxyde (2,05) est significativement plus grand que ceux des borates (~1,73).

Précisons ici que dans le cadre de cette étude nous avons aussi synthétisé et caractérisé les phosphates de cérium suivant : $CePO_4$, CeP_3O_9 , $3 H_2O$ et CeP_3O_9 . Les propriétés optiques sont comparables à celles obtenus pour les borates de cérium, à savoir : i) même ordre de grandeur pour le rapport d'intensité entre la transition $Ce4f-5d$ et le transfert de charge anion-cation, ii) le bord d'absorption de la transition Ce- $4f-5d$ est situé vers 3,5 eV, iii) le seuil d'absorption de la transition est situé à plus haute énergie, variant entre 6,6 et 7,75 eV, selon le degré de condensation du phosphate.

Un grand intérêt de cette étude est de nous avoir permis de valider l'utilisation du code Wien2k pour calculer l'indice complexe. Même dans un cas particulier, puisque mettant en jeu des orbitales $4f$, l'accord entre les calculs et les mesures est très bon. Cela nous permettra donc d'utiliser cet outil de manière « prédictive », comme dans le cas de Ce_2O_3 , et de manière quantitative, pour le calcul de l'intensité du coefficient d'extinction.

Du point de vue de l'application, les borates de cérium ne sont pas de bons candidats en tant qu'absorbants UV. L'indice de réfraction de ces composés est dans la fourchette du cahier des charges, mais aussi bien la position du bord du premier pic d'absorption, situé à 3,5 eV, que la faible intensité de la transition, ne respectent pas les critères exigés. Même si ces trois propriétés peuvent être modulées en modifiant l'ionicité de la liaison O-Ce, comme la comparaison avec Ce_2O_3 l'a montré, l'intensité de la transition Ce $4f-5d$ reste malgré tout très faible comparée à celle du transfert de charge $O2p-Ce5d$.

Chapitre II

Partie 2 : Oxydes de cérium IV : transfert de charge O-Ce

2.1 Introduction

Nous avons montré dans la partie précédente que, pour avoir une forte absorption, il était préférable que le mécanisme d'absorption soit plutôt de type transfert de charge anion-cation que du type *f-d*. On peut également prédire qu'un transfert de charge anion-cation sera préférable à un transfert d'intervallence entre deux cations, l'hybridation des orbitales d'un métal avec ses ligands étant *a priori* plus importante que l'hybridation entre deux cations, du fait d'un recouvrement orbitalaire beaucoup plus faible. Bien que CeO_2 soit déjà connu pour ses propriétés d'absorbant UV de première génération ^[20-23], nous nous sommes intéressés aux oxydes de cérium IV car, comme CeO_2 , ils peuvent présenter un gap optique satisfaisant et une absorption intense. De plus, du fait de la simplicité de leurs structures, ils fournissent un modèle pour étudier la relation entre indice complexe et liaison chimique. Nous avons étudié trois composés : CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 . Nous

présenterons tout d'abord leurs propriétés optiques, déterminées par réflexion diffuse et mesures EELS, puis par DFT. Nous chercherons ensuite à expliquer l'évolution des spectres d'absorption de ces composés en fonction de l'ionicté de la liaison Ce-O et de l'arrangement structural.

2.2 Synthèse et structure

2.2.1 Synthèse

La poudre d'oxyde de cérium, CeO_2 (99,99%), utilisée pour les mesures et pour les synthèses des composés au strontium, nous a été fournie par Rhodia Electronics and Catalysis. Notons qu'un recuit à 1200°C pendant une semaine a été effectué pour obtenir des particules de taille suffisante (c'est-à-dire de diamètre supérieur à quelques microns, voir annexe) pour la détermination du gap optique du matériau par mesures de réflexion diffuse. La méthode de synthèse utilisée pour préparer SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 est inspirée de celle reportée par van Pieterse et al. ^[24]. Sr_2CeO_4 a été préparé à partir d'un mélange (rapport Ce/Sr de 1/2,2, l'excès de carbonate de strontium est pris pour compenser son hydratation) de CeO_2 et de carbonate de strontium, SrCO_3 (Prolabo, 99%), chauffé sous air à 1000°C pendant 15 heures. Trois broyages intermédiaires suivis d'un recuit de 15 heures à 1000°C sont nécessaires à l'obtention d'un matériau pur. Dans le cas de SrCeO_3 , la méthode est similaire, avec un rapport Ce/Sr de 1/1,1. Après chauffage, la poudre de SrCeO_3 obtenue est de couleur marron. Aucune trace d'impureté n'étant détectée par diffraction des rayons X, la coloration est attribuée à la présence de Ce^{3+} , associée à une légère non stœchiométrie en oxygène. Un recuit à 1000°C sous une atmosphère d'oxygène permet d'obtenir une poudre pure (par diffraction des rayons X) et de couleur homogène blanc crème.

2.2.2 Description structurale

CeO_2 cristallise dans la structure fluorite ^[25], CaF_2 , et peut être décrite comme étant composé de cubes $[\text{CeO}_8]$ partageant chacune de leurs arêtes avec un cube adjacent (**Figure 19**). Alternativement, la structure peut être décrite à partir de tétraèdres $[\text{OCe}_4]$ partageant leurs arêtes avec les tétraèdres adjacents. La distance moyenne Ce-O est de $2,33 \text{ \AA}$. SrCeO_3 dérive de la structure perovskite ^[26] : chaque octaèdre $[\text{CeO}_6]$ partage chacun de ses sommets avec un octaèdre voisin, résultant en une structure 3D (**Figure 19**). Les atomes d'oxygène sont situés au centre de tétraèdres $[\text{OCe}_2\text{Sr}_2]$ (oxygènes apicaux

O^{ap}) distordus et de pyramides à base carrée [OCe_2Sr_3] (oxygènes équatoriaux $O^{éq}$). La distance moyenne Ce-O est de 2,24 Å, soit une valeur inférieure à ce qui est observé dans CeO_2 , en accord avec la diminution du rayon ionique de Ce^{IV} en passant d'une coordination huit (1,14 Å) à six (1,01 Å). Enfin, la structure de Sr_2CeO_4 ^[27] peut être décrite à partir de l'association d'octaèdres [CeO_6] partageant deux arêtes en vis-à-vis, pour former des chaînes infinies $1/\infty[CeO_4]$, séparées par les cations Sr^{2+} (**Figure 19**). Deux types d'environnements pour l'oxygène sont observés : des bipyramides trigonales [OCe_2Sr_3] pour les oxygènes équatoriaux ($O^{éq}$) et des pyramides à base carrée [OSr_4Ce] pour l'oxygène apical (O^{ap}). La distance moyenne Ce-O est de 2,27 Å, soit une valeur légèrement supérieure à celle observée dans $SrCeO_3$, où le cérium présente la même coordination.

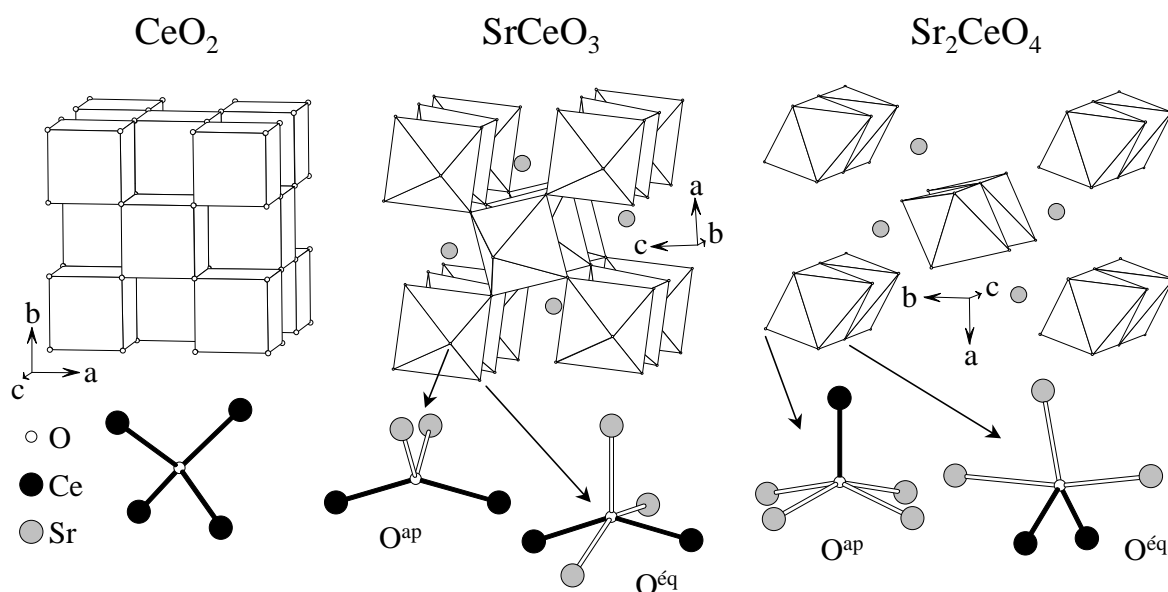


Figure 19. Schéma des structures de CeO_2 , $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 , ainsi que les environnements des atomes d'oxygène.

2.3 Propriétés optiques

2.3.1 Réflexion diffuse

Comme dans le cas des borates, et afin de permettre la discussion sur les propriétés optiques, la structure de bande schématique caractéristique des oxydes de cérium IV est représentée **Figure 20**, avec les principales transitions mises en jeu. La bande de valence a principalement un caractère $O2p$, tandis que la bande de conduction est à caractère majoritairement $Ce5d$. Entre les deux sont situés les niveaux $Ce4f$, vides. Nous reviendrons

sur ces points dans les paragraphes suivants. Les spectres de réflexion diffuse de CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , après transformation de Kubelka-Munk, sont donnés sur la **Figure 21**. Entre 2 et 5 eV, les trois composés présentent une bande d'absorption large, avec un seuil d'absorption situé à 3,25, 3,20 et 3,50 eV pour CeO_2 , Sr_2CeO_4 et SrCeO_3 , respectivement. La raideur du seuil d'absorption diminue de CeO_2 à SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 . Dans les cas de CeO_2 et SrCeO_3 , cette bande d'absorption peut clairement être subdivisée en deux pics, alors que pour Sr_2CeO_4 , un seul pic est observé, avec un épaulement à basse énergie ($\sim 3,5$ eV). La valeur du gap optique de CeO_2 obtenue par réflexion diffuse est en accord avec les résultats de Marabelli et al. ^[28] ($E_g \sim 3,00$ eV), obtenus par spectroscopie de réflectance totale, et ceux de Wuilloud et al. ^[29], obtenus par spectroscopie de photoélectrons X (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) et Bremsstrahlung Isochromatic Spectroscopy (BIS)^{vi}. Nous attribuons l'origine de ce gap à un transfert de charge de O^{2-} vers Ce^{4+} , et plus précisément à la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ (voir ci-dessous partie 2.4), en accord avec Wuilloud et al. ^[29].

Sr_2CeO_4 est un composé fluorescent, absorbant dans l'UV et émettant dans le bleu. Il a été prouvé que cette fluorescence a pour origine le transfert de charge $\text{Ce}4f \rightarrow \text{O}2p$ ^[24, 30], le mécanisme de fluorescence est donc le suivant : absorption dans l'UV par les transitions $\text{O}2p\text{-Ce}4f$ et $\text{O}2p\text{-Ce}5d$ puis émission dans le bleu par le transfert de charge $\text{Ce}4f\text{-O}2p$. De ce fait, la limite à basse énergie de la bande observée sur le spectre d'excitation^{vii} fournit une bonne approximation de la valeur du gap optique du composé. En utilisant la courbe

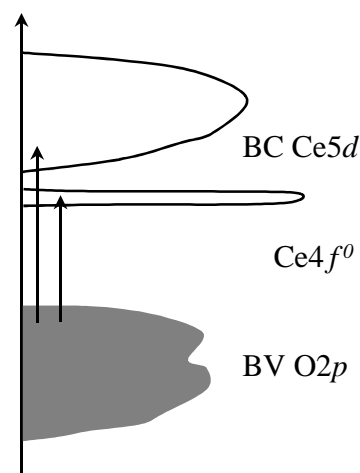


Figure 20. Schéma de la structure de bande des oxydes de cérium IV. Les flèches symbolisent les transitions électroniques attendues sous irradiation dans le visible et l'UV.

^{vi} Aussi appelée Inverse Photoelectron Spectroscopy (IPES). L'échantillon est soumis à un bombardement électronique. Certains des électrons subissent des transitions vers les niveaux vides de la bande de conduction, en émettant un photon. Connaissant l'énergie initiale de l'électron et du photon, on en déduit l'énergie des niveaux de la bande de conduction. Cette technique permet donc de sonder les niveaux situés au-dessus du niveau de Fermi, avec cependant une résolution en énergie assez faible.

^{vii} Spectre obtenu par la mesure de l'intensité de la fluorescence, à une longueur d'onde d'émission donnée, en fonction de la longueur d'onde du rayonnement d'excitation.

donnée par van Pieterse et al. ^[24], nous trouvons une valeur de 3,3 eV, en accord avec les 3,2 eV que nous avons obtenu.

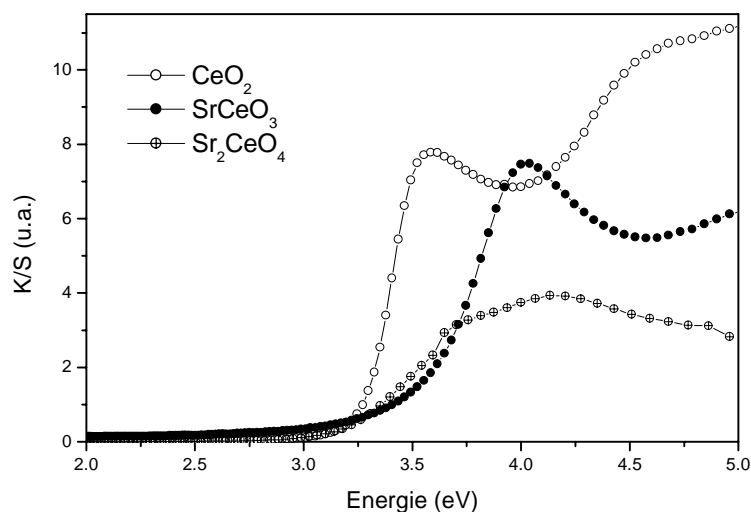


Figure 21. Spectres de réflexion diffuse entre 2 et 5 eV, après transformation de Kubelka-Munk, de CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 .

Dans le cas de SrCeO_3 , aucune donnée concernant ses propriétés optiques n'a pu être trouvée. Mais, de part sa composition, sa coordinence, identique à celle de Sr_2CeO_4 , et la valeur de son gap optique, proche de celles obtenues pour CeO_2 et Sr_2CeO_4 , il semble raisonnable de penser que le même mécanisme sera mis en jeu lors de l'absorption du rayonnement UV.

2.3.2 EELS

La **Figure 22** rassemble l'évolution des coefficients d'extinction entre 2 et 16 eV, obtenus par EELS, pour CeO_2 , SrCeO_3 and Sr_2CeO_4 . Le spectre de CeO_2 peut être décomposé en quatre pics, que nous pouvons regrouper en deux bandes d'absorption : une première bande, centrée autour de 4 eV, constituée du pic situé à plus basse énergie, et une seconde, centrée vers 11 eV, constituée des trois autres contributions. Selon toute vraisemblance, la première bande d'absorption correspond à la transition électronique $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ et la deuxième bande à la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}5d$. La plus faible largeur de la première bande d'absorption par rapport à la deuxième s'explique par la différence entre les niveaux accepteurs. La bande $4f$, constituée de niveaux très localisés, est beaucoup moins large que la bande $5d$, constituée de niveaux beaucoup plus dispersés (voir **Figure 20** et ci-dessous 2.4).

Les valeurs de gap obtenues par EELS sont 3,15, 3,5 et 3,7 eV pour CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , respectivement. Si, pour CeO_2 et SrCeO_3 , l'accord avec la réflexion diffuse est

satisfaisant (voir **Tableau 5**), il n'en va pas de même pour Sr_2CeO_4 , où une différence de 0,7 eV est observée. Deux phénomènes peuvent expliquer cette différence. Le premier est une décomposition de l'échantillon par réaction avec l'air et formation de carbonate de strontium et d'une phase inconnue (cette dégradation a déjà été reportée par Park et al. ^[31]). Les observations par MET montrent effectivement l'existence de carbonate de strontium de taille nanométrique (et de ce fait non détecté par diffraction des rayons X) à la surface des grains de Sr_2CeO_4 (**Figure 23**). Mais, du fait de la faible taille du faisceau d'électrons, les spectres EELS ont été collectés dans des zones contenant à la fois du cérium et du strontium et non carbonatées, mais dont la composition n'a pu être mesurée (détermination non quantitative des éléments à partir des seuils d'absorption observables dans la région des pertes de cœur des spectres EELS, voir chapitre I-2.4.1).

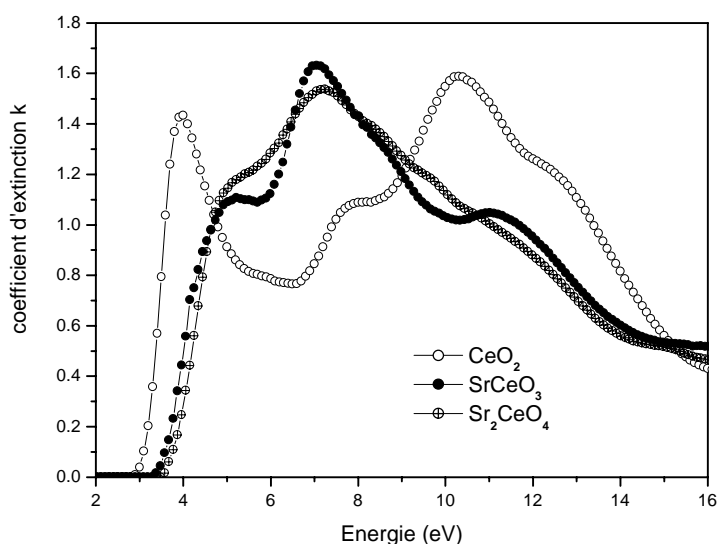


Figure 22. Coefficients d'extinction entre 2 et 16 eV, obtenus par EELS, pour CeO_2 , SrCeO_3 et « Sr_2CeO_4 ».

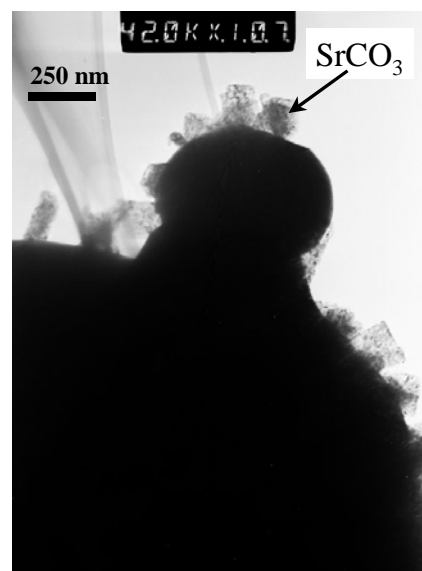


Figure 23. Image MET d'un grain de « Sr_2CeO_4 ».

La deuxième possibilité, que nous privilégions, consisterait en une dégradation du produit sous le faisceau d'électrons, avec formation d'une phase non identifiée. Les résultats de la réflexion diffuse étant en accord avec ceux de la littérature, nous retiendrons la valeur de gap de 3,2 eV, obtenue par cette méthode, pour Sr_2CeO_4 .

Pour SrCeO_3 , la séparation énergétique des transitions $\text{O}2p\text{-Ce}4f$ et $\text{O}2p\text{-Ce}5d$ est plus faible que pour CeO_2 , et nous observons un plus fort recouvrement des bandes d'absorption. Néanmoins, les quatre pics d'absorption sont toujours discernables. Comme le montre la **Figure 22**, le recouvrement des deux bandes s'explique principalement par le décalage vers les basses énergies de la deuxième bande, donc par la diminution du gap

O2p-Ce5d de CeO₂ à SrCeO₃. Le rapprochement des deux bandes trouvent aussi son origine dans l'augmentation du gap O2p-Ce4f.

2.4 Structure électronique

Les paramètres utilisés dans les calculs des structures électroniques de CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄ sont les suivants : $R_{\text{mt}}(\text{Ce}) = 2,4$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1,72$ u.a. et $R_{\text{mt}}(\text{Sr}) = 2,3$ u.a., $RK_{\text{max}} = 8$ et $G_{\text{max}} = 14$ Bohr⁻¹. Le nombre de points k dans la zone irréductible de Brillouin utilisés pour l'autocohérence est de 16, 18 et 48 pour CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, respectivement. 104, 180 et 180 points k ont été utilisés pour le calcul de ϵ_2 .

2.4.1 Description

Les densités d'états (DOS) totales et projetées, entre -5 et 18 eV, de CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄ sont données sur les **Figures 24, 25** et **26**. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi.

Comme pour les composés au cérium III, la DOS peut être divisée en trois parties : i) la BV, à caractère principalement O2p, située en dessous du niveau de Fermi ; ii) la bande de conduction, à caractère Ce5d, et Sr4d pour les composés au strontium, située à 5,75, 5,3 et 4,4 eV au-dessus du niveau de Fermi pour CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, respectivement ; iii) le bloc 4f, constitué d'orbitales très localisées, intercalé entre la BV et la BC, située à 2, 2,4 eV et 2,2 eV au-dessus du niveau de Fermi pour CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, respectivement. La principale différence par rapport aux borates de cérium réside dans le fait que le bloc 4f soit vide.

Les orbitales Ce4f étant distinctement situées plus bas en énergie que les orbitales Ce5d, ceci confirme l'attribution des bandes d'absorption donnée précédemment, c'est-à-dire la transition O2p → Ce4f pour le premier pic et la transition O2p → Ce5d pour la seconde bande. La différence entre les gaps mesurés et calculés (**Tableau 5**) est justifiée par la sous-estimation habituelle du gap par les méthodes DFT et le difficile positionnement en énergie des orbitales 4f, très localisées. Précisons qu'au regard de l'aspect général de la DOS, les résultats obtenus pour CeO₂ sont en accord avec les calculs déjà reportés, effectués avec des méthodes DFT et Hartree-Fock ^[32-35].

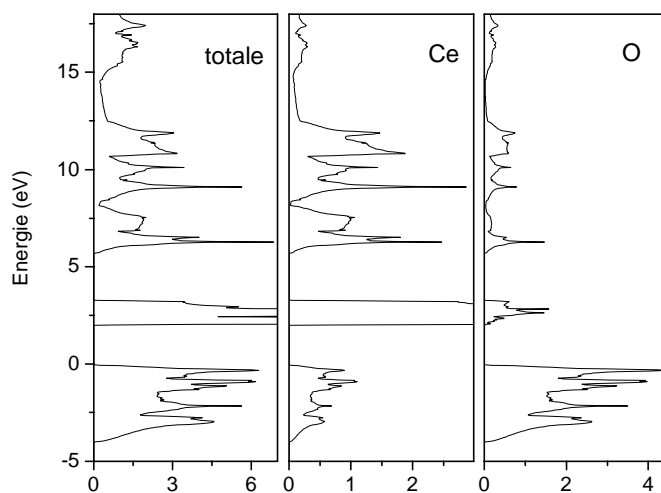


Figure 24. DOS totale et partielles (Ce et O), entre -5 et 18 eV, pour CeO_2 .

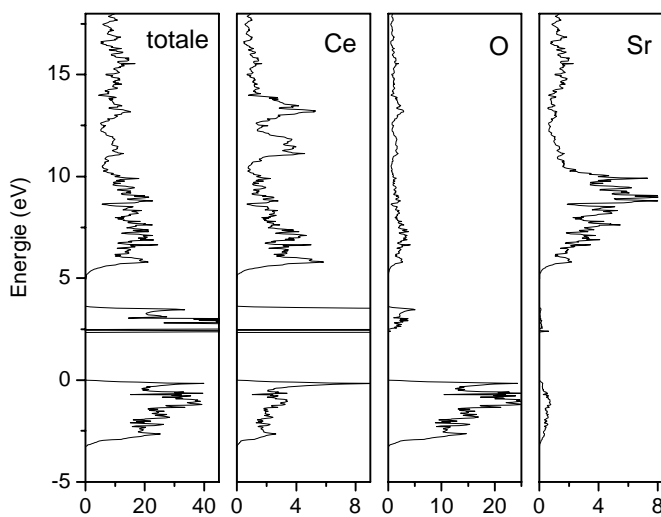


Figure 25. DOS totale et partielles (Ce, O et Sr), entre -5 et 18 eV, pour SrCeO_3 .

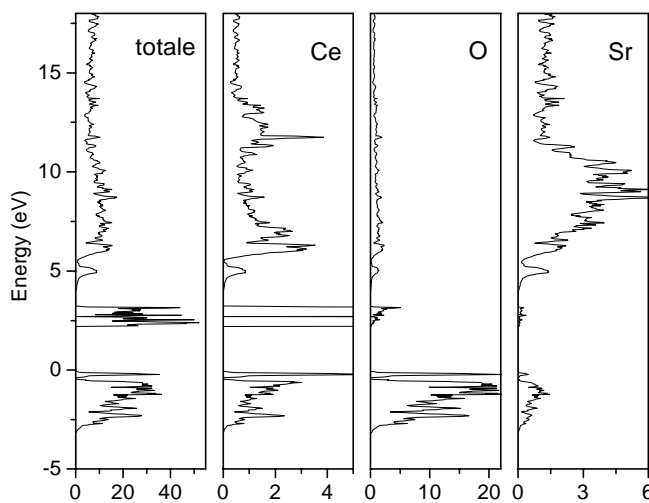


Figure 26. DOS totale et partielles (Ce, O et Sr), entre -5 et 18 eV, pour Sr_2CeO_4 .

Tableau 5. Gaps O2p-Ce4f obtenus par réflexion diffuse (RD), EELS et DFT et gaps O2p-Ce5d obtenus par DFT, pour CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄.

	O2p-Ce4f			O2p-Ce5d
	RD (eV)	EELS (eV)	DFT (eV)	DFT (eV)
CeO ₂	3,25	3,15	2	5,75
SrCeO ₃	3,5	3,5	2,35	5,3
Sr ₂ CeO ₄	3,2	3,7	2,25	4,4

Nous pouvons tout d'abord noter que la largeur de la bande de valence diminue avec le rapport Sr/Ce, passant de 4 eV pour CeO₂ à 3,26 et 3,13 eV pour SrCeO₃ et Sr₂CeO₄ respectivement. Ceci s'explique en partie par la modification de l'environnement local de l'oxygène (voir 2.2.2) de CeO₂ à SrCeO₃ et Sr₂CeO₄. Ainsi, seuls les atomes d'oxygène de CeO₂ présentent une coordinence tétraédrique régulière d'atomes de cérium, alors que pour les composés au strontium ils sont liés à deux Ce au plus (du fait de liaisons Sr-O). Le nombre de liaisons O-Ce, plus covalentes (comme le montre la très faible contribution des orbitales du Sr à la DOS de la BV), diminuant de CeO₂ à SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, la dispersion des niveaux liants, constituant la BV, est moins importante pour ces derniers.

A l'opposé, la largeur du bloc Ce5d augmente avec le rapport Sr/Ce, passant de 7,1 eV à 9,8 et 10,1 eV pour CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, respectivement. Cette variation trouve en partie son origine dans l'éclatement du champ cristallin, moins intense dans le cas d'un environnement cubique que dans le cas d'un environnement octaédrique (**Figure 27**).

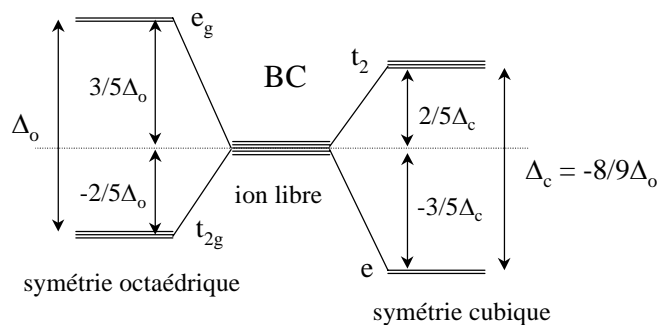


Figure 27. Modification de l'éclatement des orbitales d pour des symétries octaédrique et cubique, dans l'approximation du champ cristallin.

Pour expliquer ces variations, il est aussi nécessaire de prendre en compte l'effet inductif du strontium sur la liaison Ce-O^[18]. Du fait de la plus faible électronégativité de Sr par rapport à Ce (0,95 contre 1,12, selon l'échelle de Pauling), la liaison Ce-O est plus covalente que la liaison Sr-O. Ceci est visible sur les structures électroniques qui montrent une plus faible hybridation entre les orbitales du strontium et de l'oxygène qu'entre celles du cérium et de l'oxygène (au niveau de la bande de valence, par exemple). En

conséquence, le nuage électronique de l'oxygène est plus polarisé par le cérium que par le strontium et la covalence de la liaison Ce-O sera *a priori* accrue par l'insertion de strontium dans le sous-réseau Ce-O. Effectivement, nous constatons des contributions des orbitales *d* et *f* de cérium dans la bande de valence plus fortes pour SrCeO₃ et Sr₂CeO₄ que pour CeO₂. Ainsi, la contribution des orbitales Ce5*d* au niveau de la BV augmente de 8,5% et de 8% entre CeO₂, d'une part, et SrCeO₃ et Sr₂CeO₄, d'autre part. De façon similaire, nous observons une augmentation de la contribution des orbitales Ce4*f* dans la BV de 4,6% et 5%.

La présence d'une liaison Ce-O plus covalente dans les composés au strontium, en comparaison avec CeO₂, conduit également à un renforcement de la dispersion associée aux bandes O2*p* et Ce5*d*. Dans le cas de la BC, ceci renforce l'augmentation de la largeur de la bande due à l'éclatement du champ cristallin. Par contre, pour la BV, l'augmentation de la largeur de la bande due à l'effet inductif s'oppose à la diminution due à la variation de coordinence de l'oxygène.

2.4.2 Evolution des gaps

Les calculs mettent en évidence une diminution du gap BV-BC (O2*p*-Ce5*d*) de CeO₂ aux ternaires SrCeO₃ et Sr₂CeO₄ (**Tableau 5**), en accord avec l'étude des spectres EELS (2.3.2). Le gap optique (O2*p*-Ce4*f*), lui, augmente de 0,35 eV de CeO₂ à SrCeO₃ et de 0,25 pour Sr₂CeO₄. Notons que l'évolution constatée expérimentalement n'est pas bien reproduite par le calcul, mais le gap obtenu pour SrCeO₃ est néanmoins supérieur à celui obtenu pour Sr₂CeO₄.

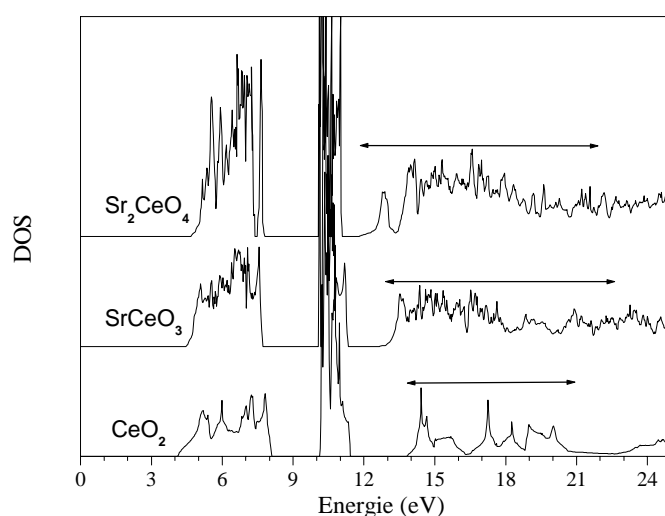


Figure 28. Comparaison des DOS de CeO₂, SrCeO₃ et Sr₂CeO₄. Les doubles flèches indiquent la largeur du bloc Ce5*d*.

Afin de mettre en évidence les phénomènes responsables de ces évolutions, nous avons comparé les DOS des trois composés, en prenant le niveau $1s$ du cérium comme référence en énergie. Nous constatons sur la **Figure 28** que la diminution du gap BV-BC peut être imputée en grande part à l'augmentation de la largeur du bloc $Ce5d$ dans les composés au strontium et, pour une moindre part, à la contraction de la bande $O2p$ (les largeurs de bande obtenues par DFT sont données **Tableau 6**).

Tableau 6. Largeurs obtenues par DFT pour les bandes $O2p$, $Ce4f$ et $Ce5d$.

	$O2p$	$Ce4f$	$Ce5d$
CeO_2	4	1,3	7,1
$SrCeO_3$	3,26	1,27	9,8
Sr_2CeO_4	3,13	1,04	10,1

Nous pouvons aussi noter que l'explication de la diminution du gap BV-BC de Sr_2CeO_4 (4,4 eV) à $SrCeO_3$ (5,3 eV) réside dans le décalage du bas du bloc $Ce5d$. Afin de comprendre l'origine de ce décalage, nous avons calculé la densité électronique pour les états compris entre 11,5 eV et 13,4 eV, dans le plan équatorial de l'octaèdre $[CeO_6]$ de Sr_2CeO_4 (**Figure 29**). La densité électronique centrée sur l'atome de cérium est dirigée selon l'axe de la liaison Ce-O.

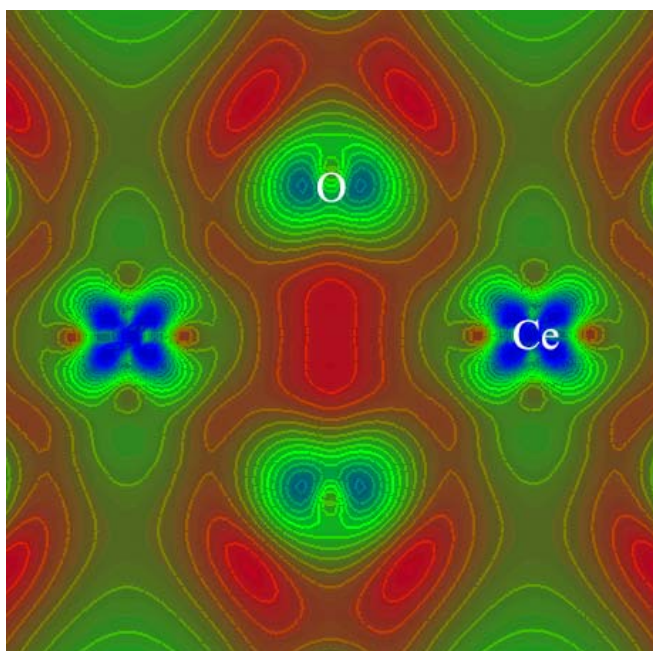


Figure 29. Densité électronique calculée pour les bandes comprises entre 11,5 eV et 13,4 eV (échelle de la Figure 28), dans le plan équatorial de l'octaèdre $[CeO_6]$ pour Sr_2CeO_4 (la densité électronique augmente du rouge vers le bleu)

Ainsi, l'augmentation de la distance $Ce-O^{eq}$ de $SrCeO_3$ (2,25 Å) à Sr_2CeO_4 (2,31 Å), et donc la diminution de la répulsion de ces bandes, explique leur déstabilisation moins

importante dans Sr_2CeO_4 . Cette variation de la distance Ce-O est reliée à : i) la différence du mode de condensation des octaèdres dans le plan équatorial, par les sommets pour SrCeO_3 et par les arêtes pour Sr_2CeO_4 , ii) à la faible distance Ce-O^{ap} dans Sr_2CeO_4 , O^{ap} n'étant lié qu'à un seul atome de cérium (**Figure 19**).

Concernant la variation du gap optique, nous devons tout d'abord remarquer que, malgré le changement dans l'ionocité de la liaison Ce-O, les orbitales 4*f* sont situées à la même énergie dans les trois composés (**Figure 28**). Dans le cas présent, contrairement aux borates et à Ce_2O_3 , les orbitales Ce4*f* sont vides, l'effet de l'écrantage de la charge du noyau n'influe donc plus sur la position de ces orbitales. L'évolution du gap optique est donc presque uniquement liée à la variation de la largeur et de la position de la BV. Ainsi, pour SrCeO_3 , la variation s'explique par la contraction de la bande O2*p*.

Dans le cas de Sr_2CeO_4 , le décalage vers les hautes énergies (+0,1 eV) du haut de la bande O2*p* (décalage semblant lié à la présence d'un éclatement de la bande) est responsable du plus faible gap O2*p*-Ce4*f* calculé par rapport à SrCeO_3 .

Il apparaît que seul l'oxygène apical O^{ap} (lié à un seul cérium) contribue à cet éclatement situé entre 7,45 eV et 7,8 eV (**Figure 28**). A l'opposé, les oxygènes O^{eq} qui interagissent avec deux atomes de cérium successifs de la chaîne $1/\infty[\text{CeO}_4]$ ne contribuent à la BV qu'à plus basse énergie. Schématiquement, après une analyse des orbitales cristallines au sommet de la BV, nous pouvons considérer qu'il s'agit de niveaux non liants de O^{ap}, les contributions liantes de O^{ap} et O^{eq} se situant à des énergies inférieures à -0,4 eV. Dans SrCeO_3 , les atomes d'oxygène étant tous liés à deux atomes de cérium, il n'existe pas de niveaux non liants tels que ceux observés dans Sr_2CeO_4 . Ceci expliquerait donc le décalage vers les hautes énergies du haut de la BV et la diminution du gap optique pour Sr_2CeO_4 .

Soulignons ici l'aspect particulier de la transition O2*p*-Ce4*f*, du fait de la nature des niveaux d'accueil Ce4*f*, fortement localisés. La largeur de la bande Ce4*f* n'évolue que très faiblement avec l'environnement du cérium, contrairement à la bande Ce5*d*. La valeur du gap O2*p*-Ce4*f* est donc principalement gouvernée par l'évolution de la bande O2*p*, alors que l'évolution de la bande Ce5*d* est prépondérante pour la valeur du gap O2*p*-Ce5*d*.

2.5 Calcul de ϵ et N

Dans les cas de CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , les valeurs de « l'opérateur ciseau » utilisées sont de 0,85, 1 et 0,95 eV, respectivement.

2.5.1 Partie imaginaire de ε

Les courbes expérimentales et calculées de la parties imaginaire de ε , entre 0 et 35 eV, ainsi que les contributions des transitions $O2p \rightarrow Ce4f$, $O2p \rightarrow Ce5d$ et $Ce5p \rightarrow Ce5d$, sont représentées sur les **Figures 30a,d et g** pour CeO_2 , $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 , respectivement. En raison de la grande incertitude sur la mesure EELS pour Sr_2CeO_4 (voir 2.3.2), nous ne reportons pas les spectres mesurés correspondants.

Comme dans le cas des borates, l'accord entre l'expérience et le calcul est satisfaisant, avec pour chacun trois pics d'absorption centrés vers 5 eV, 10-11 eV et 25 eV, respectivement, associés aux transitions $O2p \rightarrow Ce4f$, $O2p \rightarrow Ce5d$ et $Ce5p \rightarrow 5d$.

Notons que la plus grande différence entre les spectres mesurés et calculés provient de l'utilisation d'un seul « opérateur ciseau » entre la BV et le bloc $4f$, alors qu'un deuxième serait nécessaire pour positionner de façon correcte le gap BV-BC (ceci étant dû au positionnement difficile des orbitales $4f$ par la DFT, rappelons-le). Ainsi, de façon systématique, la transition $O2p \rightarrow Ce5d$ est calculée à trop haute énergie (**Figures 30a et d**). Néanmoins, remarquons que, du fait de son positionnement à haute énergie, elle n'influe que faiblement sur la valeur de l'indice de réfraction dans le visible et l'UV.

Pour ε_2 , la différence entre la courbe totale et la somme des contributions est due aux transitions vers les niveaux situés au-dessus du bloc $Ce5d$ ($Ce6s$, $Ce6p$, $O3s$, $O3p$,...). Précisons que, du fait de la très faible hybridation entre les orbitales $O2p$ et $Sr4d$ (particulièrement visible au niveau de la BV, **Figures 25 et 26**), la transition $O2p \rightarrow Sr4d$ peut être considérée comme négligeable. Par contre, la transition $Sr4p-Sr3d$, elle, ajoute une contribution.

La décomposition du spectre permet tout d'abord d'attribuer sans le moindre doute le premier pic d'absorption à la transition $O2p \rightarrow Ce4f$, comme proposé par Wuilloud et al. [29]. Ensuite, elle rend possible la comparaison des intensités des différentes transitions entre les trois composés, grâce à l'intégration de l'aire des pics. Pour la transition $O2p \rightarrow Ce4f$, si nous comparons les intensités intégrées pour $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 , par rapport à celles de CeO_2 , nous observons une division de l'aire des pics par deux et par trois, respectivement. Pour la transition $O2p \rightarrow Ce5d$, la diminution est moindre, puisque le rapport des intensités obtenues pour les deux composés au strontium par rapport à celle calculée pour CeO_2 est de trois quarts.

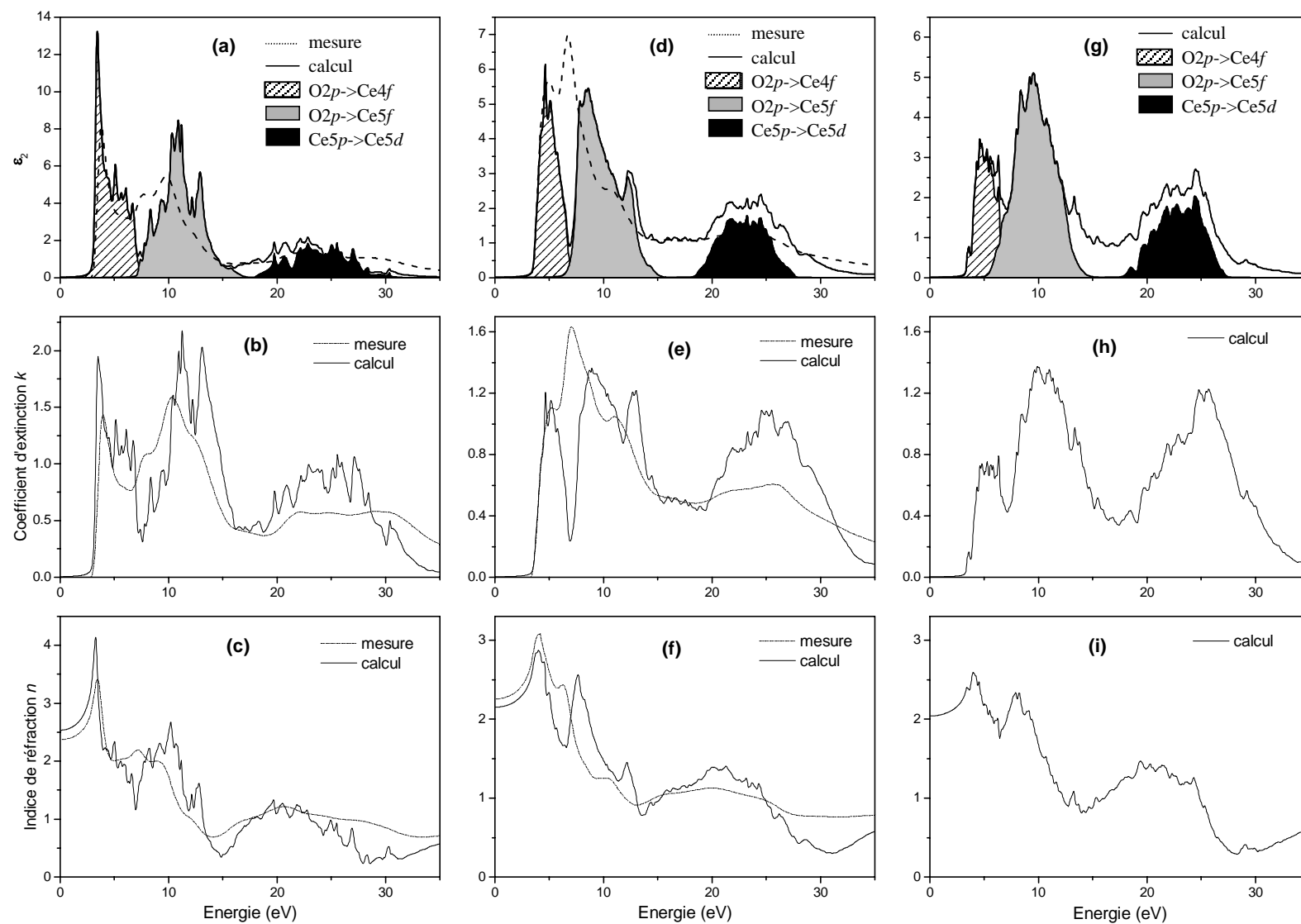


Figure 30. Partie imaginaire de ϵ , coefficient d'extinction et indice de réfraction de CeO_2 ((a), (b) et (c)), SrCeO_3 ((d), (e) et (f)) et Sr_2CeO_4 ((g), (h) et (i)).

Nous pouvons tenter d'expliquer ces variations de l'intensité des transitions à travers la comparaison des sites de l'oxygène. Comme les transitions $O2p \rightarrow Ce4f$ et $O2p \rightarrow Ce5d$ consistent en l'excitation d'un électron de l'oxygène vers un niveau électronique vide du cérium, nous pouvons alors considérer les liaisons O-Ce comme des « canaux » à travers lesquels l'électron excité peut transiter. Nous devons donc regarder, dans une première approximation, l'environnement local des atomes d'oxygène. Comme précisé dans la description structurale (voir 2.2.2), dans CeO_2 , un atome d'oxygène est lié à quatre Ce, contre deux dans $SrCeO_3$ et 1,5 en moyenne dans Sr_2CeO_4 . C'est-à-dire, par rapport à CeO_2 , une division du nombre de « canaux » par deux et environ trois pour $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 , respectivement. Nous retrouvons les divisions par deux, pour $SrCeO_3$, et par trois, pour Sr_2CeO_4 , par rapport à CeO_2 , que nous avons observées pour l'intensité de la transition $O2p-Ce4f$. Ce modèle simple, localisé, semble donc expliquer de manière très satisfaisante l'évolution de l'intensité de la transition $O2p \rightarrow Ce4f$ dans les trois oxydes.

Si nous considérons maintenant la transition $O2p \rightarrow Ce5d$, nous devons noter que la diminution de l'intensité est plus faible (l'aire des pics pour les composés au strontium représentant les trois quarts de celle obtenue pour CeO_2). En effet, si à mesure que le rapport Sr/Ce augmente, le nombre de « canaux » diminue, la covalence de liaison O-Ce, elle, augmente (effet inductif). Or comme nous l'avons déjà établi, le renforcement de l'hybridation des orbitales du cérium et de l'oxygène est plus important dans le cas des orbitales $Ce5d$ que pour les orbitales $4f$. De CeO_2 à $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 nous assistons donc à une diminution du nombre de « canaux », mais ceux-ci s'avèrent de meilleure « qualité » pour assurer une transition électronique, compensant en partie l'effet dû au nombre. Ainsi, la diminution de l'intensité est plus faible dans le cas de la transition $O2p \rightarrow Ce5d$.

2.5.2 k et n

Les coefficients d'extinction k et les indices de réfraction n sont représentés sur les **Figures 30b, c, e, f, h et i**. Pour tester la validité de notre calcul de l'indice de réfraction, appliquons la formule de Gladstone-Dale (voir 1.4), en prenant comme valeur de l'indice de CeO_2 celle obtenue par le calcul ($n_0 = 2,54$, soit un coefficient a_i égal à 0,21) et pour SrO la valeur tabulée^[19] ($a_i = 0,14$). Nous obtenons pour $SrCeO_3$ ($\rho = 5,8$) et Sr_2CeO_4 ($\rho = 5,53$) des valeurs de 2,06 et 1,95, respectivement, là encore en bon accord avec les valeurs calculées par DFT, 2,15 et 2,04. Comme dans le cas des borates, le calcul donne une excellente estimation de la différence d'indice entre les deux composés.

Nous pouvons relever un point intéressant sur les spectres de k , à propos du bord d'absorption : dans le cas de CeO_2 , la pente est plus grande que dans le cas des deux autres composés (comme on peut aussi le remarquer sur les spectres de réflexion diffuse et EELS), conduisant à une meilleure absorption dans l'UVA. Cet effet peut être relié à la haute symétrie de CeO_2 . Comme tous les oxygènes sont identiques, les transitions O-Ce seront toutes superposées, donnant lieu à un pic présentant un bord d'absorption très raide. Si une forte absorption des UVA est intéressante dans le cas de notre application, la contre partie en est une valeur importante de l'indice de réfraction pour des énergies proches de l'UV, comme nous pouvons le voir en comparant les courbes des trois composés (**Figures 30c, f et i**).

Cette forte variation de l'indice explique pour une part l'évolution de l'indice de réfraction à perte nulle, n_0 , qui est maximale pour CeO_2 ($n_0 = 2,54$) et diminue avec le rapport Sr/Ce ($n_0 = 2,15$ pour SrCeO_3 et $n_0 = 2,04$ pour Sr_2CeO_4). La principale explication se trouve dans la diminution de l'intensité des transitions $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ et $\text{Ce}5d$, entre CeO_2 et les composés au strontium. En effet, comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre (voir 2.2.2) à partir de l'équation 15, la valeur de n_0 est déterminée, d'un point de vue global, par l'intégrale du coefficient d'extinction, pondéré par un facteur $1/\omega$ (une absorption intense donne un indice fort), et d'un point de vue local, par la valeur de la pente du bord d'absorption (une forte pente donne une forte variation de l'indice). CeO_2 , comparé aux composés au strontium, combine ces deux effets, c'est-à-dire qu'il présente une absorption plus intense et une plus grande raideur du bord d'absorption. Qui plus est, comme nous l'avons signalé, les rapports d'intensité des pics pour ε_2 sont les mêmes que pour k . Les baisses d'intensité observées sur les spectres de ε_2 sont ainsi identiques en pourcentage sur les spectres de k . Nous pouvons donc relier la diminution de n_0 entre SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 principalement à la baisse d'intensité de un tiers de la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ entre le premier composé et le second. Rappelons que la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}5d$, quant à elle, n'est pas modifiée.

La comparaison de l'indice de Ce_2O_3 ($n_0 = 2,05$) avec celui de CeO_2 ($n_0 = 2,54$), montre une forte augmentation entre l'oxyde de Ce^{III} et l'oxyde de Ce^{IV} . Ceci s'explique principalement par l'absence de la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$ à basse énergie dans Ce_2O_3 , qui n'est que faiblement compensée par la présence de la transition $\text{Ce}4f \rightarrow 5d$, beaucoup moins intense. L'intégrale du coefficient d'extinction est donc beaucoup plus faible, conduisant à un n_0 inférieur. La faible valeur d'indice du composé au cérium III est donc une

conséquence indirecte de la présence d'un électron dans les orbitales $4f$, fortement localisées.

2.6 Relation entre l'indice et les gaps optique et BV-BC^{viii}

Pour les oxydes et les sulfures binaires, absorbant via un transfert de charge BV-BC anion-cation, il existe une relation empirique entre l'indice de réfraction et le gap optique, illustrée par la **Figure 31** ^[36] : l'indice de réfraction augmente quand le gap optique diminue. Cette observation est en parfait accord avec l'équation 15 : plus la bande d'absorption est située à basse énergie, plus n_0 est *a priori* grand, si nous supposons k constant en intensité. La variation d'indice entre des composés ayant le même gap est liée à la plus ou moins grande intensité de la transition (variation de k dépendant de l'ionocovalence de la liaison M-O). Les composés au cérium diffèrent de ces oxydes en ce que leur gap optique n'est pas lié à la transition BV-BC, mais à une transition mettant en jeu des orbitales $4f$ (voir note ii, p. 62). Si nous comparons les ternaires Ce-B-O à Ce_2O_3 , d'une part, et les ternaires Sr-Ce-O à CeO_2 , d'autre part, nous observons des évolutions différentes en fonction du gap considéré : gap BV-BC (transfert de charge $\text{O}2p\text{-Ce}5d$) ou gap optique (transition $\text{Ce}4f\text{-}5d$ pour les borates et transfert de charge $\text{O}2p\text{-Ce}4f$ pour les oxydes).

2.6.1 Gap BV-BC : transfert de charge $\text{O}2p\text{-Ce}5d$

De Ce_2O_3 à o-CeBO_3 et CeB_3O_6 , la diminution de l'indice (2,05 contre 1,78 et 1,7) concomitante à l'augmentation du gap BV-BC (4,7 eV contre 5,16 et 5,73 eV) est en accord avec l'évolution observée sur la **Figure 31**. Par contre, de CeO_2 à SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , la diminution de l'indice (2,54 contre 2,15 et 2,04) parallèle à la diminution du gap BV-BC (5,75 eV contre 5,3 et 4,4 eV) est en opposition à la tendance donnée sur la **Figure 31**. Ainsi les ternaires Ce-B-O se comportent-ils comme les binaires M_xO_y , à l'inverse des ternaires Sr-Ce-O.

Dans les deux types de ternaire, la diminution du nombre de liaison O-Ce induit une diminution de l'intensité de la transition BV-BC par rapport au binaire, et donc un indice n_0 plus faible. La différence de comportement entre les deux types de ternaire réside donc, non dans une variation opposée de l'intensité des transitions, mais dans des variations

^{viii} Nous utiliserons ici les valeurs de n_0 et de gap obtenues par DFT, sauf dans le cas du gap optique des composés au cérium IV, où les données expérimentales sont disponibles pour les trois composés considérés.

opposées du gap. Du fait de cette baisse de l'indice, les ternaires devraient présenter des gaps supérieurs à ceux des oxydes, pour être en accord avec la **Figure 31**.

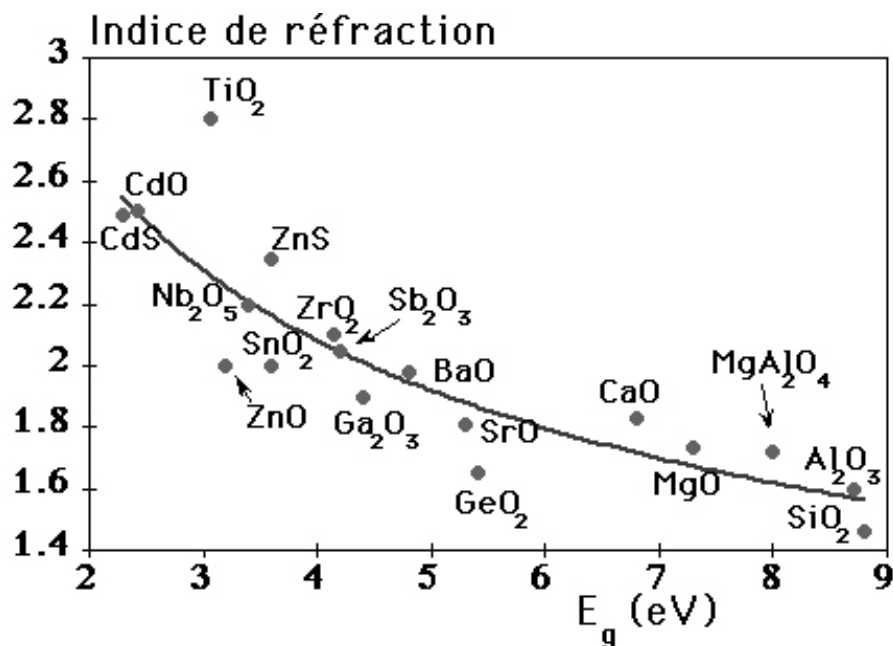


Figure 31. Evolution de l'indice de réfraction en fonction du gap optique, pour des oxydes et des sulfures binaires.

En ce qui concerne le gap BV-BC, rappelons qu'en dehors des particularités de chaque composé, nous avons toujours retrouvé la tendance suivante : l'augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O induit une augmentation du gap BV-BC. Par conséquent, dans les ternaires Ce-B-O (liaison Ce-O plus ionique que dans Ce₂O₃), nous observons une augmentation du gap BV-BC. A l'opposé, dans les ternaires Sr-Ce-O (liaison Ce-O plus covalente que dans CeO₂), nous observons une diminution du gap BV-BC.

La différence de comportement des deux types de ternaire réside donc dans l'électronégativité de l'élément ajouté, dans le cas de B (plus électronégatif que le cérium), l'effet sur le gap est en accord (par rapport à la **Figure 31**) avec la diminution de l'indice. Par contre, dans le cas de Sr (moins électronégatif que le cérium), l'effet sur le gap est en opposition (par rapport à la **Figure 31**) avec la diminution de l'indice.

2.6.2 Gap optique : transition Ce4f-5d et transfert de charge O2p-Ce4f

De Ce₂O₃ à o-CeBO₃ et CeB₃O₆, la diminution de l'indice (2,05 contre 1,78 et 1,7) suit l'augmentation du gap optique (1,2 eV contre 1,6 et 1,8 eV) : il est en accord avec l'évolution de la **Figure 31**. Par contre, les valeurs de gap et d'indices placent ces composés hors de la courbe moyenne.

Dans les composés au Ce^{III} , le gap optique est lié à l'énergie de la transition intrasite $\text{Ce}4f-5d$. Cette transition n'a qu'une très faible influence sur la valeur de l'indice (comme nous pouvons le constater sur les **Figures 14c, f et i**, la variation de l'indice de réfraction n'est quasiment pas influencée par le faible pic d'absorption), qui est principalement liée à l'intensité de la transition BV-BC (voir paragraphe précédent).

Comme nous l'avons discuté précédemment (voir 1.2.3), l'énergie de la transition $4f-5d$ est reliée à l'écrantage de la charge nucléaire, et augmente avec l'ionicté de la liaison Ce-O. Or, nous avons déjà précisé que le gap BV-BC augmente lui aussi avec l'ionicté de la liaison Ce-O. Ainsi, bien que gouvernés par des phénomènes différents, les gaps optiques (transition $4f-5d$) et BV-BC évoluent identiquement. Par contre, les énergies de ces transitions sont très différentes, ce qui explique que les composés au Ce^{III} ne se placent pas sur la courbe moyenne de la **Figure 31**.

Dans le cas des composés au cérium IV, nous avons un composé à haut indice (2,54) et gap faible (3,25 eV), CeO_2 , un composé à bas indice (2,15) et gap fort (3,5 eV), SrCeO_3 et un composé à bas indice (2,04) et faible gap (3,2 eV), Sr_2CeO_4 . Il n'y a donc pas de relation simple entre le gap optique et l'indice.

Le gap optique met en jeu une transition des orbitales $\text{O}2p$ vers les orbitales $\text{Ce}4f$. Or, nous avons montré que l'énergie de cette transition est moins sensible aux modifications de la covalence de la liaison métal-oxygène et à l'environnement du cérium, qu'au changement d'environnement de l'oxygène (voir 2.4.2). La variation du gap $\text{O}2p-\text{Ce}4f$ ne s'inscrit donc pas dans le schéma général que nous avons donné précédemment (à savoir l'augmentation de l'ionicté de la liaison Ce-O induit une augmentation du gap BV-BC) et diffère de la variation du gap BV-BC.

2.7 Conclusion

Dans cette partie, nous avons examiné les propriétés optiques des oxydes de cérium IV CeO_2 , SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , aussi bien expérimentalement qu'au moyen de calcul DFT, la comparaison entre les deux offrant un très bon accord. Les gaps optiques obtenus sont de 3,25, 3,5 et 3,2 eV, respectivement. Nous avons montré que le premier pic d'absorption est dû à la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}4f$, alors que le deuxième est lié à la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}5d$. Nous avons ensuite établi un lien entre, d'un côté, la coordinence de l'oxygène et l'ionicté de la liaison Ce-O et, de l'autre, la variation des gaps $\text{O}2p-\text{Ce}4f$ et $\text{O}2p-\text{Ce}5d$. Dans le cas de Sr_2CeO_4 , il a également été mis en évidence un effet indirect de la dimensionnalité.

Nous avons tenté d'établir un lien entre la coordinence des atomes d'oxygène et la covalence des liaisons O-Ce d'une part, et la diminution d'environ 30% de l'intensité des transitions entre CeO_2 et Sr_xCeO_y d'autre part. Ainsi, pour SrCeO_3 et Sr_2CeO_4 , et pour la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{Ce}5d$, l'augmentation de la covalence de la liaison O-Ce tend à réduire la diminution de l'intensité des transitions due à la plus petite coordinence en cérium de l'oxygène. Cette diminution de l'intensité des transitions a pour conséquence des indices de réfraction plus faibles pour les composés au strontium.

Enfin, nous avons montré que l'évolution du gap optique et de l'indice présente un caractère particulier dans les composés au cérium, du fait du caractère très localisé des orbitales $4f$, mais pour des raisons différentes selon que l'on considère un composé au cérium III ou au cérium IV. Par contre, une relation entre l'indice et le gap BV-BC a été établie, en fonction de l'électronégativité de l'élément ajouté à l'oxyde de cérium (conclusion qui nécessite d'être confirmée avec des oxydes ternaires d'autres métaux).

Si nous comparons maintenant les oxydes de cérium et de strontium au regard des critères établis dans le cahier des charges, il apparaît que SrCeO_3 doit être rejeté à cause de son gap élevé (3,5 eV) et éloigné de la limite UV-visible (3,1 eV). Par contre CeO_2 et Sr_2CeO_4 , avec leur gap à 3,25 et 3,2 eV sont deux composés intéressants. En contre partie d'un indice de réfraction élevé, CeO_2 présente un bord d'absorption très raide et des pics d'absorption intenses, de ce fait il se rapproche de TiO_2 et fait parti des absorbeurs UV de première génération. Il est donc nécessaire de l'utiliser sous forme de nanoparticules. Sr_2CeO_4 présente un indice beaucoup plus faible, proche de 2 (donc encore au-delà de la valeur maximale de 1,8 donnée dans le cahier des charges), mais au prix de pics d'absorption moins intenses et d'un bord d'absorption plus étale. Nous retrouvons ici la problématique soulevée dans le premier chapitre, à savoir que l'indice de réfraction et le coefficient de réfraction étant liés par les relations de Kramers-Kronig, il n'est pas possible d'optimiser chacun des paramètres indépendamment l'un de l'autre.

Il apparaît malgré tout que, dans le cas présent, même si l'utilisation de ternaire permet de diminuer fortement l'indice, les valeurs obtenues restent tout de même supérieures à 1,8. Comme nous l'avons signalé précédemment, une autre stratégie pour diminuer l'indice est d'utiliser des composés du type oxyde complexe, c'est-à-dire des borates, des phosphates, ... Mais, du fait de la plus grande stabilité de cérium III dans les composés de ce type, il apparaît difficile de mettre en œuvre cette méthode. Nous avons donc choisi de changer de cation, ce que nous allons présenter dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] G. Gauthier, Université de Nantes, Thèse **1999**.
- [2] G. Gauthier, F. Guillen, S. Jobic, P. Deniard, P. Macaudière, C. Fouassier, R. Brec, *Comptes Rendu de l'Académie des Sciences Série IIC* **1999**, 2, 611.
- [3] G. Gauthier, S. Jobic, F. Boucher, P. Macaudière, D. Huguenin, J. Rouxel, R. Brec, *Chemistry of materials* **1998**, 10, 2341.
- [4] G. Gauthier, S. Jobic, M. Evain, H.-J. Koo, M.-H. Whangbo, C. Fouassier, R. Brec, *Chemistry of Materials* **2003**, 15, 828.
- [5] G. Gauthier, Y. Klur, A. Pourpoint, S. Jobic, G. Ouvrard, R. Brec, D. Huguenin, P. Macaudière, *International Journal of Inorganic Materials* **2000**, 2, 717.
- [6] G. K. Abdullaev, G. G. Dzhafarov, K. S. Mamedov, *Azerbaidzhanskii Khimicheskii Zhurnal* **1976**, 1976, 117.
- [7] R. Böhlhoff, H. U. Bambauer, W. Hoffmann, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 129.
- [8] G. K. Abdullaev, K. S. Mamedov, G. G. Dzhafarov, *Naturwissenschaften* **1970**, 57, 129.
- [9] R. Böhlhoff, H. U. Bambauer, W. Hoffmann, *Zeitschrift fuer Kristallographie* **1971**, 133, 386.
- [10] R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* **1976**, A32, 751.
- [11] S. Lemanceau, G. Bertrand-Chadeyron, R. Mahiou, M. El-Ghozzi, J. C. Cousseins, P. Conflant, R. N. Vannier, *Journal of Solid State Chemistry* **1999**, 148, 229.
- [12] E. M. Levin, R. S. Roth, J. B. Martin, *The American Mineralogist* **1961**, 46, 1030.

- [13] D. Dorenbos, *Physical Review B* **2001**, *64*, 125117.
- [14] D. Dorenbos, *Journal of Luminescence* **2000**, *91*, 155.
- [15] M. J. Knitel, D. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, B. Plasteig, B. Viana, A. Kahn-Harari, D. Vivien, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* **2000**, *443*, 364.
- [16] Y. Montardi, *Communication privée*.
- [17] K. J. Kim, B. N. Harmon, W. D. Lynch, D. D. Koelling, *Physical Review B* **1991**, *44*, 8526.
- [18] J. Etourneau, J. Portier, F. Ménil, *Journal of Alloys and Compounds* **1992**, *188*, 1.
- [19] R. Newnham, *Structure-Property relations*, Springer-Verlag, Berlin, **1975**.
- [20] R. Li, Y. Shinryo, M. Yamashita, M. Shigeyosi, Y. Sakae, S. Yin, S. Tsugio, *Material Chemistry and Physics* **2002**, *75*, 39.
- [21] R. Li, S. Yin, S. Yabe, M. Yamashita, S. Momose, S. Yoshida, T. Sato, *British Ceramic Transaction* **2002**, *101*, 9.
- [22] M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 683.
- [23] S. Yabe, M. Yamashita, M. Shigeyosi, T. Kazuyuki, S. Yoshida, R. Li, T. Sato, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 1003.
- [24] L. van Pieterse, S. Sovarna, M. A., *Journal of the Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4688.
- [25] G. Brauer, H. Gradinger, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* **1954**, *277*, 89.
- [26] J. Ranlov, K. Nielsen, *Journal of Materials Chemistry* **1994**, *4*, 867.
- [27] E. Danielson, M. Devenney, D. M. Giaquinta, J. H. Golden, R. C. Haushalter, E. W. McFarland, D. M. Poojary, C. M. Reaves, W. H. Weinberg, X. D. Wu, *Journal of Molecular Structure* **1998**, *470*, 229.
- [28] F. Marabelli, P. Wachter, *Physical Review B* **1987**, *36*, 1238.
- [29] E. Wuilloud, B. Delley, W.-D. Schneider, Y. Baer, *Physical Review Letters* **1984**, *53*, 202.
- [30] L. van Pieterse, Universiteit Utrecht, Thèse **2001**.
- [31] C. H. Park, C. H. Kim, C. H. Pyun, J. H. Choy, *Journal of Luminescence* **2000**, 87-89, 1062.
- [32] D. D. Koelling, A. M. Boring, J. H. Wood, *Solid State Communication* **1983**, *47*, 227.
- [33] G. A. Landrum, R. Dronskowski, R. Niewa, F. J. DiSalvo, *Chemistry- A European Journal* **1999**, *5*, 515522.

- [34]N. V. Skorodumova, R. Ahuja, I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, B. I. Lundqvist, *Physical Review B* **2001**, *64*, 115108.
- [35]S. Gennard, C. Furio, R. A. Catlow, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 10158.
- [36]Rhodia, *Communication privée*.

Maria réfléchit, puis demanda encore : « Pourquoi est-ce si blanc ? » L'homme réfléchit lui aussi un instant, comme si la question lui paraissait difficile, puis il dit d'une voix profonde : « Parce que c'est du titane. » Maria senti un délicieux frisson de crainte la parcourir : était-ce un magicien ?

Primo Levi (1919-1987), Le système périodique.

Table des matières : Chapitre III

Partie 1 : Oxiphosphates de titane : transfert de charge O-Ti ..	105
1.1 Introduction.....	105
1.2 Synthèse et structure	106
1.2.1 Synthèse.....	106
♦ LTP (LiTiOPO ₄)	106
♦ KTP (KTiOPO ₄).....	107
♦ Na ₄ TiO(PO ₄) ₂	107
1.2.2 Description structurale	108
♦ Na ₄ TiO(PO ₄) ₂	108
♦ LTP	109
♦ KTP.....	110
♦ TiO ₂ rutile	111
1.3 Propriétés optiques	111
1.3.1 Réflexion diffuse	111
1.3.2 EELS	113
1.4 Structure électronique.....	114
1.4.1 Description	114
1.4.2 Variation du gap	118
1.5 Calcul de ϵ et N.....	120
1.5.1 Partie imaginaire de ϵ	120
1.5.2 n et k	123
1.6 Conclusion	124
 Partie 2 : Silicates de titane : transfert de charge O-Ti.....	 125
2.1 Introduction.....	125
2.2 Synthèse et structure	126
2.2.1 Synthèse.....	126

♦ $K_2TiSi_3O_9$ et $Rb_2TiSi_3O_9$	126
♦ Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5	126
2.2.2 Description structurale	127
♦ $K_2TiSi_3O_9$ et $Rb_2TiSi_3O_9$	127
♦ Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5	127
2.3 Propriétés optiques	129
2.3.1 Réflexion diffuse	129
2.3.2 EELS	130
2.4 Structure électronique.....	131
2.5 Calcul de ε et N.....	134
2.5.1 Partie imaginaire de ε	134
2.5.2 n et k	135
2.6 Conclusion	136
Partie 3 : Solutions solides $A_3PMo_{(12-x)}W_xO_{40}$ ($A = Na, K, Rb$)..	139
3.1 Introduction.....	139
3.2 Synthèse et structure	140
3.2.1 Synthèse.....	140
♦ Synthèse par voie oxyde.....	140
♦ Synthèse par voie acide.....	141
3.2.2 Structure et affinement	141
♦ Structure.....	141
♦ Affinements.....	142
3.2.3 Tailles de grain	144
3.3 Propriétés optiques	145
3.3.1 $K_3PMo_{12}O_{40}$ et $Rb_3PMo_{12}O_{40}$	145
♦ Réflexion diffuse.....	145
♦ Comparaison des méthodes de synthèse	146
♦ Coefficients Lab.....	148
3.3.2 Stabilité thermique et chimique.....	149
3.3.3 Solutions solides $K_3PMo_{12(1-x)}W_{12x}O_{40}$	149
3.4 Conclusion	152

Bibliographie.....154

Chapitre III

Partie 1 : Oxiphosphates de titane : transfert de charge O-Ti

1.1 Introduction

Nous avons montré dans le chapitre précédent qu'il était préférable d'utiliser des composés de type phosphates, borates, silicates,... plutôt que des oxydes, pour obtenir des composés à bas indice. Privilégiant les transferts de charge anion-cation, pour l'obtention d'une absorption intense, l'utilisation de composés au cérium requiert que ce dernier soit au degré d'oxydation IV. Celui-ci n'étant pas stable dans des matrices de ce type, il nous faut envisager d'utiliser un autre cation métallique, présentant une configuration électronique d^0 . Comme nous l'avons discuté dans le premier chapitre (1.2.3), le choix du métal de transition est limité par des critères techniques ou réglementaires. De ce fait, nous avons sélectionné les phosphates, borates et silicates de Ti, Mo, et W. Le titane étant

l'élément le plus léger et la non-toxicité du dioxyde de titane étant avérée, nous nous sommes d'abord intéressés aux composés contenant du titane.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment que la présence dans les matrices oxydes de P, Si ou B tend à augmenter la valeur du gap BV-BC par effet inductif. Le gap de TiO₂ étant d'environ 3,1 eV, le choix de phosphates, silicates ou borates de titane semblerait donc peu judicieux, leurs gaps risquant alors de se situer au delà de la limite UV-visible. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés aux oxiphosphates de titane. En effet, ces composés se caractérisent par la présence d'un oxygène lié uniquement au titane. Or, les orbitales de cet oxygène, non lié au phosphore, ne subiront son effet inductif que de manière indirecte, nous attendons donc une variation très réduite du gap par rapport à TiO₂.

Rappelons que l'oxiphosphate de titane et de potassium KTiOPO₄ (KTP) est un composé très étudié pour ses propriétés de génération de seconde harmonique. Il présente une anisotropie significative au niveau de son indice de réfraction ($n_x = 1,776$, $n_y = 1,787$ et $n_z = 1,886$, mesure sur monocristal à 540 nm ^[1]). L'indice moyen, 1,82, répond aux critères fixés par le cahier des charges. Plusieurs oxiphosphates de titane et d'alcalin sont listés dans les bases de données cristallographiques, mais leurs propriétés optiques ne sont pas toujours répertoriées. Nous avons donc préparé ces phases et procédé à leur caractérisation optique. Leurs propriétés ont été comparées à celles de TiO₂ rutil et analysées sur la base de calculs DFT.

1.2 Synthèse et structure

1.2.1 Synthèseⁱ

◆ LTP (LiTiOPO₄)

o-LTP (orthorhombique) et t-LTP (triclinique) ont été préparés selon le mode opératoire décrit par Robertson et al. ^[2], à partir d'un mélange stœchiométrique de dioxyde de titane TiO₂ ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 320 mg, Merck, > 99%), de carbonate de lithium Li₂CO₃ ($2 \cdot 10^{-3}$ mol, 148 mg, Merck, > 99%) et de dihydrogénophosphate d'ammonium NH₄H₂PO₄ ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 460 mg, Merck, > 99%). Pour obtenir la phase de symétrie orthorhombique, le mélange est chauffé à 200°C pendant 30 minutes, puis à 650°C pendant 35 heures. La poudre obtenue est broyée et recuite à 800°C pendant 15 heures, puis à 900°C pendant le même temps. Les rampes de montée et de descente en température sont de 200°C/h. Des

ⁱ Les résultats des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction X sont présentés en annexe.

traces de $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (3,7(2)% massique) et TiO_2 (0,7(1)% massique), ont été détectées par analyse Rietveld des diagrammes de diffraction des rayons X.

Pour obtenir la phase de symétrie triclinique, t-LTP, o-LTP est recuit trois fois à 1000°C pendant 24 heures, avec des broyages intermédiaires. Aucune impureté n'est observée par diffraction des rayons X.

◆ *KTP* (KTiOPO_4)

KTP a été synthétisé selon la méthode reportée par Crosnier ^[3], à partir du même mélange stœchiométrique de TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et de nitrate de potassium KNO_3 ($4 \cdot 10^{-3}$ mol, 404 mg, Prolabo, > 99,5%). Les précurseurs sont chauffés à 180°C pendant 4 heures, puis à 500°C pendant 4 heures et à 1000°C pendant 10 heures, avec des rampes de montée et de descente en température de $50^\circ\text{C}/\text{h}$ et $100^\circ\text{C}/\text{h}$, respectivement. Des traces de $\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$ sont observées par diffraction des rayons X (1,1(2)% massique, dosage par analyse Rietveld).

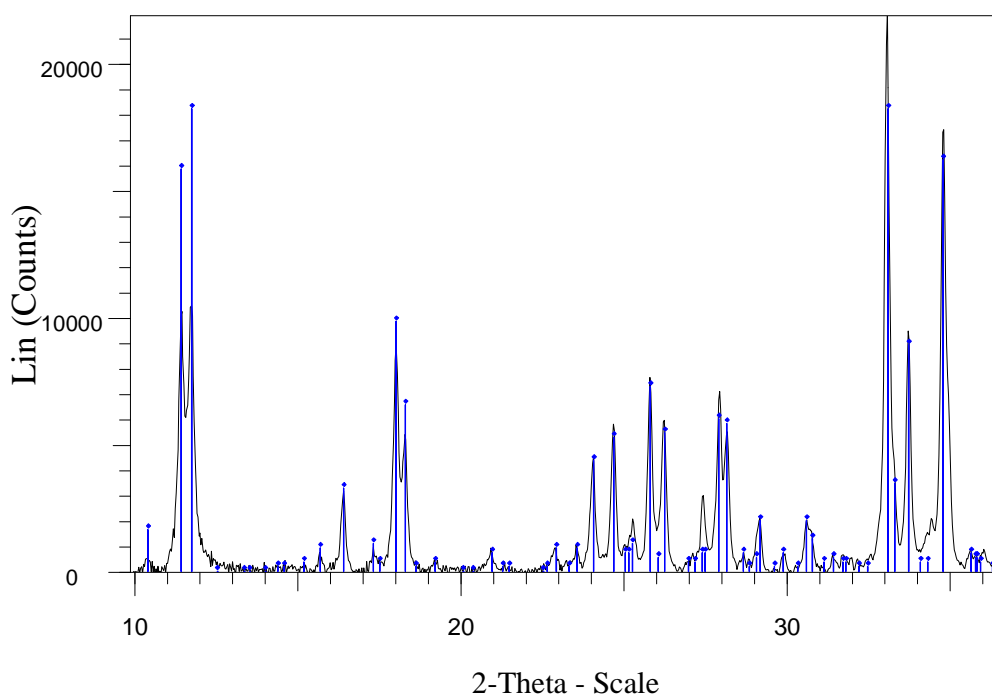


Figure 1. Diagramme de diffraction X mesuré de $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$.

◆ *Na₄TiO(PO₄)₂*

$\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ a été synthétisé à partir d'un mélange stœchiométrique de TiO_2 ($2,9 \cdot 10^{-3}$ mol, 232 mg, Merck, > 99%) et d'hydrogénophosphate de sodium Na_2HPO_4 ($5,8 \cdot 10^{-3}$ mol, 829 mg, Alfa Aesar, > 99%). Les précurseurs sont chauffés à 900°C pendant 10 heures, avec des rampes de montée et de descente en température de $200^\circ\text{C}/\text{h}$. Ce composé cristallise dans une maille de symétrie P2/c, avec les paramètres suivants : $a=13,33 \text{ \AA}$, $b=7,54 \text{ \AA}$, $c=35,24 \text{ \AA}$ et $\beta=144,45^\circ$. En conséquence, du fait d'un taux de

recouvrement des raies très important dû au très grand paramètre c et à la faible symétrie, il n'a pas été possible d'effectuer un affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X obtenu. La comparaison de ce diagramme avec le diagramme théorique du composé semble cependant indiquer que la poudre obtenue est pure (**Figure 1**).

1.2.2 Description structuraleⁱⁱ

◆ $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ ^[4]

La structure $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ consiste en l'arrangement d'octaèdres $[\text{TiO}_6]$ partageant leurs sommets apicaux et reliés deux à deux par des tétraèdres $[\text{PO}_4]$ pour former des chaînes $1/\infty[\text{TiO}(\text{PO}_4)_2]$ se développant selon l'axe c (**Figure 2**). Les ions Na^+ sont situés entre ces chaînes (**Figure 3**). Il existe trois types d'octaèdre $[\text{TiO}_6]$, dans lesquels les distances interatomiques moyennes sont de 1,97 Å, 1,96 Å et 1,96 Å. Une faible contraction des distances Ti-O selon l'axe apical (distance moyenne 1,93 Å) par rapport aux distances dans le plan équatorial (distance moyenne 1,98 Å) est à noter.

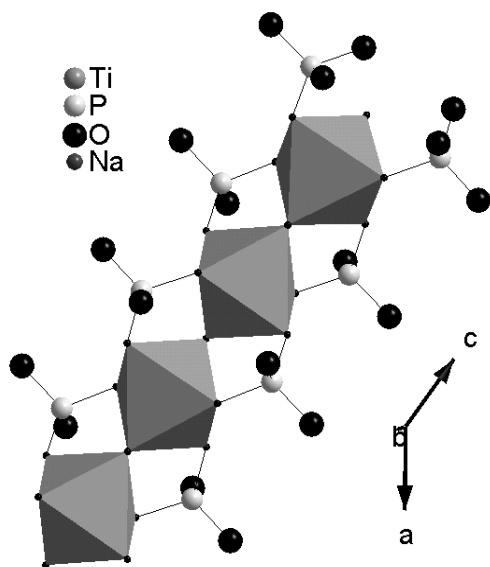


Figure 2. Chaîne $1/\infty[\text{TiO}(\text{PO}_4)_2]$ dans la structure $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$.

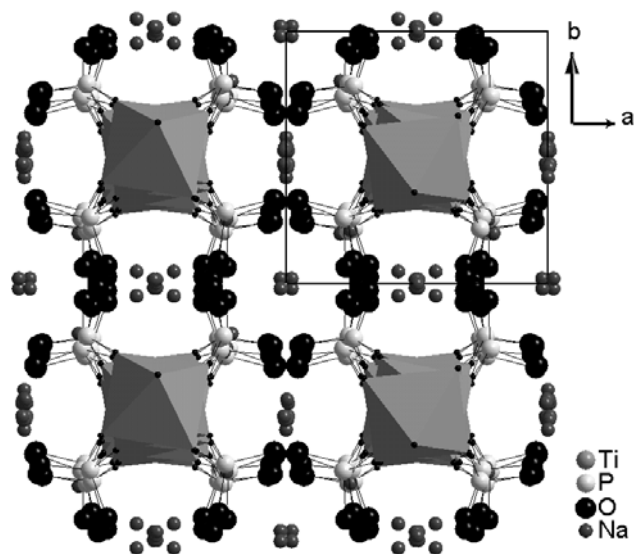


Figure 3. Projection selon l'axe c de la structure $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$.

Dans une première approximation, en négligeant les interactions Na-O, il existe trois environnements chimiques différents pour les atomes d'oxygène : i) les atomes d'oxygène apicaux, liés à deux atomes de titanes (O^{Ti}), ii) les atomes d'oxygènes équatoriaux, liés à un atome de titane et un atome de phosphore (O^{TiP}), iii) les atomes d'oxygènes uniquement liés à un atome de phosphore (O^{P}). Les proportions relatives de chacun de ces oxygènes

ⁱⁱ L'axe apical est défini comme l'axe selon lequel le titane est excentré. Dans les composés décrits ici, il correspond également à l'axe d'empilement des octaèdres (excepté pour le cas d'un octaèdre dans KTP).

sont $O^{\text{Ti}}/O^{\text{TiP}}/O^{\text{P}}$ de 1/4/4. Le nombre de liaisons O-Na par atome d'oxygène varie de un à quatre.

La contraction de l'octaèdre selon l'axe apical s'explique donc par la différence entre les liaisons Ti-O^{Ti} et Ti-O^{TiP} . Dans ce dernier cas, les orbitales de l'oxygène étant stabilisées par la liaison covalente avec le phosphore, la liaison Ti-O est plus ionique, donc plus longue.

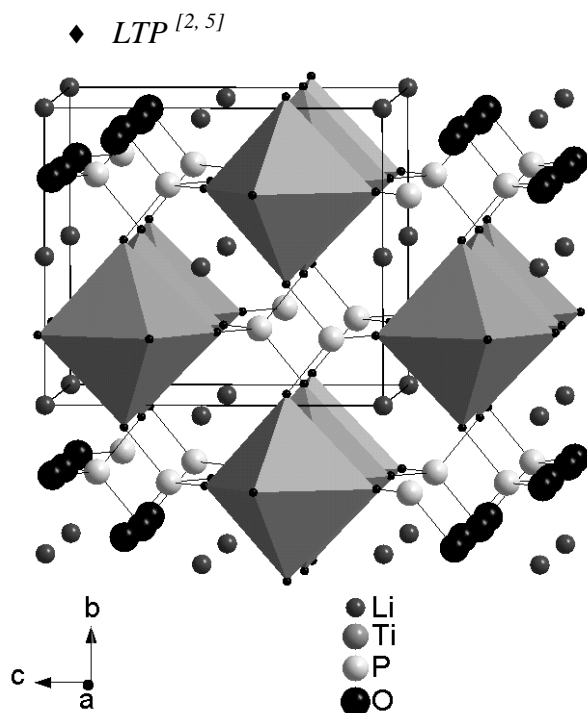


Figure 4. Projection selon l'axe a de la structure o-LTP.

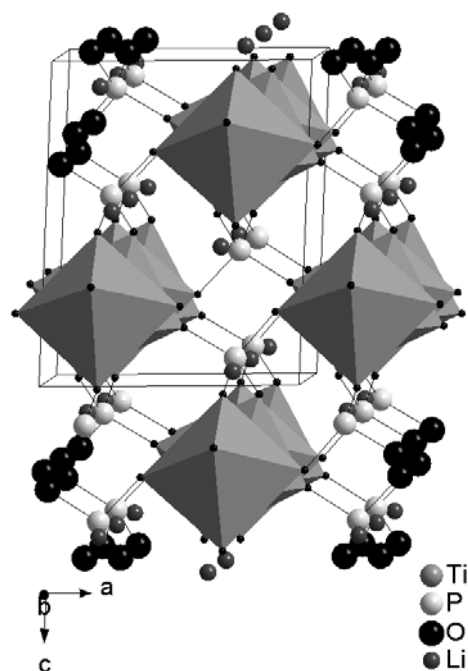


Figure 5. Projection selon l'axe b de la structure t-LTP.

Dans les deux phases LTP, les chaînes $1/\infty[\text{TiP}_3\text{O}_{13}]$ se condensent via le partage de sommets des tétraèdres $[\text{PO}_4]$, formant alors un édifice tridimensionnel $3/\infty[\text{TiOPO}_4]$ dans lequel sont situés les ions Li^+ (**Figure 4**). Pour les deux phases, les octaèdres $[\text{TiO}_6]$ sont liés entre eux par les sommets apicaux et l'atome de titane est excentré selon l'axe apical, avec $d_{\text{Ti-O}} = 1,70 \text{ \AA}$ et $2,14 \text{ \AA}$. Le passage de la structure orthorhombique à la structure triclinique s'explique par une simple distorsion de la chaîne. Dans le cas de la phase o-LTP, les octaèdres sont tous identiques, avec une distance moyenne dans le plan équatorial de $2,02 \text{ \AA}$. Pour la phase t-LTP (**Figure 5**), il existe deux types d'atome de titane, avec des distances Ti-O moyennes dans le plan équatorial de $1,99 \text{ \AA}$ et $2,00 \text{ \AA}$. Notons qu'en plus du décentrage de l'atome de titane, nous retrouvons une contraction de l'octaèdre selon l'axe apical, la distance moyenne selon cet axe étant de $1,92 \text{ \AA}$. Précisons que le décentrage est attribué à une distorsion de Jahn-Teller du second ordre ^[6, 7].

Si on néglige les atomes de lithium, pour les deux phases LTP, il existe deux types d'oxygène, O^{Ti} et O^{TiP} , dans le rapport 1/4. Le nombre de liaisons O-Li par atome d'oxygène varie de zéro à deux.

◆ *KTP*^[8]

La structure KTP est, elle aussi, formée de chaînes (**Figure 6**), liées par les tétraèdres $[\text{PO}_4]$, et parallèles aux directions $[011]$ et $[0\bar{1}1]$. Par contre, dans ces chaînes, il existe deux types d'octaèdres qui se différencient, selon leurs modes de liaison, à leurs voisins : $[\text{Ti}(1)\text{O}_6]$ lié à ses voisins par deux sommets adjacents (un apical et un équatorial), et $[\text{Ti}(2)\text{O}_6]$ lié à ses deux voisins par les sommets apicaux (**Figure 6**). Dans ces octaèdres, le titane est excentré selon l'axe apical, avec les distances Ti-O suivantes : pour Ti(1) 1,72 Å et 2,23 Å, pour Ti(2) 1,88 Å et 2,08 Å. Ces deux types d'octaèdres présentent une distance moyenne Ti-O dans le plan équatorial de 1,99 Å, équivalente à celle selon l'axe apical, 1,98 Å. Il n'existe pas ici de contraction de l'octaèdre selon cet axe, qui, de plus, ne correspond pas à l'axe d'empilement des octaèdres pour la moitié de ceux-ci.

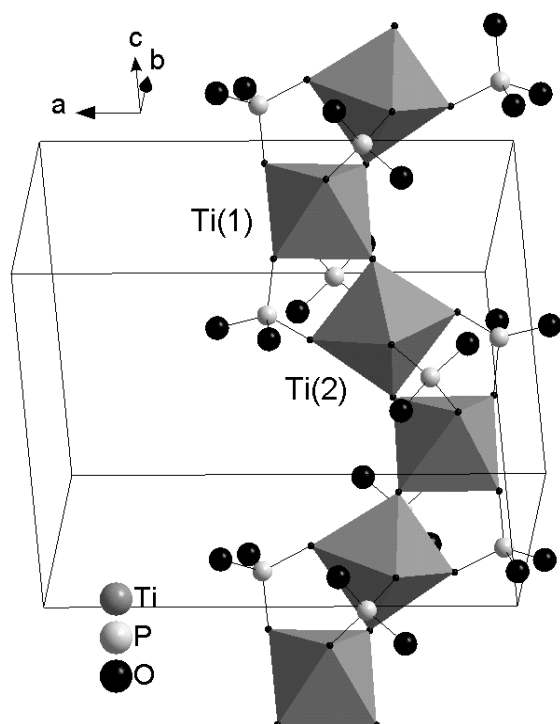


Figure 6. Chaîne dans la structure KTP.

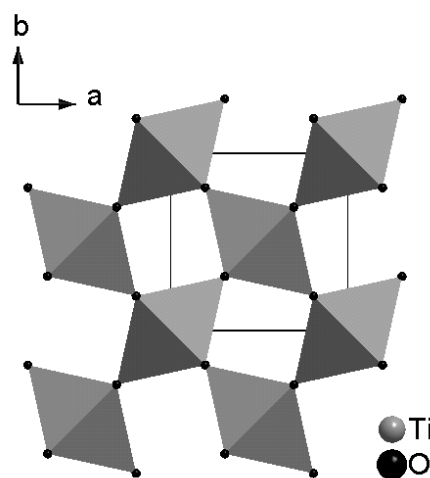


Figure 7. Projection selon c de la structure TiO_2 rutile.

Comme pour les phases LTP, il existe deux types d'oxygène O^{Ti} et O^{TiP} , dans un rapport 1/4. Par contre, du fait des modes de liaison différents des polyèdres, précisons que les O^{Ti} sont eux-mêmes de deux types, apical pour Ti(1) et équatorial pour Ti(2). Le nombre de liaisons O-K par atome d'oxygène varie de zéro à deux.

◆ *TiO₂ rutile*

La structure TiO₂ rutile est constituée d'octaèdres [TiO₆] liés par des arêtes selon l'axe c et définissant des chaînes $1/\infty$ [TiO₄] (**Figure 7**). Ces chaînes se condensent selon les axes a et b, via le partage de sommets pour donner un édifice tridimensionnel. Chaque atome d'oxygène est lié à trois atomes de titane, en coordination triangulaire. La distance moyenne Ti-O est de 1,98 Å.

1.3 Propriétés optiques

1.3.1 Réflexion diffuse

Les spectres de réflexion diffuse, après transformation de Kubelka-Munk, de KTP, Na₄TiO(PO₄)₂, TiO₂ rutile, o-LTP et t-LTP sont représentés sur les **Figures 8a et b**. Tous les spectres présentent une bande d'absorption dont le bord est situé entre 3 et 3,5 eV. Du fait de la structure de bande de ces composés (BV O2p pleine et BC Ti3d vide), cette absorption est attribuable au transfert de charge O2p-Ti3d.

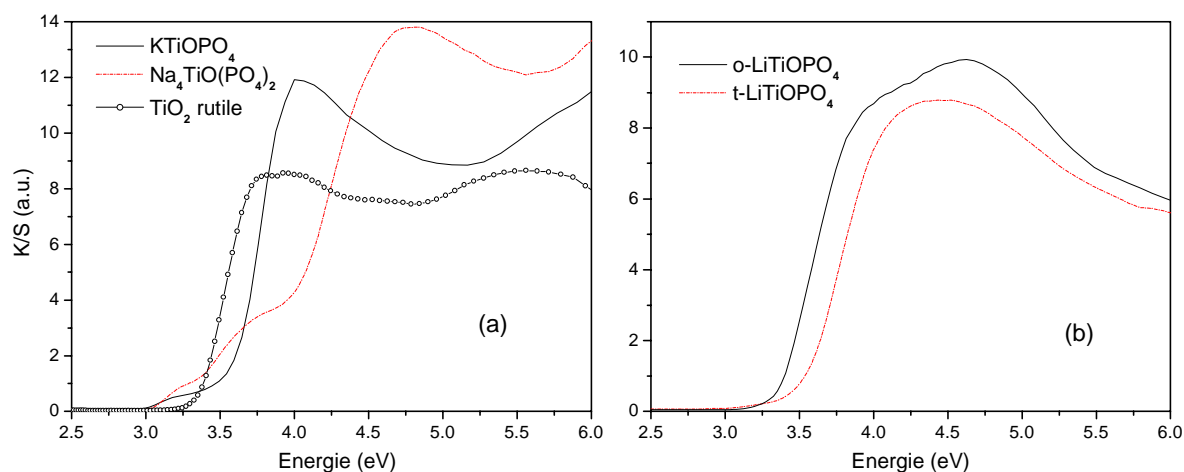


Figure 8. Spectres de réflexion diffuse entre 2,5 et 6 eV, après transformation de Kubelka-Munk, de KTP, Na₄TiO(PO₄)₂ et TiO₂ rutile (a), o-LTP et t-LTP (b).

Pour TiO₂, ce bord d'absorption est observé à 3,35 eV, en désaccord avec la valeur de 3,05 eV obtenue par Pascual et al. ^[9]. Mais ce désaccord n'est qu'apparent, les résultats que nous avons obtenus étant biaisés du fait de la faible taille de particules de la poudre utilisée pour la mesure (Merck, 99%, diamètre inférieur au micron.). Le seuil d'absorption que nous mesurons est donc à une énergie supérieure à celle du gap BV-BC (voir annexe sur la réflexion diffuse). Des recuits à hautes températures ne nous ont pas permis d'obtenir de meilleurs résultats. Notons que ce spectre illustre bien le fait qu'un échantillon de TiO₂ ayant une faible taille de particules absorbe les UVB, mais que la protection qu'il

offre contre les UVA de faible énergie est due à la diffusion de ces derniers et non à leur absorption.

Pour $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$, la bande d'absorption présente une sous-structure, avec trois composantes dont les seuils sont situés à 3,05, 3,25 et 3,85 eV. Pour KTP, nous observons un faible prépic d'absorption, à 3 eV, le seuil d'absorption le plus intense étant situé à 3,6 eV. L'existence du prépic pourrait être reliée à la présence d'une impureté dans l'échantillon de KTP (voir 1.2.1), mais le spectre mesuré est en bon accord avec le spectre de réflexion obtenu par Anderson et al. ^[10].

En ce qui concerne les phases LTP, aucune sous-structure n'est visible et les bords d'absorption sont situés à 3,35 eV et 3,50 eV pour les forme orthorhombique et triclinique, respectivement. La faible différence structurale entre ces deux composés (cf. 1.2.2) ne permet pas, *a priori*, d'expliquer cette variation du gap.

Remarquons que, si les seuils d'absorption de KTP et $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ sont situés à la limite UV-visible, la faible intensité du premier pic de leur bande d'absorption fait que leur capacité d'absorption des UV de faible énergie est inférieure à celle des UVB. Les phases LTP, quant à elle, ne présentent pas d'absorption des UV de faible énergie.

A l'inverse des borates de cérium, et comme attendu, aucune variation significative du gap BV-BC entre l'oxyde binaire et les oxiphosphates n'est observée. Comme nous l'avions supposé dans l'introduction, les oxygènes non liés au phosphore ne subissent l'effet inductif de ce dernier que de manière indirecte, donc faible. Ceci est en accord avec la différence entre les longueurs des liaisons Ti-O^{Ti} et Ti-O^{TiP} , que nous avons notée, la première, plus courte indiquant une liaison plus covalente. De plus, à la différence des borates, ces composés sont également constitués d'un élément moins électropositif (Li, Na, K) dont l'effet inductif est opposé à celui du phosphore. Cet effet s'ajoute au premier. Ainsi, la faible variation du gap et de la distance moyenne Ti-O pour une même coordinence, entre la phase rutile et les oxiphosphates de titane, semble indiquer que l'ionicité de la liaison Ti-O est, en moyenne, peu modifiée.

Il est intéressant de noter que le nombre de composantes de la bande d'absorption et la diversité des environnements chimiques de l'oxygène évoluent parallèlement (**Tableau 1**). Rappelons rapidement que, pour les phases LTP, il existe deux types d'oxygène, O^{Ti} et O^{TiP} . Pour KTP, nous avons O^{TiP} et deux types de O^{Ti} , un apical et un équatorial. Enfin, nous avons répertorié O^{Ti} , O^{TiP} et O^{P} dans $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$. Même s'il serait hasardeux de vouloir attribuer chaque seuil à un type d'oxygène, la multiplication des seuils

d'absorption visibles semble bien reliée à la diversification des environnements de l'oxygène.

Tableau 1. Types d'environnement chimique et nombre de seuils d'absorption dans les oxiphosphates de titane.

	environnements chimiques Ti	nombre de seuils d'absorption
LTP	O^{Ti} et O^{TiP}	1
KTP	O^{Ti} , $O^{TiP}(1)$ et $O^{TiP}(2)$	2
Na	O^{Ti} , O^{TiP} et O^P	3

1.3.2 EELS

L'évolution des coefficients d'extinction de TiO_2 rutile et de KTP, obtenus par EELS, est donnée sur la **Figure 9** (les spectres des autres composés n'ont pas été mesurés pour des raisons de temps). Le spectre de TiO_2 rutile peut être décomposé en deux pics d'absorption, centrés autour de 4,1 eV et 8,5 eV. Du fait de la coordinence octaédrique du titane dans la phase rutile, ces deux pics sont *a priori* attribuables aux transitions de la BV ($O2p$) vers les niveaux T_{2g} et E_g de la bande $3d$ du titane. Le bord d'absorption est situé à 3,05 eV, en accord avec les résultats obtenus par Pascual et al. ^[9], par spectrométrie UV-visible en transmission sur monocristal.

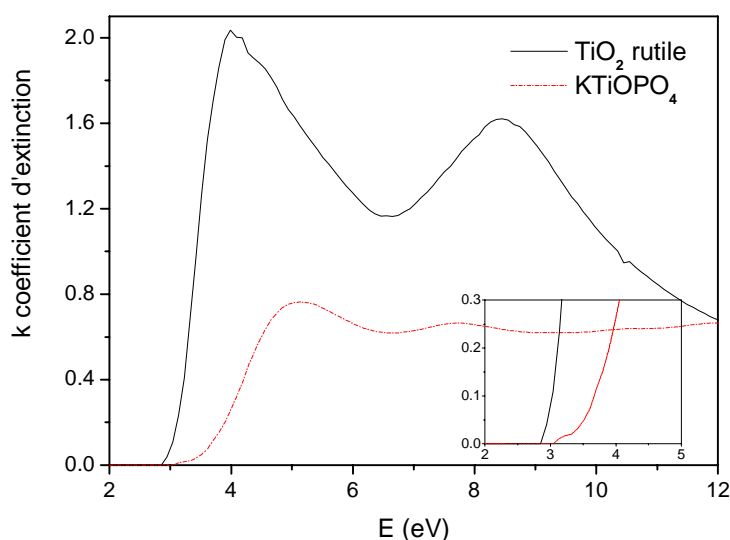


Figure 9. Coefficient d'extinction, entre 2 et 12 eV de TiO_2 rutile et KTP, obtenu par EELS.

Dans le cas de KTP, un *continuum* d'absorption, dont le bord est situé à 3,60 eV est observé. Deux bandes, situées vers 5 et 7,5 eV sont discernables. Comme en réflexion diffuse, un faible prépic autour de 3 eV est visible (en insert, moins distinctement visible du fait de la résolution des spectre EELS, très inférieure à celle de la réflexion diffuse). Les

mesures étant effectuées sur un MET, les spectres ont été enregistrés sur un grain, permettant de s'affranchir des impuretés. Ceci confirmerait donc que le prépic observé en réflexion diffuse n'est pas dû à la présence d'une impureté, mais est bien intrinsèque à la phase KTiOPO_4 .

Nous pouvons constater que le coefficient d'extinction de TiO_2 ($k_{\text{max}} \sim 2$) est nettement supérieur à celui de KTP ($k_{\text{max}} \sim 0,8$), le rapport de k_{max} étant de 2,5. Ajoutons que les pics associés à l'éclatement du bloc $\text{Ti}3d$ ne sont plus visibles. La présence des orbitales du phosphore dans la bande de conduction et la distorsion de l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ dans KTP, modifiant la levée de dégénérescence des orbitales $\text{Ti}3d$, changent l'aspect du spectre.

1.4 Structure électronique

Les paramètres utilisés pour le calcul des structures électroniques de TiO_2 rutile, o-LTP et t-LTP ont été les suivants : $R_{\text{mt}}(\text{Ti}) = 1,71$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1,42$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{P}) = 1,42$ u.a. et $R_{\text{mt}}(\text{Li}) = 1,8$ u.a., $R_{\text{Kmax}} = 7,5$ et $G_{\text{max}} = 14$ Bohr⁻¹. Le nombre de points k dans la zone irréductible de Brillouin utilisé pour atteindre la convergence étaient de 9, 8 et 9 pour TiO_2 , o-LTP et t-LTP, respectivement. 120, 48 et 50 points k ont été utilisés pour le calcul de ϵ_2 . Les calculs pour KTP et $\text{Na}_4\text{TiO}(\text{PO}_4)_2$ n'ont pas été effectués, en raison de la trop grande dimension de leurs mailles unitaires (64 et 160 atomes par maille respectivement).

1.4.1 Description

Les densités d'état (DOS) totales et projetées entre -10 et 17 eV, de TiO_2 o-LTP et m-LTP sont données sur les **Figures 10, 11 et 12**. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi.

Pour les trois composés, la bande de valence, constituée des orbitales $\text{O}2p$, est située en dessous du niveau de Fermi. La bande de conduction est située au-delà de 2 eV environ, le bas étant constitué principalement des orbitales $\text{Ti}3d$ (jusqu'à $\sim 7,5$ eV). Au-delà de 7,5 eV, on observe un *continuum* d'états ($\text{P}3s$, $\text{P}3p$, $\text{Li}2s$ et $\text{Li}2p$).

La BV des phases LTP est nettement scindée en trois parties. Un premier bloc, entre 0 et -4 eV, dont les orbitales interagissent principalement avec celles du titane. Les deux autres blocs, situés entre $[-4,8 ; -6,3]$ eV et $[-7,4 ; -8,4]$ eV, sont fortement hybridés avec les orbitales $\text{P}3p$ et $\text{P}3s$, respectivement. L'utilisation des DOS partielles, selon le caractère px , py ou pz , montre que les orbitales $\text{O}2p$ du bloc le plus bas en énergie sont celles qui

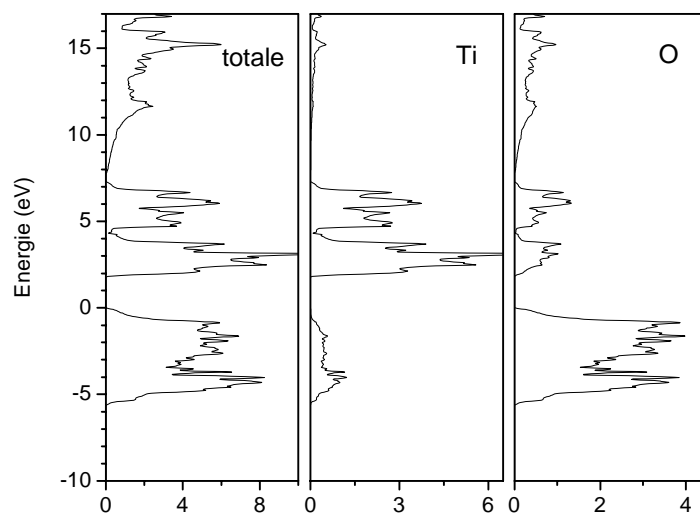


Figure 10. DOS totale et projetées (Ti,O), entre -10 et 17 eV, pour TiO_2 .

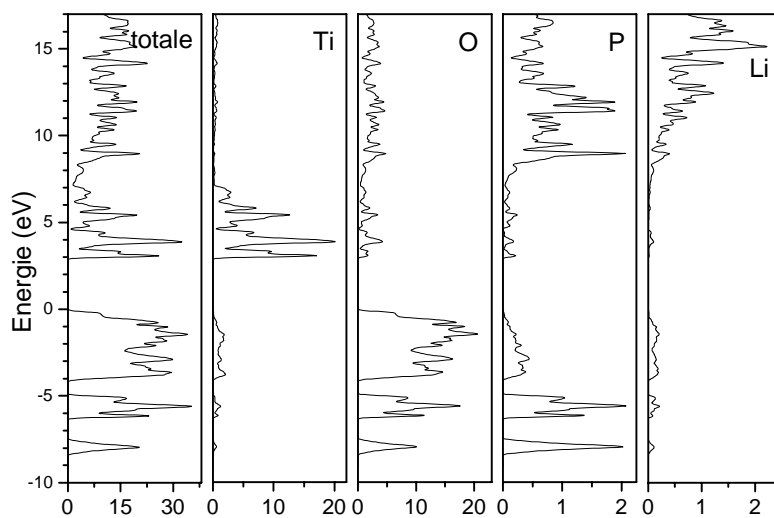


Figure 11. DOS totale et projetées (Ti, O, P), entre -10 et 17 eV, pour o-LTP.

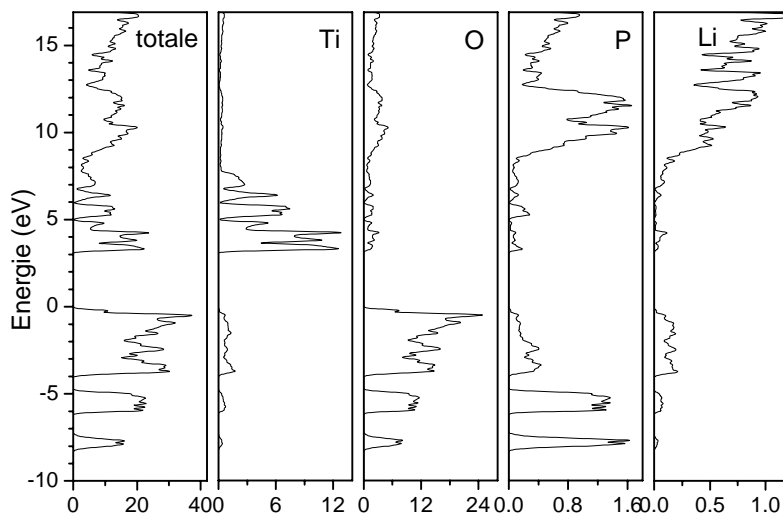


Figure 12. DOS totale et projetées (Ti, O, P), entre -10 et 17 eV, pour t-LTP.

pointent dans la direction de la liaison P-O. Le caractère plus covalent de la liaison P-O, par rapport à la liaison Ti-O, explique la stabilisation plus importante des orbitales $O2p$ engagées dans cette liaison par rapport à celles hybridées avec le titane. Un même schéma d'éclatement, explicable en terme de symétrie ponctuelle, est retrouvé pour les orbitales du soufre dans les groupements $[PS_4]$ de $CePS_4$ ^[11].

Cet éclatement de la bande anionique $O2p$ explique la variation de sa largeur. Ainsi elle augmente de 5,4 eV pour TiO_2 , à 8,3 eV et 8,2 eV pour o-LTP et t-LTP, respectivement.

Du fait de l'environnement octaédrique du titane, le bas de la BC, à caractère $Ti3d$, est divisé en deux blocs, T_{2g} et E_g , situés entre [1,7 ; 4,3] eV et [4,3 ; 7,5] eV pour TiO_2 .

Remarquons, incidemment, que l'écart entre les centres des deux blocs T_{2g} et E_g , 3 eV, est différent de l'écart entre les maxima de deux pics d'absorption observés par EELS, 4,4 eV. Le calcul des propriétés optiques et l'expérience sont pourtant en parfait accord (**Figures 17a, b et c**). La raison de cette différence transparait à l'examen des DOS partielles des orbitales T_{2g} et E_g (**Figure 13**). Les niveaux $O2p$ en interaction avec les états $Ti3d-E_g$ sont fortement stabilisés en raison d'un recouvrement orbitalaire fort. L'hybridation des orbitales $Ti3d-E_g$ se fait donc majoritairement avec les orbitales $O2p$ situées dans le bas de la BV. Nous le vérifions **Figure 13**, sur les DOS projetées des orbitales $Ti3d$. La contribution des orbitales $Ti3d-E_g$ à la BV est maximale dans le bas de celle-ci (vers -4 eV), alors que les orbitales T_{2g} contribuent à toute la BV.

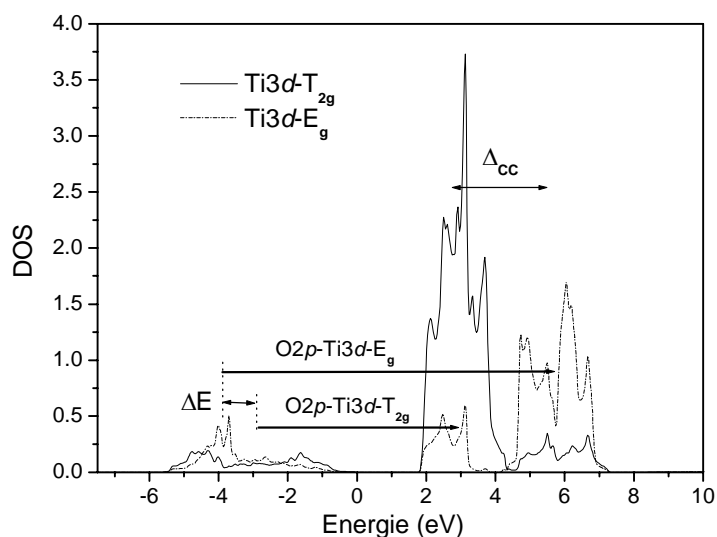


Figure 13. DOS partielles des orbitales $Ti3d-T_{2g}$ et E_g . Les flèches représentent les énergies de deux transitions $O2p-T_{2g}$ et $O2p-E_g$, Δ_{CC} l'éclatement du au champ cristallin et ΔE le décalage en énergie des maxima de deux transitions par rapport à Δ_{CC} .

Or, l'intensité de la transition est maximale quand le recouvrement orbitalaire est le plus fort. De ce fait, le maximum du pic d'absorption $O2p \rightarrow Ti3d-E_g$ est décalé vers les hautes énergies, par rapport à celui de la transition $O2p \rightarrow Ti3d-T_{2g}$, comme nous le montrons sur la **Figure 13** (ΔE). Le spectre d'absorption de TiO_2 ne permet donc pas d'obtenir directement la valeur de l'éclatement du champ cristallin (Δ_{CC}).

Pour les phases LTP, la distorsion de l'octaèdre $[TiO_6]$ entraîne une levée de dégénérescence plus importante des orbitales $3d$ (éclatement en quatre blocs). La diminution de la largeur du bloc $Ti3d$, passant de 5,4 eV pour TiO_2 à 4,25 eV et 4,7 eV pour o-LTP et t-LTP, respectivement, est liée à une plus faible dispersion de la bande $3d$. Ceci est particulièrement visible au niveau de la structure de bande de o-LTP, avec la présence d'états non liants très peu dispersés autour de 3,5 eV (**Figure 14**). Deux effets structuraux expliquent cette différence :

- i) La connectivité des octaèdres est plus importante dans le cas de la phase rutile (partage des arêtes selon l'axe c et des sommets selon les axes a et b) que pour les phases LTP (partage des sommets selon l'axe c) ;
- ii) La diminution du recouvrement orbitalaire dans le plan équatorial due au décentrage du titane selon l'axe apical.

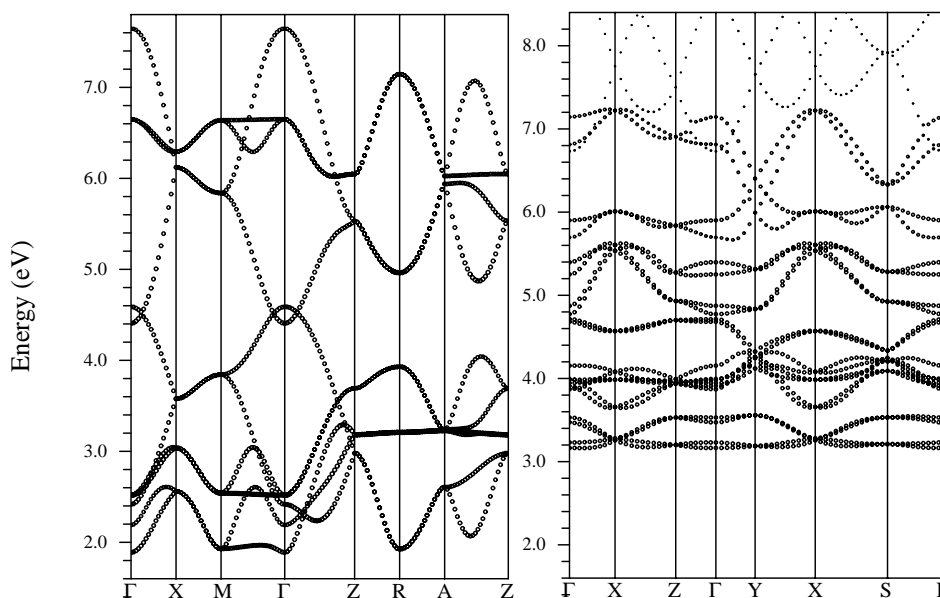


Figure 14. Structure de bande du bloc $Ti3d$ pour TiO_2 (à gauche) et o-LTP (à droite). La taille des cercles est proportionnelle au caractère $Ti3d$.

Malgré la forte similitude entre les deux structures, nous constatons un accroissement significatif de la largeur du bloc $Ti3d$ de o-LTP (4,25 eV) à t-LTP (4,7 eV). Une explication pourrait résider dans la différence entre les distances moyennes $Ti-O^{éq}$,

légèrement plus courtes dans le cas de la phase triclinique, 1,99 Å et 2,00 Å, contre 2,02 Å dans la phase orthorhombique. Ceci impliquerait un meilleur recouvrement orbitalaire $O2p-Ti3d$, résultant dans une plus forte dispersion des bandes du bloc. Notons tout de même que la différence entre les distances moyennes reste très faible et qu'il paraît difficile d'expliquer totalement l'accroissement de la largeur du bloc $Ti3d$ par ce seul effet. Si nous nous intéressons maintenant aux angles O-Ti-O, nous constatons que l'octaèdre $[TiO_6]$ est plus distordu pour la phase orthorhombique ($74^\circ < \theta < 102^\circ$) que pour la phase triclinique ($80^\circ < \theta < 98^\circ$). Pour cette dernière, le recouvrement orbitalaire sera donc meilleur, induisant une plus forte dispersion des bandes et donc une largeur plus importante du bloc $Ti3d$.

Notons enfin que les résultats obtenus pour TiO_2 sont en très bon accord avec les calculs DFT effectués par Mo et al. ^[12], aussi bien pour l'aspect général des DOS, que pour la position des bandes. De plus, les largeurs de bande calculées sont très proches de celles obtenues expérimentalement par Kowlczyk et al. ^[13], par XPS. Concernant les phosphates, seule la structure électronique de KTP a été étudiée par Ching et al. ^[14] et Ryhkov et al. ^[15]. Leurs résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus pour LTP, aussi bien pour l'éclatement de la bande anionique $O2p$ en trois blocs, que pour la largeur des bandes.

1.4.2 Variation du gap

La comparaison des valeurs des gaps calculées et mesurées (**Tableau 2**) montre la tendance, que nous avons déjà mentionnée, des calculs DFT à sous-estimer le gap. Ceci est particulièrement net dans le cas de TiO_2 rutile, avec une différence entre le calcul et la mesure de 1,15 eV, contre seulement 0,25 eV et 0,30 eV pour les phases o-LTP et t-LTP, respectivement. De plus, pour ces dernières, l'augmentation calculée de la valeur du gap de la phase orthorhombique à la phase triclinique ($E_g(t-LTP)-E_g(o-LTP) = 0,2$ eV) est en accord avec les mesures de réflexion diffuse ($\Delta E_g = 0,15$ eV).

Tableau 2. Gaps obtenus par réflexion diffuse (RD), EELS et DFT pour TiO_2 rutile, KTP, o-LTP, t-LTP et $Na_4TiO(PO_4)_2$.

	RD (eV)			EELS (eV)		DFT (eV)
TiO_2	« 3,35 »			3,05		1,90
KTP	3,00	3,60		3,05	3,60	
o-LTP	3,35					3,05
t-LTP	3,50					3,25
$Na_4TiO(PO_4)_2$	3,05	3,25	3,85			

Pour expliquer cette variation, nous avons comparé les DOS des deux composés. Comme pour les oxydes de cérium, nous avons pris comme référence en énergie un niveau de cœur, dans le cas présent le niveau 1s du titane (cette approximation est d'autant plus justifiée qu'il y a une forte similitude structurale entre les deux composés). La **Figure 15** montre que l'augmentation du gap est due à la déstabilisation du sommet de la bande anionique situé entre 0,60 et 3,70 eV, concomitante avec une augmentation de la largeur de cette bande.

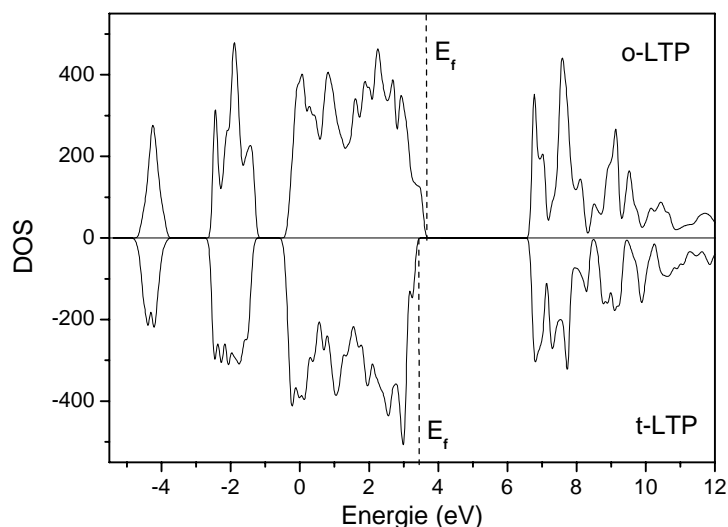


Figure 15. Comparaison des DOS de o-LTP et t-LTP, en utilisant comme référence l'énergie de l'orbitale 1s du titane.

Cette variation est, *a priori*, reliée aux modifications des angles et des distances interatomiques dans les polyèdres de coordination des atomes d'oxygène, mais du fait de la faiblesse de la différence, il n'est pas possible de déterminer un facteur principal.

Dans l'introduction, nous avons supposé que, du fait de la présence d'un oxygène non lié au phosphore, O^{Ti} , les gaps des oxiphosphates devraient peu varier par rapport à celui de TiO_2 , ce que nous avons confirmé expérimentalement. Pour mettre en lumière comment la présence de cet oxygène influence le gap, nous avons représenté **Figure 16** les contributions de O^{Ti} et O^{TiP} à la BV. Cette figure indique que la DOS des orbitales $O^{Ti}2p$ n'est pas située dans le haut de la BV, et ceci bien que le nuage électronique de O^{Ti} ne soit pas polarisé par le phosphore. Cette position s'explique par la plus forte covalence de la liaison $Ti-O^{Ti}$, par rapport à la liaison $Ti-O^{TiP}$ (ce que nous avons montré en étudiant les distances $Ti-O$), impliquant une plus forte stabilisation des orbitales $O^{Ti}2p$.

Quoiqu'il en soit, il ressort que la valeur du gap BV-BC n'est pas liée à la transition $O^{Ti}2p-Ti3d$. Ainsi, la présence de O^{Ti} n'influe t'elle qu'indirectement sur la valeur du gap

BV-BC. Nous pouvons tenter de l'expliquer en supposant que la présence de deux liaisons Ti-O^{Ti} , plus covalentes, induit en retour une diminution de la polarisation des quatre liaisons Ti-O^{TiP} , par rapport au cas où tous les atomes d'oxygène sont liés à un atome de phosphore. La covalence « moyenne » de la liaison O-Ti est ainsi plus forte pour un oxiphosphate que pour un phosphate.

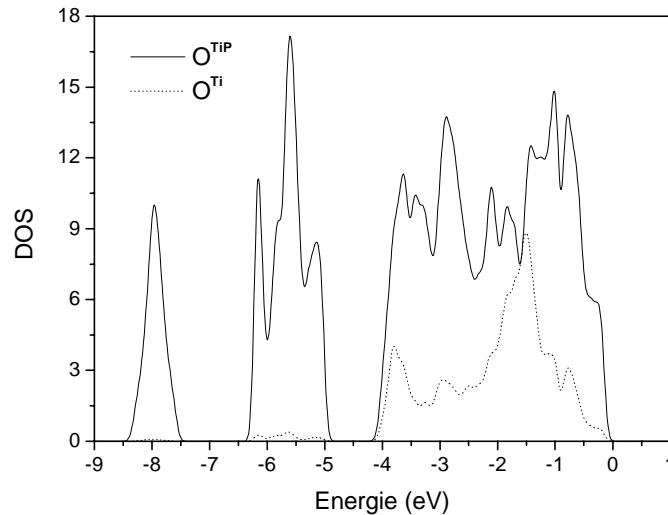


Figure 16. DOS projetées sur O^{Ti} et O^{TiP} de la BV de o-LTP.

1.5 Calcul de ϵ et N

Dans le cas de TiO_2 la valeur de « l'opérateur ciseau » utilisée est de 0,57 eV (valeur choisie pour obtenir le meilleur accord visuel entre les courbes calculée et mesurée). Pour les deux phases LTP, les valeurs de seuil d'absorption obtenues sur le spectre de k calculé étant très proches de celles mesurées par réflexion diffuse, et n'ayant pas de spectres expérimentaux pour effectuer une comparaison, aucun « opérateur ciseau » n'a été utilisé.

1.5.1 Partie imaginaire de ϵ

Les parties imaginaires de ϵ , mesurée (uniquement pour TiO_2) et calculées, entre 0 et 32 eV, ainsi que les contributions des transitions $\text{O}2p \rightarrow \text{Ti}3d$ et $\text{O}2p \rightarrow \text{continuum}$ (rappelons que nous définissons le *continuum* comme les orbitales de la BC autres que les $\text{Ti}3d$), sont représentées sur les **Figures 17a, d et g** pour TiO_2 , o-LTP et t-LTP, respectivement.

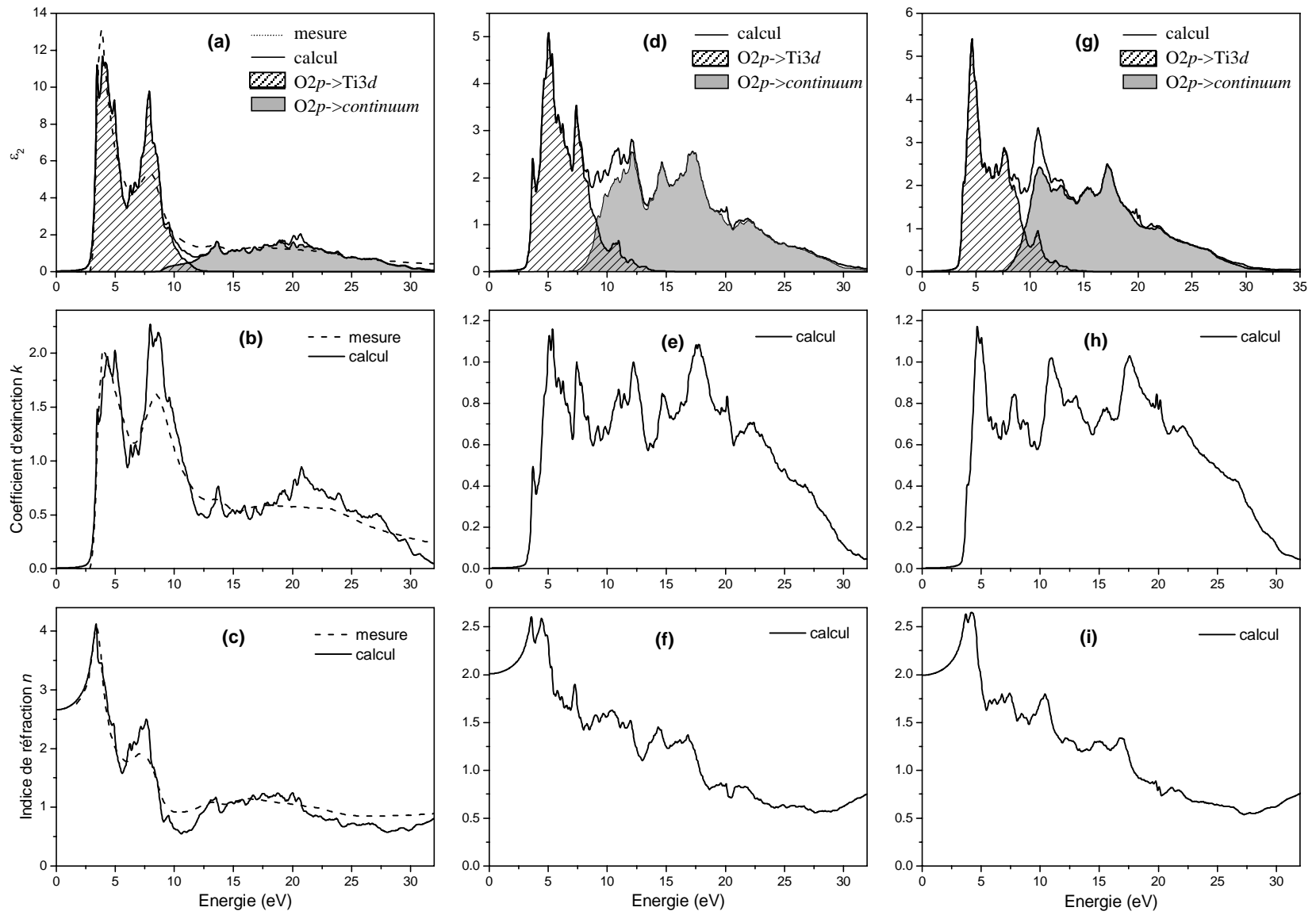


Figure 17. Partie imaginaire de ϵ , coefficient d'extinction et indice de réfraction de TiO_2 ((a), (b) et (c)), o-LTP ((d), (e) et (f)) et t-LTP ((g), (h) et (i)).

Pour chacun de ces composés la première contribution ($O2p-Ti3d$) est centrée autour de 6 eV, alors que la seconde (vers les état du *continuum*) est centrée autour de 18 eV. Dans le cas de TiO_2 , la première contribution est séparée en deux pics (transitions vers les blocs T_{2g} et E_g), comme nous l'avons discuté précédemment (1.3.2). Pour les phases LTP, cet éclatement n'est plus visible, de fait de la moindre symétrie du polyèdre [TiO_6].

Notons le très bon accord entre les spectres mesuré et calculé pour TiO_2 , supérieur à celui obtenu pour les oxydes de cérium. Comme nous l'avons signalé, la présence des orbitales f , fortement localisées, induisait une difficulté supplémentaire. Dans le cas des oxydes de métaux de transitions, nous pouvons donc attendre de meilleurs résultats, comme le montre TiO_2 .

Après détermination de l'aire des différentes contributions à ϵ_2 , nous avons comparé leurs intensités. Pour la transition $O2p-Ti3d$, l'intensité diminue de TiO_2 aux phases LTP, avec un rapport $I(TiO_2)/I(LTP)$ égal à 2,5. Soulignons que cette valeur est en accord avec le rapport $k_{max}(TiO_2)/k_{max}(KTP) = 2,5$, obtenu avec les mesures EELS (1.3.2) (précisons toutefois que cette valeur expérimentale n'est pas basée sur l'intégration des pics d'absorption mais sur leurs maxima. Elle n'est donc pas strictement comparable).

Or, le nombre de liaisons O-Ti par atome d'oxygène (nombre de « canaux ») passe de trois dans TiO_2 , à 1,2 en moyenne pour les phases LTP. Nous trouvons là encore un rapport de 2,5. On peut donc supposer que la variation de l'intensité de la transition BV-BC est reliée au nombre de « canaux » permettant localement le transfert d'un électron de l'oxygène vers le métal. Nous retrouvons ici la discussion précédemment initiée lors de l'étude des oxydes de cérium IV. En suivant le même raisonnement que pour les oxydes de cérium, notons qu'aucun effet sur la covalence de la liaison Ti-O entre TiO_2 et LTP ne semble compenser la différence dans le nombre de « canaux ».

Cette conclusion serait en accord avec l'hypothèse émise précédemment (1.3.1), basée sur la comparaison des distances Ti-O et des gaps BV-BC, selon laquelle l'ionicité de la liaison Ti-O n'est pas modifiée de manière significative entre le rutil et les oxiphosphates de titane. Du fait de limitation technique du code Wien2k, il ne nous a pas été possible, dans le cas présent, d'étudier directement la variation de l'ionicité de la liaison Ti-O. Des calculs de type Hückel étendu sont actuellement en cours pour analyser plus finement l'évolution de la liaison Ti-O.

De TiO_2 vers les phases LTP, l'intensité de la deuxième contribution est multipliée par 1,4. Cette augmentation s'explique par l'existence du transfert de charge O-P dans les phosphates, la covalence de la liaison P-O favorisant les transitions $O2p-P3s$ et $O2p-P3p$.

1.5.2 n et k

L'évolution en fonction de l'énergie des coefficients d'extinction k et des indices de réfraction n est représentée sur les **Figures 17b, c, e, f, h et i**. Notons à nouveau le bon accord entre la mesure et le calcul pour TiO_2 , la valeur d'indice calculée, 2,66, étant très proche de celle mesurée, 2,70^[16].

Pour tester la validité de notre calcul, nous pouvons appliquer la formule de Gladstone-Daleⁱⁱⁱ (voir chapitre II-1.4.2) avec les valeurs de a_i tabulées^[17], $a_i(\text{TiO}_2) = 0,4$, $a_i(\text{P}_2\text{O}_5) = 0,19$ et $a_i(\text{Li}_2\text{O}) = 0,31$. Nous obtenons alors pour o-LTP ($\rho = 3,226$) et t-LTP ($\rho = 3,154$) des valeurs de 1,97 et 1,95, respectivement, en bon accord avec les valeurs issues des calculs DFT, 2,01 et 1,99. Là encore, le calcul donne une excellente estimation des indices, la différence entre les deux composés étant la même selon les deux méthodes.

Notons tout de même que, ces valeurs sont significativement supérieures à l'indice mesuré de KTP, 1,82. Comme nous l'avons vu lors de la discussion sur les relations de Kramers-Kronig, deux effets peuvent principalement expliquer cette différence : la position en énergie du transfert de charge BV-BC et son intensité (une transition à plus basse énergie, ou plus intense, induit un indice plus fort).

Comparons tout d'abord les valeurs des gaps BV-BC. Précisons que pour KTP, nous ne prenons pas en compte le prépic situé à 3 eV, qui, de part sa faible intensité, n'induit qu'une très faible variation de l'indice. On observe alors une augmentation du gap (mesuré par réflexion diffuse) des phases LTP (3,35 eV pour o-LTP et 3,5 eV pour t-LTP) vers KTP (3,6 eV). Cependant, la différence de gap entre o-LTP et t-LTP (0,25 eV) est plus importante que la différence entre t-LTP et KTP (0,1 eV). Cette variation ne permet donc pas d'expliquer la différence d'indice entre KTP d'une part, et les phases LTP de l'autre. Une diminution de l'intensité ou une modification de la forme du transfert de charge entre LTP et KTP semble donc nécessaire pour expliquer la différence d'indice.

Une telle variation de l'intensité et/ou de la forme de la bande d'absorption pourrait être associée à deux phénomènes :

i) La modification de la liaison entre les octaèdres $[\text{TiO}_6]$ dans KTP par rapport à LTP (**Figure 6**). Dans le second, les octaèdres sont reliés par les oxygènes apicaux, alors que dans le premier, ils le sont par des oxygènes équatoriaux et apicaux ;

ⁱⁱⁱ Rappelons ici la formule : $n = 1 + \rho \sum m_i a_i$, avec ρ la densité du composé considéré, m_i la fraction massique et a_i un coefficient de réfraction empirique des oxydes binaires constitutifs.

ii) Le plus faible volume par unité formulaire pour les phases au lithium (85 \AA^3 par unité formulaire pour o-LTP, contre 108 \AA^3 par unité formulaire pour KTP). Ceci induit une concentration en électrons $O2p$ plus grande pour LTP, donc une section efficace d'absorption plus importante et par conséquent une plus forte intensité pour la transition $O2p-Ti3d$.

Du fait du volume trop important de la maille unitaire de KTP nous n'avons pas été en mesure d'effectuer de calcul pour ce composé afin de tester ces hypothèses.

1.6 Conclusion

Lors de cette étude des oxiphosphates de titane, nous avons déterminé que les gaps de ces composés sont situés entre 3,05 et 3,5 eV. La bande d'absorption $O2p-Ti3d$ montre une sous-structure plus ou moins complexe en fonction du nombre d'environnements possibles de l'oxygène.

L'intensité calculée de la transition $O2p-Ti3d$ est multipliée par 2,5 en passant des phases LTP à TiO_2 . Cette variation semble directement reliée à la diminution du nombre de liaisons O-Ti par atome d'oxygène. Cette relation, ainsi que la faible variation du gap et de la distance Ti-O moyenne de TiO_2 aux oxiphosphates, semble indiquer que l'ionicité de la liaison Ti-O n'est pas sensiblement modifiée entre ces différents composés. Ceci résulterait de la présence d'un oxygène uniquement lié au titane et à l'effet inductif du lithium s'opposant à celui du phosphore.

L'indice de réfraction des oxiphosphates montre une variabilité assez importante, passant de 1,82 pour KTP à ~ 2 pour LTP. Nous n'avons pas été en mesure de trancher entre différentes hypothèses pour expliquer cette variation.

Du point de vue de l'application, ces composés ne sont pas satisfaisants. Pour les phases LTP, aussi bien l'indice ($n \sim 2$) que les gaps (3,35 et 3,5 eV) sont en dehors des limites fixées par le cahier des charges. KTP présente un indice ($n=1,82$) et un gap ($E_g=3,1$ eV) convenables. Mais la bande d'absorption correspondant à ce gap est de faible intensité, le seuil de la bande d'absorption plus intense n'étant placé qu'à 3,6 eV. De même pour $Na_4TiO(PO_4)_2$, malgré un gap de 3,05 eV, le seuil d'absorption intense est situé à 3,85 eV.

Afin d'étendre les résultats obtenus avec les oxiphosphates de titane, nous nous sommes intéressés à une autre famille de composés au titane, celle des silicates.

Chapitre III

Partie 2 : Silicates de titane : transfert de charge O-Ti

2.1 Introduction

Les silicates et oxisilicates de titane, comme les oxiphosphates de titane, présentent un intérêt potentiel en tant qu'absorbeur UV du fait de leur faible indice de réfraction. En effet, des mesures effectuées sur des cristaux naturels ^[18] témoignent de valeurs compatibles avec le cahier des charges (par exemple $n(\text{Na}_2\text{TiSiO}_5) = 1,70$ ou $1,75$ selon la variété allotropique considérée).

Par ailleurs, dans certains oxisilicates, il s'avère que le titane adopte une coordinence pyramidale à base carrée, avec une liaison titanyle (liaison double Ti=O). Cette coordinence pourrait influencer de façon significative la séparation énergétique BV-BC et l'intensité de l'absorption, par rapport au titane en environnement octaédrique.

Nous présentons dans cette partie la caractérisation optique de deux silicates contenant un titane en coordinence octaédrique, et de deux oxisilicates comprenant des atomes de

titane en coordinence pyramidale à base carrée. Comme pour les familles de composés étudiées précédemment, nous avons préparé plusieurs phases déjà répertoriées afin de procéder à la détermination de leurs propriétés optiques dans le but d'évaluer leur aptitude en tant qu'absorbeurs UV de seconde génération.

2.2 Synthèse et structure

2.2.1 Synthèse^{iv}

Remarquons préalablement que toutes les synthèses ont été effectuées dans des creusets en platine, avec des rampes de montée et de descente en température de 200°C/h. Par ailleurs, le problème de la faible réactivité de la silice SiO₂ a été contourné en utilisant de la silice pour chromatographie liquide (Aldrich, Silicagel 200-400 mesh, porosité 60Å), c'est-à-dire une poudre très finement divisée, avec une taille de particule de l'ordre de 100 nanomètres. De telles particules adsorbent une grande quantité d'eau en surface : nous avons donc travaillé systématiquement avec un excès massique en silice de 10%.

◆ *K₂TiSi₃O₉ et Rb₂TiSi₃O₉*

K₂TiSi₃O₉ et Rb₂TiSi₃O₉ ont été synthétisés, selon la méthode reportée par Choynet et al. ^[19], à partir d'un mélange stœchiométrique de dioxyde de titane TiO₂ (3.10⁻³ mol, 240 mg, Merck, > 99%), de silicagel (9.10⁻³ mol, 594 mg) et d'hydrogénocarbonate de potassium KHCO₃ (6.10⁻³ mol, 606 mg, Prolabo, > 99%) ou de nitrate de rubidium RbNO₃ (3.10⁻³ mol, 442 mg, Fluka, 99%). Les précurseurs ont été chauffés à 550°C (5 heures), puis à 830°C (5 heures) et à 900°C (10 heures). Dans les deux cas, l'affinement Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X a mis en évidence l'existence de pics d'impuretés de très faible intensité, sans qu'il ait été possible de les attribuer.

◆ *Na₂TiSiO₅ et Li₂TiSiO₅*

Na₂TiSiO₅ a été préparé selon le mode opératoire décrit par Peng et al. ^[20], à partir d'un mélange stœchiométrique de dioxyde de titane TiO₂ (5.10⁻³ mol, 400 mg, Merck, >99%), de silicagel (5.10⁻³ mol, 330 mg) et de carbonate de sodium Na₂CO₃ (5.10⁻³ mol, 530 mg, Alfa Aesar, > 99.5%). Le mélange a été chauffé à 1000°C pendant 4 heures, puis, après broyage et pastillage, recuit à 950°C pendant 4 heures.

Li₂TiSiO₅ a été préparé selon le mode opératoire décrit par Ziadi et al. ^[21], de façon similaire à Na₂TiSiO₅, avec échange de Na₂CO₃ par du carbonate de lithium Li₂CO₃ (5.10⁻³

^{iv} Les résultats des affinements Rietveld des diagrammes de diffraction X sont présentés en annexe.

mol, 369 mg, Merck, > 99%). Le mélange a été chauffé à 1000°C pendant 30 heures. Nous avons ensuite effectué deux recuits à la même température, pendant 15 heures, avec broyage et pastillage intermédiaire. Pour $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$, l'analyse Rietveld du diagramme de diffraction X indique que la phase est pure. Par contre, le diagramme de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ montre la présence de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_9$ en impureté (pourcentage massique non affinable).

2.2.2 Description structurale

◆ $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ ^[19]

Les composés $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Rb}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ sont isostructuraux. Leur structure consiste en des octaèdres $[\text{TiO}_6]$ partageant chacun de leurs sommets avec le sommet d'un tétraèdre $[\text{SiO}_4]$ appartenant à un polyanion $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ (**Figure 18**). L'ensemble forme une structure tridimensionnelle dans laquelle sont localisés les ions potassium (**Figure 19**). Il existe deux types d'environnement pour les oxygènes : i) O1, commun à l'octaèdre $[\text{TiO}_6]$ et au polyanion $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, ii) O2, commun à deux tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ du polyanion $[\text{Si}_3\text{O}_9]$. La distance moyenne Ti-O est de 2,005 Å pour la phase au potassium et de 1,973 Å pour celle au rubidium.

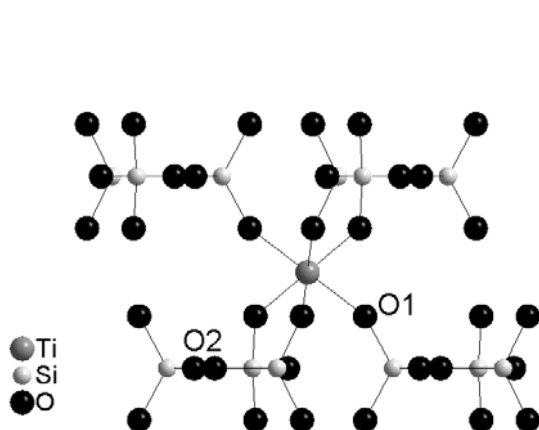


Figure 18. Octaèdre $[\text{TiO}_6]$ partageant ses sommets avec des polyanions $[\text{Si}_3\text{O}_9]$, dans la structure $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$.

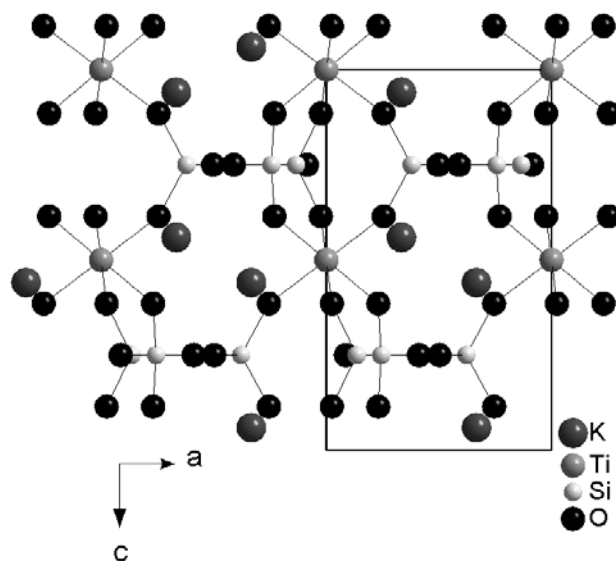


Figure 19. Projection selon l'axe c de la structure $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$.

◆ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ^[22] et $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ ^[21]

Dans les deux structures $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ et $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$, une pyramide à base carrée $[\text{TiO}_5]$ partage les quatre sommets de sa base avec quatre tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ via la mise en commun d'un sommet (**Figure 20**).

Tableau 3. Distances Ti-O et angles O-Ti-O dans les phases possédant une coordination pyramidale à base carrée du titane.

	$\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$	$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$
Ti-O^{Ti}	1,655 Å	1,70 Å
$\text{Ti-O}^{\text{TiSi}}$	1,98 Å	1,97 Å
$\text{O}^{\text{Ti}}\text{-Ti-O}^{\text{TiSi}}$	107,7°	Ti1 104,9°(×2) Ti1 105,8°(×2) Ti2 95,45°(×2) Ti2 105,9°(×2)

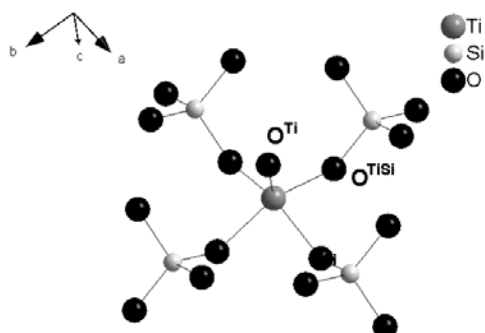


Figure 20. Pyramide à base carrée $[\text{TiO}_5]$, partageant les quatre sommets de la base avec des tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ dans la structure $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$.

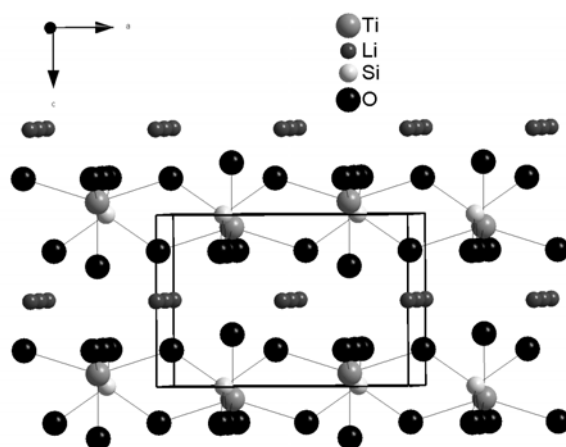


Figure 21. Projection selon l'axe b de la structure $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$.

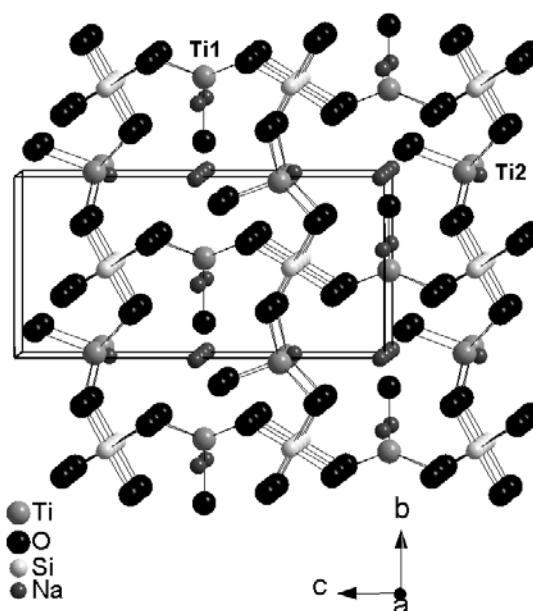


Figure 22. Projection selon l'axe a de la structure $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$.

Les deux composés $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ ne sont pas isostructuraux, le premier étant bidimensionnel et le second tridimensionnel. Dans la structure $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$, les tétraèdres pontent les pyramides pour former des plans $^{2}/_{\infty}[\text{TiSiO}_5]$, entre lesquels s'intercalent les ions Li^+ (**Figure 21**). Pour la structure $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, les tétraèdres pontent les pyramides formant des tunnels parallèles à l'axe a (**Figure 22**). Pour cette phase, remarquons qu'il existe deux types de polyèdres $[\text{TiO}_5]$, dont un présentant une assez forte distorsion de la pyramide (voir les angles O-Ti-O **Tableau 3**).

Dans les deux cas, il existe deux types d'environnement pour les oxygènes (**Figure 20**) : i) O^{Ti} , formant une liaison double avec le titane (liaison titanyle), ii) O^{TiSi} , commun au polyèdre $[TiO_5]$ et au tétraèdre $[SiO_4]$. Les distances moyennes Ti-O pour les oxygènes de la base de la pyramide sont de 1,97 Å et 1,98 Å pour les phases au sodium et au lithium, les longueurs de la liaison titanyle étant de 1,70 Å et 1,655 Å, respectivement.

2.3 Propriétés optiques

2.3.1 Réflexion diffuse

Sur les **Figures 23a** et **b**, sont représentés les spectres de réflexion diffuse, après transformation de Kubelka-Munk, de $K_2TiSi_3O_9$, $Rb_2TiSi_3O_9$, Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5 . Il est intéressant de noter la présence d'un précip d'absorption plus ou moins important avant le seuil.

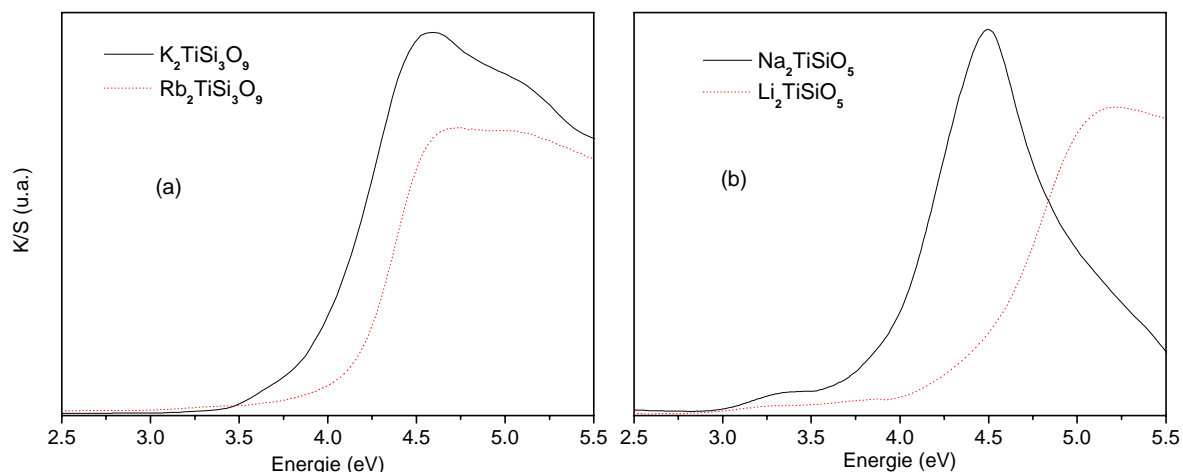


Figure 23. Spectres de réflexion diffuse entre 2,5 et 5,5 eV, après transformation de Kubelka-Munk, de $K_2TiSi_3O_9$ et $Rb_2TiSi_3O_9$ (a), Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5 (b).

Précisons ici que la synthèse de l'ensemble des silicates de titane s'est révélée particulièrement difficile, avec le plus souvent la présence de nombreuses impuretés. Ceci c'est traduit par une très forte variabilité des spectres de réflexion diffuse entre 3 et 4 eV, pour différents échantillons d'un même composé. De ce fait, cette absorption dans le proche UV est très vraisemblablement liée à la présence des impuretés (ajoutons que l'intensité de l'absorption n'était pas liée à la quantité d'impureté détectée par diffraction des rayons X, ceci laissant soupçonner la présence de phases amorphes). Partant de cette hypothèse, nous n'avons pas tenu compte de cette traîne d'absorption pour la détermination des gaps.

Les valeurs alors obtenues sont de 3,90 eV pour $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, 4,10 eV pour $\text{Rb}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et 4,25 eV pour $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$.

Remarquons tout d'abord qu'il n'existe pas de différence marquée entre les gaps des silicates ($\text{A}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, $E_g = 3,90$ et $4,10$ eV) et ceux des oxisilicates (A_2TiSiO_5 , $4 < E_g < 4,25$ eV). De plus, ces valeurs sont toutes proches de 4 eV, donc nettement supérieures au gap de TiO_2 rutile (3,1 eV). Pour les silicates, l'augmentation du gap par rapport à TiO_2 , était attendue, du fait de la polarisation de l'oxygène par le silicium. Par contre, pour les oxisilicates (comme pour les oxiphosphates), nous attendions un gap proche de celui de TiO_2 . Cependant, il est à noter que l'environnement de l'atome de titane dans ces deux matériaux diffère : octaédrique pour les silicates et TiO_2 et pyramidal à base carrée pour les oxisilicates. Cette variation structurale rend donc difficile la comparaison entre ces différents composés.

Comme nous l'avons déjà discuté, plus la liaison métal-oxygène est ionique, plus le gap BV-BC augmente. De ce fait, la liaison Ti-O serait plus ionique dans les silicates que dans les oxiphosphates de titane ($3 < E_g < 3,5$ eV), en opposition avec l'effet inductif plus fort du phosphore par rapport au silicium. Rappelons cependant que, dans les oxiphosphates, l'effet inductif du phosphore est compensé en partie par la présence d'un oxygène uniquement lié au titane. Ceci explique l'ionicté plus grande de liaison Ti-O dans les silicates (la comparaison avec les oxisilicates restant difficile).

Du point de vue de l'application, ces composés ne sont pas intéressants, possédant des gaps très supérieurs à la valeur requise, 3,1 eV. Par contre, les impuretés observées, des silicates d'alcalin ou d'alcalino-terreux, semblent présenter une absorption à partir de 3 eV (hypothèse que nous avons utilisée pour déterminer les gaps des silicates). A ce titre, il sera intéressant de les préparer pour mesurer leur propriétés optiques (ce travail est actuellement réalisé dans le cadre du contrat AUVIB, portant sur la recherche d'absorbant UV pour les vernis et lasures pour bois).

2.3.2 EELS

Du fait de l'amorphisation rapide des échantillons soumis au faisceau d'électrons, il est particulièrement difficile de faire des mesures sur les silicates cristallisés. Ainsi, seul le spectre de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ a pu être obtenu.

Sur la **Figure 24** sont représentées les évolutions des coefficients d'extinction de TiO_2 rutile, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et KTP. La valeur du gap obtenue pour $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, 4,1 eV, est comparable à celle mesurée par réflexion diffuse, 3,9 eV. Nous constatons que l'absorption

de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, entre 3 et 10 eV, est très faible comparée à celle de TiO_2 et nettement inférieure à celle de KTP. Par contre, l'absorption du silicate à partir de 10 eV, *a priori* expliquée par la transition $\text{O}2p\text{-continuum}$, est comparable à celle de KTP. La baisse de l'intensité de l'absorption serait donc principalement due à la transition $\text{O}2p\text{-Ti}3d$.

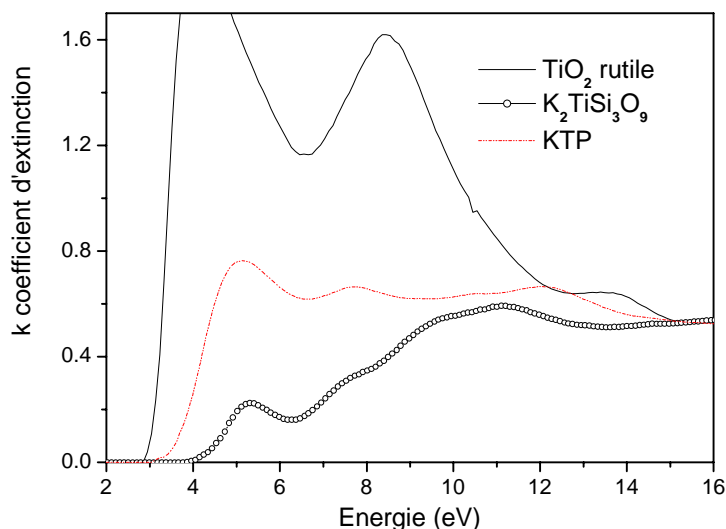


Figure 24. Coefficient d'extinction, entre 2 et 16 eV, obtenu par EELS, de TiO_2 rutile, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et KTP.

2.4 Structure électronique

Nous avons effectué des calculs pour deux phases, l'une, $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$, présentant un titane en environnement octaédrique et l'autre, $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, en environnement pyramidal à base carrée, afin de déterminer l'influence de cette différence d'environnement sur la structure électronique. Les paramètres utilisés pour le calcul des structures électroniques de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ étaient les suivants : $R_{\text{mt}}(\text{Ti}) = 1,71$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{O}) = 1,42$ u.a., $R_{\text{mt}}(\text{Si}) = 1,47$ u.a. et $R_{\text{mt}}(\text{K}) = R_{\text{mt}}(\text{Na}) = 1,8$ u.a., $R_{\text{kmax}} = 7$ et $G_{\text{max}} = 14 \text{ Bohr}^{-1}$. Le nombre de points k dans la zone irréductible de Brillouin utilisé pour atteindre la convergence étaient de 3 et 2 pour $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, respectivement. Le calcul de ϵ_2 a été effectué avec 45 et 20 points k .

Les densités d'états (DOS) totales et partielles (Ti, O, Si, K, et Na) de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ sont données sur les **Figures 25** et **26**. La référence des énergies est prise au niveau de Fermi.

Comme pour les oxiphosphates de titane et TiO_2 , la bande de valence, constituée des orbitales $\text{O}2p$, est située en dessous du niveau de Fermi. La bande de conduction est située au-delà de 3-4 eV, le bas étant constitué principalement des orbitales $\text{Ti}3d$ (jusqu'à 7,5 eV

environ). Au-delà, on observe un *continuum* d'états construit essentiellement sur les états $Si2s$, $Si2p$ et $Na3s$, $Na3p$ ou $K4s$, $K4p$, selon le composé considéré.

La largeur totale de la BV passe de 7,6 eV pour $K_2TiSi_3O_9$ à 6,65 eV pour Na_2TiSiO_5 . Elle est nettement divisée en plusieurs parties. Nous observons quatre blocs pour $K_2TiSi_3O_9$ et trois pour Na_2TiSiO_5 . Comme pour les phosphates, les orbitales des deux blocs $O2p$ situés les plus bas en énergie sont les plus fortement hybridées avec les orbitales du métalloïde. Les orbitales qui pointent dans la direction de la liaison Si-O sont les plus stabilisées. Ainsi, pour $K_2TiSi_3O_9$, possédant le polyanion $[Si_3O_9]$, le bloc le plus bas en énergie est constitué des orbitales des atomes d'oxygène pontant les tétraèdres $[SiO_4]$.

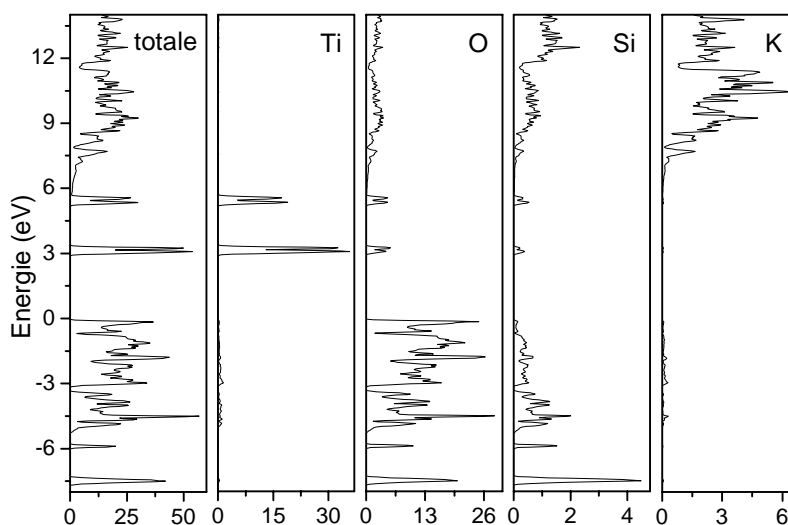


Figure 25. DOS totale et partielles (Ti, O, Si et K), entre -8 et 14 eV, pour $K_2TiSi_3O_9$.

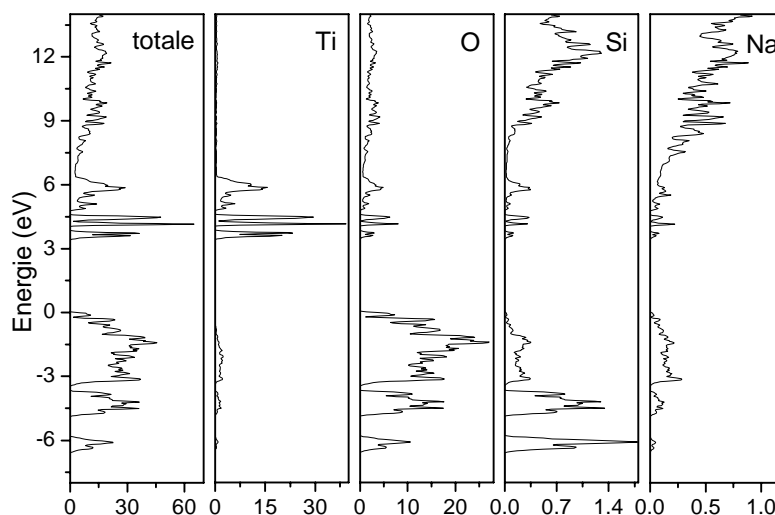


Figure 26. DOS totale et partielles (Ti, O, Si et Na), entre -8 et 14 eV, pour Na_2TiSiO_5 .

Les largeurs du bloc $Ti3d$ sont de 2,75 eV et 2,9 eV pour $K_2TiSi_3O_9$ et Na_2TiSiO_5 , respectivement. Pour $K_2TiSi_3O_9$, du fait de l'environnement octaédrique du titane, les

orbitales $Ti3d$ sont divisées en deux blocs T_{2g} et E_g situés entre [2,9 ; 3,35] eV et [5,2 ; 5,65] eV. Dans la phase Na_2TiSiO_5 , l'environnement pyramidal à base carrée du titane explique l'augmentation de la largeur du bloc $Ti3d$ (2,9 eV) par rapport à la phase au potassium (2,75 eV). En effet, l'éclatement du champ cristallin dans cette géométrie est théoriquement 1,36 fois plus fort que celui du champ octaédrique. Cependant, en raison de la distorsion du site pyramidal (distances Ti-O et angles O-Ti-O variants, **Tableau 3**), nous observons un éclatement plus faible.

Comme attendu, les valeurs de gap calculées sont inférieures aux valeurs mesurées (**Tableau 4**), la différence étant de 1 eV pour $K_2TiSi_3O_9$, contre seulement 0,5 eV pour Na_2TiSiO_5 .

Tableau 4. Gaps obtenus par réflexion diffuse (RD), EELS et DFT pour $K_2TiSi_3O_9$, $Rb_2TiSi_3O_9$, Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5 .

	RD (eV)	EELS (eV)	DFT (eV)
$K_2TiSi_3O_9$	3,9	4,1	2,9
$Rb_2TiSi_3O_9$	4,1		
Na_2TiSiO_5	3,9		3,4
Li_2TiSiO_5	4,25		

Notons ici que, comme dans le cas des oxiphosphates, les contributions de O^{Ti} et O^{TiSi} à la BV (**Figure 27**) montrent que la DOS des orbitales $O^{Ti}2p$ n'est pas située dans le haut de la BV, et ceci bien que le nuage électronique de O^{Ti} ne soit pas polarisé par le silicium. Là encore, cette position s'explique par la plus forte covalence de la liaison titanyle, par rapport à la liaison $O^{TiSi}-Ti$, impliquant une forte stabilisation des orbitales $O^{Ti}2p$.

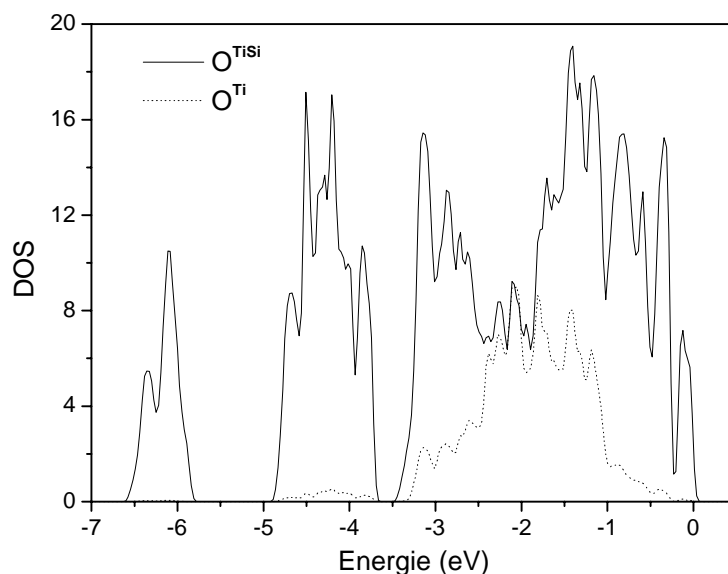


Figure 27. DOS projetées sur O^{Ti} et O^{TiSi} de la BV de Na_2TiSiO_5 .

Ainsi, comme pour les oxiphosphates, la valeur du gap BV-BC n'est pas liée à la transition $O^{Ti}2p-Ti3d$. Mais, comme nous l'avons déjà précisé, la différence d'environnement du titane entre les oxisilicates et les oxiphosphates ne nous permet pas de les comparer directement.

2.5 Calcul de ε et N

Pour $K_2TiSi_3O_9$, la valeur de « l'opérateur ciseau » utilisée est de 1,3 eV (valeur choisie pour obtenir le meilleur accord visuel entre les courbes calculée et mesurée). Pour la phase Na_2TiSiO_5 , la valeur du seuil d'absorption obtenue sur le spectre de k calculé étant proche de celle mesurée par réflexion diffuse, et n'ayant pas de spectre expérimental pour effectuer une comparaison, aucun « opérateur ciseau » n'a été utilisé.

2.5.1 Partie imaginaire de ε

Les parties imaginaires de ε , mesurée (pour $K_2TiSi_3O_9$) et calculées, entre 0 et 32 eV, sont représentées sur les **Figures 29a** et **d** pour $K_2TiSi_3O_9$ et Na_2TiSiO_5 , respectivement. Nous représentons aussi les contributions des transitions $O2p \rightarrow Ti3d$, $O2p \rightarrow continuum$, et $K3p \rightarrow continuum$. Pour $K_2TiSi_3O_9$, nous avons un bon accord sur l'aspect général entre les spectres mesuré et calculé. Il existe cependant un fort désaccord au niveau de l'intensité du pic d'absorption centré vers 5 eV. Cette différence réside en partie dans le traitement du spectre EELS. En raison d'une valeur d'indice à perte nulle trop faible, 1,55 (**Figure 29c**), les valeurs de k et ε_2 sont sous estimées à basse énergie.

Après détermination des aires des différentes contributions à ε_2 , nous avons comparé leurs intensités. L'intensité de la transition $O2p-Ti3d$ diminue de TiO_2 aux silicates de titane : $I(TiO_2)/I(K_2TiSi_3O_9) \sim 5,5$ et $I(TiO_2)/I(Na_2TiSiO_5) \sim 3,4$.

Le nombre N de liaisons O-Ti par atome d'oxygène (nombre de « canaux ») passe, quant à lui, de trois dans TiO_2 , à, en moyenne, 0,67 dans $K_2TiSi_3O_9$ et 1 dans Na_2TiSiO_5 . Les rapports $N(TiO_2)/N(\text{silicate})$ sont donc de 4,5 pour $K_2TiSi_3O_9$ et 3 pour Na_2TiSiO_5 .

Nous constatons un accord remarquable entre les valeurs, malgré des structures très différentes. Cependant, notons les valeurs un peu inférieures pour les rapports des intensités, comparées aux variations du nombre de liaisons. Or, l'étude des gaps nous a amenée à postuler que la liaison Ti-O est plus ionique dans le cas des silicates et oxisilicates par rapport à TiO_2 et aux oxiphosphates (2.3.1). Cette plus grande ionicité sous-entend un moindre recouvrement orbitalaire (« canaux » de moins bonne qualité) et donc une diminution un peu plus forte de l'intensité de la transition $O2p-Ti3d$, par rapport

au simple rapport des nombres moyens de liaison Ti-O par oxygène (variation du nombre de « canaux »).

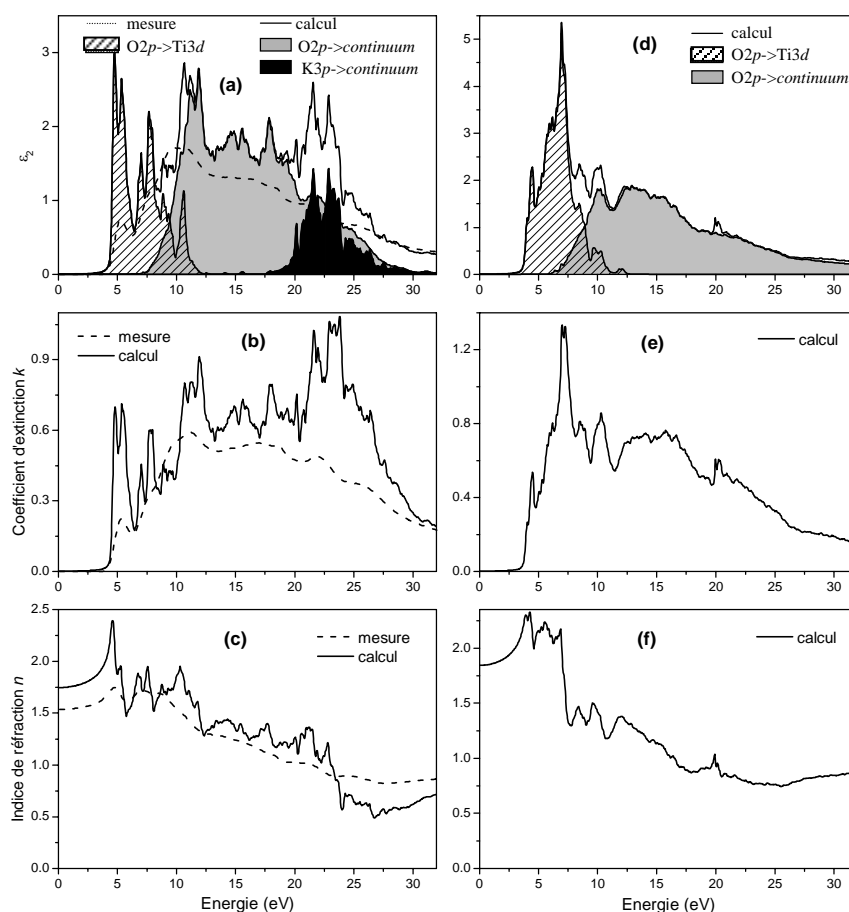


Figure 29. Partie imaginaire de ϵ_2 , coefficient d'extinction k et indice de réfraction de $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ (a-b-c) et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ (d-e-f).

L'intensité de la transition $\text{O}2p \rightarrow \text{continuum}$ est multipliée, quant à elle, par 1,25 pour $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ et $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, par rapport à TiO_2 , c'est-à-dire moins que dans le cas des oxiphosphates, 1,4. Cet accroissement peut être lié à l'ajout d'une transition, ici la transition O-Si. Son caractère plus ionique, par rapport à la liaison P-O, explique que l'augmentation de l'intensité de la transition est plus faible pour les silicates.

2.5.2 n et k

Les coefficients d'extinction k et les indices de réfraction n sont représentés sur les **Figures 29b, c, e et f**. Pour tester la validité de notre calcul, nous pouvons comparer les valeurs d'indice de réfraction obtenues par DFT avec les valeurs expérimentales^[18] pour

$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ et les valeurs calculées par la formule de Gladstone-Dale^v (**Tableau 5**). Nous retrouvons là encore un bon accord général, avec cependant une différence de 0,1 entre l'indice mesuré de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ et les valeurs calculées par DFT et la relation de Gladstone-Dale. Précisons toutefois que les valeurs mesurées sont obtenues avec des cristaux naturels, donc susceptibles de contenir des impuretés pouvant modifier leur indice. Ainsi, les valeurs données de 1,75 et 1,70 ont été mesurées pour des phases de densité 3,12 et 3,15, respectivement, en opposition avec le comportement habituellement observé, à savoir une augmentation de l'indice avec la densité. Il est donc nécessaire d'émettre des réserves sur ces mesures, l'erreur sur la mesure n'étant pas indiquée.

Tableau 5. Comparaison des valeurs de l'indice de réfraction obtenues par DFT avec les valeurs expérimentales et calculées par la formule de Gladstone-Dale.

	<i>n</i> DFT	<i>n</i> mesuré	<i>n</i> G-D
$\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$	1,84	1,75 et 1,70	1,85
$\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$	1,75		1,74

La diminution de l'indice de $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ à $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$ est en parfait accord avec une transition $\text{O}2p\text{-Ti}3d$ plus faible pour ce dernier, alors que les transitions $\text{O}2p\text{-continuum}$ sont de même intensité. Précisons que la transition $\text{K}3p\text{-continuum}$, située à haute énergie, n'a qu'un faible impact sur la valeur de l'indice dans le visible.

2.6 Conclusion

Cette étude des silicates de titane nous a permis de mesurer les gaps de silicates, avec un environnement octaédrique du titane, et d'oxisilicates, coordinence pyramidale à base carrée. Il ressort que le changement d'environnement ne modifie pas le gap de manière importante.

La comparaison des gaps obtenus (~4 eV) avec celui de TiO_2 (3,1 eV) et ceux des oxiphosphates de titane (~3 eV) nous a amené à postuler un renforcement de l'ionicté de la liaison Ti-O, en passant des oxiphosphates aux silicates, qui s'accorderait avec une augmentation du gap BV-BC.

Les calculs de fonction diélectrique s'accordent avec cette conclusion. En effet, la décroissance de l'intensité de la transition $\text{O}2p\text{-Ti}3d$, par rapport à TiO_2 , est supérieure à la diminution du rapport des nombres de liaisons Ti-O par oxygène (nombre de « canaux »).

^v Les valeurs tabulées des coefficients de réfraction sont les suivantes : $a_f(\text{TiO}_2)=0,4$, $a_f(\text{SiO}_2)=0,21$, $a_f(\text{Na}_2\text{O})=0,18$ et $a_f(\text{K}_2\text{O})=0,19$. Les densités sont de 3,08 pour $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ et 2,98 pour $\text{K}_2\text{TiSi}_3\text{O}_9$.

Une liaison Ti-O plus ionique (« canaux » de moins bonne « qualité ») dans les silicates, expliquerait que la baisse de l'intensité de la transition soit supérieure au simple effet dû au nombre de canaux. Remarquons tout de même que ce dernier effet reste prépondérant.

Du point de vue de l'application, le gap trop important de ces composés ne permet pas de les retenir comme candidats, malgré des indices de réfraction faibles.

Chapitre III

Partie 3 : Solutions solides

$A_3PMo_{(12-x)}W_xO_{40}$ (A = Na, K, Rb)

3.1 Introduction ^[23, 24]

Lors de nos essais de synthèse de nouveaux absorbeurs UV à transfert de charge, nous avons cherché à moduler le gap BV-BC en jouant sur la nature du métal de transition et en étudiant des matrices à base de titane, de molybdène et de tungstène. Lors de l'étude de phosphates et d'oxiphosphates de molybdène, nous avons constaté que certaines phases présentaient une coloration jaune, et plus particulièrement une d'entre-elle, $K_3PMo_{12}O_{40}$, que nous avons obtenue, dans un premier temps, comme impureté.

$K_3PMo_{12}O_{40}$ fait partie de la famille des polyoxométallates, c'est-à-dire des composés contenant un anion de formule générale $[M_yO_z]^{(2z-my)-}$ ou $[X_xM_yO_z]^{(2z-nx-my)-}$, avec $M = Mo, W, \dots$ et $X = P, Si, As, \dots$. Ces anions sont construits à partir d'octaèdres $[MO_6]$ liés par les arêtes ou les sommets, l'ensemble formant une entité discrète au sein de laquelle est positionné l'élément X. La découverte de cette famille de composés date de 1829, mais

l'arrangement structural de l'ion $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ n'a été déterminé qu'en 1933 par Keggin ^[25], d'où le nom d'ion de Keggin, de formule générale $[\text{X}^{n+}\text{M}_{12}\text{O}_{40}]^{(8-n)-}$. Par la suite, beaucoup d'autres ions de cette famille ont été découverts, comme l'ion d'Anderson $[\text{X}^{n+}\text{M}_6\text{O}_{24}]^{(12-n)-}$ ou l'ion de Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{2-}$ ^[26].

Les polyoxomolybdates et les polyoxotungstates ont beaucoup été étudiés en solution pour leurs propriétés catalytiques et, depuis peu, pour leur activité anti-virale. De plus, de nombreux composés ont été obtenus par précipitation avec des cations organiques tel que le tétrabutylammonium. Par contre, très peu de composés purement inorganiques sont répertoriés dans les bases de donnée cristallographiques.

En plus de sa couleur jaune vif, comparable à celle de $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$ (pigment commercialisé par Ciba), $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente plusieurs propriétés qui en font un pigment jaune potentiel : i) la transition responsable de l'absorption dans l'UV-visible est le transfert de charge $\text{O}2p \rightarrow \text{Mo}5d$, *a priori* intense, ii) de part la haute symétrie de ces ions, on peut attendre un bord d'absorption assez raide et donc une grande pureté de teinte, iii) le rapport Mo/P étant grand (12/1), l'indice de réfraction du composé sera plus proche de celui d'un oxyde de molybdène que de celui d'un phosphate de molybdène. Par conséquent, l'indice de réfraction est assez fort (l'application de la formule de Gladstone-Dale permet d'obtenir une valeur de $n = 2,05$, proche de celle de MoO_3 , 2,13). Pour ces raisons, nous avons préparé $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ à l'état pur, ainsi que ses dérivés au sodium et au rubidium, et nous avons étudié leurs propriétés optiques.

Le tungstène étant positionné en dessous du molybdène dans la colonne VI du tableau périodique, ses orbitales d sont situées à plus haute énergie. Nous nous sommes donc également intéressés à moduler la séparation énergétique BV-BC en étudiant la solution solide $\text{K}_3\text{PMo}_{(12-x)}\text{W}_x\text{O}_{40}$. Le seuil d'absorption se déplace *a priori* vers les hautes énergies lorsque la concentration en tungstène augmente.

3.2 Synthèse et structure

3.2.1 Synthèse

Les différents composés ont été synthétisés selon deux méthodes :

◆ *Synthèse par voie oxyde*

$\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ et $\text{Rb}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ont été préparés à partir d'un mélange de MoO_3 (6.10^{-3} mol, 863 mg Strem Chemicals, 99,9%), de K_2HPO_4 ($5,5.10^{-4}$ mol, 96 mg (Merck, 99%) et de K_2CO_3 ($2,75.10^{-4}$ mol, 380 mg, Aldrich, 99%) (ou RbNO_3 , $5,5.10^{-3}$ mol, 811

mg, Fluka, 99%), soit un excès de 10% massique des deux derniers réactifs. Le mélange est chauffé à 500°C pendant 30 heures, avec des rampes de montée et descente en température de 300°C/h. Les solutions solides sont synthétisées en substituant l'oxyde de molybdène par WO₃ (Merck, 99%) dans les proportions voulues.

◆ *Synthèse par voie acide*

Les composés sont préparés à partir d'un mélange de nitrate d'alcalin et des acides H₃PW₁₂O₄₀.x H₂O (Fluka, 99%) et H₃PMo₁₂O₄₀.y H₂O (Fluka, 99%), ces deux derniers étant pris dans les proportions stœchiométriques voulues. Un excès massique de 6% d'acide minéral est utilisé afin de tenir compte de l'hydratation des composés. Le mélange est chauffé à 300°C pendant 5 heures, avec des rampes de montée et descente en température de 300°C/h.

Les molybdates (K₃PMo₁₂O₄₀ et Rb₃PMo₁₂O₄₀), ainsi que les solutions solides contenant jusqu'à 50% de tungstène, sont facilement obtenus monophasés par la première méthode de synthèse. En revanche, pour des taux en tungstène supérieurs, il se forme de façon quasi-systématique un bronze de tungstène K_xWO₃, très stable, ainsi qu'une assez grande proportion d'oxyde de tungstène WO₃. La synthèse par voie acide a permis, quant à elle, d'obtenir les solutions solides K₃PMo_{12-x}W_xO₄₀ (0 < x < 12) pures, ainsi que la phase au tungstène et au sodium.

La méthode de synthèse par voie acide présente l'avantage d'être plus "facile", de s'affranchir de la formation d'impureté, d'être moins coûteuse en énergie et plus rapide. Cependant, nous verrons que les deux modes de synthèse induisent des différences au niveau de la cristallinité et de la taille des grains.

3.2.2 Structure et affinement

◆ *Structure*

Les composés A₃PMo_{12-x}W_xO₄₀ (A=Rb, K, Na), isostructuraux de K₂(H₃O)PMo₁₂O₄₀^[27], cristallisent dans la structure de type Keggin (cubique de groupe d'espace *Pn-3m*, n° 224). Dans cette structure, les polyanions [PM₁₂O₄₀]³⁻ (**Figure 30**) forment un réseau cubique centré entre lesquels s'intercalent les cations A⁺ (**Figure 31**).

Le polyanion [PM₁₂O₄₀]³⁻ peut être décrit comme l'arrangement de quatre entités M₃O₁₃ (= entité trinuéclaire) constituée chacune de 3 octaèdres [MO₆] (**Figure 30**) liés par les arêtes (O3-O4). Ces entités trinuéclaires sont liées entre elles par les sommets (O1). Le phosphore se situe à l'intérieur du cluster et est coordonné aux 4 oxygènes (O4) du cluster. Les groupements [PO₄] étant emprisonnés dans la cage formée par l'ion, il est plus juste de

considérer les composés $A_3PM_{12}O_{40}$ comme des oxydes doubles de phosphore et de molybdène (ou tungstène) plutôt que comme des phosphates. Les octaèdres MO_6 ($M = Mo, W$) ne sont pas réguliers, il existe un déplacement du métal en dehors du plan formé par les atomes O1 et O3, vers O2. Les oxygènes O4 coordonnant le phosphore sont les plus éloignés du métal.

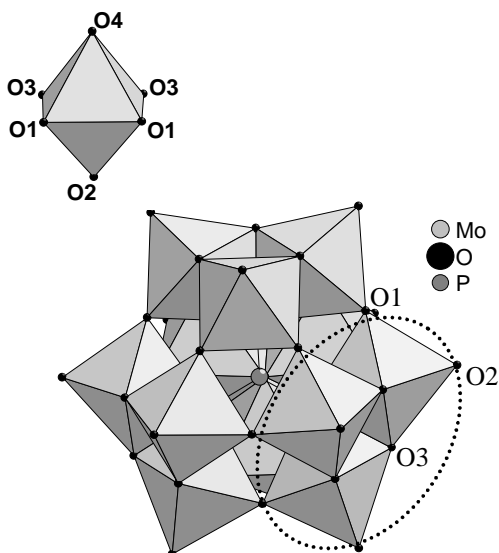


Figure 30. Octaèdre $[MoO_6]$ et ion $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$. Le triplet M_3O_{13} est entouré en pointillés.

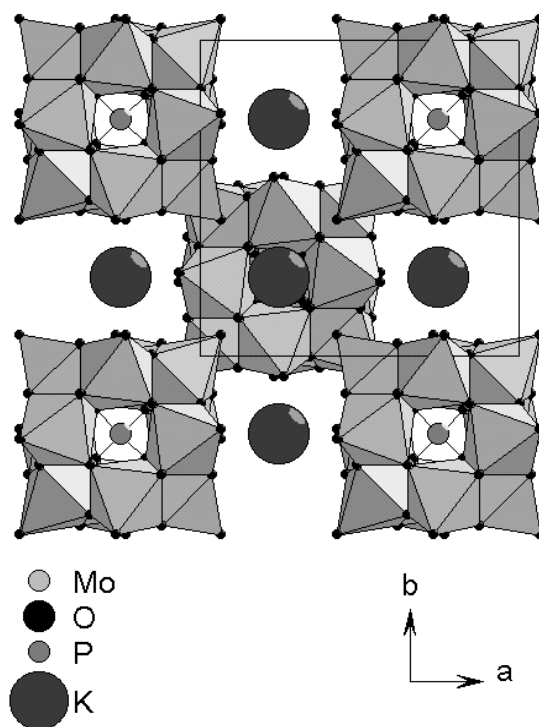


Figure 31. Projection selon c de la structure $K_3PMo_{12}O_{40}$.

◆ Affinements

Tous les composés synthétisés ont été analysés par diffraction des rayons X et leurs structures affinées. Nous donnons comme exemple les résultats des affinements de $K_3PMo_{12}O_{40}$ et $K_3PW_{12}O_{40}$ (**Tableau 6**). Les résultats sont satisfaisants et aucun résidu important n'est observé. Le potassium étant situé au sein d'une cavité de grande taille, le fort degré de liberté qui s'en suit explique la valeur importante de son paramètre de déplacement isotrope.

Tableau 6. Positions atomiques, paramètres de déplacement isotrope (\AA^2) et facteurs de confiance pour $K_3PMo_{12}O_{40}$ (en caractère gras) et $K_3PW_{12}O_{40}$ (en italique).

		$Pn \bar{3}m$			description		$Z = 2$
		centrosymétrique					
Atome	site	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$	τ	
Mo	24k	0,4671(1)	x	0,2586(2)	0,97(4)	1	
<i>W</i>		<i>0,4671(2)</i>		<i>0,2577(4)</i>	<i>0,87(9)</i>		

O1	24k	0,6514(8) 0,649(3)	x	0,007(1) 0,010(5)	1,3(4) 0,7(7)	1
O2	24k	0,0678(9) 0,068(3)	x	0,768(1) 0,762(6)	1,5(4) 0,7(7)	1
O3	24k	0,1242(8) 0,126(3)	x	0,543(1) 0,538(5)	1,1(4) 0,7(7)	1
O4	8e	0,326(1) 0,323(3)	x	x	0,6(7) 0,7(7)	1
P	2a	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0,2(5) 0,7(7)	1
K	6d	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	2,7(3) 3(1)	1
$R_p = 11\%$ $R_{wp} = 13\%$ $R_{Bragg} = 2,6\%$ $\chi^2 = 1,6$ $R_p = 12\%$ $R_{wp} = 14\%$ $R_{Bragg} = 6,0\%$ $\chi^2 = 3,3$						

Les résultats pour tous les affinements sont regroupés dans les **Tableaux 7 et 8**. Le premier de ces tableaux montre un bon accord entre les taux de tungstène dans les mélanges initiaux et les taux obtenus par affinement Rietveld.

Tableau 7. Récapitulatif des taux de tungstène nominaux et calculés.

type de synthèse ^(a)	1	2	1	2	2	2	2
composition nominale (% W)	20	20	50	50	85	90	95
taux calculé (% W)	18(8)	20(4)	56(6)	44(4)	78(3)	86(3)	96(3)

^(a) (1) voie oxyde ; (2) voie acide.

L'affinement du paramètre de maille (**Tableau 8**) montrent que celui-ci évolue peu avec la nature du métal, en accord avec les rayons ioniques très proches de W^{6+} et Mo^{6+} ($R(Mo_{VI}^{6+}) = 0,59 \text{ \AA}$, $R(W_{VI}^{6+}) = 0,60 \text{ \AA}$). En revanche, on observe une évolution importante de a en fonction de l'alcalin : la maille du composé au rubidium est plus grande que celles des composés au potassium, en accord avec le rayon ionique plus grand de Rb^+ ($R(Rb_{XII}^+) = 1,72 \text{ \AA}$) comparé à K^+ ($R(K_{XII}^+) = 1,64 \text{ \AA}$). Nous remarquons d'autre part que le paramètre de maille du composé $Na_3PW_{12}O_{40}$ est anormalement grand ($a = 11,9550(4) \text{ \AA}$) comparé à celui des phases au potassium. Or, le rayon atomique du sodium étant plus petit que celui du potassium, une diminution du paramètre de maille est attendue. Cette anomalie est sans doute due à la présence d'eau dans la structure, les échantillons exposés à l'air augmentant de volume ($Na_3PW_{12}O_{40}$ se décompose ensuite complètement en quelques jours à l'air). Cette instabilité pourrait trouver son origine dans la petite taille ($R(Na_{XII}^+) = 1,39 \text{ \AA}$) de l'ion sodium, ne permettant pas un écartement suffisant des polyanions pour obtenir une structure stable. L'insertion d'eau dans le réseau permettrait d'augmenter la distance entre les polyanions. A ceci s'ajoute la plus grande aptitude du

sodium à s'entourer de molécules d'eau que le potassium, du fait de son pouvoir polarisant plus important.

Tableau 8. Récapitulatif des paramètres de maille et des principales distances interatomiques des composés molybdates et tungstates de structure Keggin de formule générale $A_3PMo_{(12-x)}W_xO_{40}$ (A = Na, K, Rb).

Composé	^(a)	Paramètre de maille a (Å)	Distances (Å)				P-O O4
			O1	O2	O3	O4	
$K_3PMo_{12}O_{40}$	1	11,5949(9)	1,91(2)	1,68(2)	1,93(2)	2,43(2)	1,54(2)
$K_3PMo_{12}O_{40}$	2	11,5881(7)	1,91(5)	1,68(4)	1,94(5)	2,44(6)	1,52(6)
$K_3PMo_{9,6}W_{2,4}O_{40}$	1	11,5948(4)	1,92(3)	1,70(4)	1,90(4)	2,43(4)	1,54(4)
$K_3PMo_{9,6}W_{2,4}O_{40}$	2	11,5910(3)	1,89(2)	1,72(2)	1,90(3)	2,49(3)	1,45(3)
$K_3PMo_6W_6O_{40}$	1	11,6011(4)	1,91(3)	1,68(2)	1,88(3)	2,44(2)	1,53(2)
$K_3PMo_6W_6O_{40}$	2	11,5986(3)	1,91(4)	1,71(3)	1,94(4)	2,43(3)	1,54(3)
$K_3PMo_{0,9}W_{11,1}O_{40}$	2	11,6024(2)	1,91(3)	1,72(2)	1,95(3)	2,44(2)	1,53(3)
$K_3PMo_{0,6}W_{11,4}O_{40}$	2	11,6025(4)	1,92(4)	1,70(3)	1,93(4)	2,43(4)	1,56(4)
$K_3PMo_{0,3}W_{11,7}O_{40}$	2	11,6041(3)	1,91(5)	1,74(3)	1,91(5)	2,51(4)	1,42(4)
$K_3PW_{12}O_{40}$	2	11,6020(2)	1,91(4)	1,70(3)	1,93(4)	2,49(4)	1,46(4)
$Rb_3PMo_{12}O_{40}$	1	11,6718(3)	1,92(2)	1,78(2)	1,92(2)	2,38(2)	1,62(2)
$Rb_3PW_{12}O_{40}$	2	11,6790(3)	1,92(5)	1,68(3)	1,93(5)	2,47(4)	1,50(4)
« $Na_3PW_{12}O_{40}$ » ^(b)	2	11,9550(4)					

^(a) (1) voie oxyde ; (2) voie acide.

^(b) La structure du composé $Na_3PW_{12}O_{40}$ n'a pu être affinée en raison de la qualité insuffisante du diagramme de diffraction X due à la décomposition de l'échantillon.

Nous observons aussi une grande stabilité des distances interatomiques qui s'avèrent indépendante de la nature du métal de transition et de l'alcalin et le maintient du décentrage du métal à l'intérieur de l'octaèdre $[MO_6]$.

3.2.3 Tailles de grain

Si tous les composés obtenus cristallisent dans le même type structural, il faut noter cependant que des différences significatives au niveau de la cristallinité apparaissent en fonction de la méthode de synthèse utilisée. A titre d'exemple, nous comparons les composés $K_3PMo_{12}O_{40}$ synthétisés par voie acide et par voie oxyde. Nous constatons que les raies de diffractions sont significativement plus larges pour le composé synthétisé par voie acide (**Figure 32**, la présence des raies $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ dans le faisceau diffracté explique l'épaule visible sur le pic du diagramme « voie solide », la largeur de pic du diagramme « voie acide » est trop importante pour permettre de séparer ces deux contributions). Cet élargissement isotrope des raies de diffraction est attribuable à une diminution de la taille des cristallites et/ou à la présence de défauts.

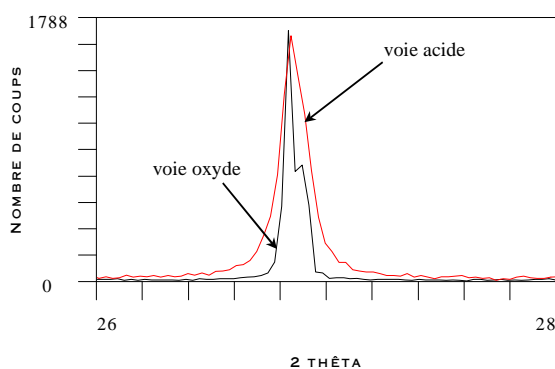


Figure 32. Comparaison de la largeur de la raie (222) pour des échantillons de $K_3PMo_{12}O_{40}$ préparés par voie oxyde et voie acide.

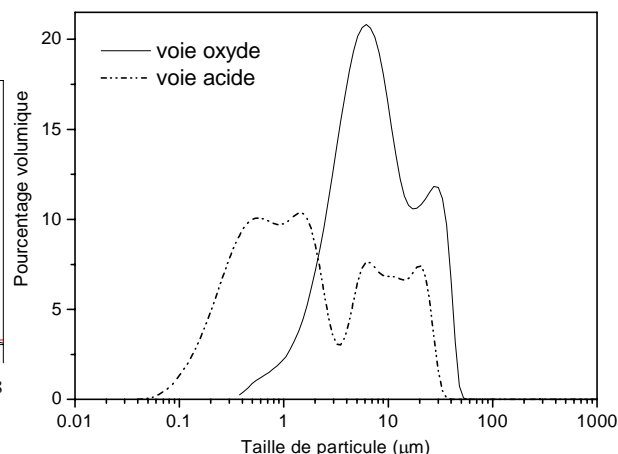


Figure 33. Pourcentage volumique des particules en fonction de leur taille, pour des échantillons de $K_3PMo_{12}O_{40}$ préparés par voie oxyde et voie acide.

L'hypothèse sur la taille de grain a été vérifiée par des mesures de granulométrie laser sur les mêmes échantillons de $K_3PMo_{12}O_{40}$ préparés par voies acide et solide. L'analyse des mesures a été effectuée en utilisant le modèle de diffusion de Mie, en prenant comme approximation de la valeur de l'indice de réfraction celles de MoO_3 ($n = 2,13$) et WO_3 ($n = 2,18$). La comparaison des pourcentages volumiques en fonction de la taille des particules (**Figure 33**), pour les échantillons préparés par voie oxyde et acide montre une plus grande hétérogénéité en taille pour l'échantillon obtenu par voie acide, sa distribution granulométrique s'échelonne ainsi de $0,05 \mu m$ à $20 \mu m$ (soit un rapport de 400 entre les plus petites particules et les plus grosses) et est scindée en deux massifs centrés vers $0,85 \mu m$ et $11 \mu m$. Pour l'échantillon préparé par voie oxyde, un seul massif centré vers $9 \mu m$ est visible, la taille des particules se distribuant entre $0,3 \mu m$ et $40 \mu m$ (soit un rapport de 130). Nous retrouvons bien une plus faible taille de particules pour les échantillons préparés par voie acide.

3.3 Propriétés optiques

3.3.1 $K_3PMo_{12}O_{40}$ et $Rb_3PMo_{12}O_{40}$

◆ Réflexion diffuse

Les spectres de réflexion diffuse de $K_3PMo_{12}O_{40}$ et $Rb_3PMo_{12}O_{40}$ préparés par voie oxyde, après transformation de Kubelka-Munk, sont représentés sur la **Figure 34**. Les deux spectres présentent un *continuum* d'absorption dont le seuil est situé à $2,45 \text{ eV}$ (précisons que la légère différence d'intensité entre les deux courbes n'a pas de signification, les

intensités mesurées n'étant pas absolues, voir annexe sur la réflexion diffuse). La substitution de l'alcalin ne modifie donc pas de façon significative les propriétés d'absorption. Or nous avons vu précédemment que l'ion de Keggin est conservé d'un composé à l'autre. Les mécanismes d'absorption ayant lieu au niveau de cet ion, il apparaît logique que sa conservation entraîne la similitude des propriétés d'absorption.

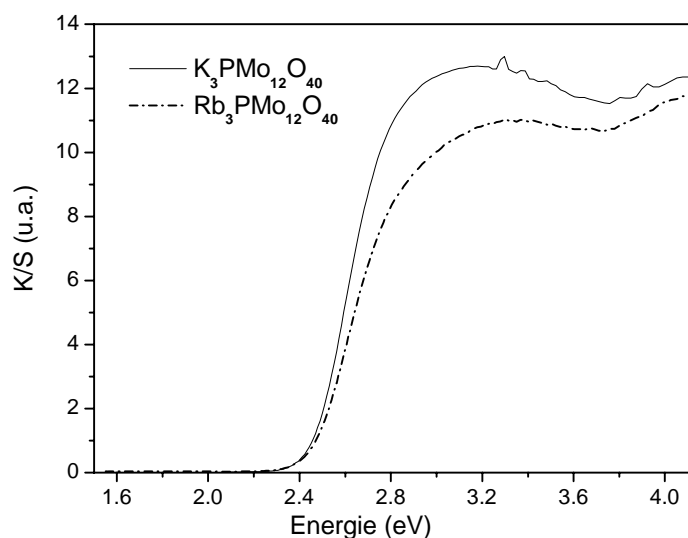


Figure 34. Spectres de réflexion diffuse entre 1,5 et 4,15 eV, après transformation de Kubelka-Munk, de $K_3PMo_{12}O_{40}$ et $Rb_3PMo_{12}O_{40}$.

♦ *Comparaison des méthodes de synthèse*

Pour les échantillons préparés par voie acide, les mesures granulométrique ont montré que la majorité des particules sont de taille inférieure à 3 μm (3.2.3). Ainsi, le coefficient S de la fonction de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)=K/S$) est-il dépendant de la longueur d'onde. Nous ne pourrions donc pas utiliser cette fonction pour déterminer le gap de ces composés.

Ceci est illustré sur la **Figure 35a**, montrant la différence entre les spectres de réflexion diffuse d'échantillons préparés par les voies oxyde et acide. Un décalage, attendu, vers les basses longueurs d'onde du seuil d'absorption^{vi} est observé lorsque la taille des particules diminue. Ce décalage se retrouve sur la comparaisons des spectres après transformation de Kubelka-Munk (**Figure 35b**). Les seuils d'absorption mesurés sont de 2,45 eV et 2,55 eV. Comme nous l'avons déjà précisé précédemment, ceci illustre

^{vi} Pour désigner l'énergie de seuil du pic de la fonction de Kubelka-Munk nous utilisons deux termes : dans le cas où la taille des particules est suffisante pour que le coefficient S soit constant, nous utilisons le terme de gap mesuré (c'est-à-dire la différence d'énergie entre la BV et la BC). Par contre, lorsque les particules sont trop petites et que l'énergie de seuil du pic de la fonction de Kubleka-Munk n'est plus égale au gap, nous utilisons le terme seuil d'absorption (bien que le déplacement de ce seuil soit dû à la diffusion)

l'importance du respect du critère sur la taille des particules pour l'utilisation de la transformation de Kubelka-Muk pour déterminer les gaps.

Rappelons ici que ce décalage est dû à une forte variation des coefficients de diffusion et d'absorption avec la longueur d'onde lorsque les particules sont de taille inférieure à deux fois la longueur d'onde (voir annexe sur la réflexion diffuse). Il ne s'agit pas ici d'une variation du gap BV-BC *stricto sensu*. Ce cas de figure, lié au confinement quantique (« quantum dots »), n'est attendu que pour des tailles de particule inférieure à 10 nm (voir par exemple le cas des nanoparticules de silicium, [28-30]). Ajoutons que, dans le cas présent, l'aspect discret des entités anioniques devrait avoir pour conséquence un aspect très localisé des niveaux électroniques, réduisant ainsi fortement les effets attendus en cas de confinement quantique.

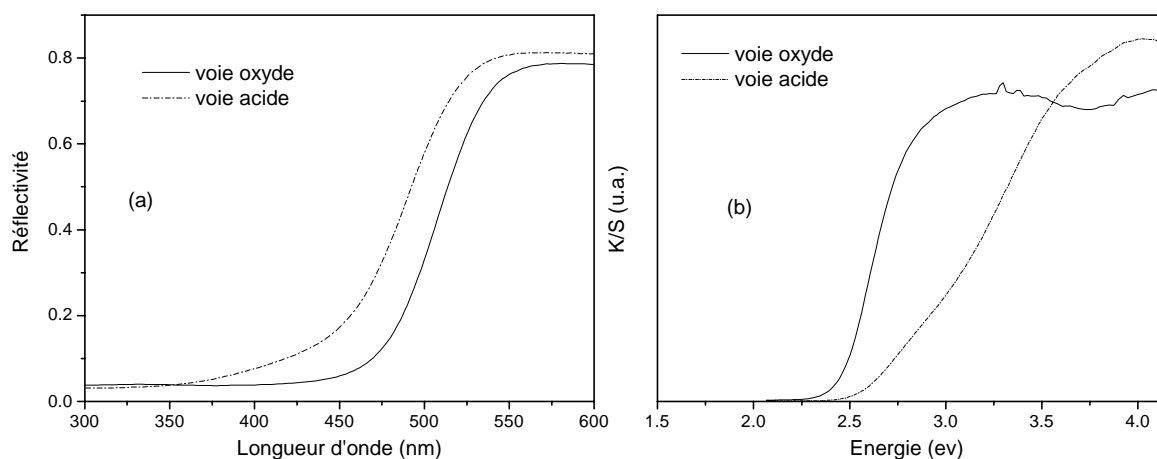


Figure 35. Spectres de réflexion diffuse d'échantillons de $K_3PMo_{12}O_{40}$ préparés par voie oxyde et voie acide, en fonction de la longueur d'onde (a) et en fonction de l'énergie, après transformation de Kubelka-Munk (b).

Cette modification des propriétés de diffusion liée à la taille des particules se retrouve sur leur coloration. En effet, les échantillons préparés par voie oxyde présentent à l'œil une faible composante rouge (**Figure 36a**) alors que ceux obtenus par voie acide, qui réfléchissent entièrement le rayonnement vert ($500 < \lambda < 560$ nm), présentent à l'œil une légère composante verte (**Figure 36b**).



Figure 36. Photographie de poudres de $K_3PMo_{12}O_{40}$ préparées par voie oxyde (a) et par voie acide (b).

◆ *Coefficients Lab*

Des mesures des coefficients Lab^{vii} (**Tableau 9**) ont été effectuées sur un échantillon de $K_3PW_{12}O_{40}$ préparé par voie oxyde. Les valeurs obtenues sont : $L = 86,7$, $a = 2,08$ et $b = 85,19$. Nous comparons ces valeurs avec celles de pigments commerciaux et de $CePS_4$, composé qui avait été étudié par Gilles Gauthier^[31].

Tableau 9. Coefficients Lab pour différents pigments jaunes, $CePS_4$ et pour $K_3PMo_{12}O_{40}$.

composé	L	a	b	C_{ab}	h_{ab}
$PbCrO_4$	87,9	3,8	98,4	98,47	87,79
$BiVO_4$	90,4	-8,7	86,1	86,54	95,77
$NiTiO_3$	89,2	-9,6	54,4	55,24	100,01
CdS	90,4	-6	95,1	95,29	93,61
$ZrSiO_4:Pr$	85,32	-0,08	66,27	66,27	90,07
$CePS_4$	85,97	-9,45	75,73	76,32	97,11
$K_3PMo_{12}O_{40}$	86,7	2,08	85,19	85,22	91,41

Sur l'échelle a (rouge/vert), seul $ZrSiO_4:Pr$ est plus proche de 0. La valeur positive de ce coefficient reflète la teinte légèrement orangée du composé. Sur l'échelle b (jaune/bleu), $K_3PMo_{12}O_{40}$ est légèrement moins positif que $PbCrO_4$ et CdS, mais comparable à $BiVO_4$ et supérieur à $NiTiO_3$. Pour le coefficient L (clarté visuelle), $K_3PMo_{12}O_{40}$ est inférieur à $BiVO_4$, $NiTiO_3$ et CdS, mais comparable à $PbCrO_4$. Une autre façon de comparer les couleurs est de regarder la pureté de teinte, $C_{ab} = \sqrt{a^2 + b^2}$, une valeur proche de 100

^{vii} Le système Lab de représentation des couleur a été défini par la Commission Internationale à l'Eclairage (CIE). La mesure est effectuée avec une source et un « observateur » (détecteur) normalisés. Dans ce système, une couleur est caractérisé par ses trois coefficients L, a et b. L, la clarté visuelle, définit un axe blanc (100) / noir (0). Le paramètre a représente l'axe rouge (+)/vert (-) et b l'axe jaune(+)/bleu(-).

indique une bonne pureté. On constate que seul PbCrO_4 et CdS sont plus purs que $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$. De même, pour l'angle de teinte $h_{ab} = \arctan(b/a)$, une valeur de 90 indique un jaune pur. Ici, seul $\text{ZrSiO}_4:\text{Pr}$ a un meilleur angle de teinte.

Notons que la mesure a été effectuée sur une poudre dont la granulométrie n'a pas été optimisée. Ainsi, la clarté visuelle L pourrait être améliorée en augmentant la diffusion grâce à une granulométrie contrôlée. $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ présente donc des qualités pigmentaires tout à fait comparables à celles des pigments commerciaux actuels.

3.3.2 Stabilité thermique et chimique

Des mesures ATD-ATG ont montré que $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ est stable jusqu'à 655°C , température à partir de laquelle il se décompose.

Afin de tester la stabilité chimique, ainsi que les qualités pigmentaires de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ pour une application industrielle éventuelle, 0,5 % massique de poudre a été ajouté à un échantillon de polypropylène lors de son usinage à 180°C (0,1% massique de polyéthylène glycol est ajouté pour faciliter la dispersion de la poudre dans le polymère). A la fin du procédé, les plaquettes de polymère obtenues sont de couleur vert-kaki. Cette coloration est due à la réduction d'une partie des ions Mo^{VI} (d^0) en Mo^{V} (d^1). Il a été montré que la bande d'absorption du transfert d'intervale $\text{Mo}^{\text{V}}-\text{Mo}^{\text{VI}}$ se situe dans la partie rouge du spectre, donnant une coloration bleue intense aux échantillons ^[26]. La composition du bleu avec le jaune produit la couleur verte que nous observons dans les plastiques (synthèse soustractive).

Rappelons ici que les composés de cette famille possèdent une importante activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation des molécules organiques possédant des groupements OH ^[24]. Ceci explique le phénomène de réduction observé dans la matrice polymère. L'exemple de TiO_2 (dont l'activité photocatalytique dégrade les matrices organiques dans lesquelles il est intégré) montre que cela n'est pas rédhibitoire et qu'une passivation grâce à un recouvrement des particules par une couche mince d'un composé passif (comme SiO_2) peut permettre de résoudre ce problème. Néanmoins, pour ne pas dégrader la qualité de la couleur, il est nécessaire que la couche de protection recouvre totalement la surface.

3.3.3 Solutions solides $\text{K}_3\text{PMo}_{12(1-x)}\text{W}_{12x}\text{O}_{40}$

La **Figure 37** représente les spectres de réflexion diffuse, après transformation de Kubelka-Munk, de $\text{K}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{K}_3\text{PMo}_{9,6}\text{W}_{2,4}\text{O}_{40}$ et $\text{K}_3\text{PMo}_6\text{W}_6\text{O}_{40}$ préparés par voie solide. Comme attendu, nous observons un décalage vers les hautes énergies du seuil

d'absorption avec l'augmentation du taux de substitution en tungstène. Ainsi, ce seuil est situé à 2,45 eV, 2,50 eV et 2,6 eV pour des taux de tungstène de 0%, 20% et 50%, respectivement.

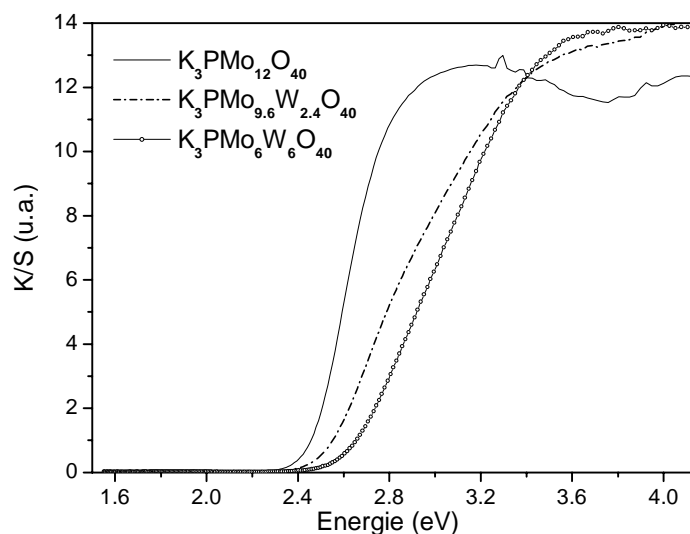


Figure 37. Spectres de réflexion diffuse entre 1,5 et 4,15 eV, après transformation de Kubelka-Munk, de $K_3PMo_{12}O_{40}$, $K_3PMo_{9,6}W_{2,4}O_{40}$ et $K_3PMo_6W_6O_{40}$.

Afin de pouvoir mesurer l'évolution du seuil d'absorption sur tout le domaine de solution solide, nous avons utilisé les échantillons préparés par voie acide. Rappelons que du fait de la faible taille des particules de ces échantillons, l'utilisation de la transformation de Kubelka-Munk n'est *a priori* pas possible pour déterminer la valeur du gap.

Par contre, en partant de l'hypothèse que les distributions des tailles de particules des différents échantillons sont proches (hypothèse basée sur l'identité des largeurs de raies sur les diagrammes de diffraction X des différents échantillons), l'effet sur la diffusion devrait être semblable pour tous. Nous pouvons donc, *a priori*, comparer entre elles les valeurs de seuil obtenues, sachant qu'il ne s'agit pas des valeurs du gap intrinsèque du matériau.

Les spectres de réflexion diffuse, après transformation de Kubelka-Munk, mesurés avec les poudres synthétisées par voie acide sont rassemblés sur la **Figure 38**. Les courbes d'évolution du seuil d'absorption en fonction du taux de substitution, pour les deux méthodes de synthèse, sont données sur la **Figure 39**.

Notons tout d'abord que les évolutions des seuils d'absorption pour les matériaux préparés par les deux méthodes de synthèse sont parfaitement parallèles, ce qui suggère que notre hypothèse de départ sur la comparabilité des seuils d'absorption mesurés pour les échantillons obtenus par la voie acide (voir paragraphe précédent) est valide. Nous constatons que l'évolution du gap présente un domaine linéaire pour un taux inférieur ou

égal à 80%, l'énergie du seuil d'absorption varie ensuite très fortement jusqu'à la phase au tungstène.

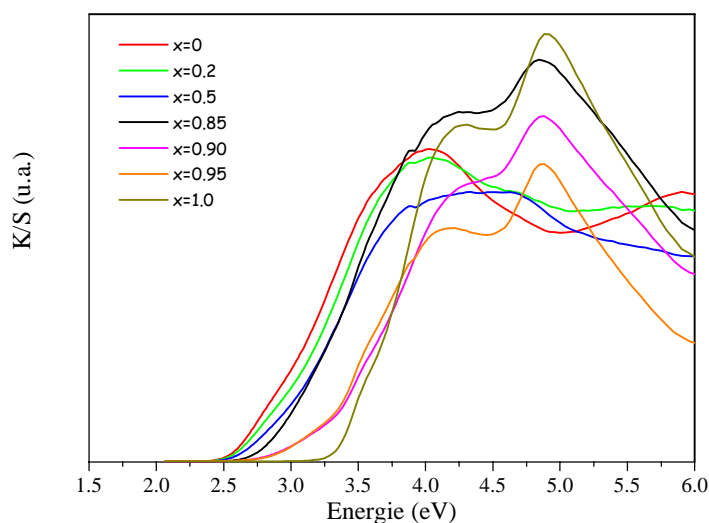


Figure 38. Spectres de réflexion diffuse, après transformation de Kubelka-Munk, pour les échantillons préparés par voie acide, en fonction du taux de substitution en tungstène pour les solutions solides $K_3PMo_{12(1-x)}W_{12x}O_{40}$.

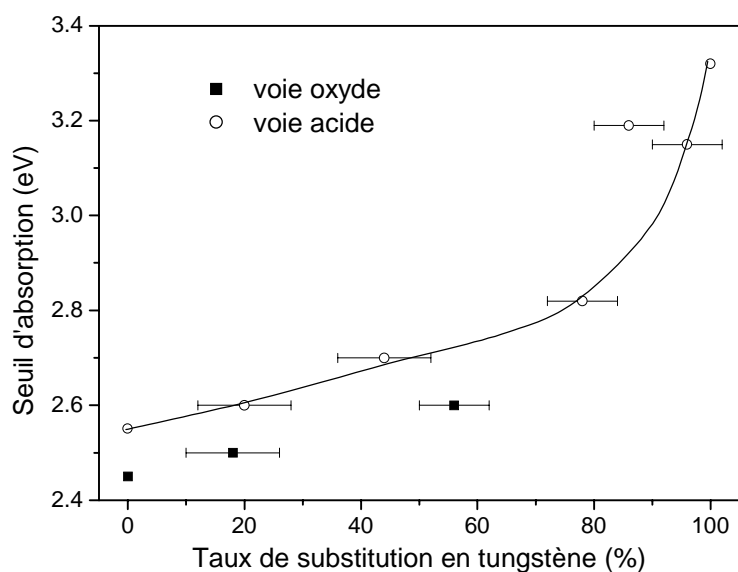


Figure 39. Evolution du seuil d'absorption en fonction du taux de tungstène pour les solutions solide $K_3PMo_{12(1-x)}W_{12x}O_{40}$ (l'erreur sur la composition est celle obtenue lors de l'affinement du taux de substitution en tungstène).

Même si nous ne pouvons pas déterminer le gap des solutions solides riches en tungstène (celles-ci ne pouvant être obtenues que par la voie acide), ces résultats montrent qu'il est possible d'obtenir un composé ayant un bord d'absorption à 3,1 eV, intéressant pour une application « absorbeur UV ». Par contre, comme nous l'avons discuté dans l'introduction, ces composés possèdent un indice supérieur à la valeur maximale du cahier

des charges ($n = 2,05$). L'utilisation de particules de faible taille est donc requise pour diminuer la diffusion et la coloration blanche qu'induirait la dispersion d'une telle poudre dans une matrice organique. Cela peut-être obtenu aisément par la voie acide en raison de la faible température nécessaire et de la courte durée de la synthèse. Ces composés pourraient donc représenter un intérêt, en tant qu'absorbeur UV de première génération.

Notons, de plus, que les tests de stabilité dans des matrices polymères ont montré que le composé au tungstène est moins réductible que celui au molybdène. Le polymère obtenu est translucide. Ceci s'explique au regard de la position en énergie des orbitales d . Les orbitales d du tungstène étant situées plus haut en énergie par rapport à celles du molybdène, la promotion d'un électron de la HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) du polymère vers ces orbitales d est plus facile dans le cas du molybdène. De ce fait, la réductibilité de la phase au tungstène est plus faible.

Le même test effectué sur la solution solide à 50% de tungstène montre que le composé est réductible. Les tests pour des taux de substitution plus importants seront effectués.

3.4 Conclusion

Nous avons synthétisé plusieurs composés de structure Keggin selon deux méthodes de synthèse, une première utilisant les oxydes comme précurseurs, une seconde partant des acides minéraux. Les deux voies mènent à des composés cristallographiquement identiques, de morphologies très différentes. Les poudres préparées par la voie acide présentent une plus grande polydispersité des tailles de grains, ainsi qu'une taille moyenne plus faible.

Ces différences morphologiques induisent un changement de coloration dû au décalage du seuil d'absorption vers les hautes énergies pour les échantillons obtenus par voie acide.

La caractérisation optique de $K_3PMo_{12}O_{40}$ montre qu'il possède des qualités proches, voire meilleures, que celles de certains pigments commerciaux actuels. Par contre, il est instable en milieu organique et se réduit facilement pour donner un composé bleu, conduisant à une coloration verte du matériau le contenant.

Les tentatives de substitutions de l'alcalin nous ont montrés que, du fait de la taille importante de l'ion de Keggin, les ions de petite taille comme le sodium ne peuvent pas stabiliser la structure, le composé s'hydratant.

La préparation des solutions solides tungstène / molybdène nous a permis d'étudier la variation du gap en fonction du taux de substitution. Une variation en deux domaines a été obtenue : un domaine de faible variation, linéaire, jusqu'à 85% de molybdène et ensuite une variation très rapide jusqu'à la phase au tungstène. L'utilisation de ces solutions solides en tant qu'absorbeur UV de première génération semble envisageable.

Bibliographie

- [1] D. Y. Zhang, H. Y. Shen, W. Liu, G. F. Zhang, W. Z. Chen, G. Zhang, R. R. Zeng, C. H. Huang, W. X. Lin, J. K. Liang, *Optical materials* **2000**, *15*, 99.
- [2] A. Robertson, J. G. Fletcher, J. M. S. Skakle, A. R. West, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, *109*, 53.
- [3] M.-P. Crosnier, Université de Nantes (Nantes), **1990**.
- [4] Bolotina, N. B., B. A. Maksimov, V. Petrzhicheck, V. I. Simonov, *Kristallografiya* **1995**, *40*, 611.
- [5] I. N. Geifman, N. G. Furmanova, P. G. Nagornyi, L. D. Yun, M. V. Rotenfel'd, D. W. Wester, *Crystallography Reports* **1993**, *38*, 759.
- [6] G. D. Stucky, M. L. F. Phillips, E. G. Thurman, *Chemistry of materials* **1989**, *1*, 492.
- [7] M. Kunz, I. D. Brown, *Journal of Solid State Chemistry* **1995**, *115*, 395.
- [8] P. A. Thomas, A. M. Glazer, B. E. Watts, *Acta Crystallographica B* **1990**, *46*, 333.
- [9] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, *Physical Review B* **1978**, *18*, 5606.
- [10] M. T. Anderson, M. L. F. Phillips, M. B. Sinclair, *Chemistry of materials* **1996**, *8*, 248.
- [11] G. Gauthier, S. Jobic, F. Boucher, P. Macaudière, D. Huguenin, J. Rouxel, R. Brec, *Chemistry of materials* **1998**, *10*, 2341.
- [12] S. D. Mo, W. Y. Ching, *Physical Review B* **1995**, *51*, 13023.
- [13] S. P. Kowlczyk, F. R. Mcfeely, L. Ley, V. T. Gritsyna, D. A. Schirley, *Solid State Communication* **1977**, *23*, 161.
- [14] W. Y. Ching, Y. N. Xu, *Physical Review B* **1991**, *44*, 5332.

- [15] M. V. Ryzhkov, N. I. Medvedeva, V. A. Gubanov, *Physica Scripta* **1993**, 48, 629.
- [16] D. R. Lide, 93 ed., CRC, **2003**.
- [17] R. Newnham, *Structure-Property relations*, Springer-Verlag, Berlin, **1975**.
- [18] web, *Base de donnée minéralogique* : www.webmineral.com, **2003**.
- [19] J. Choisnet, A. Deschanvres, B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* **1973**, 7, 408.
- [20] G.-W. Peng, H.-S. Liu, *Material Chemistry and Physics* **1995**, 42, 264.
- [21] A. Ziadi, G. Thiele, B. Elouadi, *Journal of Solid State Chemistry* **1994**, 109, 112.
- [22] A. Ziadi, H. Hillebrecht, G. Thiele, B. Elouadi, *Journal of Solid State Chemistry* **1996**, 123, 324.
- [23] R. I. Buckley, J. H. B. Clark, *Coordination Chemistry Review* **1985**, 65, 167.
- [24] T. Okuhara, N. Mizuno, M. Misono, in *Advances in Catalysis, Vol. 41*, **1983**.
- [25] J. F. Keggin, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A* **1934**, 144, 75.
- [26] M. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verlag, New-York, **1983**.
- [27] J. C. A. Boeyens, G. J. McDougal, J. van Smit, *Journal of Solid State Chemistry* **1976**, 18, 191.
- [28] F. A. Reboredo, A. Franceschetti, A. Zunger, *Physical Review B* **2000**, 61, 13073.
- [29] S. Ogut, J. R. Chelikowsky, S. G. Louie, *Physical Review Letters* **1997**, 79, 1770.
- [30] C. S. Garoufalis, A. D. Zdetsis, S. Grimme, *Physical Review Letters* **2001**, 87, 276402.
- [31] G. Gauthier, Université de Nantes, Thèse **1999**.

Au cours de cette thèse, nous avons cherché à comprendre les propriétés optiques des composés étudiés au travers de la description de la liaison chimique et de l'environnement chimique de l'élément absorbant. Pour ce faire nous nous sommes intéressés à plusieurs familles de matériaux, toujours dans le soucis de tirer des lois de comportement. Ainsi avons nous pu mettre en exergue le rôle primordial de la coordinence des éléments impliqués dans le processus d'absorption et de la covalence de la liaison oxygène-métal (ou lanthanide), sur la position du seuil d'absorption, l'intensité de la transition et, par conséquent, l'indice de réfraction.

Pour les borates (mais aussi les phosphates, silicates,...) de cérium III, la principale conclusion concerne l'intensité de la transition $Ce4f-5d$ qui, bien qu'autorisée de spin et de symétrie, est d'un ordre de grandeur plus faible que celle d'un transfert de charge anion-cation. Cette intensité très inférieure trouve probablement son origine dans la faible expansion radiale (et par conséquent la faible délocalisation électronique) des orbitales $4f$, ainsi que leur faible concentration en électrons. Cette absorption est donc inefficace, dans les matrices oxydes, pour l'application motivant cette recherche. Quoiqu'il en soit, cette première étape nous a aussi permis de mettre en évidence le bon accord entre les constantes diélectriques observées et calculées, et la possibilité de déterminer l'indice de réfraction par le calcul. Nous avons alors comparé les indices de réfraction et les coefficients d'extinction calculés de Ce_2O_3 et des borates de cérium III. Il nous a ainsi été possible de mettre en évidence l'influence de l'augmentation de la covalence de la liaison Ce-O, liée à l'effet inductif du bore, sur l'accroissement de l'intensité de l'absorption due à la transition $Ce4f-5d$ et au transfert de charge $O2p-Ce5d$. La contrepartie de cette amélioration des capacités d'absorption de l'oxyde par rapport aux borates est l'accroissement de l'indice de réfraction.

Suite à cette étude, nous nous sommes intéressés à des oxydes de cérium IV : CeO_2 , $SrCeO_3$ et Sr_2CeO_4 , dont les mécanismes d'absorption impliquent un transfert de charge anion-cation. Les résultats obtenus ont tout d'abord permis de confirmer l'attribution du premier pic d'absorption à la transition $O2p-Ce4f$. L'étude quantitative de l'intensité des

transitions $O2p-Ce4f$ et $O2p-Ce5d$, à partir des calculs, a permis de relier ces quantités à l'environnement local de l'atome d'oxygène, et plus précisément, au nombre de liaisons O-Ce (nombre de « canaux »). A cet effet principal, permettant d'expliquer majoritairement la variation de l'intensité des transitions O-Ce d'un oxyde à l'autre, il convient d'ajouter l'influence de la covalence de la liaison Ce-O (qualité des « canaux »), qui apparaît néanmoins comme un facteur du second ordre. Bien que l'utilisation d'oxydes de cérium et de strontium permette de diminuer fortement l'indice de réfraction des composés par rapport à CeO_2 , les valeurs obtenues restent tout de même supérieures à celles du cahier des charges. De ce fait, il nous est apparu nécessaire de nous intéresser aux composés du type silicates ou phosphates pour obtenir des indices plus faibles.

L'étude des oxiphosphates et des silicates et oxisilicates de titane nous a tout d'abord permis de confirmer la pertinence de la notion de « canaux » que nous avons mentionnée précédemment pour expliquer l'évolution de l'intensité du transfert de charge anion-cation par rapport à l'oxyde TiO_2 . La comparaison des distances Ti-O, des gaps et des intensités du transfert de charge $O2p-Ti3d$ entre la phase rutile et les oxiphosphates de titane semble indiquer que la covalence de la liaison Ti-O est similaire. A l'opposé, et en accord avec l'évolution attendue de l'effet inductif, pour les silicates de titane, la liaison serait plus ionique que dans TiO_2 . Par contre, le changement de polyèdre de coordination du titane entre les silicates et oxisilicates limite les possibilités de comparaisons entre les deux. Si, du point de vue du gap, certains oxiphosphates présentent un intérêt (contrairement aux silicates et oxisilicates), la faiblesse de l'absorption au niveau du seuil ne permet pas de les retenir comme candidats.

Nous nous sommes finalement intéressés à $K_3PMo_{12}O_{40}$, matériau contenant des entités discrètes de type ion de Keggin. Nous avons montré que ce composé présente des propriétés optiques tout à fait comparables à celles des meilleurs pigments jaunes commerciaux. Malheureusement ce composé se réduit en milieu organique, donnant lieu à une coloration verte. L'étude des solutions solides molybdène-tungstène, quant à elle, nous a permis de faire varier le seuil d'absorption et, par conséquent, la couleur du composé, entre 2,5 et 3,2 eV. Parallèlement à l'accroissement du gap optique, le composé présente une bien moindre réductibilité, ce qui laisse supposer que ce matériau pourrait être utilisé en tant qu'absorbeur UV de première génération.

Dans tout les cas de figure, comme nous l'avons montré dans le premier chapitre lors de la discussion des relations de Kramers-Kronig, l'indice de réfraction et l'intensité de l'absorption évoluent parallèlement. D'où la nécessité d'un compromis entre les valeurs de n et k . Nous espérons avoir montré comment il est possible de modifier ces propriétés optiques en fonction du choix de la famille de solides. Il apparaît maintenant nécessaire de déterminer quel compromis entre les valeurs de n et k est acceptable, pour permettre d'orienter de manière plus ciblée les recherches. Il sera alors nécessaire de modéliser complètement l'ensemble matrice organique et absorbeur, et ceci pour tout le spectre UV-visible.

Une voie possible pour contourner ce problème pourrait s'inspirer des solutions développées pour les absorbeurs organiques. Afin de les protéger et limiter leur dégradation, ces derniers sont encapsulés dans des particules de silice à l'aide de méthodes sol-gel. Il semblerait intéressant de remplacer les absorbeurs organiques par des particules inorganiques de très petite taille, dont le bord d'absorption serait situé à la limite UV-visible (rappelons ici l'intérêt des ions de Keggin, pour lesquels il est possible d'ajuster la valeur du seuil d'absorption à la limite UV-visible en modifiant le rapport Mo/W). Nous profiterions alors du faible indice de la silice et de la plus grande stabilité des composés inorganiques. L'encapsulation permettrait aussi de résoudre les problèmes de réactivité des absorbeurs vis-à-vis de la matrice organique.

Annexe I

Remarques expérimentales

1 Diffraction des rayons X sur poudres

Pour l'enregistrement des diagrammes de diffraction X sur poudre, trois types d'appareillages ont été utilisés :

-Deux diffractomètre Siemens D5000 en configuration Bragg-Brentano (réflexion), avec une anticathode au cuivre, sans monochromateur (CuK-L_{3,2}, $\lambda = 1,540598\text{\AA}$ et $1,544390\text{\AA}$). Le premier est équipé d'un détecteur linéaire Elphys (montage θ/θ) et le deuxième d'un détecteur ponctuel Kevex (montage $\theta/2\theta$).

-Un diffractomètre INEL en configuration Debye-Scherrer (transmission) avec une anticathode au cuivre et avec un monochromateur quartz (CuK-L₃, $\lambda = 1,540598\text{\AA}$). Il est équipé d'un détecteur courbe CPS 120 de domaine angulaire 0-120°, calibré avec Na₂Ca₃Al₁₂F₁₄.

Les affinements LeBail ^[1] et Rietveld ^[2] ont été réalisés avec le programme JANA2000 ^[3]. Dans tous les cas, les profils ont été modélisés avec une fonction de Voigt modifiée par Thompson, Cox et Hastings ^[4] et toutes les erreurs standard données correspondent aux déviations standard calculées corrigées du facteur de Berar ^[5].

2 Divers

2.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses chimiques par EDXS (Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy) ont été réalisées au moyen d'un microscope JEOL JSM-5800LV couplé à un détecteur germanium PGT Prism. Les images MEB haute résolution ont été obtenues avec un microscope JEOL 14000F.

2.2 Mesures de densité

Les mesures de densité ont été effectuées avec un pycnomètre à gaz Micromeritics AccuPyc 1330 avec des masses de poudre de 720,9 et 826,3 mg pour m-CeBO₃ et o-CeBO₃, respectivement.

2.3 Analyses thermiques

Les analyses calorimétriques différentielles (Differential Scanning Calorimetry, DSC) ont été obtenues à l'aide d'un calorimètre Setaram TG-DSC 111. Les échantillons ont été chauffés à 1°C/minute, jusqu'à 820°C, et ce dans des creusets scellés en acier inoxydable. Les quantités de poudre utilisés étaient de 79,6 mg et 94,6 mg pour m-CeBO₃ et o-CeBO₃, respectivement.

2.4 Granulométrie laser

Les mesures de taille de particules ont été effectuées avec un granulomètre laser Beckman-Coulter LS 230, permettant de mesurer des tailles comprises entre 0,04 µm et 2000 µm.

3 Spectroscopie de réflexion diffuse

3.1 Appareils utilisés

Les spectres de réflexion diffuse ont été obtenus avec deux spectromètres UV-visible :

-Un Perkin-Elmer Lambda 900, équipé soit d'une sphère de réflexion diffuse Labsphere de 150 mm de diamètre, soit d'une biconique Labsphere, et contrôlé par ordinateur via le logiciel UV-Winlab. Les spectres ont été mesurés dans la gamme 200-700 nm (6,2-1,77 eV), avec un pas de 1,5 nm et un temps d'intégration de 2 secondes. La référence utilisée était un échantillon de Spectralon (polymère fluoré). La résolution en longueur d'onde est de 0,1 nm.

-Un Varian Cary 5G équipé soit d'une sphère de réflexion diffuse Varian de 110 mm de diamètre, soit d'une biconique Harrick, et contrôlé par ordinateur via le logiciel Cary WinUV. La référence est un échantillon de BaSO₄. Les conditions expérimentales sont identiques aux précédentes.

La sphère de réflexion diffuse et la biconique sont deux accessoires qui permettent la mesure dans un angle solide déterminé d'un rayonnement diffusé. Dans le cas de la sphère, il est possible d'intégrer le signal sur quasiment toute la sphère, moins les ports d'entrée et

de sorti du faisceau. Elle permet aussi de mesurer les différents types de réflexion, diffuse, spéculaire et totale. L'inconvénient est qu'elle nécessite une assez grande quantité de poudre (de l'ordre du gramme) et que le porte-échantillon est vertical, ce qui impose de maintenir la poudre avec une fenêtre de quartz. L'angle solide de mesure du biconique n'est que de l'ordre de $0,2 \cdot 2\pi$ rd, mais il a été montré expérimentalement que les spectres obtenus sont parfaitement comparables avec ceux obtenus avec une sphère. Seules des mesures de réflexion diffuse sont possibles avec le biconique, mais avec les deux avantages de ne nécessiter que peu de produit (100-200 mg) et de permettre une mesure avec un porte échantillon horizontal.

3.2 Traitement des spectres^[6-8]

Du fait que l'intensité diffusée mesurée est fonction des propriétés d'absorption et de diffusion de la poudre, il n'est pas possible d'obtenir directement le gap optique à partir du spectre de réflectance. Une des méthodes la plus utilisée pour analyser les spectres consiste en un traitement de Kubelka et Munk, qui, pour pouvoir être utilisé requiert que les conditions soient respectées lors de la mesure :

- i. La couche doit être plane, isotrope et homogène. Nous utilisons donc une couche de poudre compactée et aplaniée, la poudre est de plus préalablement tamisée à 100 μm pour permettre d'obtenir une plus grande homogénéité de taille de grain ;
- ii. Il ne doit pas y avoir de transmission (approximation d'une couche infinie). En pratique il suffit d'utiliser une couche dense de 1-2 mm d'épaisseur pour respecter cette condition ;
- iii. Les hétérogénéités optiques doivent être de taille très inférieure à la couche, la taille des particules que nous synthétisons étant de l'ordre de grandeur du micron, cette condition est respectée ;
- iv. On ne mesure pas la contribution de la réflexion spéculaire à la réflexion totale, seule la réflexion diffuse doit être prise en compte ;
- v. Les particules doivent être peu absorbantes. Cette condition n'est généralement pas respectée puisque nous utilisons des poudres absorbantes (nous reviendrons sur ce point).

Dans le cadre de ces approximations, la réflexion diffuse d'une couche infinie (et donc de ce fait notée R_∞) est donnée par la relation suivante : $\frac{K}{S} = f(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}$, K étant un coefficient dépendant de l'absorbance et S un coefficient de diffusion. Un point

intéressant est que, pour des particules avec un diamètre supérieur à deux fois la longueur d'onde de la lumière incidente λ , S est indépendant de λ . De ce fait, on s'affranchit des effets de la diffusion, puisque l'allure de $f(R_\infty)$ n'est fonction que de l'évolution de l'absorption. Nous pouvons ainsi déterminer le gap optique du matériau. Nous montrons sur la **Figure 1** la détermination du gap à partir du spectre de réflexion diffuse de Sr_2CeO_4 et du même spectre après transformation de Kubelka-Munk. La différence obtenue est très importante, 0,55 eV, mais la valeur obtenue dans le deuxième cas est en accord avec la littérature (voir chapitre II).

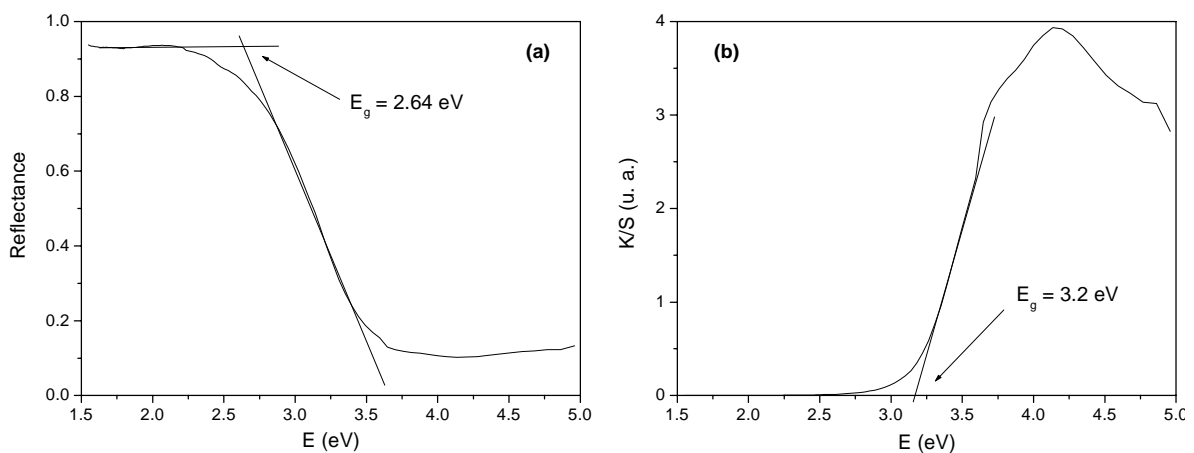


Figure 1. Spectre de réflexion diffuse de Sr_2CeO_4 avant (a) et après (b) transformation de Kubelka-Munk.

Par contre il est important de préciser que si S est constant en fonction de λ , il reste dépendant de la taille des particules, la mesure n'est donc pas quantitative au niveau de l'intensité et il n'est pas possible de comparer l'intensité de spectres de composé différents.

Le non-respect du critère iii sur la taille des particules peut amener d'importantes erreurs sur la valeur du gap, comme l'illustre la **Figure 2**, le gap apparent, mesuré sur le spectre, est supérieur au gap intrinsèque du matériau. Précisons bien que ce décalage du seuil n'est pas lié à une augmentation du gap BV-BC du matériau. Ceci est illustré sur la **Figure 3**, qui représente les efficacités de diffusion et d'absorption d'une matrice organique dans laquelle sont dispersés des particules d'indice de réfraction et de coefficient d'extinction constants, et ce pour différentes tailles de particules. On constate clairement que, pour des tailles inférieures à $1 \mu\text{m}$, les efficacités de diffusion et d'absorption varient fortement en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, bien que n et k ne varient pas. La réflexion diffuse dépendant de la diffusion et de l'absorption, l'allure du spectre est donc modifiée.

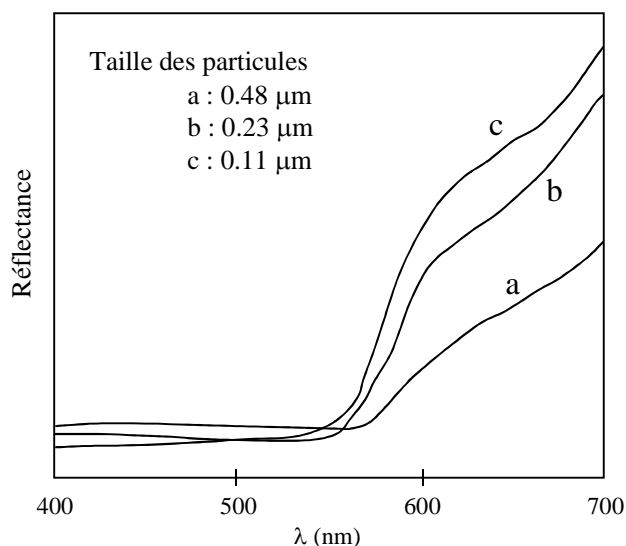


Figure 2. Spectre de réflexion de particules d'oxyde fer en fonction de la taille des particules.

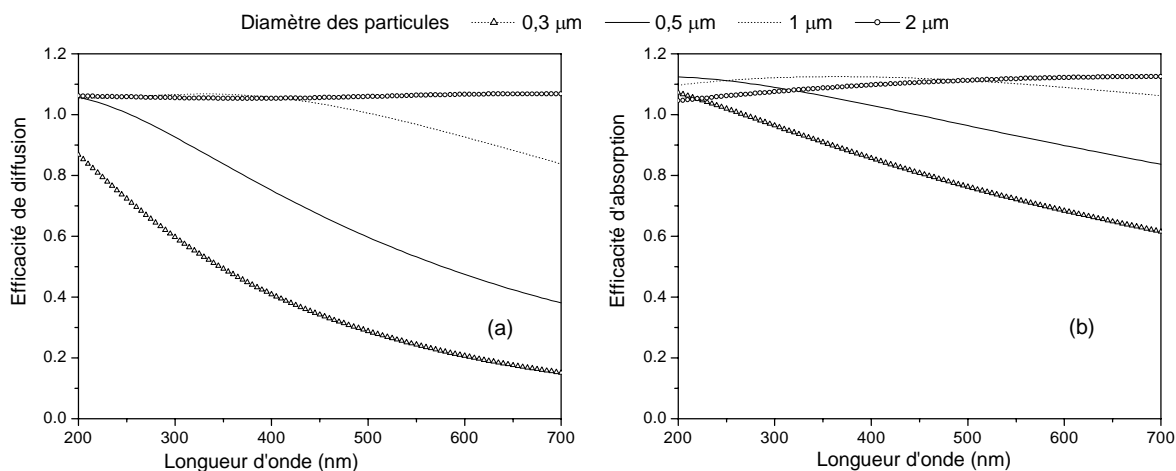


Figure 3. Efficacité de diffusion (a) et d'absorption (b) en fonction de la longueur d'onde du rayonnement incident, dans le cas d'une matrice isotrope d'indice 1,5, d'épaisseur un millimètre, contenant une dispersion isotrope de particules de diamètre donné, d'indice de réfraction 1,7 et de coefficient d'extinction 0,2, en concentration 0,01% massique.

Pour terminer, revenons sur le fait que, en toute rigueur, ce traitement ne peut être appliqué que pour des poudres peu absorbantes. Dans le cadre de l'utilisation que nous venons de décrire, ceci ne pose pas de problème. En effet, la correction à apporter lorsque l'absorption devient forte porte sur l'intensité. Or, comme nous l'avons dit, nous ne pouvons de toute façon pas comparer l'intensité de spectres de composés différents. De plus cette correction n'est nécessaire que dans la partie haute énergie du spectre, c'est-à-dire celle que nous n'utilisons pas pour déterminer le gap (comme on peut le voir sur la

Figure 1b). Négliger cette condition ne pose donc pas de problème pour la détermination du gap

4 EELS

Les données ont été acquises et traitées par Yvan Montardi, au CRA de Rhodia, sur un MET Philips CM 30, muni d'un canon LaB₆ et équipé d'un détecteur Gatan 666 (détection en parallèle) contrôlé par le logiciel ELP3. La tension d'accélération du MET était de 100 keV, avec un faisceau désaturé, permettant d'obtenir une résolution de l'ordre de 0,8 eV. Le microscope était utilisé en mode image, avec les paramètres d'acquisitions du spectromètre suivant : le diamètre du diaphragme d'entrée était de 2 mm, la dispersion en énergie de 0,1 eV et le temps d'acquisition inférieur à 500 ms. L'acquisition était effectuée en mode nanosonde, avec une taille de sonde de l'ordre de 10-20 nm. Un angle de convergence suffisamment grand (3,5 mrad) a été utilisé, pour obtenir la réponse moyenne du milieu étudié et ne pas dépendre d'effets d'orientation de l'échantillon. A chaque mesure, huit spectres ont été acquis, alignés et sommés, pour éviter les artefacts dus à la rémanence du signal sur le détecteur.

- [1] A. Le Bail, H. Duroy, J. L. Fourquet, *Material Research Bulletin* **1988**, 23, 447.
- [2] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* **1969**, 2, 65.
- [3] V. Petricek, M. Dusek, *The crystallographic computing system JANA2000. Institute of Physics, Praha, Czech Republic*, **2000**.
- [4] P. Thompson, D. E. Cox, J. B. Hastings, *Journal of Applied Crystallography* **1987**, 20, 79.
- [5] J. F. Béjar, P. Lelann, *Journal of Applied Crystallography* **1991**, 24, 1.
- [6] B. Cervelle, A. Bédidi, N. Flay, *Photo-Interprétation* **1996**, 2.
- [7] G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, Springer-Verlag, **1969**.
- [8] R. Molenaar, J. ten Bosch, J. Zijp, *Applied Optics* **1999**, 38, 2068.

Annexe II

Résultats d'affinement pour les oxiphosphates, silicates et oxisilicates de titane

Tableau 1. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural pour KTiOPO_4 , o-KTiOPO_4 et t-LiTiOPO_4 .

Formule chimique	KTiOPO_4	LiTiOPO_4	LiTiOPO_4
Masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	197,95	165,79	165,79
Système cristallin	orthorhombique	orthorhombique	triclinique
Groupe d'espace	$\text{Pna}2_1$ (n°33)	Pnma (n°62)	P-1 (n°2)
Paramètres de maille			
a	12,8138(5) Å	7,40391(17) Å	6,9050(4) Å
b	6,4024(2) Å	6,37915(12) Å	7,1985(4) Å
c	10,5860(3) Å	7,23769(15) Å	7,8991(4) Å
α			90,475(5)
β			91,253(5)
γ			117,216(5)
V	868,47(5) Å ³	341,836(11) Å ³	349,00(3) Å ³
Z	8	4	4
Largeur à mi-hauteur			
GU	0,37(2)	0,52(9)	0,9(3)
GV	0,43(8)	-0,30(9)	-0,8(3)
GW	0,37(8)	0,031(2)	0,27(6)
LX	0,034(3)	0,0288(19)	0,067(4)
Pourcentage massique d'impureté	1,1(2) ($\text{KTi}_2(\text{PO}_4)_3$)	3,7(2) ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$) 0,7(1) (TiO_2)	
Facteurs de confiance	$R_p = 0,0351$ $R_{wp} = 0,0467$ $\chi^2 = 1,56$	$R_p = 0,00311$ $R_{wp} = 0,00399$ $\chi^2 = 1,86$	$R_p = 0,0279$ $R_{wp} = 0,0378$ $\chi^2 = 6,66$
Nombre de paramètres affinés	79	43	78

Tableau 2. Données cristallographiques et paramètres d'affinement structural pour $K_2TiSi_3O_9$, $Rb_2TiSi_3O_9$, Na_2TiSiO_5 et Li_2TiSiO_5 .

	$K_2TiSi_3O_9$	$Rb_2TiSi_3O_9$	Na_2TiSiO_5	Li_2TiSiO_5
Formule chimique	$K_2TiSi_3O_9$	$Rb_2TiSi_3O_9$	Na_2TiSiO_5	Li_2TiSiO_5
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	354,33	447,07	201,94	169,84
Système cristallin	hexagonal	hexagonal	orthorhombique	quadratique
Groupe d'espace	$P6_3/m$ (n°176)	$P6_3/m$ (n°176)	$Pmc2_1$ (n°26)	$P4/nmm$ (n°129)
Paramètres de maille				
<i>a</i>	6,7784(3) Å	6,8943(11) Å	9,1762(5) Å	6,4392(2) Å
<i>b</i>			4,8073(3) Å	
<i>c</i>	9,9356(7) Å	9,9404(19) Å	9,8633(6) Å	4,40606(19) Å
<i>V</i>	395,35(4) Å ³	409,18(13) Å ³	435,10(5) Å ³	414,80(6) Å ³
<i>Z</i>	2	2	4	2
Largeur à mi-hauteur				
GU	1,1(4)		2,3(5)	
GV	-0,5(3)	1,1(3)	-0,9(4)	0,24(5)
GW	0,25(7)	0,13(7)	0,31(7)	0,17(2)
LX	0,073(4)	0,046(5)	0,061(3)	0,084(3)
Facteurs de confiance	$R_p = 0,0213$ $R_{wp} = 0,0279$ $\chi^2 = 2,96$	$R_p = 0,0933$ $R_{wp} = 0,1514$ $\chi^2 = 2,80$	$R_p = 0,0212$ $R_{wp} = 0,0280$ $\chi^2 = 5,86$	$R_p = 0,0296$ $R_{wp} = 0,0403$ $\chi^2 = 15,82$
Nombre de paramètres affinés	34	30	53	24

La thèse traite de la synthèse et de la caractérisation d'absorbeurs UV inorganiques de deuxième génération. L'analyse de leurs propriétés optiques est effectuée au moyen de la spectroscopie de pertes d'énergie (EELS) et de calculs de la fonction diélectrique par DFT. Cette démarche est appliquée à l'étude de borates de cérium III, d'oxydes de cérium IV, d'oxiphosphates, silicates et oxisilicates de titane et des solutions solides $A_3PMO_{(12-x)}W_xO_{40}$ ($A = Na, K, Rb$).

L'étude des borates montre que l'intensité de la transition $Ce4f-5d$ est d'un ordre de grandeur inférieure à celle d'un transfert de charge anion-cation, la rendant inefficace pour l'application absorbeur UV. Pour les autres composés, l'étude qualitative et quantitative du transfert de charge oxygène-métal (ou lanthanide) permet de mettre en exergue le rôle primordial de la coordinence des éléments impliqués dans le processus d'absorption, et de la covalence de la liaison oxygène-métal (ou lanthanide), sur la position du seuil d'absorption, l'intensité de la transition et, par conséquent, l'indice de réfraction.

Par ailleurs, $K_3PMO_{12}O_{40}$, matériau contenant des entités discrètes de type ion de Keggin, présente des propriétés optiques (coefficients Lab) tout à fait comparable à celles des pigments jaunes commerciaux. L'utilisation des solutions solides molybdène-tungstène, permet de faire varier le seuil d'absorption entre 2,5 et 3,2 eV, et de réduire la réductibilité du composé.

Relation between dielectric function and optical properties: application to the research of inorganic second generation UV absorbers

The thesis deals with the synthesis and the characterization of second generation inorganic UV absorbers. The analysis of the optical properties is carried out by means of electron energy loss spectroscopy (EELS) measurements and the calculation of the dielectric function by DFT methods. Our study concerns cerium III borates, cerium IV oxides, titanium oxiphosphates, silicates and oxisilicates, and $A_3PMO_{(12-x)}W_xO_{40}$ ($A = Na, K, Rb$) solid solutions.

The study of borates shows that the $Ce-4f-5d$ transition turns out to be much less intense than the anion-cation charge transfer. Thus, the f to d electronic transition appears inappropriate in the quest of high absorbing materials. For the other compounds, the role of the coordination of elements implied in the absorption process and of the covalence of the oxygen-metal (lanthanide) bond on the absorption threshold position, the intensity of the transition (and consequently on the refractive index) has been evidenced by the quantitative and qualitative analysis of the oxygen-metal (or lanthanide) charge transfer. Moreover, $K_3PMO_{12}O_{40}$, material containing discrete anion of Keggin type, exhibits optical properties (Lab coefficients) similar to commercialized yellow pigments. Using molybdenum-tungsten solid solution gives the possibility to vary the absorption threshold between 2.5 and 3.2 eV, and to decrease the compounds reducibility.

Mots-clés : Absorbeur UV, borates de cérium, oxydes de cérium, silicates de titane, oxisilicates de titane, oxiphosphates de titane, fonction diélectrique, indice de réfraction, coefficient d'extinction, DFT.

Discipline : Sciences des matériaux

N° :