



**HAL**  
open science

# Étude des propriétés optiques non linéaires dans les verres

Claire Duchesne

► **To cite this version:**

Claire Duchesne. Étude des propriétés optiques non linéaires dans les verres : Cas du système  $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ . Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1993. Français. NNT : 1993BOR10614 . tel-00136123

**HAL Id: tel-00136123**

**<https://theses.hal.science/tel-00136123>**

Submitted on 12 Mar 2007

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

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

# THESE

PRESENTEE A

## L'UNIVERSITE BORDEAUX I

### ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par **Melle Claire DUCHESNE**

Maître ès Sciences et Techniques

POUR OBTENIR LE GRADE DE

## DOCTEUR

SPECIALITE: CHIMIE DU SOLIDE, SCIENCES DES MATERIAUX

TITRE: *Etude des propriétés optiques non linéaires dans les verres.  
Cas du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$*

Soutenue le 26 Novembre 1993

Après avis de: MM. G. BOULON  
M. TOURNOUX

Rapporteurs

Devant la commission d'examen formée de:

M. P. HAGENMULLER  
Mme P. SEGONDS  
MM. G. BOULON  
A. DUCASSE  
J. ETOURNEAU  
G. LE FLEM  
R. LEVY  
R. OLAZCUAGA  
M. POUCHARD  
M. TOURNOUX

Professeur  
Maître de Conférence  
Professeur  
Professeur  
Professeur  
Directeur de Recherche  
Directeur de Recherche  
Maître de Conférence  
Professeur  
Professeur

Président  
Rapporteur  
Examineurs

*Ce travail, réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S à l'Université de Bordeaux I, est le fruit d'une étroite collaboration avec le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne.*

*Qu'il me soit permis d'exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.*

*Je sais gré à Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide, de s'être intéressé à ce travail et d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.*

*J'exprime mes sincères et respectueux remerciements à Monsieur le Professeur G. BOULON, Directeur du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents à l'Université de Lyon I, et à Monsieur le Professeur M. TOURNOUX, de l'Institut des Matériaux à l'Université de Nantes, pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de le juger.*

*Monsieur R. LEVY, Directeur de Recherche à l'Institut de Physico-Chimie des Matériaux de Strasbourg, m'a fait l'honneur de juger ce travail en qualité de spécialiste d'optique non linéaire et d'optoélectronique. Je tiens à l'en remercier vivement.*

*Monsieur le Professeur M. POUCHARD m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.*

*Que Monsieur le Professeur A. DUCASSE, Directeur du Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne, trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'il a bien voulu me prodiguer dans le cadre de cette étude.*

Monsieur G. LE FLEM, Directeur de Recherche, m'a proposé ce sujet et a guidé mon travail durant ces trois années. Je lui suis profondément reconnaissante de ce qu'il m'a appris. Sa disponibilité en dépit d'un emploi du temps parfois très chargé, sa patience, son dynamisme, sa confiance font qu'il a su me transmettre sa passion pour la recherche scientifique. J'ai particulièrement apprécié au cours de ces années ses qualités humaines et son sens de l'humour...

Monsieur R. OLAZCUAGA, Maître de Conférence, a dirigé ce travail avec beaucoup de constance. Je le prie d'accepter mes plus sincères remerciements pour la sympathie, la disponibilité et la pédagogie dont il a toujours fait preuve envers moi.

Madame P. SEGONDS, Maître de Conférence, a apporté toute son expérience et ses compétences dans le domaine de l'optique au cours de nombreuses et fructueuses discussions. Je tiens à la remercier pour son engagement personnel et la richesse de ses enseignements.

Mademoiselle E. FARGIN, Maître de Conférence, m'a initié entre autres choses à la spectroscopie d'absorption des rayons X. Son efficacité, son enthousiasme et son dynamisme m'ont été du plus grand soutien au cours de ces années. Les mots ne sauraient exprimer la profonde admiration que je lui témoigne.

J'adresse mes plus vifs remerciements à messieurs L. SARGER et L. CANIONI pour leurs compétences hors pair en matière d'optique. Leur travail a largement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie avec une attention toute particulière tous ceux qui ont participé à la réalisation de cette étude:

Monsieur F. ADAMIETZ pour sa précieuse aide technique et ses talents incontestables en matière de polissage,

Madame G. LEDUC pour ses compétences et ses conseils avisés dans le domaine de l'élaboration des matériaux,

*Messieurs A. GARCIA et F. GUILLEN pour leurs conseils techniques en spectrométrie d'absorption,*

*Monsieur J.-M. DANCE pour les mesures de RPE,*

*Messieurs L. RABARDEL et J. VILLOT pour les mesures thermiques.*

*Mesdemoiselles A. BERTHEREAU et S. SOLANS pour leur amical soutien et leur indéniable concours à la frappe de ce manuscrit.*

*Mes remerciements s'adressent également aux chercheurs et aux techniciens du laboratoire pour leur aide amicale et plus particulièrement MM. C. PARENT, J.-J. VIDEAU, J.-P. CHAMINADE, J. SENEGAS, M. MENETRIER, J.-M. REAU, B. LESTIENNE, B. GUILLAUME, A. LARROCHE, J.-P. CAZORLA, L. TRUT, P. DURAND.*

*Je ne saurais oublier tous ceux qui ont eu un grand mérite à supporter mon exubérance et à écouter mes élucubrations quotidiennement : MM. J.-M. TALLON, H. J. ZHANG, S. BARTH, C. DUSSARAT, E. HARFMANN, P. VINATIER, L. GAUTIER, T. CARDINAL, Y. LE LUYER, Melles N. EL JOUHARI, P. MESNARD, V. ANDRIAMAMPINANINA, H. AURADOU, E. SCHMIDT, C. DENAGE, S. BRETHES. Je leur renouvelle à cette occasion toute mon amitié.*

## SOMMAIRE

<i>Introduction</i>	p. 5
<b>Chapitre I <u>L'optique non linéaire</u></b>	p. 11
I. 1 <i>Concept physique</i>	p. 12
I. 1. 1 <i>Origine du phénomène</i>	p. 12
I. 1. 2 <i>Expression de la polarisation induite dans le milieu</i>	p. 13
I. 1. 3 <i>Mécanismes contribuant à la non linéarité optique dans le cas particulier des milieux isotropes</i>	p. 16
I. 1. 4 <i>Relation entre le terme de susceptibilité d'ordre 3 et le coefficient d'indice non linéaire</i>	p. 19
I. 2 <i>Matériaux pour l'optique non linéaire</i>	p. 21
I. 2. 1 <i>Etat des lieux</i>	p. 21
I. 2. 2 <i>Genèse de la non linéarité dans les cristaux</i>	p. 22
I. 2. 3 <i>La non linéarité optique dans les verres</i>	p. 28
I. 2. 4 <i>Choix des matériaux étudiés</i>	p. 40
<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	p. 42
<b>Chapitre II <u>Techniques instrumentales</u></b>	p. 45
II. 1 <i>Etude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X</i>	p. 46
II. 1. 1 <i>Principe théorique</i>	p. 46
II. 1. 2 <i>Dispositif expérimental</i>	p. 48
II. 1. 3 <i>Extraction des paramètres expérimentaux</i>	p. 49
II. 2 <i>Etude des propriétés optiques</i>	p. 55
II. 2. 1 <i>Strioscopie</i>	p. 55
II. 2. 2 <i>Mesure des non linéarités de type Kerr</i>	p. 57
II. 2. 3 <i>Effet thermique non linéaire</i>	p. 65
<i>Références bibliographiques du chapitre II</i>	p. 67
<b>Chapitre III <u>Verres du système <math>\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2</math></u></b>	p. 69
III. 1 <i>Rappels bibliographiques</i>	p. 70
III. 1. 1 <i>Domaine d'existence</i>	p. 70
III. 1. 2 <i>Préparation des échantillons</i>	p. 70

III. 2	<i>Analyses physico-chimiques</i>	p. 73
III. 2.1	<i>Dosages</i>	p. 73
III. 2.2	<i>Analyse thermique différentielle</i>	p. 74
III. 2.3	<i>Mesures de densité</i>	p. 74
III. 2.4	<i>Spectrophotométrie de transmission</i>	p. 79
III. 3	<i>Caractérisation structurale</i>	p. 83
III. 3.1	<i>Etude par spectroscopie Raman</i>	p. 83
III. 3.2	<i>Etude EXAFS au seuil K du titane</i>	p. 86
III. 3.3	<i>Bilan structural</i>	p. 103
III. 4	<i>Propriétés optiques des verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	p. 105
III. 4.1	<i>Mesures des indices n<sub>0</sub> et n<sub>2</sub></i>	p. 105
III. 4.2	<i>Mesures de l'effet thermique</i>	p. 105
III. 4.3	<i>Facteur de mérite</i>	p. 109
	<i>Références bibliographiques du chapitre III</i>	p. 112

**Chapitre IV Théorie dite de "l'orbitale de liaison" relative à la réponse**

**électronique linéaire et non linéaire dans les cristaux ioniques** p. 116

IV. 1	<i>Introduction au modèle de M. E. Lines</i>	p. 117
IV. 2	<i>Mise en équation de la réponse linéaire dans les cristaux ioniques</i>	p. 118
IV. 2.1	<i>Moment dipolaire d'une liaison en l'absence d'une perturbation électromagnétique</i>	p. 119
IV. 2.2	<i>Réponse diélectrique linéaire sous l'effet d'une perturbation électrique</i>	p. 121
IV. 2.3	<i>Applications aux matériaux isolants de haute symétrie</i>	p. 124
IV. 3	<i>Réponse non linéaire pour des cristaux où les orbitales d n'interviennent pas</i>	p. 125
IV. 4	<i>Contribution des orbitales d à la réponse non linéaire dans des oxydes de métaux de transition</i>	p. 131
IV. 4.1	<i>Comparaison entre les valeurs théoriques de ε définies par le modèle à deux niveaux et les valeurs expérimentales obtenues pour les oxydes de métaux de transition</i>	p. 131
IV. 4.2	<i>Extension du modèle pour inclure la contribution des orbitales d</i>	p. 133

IV. 4. 3 Réponse non linéaire du troisième ordre dans les oxydes de métaux de transition	p. 135
IV. 4. 4 Applications numériques	p. 136
IV. 5 Application de la théorie de M. E. Lines aux verres du système $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$	p. 141
IV. 5. 1 Réponse linéaire	p. 141
IV. 5. 2 Réponse non linéaire	p. 149
Références bibliographiques du chapitre IV	p. 155
<b>Conclusion</b>	p. 156
<b>Annexes</b>	p. 160
<b>Légendes des figures</b>	p. 177
<b>Légendes des tableaux</b>	p. 182
<b>Table des matières</b>	p. 186

**INTRODUCTION**

Dans tous les systèmes de transmission ou de mémorisation de l'information, les technologies électroniques ont - à l'évidence - une large avance sur les technologies optiques mais leur vitesse de fonctionnement est limitée à des temps de l'ordre de  $10^{-12}$  s. L'apparition de sources lasers, délivrant des impulsions dont la durée se situe entre  $10^{-12}$  et  $10^{-15}$  s, permet d'espérer la mise au point dans un proche avenir de commutateurs optiques pouvant travailler plus rapidement. L'un des atouts des composants optiques réside dans leur grande rapidité d'action qui se traduit par des vitesses pouvant atteindre des domaines inférieurs à la subpicoseconde. De telles performances requièrent l'utilisation de matériaux présentant de fortes non linéarités optiques.

Le fonctionnement de tels systèmes peut être illustré, à titre d'exemple, de la façon suivante: si un faisceau électromagnétique d'intensité moyenne  $I$  arrive à la surface d'un milieu d'indice  $n$ , la variation de cet indice est gouvernée par la relation simple:

$$\Delta n = n - n_0 = n_2 I$$

où  $n_0$  est la partie linéaire de l'indice de réfraction et  $n_2$  le coefficient d'indice non linéaire. L'augmentation de  $I$  permet de passer d'une situation de transmission partielle à basse intensité à une situation de réflexion totale à plus forte intensité. Les performances de cet acte élémentaire de commutation sont liées à trois facteurs: la variation de l'indice du milieu, son temps de réponse  $\tau$  et son coefficient d'absorption  $\alpha$ .

En pratique, le choix des matériaux résultera d'un compromis entre la nécessité d'accroître la vitesse et l'amplitude de changement d'indice et l'obligation d'atténuer la variation thermique de l'indice  $\partial n / \partial T$  due à l'échauffement du matériau que provoque l'intensité du faisceau lumineux. Ce compromis a été exprimé par S. R. Friberg et al. par une figure de mérite [1]:

$$F = \frac{n_2 C_p \rho}{\alpha \tau \frac{\partial n}{\partial T}}$$

où  $C_p$  et  $\rho$  sont respectivement la chaleur spécifique et la densité du matériau.

Le tableau I compare les paramètres concernant les grandes familles de matériaux actuellement envisagées et souligne l'intérêt d'une étude des verres oxygénés qui peuvent présenter les valeurs de  $F$  les plus élevées. Ils possèdent en outre de bonnes propriétés mécaniques et sont peu sensibles au vieillissement. Leur principal inconvénient réside dans la valeur relativement faible de leur indice non linéaire. Ainsi, tout le jeu du chimiste du solide sera d'imaginer des compositions vitreuses susceptibles d'élever ce paramètre.

Il faut enfin rappeler que la variation de l'indice non linéaire des verres en fonction de leur composition n'est pas un problème nouveau puisqu'il s'est posé lors de l'élaboration de matériaux actifs dans les expériences de fusion par confinement inertiel. Dans ce cas, il s'agissait de rechercher des verres à faible indice  $n_2$  afin d'éviter l'autofocalisation du faisceau laser de haute puissance.

Ces considérations ont amené deux laboratoires de l'Université de Bordeaux I, le Laboratoire de Chimie du Solide (L. C. S.) et le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne (C. P. M. O. H.) à unir leurs efforts pour entreprendre une étude générale des non linéarités optiques dans les verres. Il appartenait aux chimistes de dégager les critères de choix de compositions vitreuses les plus appropriées, d'élaborer les verres et de les caractériser sur le plan physico-chimique et structural. Le rôle dévolu aux physiciens consistait à mettre en oeuvre les méthodes de mesure aptes à évaluer les performances "optiques" de ces verres. Ce mémoire décrit les premiers résultats de cette coopération.

- Le chapitre I fait le point, à la fois sur le plan de l'optique et sur celui de la chimie du solide, des critères pertinents à dégager pour la conception de tels matériaux. Cette réflexion a conduit à centrer cette première étude sur des verres appartenant au système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ .

- Le chapitre II présente les moyens de caractérisations. Deux sont essentiels:

Matériau	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$C_p\rho$ ( $\text{J}/\text{cm}^3\text{K}$ )	$\partial n/\partial T$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$n_2$ ( $\text{m}^2/\text{W}$ )	$\tau$ ( $10^{-12}\text{s}$ )	F
GaAs	1,06	$\geq 1$	1,74	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-17}$	1	$< 3 \cdot 10^3$
GaAs/GaAlAs	0,85	$8 \cdot 10^3$	1,74	$\leq 5 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-8}$	100	$3 \cdot 10^2$
Polymère PTS	1,90	10	1,00	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-16}$	1	$3 \cdot 10^4$
Verres dopés (CdS, CdSe)	0,53	8	1,80	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-15}$	30	$7 \cdot 10^4$
Verre SF59 ( $\text{SiO}_2$ , PbO)	1,06	$6 \cdot 10^{-3}$	1,80	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-19}$	1	$5 \cdot 10^5$

Tableau I Valeurs des figures de mérite de différents matériaux calculées à partir de la relation de S. R. Friberg et al. [1]

→ la spectroscopie d'absorption des rayons X ( EXAFS ET XANES ) pour l'analyse structurale des verres,

→ les mesures de non linéarités de type Kerr à l'aide d'un interféromètre de Mach-Zehnder modifié pour l'optique non linéaire et travaillant dans le domaine subpicoseconde.

- Le chapitre III rassemble les résultats obtenus qui mettent en évidence le rôle joué par les entités structurales se formant autour de l'atome de titane dans les non linéarités optiques observées.

- Le chapitre IV décrit enfin la première tentative effectuée à ce jour de modélisation de la réponse linéaire et non linéaire dans les verres minéraux sous l'effet d'une perturbation électrique. Cette approche repose sur le modèle de M. E. Lines qui a décrit cette réponse dans le cas des cristaux en terme de processus interionique c'est à dire par une analyse de la liaison anion-cation [2 - 4].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. S. R. Friberg, P. W. Smith  
IEEE, J. of Quantum Electronics, QE-23, n°12, 2089, 1987
2. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 41, 6, 3372, 1990
3. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 41, 6, 3383, 1990
4. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 43, 14, 11978, 1991

**Chapitre I**  
**L'optique non linéaire**

## I. 1 Concept physique

### I. 1. 1 Origine du phénomène

Les propriétés optiques non linéaires peuvent s'expliquer par le couplage du champ électrique de l'onde lumineuse avec les charges du milieu dans lequel elle se propage. Cependant, le champ électrique associé doit être suffisamment intense pour conduire à des phénomènes observables. Afin de mieux comprendre l'origine de ces effets, décrivons l'action d'une onde lumineuse se propageant dans un milieu transparent.

Le milieu transparent est considéré comme un ensemble de particules chargées, constituées d'électrons de charges négatives et d'ions de charges positives. Lorsqu'une onde le traverse, le champ électrique, qui lui est associé, agit sur l'ensemble des charges. Les centres de gravité des charges positives et négatives se séparent et il apparaît un petit dipôle, qui vibre avec le champ électrique incident. Si le champ électrique est peu intense, comparé à celui qui lie électrons et ions, la polarisation induite est alors linéairement proportionnelle à l'amplitude du champ électrique de l'onde lumineuse.

Cette dépendance entre polarisation induite  $P_i$  et champ électrique incident  $E_j$  s'exprime par la relation :

$$P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j \quad (1) \quad \text{notation tensorielle (ues)}$$

où  $\chi_{ij}$  est le coefficient de susceptibilité diélectrique linéaire. C'est un tenseur de rang 2 qui décrit les propriétés électrodynamiques des dipôles électronique. Les vecteurs polarisation  $\vec{P}$  et champ  $\vec{E}$  sont des tenseurs de rang 1.

Le moment dipolaire ainsi créé est à l'origine d'une seconde onde électromagnétique ayant la même fréquence que l'onde lumineuse incidente dont la propagation va se trouver affectée. Les effets, qui en découlent, se décrivent en terme d'absorption, d'indice de réfraction, de biréfringence et de dispersion (Annexe I). De manière générale, toute propriété optique linéaire pourra se déduire de l'expression (1).

Par contre, lorsque l'intensité du champ électrique de l'onde incidente est importante ( $10^8$  à  $10^{10}$  V/m pour une source laser), la réponse des dipôles créés dans le milieu n'est plus linéaire et l'équation (1) ne suffit plus alors à décrire les propriétés optiques du milieu. Dans la mesure où le déplacement des charges électriques varie linéairement avec le champ lumineux excitateur, l'intensité de la lumière rayonnée par les dipôles est proportionnelle à celle de la lumière excitatrice. Ces charges en mouvement étant en particulier des électrons, nous pouvons concevoir que lorsque l'écart à leur position moyenne cesse d'être infiniment petit, la force de rappel exercée sur eux par l'ensemble des ions n'est plus proportionnelle à cet écart. Toutefois, le déplacement admet pour période celle du rayonnement incident ce qui permet de le décomposer en série de Fourier, considérant ainsi le moment induit comme la somme des moments sinusoïdaux de fréquence double, triple... de l'onde incidente (Annexe II).

### I. 1. 2 Expression de la polarisation induite dans le milieu

Les propriétés optiques non linéaires sont donc liées aux sources capables de générer dans le milieu des champs électriques suffisamment intenses pour que les termes d'ordre élevé dans le développement de la polarisation deviennent alors significatifs.

D'une manière simplifiée, la réponse d'un solide à l'action d'un champ électrique local  $\vec{E}$  s'exprime par la polarisation [1]

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E E + \chi^{(3)} E E E + \dots \quad (2) \quad (\text{ues})$$

---


$$P_{NL}$$

Les coefficients  $\chi^{(n)}$  sont des tenseurs de rang  $n+1$ . Appelés susceptibilités diélectriques complexes, ils sont reliés à la structure microscopique du matériau. Cette formulation très générale ne suppose pas que les divers vecteurs  $\vec{E}$  représentent une seule onde. Elle peut également rendre compte

de la polarisation née de l'interaction d'ondes de diverses fréquences ou même de champs continus.

Dans les milieux dilués, la polarisation induite s'écrit:

$$P = N \mu \quad (3)$$

où  $\mu$ , le moment induit par le champ électrique pour un électron, est proportionnel au déplacement  $r$  de cet électron ( $\mu = q r$ ),

$N$  est le nombre d'électrons par unité de volume.

Dans les milieux concentrés, l'action mutuelle des molécules fait que le champ local vu par l'électron est différent du champ extérieur appliqué. En un point du système, le champ local est la somme du champ  $\vec{E}$  appliqué et du champ  $\vec{E}_{\text{dipolaire}}$  dû aux dipôles voisins [2]. Ceci conduit à un terme correctif appelé facteur de champ local ou de Lorentz (Annexe III).

Dans les deux cas, la relation (2) est vérifiée et met en jeu des ondes effectivement engendrées et se propageant dans le milieu. Pour cette raison, le second membre d'une telle équation est généralement appelé le terme "source" et  $P_{NL}$  désigne la "source non linéaire".

Dans les milieux isotropes, qui possèdent une symétrie d'inversion, les contributions au second ordre s'annulent. La mesure de la nonlinéarité optique dans le milieu consistera donc en une mesure du coefficient de susceptibilité d'ordre 3:  $\chi^{(3)}$ . Au troisième ordre, la  $i^{\text{ème}}$  composante de la polarisation induite à la fréquence  $\omega$  peut s'écrire:

$$P_i^{(3)}(\omega) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (4) \quad (\text{ues})$$

Pour qu'une onde de pulsation  $\omega$  prenne naissance dans le milieu et puisse croître dans celui-ci, il faut que la fréquence  $\omega$  de l'onde générée soit égale à la somme des fréquences des ondes incidentes. La condition  $\omega = \omega_1 + \omega_2 + \omega_3$  traduit la conservation de l'énergie. Dans la relation (4), les indices  $i, j, k$  ou  $l$  désignent l'un des axes  $x, y, z$  d'un repère cartésien. Comme le souligne Y.R. Shen, la susceptibilité non linéaire est diversement définie. Il rétablit chacune des configurations que peuvent adopter les quantités complexes

$P^{(n)}(\omega)$  et  $E_i(\omega)$  et propose une relation permettant de passer d'une définition à l'autre [2].

Nous avons choisi d'adopter la convention proposée par P. D. Maker et R. W. Terhune qui permet de faire apparaître dans l'expression de la polarisation au troisième ordre le facteur de dégénérescence  $D$  représentant le nombre de permutations possibles des couples  $(j, \omega_1)$ ,  $(k, \omega_2)$ ,  $(l, \omega_3)$  [3]:

$$P_i^{(3)}(\omega) = \sum_{jkl} D_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) \quad (5) \quad (\text{ues})$$

Les valeurs de  $D_{jkl}$  sont obtenues en permutant trois champs différents, deux champs différents ou trois champs identiques c'est à dire respectivement 6, 3 ou 1. Le tenseur de susceptibilité du troisième ordre est constitué de 81 composantes. Dans un milieu isotrope, seules les composantes du tenseur  $\chi^{(3)}_{ijkl}$  faisant intervenir les axes  $x, y, z$  un nombre pair de fois sont non nulles. Le tenseur se résume alors à 21 éléments dont 3 sont indépendants :

$$\begin{aligned} \chi_{xxyy}^{(3)} &= \chi_{yyxx}^{(3)} = \chi_{xxzz}^{(3)} = \chi_{zzxx}^{(3)} = \chi_{zzyy}^{(3)} = \chi_{yyzz}^{(3)} \\ \chi_{xyxy}^{(3)} &= \chi_{yxyx}^{(3)} = \chi_{xzxz}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zyzy}^{(3)} = \chi_{yzyz}^{(3)} \quad (6) \\ \chi_{xyyx}^{(3)} &= \chi_{yxxy}^{(3)} = \chi_{xzzx}^{(3)} = \chi_{zxzx}^{(3)} = \chi_{zyyz}^{(3)} = \chi_{yzzz}^{(3)} \end{aligned}$$

Les 3 éléments indépendants sont reliés aux éléments totalement symétriques par la relation

$$\chi_{xxxx}^{(3)} = \chi_{yyyy}^{(3)} = \chi_{zzzz}^{(3)} = \chi_{xxyy}^{(3)} + \chi_{xyxy}^{(3)} + \chi_{xyyx}^{(3)} \quad (7)$$

### I. 1. 3 Mécanismes contribuant à la non linéarité optique dans le cas particulier des milieux isotropes

L'optique non linéaire se traite en terme de perturbation du milieu dans lequel nous observons une variation de l'indice de réfraction. Cette variation d'indice affecte à son tour la propagation de l'onde dans le milieu et conduit à une nouvelle classe d'effets non linéaires, aux caractéristiques différentes, depuis le mélange d'ondes à l'atténuation de l'onde (Tableau I-1) [2].

Nous nous intéresserons aux mécanismes physiques qui contribuent à la biréfringence induite par le champ électrique associé à l'onde incidente. L'indice de réfraction d'un matériau soumis à un faisceau intense est donné par la relation [4]

$$n = n_0 + \Delta n \quad (8)$$

où  $n_0$  est l'indice de réfraction linéaire,  $\Delta n$  représente la variation de l'indice en fonction de l'intensité du faisceau incident:

$$\Delta n = n_2 \langle E^2 \rangle \quad (9) \quad (\text{ues})$$

( $\langle E^2 \rangle$  moyenne dans le temps du carré de l'amplitude du champ électrique).

Les différentes contributions au coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  peuvent être d'origine électronique, nucléaire ou thermique, chacune ayant une constante de temps  $\tau$  caractéristique [1,5].

(a) Le phénomène de type électronique provient de la déformation des orbitales électroniques autour du noyau considéré comme fixe. Les  $\chi^{(3)}$  de type électronique sont plus faibles pour un liquide ou un solide transparent lorsque nous considérons les fréquences optiques loin de celles correspondant à un seuil d'absorption. Cette contribution met en jeu des électrons particulièrement éloignés du centre de gravité des charges positives auxquelles ils sont associés. Son temps de réponse est de l'ordre de  $10^{-14}$  -  $10^{-16}$  s. Si nous induisons des fréquences proches d'une bande d'absorption, la valeur de  $\chi^{(3)}$  augmente puisque l'excitation résonante

Susceptibilité du 3 <sup>ème</sup> ordre	Désignation de l'effet
$\chi_{ijkl}^{(3)} (-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3)$	<u>Mélange 4 ondes</u> $\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$
$\chi_{ijkl}^{(3)} (-\omega; \omega, \omega, -\omega)$	<u>Effet Kerr optique</u> = Modification de l'indice de réfraction par l'intensité <u>Mélange 4 ondes dégénérées</u> $\omega_1 = \omega_2 = -\omega_3 = \omega$
$\chi_{ijkl}^{(3)} (-3\omega; \omega, \omega, \omega)$	<u>Génération de troisième harmonique</u> $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = \omega$

Tableau I-1 Principaux effets optiques non linéaires observés au troisième ordre

conduit à une redistribution de la population. Dans ce cas, le temps de réponse du phénomène sera déterminé par le temps de relaxation de la population excitée, qui est de l'ordre de  $10^{-7}$  s pour une transition dans le domaine visible.

(b) Les phénomènes non résonants de type nucléaire proviennent d'une modification du mouvement des noyaux induite par le champ exciteur. Les temps de réponse mis en jeu sont plus longs que dans le premier cas précédent, de l'ordre de  $10^{-12}$  s. Les origines nucléaires induisent différents effets parmi lesquels nous considérons la réorientation et la redistribution moléculaire. Pour des molécules anisotropes, sous l'effet du champ exciteur, l'interaction entre ce dernier et les dipôles induits au site de chaque molécule provoque un alignement de celles-ci dans la direction du champ. Simultanément, une interaction entre les dipôles conduit également à une redistribution des molécules afin de minimiser l'énergie libre du système. Ce phénomène suppose que nous soyons en présence de molécules libres de tout mouvement dans le milieu. Ces effets seront dans la majeure partie des cas observables dans les liquides composés de molécules anisotropes. A quelques exceptions près (cristaux liquides, cristaux vitreux où l'on observe des mouvements moléculaires locaux), la variation d'indice de réfraction  $\Delta n$  dans les solides ne relève pas de ce genre de processus.

(c) L'effet thermique s'apprécie sur une échelle de temps plus grande puisqu'il se produit avec une réponse  $\tau$  de l'ordre de  $10^{-1} - 1$  s. Il dépend des propriétés thermiques du milieu. Il est consécutif à l'absorption de l'onde électromagnétique par le milieu provoquant ainsi un échauffement local qui conduit à une variation de l'indice. S. R. Friberg et P.W. Smith définissent la variation d'indice due à l'effet thermique par la relation suivante [6]

$$\Delta n_{Th.} = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T = \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\alpha I l t}{C_p \rho} \quad (10)$$

où le terme  $\alpha I l t$  correspond à l'absorption d'une onde d'intensité  $I$  par un matériau de longueur  $l$ , de coefficient d'absorption  $\alpha$  pendant la durée  $t$  de

l'impulsion lumineuse.  $C_p$  et  $\rho$  sont respectivement la chaleur spécifique et la densité du matériau.

#### I. 1. 4 Relation entre le terme de susceptibilité d'ordre 3 et le coefficient d'indice non linéaire

Le coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  est lié à la partie réelle de  $\chi^{(3)}$  dont la partie imaginaire rend compte du phénomène d'absorption à deux photons. Plus généralement, sous l'action d'un faisceau lumineux intense de fréquence  $\omega_p$ , les matériaux isotropes présentent une modification de l'indice du milieu, parallèlement et perpendiculairement à la polarisation du faisceau excitateur, pour une onde sonde de fréquence  $\omega_s$  traversant le matériau. C'est l'effet Kerr optique découvert par G. Mayer et F. Gires en 1964 [7]. Il correspond à la création, par un champ de fréquence  $\omega_p$ , d'une polarisation induite à la fréquence  $\omega_s$ , dont l'effet peut se mesurer par le changement de l'indice de réfraction.

Au troisième ordre, la  $i^{\text{ème}}$  composante de la polarisation induite à la fréquence  $\omega_s$  s'écrit

$$P_i^{(3)}(\omega_s) = D \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_s; \omega_s, \omega_p, -\omega_p) E_{sj}(\omega_s) E_{pk}(\omega_p) E_{pl}^*(\omega_p) \quad (11) \quad (\text{ues})$$

En électrostatique, l'induction  $\vec{D}_s$  et le champ électrique  $\vec{E}_s$  sont liés par la relation [8]

$$4 \pi \vec{D}_s = \hat{\epsilon}_r \vec{E}_s \quad (12) \quad (\text{ues})$$

où  $\hat{\epsilon}_r$  est le tenseur diélectrique relatif.

Par application des équations de Maxwell reliant induction et polarisation, on obtient [8]

$$4 \pi \vec{D}_s = \vec{E}_s + 4 \pi \vec{P} = \hat{\epsilon}_r \vec{E}_s \quad (13) \quad (\text{ues})$$

avec  $\vec{P}$  : polarisation totale.

Considérons l'onde pompe d'amplitude  $E_p$  et de fréquence  $\omega_p$  polarisée suivant l'axe  $ox$ .

a/ Si l'onde sonde de fréquence  $\omega_s$  est également polarisée suivant l'axe des  $x$ , la polarisation s'écrit:

$$P_x = \chi_{xx}^{(1)} E_{sx} + 6 \chi_{xxxx}^{(3)} E_{sx} |E_p|^2$$

et

$$\epsilon_r = n_x^2 = 1 + 4 \pi \chi_{xx}^{(1)} + 24 \pi \chi_{xxxx}^{(3)} |E_p|^2$$

b/ Si l'onde sonde est polarisée suivant l'axe  $oy$ , il vient

$$P_y = \chi_{yy}^{(1)} E_{sy} + 6 \chi_{yyxx}^{(3)} E_{sy} |E_p|^2$$

et

$$\epsilon_r = n_y^2 = 1 + 4 \pi \chi_{yy}^{(1)} + 24 \pi \chi_{yyxx}^{(3)} |E_p|^2$$

or

$$1 + 4 \pi \chi_{xx}^{(1)} = 1 + 4 \pi \chi_{yy}^{(1)} = n_0^2 \quad (\text{cf Annexe I})$$

Par un développement limité d'ordre 1, on montre que:

$$n_x = n_0 + n_{2x} \langle E^2 \rangle \quad \text{avec } n_{2x} = \frac{24 \pi \chi_{xxxx}^{(3)}}{n_0}$$

$$n_y = n_0 + n_{2y} \langle E^2 \rangle \quad \text{avec } n_{2y} = \frac{24 \pi \chi_{yyxx}^{(3)}}{n_0} \quad (14)$$

d'où la biréfringence induite sous l'action de l'onde pompe sera mesurée par:

$$\Delta n = n_x - n_y = \frac{24 \pi}{n_0} (\chi_{xxxx}^{(3)} - \chi_{yyxx}^{(3)}) \langle E^2 \rangle \quad (15)$$

La modification de la propagation de l'onde  $E_s$  résulte de la composante réelle de  $\chi^{(3)}$  et se traduit par un changement de l'indice  $n$  du milieu pour cette onde.

Pour décrire l'indice total de réfraction (15), nous avons utilisé le système d'unités électromagnétiques (C.G.S. ou ues). Dans le système d'unités internationales (S.I.), l'indice  $n$  s'exprime par la relation:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (n_2 \text{ en } \text{m}^2/\text{W}) \quad (16)$$

Nous passons du système S.I. au système C.G.S. par la relation [9]

$$n_2 (\text{m}^2/\text{W}) = \frac{40 \pi}{c n_0} n_2 (\text{cm}^2/\text{erg}) \quad (17)$$

## I. 2 Matériaux pour l'optique non linéaire

### I. 2.1 Etat des lieux

Depuis l'apparition des lasers en 1960, l'optique non linéaire a connu un développement extraordinaire. Les expériences de P. A. Franken sur la génération de seconde harmonique en 1961 et les travaux théoriques effectués en 1962 par N. Bloembergen sur les interactions d'onde sont à l'origine de ce développement [1,10]. Pendant vingt ans, les recherches dans ce domaine furent corrélées aux progrès des technologies lasers [11]. Seul le laser est à même de fournir une radiation cohérente, suffisamment intense, susceptible d'être convertie efficacement en d'autres plages de fréquence, modulée en amplitude par des effets optiques non linéaires ou électrooptiques. Les chercheurs se sont intéressés tout d'abord à des effets du second ordre [12]. Ainsi le doubleur de fréquence permet de créer une onde de deuxième harmonique en sortie laser, l'oscillateur paramétrique optique convertit la fréquence de l'onde laser en sources lumineuses cohérentes et accordables en phase (Figure I-1) [11].

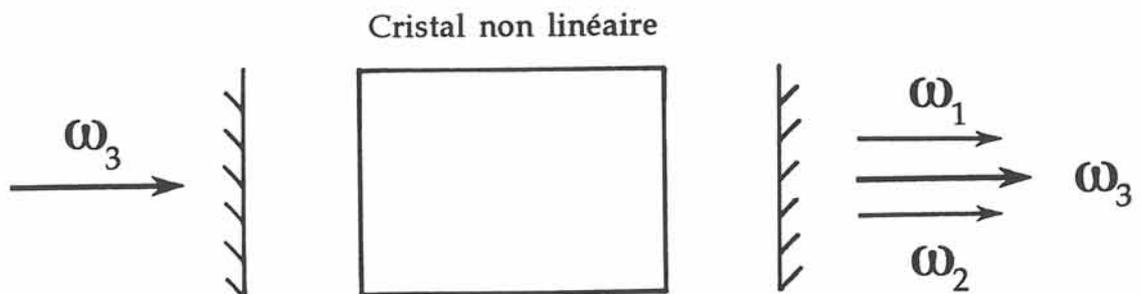


Figure I-1 Représentation schématique d'un oscillateur paramétrique optique

Bien que le doublage de fréquence et l'oscillation paramétrique fassent appel à une seule onde incidente, des matériaux non linéaires sont fréquemment utilisés pour faire apparaître la somme ou la différence des fréquences de deux ondes incidentes. On peut ainsi engendrer des rayonnements intenses et cohérents à des longueurs d'onde auxquelles les lasers n'existent pas ou ne sont pas accordables.

Tout milieu est susceptible de présenter des propriétés optiques non linéaires. De tels effets sont observables dans les gaz, les liquides, les solides et les semi-conducteurs. Dans les premiers temps, les études se sont focalisées sur les cristaux. Leurs propriétés optiques non linéaires dépendent de leur symétrie. Ensuite, leurs performances s'évaluent en terme de coefficient de susceptibilité non linéaire. Il faut donc trouver un compromis entre les propriétés intrinsèques des cristaux et leurs diverses applications, notamment un seuil d'endommagement élevé de même qu'un haut rendement de conversion. Cependant, les cristaux commercialisés sont relativement chers. Aussi, bien que disposant d'une large gamme de cristaux aux propriétés optiques non linéaires performantes, la recherche évolue vers les matériaux polymères etc [13]. Ce sont pour la plupart des cristaux centrosymétriques n'induisant pas, par conséquent, d'effets non linéaires au second ordre.

## I. 2. 2 Genèse de la non linéarité dans les cristaux

### I. 2. 2. 1 Polarisation en terme de coefficients de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité

Des modèles empiriques ou semi-empiriques ont été développés pour décrire les propriétés optiques non linéaires en terme de composition et de structure du matériau. Ils reposent sur des tendances observées pour une large gamme de solides pour lesquels les mesures de  $\chi^{(3)}$  (ou de  $n_2$ ) sont connues.

L'analyse des publications antérieures est fondée sur les phénomènes de type non résonant, c'est à dire que la fréquence optique de l'onde  $\omega$  se

trouve éloignée de toute fréquence de résonance  $\omega_0$  due aux caractéristiques propres du matériau (seuil d'absorption etc). La plupart des auteurs se placent dans la limite des grandes longueurs d'onde avec  $\omega \ll \omega_0$ .

Une première relation dite de Miller a permis de relier la susceptibilité du troisième ordre à la susceptibilité du premier ordre de manière simple et très générale [14]

$$\chi^{(3)} = [\chi^{(1)}]^4 10^{10} \quad (18) \quad (\text{ues})$$

Cette équation donne une idée approximative de l'ordre de grandeur de  $\chi^{(3)}$  et donc de  $n_2$ .

Un autre concept, largement utilisé pour les cristaux, a été employé pour modéliser la réponse optique d'un milieu condensé. Les études ont porté sur la polarisation des constituants (atomes, ions, molécules). Pour un matériau soumis à un champ de pulsation  $\omega$ , la polarisation du constituant  $i$  pourra se mettre sous la forme [15]

$$p_i = \alpha_i E \cos \omega t + \frac{1}{6} \gamma_i (E \cos \omega t)^3 \quad (19)$$

$$P_{\text{total}} = \sum_i N_i P_i$$

où  $N_i$  est le nombre de constituants  $i$  par unité de volume.

Le premier terme correspond à la réponse linéaire ( $\alpha_i$  est le coefficient de polarisabilité), le second traduit la réponse non linéaire ( $\gamma_i$  est le coefficient d'hyperpolarisabilité).

C. C. Wang a supposé alors que pour des atomes hydrogénoïdes

$$\gamma = K \alpha^2 \quad (20)$$

pour une fréquence optique  $\omega \ll \omega_0$  [16].  $K$  est inversement proportionnel à  $\omega_0$ . Par un traitement des perturbations, il établit la relation

$$\chi^{(3)} \sim [\chi^{(1)}]^2 / N s \hbar \omega_0 \quad (21)$$

où  $N$  est la densité des atomes hyperpolarisables,  
 $s$  la force d'oscillateur,  
 $\omega_0$  la fréquence moyenne d'absorption,

$$\text{avec } \chi^{(1)} = \frac{N s e^2}{m (\omega_0^2 - \omega^2)} \quad (22)$$

où le produit  $Ns$  et le terme  $\omega_0$  sont obtenus à partir de la courbe de dispersion de l'indice linéaire. Nous obtenons finalement

$$\chi^{(3)} \sim \frac{N s (e^2/m)^2}{\hbar \omega_0 (\omega_0^2 - \omega^2)^2} \quad (23)$$

D'après N. L. Boling et al., la relation (20) peut être généralisée pour décrire des atomes ou des ions polyélectroniques [17]. A partir de l'équation de Clausius-Mossotti décrivant le milieu ayant un constituant polarisable, et en supposant également que l'hyperpolarisabilité  $\gamma$  est liée à la polarisabilité  $\alpha$  par la relation (20), ils écrivent

$$\frac{n_0^2 - 1}{4\pi} = f \sum N_i \alpha_i \quad (24)$$

$$n_2 = \frac{f^4 \pi}{2 n_0} \sum N_i \gamma_i \quad (25)$$

avec  $f$  = facteur de correction du champ local souvent assimilé au champ local de Lorentz  $f_L = (n_0^2 + 2)/3$  (cf Annexe III). Si l'on suppose que  $\gamma$  est lié à  $\alpha$ , l'évolution de ce dernier paramètre doit être analysée pour un certain nombre de matériaux.

Dans le cas des cristaux ioniques, la polarisabilité du cristal est donnée comme la somme des contributions anioniques et cationiques [18]

$$\alpha_c = \sum_i (N_i^- \alpha_i^- + N_i^+ \alpha_i^+) \quad (26)$$

Les signes + et - sont relatifs aux cations et aux anions. En l'absence de liaison covalente, nous considérons ainsi les constituants indépendamment. R. Adair suggère que la polarisabilité de l'anion  $\alpha^-$  varie d'un cristal à l'autre, tandis que celle du cation  $\alpha^+$  reste constante [15]. Par analogie, une relation équivalente peut être proposée pour les hyperpolarisabilités

$$\gamma_c = \sum_i (N_i^- \gamma_i^- + N_i^+ \gamma_i^+) \quad (27)$$

Dans le cas d'un milieu isotrope, en partant de données expérimentales, N. L. Boling et al. ont étendu la relation de C. C. Wang (20) en considérant le modèle de l'oscillateur anharmonique [17]. Ils en déduisent l'expression de  $n_2$  en fonction de l'indice linéaire  $n_d$ , obtenu à la longueur d'onde de la raie d de l'hélium ( $\lambda_d = 586,56$  nm), et du nombre d'Abbe  $\nu_d$  défini par  $\nu_d = (n_d - 1) / (n_f - n_c)$  où les indices  $n_f$  et  $n_c$  sont mesurés respectivement aux longueurs d'onde  $\lambda_f = 486,13$  nm et  $\lambda_c = 656,27$  nm :

$$n_2 (10^{-13} \text{ UES}) = \frac{K (n_d - 1) (n_d^2 + 2)^2}{\nu_d \left[ 1,517 + \frac{(n_d^2 + 2) (n_d + 1) \nu_d}{6 n_d} \right]^{1/2}} \quad (28)$$

K est une constante dont la valeur est extraite de données expérimentales pour une large variété de verres et de cristaux. Le modèle proposé se limite aux milieux isotropes en faisant l'hypothèse qu'un seul constituant détermine les indices linéaires et non linéaires.

### I. 2. 2. 2 Les tendances observées

Des calculs de coefficients d'hyperpolarisabilité ont été effectués pour un certain nombre de cristaux à partir des valeurs expérimentales de  $n_2$ . Connaissant  $n_2$ , l'équation (25) permet d'extraire la valeur de  $\gamma^-$  en

supposant constante la valeur de  $\gamma^+$ . Ceci suppose toutefois qu'il n'y ait qu'un seul constituant anionique dominant l'effet non linéaire.

Pour les halogénures alcalins, l'hyperpolarisabilité des anions suit l'échelle des électronégativités ( $\gamma_{F^-}^- < \gamma_{Cl^-}^- < \gamma_{Br^-}^- < \gamma_{I^-}^-$ ), celle des cations l'échelle des électropositivités ( $\gamma_{Li^+}^+ < \gamma_{Na^+}^+ \dots$ ) (Tableau I-2). L'hyperpolarisabilité d'un matériau est gouvernée par celle des anions puisque  $\gamma^- \gg \gamma^+$ . M. D. Johnson et al. ont développé une méthode de calcul à partir de la théorie du champ "self-consistant" pour calculer les coefficients  $\gamma$  dans les cristaux d'halogénures alcalins [19]. L'hyperpolarisabilité de l'anion est plus importante que sa polarisabilité parce que plus sensible à la nature du cation proche voisin. Ils supposent donc que les  $\gamma_i^-$  ne sont pas indépendants de l'ion antagoniste mis en présence et proposent ainsi une alternative consistant à traiter le coefficient d'hyperpolarisabilité non plus comme la somme de constituants indépendants mais plutôt de prendre en compte initialement la paire anion-cation, incluant ainsi le paramètre de liaison. Les hyperpolarisabilités tiennent compte alors des contributions interioniques et intraioniques dans la polarisation non linéaire. Cette hypothèse n'en demeure pas moins simple et par conséquent implique que les paires anions et cations soient identiques. Des équations traduisent la plus grande sensibilité de  $\gamma^-$  à la nature des cations proches voisins qui perturbent les fonctions d'onde anioniques [17] :

$$\alpha = \frac{2e^2}{E_0} \langle r^2 \rangle \quad (29)$$

$$\gamma = \frac{48e^4}{E_0^3} \left[ \frac{\langle r^4 \rangle}{2} - \langle r^2 \rangle^2 \right] \quad (30)$$

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

$E_0$  est le champ moyen associé à la fréquence  $\omega_0$ .

Dans cette expression, nous supposons  $\omega \ll \omega_0$ .

Le modèle de J. N. Wilson et R. Y. Curtis, établi pour décrire le rôle des anions, introduit la distance anion-cation [20]. Ce modèle est attrayant parce qu'il tente de décrire les variations des valeurs des polarisabilités et

Composés	Polarisabilité (Å <sup>3</sup> )		Hyperpolarisabilité (10 <sup>-39</sup> ues)	
	$\alpha^+$	$\alpha^-$	$\gamma^+$	$\gamma^-$
LiF	0,032	0,848	0,17	240,0
NaF	0,158	1,130	3,61	518,0
KF	0,839	1,280	62,4	780,0
RbF	1,390	1,380	174,0	1014,0
LiCl	0,032	2,810	0,17	1210,0
NaCl	0,158	3,260	3,55	2030,0
KCl	0,838	3,500	62,4	2750,0
RbCl	1,390	3,680	174,0	3444,0
LiBr	0,032	3,860	0,17	2030,0
NaBr	0,158	4,400	3,55	2750,0
KBr	0,838	4,660	61,8	4190,0
RbBr	1,390	4,890	172,0	5220,0
LiI	0,032	5,670	0,17	3780,0
NaI	0,159	6,370	3,55	5790,0
KI	0,838	6,680	61,2	7260,0
RbI	1,380	6,950	170,0	8820,0

Tableau I-2 Comparaison des coefficients d'hyperpolarisabilité théoriques de différents halogénures alcalins [15]

des hyperpolarisabilités comme une fonction simple de l'inverse du carré de la distance anion-cation : par exemple

$$\ln \gamma = f (1 / R^2)$$

Cette loi est bien vérifiée dans le cas des fluorures, quel que soit leur type structural, sauf pour  $\text{CdF}_2$  (Figure I-2). Elle est également vérifiée dans le cas des oxydes de cations ayant une configuration électronique de gaz rare (Figure I-3). En revanche, un écart important est observé pour les oxydes impliquant des cations de configuration électronique  $d^0$  ou  $d^{10}$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) ainsi que pour ceux présentant des liaisons métal-oxygène très covalentes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ).

D'autre part, l'équation (30) laisse prévoir une forte hyperpolarisabilité des cations dont la configuration électronique comprend une paire libre tels que  $\text{Te}^{4+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ...

### I. 2. 3 La non linéarité optique dans les verres

#### I. 2. 3. 1 Description de l'état vitreux

D'après J. Zarzycki, " le verre est un solide non cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse. L'état physique correspondant est appelé état vitreux " [21]. Le verre présente une structure désordonnée avec un certain ordre à courte distance. Il est le plus couramment obtenu par refroidissement d'un liquide surfondu. La transition vitreuse, lors d'un processus de vitrification, peut être mise en évidence en suivant l'évolution d'une variable thermodynamique telle que le volume spécifique en fonction de la température (Figure I-4). Le passage de la phase liquide au verre est progressif et n'a pas lieu à une température bien définie (Courbe 2). A la température de transition vitreuse  $T_g$ , la pente de la courbe diminue. Dans le processus de cristallisation, au contraire, la courbe présente une discontinuité à la température de fusion (Courbe 1). A l'approche de la

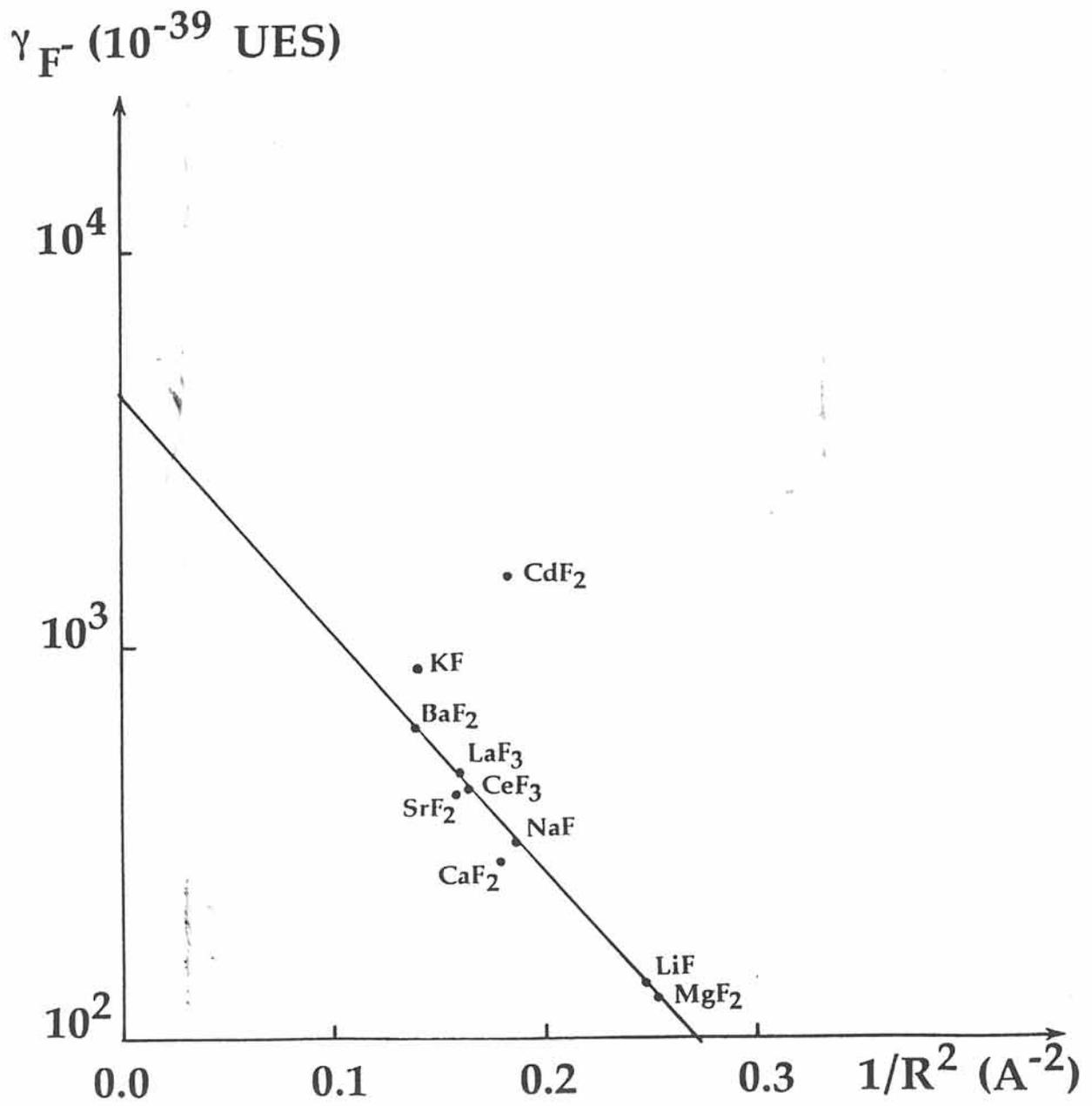


Figure I-2 Hyperpolarisabilité de l'ion  $F^-$  en fonction de la distance anion-cation ( $R$ ) pour des fluorures simples [15]

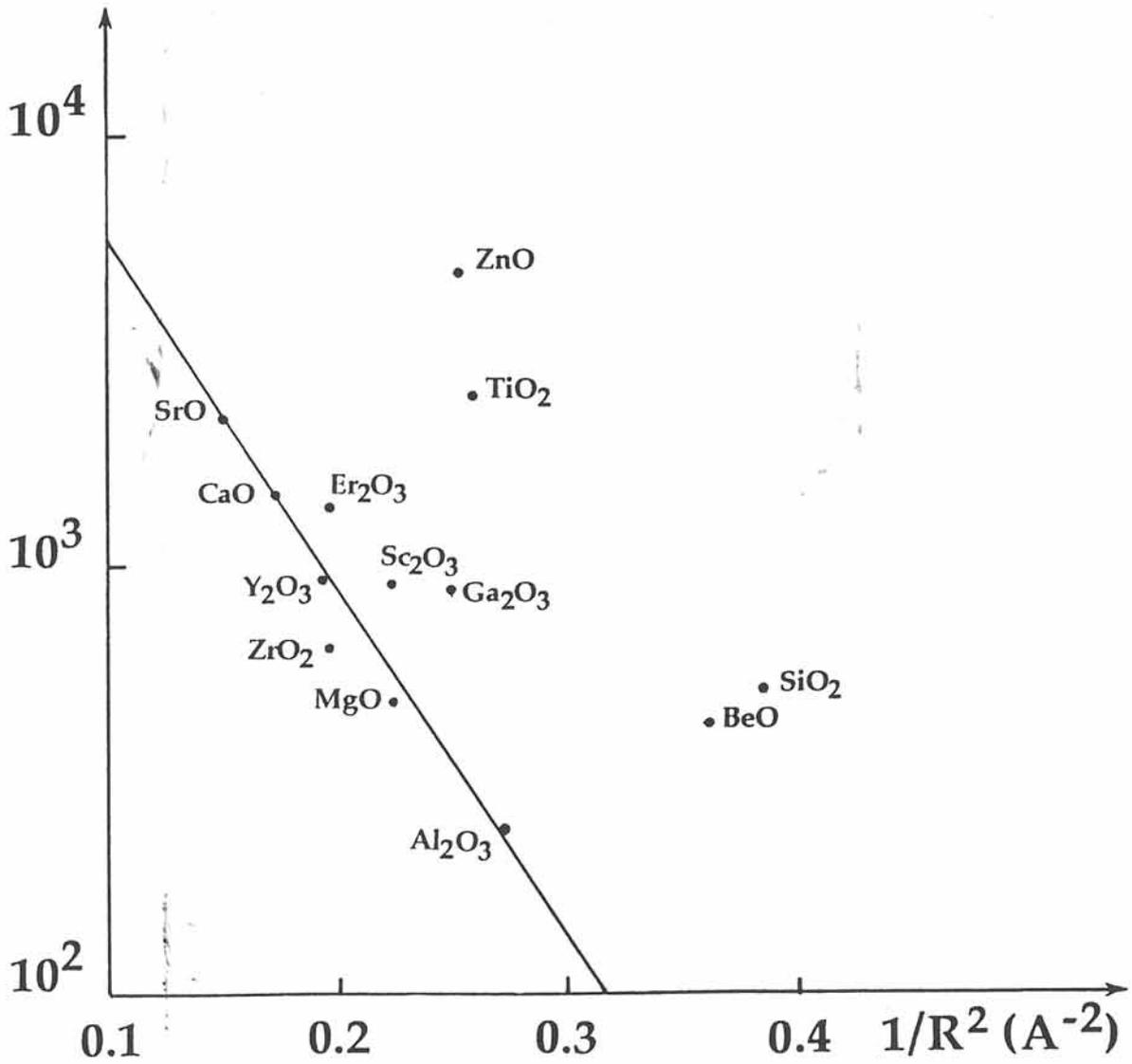
$\gamma_{O^{2-}} (10^{-39} \text{UES})$ 


Figure I-3 Hyperpolarisabilité de l'ion  $O^{2-}$  en fonction de la distance anion-cation ( $R$ ) pour divers oxydes [15]

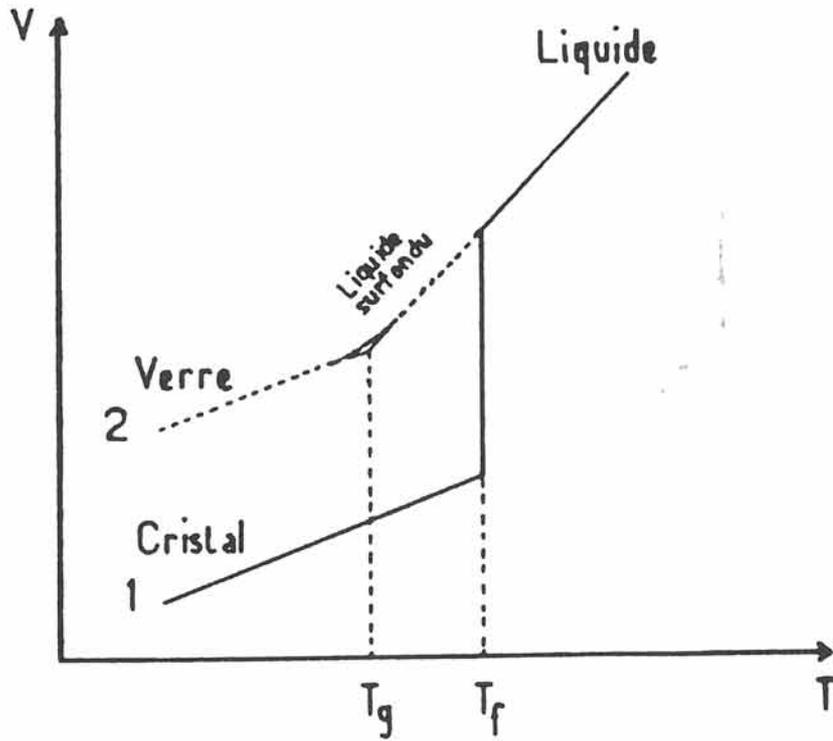


Figure I-4 Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température

transition vitreuse, la viscosité du liquide surfondu croît très rapidement pour atteindre  $10^{13}$  poises à  $T_g$ .

Les substances formant des verres, par figeage d'un liquide surfondu, sont de natures très variées. Quelques exemples sont donnés ci-dessous:

- oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ...)
- chalcogénures ( $\text{As-S}$ ,  $\text{Ge-Se}$ )
- halogénures ( $\text{BeF}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ )
- sels fondus ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ )
- polymères
- alliages métalliques ( $\text{Cu-Zn}$ ,  $\text{Ni-Nb}$ )
- composés moléculaires (glucose, glycérol...)

Dans le cas des oxydes, le verre peut être décrit comme comportant un oxyde dit "formateur" ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ...), constituant des polyèdres engendrant la matrice vitreuse, face à des oxydes appelés "modificateurs" ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ...) qui provoquent une altération du réseau en s'insérant à l'intérieur de la charpente créée par les formateurs. Des oxydes tels que  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  ne sont pas eux-mêmes vitrifiables mais leurs combinaisons avec les oxydes formateurs peuvent conduire à la formation de verres [21]. Ces oxydes sont appelés oxydes "intermédiaires".

### I. 2. 3. 2 Evolution de $n_2$ en fonction de la nature des constituants

#### I. 2. 3. 2. 1 Rôle des ligandes

La figure I-5 représente de manière schématique l'évolution de l'indice  $n_d$  en fonction de l'inverse de la dispersion pour une grande gamme de verres minéraux [4]. Les droites représentant des valeurs de  $n_2$  constant, calculées à partir de l'équation (28), y sont également portées. Les verres de faible indice linéaire présentant une faible dispersion sont caractérisés par un coefficient d'indice non linéaire de petite amplitude. Ce

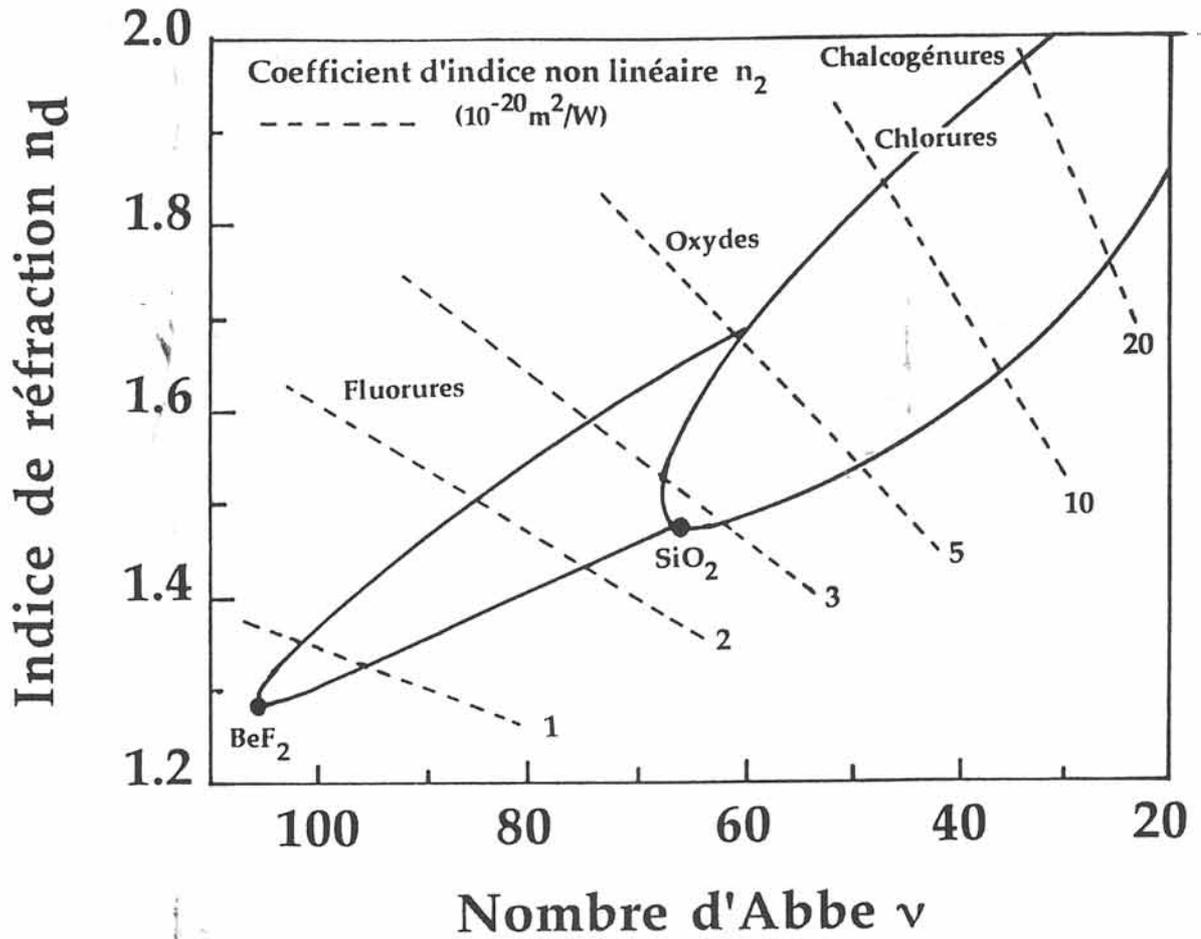


Figure I-5 Régions d'indice de réfraction et de l'inverse de la dispersion (nombre Abbe) pour des verres de qualité optique connus

sont essentiellement des verres fluorés constitués de cations légers. Les ions oxygène ou chlore sont généralement plus polarisables. Ils contribuent à une augmentation des indices linéaires et non linéaires. Ce modèle, établi pour  $\omega \ll \omega_0$ , représente une bonne estimation de  $n_2$  pour l'ensemble de ces verres. Il reste néanmoins difficilement applicable aux verres chalcogénés à des longueurs d'onde pour lesquelles il demeure impossible de déterminer  $v_d$ .

### I. 2. 3. 2. 2 Cas particulier des oxydes

Des études récentes de systèmes oxydes vitreux montrent que les non linéarités sont déterminées par la polarisabilité des liaisons à laquelle participent anions et cations.

#### a/ Oxydes formateurs

M. J. Weber et R. Adair ont mesuré le coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  pour un certain nombre de verres commerciaux [4, 15, 22]. Les résultats, portés au tableau I-3, montrent que les phosphates ont en général des indices plus faibles que les silicates. R. Adair associe ce résultat à la valence formelle du phosphore particulièrement élevée dans les groupements tétraédriques  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , donnant lieu à une liaison plus covalente que celle mise en jeu dans les groupements silicates et donc apte à diminuer la polarisabilité de l'oxygène [22]. La présente étude, menée essentiellement sur des silicates et des phosphates, ne permet pas d'établir de véritable tendance en ce qui concerne d'autres oxydes formateurs tels que  $\text{B}_2\text{O}_3$ . On note, cependant, les valeurs élevées de  $n_2$  dans les tellurites où la polarisabilité de l'oxygène ne suffit probablement pas à expliquer l'importance du phénomène non linéaire.

Cette étude a permis de confirmer la validité de la relation (28) pour des matériaux de faibles coefficients  $n_2$  (Figure I-6). En présence d'ions fortement polarisables, l'écart entre indices expérimentaux et calculés croît.

Echantillon	Type	$n_2$ mesuré ( $10^{-13}$ ues)	$n_2$ calculé * ( $10^{-13}$ ues)
E-115	Fluorophosphate	0,80	0,85
E-131		0,61	0,51
E-132		0,70	0,52
E-133		0,68	0,55
K-1172		0,65	0,51
LHG-5	Phosphate	1,44	1,18
LHG-6		1,12	1,07
Q-88		1,27	1,23
P-108		1,28	1,15
5037		1,56	1,35
5038		1,71	1,46
FR-5	Silicate	1,93	2,40
ED-2		1,58	1,60
Silice fondue		0,85	0,83
C2828		1,54	1,43
ED-8		1,69	1,91
S-7606		1,57	1,36
LG-650		1,44	1,42
ED-3		1,53	1,60
Q-246		1,31	1,49
BK-7		Borosilicate	1,30
L-109	Borate	1,88	1,74
L-65	Aluminate**	2,64	2,92
9028	Fluorozirconate	1,21	0,91
K-1261	Tellurite	23	28
3151		24	41
SF-6	Silicate de plomb	8,0	9,9

Tableau I-3 Valeurs expérimentales et calculées du coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  pour des verres commerciaux [22]

\* Les indices ont été calculés par la relation (28)

\*\*  $10,5 \text{ SiO}_2 - 32 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 52 \text{ CaO} - 5 \text{ BaO} - 0,5 \text{ Nd}_2\text{O}_3$

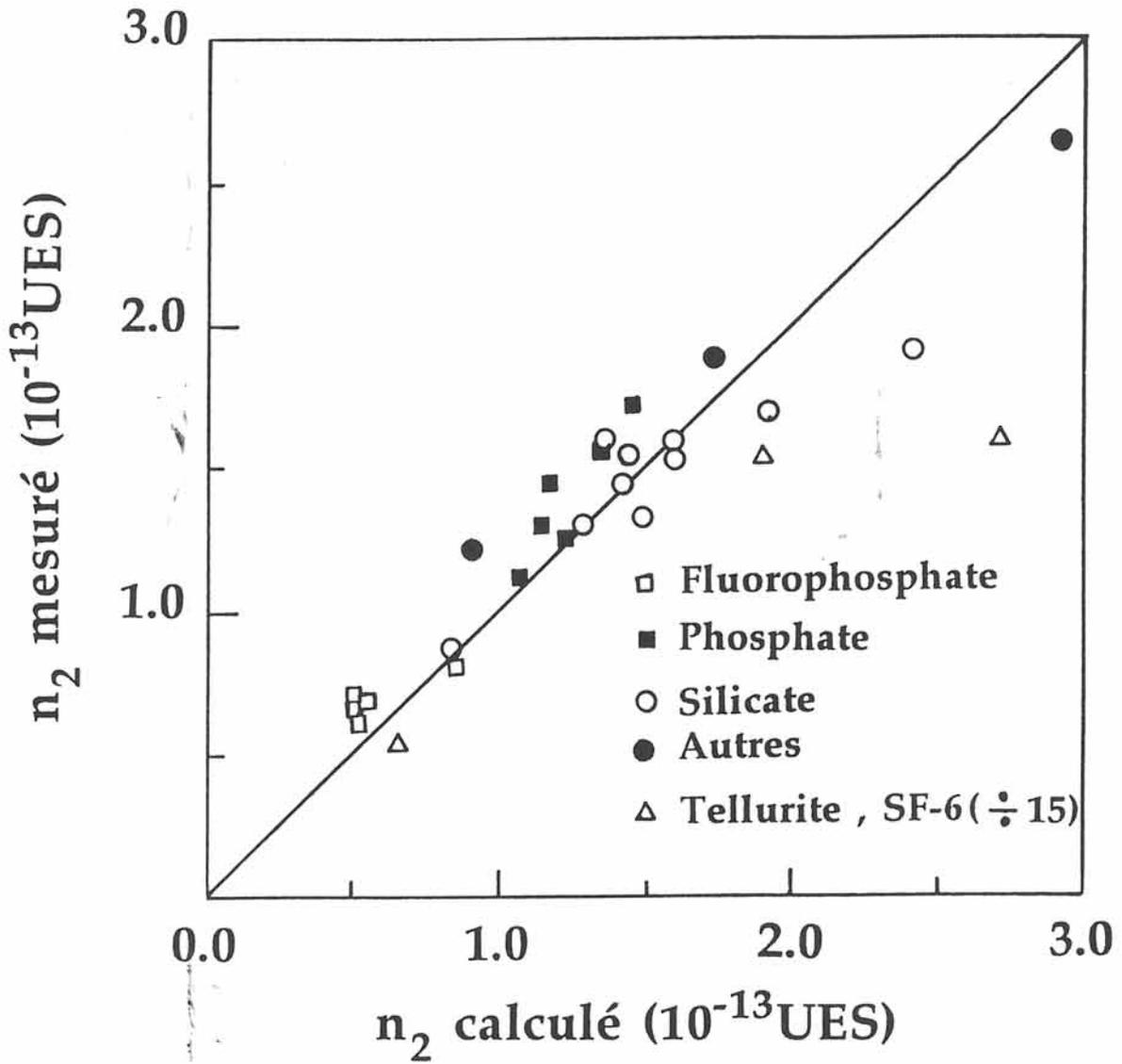


Figure I-6 Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées de  $n_2$  des verres du tableau I-3

Les valeurs relatives aux verres SF-6 et tellurites ont été divisées par 15

### b/ Oxydes modificateurs

Lors d'ajout d'ions modificateurs, l'indice non linéaire augmente avec le nombre de liaisons oxygènes non pontantes. Pour un réseau formateur donné,  $n_2$  évolue avec la nature du cation modificateur et augmente avec sa concentration [22].

A partir du moment où nous introduisons des ions de métaux de transition tels que Ti(IV) ou Nb(V), que ce soit dans les silicates ou les phosphates, l'indice non linéaire est dominé par la polarisabilité des liaisons Ti-O et Nb-O plus que par le rôle des oxygènes non pontants [23, 24, 25]. Loin d'agir comme de simples modificateurs, les ions titane (IV) et niobium (V) forment différentes entités structurales venant s'insérer dans le réseau. Le titane peut avoir la coordinence 4, 5 ou 6, le niobium majoritairement la coordinence 6. La polarisabilité dépendra alors de la structure microscopique. E. M. Vogel montre que dans des verres du système  $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ , alors que l'indice linéaire  $n_0$  est fonction de la concentration totale en cations,  $n_2$  plus sensible à la nature du cation évolue avec la concentration suivant la séquence:

$$n_2(\text{Ti}) > n_2(\text{Ti+Nb}) > n_2(\text{Nb})$$

à concentrations égales en niobium et/ou en titane. Les figures I-7 et I-8 rendent compte de l'évolution de  $n_0$  et de  $n_2$  en fonction de la concentration  $x$  en niobium et/ou en titane dans ces verres silicates.

### c/ Cas des ions à paire libre

Les modèles proposés jusqu'à présent supposaient une contribution négligeable des ions métalliques, ce qui n'est pas vrai lorsqu'ils sont de grandes tailles et fortement polarisables. Au tableau I-4 sont portées les valeurs expérimentales de  $n_2$  obtenues pour des verres oxydes contenant des métaux lourds. Des ions aussi bien formateurs de réseau ( $\text{Te}^{4+}$ ) que modificateurs de réseau ( $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) sont aptes à accroître considérablement

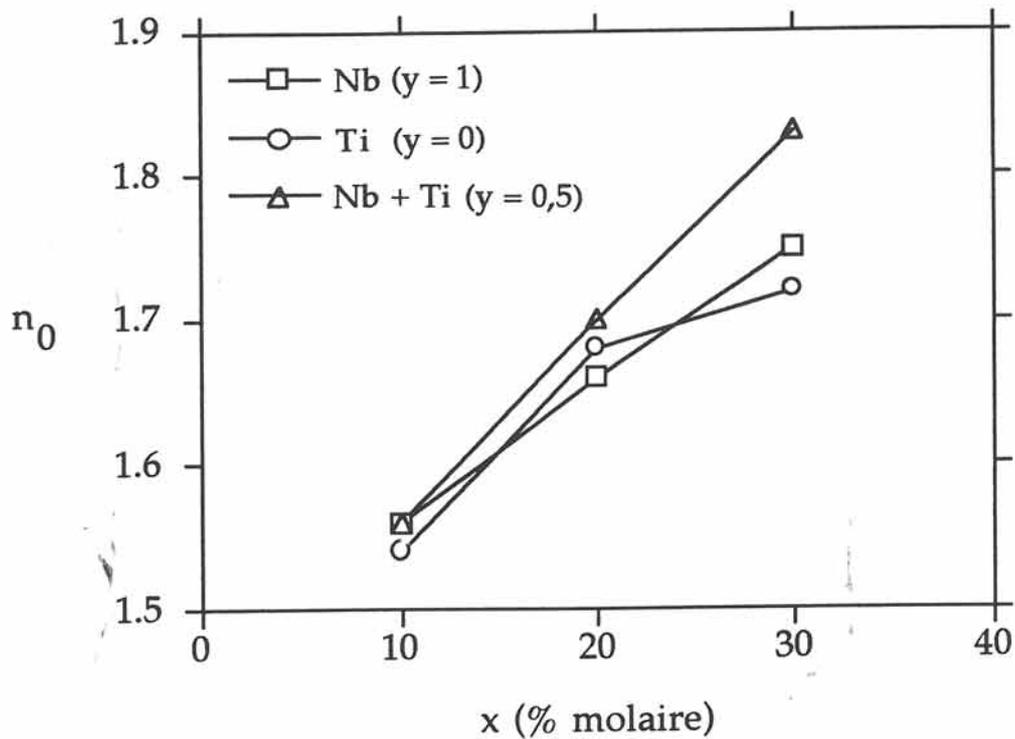


Figure I-7 Indice de réfraction linéaire  $n_0$  en fonction de la concentration  $x$  dans les verres de composition  $x [ y \text{NbO}_{2,5} (1 - y) \text{TiO}_2 ] - (80 - x) \text{SiO}_2 - 20 \text{Na}_2\text{O}$  [22]

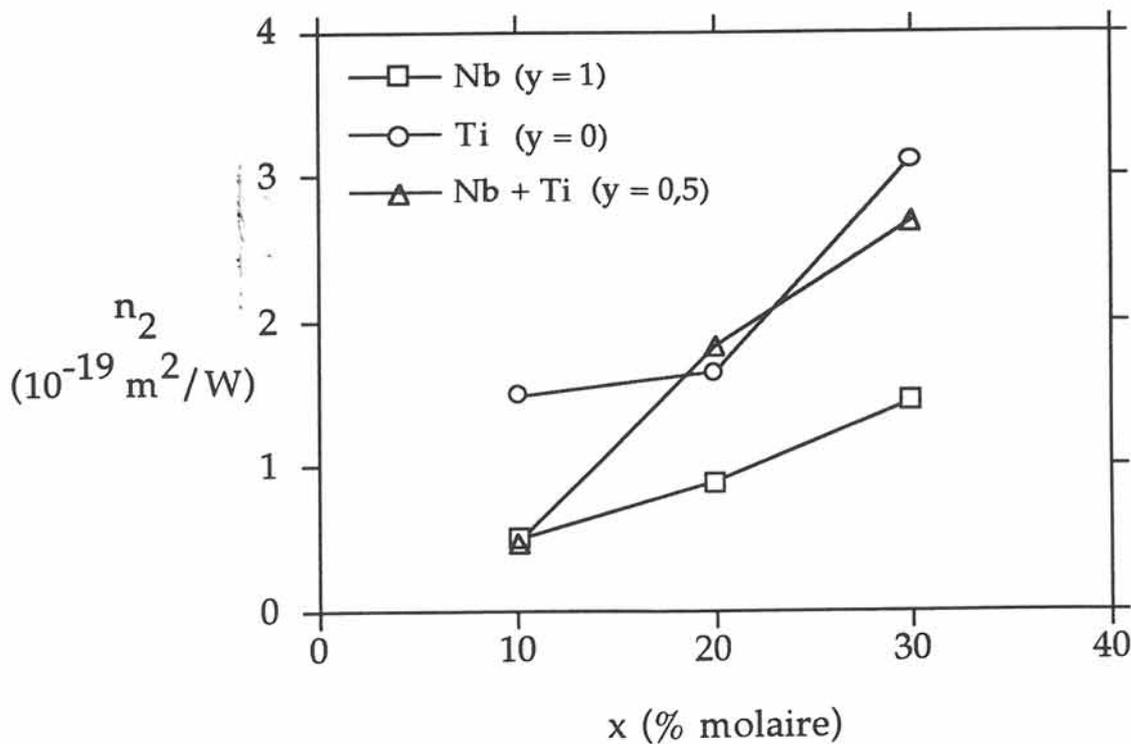


Figure I-8 Coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  en fonction de la concentration  $x$  dans les verres de composition  $x [ y \text{NbO}_{2,5} (1 - y) \text{TiO}_2 ] - (80 - x) \text{SiO}_2 - 20 \text{Na}_2\text{O}$  [22]

Types de verre	$n_0$	$n_2$ ( $10^{-12}$ ues)
<b>Silicates de plomb</b>		
SF-6	1,77	0,93
SF-58	1,88	1,04
SF-59	1,91	1,48
8463	1,94	1,94
QR	2,02	2,05
<b>Germanates de plomb</b>		
VIR-3	1,84	0,98
QS	1,94	1,55
<b>Gallates</b>		
RN (40 PbO - 35 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 25 Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2,30	6,88
<b>Tellurites</b>		
Li <sub>2</sub> O - TeO <sub>2</sub>	2,1	4,3 à 6,8
Li <sub>2</sub> O - TeO <sub>2</sub> - TiO <sub>2</sub>	2,1 à 2,2	6,1 à 13,7

Tableau I-4 Valeurs expérimentales de  $n_0$  et de  $n_2$  de verres contenant de gros cations polarisables [26, 27]

les valeurs de  $n_2$ . Cette propriété est à relier à leur configuration électronique particulière " $ns^2$ ".

Ainsi la simple classification proposée par R. Adair pour corrélérer la covalence (ou ionicité) à la structure se complique dans les verres oxydes à multiples composants car nous constatons que la contribution des anions associés au réseau peut devenir faible par rapport à celle des cations mis en jeu. Ces cations sont susceptibles d'induire des transitions à faible énergie.

### I. 2. 3. 3 Conclusion

Les tendances observées pour les cristaux se retrouvent donc dans les verres. Il faut y ajouter le caractère spécifique de ce type de matériaux:

(a) il doit y avoir coïncidence entre les entités favorables à la formation d'un verre et celles présentant les plus grandes hyperpolarisabilités. C'est le cas de  $TiO_6$ ,  $TeO_{6-x}$  ... et des ions  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ .

(b) le verre, de composition flexible, peut accepter des quantités plus ou moins grandes d'éléments susceptibles d'optimiser ses propriétés optiques non linéaires.

(c) en l'absence de gros cations polarisables, l'augmentation de l'indice non linéaire sera d'autant plus importante que nous favoriserons la création de liaisons non pontantes conduisant à la rupture de périodicité du réseau, propriété inhérente aux verres.

### I. 2. 4 Choix des matériaux étudiés

Une augmentation de l'indice non linéaire se traduit sur le plan de la composition par la présence d'ions ou de groupements fortement polarisables. Les ions de transitions ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ...) sont connus pour former de telles entités. Une étude récente du système  $Na_2O-TiO_2-P_2O_5$  ayant permis de mettre en évidence une nouvelle phase Nasicon  $Na_5Ti(PO_4)_3$  doubleur de fréquence, nous nous sommes intéressés au domaine vitreux

de ce système [28].  $P_2O_5$  est introduit comme formateur de réseau,  $TiO_2$  comme entité hyperpolarisable [29].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

1. N. Bloembergen  
"Nonlinear optics", W. A. Benjamin, New York, 1965
2. Y. R. Shen  
"The principles of nonlinear optics", J. Wiley, New York, 1984
3. P. D. Maker, R. W. Terhune  
Phys. Rev. A, 137, 801, 1965
4. M. J. Weber, D. Milam, W. L. Smith  
Opt. Eng., 17, n°5, 463, 1978
5. A. Owyong  
Thèse, Institut de Technologie de Pasadena, Californie, 1971
6. S. R. Friberg, P. W. Smith  
IEEE, J. of Quantum Electronics, QE-23, n°12, 2089, 1987
7. G. Mayer, F. Gires  
C. R. Acad. Sc., 258, 2039, 1964
8. G. Bruhat  
Optique, 6<sup>ème</sup> édition, Masson et Cie, Paris, Chapitre XIX, 1965
9. E. M. Vogel, M. J. Weber, D. M. Krol  
Phys. Chem. Glasses, 32, n°6, 231, 1991
10. P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich  
Phys. Rev. Lett., 7, 118, 1961

11. A. Orszag, G. Hepner  
"Les lasers et leurs applications", Masson, Paris, 1980
12. C. Chen, G. Liu  
Ann. Rev. Mater. Sci., 16, 203, 1986
13. T. Y. Chang  
Opt. Eng., 20, n°2, 220, 1981
14. R. C. Miller  
Appl. Phys. Lett., 5, 17, 1964
15. R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne  
Phys. Rev. B, 39, n°5, 3337, 1989
16. C. C. Wang  
Phys. Rev. B, 2, 2045, 1970
17. N. L. Boling, A. J. Glass, A. Owyong  
IEEE, J of Quantum Electronics, QE-14, 601, 1978
18. J. R. Tessman, A. H. Kahn, W. Shockley  
Phys. Rev., 92, 890, 1953
19. M. D. Johnson, K. R. Subbaswamy, G. Senatore  
Phys. Rev. B, 36, 9202, 1987
20. J. N. Wilson, R. M. Curtis  
J. Phys. Chem., 74, 187, 1970
21. J. Zarzycki  
"Les verres et l'état vitreux", Masson, 1982

22. R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne  
J. Opt. Soc. Am. B, 4, n°6, 875, 1987
23. E. M. Vogel, S. G. Kosinski, D. M. Krol, J. L. Jackel, S. R. Friberg,  
M. K. Oliver, J. D. Powers  
J. of Non-Cryst. Solids, 107, 244, 1989
24. E. M. Vogel  
J. Amer. Ceram. Soc., 72, n°5, 719, 1989
25. E. M. Vogel, L. A. Farrow, J. S. Aitchison, J. L. Jackel, S. S. Staehle,  
A. M. Nestorowicz  
Ceram. Trans., 20, 131, 1990  
Ceramic Science and Technology Congress
26. D. W. Hall, M. A. Newhouse, N. F. Borelli, W. H. Dumbaugh,  
D. L. Weidman  
Appl. Phys. Lett., 54, 14, 1293, 1989
27. H. Nasu, O. Matsushita, K. Kamiya, H. Kobayashi, K. Kubodera  
J. of Non-Cryst. Solids, 124, 275, 1990
28. S. Krimi, I. Mansouri, A. El Jazouli, J-P. Chaminade, P. Gravereau,  
G. Le Flem  
J. Alloys and Compounds, 188, 120, 1992
29. C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazcuaga, G. Le Flem, S. Krimi,  
I. Mansouri, A. El Jazouli  
Journal de physique IV  
Colloque C2, supplément au Journal de physique III, 2, 261, 1992

**Chapitre II**

**Techniques instrumentales**

## II. 1 Etude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X

### II. 1. 1 Principe théorique

La spectroscopie d'absorption des rayons X repose sur le principe d'extraction d'électrons des couches K, L... d'atomes choisis par des photons incidents de haute énergie. Les transitions électroniques qui en résultent, bien que concernant des électrons de cœur, sont caractéristiques de l'atome excité et de son environnement. Lorsque l'énergie des photons incidents est suffisante pour éjecter un électron d'une couche profonde, il apparaît un seuil d'absorption dont l'énergie est caractéristique de l'élément étudié. Le spectre d'absorption obtenu peut alors être décomposé en trois domaines d'énergie traduisant un même processus d'interaction matière-rayonnement traité par trois formalismes différents [1] (Figure II-1) :

- le domaine de basse énergie correspond à une absorption continue due à d'autres couches électroniques que la couche K ou à d'autres éléments de l'échantillon lorsque ceux-ci ont un seuil d'absorption proche. En effet, une transition à partir de l'état fondamental n'est pas encore permise.

- le domaine restreint ( $\sim 20$  eV) autour du seuil d'absorption correspond à des transitions électroniques vers les états vides au-dessus du niveau de Fermi. L'électron a alors acquis suffisamment d'énergie pour accéder à ces états. Ceci se traduit par une augmentation brutale du coefficient d'absorption. On peut observer des structures d'absorption dans le seuil, d'origine atomique, correspondant à des transitions entre l'état initial  $1s$  de l'électron et des états finaux inoccupés. Ce domaine d'énergie caractérise le signal XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et renseigne sur la nature de la liaison de même que sur la structure électronique de l'élément étudié.

- le domaine des hautes énergies conduit à l'étude de la structure fine des oscillations apparaissant sur plusieurs centaines d'électron-volts au delà de l'énergie de seuil d'absorption. Nous considérons le phénomène comme un processus de simple diffusion du photoélectron ( $1s$ ) éjecté de l'atome central avec une énergie cinétique résiduelle. Cet électron est décrit par une onde sphérique de vecteur d'onde  $k$  répondant à la loi de De Broglie  $p=h.k$ .

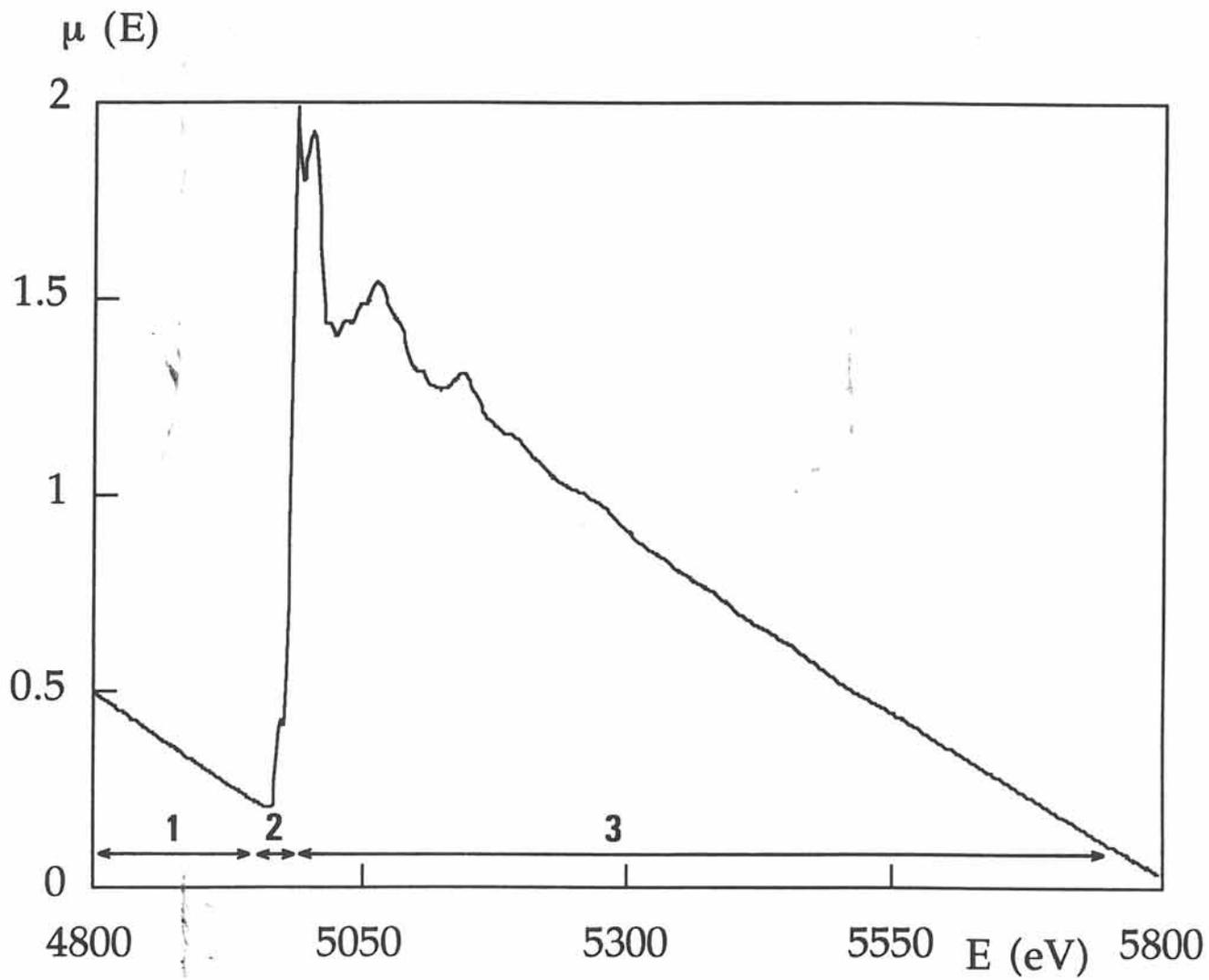


Figure II-1 Spectre d'absorption de l'anatase au seuil K du titane

Celle-ci se propage dans le milieu et est rétrodiffusée par les atomes voisins. Les effets d'interférences, qui en résultent au niveau de l'atome central, modulent l'amplitude de la fonction d'onde de l'électron éjecté, et donc le coefficient d'absorption. Cette modulation est de type oscillant avec une période directement reliée à l'inverse de la distance aux atomes voisins. Après extraction du fond d'absorption continue après le seuil, on obtient donc un signal d'absorption X caractéristique oscillant ou signal EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) dont la transformée de Fourier permet d'accéder à une fonction de distribution radiale autour de l'atome excité, chaque pic correspondant à une sphère de coordination donnée. Le traitement du signal obtenu par une transformation de Fourier inverse de chaque pic, pris séparément, permet d'accéder à des informations structurales telles que le nombre de proches voisins de la sphère concernée, et les distances interatomiques correspondantes.

## II. 1. 2 Dispositif expérimental

### a/ La source de rayonnement

Le rayonnement synchrotron requis pour l'expérience est produit dans les aimants de courbure d'un anneau de stockage D.C.I (Dispositif de Collision dans l'Igloo) au L.U.R.E. (\*) L'énergie de la lumière émise varie de façon continue dans un grand domaine ce qui permet de balayer plusieurs centaines d'électron-volts autour du seuil d'absorption [2, 3]. L'anneau D.C.I permet le stockage et l'accélération d'un faisceau de positrons issus de l'accélérateur linéaire (L.I.N.A.C) (énergie: 1,85 GeV, courant moyen stocké: 250 mA).

(\*) Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron à Orsay

### b/ Dispositif expérimental

Le schéma de principe d'une mesure EXAFS par absorption est représenté à la figure II-2. Le monochromateur utilisé est un système de deux cristaux parallèles taillés selon les mêmes plans cristallographiques (Si(311)). Le faisceau X polychromatique émis par l'anneau subit deux réflexions de Bragg successives permettant ainsi l'obtention d'un faisceau monochromatique parallèle à la direction incidente (Figure II-3). Un moteur pilotant la rotation pas à pas du système de deux cristaux permet ainsi de faire varier continûment la longueur d'onde de travail. Des chambres à ionisation, remplies sous pression réglable d'air ou d'un autre gaz (hélium - néon, argon...) selon l'énergie à laquelle on travaille, permettent de mesurer l'intensité du faisceau avant ( $I_0$ ) et après ( $I$ ) la traversée de l'échantillon. L'expérience est pilotée par un ordinateur qui définit le déclenchement de la rotation du monochromateur ainsi que sa vitesse de rotation et le stockage des données  $I$  et  $I_0$ .

### c/ Mise en forme des échantillons

Les poudres sont étalées sur une surface de  $1 \text{ cm}^2$  entre deux bandes adhésives transparentes aux rayons X. L'échantillon doit être homogène en taille de particules et en épaisseur. La concentration maximale de l'élément à doser est déterminée par la loi de Bouguer - Beer-Lambert  $I = I_0 \cdot e^{-\mu x}$  [5, 6].

## II. 1. 3 Extraction des paramètres expérimentaux

Les données expérimentales  $\ln(I_0/I) = f(E)$ , stockées sur ordinateur au LURE, ont nécessité un transfert pour leur exploitation. Les logiciels de calculs ont été conçus par P. Lagarde et D. Raoux [7]. L'adaptation sur Macintosh de A. Michalowicz a été utilisée lors de ce travail [8]. Les différentes étapes relatives à l'extraction du signal EXAFS sont récapitulées à la figure II-4. Le traitement du signal EXAFS par le programme Simulation

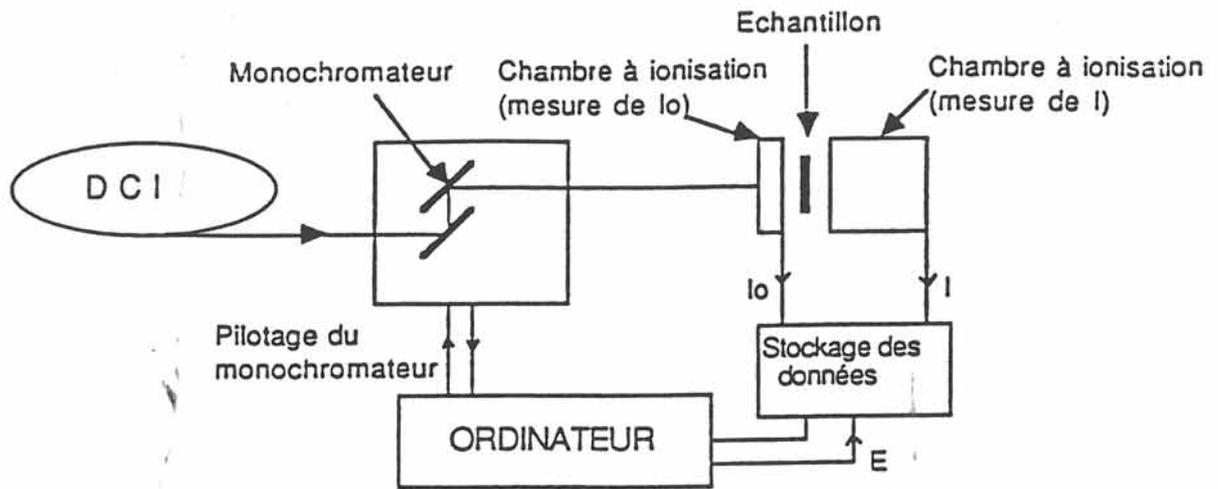


Figure II-2 Schéma de principe d'un spectromètre EXAFS. [4]

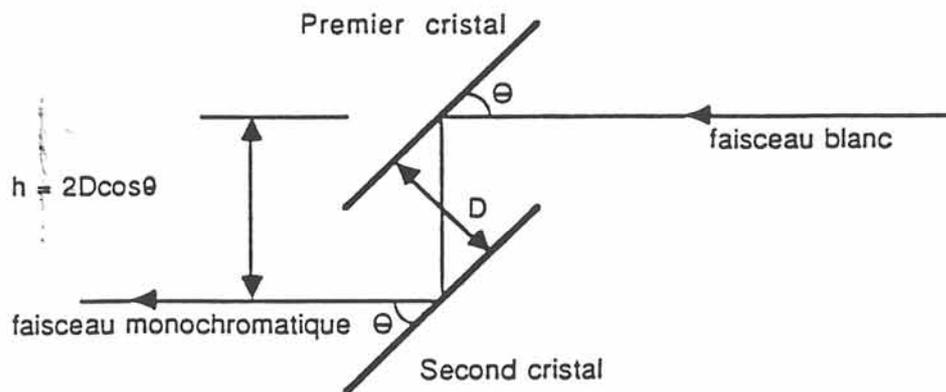


Figure II-3 Trajet optique du faisceau dans le monochromateur [4]

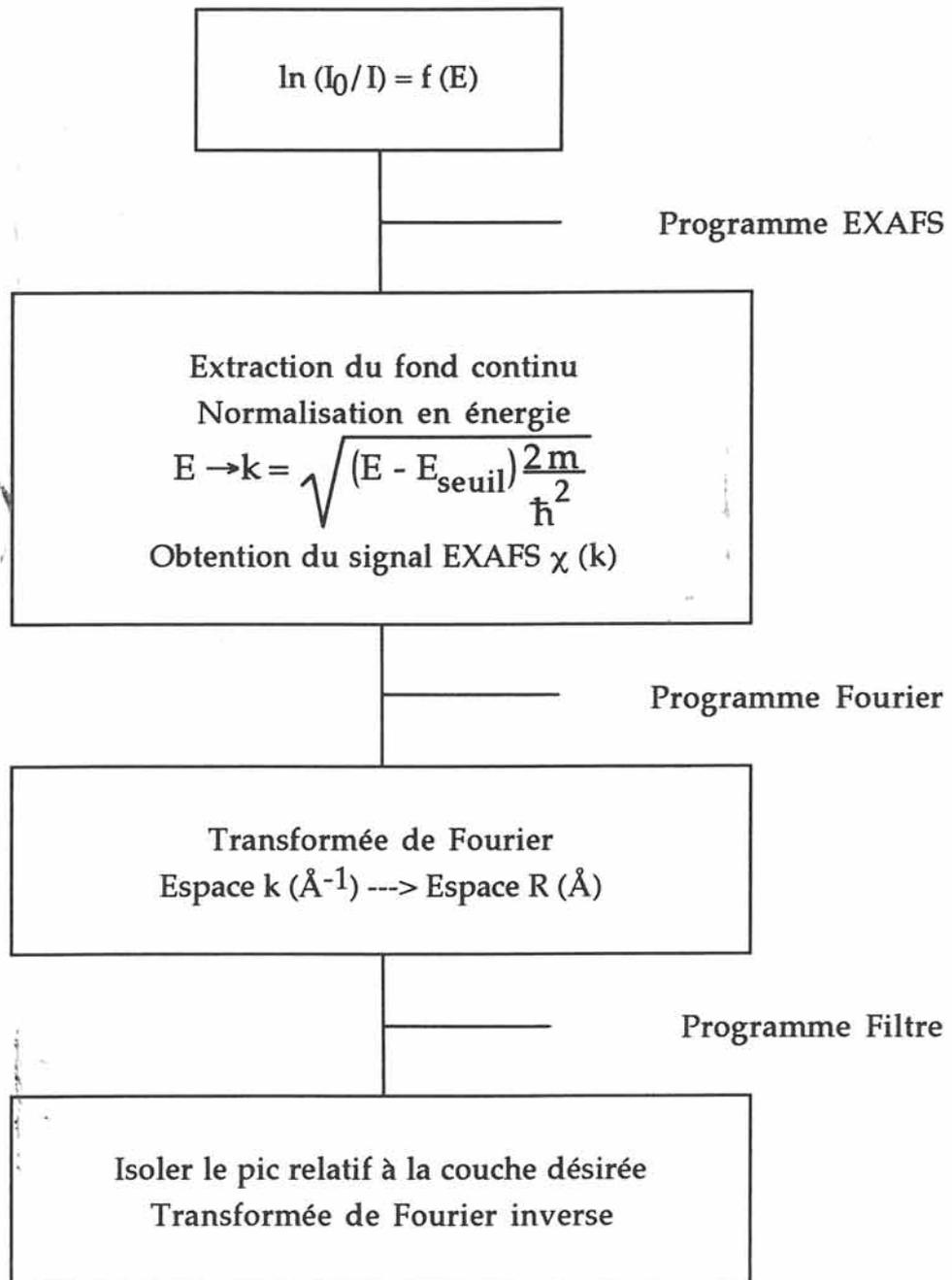


Figure II-4 Extraction du signal EXAFS à partir du spectre d'absorption expérimental

permet alors de reproduire le spectre expérimental à l'aide d'une somme de sinusoides amorties d'après l'expression [9].

$$\chi(k) \approx - \sum_j \frac{N_j}{k R_j^2} A_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2R_j / \lambda(k)} \sin(2k R_j + \phi_j(k)) \quad (1)$$

Cette expression est valable pour le seuil K dans l'approximation de l'onde plane.

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

$N_j$  est le nombre d'atomes identiques sur la couche  $j$  situés à la distance  $R_j$  de l'atome absorbeur,

$A_j(k)$  est l'amplitude de rétrodiffusion de l'onde par un atome  $j$ ,

$\phi_j(k)$  est le déphasage total introduit par les potentiels atomiques pour une rétrodiffusion par un atome  $j$ .

Le terme  $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$  est un facteur d'amortissement traduisant le désordre de nature structurale et thermique. Ce désordre traduit une dispersion de la distance  $R_j$  dans la couche  $j$ . Il existe alors une distribution gaussienne de la distance  $R_j$  autour d'une valeur moyenne. La largeur à mi-hauteur de la gaussienne est le coefficient  $\sigma_j$  de Debye-Waller. Cette atténuation joue surtout sur les grandes valeurs de  $k$ .

Un autre facteur d'amortissement  $e^{-2R_j / \lambda(k)}$  intervient essentiellement sur les faibles valeurs de  $k$ . Le paramètre  $\lambda(k)$  décrit le libre parcours moyen de l'électron pendant sa durée de vie  $\tau$  c'est à dire le temps pendant lequel l'onde émise et l'onde réfléchie sont cohérentes. On prend généralement  $\lambda(k) = k/\gamma$ . L'atténuation du signal qui en résulte joue donc surtout sur les petites valeurs de  $k$ .

A partir de la formule (1), l'analyse du signal EXAFS permet d'obtenir:

- l'identification de l'atome rétrodiffuseur, celui-ci étant caractérisé par les fonctions  $A_j(k)$  et  $\phi_j(k)$ ,
- la distance  $R_j$  entre l'atome central et les diffuseurs,
- le nombre de diffuseurs  $N_j$  dans la  $j^{\text{ème}}$  couche,
- la mesure de la fluctuation  $\sigma_j$  de la distance  $R_j$ .

Cette analyse de la distance  $R_j$  et du nombre  $N_j$  implique donc la connaissance des paramètres électroniques  $A_j(k)$  et  $\phi_j(k)$  pour chaque type d'atome rétrodiffuseur. Deux possibilités s'ouvrent alors à l'expérimentateur. La première consiste à utiliser des déphasages et des amplitudes théoriques répertoriés par M. K. Teo et al. [10]. La seconde est d'extraire la phase  $\phi_j(k)$  et l'amplitude  $A_j(k)$  du signal EXAFS d'un composé de référence dont la structure est parfaitement connue, puis de transférer ces valeurs expérimentales au traitement du signal EXAFS pour des composés de structures inconnues mais a priori proches de celle du composé de référence choisi. Parmi les paramètres ajustables, il faut également tenir compte du décalage  $\Delta E_0$  par rapport à l'énergie de seuil  $E_0$  relevée au début du signal d'absorption lors de l'extraction du signal EXAFS.

L'ajustement final des paramètres se fait à l'aide du programme Autour de minuit (Figure II-5). Le minimum du facteur de qualité  $r$  est recherché par la méthode du simplex puis celle du gradient:

$$r = \frac{\sum k^3 (X_{\text{exp.}} - X_{\text{calc.}})^2}{\sum (X_{\text{exp.}})^2} \quad (2)$$

Le nombre de variables  $X$  ajustables dans une procédure de ce type est limité par la relation:

$$X = (2 \Delta R_{\text{fil}} \cdot \Delta k) / \pi \quad (3)$$

où  $\Delta R_{\text{fil}}$  représente la largeur du filtre (en Å) appliqué sur la transformée de Fourier.

#### Remarque

Dans les amorphes, généralement, seule la première couche de voisins donne une oscillation EXAFS. L'expérience ne contient le plus souvent aucune information sur les couches suivantes à cause de la dispersion importante des distances dans les couches de voisins plus éloignées [11].

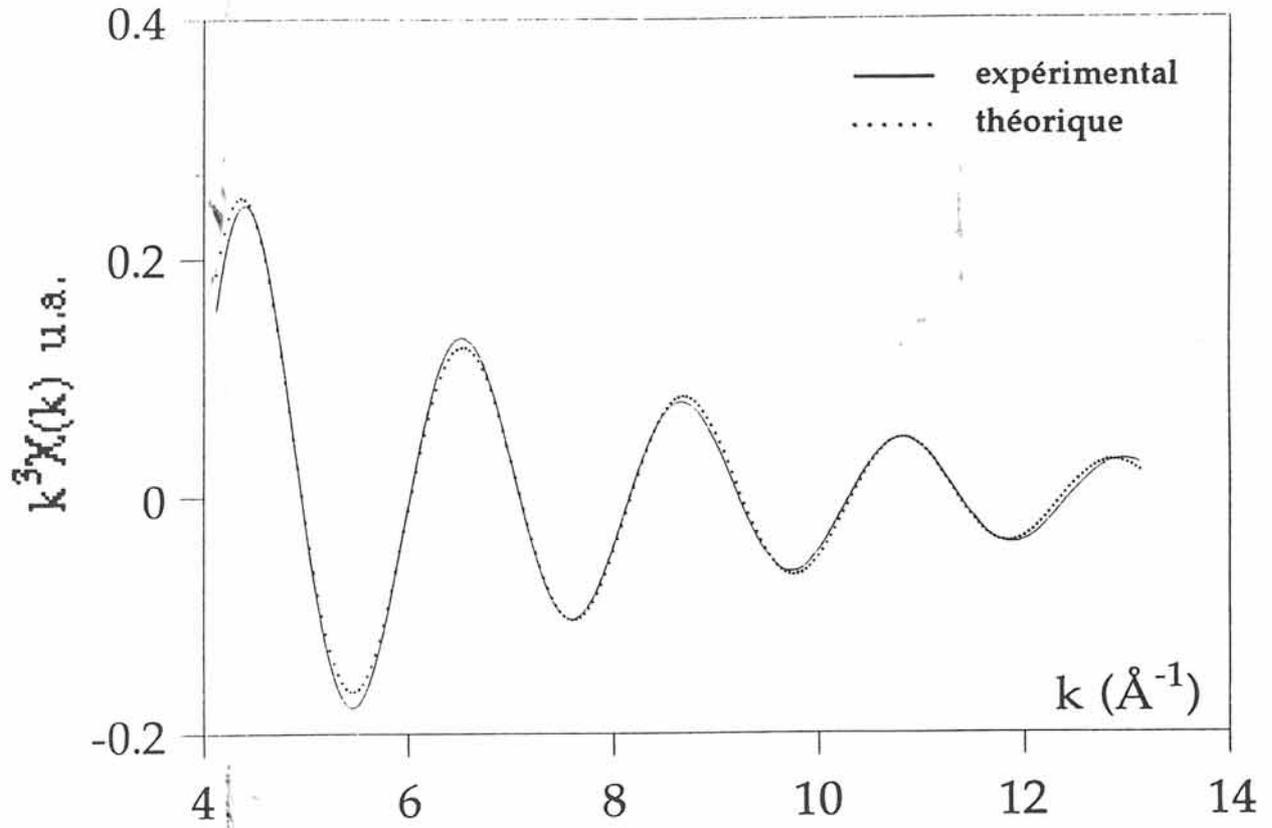


Figure II-5 Simulation d'un spectre EXAFS pour une couche

## II. 2 Etude des propriétés optiques

### II. 2.1 Strioscopie

Ce procédé renseigne sur l'existence de défauts de surface ou d'homogénéité de l'échantillon. Le dispositif expérimental de la figure II-6 représente deux principes complémentaires: le filtrage spatial qui consiste à supprimer le bruit dû à la cavité laser, venant perturber le profil d'intensité du faisceau, préparant ainsi une onde "parfaite" et la strioscopie qui permet de visualiser les défauts de l'échantillon en analysant les modifications apportées par celui-ci à l'onde "parfaite".

#### a/ Filtrage spatial

En raison de la conception de la source, l'onde laser récupère les variations d'intensité dues à la dispersion provoquée par des défauts optiques. Pour s'affranchir de ces fluctuations venant perturber le profil d'intensité du faisceau laser, un filtrage spatial est réalisé grâce à:

- \* une lentille convergente  $L_1$  qui forme l'image  $S'$  de la source  $S$  au voisinage de son plan focal image. Cette image est composée d'une tache centrale liée au phénomène de diffraction par la fonction pupillaire (ici le diamètre du faisceau) et d'un anneau dû aux imperfections.

- \* une ouverture dont le diamètre est tel qu'il ne laisse passer que les rayons responsables de la tache centrale tout en éliminant le maximum de bruit.

L'onde passant par l'ouverture est diffractée et diverge très rapidement. En positionnant le foyer  $F_2$  d'une deuxième lentille  $L_2$  convergente au niveau du diaphragme, on restitue en bonne approximation une onde quasi plane.

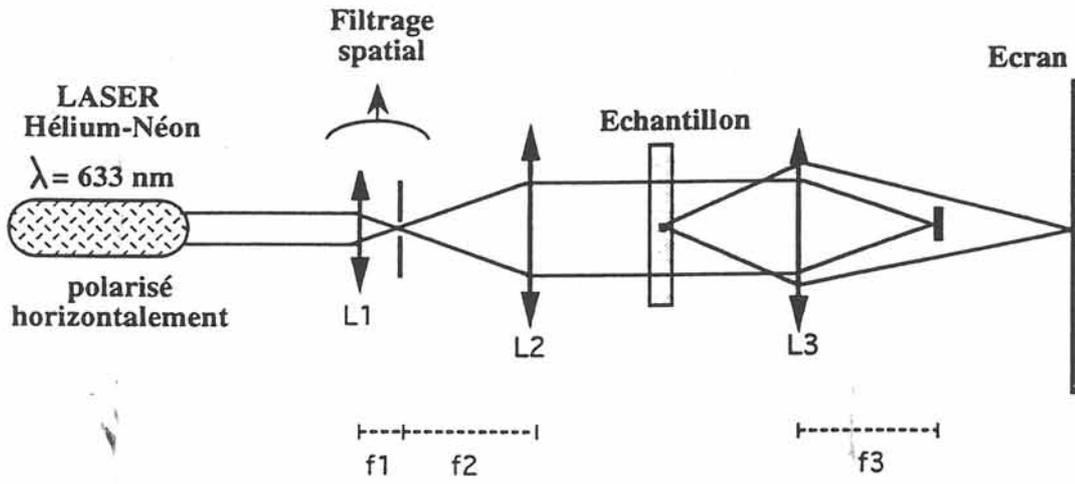


Figure II-6 Représentation schématique du montage strioscopique

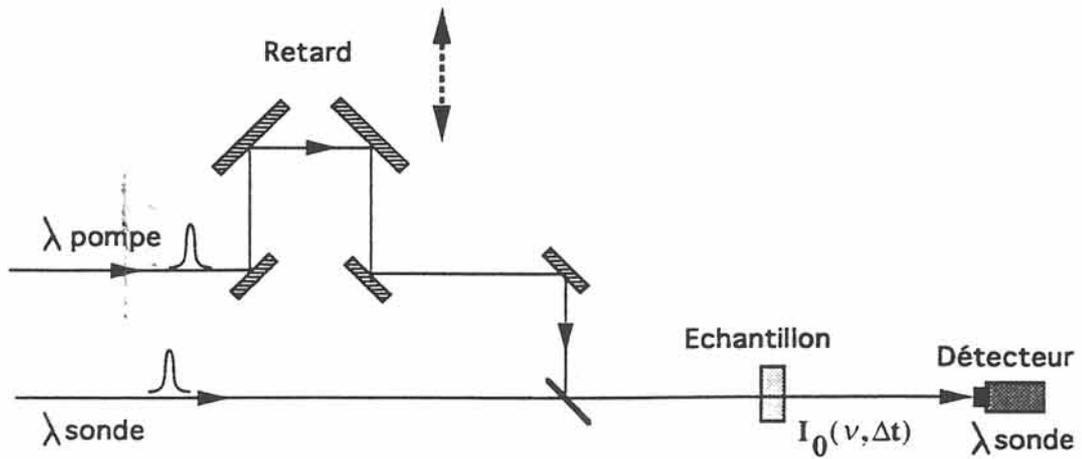


Figure II-7 Représentation schématique du principe de la technique pompe-sonde

## b/ Strioscopie

Le faisceau "propre" converge ensuite au foyer d'une troisième lentille  $L_3$  de distance focale  $f_3$ . Cette lentille réalise l'image de l'échantillon sur un écran ou une caméra. En l'absence d'échantillon, si un cache de diamètre équivalent à celui de la tâche de focalisation est placé au foyer  $F_3$ , un fond noir est observé sur l'écran situé en sortie de dispositif. Un échantillon présentant des défauts en masse ou en surface est alors disposé sur le trajet de l'onde plane. Ces défauts agissent comme des sources secondaires dont les rayons viennent converger en dehors des limites de l'obturateur. L'image des défauts de l'échantillon est ainsi visualisée sur l'écran.

Le diamètre  $\phi$  de la tâche de focalisation détermine le diamètre maximal  $D$  du défaut décelable sur l'écran par la relation:

$$\phi = \frac{2,2 \lambda f_3}{D} \quad (4)$$

Plus la taille du défaut est importante, plus l'intensité diffractée converge vers le centre de la tâche. Le choix d'un obturateur revient à imposer  $\phi$ , et par conséquent la taille maximale du défaut décelable. Soit pour une source laser multimode Hélium-Néon de longueur d'onde  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ , un diamètre  $\phi$  de  $70 \text{ }\mu\text{m}$  et une lentille  $L_3$  de distance focale  $50 \text{ mm}$ , le diamètre  $D$  maximal est de  $1 \text{ mm}$ . Tout défaut dont le diamètre est compris entre  $\lambda$  et  $1 \text{ mm}$  sera observé sur l'écran.

## II. 2. 2 Mesure des non linéarités de type Kerr

### II. 2. 2. 1 Principe de la technique pompe-sonde

Une représentation schématique du principe de la technique pompe-sonde est donnée à la figure II-7. L'impulsion pompe, de longueur d'onde  $\lambda_p$  et de retard  $\tau$  variable par rapport à l'impulsion sonde, induit une variation d'indice dans le matériau à l'instant  $t=0$ . L'impulsion sonde de

longueur d'onde  $\lambda_s$  permet d'analyser à différents instants le comportement du milieu perturbé. Le déphasage induit dans l'échantillon peut être mesuré précisément dans un montage interférométrique.

### II. 2. 2. 2 Dispositif expérimental: Interféromètre de Mach-Zehnder modifié pour l'optique non linéaire

La figure II-8 présente le dispositif expérimental utilisé.

La source est un laser Titane saphir (Mira 900 Coherent) accordable en longueur d'onde (600 à 1100 nm), à modes bloqués en phase qui crée des impulsions de la centaine de femtosecondes avec une puissance crête de l'ordre de 100 KW et une cadence de 75 MHz [12]. La stabilité en amplitude et en largeur d'impulsions de ce laser constitue un élément fondamental pour la précision des mesures. Tous les faisceaux évoqués ci-dessous sont issus de cette source au voisinage de 800 nm avec une polarisation rectiligne horizontale.

L' interféromètre de Mach-Zehnder compare les champs de deux faisceaux sonde et référence. Un faisceau d'intensité  $I_0$  est séparé en deux au moyen d'un système de deux prismes, plus ou moins juxtaposés par leurs hypothénuses, qui se comporte comme une lame séparatrice à facteur de transmission (ou de réflexion) variable en utilisant le principe de la réflexion interne totale frustrée (FTIR). Un premier système (FTIR1) est réglé pour que l'intensité se propageant dans le bras sonde soit plus importante que celle se propageant dans le bras référence de manière à compenser les pertes dues aux éléments optiques placés autour de l'échantillon. Les deux faisceaux se recombinent en sortie au niveau d'un second système (FTIR2), ayant le même effet qu'une lame séparatrice à 50% de transmission. Les amplitudes des champs sonde et référence sont alors égales et un retard  $\Pi$  maintient l'égalité à  $\pm 0,1 \mu\text{m}$  entre les trajets optiques des deux faisceaux.

En l'absence de faisceau pompe, un écran disposé en sortie permet alors d'observer une tache d'interférence d'intensité donnée. A l'aide d'un support piézoélectrique (PZT1) sur lequel est monté un miroir, il est

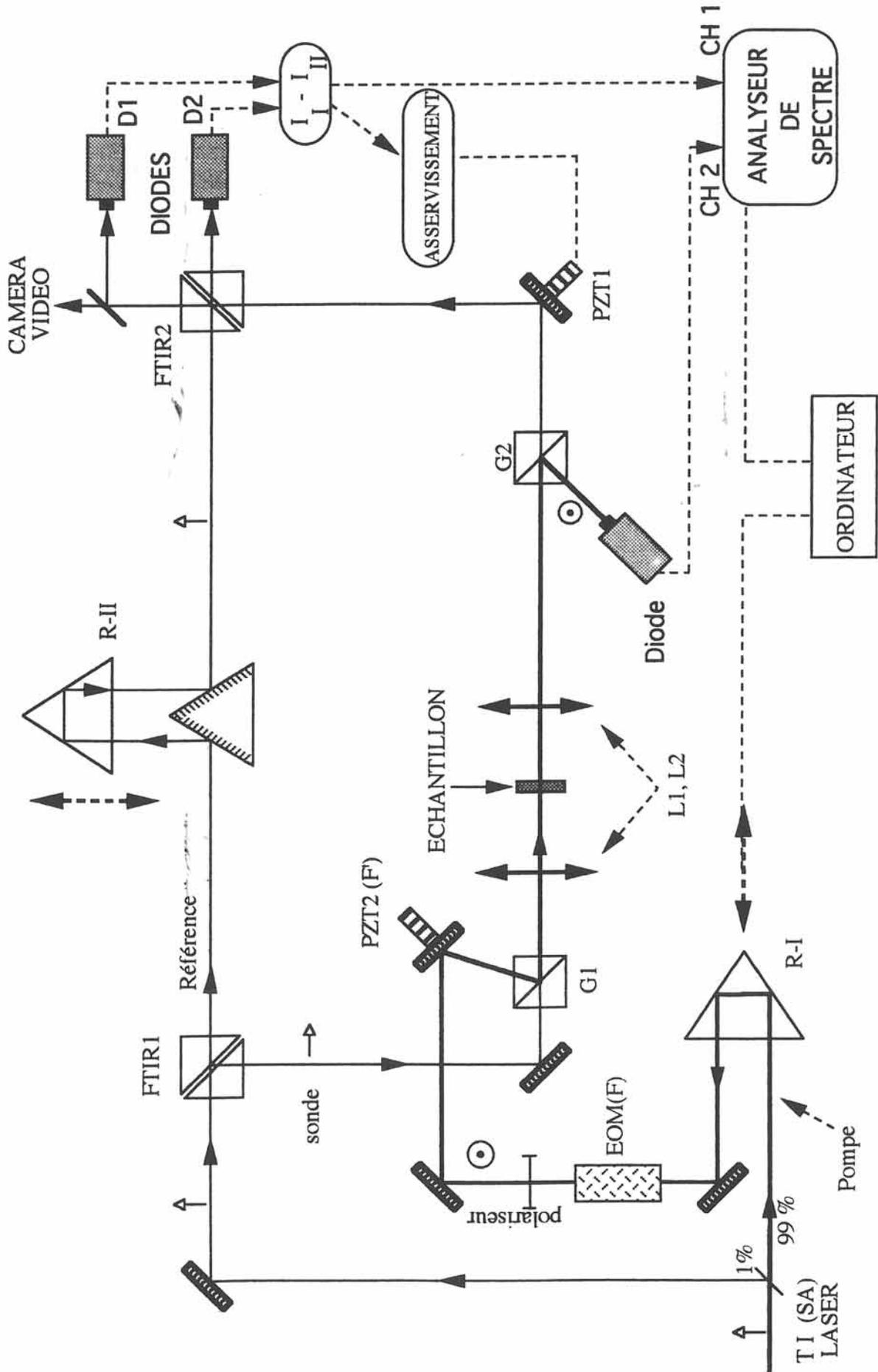


Figure II-8 Interféromètre de Mach-Zehnder modifié pour l'optique non linéaire

possible de produire une différence de parcours de quelques longueurs d'onde entre les rayons lumineux. Les vibrations sinusoïdales induites sur le miroir entraînent alors l'apparition périodique de maxima et de minima d'intensité. Deux photodiodes  $D_1$  et  $D_2$ , de temps de réponse très long, captent les intensités  $I_1$  et  $I_2$  respectivement sur les sorties 1 et 2 déphasées de  $\pi$ . Dans l'approximation de l'onde plane, la différence d'éclairement  $\Delta I$  mesurée est donnée par la relation:

$$\Delta I = I_1 - I_2 = I_0 \cos \Delta\phi = I_0 \cos (2 \pi \Delta z / \lambda) \quad (5)$$

avec  $I_{\text{référence}} = I_{\text{sonde}} = I_0 / 4$  en sortie de dispositif.

La différence de marche  $\Delta z$  est à l'origine du déphasage entre les champs se propageant dans les bras de l'interféromètre. Dans notre cas, elle peut être liée à une variation d'indice du matériau. Les deux photodiodes sont connectées de sorte que la valeur de  $\Delta I$  soit nulle pour une différence de phase égale à  $(2k + 1) \pi / 2$  pour des raisons de sensibilité maximale de l'appareillage.

L'échantillon d'indice  $n_0$  et d'épaisseur  $l$  est placé dans le bras sonde. Il induit un déphasage  $\Delta\phi$  linéaire proportionnel à la différence des chemins optiques parcourus par les faisceaux sonde et référence:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta z = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_0 - n_{\text{air}}) \quad (6)$$

où l'indice de l'air est pris égal à 1. En sortie de dispositif, la différence de marche  $\Delta z$  peut être plus grande que la longueur de cohérence entre les deux ondes émergentes entraînant la disparition du phénomène d'interférence. La différence de phase correspondante peut être alors compensée par un réglage de la ligne de retard  $\Pi$  permettant par la même de calculer la valeur de l'indice  $n_0$  de l'échantillon à la longueur d'onde laser.

Des variations d'indice non linéaire de type Kerr de l'ordre de quelques  $10^{-19} - 10^{-20} \text{ m}^2/\text{W}$  sont attendues dans le matériau. Ainsi un deuxième faisceau dit pompe est envoyé dans l'échantillon. Ce faisceau est polarisé orthogonalement au faisceau sonde pour être introduit dans le bras

sonde au moyen d'un prisme de glan G1 (milieu biréfringent en terme de polarisation). Un système afocal, constitué par les lentilles  $L_1$  et  $L_2$ , permet de former une taille de faisceau de quelques  $\mu\text{m}$  dans l'échantillon d'épaisseur  $l$ . La densité de puissance crête ainsi obtenue pour le faisceau pompe est de l'ordre de quelques centaines de gigawatts/cm<sup>2</sup>. Un second prisme G2 sert à éjecter l'onde pompe intense du bras sonde pour minimiser les couplages dans le système de détection.

Afin de mesurer la variation d'indice du milieu induite par l'onde pompe, la différence de phase entre les faisceaux sonde et référence est stabilisée grâce à un asservissement lent qui maintient, par l'intermédiaire de PZT1, l'égalité entre les deux bras de l'interféromètre. Cet asservissement permet ainsi d'éliminer toute variation créée par des bruits d'environnement ou des effets lents de type thermique dûs à l'absorption des éléments optiques traversés par le faisceau sonde. Ce point de fonctionnement correspond à une différence de marche de  $\lambda/4$ , maintenue avec une précision de  $10^{-4} \lambda$ , soit  $\Delta I = 0$ . A chaque perturbation du système en basse fréquence ( $f < 1,5$  kHz), une haute tension, proportionnelle à la différence d'éclairement, est envoyée sur PZT1 qui se repositionne pour compenser la perturbation.

Ainsi le système n'a pas le temps de rattraper les perturbations provenant d'une source haute fréquence. Il est alors possible de détecter des effets de très faibles amplitudes, tels que l'effet Kerr optique, à des modulations très au-dessus de la bande passante de l'asservissement. Pour cela, l'amplitude du faisceau pompe est modulée sinusoïdalement, grâce à un cristal électrooptique, à une fréquence  $f$  de 5 KHz.

### II. 2. 2. 3 Détermination de la valeur absolue de $n_2$

#### II. 2. 2. 3. 1 Analyse de l'interférence

En présence du faisceau pompe modulé à la fréquence  $f$ , toute variation de phase  $\Delta\phi$  se traduit proportionnellement par une variation de la différence d'éclairement des détecteurs. Comme le faisceau pompe



où  $\tau$  est le décalage temporel entre l'onde pompe et l'onde sonde.

Dans l'approximation d'une onde plane, la variation  $\Delta I$  est directement liée au coefficient d'indice non linéaire par la relation

$$\Delta I = I_0 \delta\phi_{ps} = \frac{2\pi l n_2 I_p}{\lambda} \quad (9)$$

Dans notre cas, en raison de la lentille  $L_1$  servant à focaliser les faisceaux sur l'échantillon, l'approximation de l'onde plane n'est plus vérifiée. Il faut tenir compte du profil des faisceaux gaussiens et donc de la variation d'intensité des impulsions lorsqu'on s'éloigne de l'axe de propagation. Considérons la contribution à  $\Delta I$  d'un petit élément de volume  $dv$  de l'échantillon:

$$d(\Delta I) = \frac{2\pi}{\lambda} \left[ \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta n(t + \tau) I_0(t) dt \right] ds dz \quad (10)$$

La réponse quasi-instantanée du milieu conduit ainsi à un signal reproduisant la fonction de corrélation en intensité des impulsions sonde et pompe. Le signal  $v_d$  recueilli sur les diodes est alors la moyenne des  $d(\Delta I)$  obtenue en intégrant sur tout le volume des faisceaux gaussiens. Son évolution en fonction du retard  $\tau$  variable est représentée à la figure II-9. La courbe obtenue confirme bien la nature instantanée du processus non linéaire, la largeur de la réponse temporelle étant égale à la fonction de corrélation des impulsions utilisées.

### II. 2. 2. 3. 3 Amplitude du signal à retard nul

A retard nul ( $\tau=0$ ), c'est à dire pour un recouvrement maximal des profils temporels des deux impulsions sonde et pompe, la déconvolution et la calibration en terme de phase du signal électronique détecté  $v_d$  conduit à la valeur absolue de l'indice non linéaire  $n_2$ :

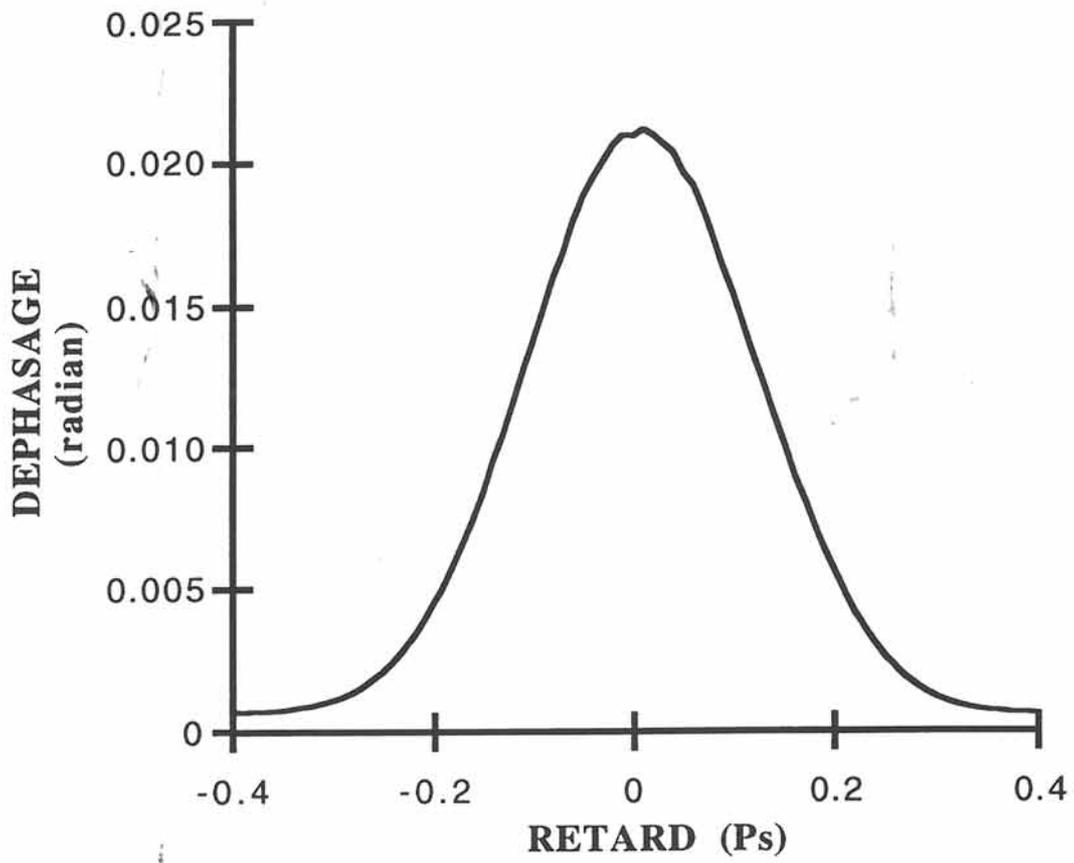


Figure II-9 Exemple de déphasage non linéaire en fonction du retard  $\tau$  variable

$$n_2^e = \frac{\delta\phi_{ps} \lambda^2 \sqrt{1 + \tau_p^2 / \tau_0^2}}{P_p^c 4 \pi \arctan\left(\frac{\lambda l}{2 \pi \omega_0^2}\right)} \quad (11)$$

où  $\tau_p$  et  $\tau_0$  sont respectivement les largeurs des impulsions pompe et sonde,  $P_p^c$  et  $\omega_0$  la puissance crête et le waist du faisceau pompe au niveau de l'échantillon.

Dans cette configuration expérimentale, la valeur de l'indice  $n_2$  est reliée à la susceptibilité  $\chi^{(3)}_{xxyy}$ . Cette valeur de  $\chi^{(3)}_{xxyy}$  est suffisante pour caractériser la réponse non linéaire du milieu puisqu'en plus des relations développées au chapitre I § 1.2 pour les milieux isotropes non résonants, dans le cas d'un processus purement électronique une relation supplémentaire entre les termes non nuls du tenseur de rang 4 est donnée par:

$$\chi^{(3)}_{xxyy} = \chi^{(3)}_{xyxy} = \chi^{(3)}_{xyyx} = \frac{1}{3} \chi^{(3)}_{xxxx} \quad (12)$$

Tous les résultats sont présentés conformément à la littérature sous la forme:

$$n_2^e = \frac{\chi^{(3)}_{xxxx} + \chi^{(3)}_{xxyy} + \chi^{(3)}_{xyxy}}{2 \epsilon_0 c n_0^2} = \frac{1}{3} n_2 \quad (13)$$

## II. 2. 3 Effet thermique non linéaire

### II. 2. 3. 1 Expression de la variation d'indice due à l'effet thermique

L'effet thermique est un phénomène lent caractérisé par une constante de temps de l'ordre de  $10^{-1}$  s. Il correspond à l'absorption de l'onde électromagnétique par le matériau ce qui provoque son échauffement et modifie son indice de réfraction. Cette variation d'indice est proportionnelle à l'élévation de température et peut s'écrire:

$$\Delta n_{\text{Th.}} = \frac{\partial n}{\partial T} \Delta T \quad (14)$$

### II. 2. 3. 2 Mesure de l'effet thermique

Si l'impulsion sonde est en avance sur l'impulsion pompe qui lui est associée, le déphasage observé sera dû non pas à un effet instantané de type Kerr mais à l'ensemble des contributions, principalement d'origine thermique, qui se sont accumulées dans le milieu. Le déphasage lié à l'effet thermique est alors directement proportionnel à la hauteur du fond continu mesuré pour un retard  $\tau$  négatif (Figure II-9). Dans l'état actuel des choses, une calibration avec un étalon (par exemple SF59) permet d'estimer une valeur de l'effet thermique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

1. X-Ray Absorption, éd. D. C. Koningsberger et R. Prins,  
John Wiley et fils, Interscience, 1988
2. F. Wuillemer  
Rapport LURE 7103
3. D. Dagneaux  
Annales de Physique, 9, n°1, 1975
4. C. Cartier  
Thèse de l'Université de Paris Sud, 1988
5. E. A. Stern, K. Kim  
Phys. Rev. B, 23, 3781, 1981
6. S. M. Heald  
EXAFS and Near Edge Structure II, Springer-Verlag, 1983
7. P. Lagarde, D. Raoux  
Communication privée, LURE, Orsay
8. M. Verdaguer, H. Dexpert, A. Michalowicz  
"Notice d'utilisation des programmes EXAFS pour le Mac", éditée par  
l'école du CNRS "Structures fines d'absorption en Chimie", Garchy,  
1988
9. A. Michalowicz, M. Verdaguer, Y. Mathey, K. Clément  
Current Topics in Chemistry, éd. H. Mandelkow, Springer: Berlin,  
1987

10. B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger, B. M. Kincaid  
J. Amer. Chem. Soc., 99, 3854, 1977
11. D. Raoux, J. Petiau, P. Bondot, G. Calas, A. Fontaine, P. Lagarde,  
P. Levitz, G. Loupiau, A. Sadoc  
Rev. Phys. Appl., 15, 1079, 1980
12. L. Sarger, P. Segonds, L. Canioni, F. Adamietz, A. Ducasse,  
C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazcuaga, G. Le Flem  
soumis à J. Opt. Soc. Amer. B

### Chapitre III

Verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$

### III. 1 Rappels bibliographiques

#### III. 1. 1 Domaine d'existence

En 1974, A. Kishioka détermine un domaine vitreux pour les composés du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  [1]. Pour un taux en  $\text{P}_2\text{O}_5$  supérieur à 50% molaire, les quelques verres obtenus contiennent moins de 10% en  $\text{TiO}_2$ . Pour un taux en  $\text{P}_2\text{O}_5$  inférieur à 50%, la quantité de  $\text{TiO}_2$  introduite peut atteindre 45% molaire. Cette concentration maximale est obtenue pour un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  égal à 1 (Figure III-1). La stabilité chimique des verres s'améliore avec le taux croissant en  $\text{TiO}_2$ . Les échantillons sont insolubles dans l'eau et peu solubles dans des solutions acides Normapur dès que la concentration en  $\text{TiO}_2$  atteint 20% molaire.

C. Rousselot et A. Kishioka se sont intéressés récemment aux propriétés structurales des verres de composition  $(1-x) \text{NaPO}_3 - x \text{TiO}_2$  [2]. Lors de l'élaboration, un premier traitement est réalisé à  $500^\circ\text{C}$  suivi d'une montée progressive en température jusqu'à  $1400^\circ\text{C}$ . Le mélange réactionnel est maintenu à cette température pendant 1/2 h puis le liquide obtenu est trempé et coulé dans un moule en graphite. En raison de la modification de la vitesse de trempe par rapport à l'étude précédente, le taux maximal en  $\text{TiO}_2$  n'est plus que de 40%. Tous les verres sont colorés (pourpre ou brun foncé) ce qui laisse à penser qu'il y a eu réduction partielle de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ .

En modifiant la méthode d'élaboration, S. Krimi a restreint le domaine d'existence à des verres non hygroscopiques, préparés à  $1100^\circ\text{C}$  [3]. Les verres sont incolores et parfaitement stables. Une concentration maximale de 35% en  $\text{TiO}_2$  est obtenue pour un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  égal à 4/3 (Figure III-2).

#### III. 1. 2 Préparation des échantillons

En raison des colorations que peuvent prendre les verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  préparés à température élevée, nous nous sommes limités à une température de  $1100^\circ\text{C}$ . Les techniques de préparation sont

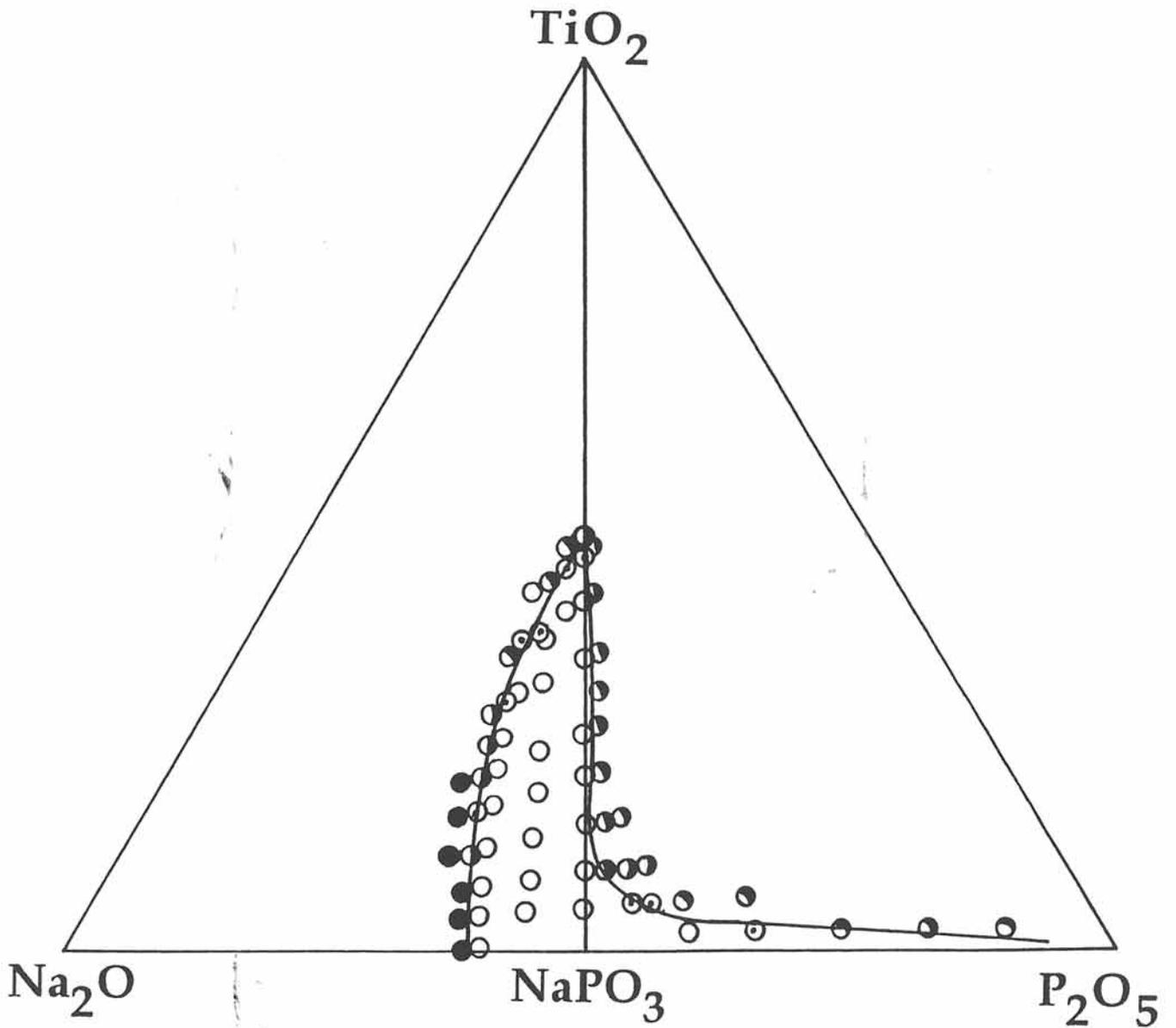


Figure III-1 Domaine vitreux du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$  à  $T = 1350^\circ\text{C}$  [1]

- Verre
- ⊙ Traces de recristallisation dans le verre
- ⦶ Verre et cristal
- Cristal

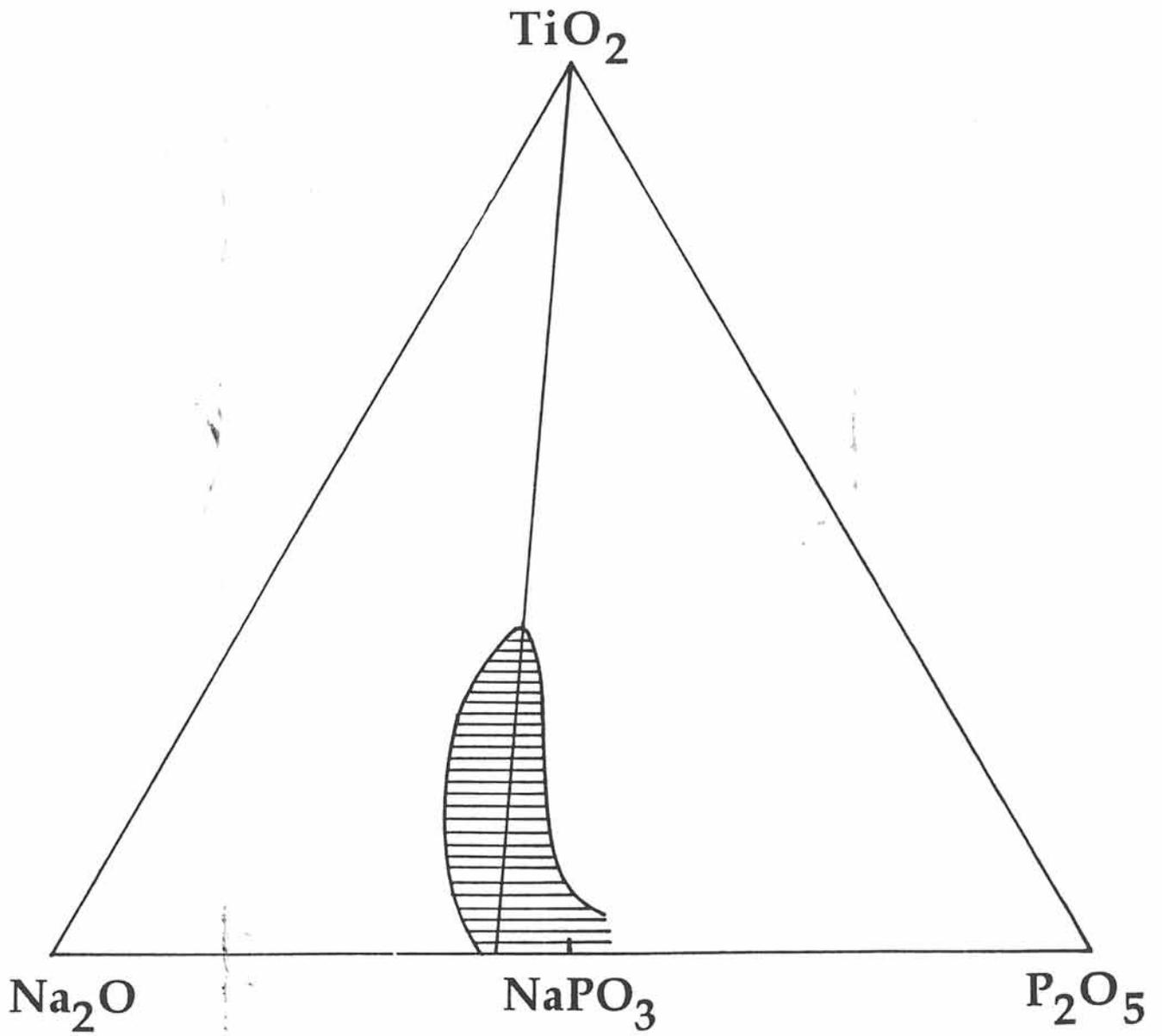


Figure III-2 Domaine vitreux du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$  à  $T = 1100^\circ\text{C}$  [3]  
(la droite représentée correspond à un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5 = 4/3$ )

similaires à celles décrites par S. Krimi [4]. En gardant un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  constant de 4/3, nous avons réalisé une série de verres pour lesquels la concentration en  $\text{TiO}_2$  variait de 10 à 35%.

Les produits de départ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  sont mélangés en proportions stœchiométriques. Le carbonate de sodium et le dioxyde de titane sont préalablement séchés respectivement à  $400^\circ\text{C}$  et  $600^\circ\text{C}$  puis conservés en atmosphère sèche. Les mélanges finement broyés sont traités sous oxygène successivement à 100, 200, 300 et  $600^\circ\text{C}$ . Les différents traitements thermiques sont entrecoupés de broyages. La montée en température s'effectue très lentement jusqu'à  $300^\circ\text{C}$  pour pouvoir contrôler les dégagements des produits volatils :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ . Une atmosphère contrôlée d'oxygène est nécessaire durant cette partie initiale de l'élaboration car une coloration légèrement bleutée apparaît lorsque ces traitements sont effectués à l'air. Elle provient d'une réduction des ions  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$ . Après le dernier traitement à  $600^\circ\text{C}$ , le produit broyé est placé dans un creuset de platine. La fusion a lieu à  $1100^\circ\text{C}$  dans un four à mouffles après deux traitements préalables d'1/2 h à  $850^\circ\text{C}$  et  $950^\circ\text{C}$ . Une agitation ponctuelle du creuset facilite le départ des bulles formées lors de cette opération et homogénéise le mélange réactionnel. Le liquide est ensuite trempé et coulé dans un moule en graphite préchauffé à  $200^\circ\text{C}$ . Les verres ainsi obtenus sont incolores lorsque le taux en  $\text{TiO}_2$  est inférieur à 30%. Pour des concentrations supérieures, le verre prend une légère coloration jaune.

### III. 2 Analyses physico-chimiques

#### III. 2.1 Dosages

L'analyse chimique de ces verres, effectuée par le Service Central d'Analyse du C. N. R. S. à Vernaison, indique pour divers échantillons d'une même composition, que les pourcentages massiques des éléments dosés (Na, Ti, P) ne respectent pas strictement les proportions de départ. Une perte par volatilisation de  $\text{P}_2\text{O}_5$  augmente la teneur théorique en sodium. Par conséquent, le rapport molaire initial  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  est supérieur à la

valeur 4/3. Le rapport molaire  $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  n'est pourtant pratiquement pas modifié. Les résultats expérimentaux obtenus par dosage sont donnés au tableau III-1. Le tableau III-2 rend compte de l'évolution des rapports molaires théoriques et expérimentaux de  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ . La figure III-3 représente les points expérimentaux dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ .

### III. 2. 2 Analyse thermique différentielle

L'étude des propriétés thermiques a été réalisée par analyse thermique différentielle. Cette technique permet de mettre en évidence les transformations subies par l'échantillon soumis à une variation de température.

Le quartz fut utilisé comme produit de référence. La montée en température est effectuée à une vitesse de  $5^\circ\text{C}/\text{mn}$  pour un domaine de température allant de 25 à  $900^\circ\text{C}$ . L'échantillon finement broyé est placé dans un tube de platine.

En accord avec les résultats antérieurs de S. Krimi et al., la température de transition vitreuse augmente à peu près linéairement avec la concentration molaire en  $\text{TiO}_2$  [4]. Les résultats sont présentés au tableau III-3.

### III. 2. 3 Mesures de densité

La méthode simple, mais très précise, utilisée est basée sur le principe de la poussée d'Archimède. L'échantillon est immergé dans l'orthophtalate de diéthyle dont on connaît à chaque température la densité correspondante  $\rho(T)$ . Les valeurs de densité relevées pour nos échantillons sont également données au tableau III-3.

TiO <sub>2</sub> (% molaire)	Ti (% massique)	Na (% massique)	P (% massique)
théor. 10,00 exp. 8,10	5,06 4,50	24,99 31,60	25,25 23,50
théor. 15,00 exp. 13,50	7,66 7,10	23,81 26,70	24,06 22,70
théor. 20,00 exp. 19,00	10,30 10,10	22,60 24,25	22,84 23,00
théor. 25,00 exp. 23,06	12,99 11,75	21,38 21,60	21,60 21,60
théor. 25,00 exp. 23,93	12,99 12,40	21,38 22,55	21,60 20,60
théor. 35,00 exp. 32,64	18,52 17,20	18,86 20,35	19,06 18,50

Tableau III-1 Résultats des dosages des verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

% molaire en TiO <sub>2</sub> Expérimental	8,10	13,5	19,0	23,06	23,93	32,64
Théorique	0,26	0,41	0,58	0,78	0,78	1,26
TiO <sub>2</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
Expérimental	0,25	0,40	0,57	0,70	0,78	1,20
Na <sub>2</sub> O/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>						
Expérimental	1,81	1,58	1,42	1,35	1,47	1,48

Tableau III-2 Comparaison des rapports molaires TiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et Na<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> expérimentaux et théoriques

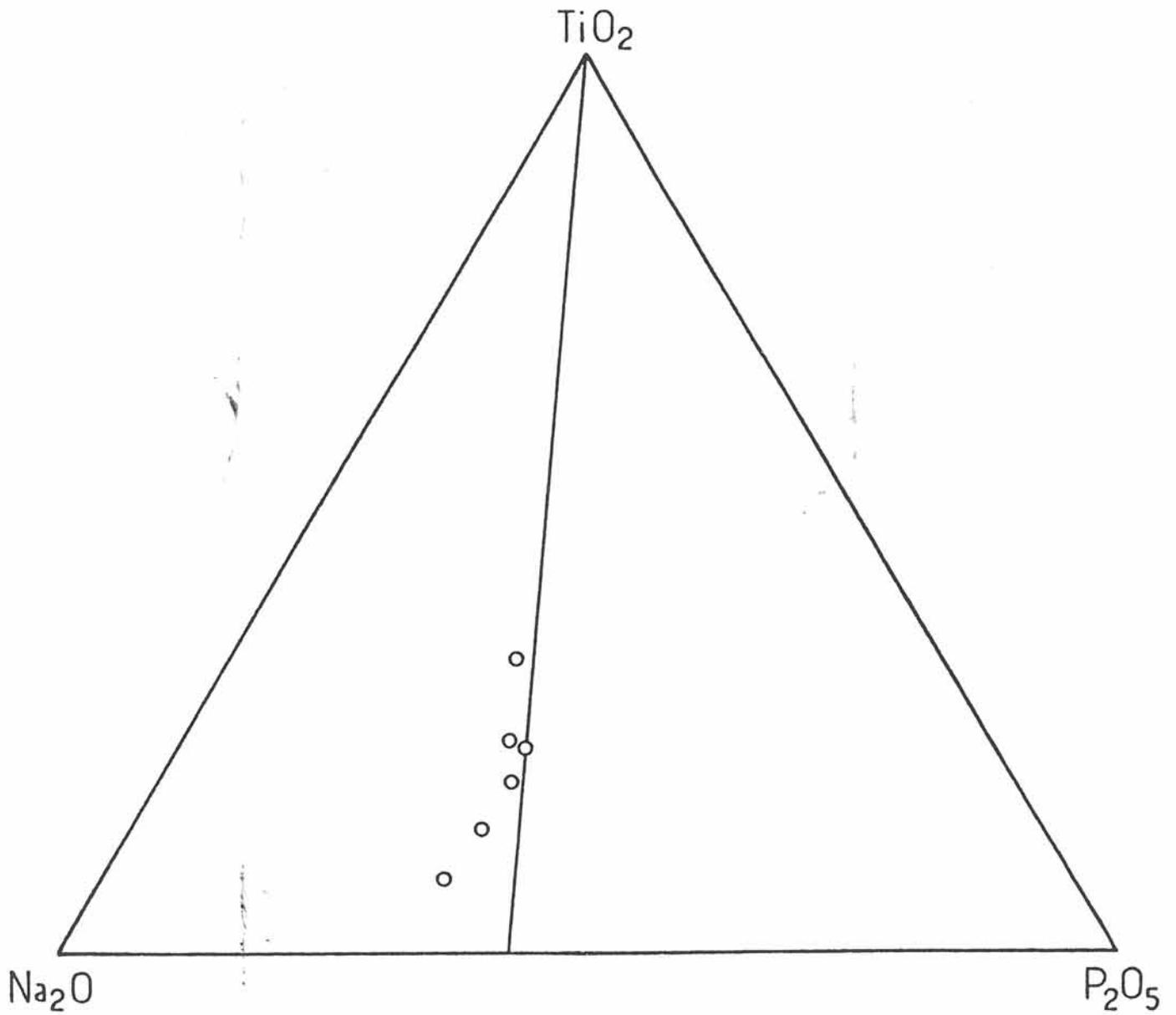


Figure III-3 Compositions expérimentales des verres étudiés dans le diagramme ternaire Na<sub>2</sub>O - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - TiO<sub>2</sub>

Composition molaire			Tg ( $\pm 5^{\circ}\text{C}$ )	$\rho$ ( $\pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ )
Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		
59,2	8,1	32,7	343	2,62
53,0	13,5	33,5	400	2,67
47,5	19,0	33,5	431	2,72
44,16	23,06	32,78	468	2,75
45,33	23,93	30,74	473	2,76
40,22	32,64	27,14	536	2,85

Tableau III-3 Valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse Tg et de la densité  $\rho$  des verres du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$

### III. 2. 4 Spectrophotométrie de transmission

#### III. 2. 4. 1 Mise en forme des échantillons

La mise en forme des échantillons demeure un point essentiel. Ceux-ci se présentent sous forme de lames à faces parallèles dont l'épaisseur n'excède pas 2 mm. Un polissage est réalisé au C.P.M.O.H par F. Adamietz avec une qualité optique à  $\lambda/10$ ,  $\lambda$  étant la longueur d'onde de travail de la source utilisée pour contrôler la planéité et le parallélisme des faces (Annexe IV).

#### III. 2. 4. 2 Spectres de transmission

L'enregistrement des spectres de transmission a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre double faisceau UV-Vis-PIR Cary 2415 (Varian). Les spectres obtenus sont représentés à la figure III-4. Afin de rendre leur comparaison plus aisée, ces spectres ont été normalisés. Le pourcentage de transmission varie entre 90 et 93% à 800 nm. La forte absorption observée dans le domaine UV correspond à un transfert de charge lié au passage d'un électron des orbitales 2p de l'oxygène vers les orbitales 3d vides du titane. L'énergie du seuil d'absorption est mesurée à partir de la longueur d'onde pour laquelle la transmission devient nulle. Les résultats sont portés au tableau III-4 et comparés aux valeurs de seuil de quelques composés cristallisés.

Dans  $\text{SrTiO}_3$ , les liaisons Ti-O sont plus covalentes que dans  $\text{TiO}_2$ , ce caractère étant lié à l'ionocité des liaisons antagonistes Sr-O. Dans le monophosphate  $\text{KTiOPO}_4$ , la rigidité du réseau contribue également au renforcement des liaisons Ti-O [8]. La structure de  $\text{KTiOPO}_4$  est caractérisée par des chaînes d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  à sommets communs qui sont reliées entre elles par des tétraèdres  $\text{PO}_4$  (Figure III-5). Le long de ces chaînes alternent des distances Ti-O courtes (1,72 Å) et longues (~2 Å). La valeur élevée du seuil de la bande de transfert de charge peut être associée au caractère très covalent de la liaison Ti-O courte. Dans les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , la

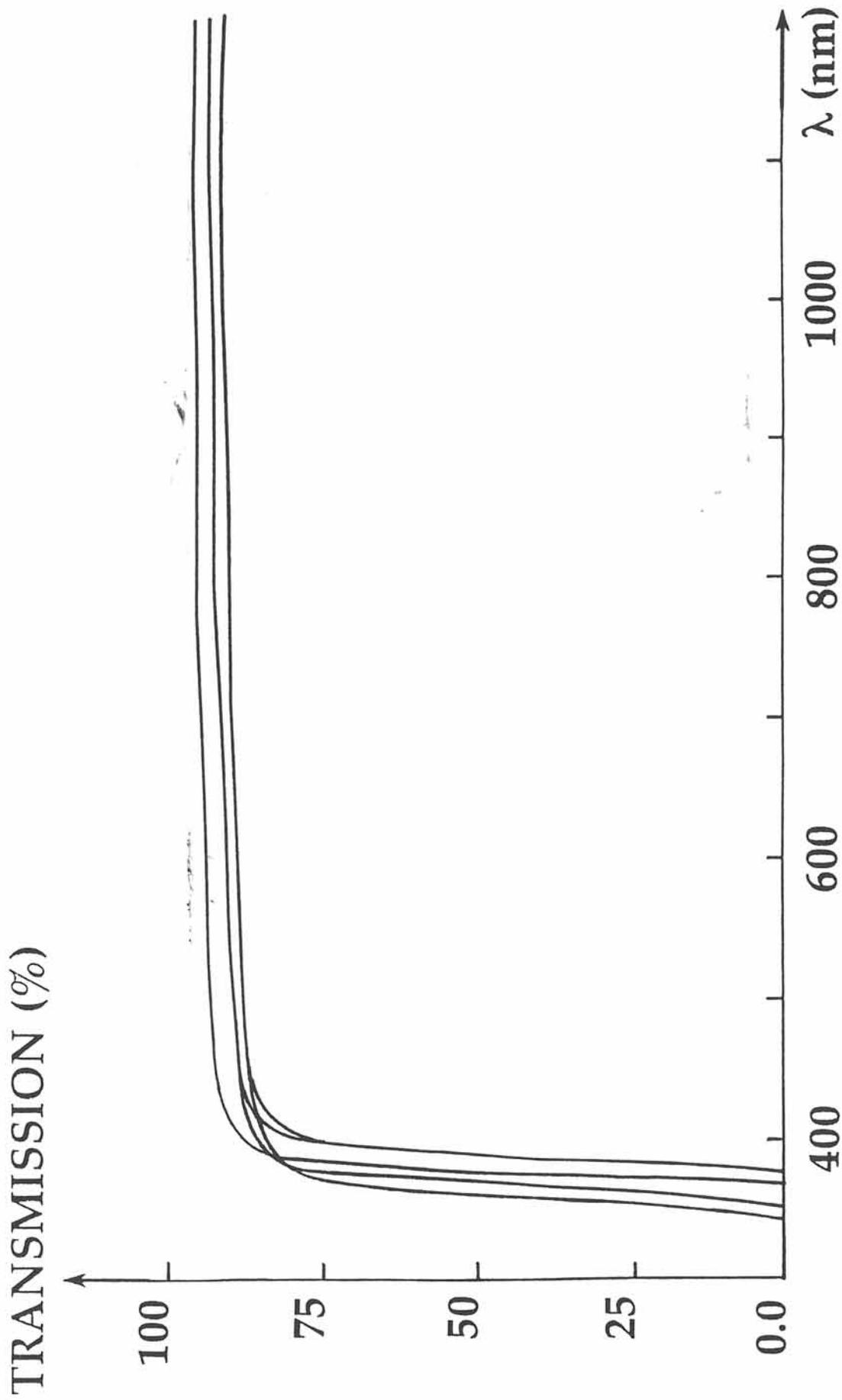


Figure III-4 Spectres de transmission des verres du système  $x\text{Na}_2\text{O} - y\text{TiO}_2 - z\text{P}_2\text{O}_5$  ( $0 < y \leq 35$ )

Composition des verres (% molaire)			E (eV)
Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
59,2	8,1	32,7	3,59
53,0	13,5	33,5	3,56
47,5	19,0	33,5	3,49
44,16	23,06	32,78	3,49
45,33	23,93	30,74	3,49
40,22	32,64	27,14	3,43
Phases cristallisées			
TiO <sub>2</sub> (rutile) [5]			3,00
SrTiO <sub>3</sub> [6]			3,40
KTiOPO <sub>4</sub> [7]			3,54

Tableau III-4 Valeurs expérimentales des énergies du seuil d'absorption des verres au titane comparées à celles des phases cristallisées de référence

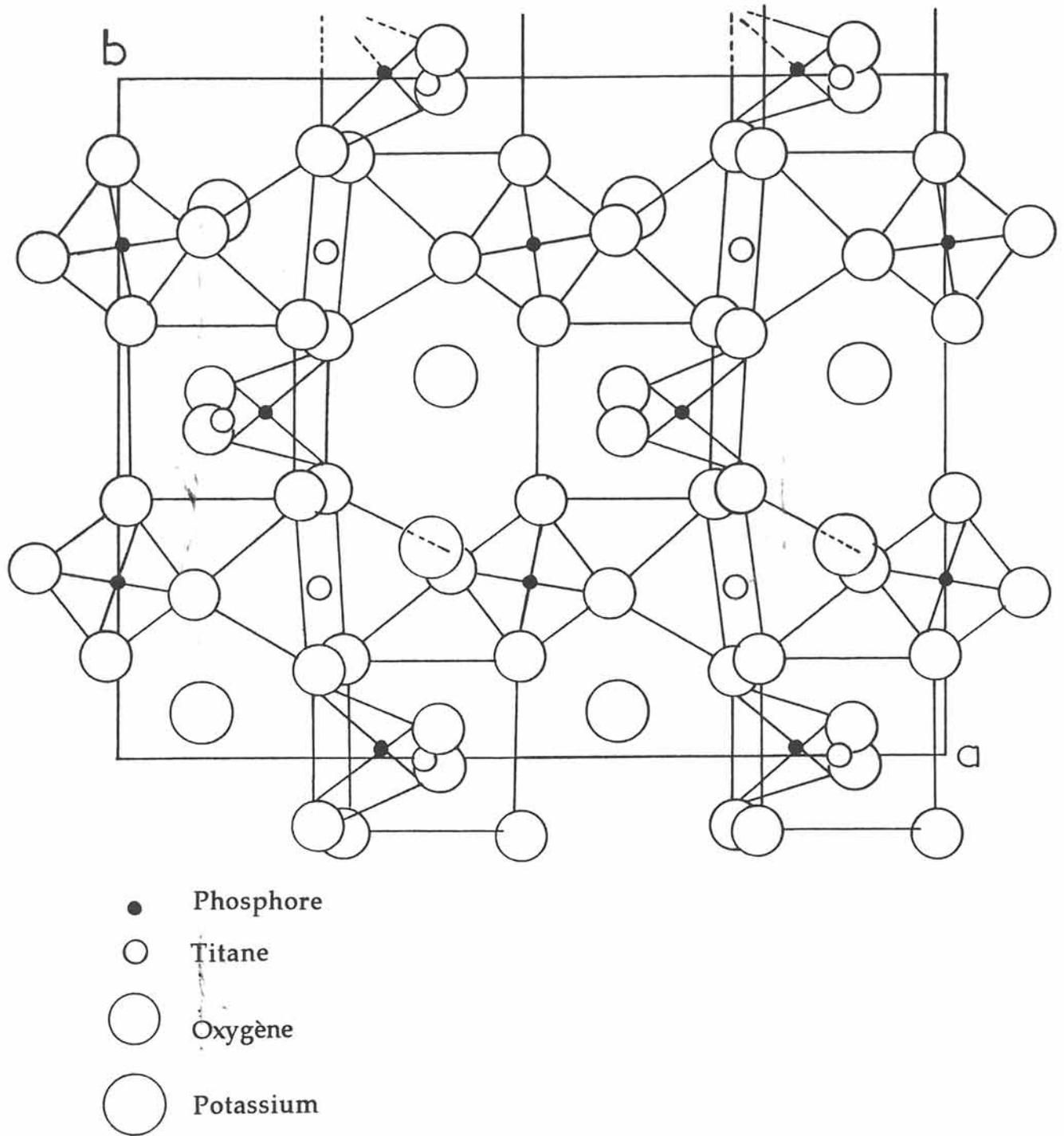


Figure III-5 Projection de la structure de  $\text{KTiOPO}_4$  suivant  $[001]$  [8]

valeur du seuil d'absorption, voisine de celle de  $\text{KTiOPO}_4$ , traduit ainsi la présence de liaisons Ti-O covalentes au sein des entités  $\text{TiO}_n$  ( $n = 4, 5$  ou  $6$ ) présentes dans le milieu.

### III. 3 Caractérisation structurale

#### III. 3. 1 Etude par spectroscopie Raman

Une étude par spectrométrie Raman a été réalisée pour tenter de mettre en évidence les entités  $\text{TiO}_n$  apparaissant dans ces verres [4]. Les spectres relatifs aux verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  avec  $x/z = 4/3$  sont représentés à la figure III-6. En l'absence de titane, les bandes observées sont caractéristiques de chaînes métaphosphatées  $(\text{PO}_3)_n$  de longueur finie. La faible bande vers  $1260 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de valence asymétrique  $\nu_{\text{as}} \text{PO}_2$ . La bande très intense à  $1155 \text{ cm}^{-1}$  est due au mode de valence symétrique  $\nu_{\text{s}} \text{PO}_2$ . La large bande vers  $950 \text{ cm}^{-1}$  et la bande intense à  $683 \text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux modes de vibration asymétrique et symétrique P-O-P. La bande à  $1013 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de vibration symétrique des groupements  $\text{PO}_3$  terminaux des chaînes métaphosphatées. Lorsqu'on introduit de l'oxyde de titane, de nouvelles bandes dont l'intensité croît avec le taux en  $\text{TiO}_2$  apparaissent respectivement à  $500, 640, 740$  et  $900 \text{ cm}^{-1}$ .

S. Sakka et al. ont analysé la relation entre la fréquence Raman de plus haute énergie relative aux liaisons Ti-O, la distance interatomique Ti-O et la coordinence des ions  $\text{Ti}^{4+}$  dans les cristaux [9]. Le pic observé reflète soit la distance Ti-O la plus courte soit une distorsion du polyèdre de coordination autour de l'ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Il ne saurait rendre directement compte de la coordinence du titane. La figure III-7 décrit l'évolution de la distance Ti-O en fonction de cette fréquence de vibration Raman de plus haute énergie  $\nu$  pour un certain nombre de phases cristallisées de structures connues. Les phases de  $\text{TiO}_2$  (rutile et anatase) et  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ , constituées d'octaèdres  $\text{TiO}_6$  faiblement distordus, présentent une bande entre  $600$  et  $660 \text{ cm}^{-1}$  [10]. La bande est déplacée vers les hautes énergies pour les composés

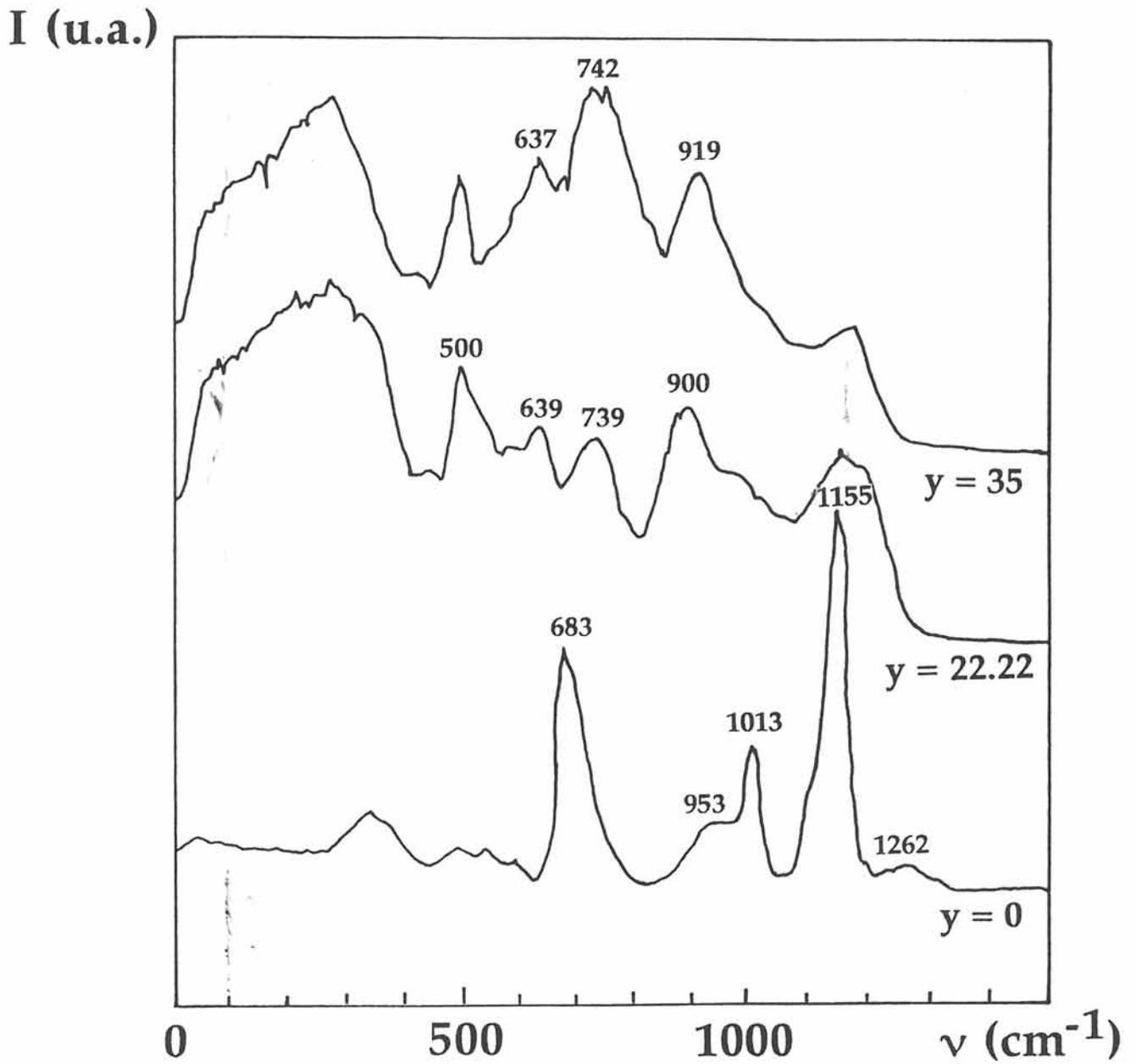


Figure III-6 Spectres Raman des verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  ( $x/z = 4/3$ ) [4]

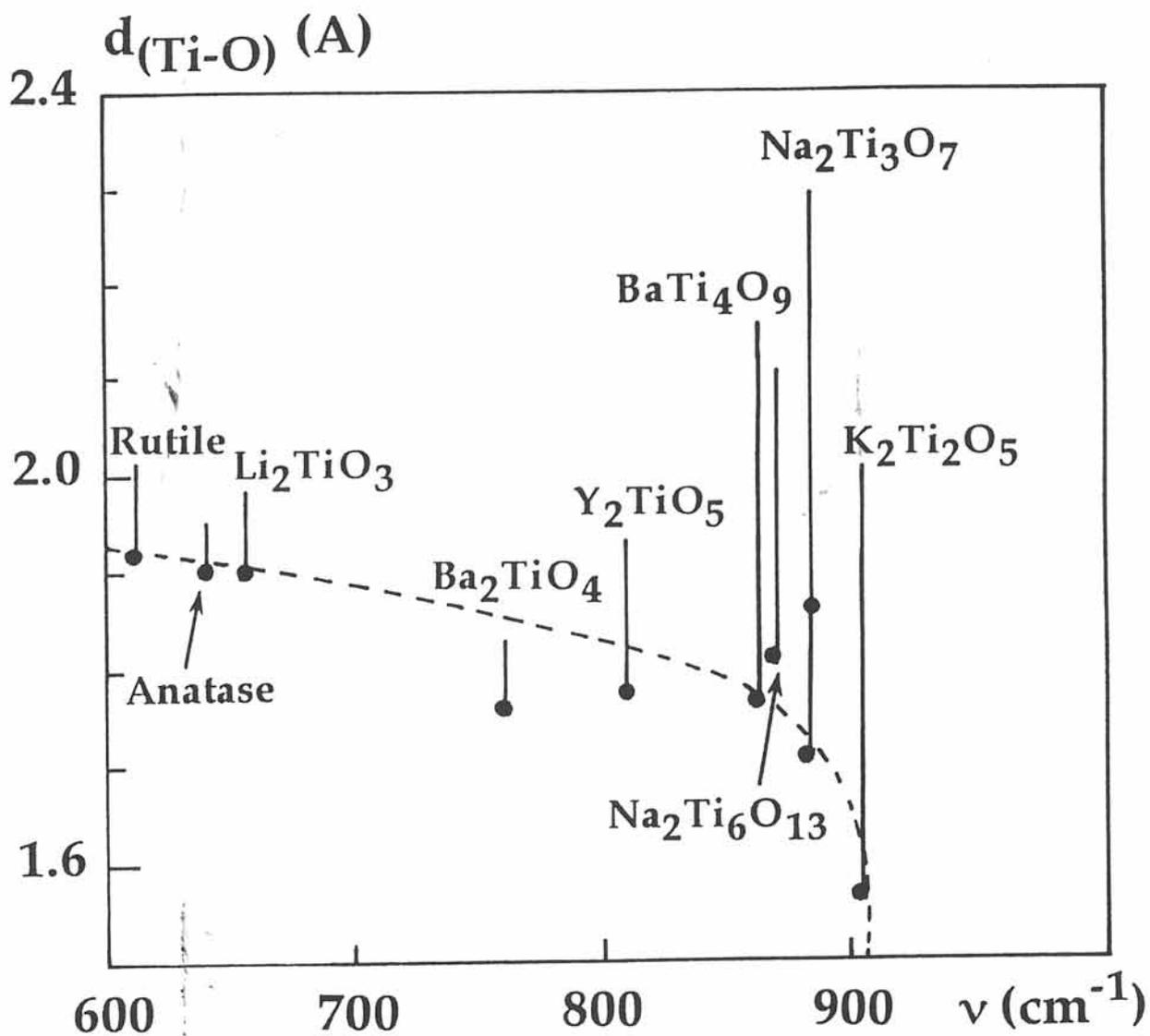


Figure III-7 Evolution de la distance Ti-O en fonction de la position de la fréquence de vibration Raman de plus haute énergie [9]

$\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  et  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  où les octaèdres  $\text{TiO}_6$  sont fortement distordus [11]. Les structures de  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$  sont caractérisées par la présence de pyramides  $\text{TiO}_5$  dont la distance Ti-O la plus courte donne naissance à des bandes également situées respectivement à 800 et 900  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le cas du cristal  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , la bande observée à 760  $\text{cm}^{-1}$  caractérise des tétraèdres  $\text{TiO}_4$  isolés.

Par comparaison, les spectres Raman des phosphates  $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$  (M=Li, Na, K) de structure Nasicon ne présentent pas de bande entre 650 et 940  $\text{cm}^{-1}$  [12, 13]. Dans ces composés, les atomes de titane sont localisés près du centre d'un octaèdre partageant tous ses sommets avec six groupements  $\text{PO}_4$ . La différence entre les distances interatomiques Ti - O est inférieure à 0,1 Å ce qui peut expliquer l'absence de vibration d'élongation des liaisons Ti-O à haute énergie.

Dans les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , l'attribution des bandes n'est pas aisée. La bande observée à 640  $\text{cm}^{-1}$  peut être due à des octaèdres faiblement distordus. Elle est également présente dans les spectres relatifs aux systèmes vitreux  $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  et  $\text{Cs}_2\text{O} - \text{TiO}_2$  [9]. La bande à 740  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à des groupements  $\text{TiO}_4$  isolés, comme dans le cas du cristal  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  ou du verre  $\text{Na}_2\text{TiO}_3$ , ou à des chaînes Ti-O-Ti envisagées dans la phase  $\text{Na}(\text{TiO})\text{PO}_4$  [9, 14, 15]. La bande à 900  $\text{cm}^{-1}$  peut correspondre à des groupements  $\text{TiO}_4$  ou à des liaisons terminales Ti-O relativement courtes au sein des groupements  $\text{TiO}_n$  (n = 4, 5 ou 6) [9]. Cette analyse bibliographique illustre l'incertitude relative sur l'attribution des bandes liées à l'introduction de  $\text{TiO}_2$  dans les verres.

### III. 3. 2 Etude EXAFS au seuil K du titane

Une étude par absorption des rayons X au seuil K du titane s'est donc révélée indispensable pour définir les différents types de sites occupés par cet élément et établir leurs proportions relatives dans nos verres. Ce travail a été mené en collaboration avec E. Fargin.

### III. 3. 2. 1 Procédure expérimentale

#### a/ Conditions opératoires

Les spectres d'absorption au seuil K du titane sont obtenus à température ambiante sur un spectromètre EXAFS III au Lure. L'énergie des positrons dans l'anneau de stockage D.C.I est de 1,85 GeV ( $I=250$  mA). Le monochromateur est constitué de deux cristaux de silicium taillés suivant le plan cristallographique (311). Les intensités incidentes et transmises sont mesurées à l'aide de deux chambres à ionisation, remplies d'un mélange hélium-néon, placées de part et d'autre de l'échantillon.

#### b/ Composés de référence

Pour identifier le ou les sites du titane dans les composés vitreux, nous avons pris comme références l'anatase  $TiO_2$  et l'orthotitanate de baryum  $Ba_2TiO_4$ .

Dans l'anatase, le titane est entouré de six oxygènes pratiquement équidistants avec deux distances Ti-O à 1,91 Å et quatre distances un peu plus longues à 1,94 Å [6]. La maille élémentaire est représentée à la figure III-8.

Dans  $Ba_2TiO_4$ , l'atome de titane se trouve entouré de quatre oxygènes constituant un tétraèdre distordu [17]. Une représentation schématique de ce groupement est donnée à la figure III-9. L'orthotitanate de baryum, que nous avons préparé par voie solide, présente un spectre de RX identique à celui obtenu par des auteurs précédents [17, 18].

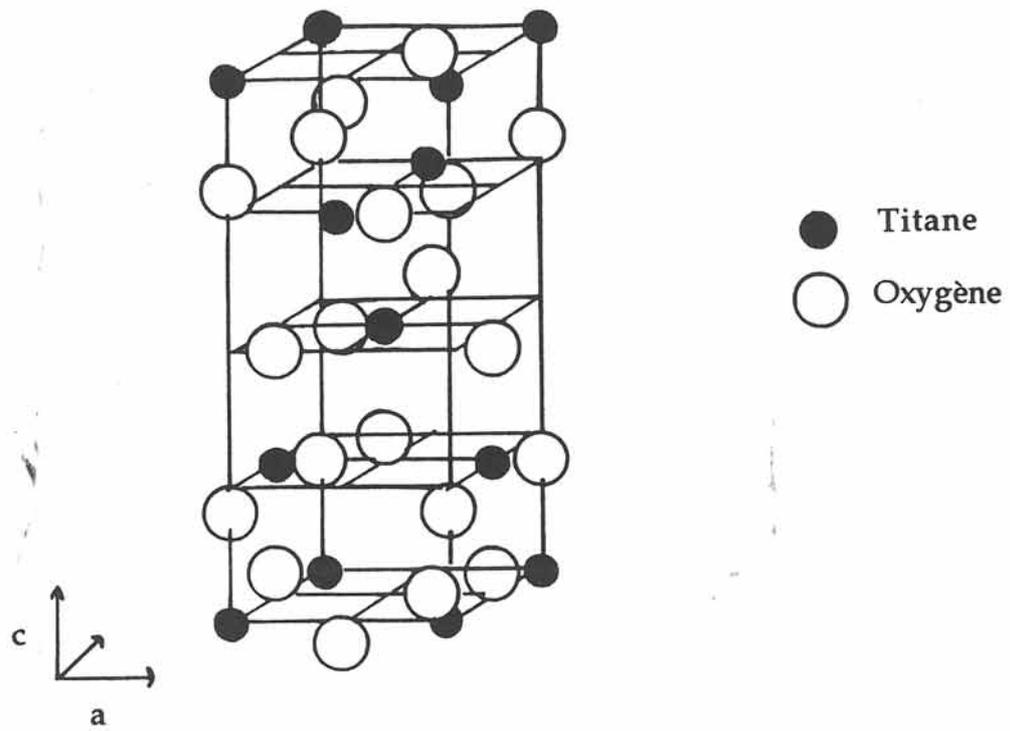


Figure III-8 Vue en perspective de la maille tétragonale de la variété anatase de  $\text{TiO}_2$

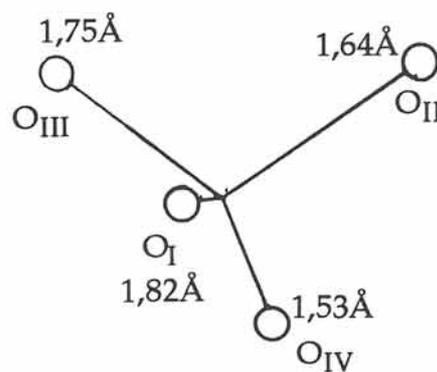


Figure III-9 Environnement tétraédrique de l'atome de titane dans  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$

### III. 3. 2. 2 Résultats expérimentaux

#### III. 3. 2. 2. 1 XANES

Les spectres XANES des produits de référence et des verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  ( $8,1 \leq y \leq 32,6$ ) sont représentés à la figure III-10. Le spectre de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  est utilisé pour extraire l'énergie  $E_0$  de référence. Elle est déterminée à partir du premier pic d'absorption du spectre et conduit à une précision expérimentale pour les énergies de seuil des verres de 0,25 eV. Les données expérimentales sont reportées au tableau III-5. Les positions des seuils, bien qu'étant très proches les unes des autres, peuvent être comparées puisque les différences d'énergie observées sont supérieures à la précision de la mesure. Dans la série des verres au titane, le préseuil présente trois pics tout comme celui de  $\text{TiO}_2$ . Le préseuil de l'anatase est caractéristique d'un site octaédrique quasi centrosymétrique et comporte trois pics d'intensité faible. Dans les verres, un pic se dégage et croît progressivement en intensité avec le taux en  $\text{TiO}_2$ . Il ne coïncide pas avec l'un des pics de référence de  $\text{TiO}_2$  ou de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$  et semble provenir d'un site ne possédant pas de centre d'inversion, étant donné son intensité relativement importante. Les petits épaulements à la base de celui-ci sont à la même énergie que les pics de  $\text{TiO}_2$  et sont donc caractéristiques de titane en symétrie octaédrique.

#### III. 3. 2. 2. 2 EXAFS

Les transformées de Fourier des spectres expérimentaux sont représentées à la figure III-11. Les distances lues sont décalées par rapport aux distances réelles d'un facteur correctif qui prend en compte le déphasage de l'onde émise par le photoélectron éjecté d'un atome de titane et réfléchi sur un atome voisin. Le spectre de  $\text{TiO}_2$  sert à extraire les paramètres de phases  $\phi_{i,j}(k)$  et d'amplitude  $A_j(k)$  nécessaires à l'évaluation des distances réelles Ti-O. Sur chaque spectre, le pic le plus intense est dû à la rétrodiffusion des atomes d'oxygène constituant la sphère des premiers

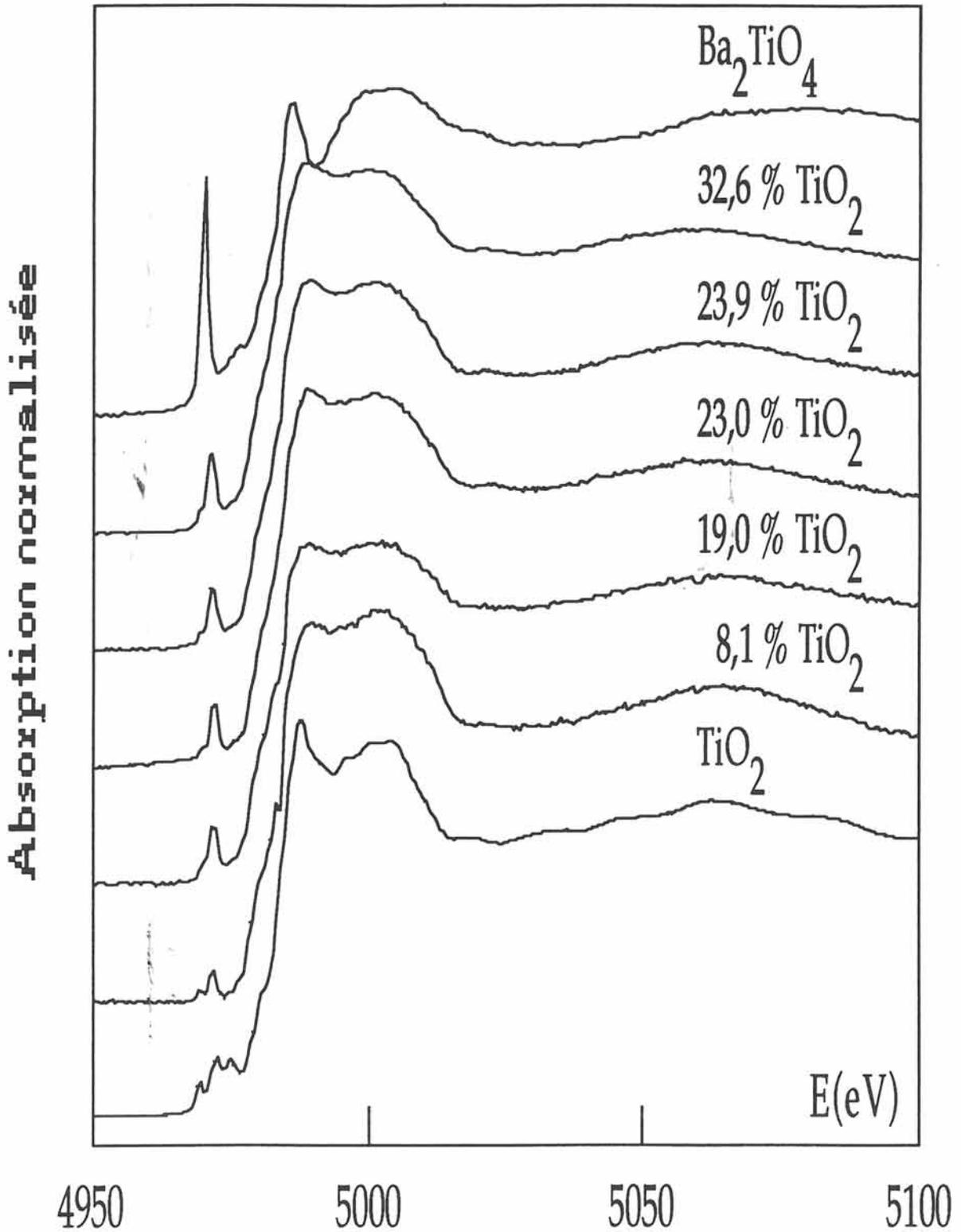


Figure III-10 Spectres XANES de  $Ba_2TiO_4$ , de  $TiO_2$  (anatase) et des verres de composition  $x Na_2O - y TiO_2 - z P_2O_5$

composés de référence	position du pic (eV)	hauteur du pic
Ba <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	4970,1	0,81
Ti Phtalocyanine [19]	4971,1	0,79
verre K <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> -2SiO <sub>2</sub> [20]	4971,4	0,58
TiO <sub>2</sub>	4969,4	0,12
	4972,6	0,22
	4974,7	0,20
verres du système Na <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	position du pic (eV)	hauteur du pic
8,1 % TiO <sub>2</sub>	4971,9	0,12
19,0 % TiO <sub>2</sub>	4971,8	0,19
23,0 % TiO <sub>2</sub>	4971,9	0,22
23,9 % TiO <sub>2</sub>	4971,8	0,22
32,6 % TiO <sub>2</sub>	4971,7	0,27

Tableau III-5 Position et hauteur des pics du préseuil des composés vitreux du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  et des composés de référence

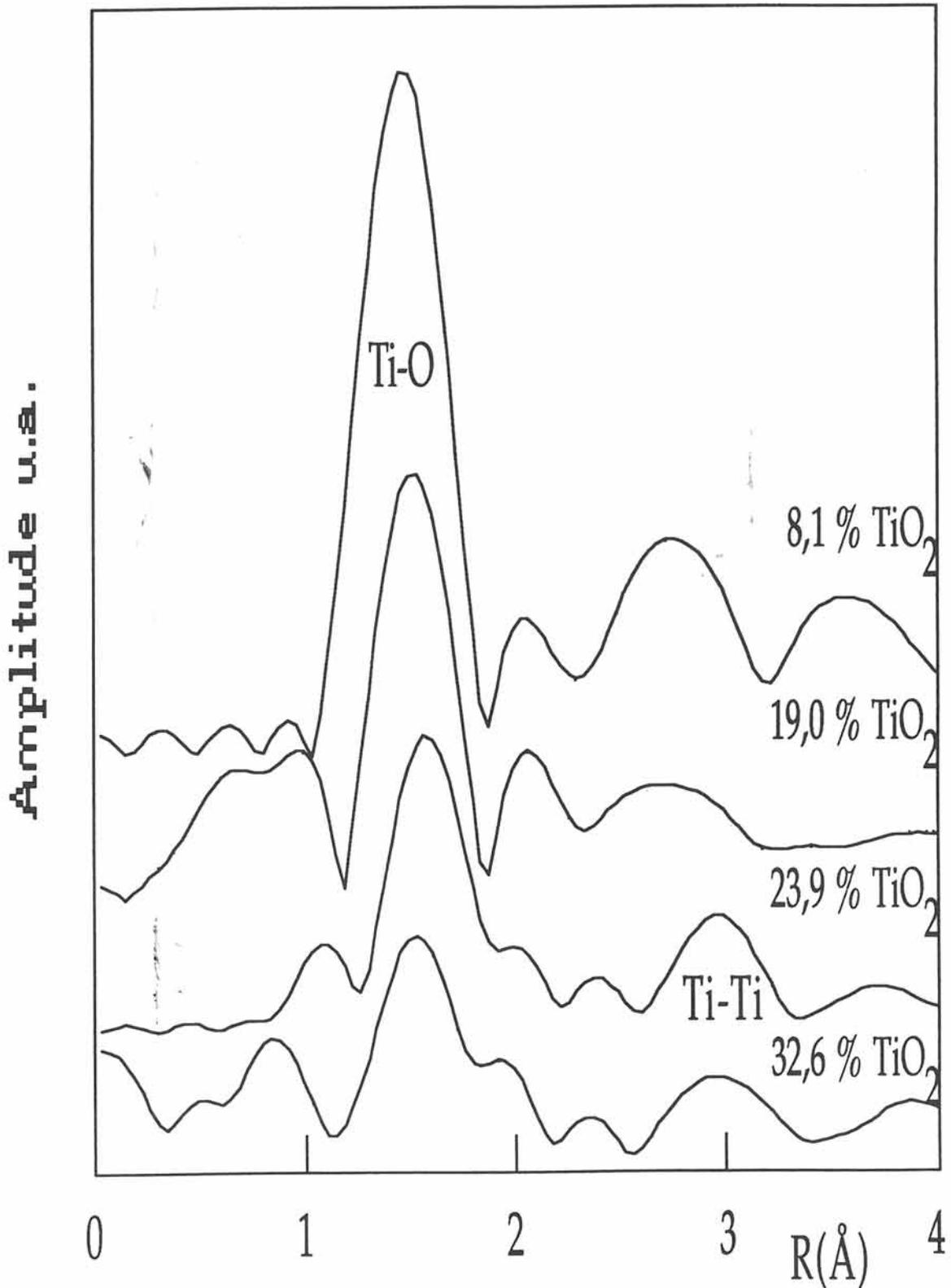


Figure III-11 Spectres des transformées de Fourier ( $\times k^3$ ) obtenus pour les verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$

voisins. Pour des taux élevés en  $\text{TiO}_2$  ( $x \geq 23\%$ ), un second pic d'intensité faible, dû cette fois à la rétrodiffusion d'atomes de titane proches voisins, apparaît aux grandes distances. Nous avons portés au tableau III-6 les paramètres d'ajustement et les paramètres structuraux obtenus par simulation des spectres expérimentaux.  $N$  désigne le nombre d'atomes identiques sur la sphère de coordination,  $R$  la distance entre l'atome absorbeur et l'atome rétrodiffuseur, le facteur de Debye-Waller  $\sigma$  caractérise la dispersion de la distance  $R$  et  $E_0$  l'énergie de seuil.

Lors de la première simulation, nous avons supposé l'existence d'une unique liaison Ti-O. Pour chaque échantillon, les meilleurs résultats sont obtenus pour une distance variant de 1,90 à 1,95 Å. Cependant, le spectre simulé  $k^3 \chi(k)$  présente des oscillations dont la période est trop grande aux faibles valeurs de  $k$  et trop petite aux valeurs de  $k$  élevées. A titre d'exemple, nous avons représenté à la figure III-12 le meilleur spectre de simulation obtenu pour le verre contenant 32,6% de  $\text{TiO}_2$  conduisant à une seule distance Ti-O de 1,95 Å. Or ce phénomène est effectivement observé lorsqu'il existe un certain pourcentage d'atomes proches voisins situés soit à une distance plus courte soit à une distance plus longue. Les simulations effectuées par la suite ont révélé l'existence d'une très courte distance qui varie de 1,61 à 1,67 Å suivant la composition du verre. Lorsqu'on tient compte de cette distance, les spectres simulés sont considérablement améliorés. Les spectres obtenus sont représentés à la figure III-13a et à la figure III-13b et comparés aux spectres EXAFS expérimentaux. Les facteurs de reliabilité sont donnés au tableau III-6.

Les paramètres de phase et d'amplitude peuvent être remis en question pour la distance courte. Aussi avons nous procédé à un ajustement des distances à partir des valeurs théoriques de  $A_j(k)$  et  $\phi_{i,j}(k)$  [21]. Cette procédure permet d'admettre pour tous les résultats annoncés une erreur de  $\pm 0,02$  Å sur la distance longue et  $\pm 0,03$  Å sur la distance courte. L'incertitude relative  $\Delta N/N$  n'est cependant pas négligeable, et devient très importante pour les oxygènes les plus proches du titane. Effectivement, une courte distance assimilée à une liaison rigide doit être caractérisée par des paramètres  $\gamma$ ,  $E_0$  et  $\sigma$  spécifiques. Par conséquent, le nombre relatif de courtes distances Ti-O est probablement surestimé.

%TiO <sub>2</sub>	liaison	N	R(Å)	$\sigma$ (Å)	$\gamma$	E <sub>0</sub> (eV)	résidu
8,1	Ti-O	5	1,90	0,04	0,9	4981	0,003
	Ti-O	1	1,61	0,04	0,9	4981	
19,0	Ti-O	4	1,91	0,05	1,0	4983	0,010
	Ti-O	1	1,67	0,05	1,0	4983	
23,9	Ti-O	4	1,95	0,075	0,8	4988	0,007
	Ti-O	1	1,69	0,075	0,8	4988	
	Ti-Ti	1	3,38	0,010	1,5	4981	0,030
32,6	Ti-O	4	1,94	0,085	1,0	4984	0,007
	Ti-O	1	1,66	0,085	1,0	4984	
	Ti-Ti	1	3,40	0,041	1,5	4981	0,015

Tableau III-6 Paramètres d'ajustement et structuraux obtenus par simulation des spectres expérimentaux

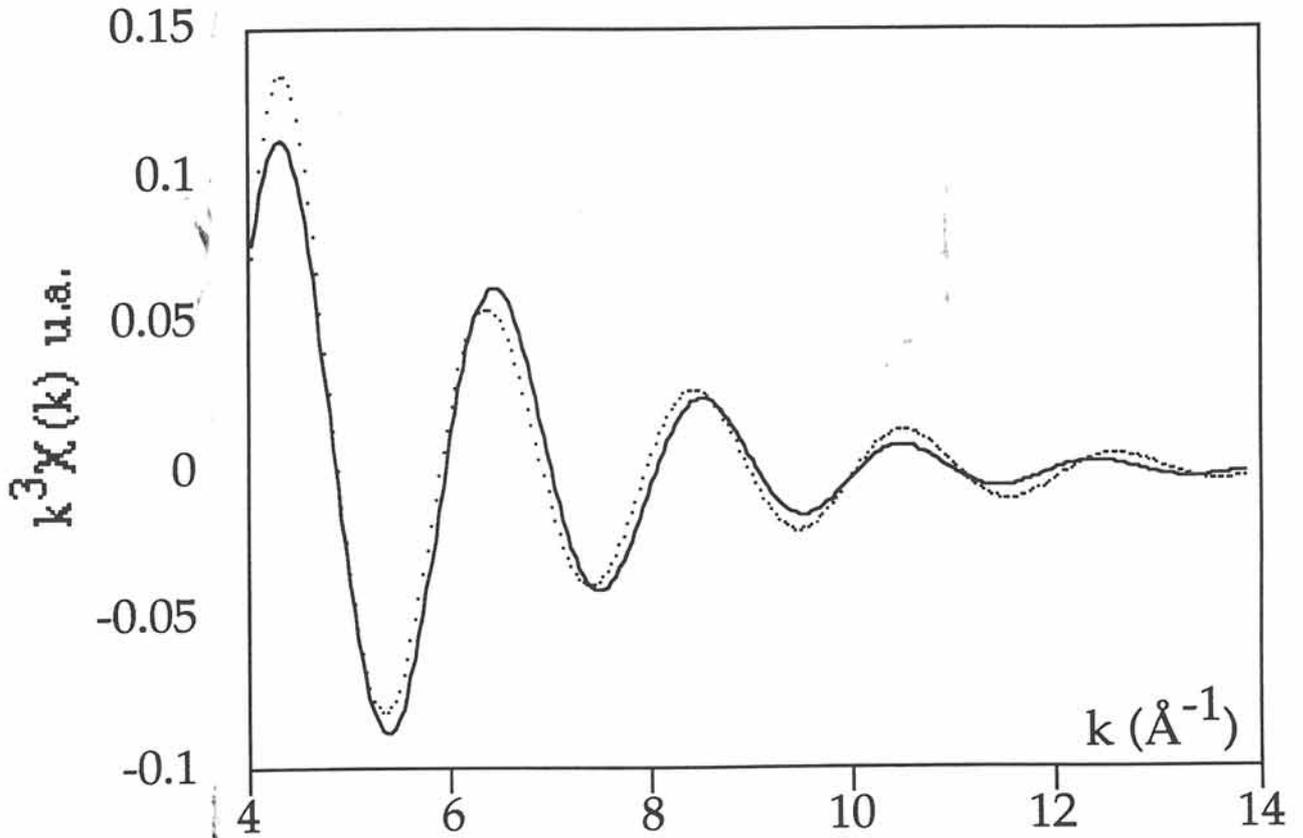


Figure III-12 Simulation de la première couche atomique entourant le titane dans un verre contenant 32,6% de  $\text{TiO}_2$  en faisant varier une seule distance (optimisation obtenue pour une valeur de  $1,95\text{\AA}$ )

..... expérimental      ——— théorique

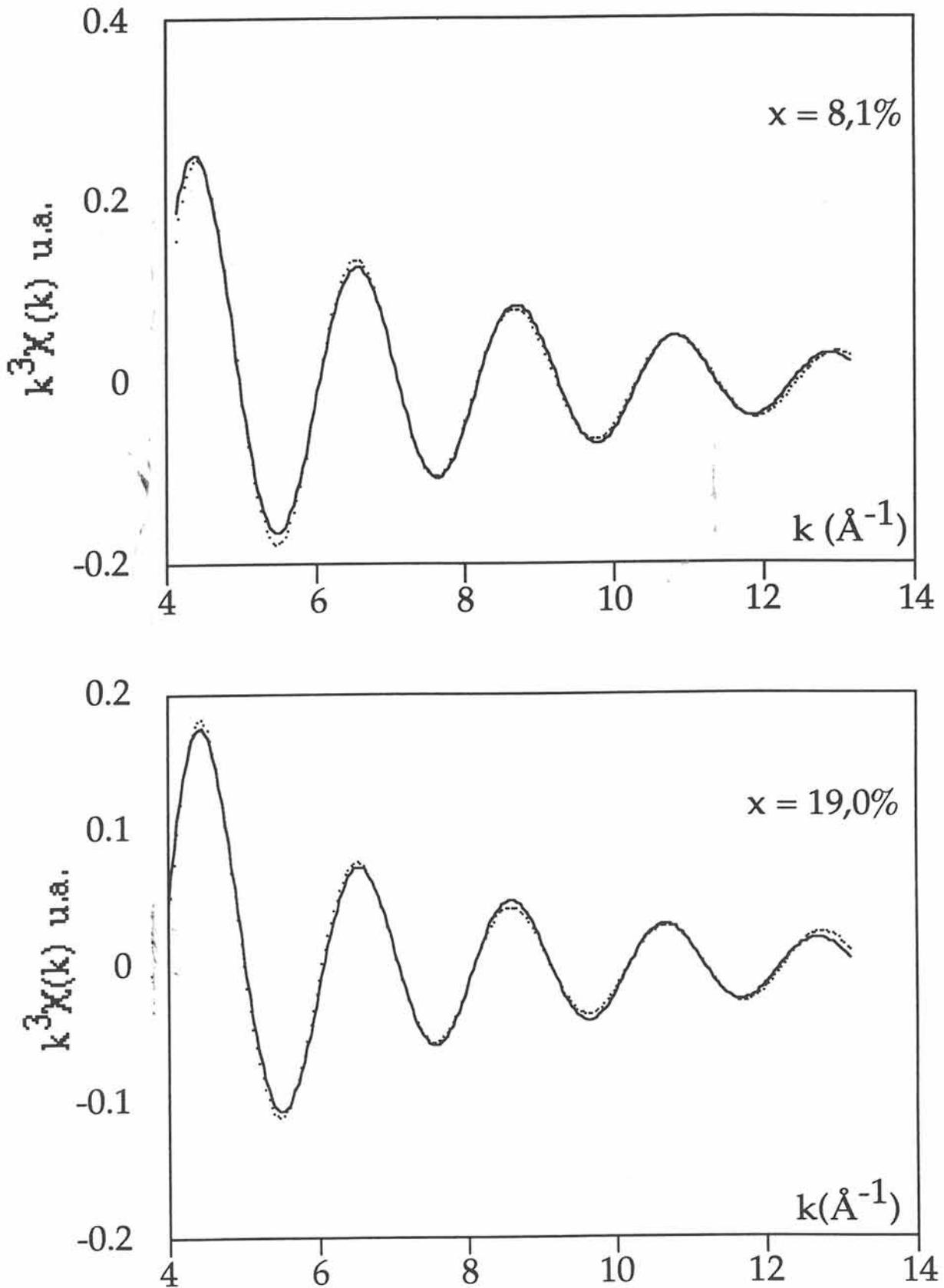


Figure III-13a Simulation de la première couche pour les verres contenant respectivement 8,1 et 19 % molaire en  $\text{TiO}_2$

..... expérimental      ——— théorique

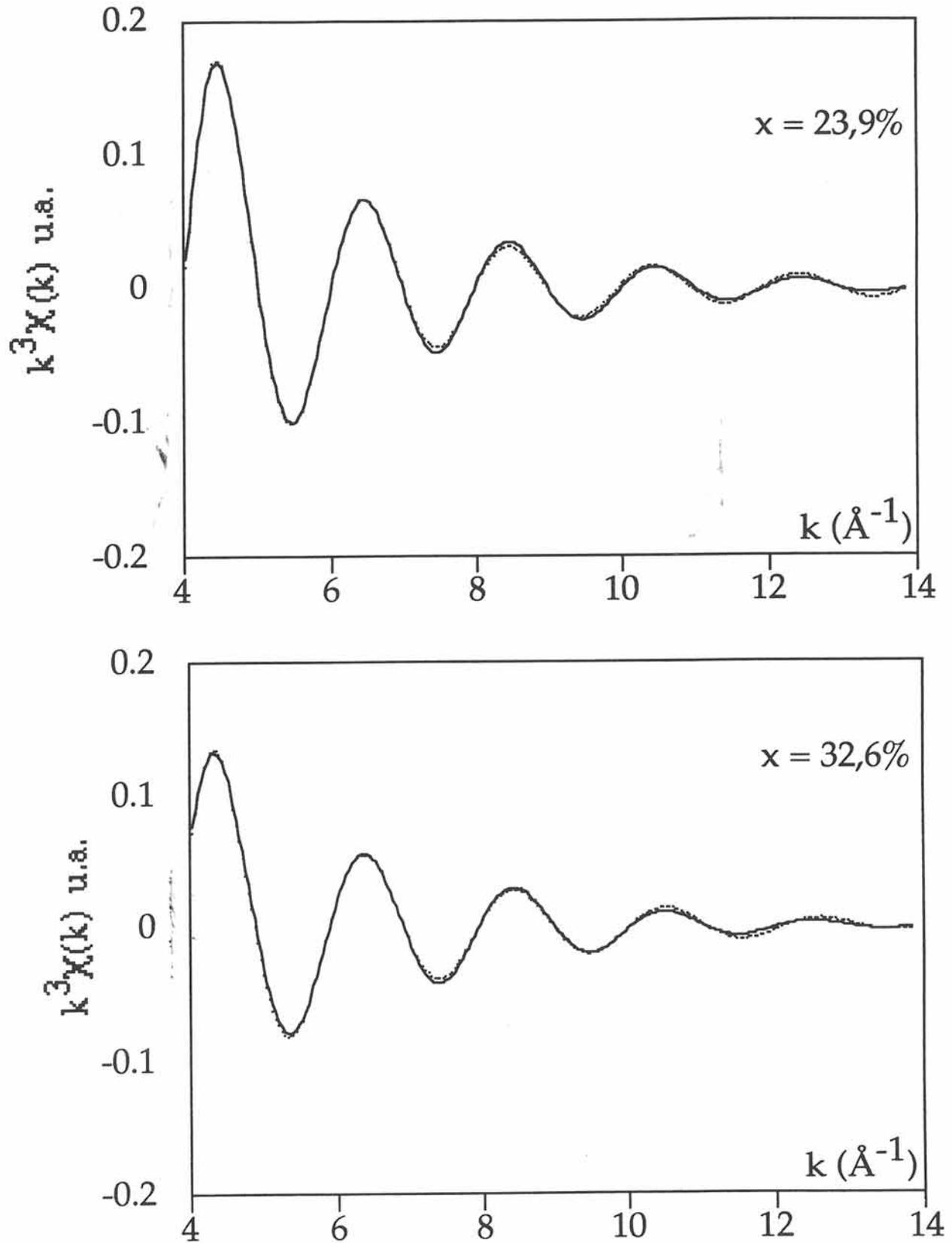


Figure III-13b Simulation de la première couche pour les verres contenant respectivement 23,9 et 32,6 % molaire en  $\text{TiO}_2$

..... expérimental      ——— théorique

En l'absence de référence appropriée, la deuxième couche a été filtrée et simulée pour  $x = 23,9$  et  $32,6\%$  en utilisant les paramètres théoriques de M. K. Teo et al. [21]. Cette simulation pour le verre contenant  $32,6\%$  de  $\text{TiO}_2$  est représentée à la figure III-14. Elle correspond à des atomes de titane situés à  $3,4 \text{ \AA}$  [20]. L'identification de l'atome rétrodiffuseur a été déterminée en comparant l'enveloppe de la courbe expérimentale  $k^3 \chi(k)$  à l'évolution de l'amplitude de rétrodiffusion en fonction de  $k$  de l'atome susceptible de se trouver à  $3,4 \text{ \AA}$ . Aussi avons nous porté à la figure III-15 les amplitudes respectives du titane, du sodium et du phosphore en fonction de  $k$ . Tandis que les courbes relatives au sodium et au phosphore diminuent exponentiellement avec les valeurs croissantes de  $k$ , celle relative au titane augmente puis décroît après avoir atteint un maximum pour  $k$  proche de  $6 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous avons donc conclu à la présence de titane dans cette seconde couche. Or, dans les matériaux amorphes, il est rare d'observer un signal EXAFS à une si grande distance. On peut donc supposer que celui-ci a été amplifié par un atome oxygène intermédiaire dans le quasi-alignement des atomes de titane [22]. Dans ce cas, les valeurs de  $N$  et de  $\sigma$  ne sont pas représentatives.

### III. 3. 2. 3 Discussion

Les spectres XANES fournissent des informations sur l'environnement du titane au sein de la matrice phosphatée. Les pics du préseuil sont reliés à la transition du photoélectron depuis l'état fondamental  $1s$  vers les états liés  $3d$ . Ces états sont sensibles au champ cristallin autour de l'atome absorbeur Ti [19, 20, 23]. Dans la théorie des orbitales moléculaires, une transition vers les niveaux moléculaires issus des niveaux  $3d$  du métal est interdite en site centrosymétrique. Cependant, une légère distorsion du site conduit à la relaxation des règles de sélection et il apparaît alors trois pics dans le préseuil dont les intensités sont relativement faibles. Lorsque le degré de distorsion augmente, l'intensité de l'un des pics croît au détriment de celles des deux autres pics du triplet. Ainsi, le pic le plus intense, observé pour chaque verre à  $4971,8 \text{ eV}$ ,

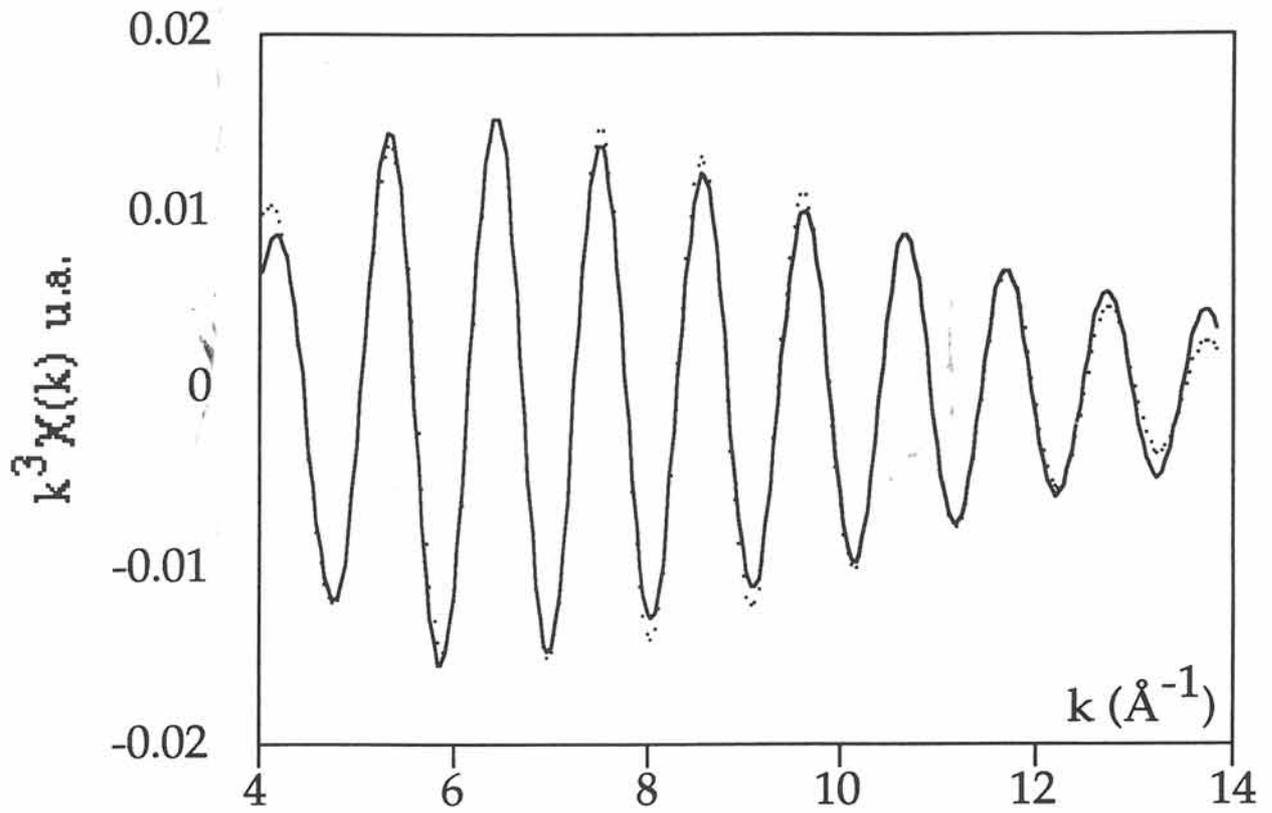


Figure III-14 Simulation de la deuxième couche pour le verre contenant 32,6% de  $\text{TiO}_2$

..... expérimental      ——— théorique

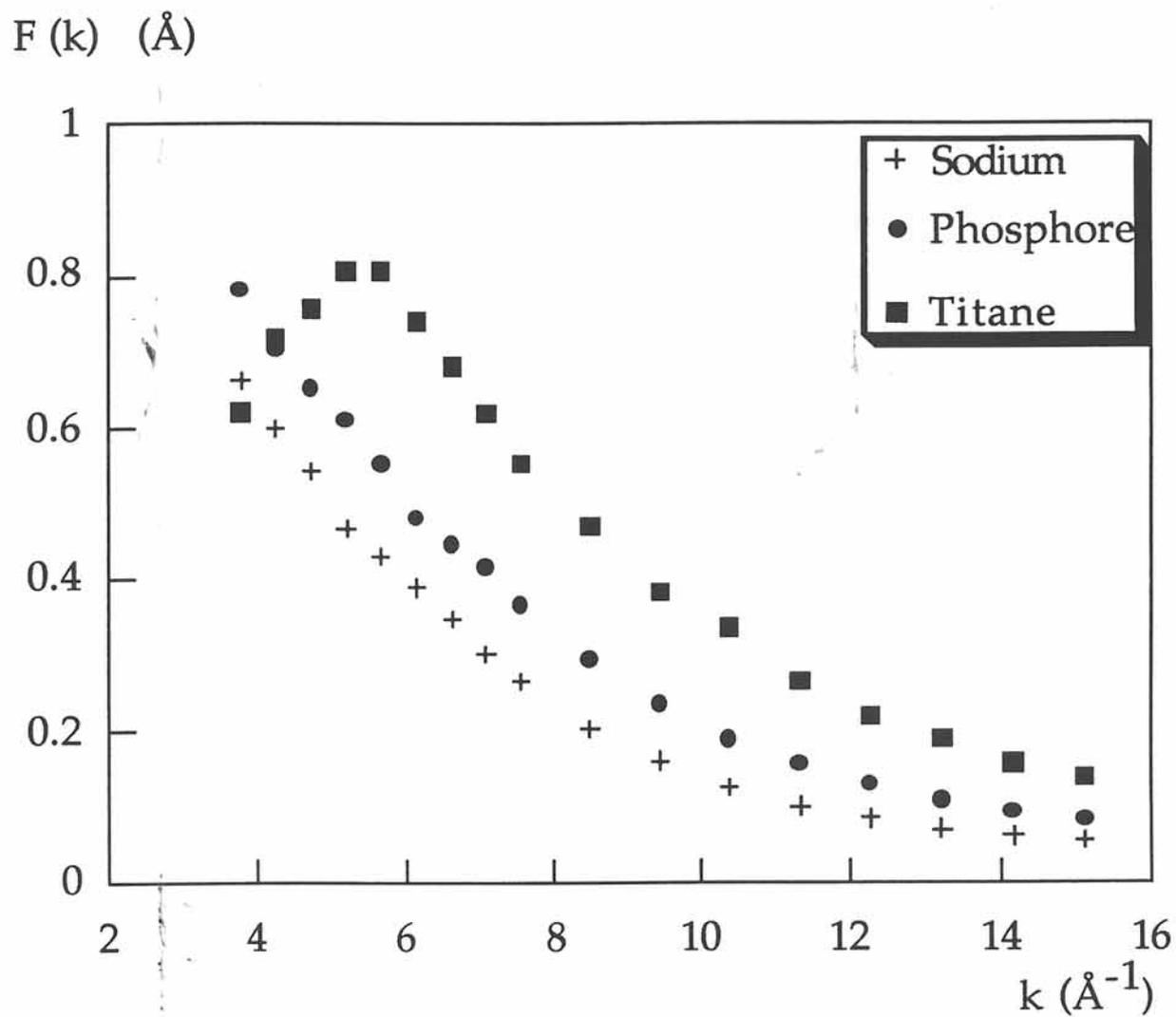


Figure III-15 Evolution de l'amplitude de rétrodiffusion du titane, du phosphore et du sodium en fonction de  $k$

témoigne de la présence d'un second type de site pour le titane autre que le site octaédrique. Il peut être attribué à des sites de coordinence 5. Son intensité croît avec la concentration molaire en  $\text{TiO}_2$ .

L'existence d'une liaison courte est confirmée par l'analyse EXAFS. Elle est de  $1,67 \text{ \AA}$  pour des concentrations en  $\text{TiO}_2$  de 19, 23,9 et 32,6%. Cette distance se rencontre en général dans un environnement pyramidal à base carrée, la distance longue est relative aux autres liaisons de la pyramide et de l'octaèdre [20, 24]. Cependant, le nombre de voisins n'est pas représentatif et ne permet donc pas de déterminer les proportions relatives des deux types de site dans nos verres. Pour le composé le plus riche en oxyde de titane, une simulation est réalisée en laissant varier indépendamment les paramètres  $\sigma$  et  $\gamma$  pour chaque type de liaison. On constate une amélioration de la qualité de la simulation et le meilleur résultat obtenu correspond aux valeurs suivantes,  $N_1$  et  $N_2$  représentant les nombres respectifs de liaisons longues et courtes :

$$\begin{array}{llll} N_1 = 5,2 & R_1 = 1,94 & \sigma_1 = 0,09 & \gamma_1 = 1,4 \\ N_2 = 0,4 & R_2 = 1,66 & \sigma_2 = 0,02 & \gamma_2 = 0,8 \end{array}$$

La distance longue est une moyenne sur les six liaisons longues de l'octaèdre et les quatre liaisons plus grandes de la pyramide (Figure III-16).

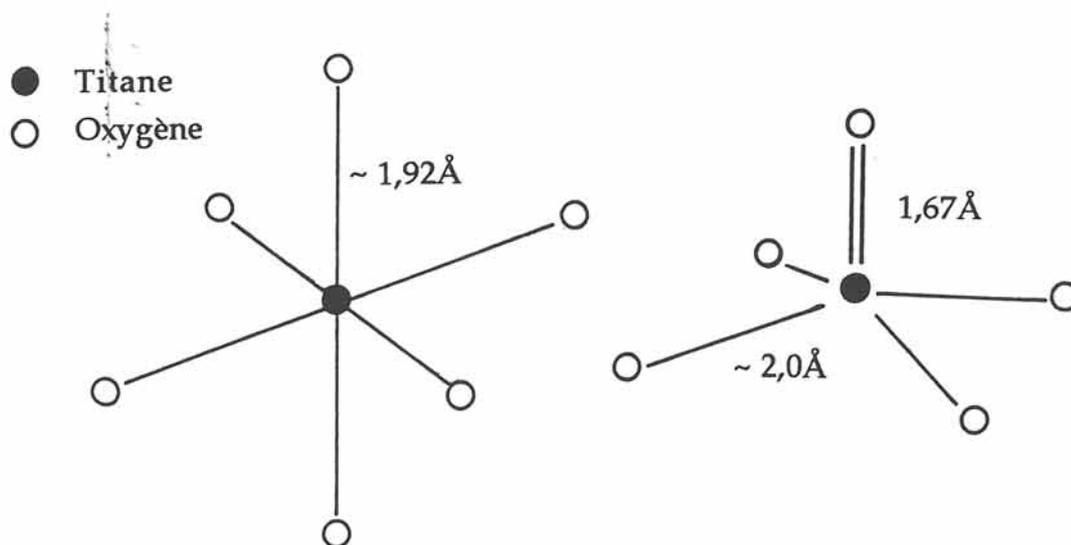


Figure III-16 Environnement du titane en site octaédrique et en site pyramidal à base carrée.

La valeur de  $N_1$  nous permet de déterminer les proportions respectives de sites pyramidaux et octaédriques. Le calcul donne 40% de sites où le titane est en coordinence 5. La hauteur du pic le plus intense du préseuil, comparée à celle obtenue pour le verre de composition  $K_2O - TiO_2 - 2SiO_2$  donné dans la littérature comme ayant 100% de titane en site pyramidal, rend compte d'un taux d'occupation d'environ 45% (Tableau III-5). Ces valeurs ne peuvent évidemment fournir qu'une indication qualitative en l'absence de référence appropriée.

De plus, les résultats EXAFS montrent que le paramètre de désordre  $\sigma$  augmente avec le taux en titane. Ceci peut provenir d'une plus grande dispersion des distances longues qui existent à la fois dans les sites octaédriques et pyramidaux. Comme le nombre de sites pentacoordonnés augmente avec la concentration molaire en  $TiO_2$  et que les distances du plan carré sont probablement un peu plus longues que celles de l'octaèdre, l'écart des distances à la valeur moyenne devient plus important. D'autre part, l'hypothèse d'un continuum d'arrangements du titane pour chaque type de site, au fur et à mesure que l'on introduit du  $TiO_2$ , peut être également retenue.

Pour  $x = 8,1\%$ , la très courte distance Ti-O de 1,61 Å est proche de la liaison la plus courte observée dans le cristal de  $K_2Ti_2O_5$  [25]. Pour cette faible concentration en  $TiO_2$ , la majorité des sites occupés sont des octaèdres. La liaison particulièrement courte est attribuée à des entités  $TiO_5$  isolées dans la matrice. Pour des concentrations supérieures, le titane passe progressivement de la coordinence 6 à la coordinence 5. La simulation de la seconde couche à 3,4 Å montre que les chaînes Ti-O-Ti-O..., comparables à celles de  $KTiOPO_4$  où il y a alternance de liaisons Ti-O à 1,981 Å et 1,716 Å, se forment et participent au réseau [26]. Les atomes d'oxygène sont alors communs à deux atomes de titane voisins, la distance courte Ti-O étant alors de 1,67 Å.

### III. 3. 3 Bilan structural

#### III. 3. 3. 1 Rétrospective sur les groupements $\text{TiO}_5$ dans les oxydes

##### III. 3. 3. 1. 1 Cas des cristaux

Dans le cristal  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ , les bipyramides trigonales  $\text{TiO}_5$  légèrement distordues sont liées par les arêtes et les sommets. Les distances Ti-O varient de 1,57 à 2 Å [25]. Dans  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  et la fresnoite  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , le polyèdre de coordination est une pyramide à base carrée. Les distances Ti-O au sein des groupements  $\text{TiO}_5$  sont comprises entre 1,78 et 1,94 Å dans  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$ , entre 1,71 et 2 Å dans  $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$  [24, 27]. La structure de la fresnoite comporte des pyramides possédant une distance Ti-O plus courte de 1,66 Å [28, 29], tandis que les quatre atomes de la base sont disposés autour de l'ion titane à 2 Å. Le titane est déplacé du centre de la base carrée d'environ 0,59 Å. Les bandes Raman observées respectivement à 905, 801 et 860  $\text{cm}^{-1}$  pour  $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Y}_2\text{TiO}_5$  et  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  sont attribuées aux vibrations des courtes distances Ti-O [20, 30].

##### III. 3. 3. 1. 2 Cas des verres

Dans des systèmes vitreux, la coordinence 5 du titane a également été mise en évidence. Ainsi dans des silicates, A. A. Loshmanov et C. A. Yarker ont montré respectivement par diffraction de neutrons que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  était entouré de cinq oxygènes, ensemble formant une pyramide à base carrée [20, 31]. Dans le système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ , le titane passe de la coordinence 6 à la coordinence 5 par augmentation du rapport  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [31]. Dans le verre  $\text{K}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - 2 \text{SiO}_2$ , C. A. Yarker révèle l'existence d'une séparation entre deux atomes de titane de 3,40 Å [20]. Considérant que la distance Ti-O courte met en jeu un oxygène non pontant, il déduit que les groupements  $\text{TiO}_5$  sont liés entre eux par les oxygènes de la base formant un angle Ti-O-Ti d'environ 120°.

### III. 3. 3. 2 Discussion sur l'existence des chaînes Ti-O-Ti dans les verres du système $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$

Lors d'une récente étude par diffraction de neutrons sur les verres du système  $(1-x) \text{NaPO}_3 - x \text{TiO}_2$ , C. Rousselot et al. ont conclu à la présence unique de groupements  $\text{TiO}_6$  dont la distance moyenne Ti-O est égale à 1,95 Å [2]. La fonction de distribution radiale présentait également un pic à 3,40 Å. Ces auteurs ont dénombré l'ensemble des paires Ti-X susceptibles d'apparaître à cette distance en se référant aux distances interatomiques observées dans le phosphate  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  de structure Nasicon [2]. Le pic est alors attribué aux liaisons Ti-P (~ 3,33 Å) et Ti-Na (~ 3,16 Å). Ne tenant pas compte de l'éventuelle formation de ponts Ti-O-Ti, ces auteurs concluent que l'ion  $\text{Ti}^{4+}$  doit être entouré de six groupements phosphates. Or nous avons mis en évidence dans les spectres Raman des verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  des bandes de vibration des liaisons Ti-O qui n'apparaissent pas dans ceux des composés de structure Nasicon. D'autre part, la simulation EXAFS du pic observé à 3,40 Å montre qu'il s'agit d'une séparation Ti-Ti. La présence de ce pic en EXAFS, dans un composé amorphe, suggère qu'un atome d'oxygène ponté les deux atomes de titane.

### III. 3. 3. 3 Conclusion

Dans le système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ , l'atome de titane passe de la coordinence 6 à la coordinence 5 lorsque le rapport molaire  $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  augmente. Aux fortes concentrations en  $\text{TiO}_2$ , des chaînes Ti-O-Ti se forment avec probablement alternance de liaisons courtes et de liaisons longues comme dans le cas de KTP ou formation d'un angle Ti-O-Ti inférieur à 180°. La bande Raman observée vers  $900 \text{ cm}^{-1}$  peut être attribuée sans ambiguïté aux vibrations des liaisons Ti - O de 1,67 Å. La bande à  $740 \text{ cm}^{-1}$  est due à la formation de chaînes Ti-O-Ti entre les groupements  $\text{TiO}_5$ .

### III. 4 Propriétés optiques des verres du système $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$

#### III. 4. 1 Mesures des indices $n_0$ et $n_2$

Les valeurs expérimentales des indices linéaires et non linéaires, correspondant à deux séries de verre du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ , sont portées au tableau III-7. Les valeurs mesurées pour le SF59 (verre Schott), qui est une référence dans la littérature, y sont également données. L'évolution des indices linéaires et non linéaires est fortement liée à la concentration molaire en  $\text{TiO}_2$ . Les figures III-17 et III-18 représentent respectivement  $n_0$  et  $n_2$  en fonction du pourcentage molaire en  $\text{TiO}_2$ . Pour  $x$  variant de 8,1 à 34,5%, la valeur de  $n_2$  est multipliée par 6. L'ordre de grandeur de  $n_2$  pour ces verres est comparable à celui de l'étalon. L'échantillon le plus riche en  $\text{TiO}_2$  présente un indice  $n_2$  d'environ 2/5 la valeur du SF59.

#### III. 4. 2 Mesures de l'effet thermique

L'absorption du matériau soumis à l'intensité du faisceau lumineux conduit à un second type d'effets non linéaires. Le déphasage qui en résulte est alors lié à une faible variation thermique de l'indice de réfraction et à une éventuelle modification de la géométrie de l'échantillon. Il est difficile a priori de déterminer s'il y a eu ou non élongation du matériau. Aussi, la mesure de l'effet thermique, telle qu'elle est décrite au § II. 2. 3, doit être considérée comme représentative des deux processus possibles. Les valeurs expérimentales sont données au tableau III-8. La comparaison entre les valeurs obtenues pour chacun des verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  et celle relative au verre de référence montre que les verres étudiés présentent une très faible absorption.

% molaire en TiO <sub>2</sub>	n <sub>0</sub> (± 0,005)	n <sub>2</sub> (10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W)
Série 1		
8,1	1,559	0,6 ± 0,1
13,5	1,589	1,0 ± 0,2
19,0	1,613	1,0 ± 0,5
23,0	1,690	2,6 ± 0,4
23,9	1,664	2,6 ± 0,6
32,6	1,763	3,1 ± 0,3
Série 2		
12,8	1,581	1,3 ± 0,2
16,7	1,627	1,5 ± 0,2
23,2	1,665	2,0 ± 0,3
28,3	1,734	2,6 ± 0,4
34,5	1,726	3,3 ± 0,4
SF59 (silicate de plomb)	1,985	7,5 ± 0,6

Tableau III-7 Valeurs expérimentales des indices linéaire n<sub>0</sub> et non linéaire n<sub>2</sub> obtenues pour deux séries de verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et comparées à celles de la référence SF59

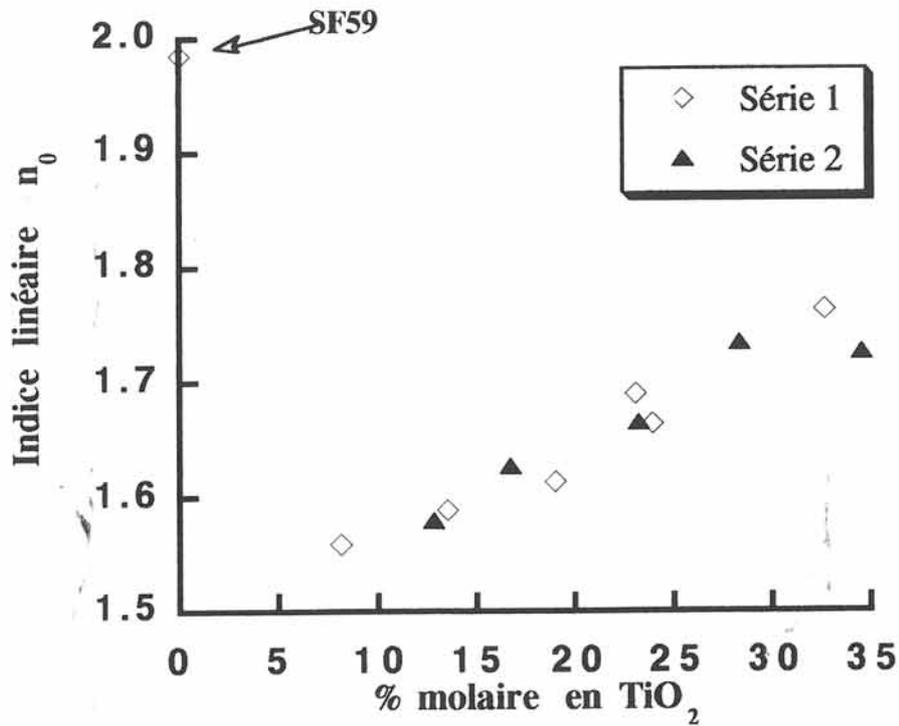


Figure III-17 Indice linéaire  $n_0$  en fonction du % molaire en  $\text{TiO}_2$

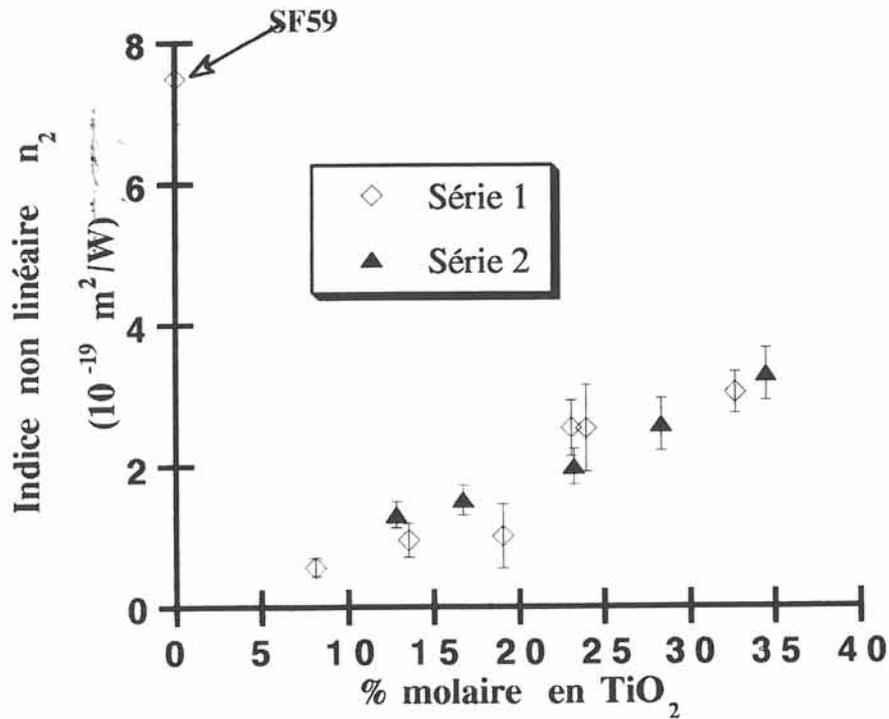


Figure III-18 Indice non linéaire  $n_2$  en fonction du % molaire en  $\text{TiO}_2$

% molaire en TiO <sub>2</sub>	Mesure de l'effet thermique (10 <sup>-4</sup> u.a)
Série 1	
8,1	1,1
13,5	1,9
19,0	7,4
23,0	0,5
23,9	0,8
32,6	2,8
Série 2	
12,8	9,8
16,7	11,1
23,2	6,2
28,3	1,5
34,5	0,1
SF59 (silicate de plomb)	54,0

Tableau III-8 Valeurs expérimentales de l'effet thermique pour les verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comparées à la valeur obtenue pour la référence SF59

### III. 4. 3 Facteur de mérite

#### a/ Définition

La performance d'un matériau pour l'optique non linéaire est évaluée en tenant compte des différents effets non linéaires produits et des impératifs liés à l'application elle-même.

Pour un dispositif de commutation optique, le critère de choix plus communément appelé facteur de mérite est donné par la relation:

$$F = \frac{\text{variation rapide de l'indice } n}{\text{variation de l'indice due à un effet thermique accumulé}} = \frac{\Delta n \text{ rapide}}{\Delta n \text{ lent}}$$

$\Delta n$  rapide représente l'effet Kerr.  $\Delta n$  lent dépend principalement de l'énergie déposée par le faisceau pendant le temps de commutation. Il est donc fonction de l'absorption résiduelle  $\alpha$  et du temps caractéristique du processus:

$$\Delta n_{\text{lent}} = \tau C_{\text{Th}}$$

#### b/ Calcul du facteur de mérite pour les verres du système $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$

Pour chacun des verres étudiés, nous connaissons la valeur de  $n_2$ . D'autre part, nous avons vu que la variation rapide de l'indice était due à un effet non linéaire de type Kerr quasi instantané aussi bien pour les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  que pour le verre SF59 de Schott. Par conséquent, le temps de réponse  $\tau$  de ces milieux est identique et de l'ordre de la femtoseconde. Pour effectuer le calcul, il ne reste plus qu'à déterminer la valeur du coefficient  $C_{\text{Th}}$ . Ne disposant pas de modèle adéquat pour décrire précisément ce coefficient, nous avons évalué le facteur de mérite pour chacun des verres étudiés par rapport à celui connu du SF59 dont le calcul repose sur l'origine de la non linéarité[32].

A partir du facteur de mérite de la référence SF59 et des valeurs expérimentales de l'indice  $n_2$  et de l'effet thermique, le calcul se décompose comme suit:

$$\tau_{\text{verre}} = \tau_{\text{SF59}} \text{ (réponse électronique)}$$

$$n_{2 \text{ verre}} = x n_{2 \text{ SF59}}$$

$$C_{\text{Th.verre}} = y C_{\text{Th.SF59}}$$

Le facteur  $y$  tel que nous l'avons défini n'est en fait rien d'autre que la valeur relative de l'effet thermique calculée pour chacun des verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ . Nous écrivons:

$$F_{\text{verre}} = \frac{n_{2 \text{ verre}}}{\tau C_{\text{Th.verre}}} = \frac{x n_{2 \text{ SF59}}}{\tau y C_{\text{Th.SF59}}} = \frac{x}{y} F_{\text{SF59}}$$

Le facteur de mérite de SF59 est égal à  $5 \cdot 10^5$  pour un temps caractéristique du processus de 1 ps et un indice  $n_2$  de  $6,8 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{W}$  [32]. Comme  $F$  est proportionnel à  $n_2$  et inversement proportionnel à  $\tau$ , nous le recalculons ici pour une impulsion de 100 fs. Nous obtenons:

$$F_{\text{SF59}} = 5 \cdot 10^6$$

Le tableau III-9 rend compte des valeurs relatives du facteur de mérite calculées pour les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ . Tous les verres étudiés présentent un facteur de mérite 1 à 240 fois supérieur à celui de la référence ce qui les place parmi les matériaux les plus prometteurs pour la commutation. Cependant, ces résultats montrent une importante dispersion directement liée à celle des valeurs de l'effet thermique. Ceci prouve combien il est important d'obtenir des matériaux homogènes de grande qualité optique avec le minimum de défauts.

% molaire en TiO <sub>2</sub>		$\frac{F_{\text{verre}}}{F_{\text{SF59}}}$
Série 1		
	8,1	3,9
	13,5	3,8
	19,0	1,0
	23,0	37,4
	23,9	23,4
	32,6	8,0
Série 2		
	12,8	1,0
	16,7	1,0
	23,2	2,3
	28,3	12,5
	34,5	237,6
SF59 (silicate de plomb)		1,0

Tableau III-9 Comparaison entre les facteurs de mérite calculés pour les verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et celui de la référence SF59

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

1. A. Kishioka, M. Haba, M. Amagasa  
Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 10, 2493, 1974
2. C. Rousselot, E. El Rhess, J. P. Malugani, R. Mercier, M. F. Mercier,  
A. Kishioka  
Solid State Ionics, 58, 71, 1992
3. C. Duchesne, E. Fargin, R. Olazcuaga, G. Le Flem, S. Krimi,  
I. Mansouri, A. El Jazouli  
Journal de Physique IV  
Colloque C2, supplément au Journal de Physique III, 2, 261, 1992
4. S. Krimi, A. El Jazouli, L. Rabardel, M. Couzi, I. Mansouri, G. Le Flem  
J. Solid State Chem., 102, 400, 1993
5. J. Verniolle  
Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Bordeaux I, 1980
6. D. E. Scaife  
Sol. Energy, 25, 41, 1980
7. J. D. Bierlein, H. Vanherzeele  
J. Opt. Soc. Amer. B, 6, 4, 622, 1989
8. I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel  
Z. Kristallogr., 139, 103, 1974
9. S. Sakka, F. Miyaji, K. Fukumi  
J. Non-Cryst. Solids, 112, 64, 1989

10. T. Furukawa, W. B. White  
*Phys. Chem. Glasses*, 20, 69, 1979
11. C. E. Bamberger, G. M. Begun  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, C48, 3, 70, 1987
12. Y. Yong, P. Wenquin  
*Mater. Res. Bull.*, 25, 841, 1990
13. P. Tarte, A. Rulmont, C. Merckaert-Ansay  
*Spectrochim. Acta*, A42, 9, 1009, 1986
14. B. O. Mysen, F. J. Ryerson, D. Virgo  
*Amer. Mineral.*, 65, 1150, 1980
15. C. E. Bamberger, G. M. Begun, O. B. Cavin  
*J. Solid State Chem.*, 73, 317, 1988
16. P. Pascal  
*Nouveau traité de Chimie Minérale*, Masson et Cie, Tome IX, 1963
17. J. A. Bland  
*Acta Cryst.*, 14, 875, 1961
18. D. E. Rase, R. Roy  
*J. Amer. Ceram. Soc.*, 38, 102, 1955
19. F. Babonneau, S. Doeuff, A. Leautic, C. Sanchez, C. Cartier,  
M. Verdaguer  
*Inorg. Chem.*, 27, 3166, 1988
20. C. A. Yarker, P. A. V. Johnson, A. C. Wright, J. Wong, R. B. Greigor,  
F. W. Lytle, R. Sinclair  
*J. Non-Cryst. Solids*, 79, 117, 1986

21. B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger, B. M. Kincaid  
J. Amer. Chem. Soc., 99, 3854, 1977
22. X-Ray Absorption, éd. D. C. Koningsberger et R. Prins,  
John Wiley et fils, 1988
23. T. Dumas, J. Petiau  
J. Non-Cryst. Solids, 81, 201, 1986
24. Yu. K. Egorov-Tiemenko, M. A. Simonov, N. V. Belov  
Sov. Phys. Dokl., 23, 289, 1978
25. S. Andersson, A. D. Wadsley  
Acta Chem. Scand., 15, 663, 1961
26. P. A. Thomas  
"Materials for nonlinear and electrooptics"  
Inst. Phys. Conf. Ser. n°103, Part 1, 53, 1989
27. W. G. Mumme, A. D. Wadsley  
Acta Cryst., B24, 1327, 1968
28. R. Masse, J. C. Grenier, A. Durif  
Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 90, 20, 1967
29. P. B. Moore, S. J. Louisnathan  
Z. Kristallogr., 130, 438, 1969
30. G. Blasse  
J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 639, 1979
31. A. A. Loshmanov, V. N. Sigaev, R. Ya. Khodakovskaya,  
N. M. Pavlushkin, I. I. Yamzin  
Proc. 10th Int. Congress Glass, Kyoto, 1974

32. S. R. Friberg, P. W. Smith  
IEEE, J. of Quantum Electronics, QE-23, n°12, 2089, 1987

## **Chapitre IV**

**Théorie dite "de l'orbitale de liaison" relative  
à la réponse électronique linéaire et non  
linéaire dans les cristaux ioniques**

#### IV. 1 Introduction au modèle de M. E. Lines

La théorie de la polarisabilité sert de fondement au modèle le plus classique utilisé pour les calculs des propriétés optiques des cristaux. Dans une approche simplifiée, chaque ion ou groupement ionique de la structure est représenté par un dipôle ponctuel ayant une polarisabilité intrinsèque indépendamment de l'environnement cristallin. A l'échelle macroscopique, la constante diélectrique du milieu est reliée à la somme des polarisabilités des ions par la relation:

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi N \sum_i \alpha_i}{1 - N \sum_i \Gamma_i \alpha_i} \quad (1) \quad (\text{ues})$$

où  $\alpha_i$  et  $\Gamma_i$  sont respectivement la polarisabilité et le facteur de champ local pour l'ion  $i$ .  $N$  représente le nombre d'ions  $i$  par unité de volume [1].

Pour un réseau cubique d'ions isolés,  $\Gamma$  est égal à  $4\pi/3$  et l'équation (1) prend la forme bien connue:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N \alpha_0 \quad (2) \quad (\text{ues})$$

$$\text{avec } \alpha_0 = \sum_i \alpha_i$$

Cependant, pour la plupart des solides, on ne peut pas se limiter à une symétrie cubique ou à des ions isolés dont les polarisabilités sont toutes additives. Dans ce cas général, la théorie ne permet ni d'accéder au paramètre  $\Gamma$  ni d'expliquer une réponse optique résultant d'un processus interionique.

M. E. Lines se propose de décrire la réponse électronique en terme de processus interionique par une analyse de la liaison anion-cation. Le formalisme adopté, analogue à celui introduit pour les semi-conducteurs covalents, décrit à l'échelle locale les orbitales liantes et antiliantes résultant de l'interaction entre les fonctions d'onde anioniques et cationiques. Toutefois, il introduit deux paramètres importants qui sont respectivement

Toutefois, il introduit deux paramètres importants qui sont respectivement le paramètre de recouvrement d'orbitales, et la différence de taille entre les orbitales de l'anion et du cation qui se combinent pour former l'orbitale moléculaire de liaison de type ionique ou covalent.

Cette description de l'orbitale de liaison lui permet d'évaluer dans un premier temps la réponse électronique microscopique linéaire et non linéaire puis, par sommation des composantes microscopiques sur l'ensemble des mailles cristallines, de calculer la réponse macroscopique pour chaque structure cristalline [2, 3, 4].

#### IV. 2 Mise en équation de la réponse linéaire dans les cristaux ioniques

La théorie dite "de l'orbitale de liaison" décrit la réponse des électrons de liaison à une onde électromagnétique considérée comme une perturbation. Chacune des orbitales liantes ou antiliantes est une combinaison linéaire de deux orbitales atomiques normalisées  $|h_M\rangle$  et  $|h_X\rangle$  centrées respectivement aux sites du cation M et de l'anion X.

Les excitations électroniques virtuelles qui dominent la réponse des électrons couplent les orbitales de la bande de valence essentiellement de type p anionique, et la bande de conduction relativement large formée par les orbitales vides du cation. Ces niveaux vides de la bande de conduction sont essentiellement de caractère s bien qu'une contribution des orbitales p ne soit pas exclue a priori. Pour les matériaux ne comportant pas d'éléments de transition, les orbitales d sont considérées suffisamment éloignées en énergie pour que leur interaction électronique avec les orbitales p de l'anion ne soit pas significative.

#### IV. 2. 1 Moment dipolaire d'une liaison en l'absence d'une perturbation électromagnétique

Soit  $H_0$  l'hamiltonien monoélectronique constitué du terme d'énergie cinétique et de termes d'interactions potentielles de l'électron soit avec les noyaux du cation et de l'anion soit avec les autres électrons.

On définit l'orbitale moléculaire, solution de  $H_0$  à l'état fondamental:

$$|b_0\rangle = U_M |h_M\rangle + U_X |h_X\rangle \quad (3)$$

où  $|h_M\rangle$  est essentiellement de caractère s cationique,  
 $|h_X\rangle$  de caractère p anionique.

Un calcul variationnel permet alors de déterminer les coefficients  $U_M$  et  $U_X$  en fonction d'éléments de matrice "inter-orbitales" et "intra-orbitales". Les éléments de matrice de  $H_0$ , décrits dans la base des fonctions d'onde  $|h_M\rangle$  et  $|h_X\rangle$ , sont définis par:

$$*\langle h_M | H_0 | h_M \rangle = - \langle h_X | H_0 | h_X \rangle = E_0 \quad (4)$$

Le zéro en énergie est positionné arbitrairement par la somme des éléments de matrice "intra-orbitales".

$$*\langle h_M | H_0 | h_X \rangle = \langle h_X | H_0 | h_M \rangle = -M \quad (5)$$

Les éléments de matrice "inter-orbitales" définissent l'énergie de l'orbitale de recouvrement.

La condition de normalisation des orbitales atomiques suppose:

$$\langle h_M | h_M \rangle = \langle h_X | h_X \rangle = 1 \quad (6)$$

$$\langle h_M | h_X \rangle = S \quad (7) \quad \text{avec} \quad 0 \leq S \leq 1$$

où  $S$  représente la capacité des orbitales anioniques et cationiques à se recouvrir. Son signe est déterminé par la nature des orbitales atomiques mises en jeu.

M. E. Lines obtient:

$$|b_0\rangle = \left[\frac{q_0 - r_0}{2}\right]^{1/2} |h_M\rangle + \left[\frac{q_0 + r_0}{2}\right]^{1/2} |h_X\rangle \quad (8)$$

où  $q_0 = (1 - S\alpha)/(1 - S^2)$  (9)

$$r_0 = [(1 - \alpha^2)/(1 - S^2)]^{1/2} \quad (10)$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{M}{[M^2 + (1 - S^2)E_0^2]^{1/2}} \quad (11)$$

Le paramètre  $\alpha$  est défini comme le degré de covalence de sorte que pour les deux cas limites:

- liaison purement covalente  $U_M = U_X$  et  $\alpha = 1$
- liaison purement ionique  $U_M = 0, U_X = 1$  et  $\alpha = S$ .

Dans le cas général, la valeur de  $\alpha$  sera donc comprise entre la valeur  $S$  et 1.

Le moment dipolaire moléculaire créé au niveau d'un électron  $p$  de l'anion, lorsque celui-ci est faiblement déplacé vers le cation par formation d'une liaison ionocovalente  $M-X$  avec les orbitales du cation, s'écrit:

$$\langle \mu_0 \rangle = \langle b_0 | e x | b_0 \rangle \quad (12)$$

où  $e$  est la charge de l'électron,

$x$  est la distance de l'électron au noyau du cation (si l'origine de l'axe de la liaison est prise au site du cation).

Si la distance  $x$  est définie à partir de la position  $x_0$ , située approximativement au centre de la région où le recouvrement des orbitales est maximal et donnée par

$$x_0 = \langle h_M | x | h_X \rangle / \langle h_M | h_X \rangle \quad (13),$$

le moment dipolaire est alors égal à:

$$\langle b_0 | e(x - x_0) | b_0 \rangle = (e/2)(r_0 d + q_0 \Delta) \quad (14)$$

avec  $\Delta = d - 2x_0$  (15) où  $d$  représente la distance anion-cation.

$x_0$ , égal à  $d/2$  si les orbitales  $|h_M\rangle$  et  $|h_X\rangle$  sont identiques, en diffère généralement d'un facteur  $\Delta/2$  (Figure IV-1).  $x_0$  est défini de manière empirique par la relation:

$$x_0/d = 1 - (d / 8 R_M)^{1/2} \quad (16)$$

en supposant que les ions M et X sont tangents, c'est-à-dire  $d = R_M + R_X$  où

- $R_M$  est le rayon ionique du cation,
- $R_X$  est le rayon ionique de l'anion.

On retrouve bien que  $x_0 = d/2$  et  $\Delta = 0$  quand  $R_M = R_X = d/2$ .

#### IV. 2. 2 Réponse diélectrique linéaire sous l'effet d'une perturbation électrique

Sous l'effet d'un champ oscillant appliqué, l'électron oscille autour de sa position d'équilibre. Une nouvelle fonction d'onde  $|b\rangle$  décrit l'électron dans son nouvel état fondamental. Le formalisme adopté pour l'orbitale  $|b_0\rangle$  non perturbée est appliqué à l'orbitale  $|b\rangle$ :

$$|b\rangle = \left[\frac{q-r}{2}\right]^{1/2} |h_M\rangle + \left[\frac{q+r}{2}\right]^{1/2} |h_X\rangle \quad (17)$$

Les paramètres  $q$  et  $r$  sont des fonctions du champ et se réduisent à  $q_0$  et  $r_0$  quand le champ devient nul.

Le moment dipolaire induit s'écrit:

$$\vec{\mu} = e \vec{x}$$

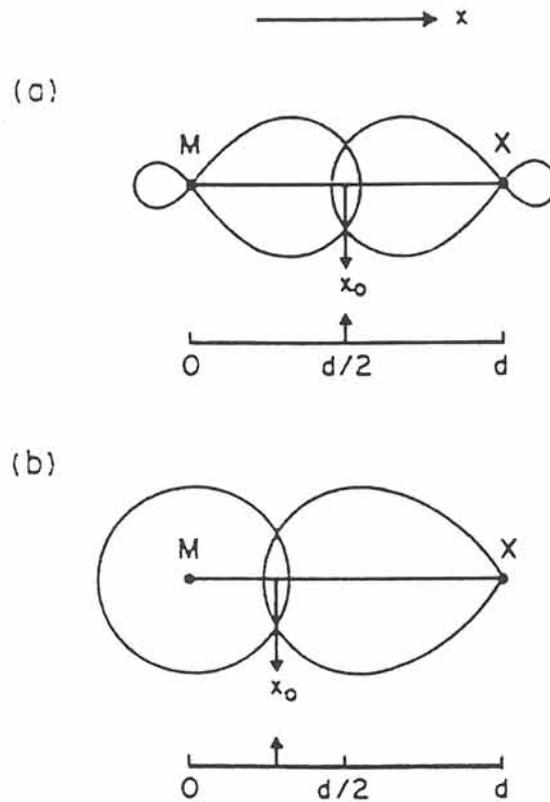


Figure IV-1 (a) Représentation schématique du recouvrement de deux orbitales hybrides  $sp^3$  identiques où M et X sont centrés respectivement en  $x = 0$  et  $x = d$  avec un recouvrement maximal à  $x = x_0 = d/2$ .

(b) Schéma analogue pour une orbitale cationique  $s$  centrée sur M et une orbitale anionique  $p_x$  centrée sur X avec un recouvrement maximal à  $x = x_0 < d/2$  [2].

où  $\vec{x}$  représente le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre. La perturbation du champ électrique  $\vec{E}$  crée un terme d'énergie potentielle d'interaction:

$$V = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{\text{local}} = -e x E_{x\text{local}} = -e x f E_x$$

où  $\vec{E}_{\text{local}}$  est le champ localement vu par l'électron,  $f$  est le facteur correctif de champ local,  $E_x$  la projection de  $\vec{E}$  sur l'axe de la liaison. La théorie quantique décrit  $V$  comme l'opérateur échange d'énergie entre l'électron et l'onde électromagnétique. Considéré comme une perturbation de l'hamiltonien  $H_0$ ,  $V$  permet par un traitement classique des perturbations de remonter à l'expression de  $|b\rangle$  puis du moment dipolaire  $\langle b | e x | b \rangle$ . On obtient alors la valeur moyenne de  $\vec{\mu}$  sous la forme d'un développement en série de Taylor en fonction de  $E_x$  ce qui permet de faire apparaître chacune des susceptibilités  $\chi_b^{(n)}$ :

$$\langle b | e x | b \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \chi_b^{(n)} E_x^n \quad (18)$$

Un développement au premier ordre donne:

$$\chi_b^{(1)} = \frac{e^2 \alpha^2 f}{2(1-S^2) E_s} (d + g \Delta)^2 \quad (19)$$

$$\text{où } g = \frac{S}{\alpha} \left[ \frac{1 - \alpha^2}{1 - S^2} \right]^{1/2} \quad (20)$$

$E_s$ , appelé gap de Sellmeier, correspond à l'écart d'énergie entre les niveaux moléculaires liant et antiliant de l'état non perturbé. C'est une donnée obtenue expérimentalement par l'étude de la variation de la constante diélectrique  $\epsilon$  en fonction de la fréquence. En effet, si le champ appliqué est une fonction oscillante du temps ( $E_x \sim e^{i\omega t}$ ), la constante diélectrique  $\epsilon$  pour un système à deux niveaux séparés par un gap d'énergie  $E_s$  dépend de la fréquence via le facteur  $(E_s^2 - \hbar^2 \omega^2)^{-1}$  de sorte que:

$$\epsilon(\omega) - 1 = \frac{4\pi\chi E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2\omega^2} \quad (21)$$

Dans l'approximation des grandes longueurs d'onde ( $\lambda \rightarrow \infty$ ),

$$\epsilon(0) = 1 + 4\pi\chi = n_0^2$$

Dans le contexte de l'approximation utilisée  $|b_0\rangle = |h_x\rangle$ , on peut montrer que chaque liaison contribue indépendamment à la valeur de la susceptibilité macroscopique [1]. De plus, dans le cas de géométries de symétrie élevée autour de l'anion, ces contributions sont équivalentes et sont proportionnelles à la susceptibilité  $\chi_b^{(1)}$  obtenue pour un électron de liaison  $\sigma$  de sorte que la constante électronique  $\epsilon$  à l'échelle macroscopique s'écrit:

$$\epsilon - 1 = \frac{2}{3} 4\pi z N_x \chi_b^{(1)} \quad (22)$$

où  $z$  est le nombre d'électrons  $p$  distribués en moyenne dans une direction donnée,

$N_x$  correspond au nombre d'anions par unité de volume,

$2$  représente le nombre de liaisons de type  $\sigma$  dans une direction donnée,

le coefficient  $1/3$  découle d'une moyenne statistique sur les trois directions de l'espace considérées comme équivalentes dans un système de haute symétrie.

#### IV. 2. 3 Applications aux matériaux isolants de haute symétrie

Une paramétrisation empirique complète du modèle permet de décrire la constante diélectrique  $\epsilon$  statique pour 44 composés ne comportant pas de métaux de transition par la relation:

$$\epsilon - 1 = \left( \frac{Z_x^{1.5} n d^{2.4}}{4 V_M} \right) (d + g \Delta)^2 \quad (23)$$

où  $Z_x$  est la valence formelle de l'anion (égale à 1 pour les halogénures, 2 pour les chalcogénures ou les oxydes),

$\Delta$  est donné à partir des relations (15) et (16),

$g$  est égal à 1 et 0,65 respectivement pour  $Z_x = 1$  et  $Z_x = 2$  (relation (20)),

$V_M$  est le volume molaire en  $\text{cm}^3$ ,

$n$  est donné par la formule unitaire du composé  $\text{MX}_n$ .

Le tableau IV-1 donne les valeurs expérimentales et théoriques de  $\epsilon$  pour 16 composés de coordinence élevée. La comparaison entre les deux séries de valeurs rend compte de la validité de la relation (23). La précision sur les valeurs théoriques pour les 44 composés étudiés est déterminée à partir de la courbe  $\epsilon_{\text{exp}}$  en fonction de  $\epsilon_{\text{théor}}$  au moyen du coefficient de corrélation linéaire  $r$  dont on mesure l'écart à la corrélation complète positive ( $r = 1$ ). Ainsi, le modèle proposé pour ces 44 composés présente une incertitude globale de 3,4% (Figure IV-2).

### IV. 3 Réponse non linéaire pour des cristaux où les orbitales d n'interviennent pas

Les cristaux étudiés présentent une symétrie d'inversion, d'où le terme non linéaire d'ordre le plus faible rendant compte de la non linéarité du milieu est  $\chi_{ijkl}^{(3)}$ .

A partir de la relation (18), un développement au troisième ordre conduit à:

$$\chi_b^{(1)} = \frac{e^2 \alpha^2 f}{2(1 - S^2) E_s} (d + g \Delta)^2 \quad (24)$$

$$\chi_b^{(2)} = - \frac{3 e^3 \alpha^3 f^2}{4 S (1 - S^2) E_s^2} (d + g \Delta)^2 \left( g d - \frac{\Delta S^2}{(1 - S^2)} \right) \quad (25)$$

composé	structure	$\epsilon$ (exp.)	d	$R_M$	$V_M$	$\epsilon$ (théor.)
BaO	NaCl	3,68	2,76	1,35	25,4	3,46
BaS	NaCl	4,26	3,19	1,35	39,1	4,32
BaSe	NaCl	4,48	3,30	1,35	43,3	4,56
BaTe	NaCl	4,71	3,49	1,35	51,3	4,99
SrO	NaCl	3,35	2,58	1,13	20,7	3,41
SrS	NaCl	4,09	3,01	1,13	32,9	4,31
SrSe	NaCl	4,33	3,12	1,13	36,6	4,57
SrTe	NaCl	4,91	3,24	1,13	40,8	4,89
CaO	NaCl	3,27	2,41	0,99	16,8	3,29
CaS	NaCl	4,24	2,85	0,99	27,7	4,26
CaSe	NaCl	4,58	2,96	0,99	31,1	4,53
MgO	NaCl	2,95	2,10	0,65	11,2	3,28
MgS	NaCl	4,84	2,60	0,65	21,2	4,59
MgSe	NaCl	5,28	2,73	0,65	24,4	5,01
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	corindon	3,07	1,92	0,50	12,8	3,28
Li <sub>2</sub> O	antifluorine	2,65	2,00	0,60	7,4	2,42

Tableau IV-1 Valeurs expérimentales et théoriques de  $\epsilon$  pour 16 composés de coordination élevée [2]

d distance anion-cation en Å  
 $V_M$  volume molaire en cm<sup>3</sup>  
 $R_M$  rayon cationique en Å

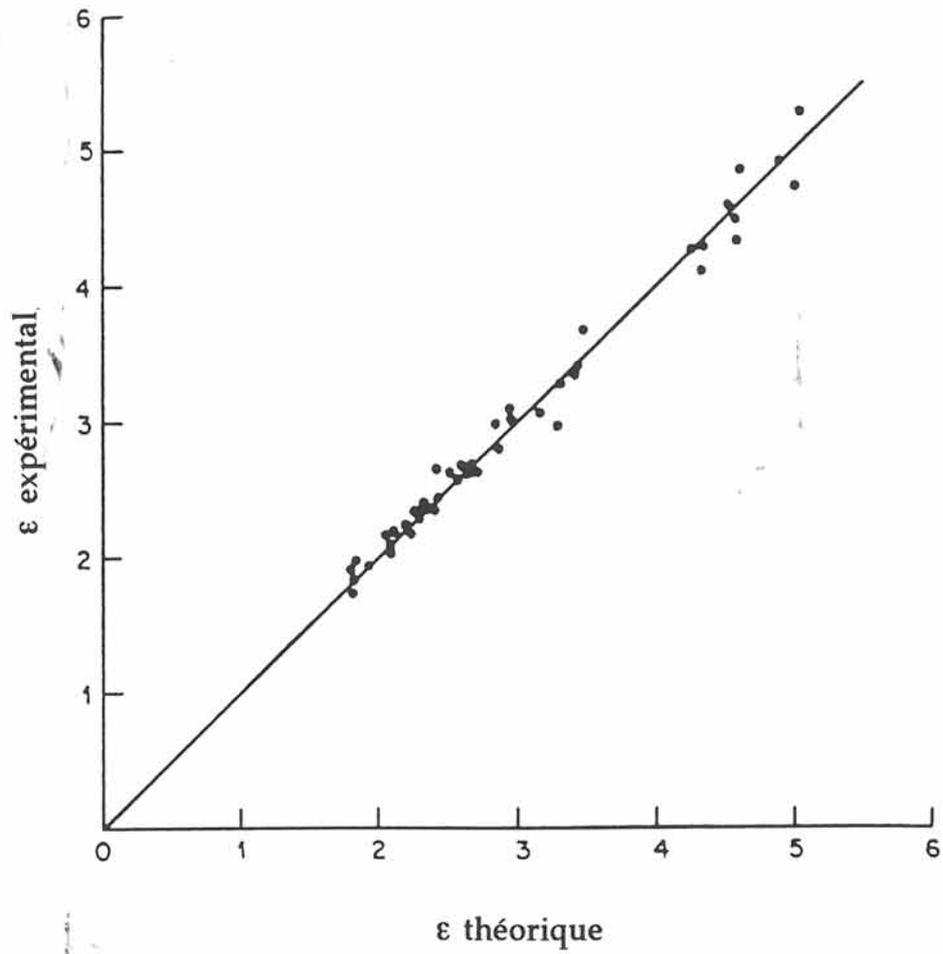


Figure IV-2 Comparaison directe entre  $\epsilon$  expérimental et  $\epsilon$  théorique [2]

$$\chi_b^{(3)} = \frac{e^4 \alpha^2 f^3 d^2 D}{4(1-S^2)E_s^3} (d + g\Delta)^2 \quad (26)$$

$$\text{où } D = 4 - 5\alpha^2 - 10g\alpha^2 \left(\frac{\Delta}{d}\right) + \left[\frac{S^2}{1-S^2}\right] (5\alpha^2 - 1) \left(\frac{\Delta}{d}\right)^2 \quad (27)$$

Pour la plupart des matériaux, la quantité  $\Delta/d$  étant très inférieure à 1, le dernier terme en  $\Delta^2$  est négligé.

A l'échelle macroscopique, les susceptibilités du premier ordre et du troisième ordre sont définies par:

$$\chi^{(1)} = \sum_{b=1}^m \chi_b^{(1)} \beta_{ib}^2 G \quad (28)$$

$$\chi^{(3)} = \sum_{b=1}^m \chi_b^{(3)} \beta_{ib} \beta_{jb} \beta_{kb} \beta_{lb} G f \quad (29)$$

où  $m$  représente le nombre d'axes de liaison par anion,  
 $\beta_{ib}$  est le cosinus directeur qui prend en compte l'angle fait entre l'axe de la liaison et la direction du champ,  
 $G$  pour un composé binaire  $MX_n$  est défini par la relation:

$$G = \frac{2znN_0}{V_M m} \quad (30)$$

où  $N_0$  est le nombre d'Avogadro.

Pour un matériau de symétrie cubique, un faisceau de polarisation rectiligne le long de la direction [100] se propageant suivant la direction [001], le coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  induit selon la direction [100] est égal à:

$$n_{2,1} = \frac{12\pi}{n_0} \chi_{1111}^{(3)} \quad (31) \quad (\text{ues})$$

En reliant  $\chi_b^{(3)}$  à  $\chi_b^{(1)}$  et en exprimant  $\chi_b^{(1)}$  en fonction de la réponse diélectrique  $\epsilon = n_0^2$  exprimée par la relation (22), on obtient finalement:

$$n_{2,1} = \frac{100 D f^3 d^2 (n_0^2 - 1)}{n_0 (1 - S^2) E_s^2} \langle \beta_{ib}^4 \rangle 10^{-13} \text{ cm}^3 / \text{erg} \quad (32)$$

Pour effectuer les calculs théoriques de  $n_{2,1}$ , il reste à définir les paramètres  $S$  et  $\alpha$ . Deux relations empiriques permettent de les calculer à partir de la valeur expérimentale de  $E_s$  et en supposant que  $f$  est égal à 1:

$$\frac{S^2}{1 - S^2} = \frac{E_s (Z_x)^{1/2} d^{2.4}}{872 f} \quad (33)$$

$$\alpha = \sqrt{Z_x} S \quad (34)$$

avec  $d$  en Å,  $E_s$  en eV.

Le tableau IV-2 compare les valeurs expérimentales et théoriques de  $n_{2,1}$  de 11 halogénures alcalins et alcalino-terreux. Comme les valeurs absolues théoriques obtenues à partir de la relation (32) diffèrent d'un facteur 4,3 des valeurs expérimentales de R. Adair déterminées par rapport à un échantillon standard, chaque colonne du tableau a été normalisée pour que le produit des 11 composantes soit égal à 1 [5]. D'autre part, pour effectuer ses calculs, M.E. Lines a pris respectivement  $f$  égal à 1,  $\langle \beta_{ib}^4 \rangle$  égale à 1/3 pour les composés de structure NaCl et 0,27 pour les halogénures de structure fluorine. La dernière colonne est relative aux valeurs théoriques calculées par R. Adair selon la relation empirique de N.L. Boling [5, 6]. En comparant les incertitudes introduites par chacune des théories, on note que le modèle de M. E. Lines donne une meilleure précision et que l'hypothèse d'un facteur de champ local égal à 1 est parfaitement justifiée, du moins pour les halogénures.

$n_{2,1}$ expérimental		$n_{2,1}$ théorique			
		Lines	%erreur	Boling [6]	%erreur
LiF	0,33	0,35	+6	0,46	+39
NaF	0,43	0,48	+12	0,44	+2
KF	0,95	0,77	-19	0,41	-57
NaCl	2,02	2,18	+8	2,62	+30
KCl	2,55	2,56	0	2,11	-17
NaBr	4,14	3,68	-11	5,45	+32
KBr	3,72	4,03	+8	3,92	+5
MgF <sub>2</sub>	0,32	0,33(a)	+3	0,39	+22
CaF <sub>2</sub>	0,54	0,49	-9	0,56	+4
SrF <sub>2</sub>	0,63	0,64	+2	0,57	-10
BaF <sub>2</sub>	0,85	0,91	+7	0,80	-6
Incertitude			(9%)		(26%)
$\sqrt{\frac{\sum (\% \text{ erreur})^2}{N}}$					

Tableau IV-2 Valeurs expérimentales et théoriques de  $n_{2,1}$  de 11 halogénures alcalins et alcalino-terreux [3]

(a)  $\langle \beta_{ib}^4 \rangle$  supposé égal à 1/3

#### IV. 4 Contribution des orbitales d à la réponse non linéaire dans des oxydes de métaux de transition

##### IV. 4. 1 Comparaison entre les valeurs théoriques de $\epsilon$ définies par le modèle à deux niveaux et les valeurs expérimentales obtenues pour les oxydes de métaux de transition

A partir de la relation (23) et des valeurs respectives de  $d$ ,  $R_M$  et  $V_M$  données dans la littérature, M. E. Lines détermine les valeurs de  $4\pi\chi_{sp}$  pour les oxydes de métaux de transition possédant des niveaux d vides en supposant une contribution unique des orbitales sp du cation à la constante diélectrique. Ces valeurs théoriques sont comparées aux valeurs expérimentales dans le tableau IV-3. L'écart observé est attribué aux contributions des orbitales d à la réponse diélectrique. Une relation simple est alors définie pour décrire la réponse  $\epsilon$  en terme de susceptibilités additives  $\chi_{sp}$  et  $\chi_d$ :

$$\epsilon_{exp} - 1 = 4 \pi (\chi_{sp} + \chi_d) \quad (35)$$

Les valeurs estimées de  $4\pi\chi_d$  sont également données au tableau IV-3. En décrivant respectivement les séries 3d, 4d et 5d, on observe une diminution de la distance d'équilibre anion-cation. Dans les structures de bande correspondantes, les niveaux représentant les orbitales d vides se déplacent progressivement en dessous des niveaux de la bande de conduction relatifs aux orbitales sp. Ces deux tendances conduisent à une augmentation de la constante diélectrique  $\epsilon$  en raison de transitions virtuelles plus faciles vers ces niveaux d. L'influence des orbitales d demeure relativement faible pour les composés présentant une distance anion-cation supérieure ou voisine de 2,3 Å, mais augmente rapidement lorsque  $d$  diminue. Aux courtes distances, la contribution des orbitales d devient prépondérante par rapport à celle des orbitales s et p du cation.

Composé	d (Å)	V <sub>M</sub> (cm <sup>3</sup> )	R <sub>M</sub> (Å)	ε	4 π χ <sub>sp</sub>	4 π χ <sub>d</sub>
CaO	2,41	16,8	1,00	3,3	2,3	0,0
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	17,8	0,81	3,7	1,9	0,8
<u>rutile:</u>						
TiO <sub>2</sub>	1,96	18,8	0,61	6,3	2,0	3,3
<u>anatase:</u>						
TiO <sub>2</sub>	1,93	20,5	0,61	5,6	1,7	2,9
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,83	27,0	0,50	5,3	1,4	2,9
SrO	2,58	20,7	1,18	3,4	2,4	0,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,28	22,4	0,96	3,6	2,0	0,6
ZrO <sub>2</sub>	2,16	21,1	0,78	4,2	2,4	0,8
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,00	27,3	0,64	5,3	1,8	2,5
MoO <sub>3</sub>	1,96	30,1	0,59		1,9	
BaO	2,76	25,4	1,35	3,7	2,5	0,2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,54	24,8	1,10	3,9	2,9	0,0
HfO <sub>2</sub>	2,15	20,8	0,76	4,3	2,5	0,8
CeO <sub>2</sub>	2,34	23,9	0,97	4,0	2,8	0,2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,04	26,6	0,69	5,0	2,0	2,0
WO <sub>3</sub>	1,87	32,4	0,60	4,9	1,4	2,5

Tableau IV-3 Valeurs expérimentales et théoriques de ε pour 16 oxydes de métaux de transition [4]

- d distance anion-cation  
V<sub>M</sub> volume molaire  
R<sub>M</sub> rayon cationique  
ε constante diélectrique définie par  $\epsilon - 1 = 4 \pi \chi_{sp} + 4 \pi \chi_d$   
où  $4 \pi \chi_{sp}$  = contribution des orbitales sp cationiques  
 $4 \pi \chi_d$  = contribution des orbitales d cationiques

#### IV. 4. 2 Extension du modèle pour inclure la contribution des orbitales d

L'orbitale moléculaire est décrite par la combinaison linéaire de trois orbitales atomiques:

$$|b_0\rangle = U_M |h_M\rangle + U_x |h_x\rangle + U'_M |h'_M\rangle \quad (36)$$

où  $|h'_M\rangle$  est essentiellement de caractère d cationique. Les coefficients  $U$  ainsi que les énergies des orbitales liante et antiliante sont déterminés par une procédure de minimisation d'énergie en posant:

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle - \langle h_x | H_0 | h_x \rangle = 2 E_0 \quad (37)$$

$$\langle h'_M | H_0 | h'_M \rangle - \langle h_x | H_0 | h_x \rangle = 2 E'_0 \quad (38)$$

$$\langle h_M | H_0 | h_x \rangle = -M \quad (39)$$

$$\langle h'_M | H_0 | h_x \rangle = -M' \quad (40)$$

$$\langle h_M | H_0 | h'_M \rangle = 0 \quad (41)$$

$$\langle h_M | h_x \rangle = S, \quad \langle h'_M | h_x \rangle = S', \quad \langle h'_M | h_M \rangle = 0 \quad (42)$$

Le zéro en énergie est défini de façon arbitraire en posant:

$$\langle h_M | H_0 | h_M \rangle + \langle h_x | H_0 | h_x \rangle = 0 \quad (43)$$

A la limite ionique, l'électron est pratiquement localisé sur l'anion X, ce qui se traduit par:

$$|b_0\rangle = |h_x\rangle$$

$$E = -E_0$$

Les orbitales antiliantes correspondantes sont alors données par la condition d'orthogonalité. On définit ainsi un système de fonctions propres orthogonales normalisées dans la base des fonctions d'onde atomiques. Ces trois orbitales moléculaires solutions sont donc:

$$\phi_1 = |h_x\rangle$$

$$\phi_2 = N [ |h_M\rangle - S |h_x\rangle ]$$

$$\phi_3 = N' [ |h'_M\rangle - S |h'_x\rangle ]$$

où  $N$  et  $N'$  sont des coefficients de normalisation.

En présence d'un champ appliqué le long de l'axe de la liaison, l'opérateur  $V$  est décrit dans la base des fonctions propres  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_3$ . Un traitement classique des perturbations permet de définir l'orbitale perturbée normalisée:

$$|b\rangle = (1 + a_1)\phi_1 + a_2\phi_2 + a_3\phi_3 \quad (44)$$

Les susceptibilités de liaison linéaire et non linéaires sont obtenues à partir de la relation (18):

$$\chi_b^{(1)} = \chi_{b,sp}^{(1)} + \chi_{b,d}^{(1)} \quad (45)$$

$$\chi_b^{(2)} = \chi_{b,sp}^{(2)} + \chi_{b,d}^{(2)} \quad (46)$$

$$\chi_b^{(3)} = \chi_{b,sp}^{(3)} + \chi_{b,d}^{(3)} - f \chi_{b,sp}^{(1)} \chi_{b,d}^{(1)} \left[ \frac{1}{E_s} + \frac{1}{E'_s} \right] \quad (47)$$

où  $E_s$  et  $E'_s$  sont respectivement les écarts d'énergie entre l'état fondamental décrit par  $\phi_1$  et les états excités de l'hamiltonien non perturbé décrits respectivement par  $\phi_2$  et  $\phi_3$ . Les susceptibilités de liaison  $\chi_{b,sp}^{(n)}$  solutions sont données par les relations (24-26) en posant  $\alpha = S$  et  $g = 1$ . Les susceptibilités  $\chi_{b,d}^{(n)}$  sont décrites de manière analogue en substituant dans ces équations  $S$  par  $S'$ ,  $E_s$  par  $E'_s$  et  $\Delta$  par  $\Delta'$ .

#### IV. 4. 3 Réponse non linéaire du troisième ordre dans les oxydes de métaux de transition

M. E. Lines étend son raisonnement aux oxydes de métaux de transition, pour lesquels la liaison n'est pas purement ionique, en supposant que les équations (45) et (47) demeurent valables lorsqu'on s'éloigne de la limite ionique ( $\alpha \geq S$  et  $g \neq 1$ ). Il rétablit les équations générales (24) et (26) ainsi que leurs expressions homologues relatives à la contribution des orbitales d.

Les susceptibilités de liaison  $\chi_{b,sp}^{(3)}$  et  $\chi_{b,d}^{(3)}$  sont alors exprimées respectivement en fonction de  $\chi_{b,sp}^{(1)}$  et  $\chi_{b,d}^{(1)}$  puis replacées dans la relation (47).

L'expression finale de la susceptibilité de liaison au troisième ordre est:

$$\chi_b^{(3)} = \left[ \frac{e f d}{(1 - S^2) E_s} \right]^2 \left( \frac{D}{2} \right) \chi_{b,sp}^{(1)} + \left[ \frac{e f d}{(1 - S^2) E'_s} \right]^2 \left( \frac{D'}{2} \right) \chi_{b,d}^{(1)} - f (E_s^{-1} + E'_s^{-1}) \chi_{b,sp}^{(1)} \chi_{b,d}^{(1)} \quad (48)$$

A l'échelle macroscopique, l'indice non linéaire peut alors être décrit en terme de susceptibilités macroscopiques du premier ordre via la relation (28) où  $\beta_{ib}^2$  est égal à 1/3 en supposant un environnement cationique de symétrie élevée. On obtient:

$$n_2 \text{ (u.a)} = T_{sp} + T_d - T_{sp,d} \quad (49)$$

$$\text{où } T_{sp} = f^3 \left( \frac{20}{n_0} \right) \left( \frac{d}{E_s} \right)^2 \left( \frac{D}{(1 - S^2)} \right) (4 \pi \chi_{sp}) \quad (50)$$

$$T_d = f^3 \left( \frac{20}{n_0} \right) \left( \frac{d}{E'_s} \right)^2 \left( \frac{D}{(1 - S^2)} \right) (4 \pi \chi_d) \quad (51)$$

$$T_{sp,d} = f^2 \left( \frac{0.55 V_M}{n n_0 Z} \right) (E_s^{-1} + E'_s^{-1}) (4 \pi \chi_{sp}) (4 \pi \chi_d) \quad (52)$$

sont exprimés en  $10^{-13} \text{ cm}^3/\text{erg}$ .

#### IV. 4. 4 Applications numériques

Les gaps de Sellmeier  $E_s$  et  $E'_s$  sont reliés à la constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  suivant la relation:

$$\epsilon(\omega) - 1 = \frac{4\pi\chi_{sp} E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2 \omega^2} + \frac{4\pi\chi_d E_s'^2}{E_s'^2 - \hbar^2 \omega^2} \quad (53)$$

Les valeurs publiées pour les oxydes de métaux de transition rendent compte habituellement d'un gap effectif qui peut être relié aux gaps  $E_s$  et  $E'_s$  par la relation:

$$\frac{\epsilon - 1}{E_s^2(\text{eff})} = \frac{4\pi\chi_{sp}}{E_s^2} + \frac{4\pi\chi_d}{E_s'^2} \quad (54)$$

En se référant au tableau IV-3, on considère que pour  $\chi_d \ll \chi_{sp}$ , le gap effectif peut être assimilé à  $E_s$  (exemple CaO, BaO, SrO); au contraire pour  $\chi_d > \chi_{sp}$ , le gap effectif est proche de  $E'_s$ . Sachant que le gap d'énergie entre la bande de valence p et la bande de conduction sp varie peu lorsqu'on décrit les séries 3d, 4d, 5d respectives, les valeurs du gap effectif obtenu pour CaO, SrO et BaO sont assimilées aux valeurs de  $E_s$  pour chaque série

$$\begin{aligned} E_s(\text{série 3d}) &\sim 10 \text{ eV} \\ E_s(\text{série 4d}) &\sim 8,5 \text{ eV} \\ E_s(\text{série 5d}) &\sim 7 \text{ eV} \end{aligned} \quad (55)$$

Connaissant la valeur du gap effectif, il est alors possible de déterminer la valeur approchée de  $E'_s$  à partir du tableau IV-3 et des équations (53), (55).

Des relations empiriques sont établies pour finir de paramétrer le modèle:

$$\frac{S^2}{1 - S^2} = \frac{E_s(Z_x)^{1/2} d^{2.4}}{145 z f} \quad (56)$$

$$\frac{\alpha'}{S'} = \frac{\alpha}{S} = \sqrt{Z_x} \quad (57)$$

$$g' \Delta' = g \Delta \quad (58)$$

D' est obtenu à partir des valeurs de  $g'$ ,  $\alpha'$ ,  $\Delta'$  introduites dans la relation (27) réduite.

Les valeurs numériques obtenues pour 15 oxydes de métaux de transition sont portées au tableau IV-4. Nous possédons alors toutes les données nécessaires à l'évaluation de l'indice non linéaire pour chacun des composés via les équations (49) - (52), excepté le facteur de champ local pris égal à 1. Les valeurs théoriques de  $n_2$  ainsi que les composantes individuelles  $T_{sp}$ ,  $T_d$  et  $T_{sp,d}$  sont données dans le tableau IV-5. Pour chaque série, une augmentation de la valence du cation conduit à une diminution de  $T_{sp}$  et une augmentation de  $T_d$ . On remarque également que le terme  $T_{sp,d}$  n'excède jamais 15% de la somme ( $T_{sp} + T_d$ ). Les composantes  $T_{sp}$ ,  $T_d$  et  $f T_{sp,d}$  sont explicitement proportionnelles à  $f^4$ . D'autre part, la valeur de  $S$  dépend de  $f$  via l'équation (56) et par conséquent tous les paramètres exprimés en fonction de  $S$  en dépendent aussi. Il en résulte que  $n_2$  est corrélé à  $f(3,4 \pm 0,1)$ . M. E. Lines considère en première approximation  $n_2$  proportionnel à  $f^3$ .

Pour pouvoir extraire la valeur de  $f$ , les indices non linéaires théoriques (Tableau IV-5) et expérimentaux sont recalés respectivement sur les valeurs théorique et expérimentale du chlorure de sodium pour lequel la valeur  $f = 1$  est une bonne approximation.

Le tableau IV-6 donne les valeurs expérimentales et théoriques recalées, les valeurs de  $f$  déduites d'une comparaison directe avec l'expérience et les valeurs du facteur de Lorentz déterminées à partir de l'indice de réfraction linéaire  $n_0$ . Quand  $f = 1$ , les valeurs théoriques sont proches des données expérimentales pour les halogénures. Dans le cas des oxydes, les valeurs théoriques sont plus faibles que les valeurs expérimentales. Si on considère les valeurs de  $f$  de la colonne 3, les tendances observées sont les suivantes:

$f \sim 1$  pour les halogénures alcalins,

$M_n X_m$	$E_s$	Z	S	$\alpha$	$\frac{D}{1 - S^2}$	$E'_s$	$\alpha'$	$\frac{D'}{1 - S'^2}$
CaO	10	6,0	0,34	0,49	3,0	$\approx 12$	$\approx 0$	4,0
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	4,0	0,36	0,51	2,8	7,6	0,29	3,6
<u>rutile:</u> TiO <sub>2</sub>	10	3,0	0,37	0,53	2,5	4,6	0,50	2,6
<u>anatase:</u> TiO <sub>2</sub>	10	3,0	0,37	0,53	2,5	4,7	0,48	2,8
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10	2,4	0,38	0,54	2,2	3,6	0,46	2,8
SrO	8,5	6,0	0,34	0,49	3,1	$\approx 15$	$\approx 0$	4,0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,5	6,0	0,36	0,51	2,9	10	0,30	3,7
ZrO <sub>2</sub>	8,5	3,5	0,36	0,51	2,8	8,4	0,29	3,6
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	8,5	2,4	0,39	0,55	2,4	6,0	0,54	2,4
BaO	7	6,0	0,34	0,48	3,2	$\approx 17$	$\approx 0$	4,0
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	4,7	0,35	0,49	3,0	$\approx 14$	$\approx 0$	4,0
HfO <sub>2</sub>	7	3,5	0,33	0,47	2,9	8,2	0,30	3,6
CeO <sub>2</sub>	7	4,0	0,34	0,48	3,0	$\approx 11$	0,17	3,8
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7	2,6	0,36	0,50	2,7	6,6	0,49	2,9
WO <sub>3</sub>	7	2,0	0,36	0,52	2,6	3,9	0,53	2,6

Tableau IV-4 Ensemble des valeurs numériques nécessaires pour le calcul de  $n_2$  de 15 oxydes métalliques [4]

$M_n X_m$	$T_{sp}$	$T_d$	$T_{sp,d}$	$n_2$ (u.a)
CaO	4,4	≈0	≈0	4,4
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,5	2,3	0,3	4,5
<u>rutile:</u> TiO <sub>2</sub>	1,5	12,4	1,4	12,5
<u>anatase:</u> TiO <sub>2</sub>	1,3	11,6	1,2	11,7
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,9	18,2	1,7	17,4
SrO	7,4	≈0	≈0	7,4
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	1,2	0,3	5,3
ZrO <sub>2</sub>	4,2	1,9	0,4	5,7
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,1	5,8	1,4	6,5
BaO	12,9	≈0	≈0	12,9
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,6	≈0	≈0	11,6
HfO <sub>2</sub>	6,6	1,9	0,4	8,1
CeO <sub>2</sub>	9,4	0,3	0,1	9,6
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4,1	5,0	1,2	7,9
WO <sub>3</sub>	2,4	12,5	1,8	13,1

Tableau IV-5 Valeurs théoriques de  $n_2$  et des composantes individuelles  $T_{sp}$ ,  $T_d$  et  $T_{sp,d}$  de 15 oxydes métalliques [4]

Composé	$n_2$ (exp.)	$n_2^{(f=1)}$ (théor.)	*f	**f <sub>L</sub>
NaCl	1	1	1	1,44
LiF	0,16	0,16	1,0	1,31
NaF	0,21	0,22	1,0	1,25
KF	0,47	0,35	1,1	1,28
KCl	1,26	1,17	1,0	1,39
NaBr	2,05	1,69	1,1	1,53
KBr	1,84	1,85	1,0	1,45
MgO	1,00	0,5	1,2	1,65
CaO	3,30	1,0	1,4	1,76
SrO	3,20	1,7	1,2	1,78
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,80	0,25	1,4	1,69
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	1,2	1,3	1,87
ZrO <sub>2</sub>	3,60	1,3	1,3	2,07
TiO <sub>2</sub>	35,0	3,6	2,0	2,77
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	12,0	1,6	1,8	2,43
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	>18,0	2,0	>1,9	2,33

Tableau IV-6 Indices de réfraction non linéaires  $n_2$  recalés respectivement par rapport à  $n_2$ (NaCl) expérimental et théorique [4]

\*f est la valeur nécessaire pour qu'il y ait accord entre théorie et expérience

\*\*f<sub>L</sub> est la valeur du paramètre de Lorentz égale à  $(\epsilon + 2)/3$

$f = 1,3 \pm 0,1$  pour les oxydes de métaux de prétransition et les oxydes de métaux de transition où  $T_{sp}$  domine la réponse non linéaire,

$f \sim 1,9 \pm 0,1$  pour les oxydes de métaux de transition où les contributions  $d$  dominent la réponse.

Enfin, les valeurs de  $f$  déterminées par comparaison avec l'expérience coïncident avec  $(0,75 \pm 0,1)f_L$  sans que l'on puisse le justifier de façon théorique.

#### IV. 5 Application de la théorie de M. E. Lines aux verres du système



Il s'agit d'étendre la théorie de M. E. Lines au cas d'un milieu isotrope désordonné et de comparer respectivement les valeurs expérimentales et théoriques de  $n_0$  et de  $n_2$ . La polarisation d'ordre  $n$  ( $n = 1, 3$ ) d'une liaison Ti-O est le support de notre raisonnement. Pour affiner le modèle, différents paramètres sont à considérer: le nombre d'atomes de titane par élément de volume, leur coordinence, le nombre d'électrons par liaison Ti-O.

##### IV. 5. 1 Réponse linéaire

###### IV. 5. 1. 1 Calcul de la susceptibilité macroscopique $\chi^{(1)}$

La susceptibilité de liaison  $\chi_b^{(1)}$ , donnée par la relation (45), est une fonction des paramètres  $\alpha$ ,  $\alpha'$ ,  $f$ ,  $d$ ,  $E_s$  et  $E'_s$  via l'équation (24) où

$f$  est le facteur de champ local,

$\alpha$  et  $\alpha'$  sont des termes correctifs prenant en compte le recouvrement entre les orbitales du titane et de l'oxygène,

$E_s$  et  $E'_s$  correspondent respectivement à l'écart d'énergie entre le nouvel état fondamental de l'électron et les orbitales  $4s4p$  ( $3d$ ) du titane,

$d$  est la distance moyenne Ti-O dans le polyèdre de coordination.

Dans les verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ , l'étude EXAFS a révélé l'existence de deux types de site pour le titane: un site octaédrique où la distance moyenne est de 1,92 Å et un site pyramidal à base carrée caractérisé par une distance moyenne de 1,87 Å. Nous nous proposons alors de définir les susceptibilités de liaison  $\chi_b^{(1)}$  relatives à chaque type de site et de les introduire dans l'expression de la susceptibilité macroscopique  $\chi^{(1)}$  (relation (28)) en tenant compte des proportions relatives des sites dans ces verres:

$$\chi^{(1)} = \left[ \chi_{b_1}^{(1)} m_1 x_1 + \chi_{b_2}^{(1)} m_2 x_2 \right] z A \langle \beta^2 \rangle N_0 \quad (59)$$

où  $b_i$  est la liaison moyenne pour le site  $i$ ,

$m_i$  est le nombre de liaisons par site  $i$ ,

$x_i$  représente le pourcentage de sites  $i$  dans le verre ( $\sum x_i = 1$ ).

Les termes  $z$ ,  $AN_0$ ,  $\langle \beta^2 \rangle$  sont respectivement le nombre d'électrons par anion, le nombre d'atomes de titane par élément de volume et la moyenne angulaire statistique de l'orientation des distances Ti-O égale à 1/3.

Les paramètres  $\alpha$  et  $\alpha'$  sont définis pour chacune des distances Ti-O considérées en remarquant que:

\* la distance de 1,92 Å est voisine de celle relative au cristal  $\text{TiO}_2$  anatase et la distance plus courte de 1,87 Å est égale à la distance W-O dans  $\text{WO}_3$  (série 5d) (Tableau IV-3);

\* en passant de la série 3d à la série 5d,  $\alpha$  ne varie pratiquement pas tandis que  $\alpha'$  évolue avec la longueur de liaison (Tableau IV-4).

Dans ces conditions, nous considérons pour la distance à 1,92 Å les valeurs de  $\alpha$  et  $\alpha'$  de  $\text{TiO}_2$  anatase et pour la distance à 1,87 Å les valeurs de  $\alpha$  et  $\alpha'$  de  $\text{WO}_3$ . D'après la relation (55), la valeur de  $E_s$  est constante et égale à 10 eV pour les éléments de la série 3d. Une relation empirique, établie pour 16 oxydes de métaux de transition, permet de relier  $E'_s$  à la distance  $d$  suivant:

$$E'_s = 15(d - 1,6) \quad (60)$$

où  $d$  est exprimée en Å,  $E'_s$  en eV.

Les susceptibilités de liaison sont alors données en  $C^2 m^2 J^{-1}$  (unités de  $\epsilon_0 m^3$ ) et, par conséquent, les susceptibilités macroscopiques sont en unités de  $\epsilon_0$ . Pour le calcul de  $\chi^{(1)}$ , nous utilisons les valeurs des paramètres définis par le modèle (Tableau IV-7) et les valeurs des paramètres déterminés par analyse structurale ou analyse physico-chimique (Tableau IV-8). Les résultats théoriques de  $\chi^{(1)}$  sont donnés pour chaque verre étudié au tableau IV-8.

#### IV. 5. 1. 2 Calcul de l'indice linéaire $n_0$

Dans le système d'unités international, la polarisation et l'induction sont données par les relations:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (61)$$

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = (\epsilon_0 + \chi) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (62)$$

A la limite des grandes longueurs d'onde, la constante diélectrique statique  $\epsilon(0)$  s'écrit au premier ordre:

$$\begin{aligned} \epsilon(0) &= \epsilon_0 \epsilon_r = \epsilon_0 + \chi^{(1)} \\ \text{d'où } \epsilon_r &= 1 + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0} = n_0^2 \quad (63) \end{aligned}$$

avec  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  les constantes diélectriques respectivement dans le vide et dans le milieu.

En supposant une loi d'additivité, l'indice linéaire d'un verre se déduit de la relation:

$$n_{0\text{verre}}^2 = 1 + \frac{\chi_{\text{matrice}}^{(1)}}{\epsilon_0} + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0} \quad (64)$$

Puisque  $\chi^{(1)}$  tient compte du nombre d'atomes de titane par élément de volume du verre,  $\chi_{\text{matrice}}^{(1)}$  doit être déterminé en fonction de la fraction volumique de tous les autres atomes contenus dans le verre.

CN	d(Å)	$\alpha$	$\alpha'$	$E'_s$ (eV)	S	S'	g	g'	$\Delta$ (Å)	$\Delta'$ (Å)
6	1,92	0,53	0,48	4,8	0,375	0,339	0,647	0,659	0,489	0,482
5	1,87	0,52	0,53	4,05	0,368	0,375	0,650	0,647	0,445	0,449

Tableau IV-7 Données obtenues à partir des relations du modèle de M. E.  
Lines (f = 1)

% mole en TiO <sub>2</sub>	$\rho$ g/cm <sup>3</sup>	M g/mole	A cm <sup>-3</sup>	% site 6	% site 5	$\chi^{(1)}$ unité de $\epsilon_0$	V <sub>verre</sub> cm <sup>3</sup> /mole
8,1	2,624	89,5793	0,00237	100	0	0,225	34,138
19,0	2,725	92,1722	0,00562	67	33	0,533	33,825
23,9	2,765	90,8726	0,00728	62	38	0,690	32,865
32,6	2,855	89,5467	0,01041	53	47	0,986	31,365

Tableau IV-8 Données expérimentales obtenues par mesure de densité,  
dosage des échantillons, étude EXAFS et calculs théoriques de  
la susceptibilité macroscopique  $\chi^{(1)}$

Soit un verre de composition molaire  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$ , nous écrivons:

$$\chi_{\text{matrice}}^{(1)} = \chi_{x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ P}_2\text{O}_5}^{(1)} \frac{(1-y) N_0}{V_{\text{verre}}} \quad (65)$$

où  $V_{\text{verre}}$  est le volume du verre calculé à partir du rapport de la masse molaire du verre et de sa densité,

$y$  correspond au pourcentage molaire de  $\text{TiO}_2$  contenu dans le verre. Le terme  $\chi_{x \text{ Na}_2\text{O} - z \text{ P}_2\text{O}_5}^{(1)}$  se déduit de l'indice de réfraction  $n_{0\text{MS}}$  et du volume  $V_{\text{MS}}$  qu'aurait le verre en l'absence de  $\text{TiO}_2$  par la relation

$$n_{0\text{MS}}^2 = 1 + \frac{\chi_{\text{MS}}^{(1)}}{\epsilon_0} = 1 + \frac{\chi_{x \text{ Na}_2\text{O} - z \text{ P}_2\text{O}_5}^{(1)} N_0}{\epsilon_0 V_{\text{MS}}} \quad (66)$$

où l'indice MS désigne la matrice seule.

A chaque verre du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$  correspond une matrice dont la composition molaire est calculée en considérant le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  trouvé pour le verre contenant du  $\text{TiO}_2$  mais en écrivant cette fois  $x + z = 1$  (Tableau IV-9).

En toute rigueur, le calcul de  $\chi_{x \text{ Na}_2\text{O} - z \text{ P}_2\text{O}_5}^{(1)}$  pour chaque matrice du tableau IV-9 requiert les valeurs respectives de l'indice de réfraction  $n_{0\text{MS}}$  et de la densité  $\rho_{\text{MS}}$  de cette matrice. Or les verres du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - z \text{ P}_2\text{O}_5$  présentant un rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  variant de 1,81 à 1,35 sont fortement hygroscopiques. Aussi, dans l'incapacité de mesurer l'indice  $n_0$  et la densité  $\rho$  de chaque matrice, avons nous considéré une densité  $\rho_{\text{MS}}$  moyenne et un indice de réfraction linéaire  $n_{0\text{MS}}$  moyen. Nous disposons de la valeur de  $n_{0\text{MS}}$  par extrapolation linéaire à l'origine de la courbe expérimentale de  $n_0^2$  en fonction du paramètre A, nombre de moles de  $\text{TiO}_2$  par élément de volume du verre (Figure IV-3). La densité  $\rho_{\text{MS}}$  est obtenue à partir de la courbe expérimentale de la densité en fonction du pourcentage molaire en  $\text{TiO}_2$  pour les verres du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$  par une extrapolation à l'origine (Figure IV-4). La masse molaire  $M_{\text{MS}}$  déterminée pour chaque matrice est donnée au tableau IV-9.

Composition molaire du verre			Composition molaire de la matrice		Masse molaire de la matrice
Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	
59,2	8,1	32,7	64,4	35,6	90,447
53,0	13,5	33,5	61,3	38,7	92,926
47,5	19,0	33,5	58,6	41,4	95,085
44,16	23,06	32,78	57,4	42,6	96,059
45,33	23,93	30,74	59,6	40,4	94,285
40,22	32,64	27,14	59,7	40,3	94,205

Tableau IV-9 Composition et masse molaire calculées de la matrice correspondant à chacun des verres étudiés

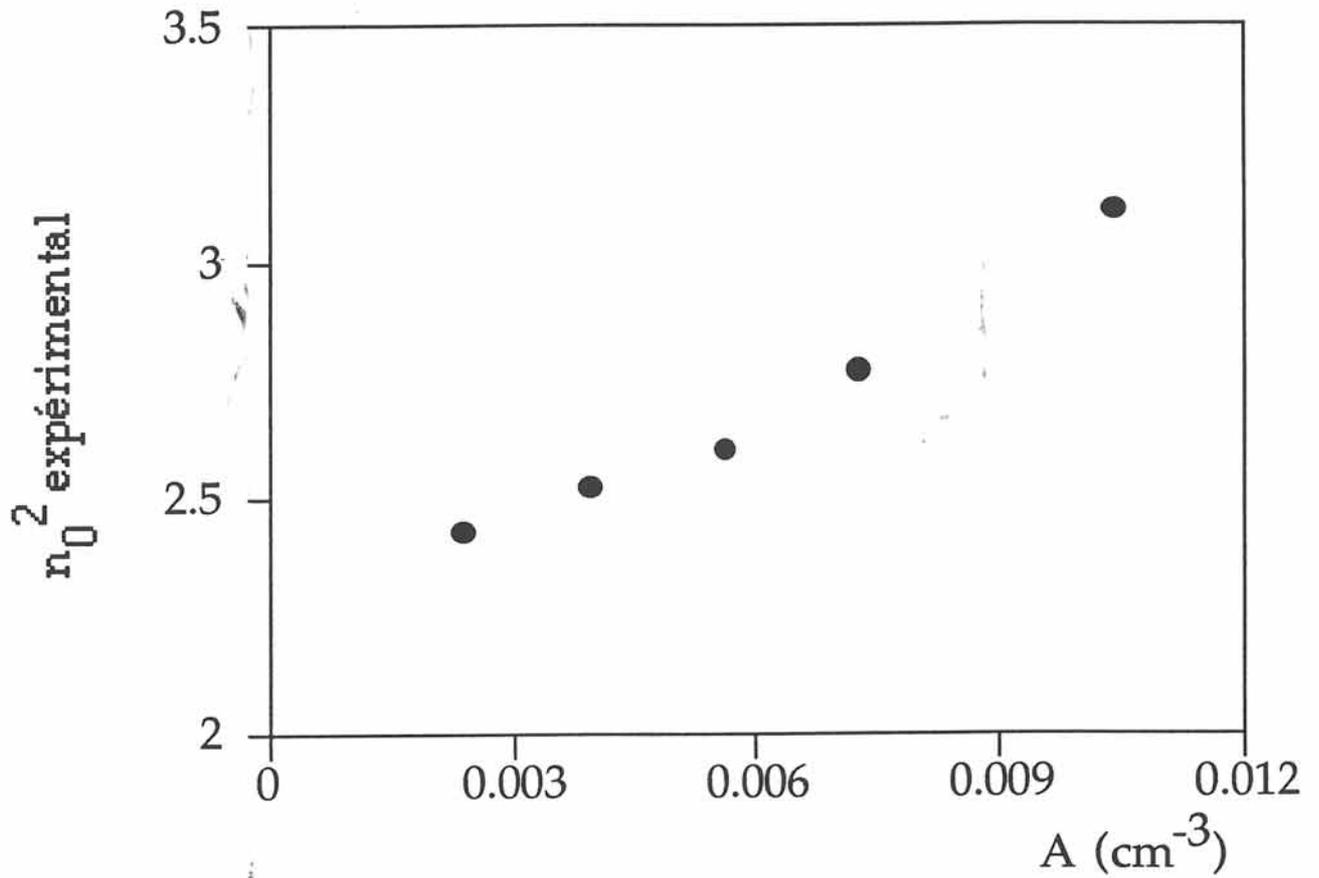


Figure IV-3 Courbe expérimentale de  $n_0^2$  en fonction du nombre de moles de  $\text{TiO}_2$  par élément de volume pour les verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$

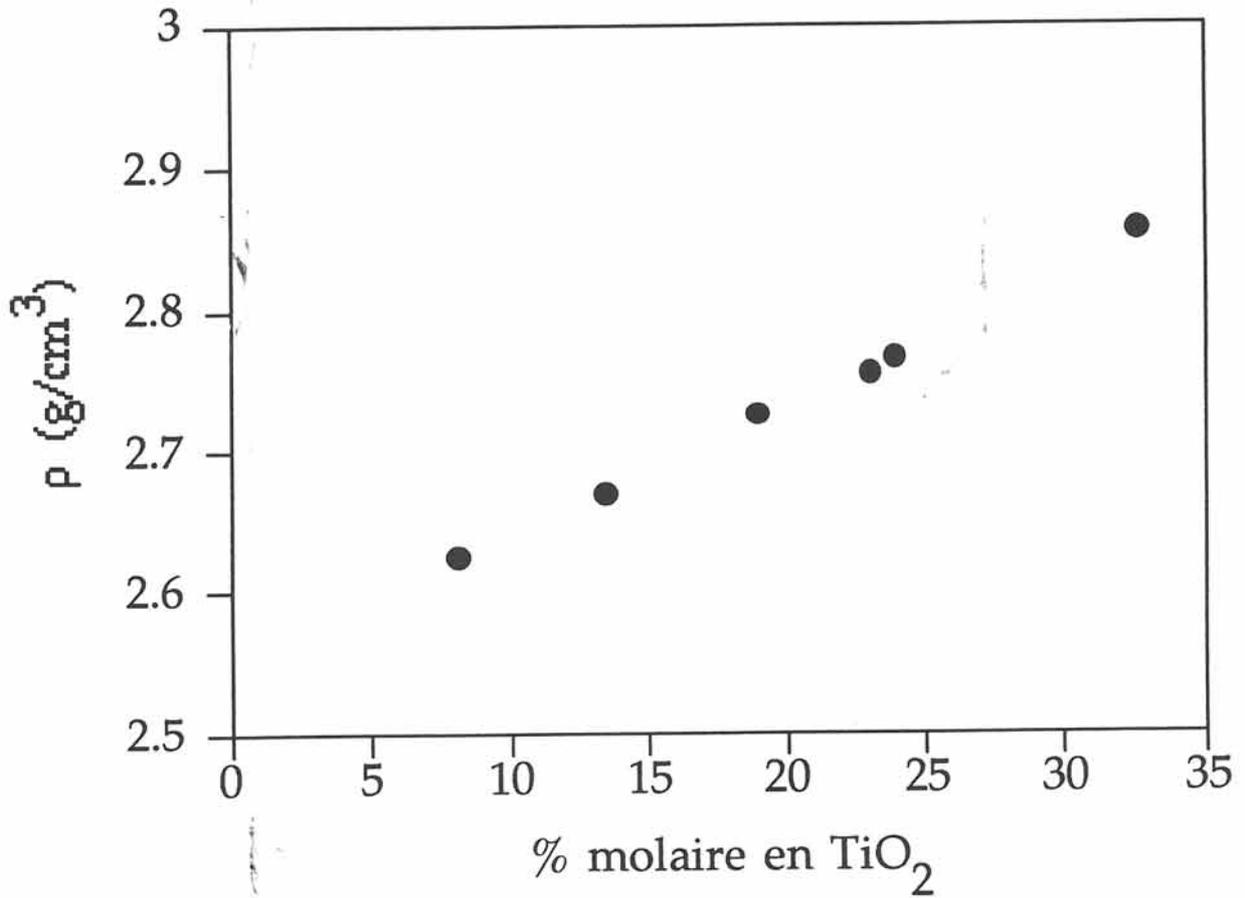


Figure IV-4 Courbe expérimentale de la densité en fonction du % molaire en  $\text{TiO}_2$  pour les verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$

A partir des relations (64), (65) et (66), l'expression finalement obtenue pour  $n_0^2_{\text{verre}}$  est:

$$n_0^2_{\text{verre}} = 1 + \frac{(n_{0\text{MS}}^2 - 1) M_{\text{MS}} (1 - y)}{\rho_{\text{MS}} V_{\text{verre}}} + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0} \quad (67)$$

avec  $n_{0\text{MS}} = 1,48$  et  $\rho_{\text{MS}} = 2,544$ .

Les résultats expérimentaux et théoriques de  $n_0$  pour quatre verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  sont présentés au tableau IV-10. Le bon accord entre théorie et expérience valide les hypothèses formulées pour étendre le modèle de M. E. Lines au cas d'un verre. Le facteur de champ local pris égal à 1 demeure une bonne approximation pour le calcul de  $n_0$  dans nos échantillons.

#### IV. 5. 2 Réponse non linéaire

##### IV. 5. 2. 1 Calcul de la susceptibilité macroscopique $\chi^{(3)}$

La susceptibilité de liaison au troisième ordre est décrite par la relation (47) et exprimée en  $\text{C}^4 \text{m}^4 \text{J}^{-3}$ . Les termes individuels  $\chi_{b,\text{sp}}^{(1)}$ ,  $\chi_{b,\text{d}}^{(1)}$ ,  $\chi_{b,\text{sp}}^{(3)}$  et  $\chi_{b,\text{d}}^{(3)}$  sont donnés par les relations (24) et (26).  $\chi_b^{(3)}$  dépend des mêmes paramètres que  $\chi_b^{(1)}$  à l'exception de D et D' dont les valeurs sont déduites de la relation (27) réduite. A partir de la relation (29) et en considérant deux susceptibilités de liaisons pour les deux types de liaisons Ti-O présentes dans le milieu,  $\chi^{(3)}$  s'écrit:

$$\chi_{1111}^{(3)} = \left[ \chi_{b1}^{(3)} m_1 x_1 + \chi_{b2}^{(3)} m_2 x_2 \right] f A z \langle \beta^4 \rangle N_0 \quad (68)$$

où  $\langle \beta^4 \rangle$  représente la moyenne statistique de  $\cos^4 \beta$ ,  $\beta$  étant l'angle formé entre la direction de la liaison et le champ appliqué, et vaut 1/5. La susceptibilité macroscopique  $\chi^{(3)}$  est en unités de  $\epsilon_0 \text{m}^2 \text{V}^{-2}$ .

% molaire en $\text{TiO}_2$	$n_0$ expérimental ( $\pm 0,005$ )	$n_0$ théorique
8,1	1,559	1,54
19,0	1,613	1,61
23,9	1,664	1,65
32,6	1,763	1,71

Tableau IV-10 Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $n_0$  pour 4 verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$

#### IV. 5. 2. 2 Calcul de $n_2$

L'indice de réfraction du milieu est donné par la relation:

$$n^2 = \epsilon_r = 1 + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0} + \frac{3\chi_{1111}^{(3)}}{\epsilon_0} \langle E^2 \rangle \quad (69)$$

où  $E$  est l'amplitude du champ exciteur, 3 correspond au facteur de dégénérescence. On peut également écrire:

$$n = n_0 + n_2 I_p \quad (70)$$

$$\text{avec } n_0^2 = 1 + \frac{\chi^{(1)}}{\epsilon_0}$$

L'intensité moyenne du champ appliqué est liée à la valeur moyenne du carré de l'amplitude du champ par la relation:

$$I \text{ ( W/m}^2 \text{ )} = \epsilon_0 c n_0 \langle E^2 \rangle \quad (71)$$

$$\text{d'où } n_{2,1} \text{ (m}^2\text{/W)} = \frac{3\chi_{1111}^{(3)}}{2\epsilon_0^2 c n_0^2} \quad (72)$$

Pour un verre du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$ , nous écrivons:

$$n_{2\text{verre}} = n_{2\text{matrice}} + n_2$$

où  $n_{2\text{matrice}}$  est déterminé par extrapolation de la courbe expérimentale de l'indice non linéaire en fonction du pourcentage en  $\text{TiO}_2$  pour les verres du système  $x \text{ Na}_2\text{O} - y \text{ TiO}_2 - z \text{ P}_2\text{O}_5$  et est égal à  $4,7 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2\text{/W}$ .

#### IV. 5. 2. 3 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux

Puisque les valeurs expérimentales de l'indice non linéaire sont obtenues à une longueur d'onde de 800 nm, les valeurs théoriques doivent être ajustées en tenant compte de la dépendance en fréquence.

M. E. Lines a remarqué, pour des fréquences suffisamment éloignées de  $E_s/\hbar$  et  $E'_s/\hbar$ , qu'une réponse non linéaire dominée par la contribution des orbitales sp du cation varie avec la fréquence comme:

$$\left[ \frac{E_s^2}{E_s^2 - \hbar^2 \omega^2} \right]^4$$

et qu'une réponse non linéaire due essentiellement à la contribution des orbitales d varie comme:

$$\left[ \frac{E'_s{}^2}{E'_s{}^2 - \hbar^2 \omega^2} \right]^4$$

Pour la plupart des matériaux étudiés dans le cadre du modèle, ce décalage en fréquence est négligeable excepté pour  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Aussi ajustons nous la valeur calculée de l'indice non linéaire du verre en remplaçant l'expression (68) par:

$$\chi^{(3)} = \left[ \chi_{b_1}^{(3)} m_1 x_1 \left( \frac{E_{s_1}^2}{E_{s_1}^2 - \hbar^2 \omega^2} \right)^4 + \chi_{b_2}^{(3)} m_2 x_2 \left( \frac{E_{s_2}^2}{E_{s_2}^2 - \hbar^2 \omega^2} \right)^4 \right] z A \langle \beta^4 \rangle N_0 \quad (73)$$

Le tableau IV-11 compare les valeurs calculées (corrigées et non corrigées en fréquence) et expérimentales de  $n_2$ . Le facteur f est déterminé par un ajustement entre la théorie et l'expérience pour une longueur d'onde  $\lambda$  de 800 nm. Le facteur de Lorentz est également calculé pour chaque verre. Les valeurs expérimentales et calculées coïncident pour des concentrations en  $\text{TiO}_2$  supérieures à 20% molaire. Pour des taux plus faibles, la théorie

% molaire en TiO <sub>2</sub>	n <sub>2</sub> Théor. 10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W λ -> ∞	n <sub>2</sub> Théor. 10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W λ = 800 nm	n <sub>2</sub> Exp. 10 <sup>-19</sup> m <sup>2</sup> /W λ = 800 nm	f	f <sub>L</sub>
8,1	0,9	1,2	0,6 ± 0,1	0,79	1,48
19,0	1,5	2,3	1,0 ± 0,5	0,76	1,53
23,9	1,8	2,8	2,6 ± 0,6	0,98	1,59
32,6	2,2	3,5	3,1 ± 0,3	0,96	1,70

Tableau IV-11 Valeurs expérimentales et théoriques de l'indice non linéaire n<sub>2</sub> pour quatre verres du système x Na<sub>2</sub>O - y TiO<sub>2</sub> - z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

n<sub>2</sub> Théor.(λ -> ∞):

dépendance en fréquence négligée

n<sub>2</sub> Théor.(λ = 800 nm):

valeurs recalées par rapport à la longueur d'onde de mesure

f est déterminé par ajustement entre théorie et expérience pour λ = 800 nm

f<sub>L</sub> est donné par la relation de Lorentz (ε + 2)/3

présente des valeurs pratiquement doubles de celles obtenues expérimentalement. Le facteur  $f$  présente une valeur moyenne de  $0,9 \pm 0,1$  soit environ  $3/5$  de la valeur de  $F_L$ .

#### IV. 5. 2. 4 Conclusion

La comparaison entre la valeur  $n_{2\text{matrice}}$  et les valeurs expérimentales de  $n_2$  obtenues pour les verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  montre que la matrice joue un rôle non négligeable voir prépondérant pour de faibles concentrations en  $\text{TiO}_2$ . Aussi en privilégiant la contribution des liaisons Ti-O à la réponse non linéaire, les valeurs théoriques de  $n_2$  sont surestimées dans le cas des verres contenant respectivement 8,1 et 19 % en  $\text{TiO}_2$ . Cependant, lorsque le taux en  $\text{TiO}_2$  atteint 19 %, la formation de sites pyramidaux à base carrée favorise l'augmentation de l'indice non linéaire du milieu. Cette tendance est d'autant plus marquée que pour de fortes concentrations en oxyde de titane les entités  $\text{TiO}_5$  tendent également à s'ordonner dans le milieu pour former des chaînes Ti-O-Ti-O... Ces deux effets conjugués tendent à valider les hypothèses formulées pour étendre le modèle de M. E. Lines aux verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ . Ce modèle permet ainsi de mettre en évidence la forte influence des entités  $\text{TiO}_5$  sur la valeur de  $n_2$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

1. S. H. Wemple, M. Di Domenico  
Phys. Rev. B, 3, 4, 1338, 1971
2. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 41, 6, 3372, 1990
3. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 41, 6, 3383, 1990
4. M. E. Lines  
Phys. Rev. B, 43, 14, 11978, 1991
5. R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne  
Phys. Rev. B, 39, 5, 3337, 1989
6. N. L. Boling, A. J. Glass, A. Owyong  
IEEE J. Quantum Electron. QE-14, 601, 1978

L'étude des propriétés optiques non linéaires dans les verres constituait pour nous un véritable défi. Il s'agissait non seulement de trouver des matériaux susceptibles de présenter de fortes non linéarités mais aussi d'être en mesure de relier le phénomène observé aux propriétés structurales des matériaux. Ainsi, le travail entrepris sur les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  s'est - il montré très fructueux.

Dans un premier temps, une étude structurale de ces verres nous a permis de conclure à la présence de deux types de sites pour le titane:

- un environnement octaédrique caractérisé par une distance moyenne de  $1,92\text{\AA}$ ,
- un environnement pyramidal à base carrée présentant une distance courte Ti-O qui varie en fonction de la dissymétrie du site.

Aux faibles concentrations en oxyde de titane, l'environnement octaédrique prédomine, les entités  $\text{TiO}_5$  étant essentiellement diluées dans la matrice. Aux fortes concentrations, ces entités, dont le taux relatif augmente, tendent à s'organiser au sein du milieu reproduisant une structure locale qui pourrait être comparée à celle de  $\text{KTiOPO}_4$  compte tenu de la création éventuelle de ponts Ti-O-Ti avec alternance de liaisons longues et de liaisons courtes.

Parallèlement, la mesure absolue des non linéarités de ces verres a nécessité l'utilisation d'un système interférométrique de grande sensibilité et de résolution temporelle femtoseconde. Ce dispositif expérimental performant nous a permis de mettre en évidence une non linéarité d'origine purement électronique caractérisée par un temps de réponse très court. De manière générale, les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  possèdent non seulement un bon coefficient d'indice non linéaire à 800 nm, qui, bien que d'amplitude plus faible, est du même ordre de grandeur que celui du verre commercial SF59 pris habituellement comme référence, mais aussi un faible coefficient d'absorption. La conjugaison de ces deux effets leur confère des facteurs de mérite supérieurs à ceux de matériaux plus courants du type semiconducteur GaAs ou verre dopé.

Dans une seconde étape, l'analyse du modèle théorique de M. E. Lines nous a permis d'appréhender le problème de la non linéarité optique en terme de polarisabilité des liaisons anion- cation. En remarquant que l'indice non linéaire des verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  augmentait avec la concentration en oxyde de titane mais surtout avec l'apparition d'entités non centrosymétriques dans le milieu, nous avons entrepris d'étendre ce modèle en considérant que la non linéarité du milieu correspondait à la réponse des électrons des liaisons Ti-O à une perturbation électromagnétique. Ceci laissait supposer que la contribution de la matrice était comparativement faible.

Pour des concentrations inférieures à 20% molaire en  $\text{TiO}_2$ , le calcul conduit à des indices non linéaires  $n_2$  supérieurs aux valeurs expérimentales. L'analyse des résultats expérimentaux montre en fait que la valeur obtenue pour le verre contenant 8,1% de  $\text{TiO}_2$  est très proche de celle estimée pour la matrice, celle relative au verre contenant 19% de  $\text{TiO}_2$  représente environ deux fois l'indice non linéaire de la matrice. Par conséquent, le rôle joué par cette dernière n'est pas négligeable pour de telles concentrations. En revanche, pour des concentrations supérieures à 20% molaire, le rôle des entités  $\text{TiO}_n$  ( $n = 5, 6$ ) devient dominant dans l'effet non linéaire. L'extension donnée au modèle de M. E. Lines décrit alors parfaitement le phénomène observé.

Ces premiers résultats permettront d'aborder deux grands thèmes concernant les applications de ces matériaux. Le premier consiste à réaliser des guides d'onde optiques dont le principe repose sur l'accumulation du déphasage non linéaire dans le matériau. Le second est relatif à la génération de deuxième harmonique récemment observée dans les milieux isotropes et plus particulièrement dans les verres où un  $\chi^{(2)}$  macroscopique est susceptible d'apparaître lors de l'élaboration du matériau soumis à un champ électrique statique externe. L'origine possible la plus souvent évoquée pour ce  $\chi^{(2)}$  effectif est liée au couplage entre le  $\chi^{(3)}$  du matériau et le champ local résultant de l'orientation initiale des défauts de la matrice dans le champ externe. Une autre possibilité réside dans une orientation par le champ externe d'entités non centrosymétriques à  $\chi^{(2)}$  microscopique. De

telles applications nécessitent la mise au point à la fois de nouvelles techniques d'élaboration et de caractérisation.

ANNEXES

### Modèle classique de l'électron élastiquement lié

Ce modèle permet de calculer la polarisation induite par l'onde incidente dans le milieu. Celle-ci dépend du champ électrique  $\vec{E}$  et se comporte comme un terme source dans les équations de Maxwell. En résolvant ces équations, on trouve des ondes planes qui se propagent dans le milieu à une vitesse différente de la vitesse de la lumière  $c$ , ce qui permet de calculer l'indice de réfraction du milieu en fonction des caractéristiques des électrons élastiquement liés (fréquence propre de l'électron, nombre d'électrons par unité de volume...)

## Annexe I

## Modèle simple de l'oscillateur harmonique: optique linéaire

Supposons que le mouvement d'un électron lié se décrive par l'équation classique d'un oscillateur harmonique ayant une pulsation propre  $\omega_0$ , un coefficient d'amortissement  $\Gamma$  et une force  $qEe^{-i\omega t}$  décrivant l'interaction entre l'électron et le champ associé à l'onde incidente:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \Gamma \frac{dr}{dt} + \omega_0^2 r = \frac{qE}{m} e^{-i\omega t} \quad (1)$$

L'équation (1) a pour solution:

$$r = \frac{q E e^{-i\omega t}}{m \left[ (\omega_0^2 - \omega^2) - i \Gamma \omega \right]} \quad (2)$$

La variable  $r$  décrit le déplacement de l'électron par rapport à sa position d'équilibre. La paramètre  $\Gamma$  correspond aux divers processus qui entraînent l'amortissement de l'onde lumineuse. Il tient compte de la dissipation de l'énergie de l'oscillateur par frottement dans le milieu.

La susceptibilité diélectrique complexe au premier ordre est définie par la relation:

$$P = \chi E e^{-i\omega t} \quad (3)$$

D'autre part, la polarisation  $P$ , en tant que moment dipolaire électrique d'une unité de volume, est donnée par la relation:

$$P = N \mu = N q r \quad (4)$$

où  $N$  est le nombre d'électrons par unité de volume,  
 $q$  la charge de l'électron,  
 $r$  la variable définie ci-dessus,

$\mu$  le moment dipolaire de l'électron induit par le champ de l'onde incidente.

L'égalité entre ces deux expressions nous conduit à:

$$\chi = \frac{N q^2}{m \left[ (\omega_0^2 - \omega^2) - i \Gamma \omega \right]} \quad (5)$$

#### a/ Cas des milieux isolants ou parfaitement transparents

Loïn de toute fréquence de résonance ( $\omega \ll \omega_0$ ), le terme d'amortissement dans l'expression de  $\chi$  devient négligeable. Le tenseur de susceptibilité diélectrique est relié au tenseur de permittivité par la relation:

$$\chi_{ij} = (\epsilon_{ij} - \delta_{ij}) / 4 \pi \quad (6)$$

avec  $\delta_{ij} = 1$  pour  $i = j$

$\delta_{ij} = 0$  pour  $i \neq j$

Il existe pour chaque cristal un système d'axes lié au cristal. Ces axes sont appelés axes diélectriques principaux. Le choix des axes principaux a pour résultat la diagonalisation du tenseur de permittivité. Les  $\epsilon_i$  obtenus sont les valeurs principales du tenseur. A celles-ci correspondent les indices principaux de réfraction du cristal:

$$n_i = \sqrt{\epsilon_i} \quad (7)$$

Dans le cas des matériaux isotropes et des cristaux à symétrie cubique, le tenseur de permittivité dégénère en un scalaire.

Dans un milieu anisotrope, deux ondes monochromatiques polarisées rectilignement se propagent dans chaque direction. Elles ont la même fréquence et des vecteurs d'onde de direction égale mais différent l'une de l'autre par la vitesse de propagation (liée à l'indice de réfraction) et par la direction de polarisation. Ce phénomène est à l'origine d'une

particularité de la réfraction de la lumière observée sur la limite du cristal et connue sous le nom de biréfringence.

Dans les régions de transparence, nous pouvons également décrire la dispersion normale de l'indice:

$$\begin{aligned}\varepsilon = n^2 &= 1 + 4\pi\chi \\ &= 1 + 4\pi \frac{Nq^2/m}{\omega_0^2 - \omega^2} \\ &= 1 + \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad \text{avec } D = \frac{Nq^2T_0^2}{m\pi} \quad (8)\end{aligned}$$

Si, par ailleurs, on considère qu'il peut y avoir dans le milieu plusieurs types d'électron, l'équation devient:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{D\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} \quad (9)$$

Les constantes  $D$  étant essentiellement positives, la quantité  $n^2$  et l'indice  $n$  diminuent lorsque la longueur d'onde augmente. Les longueurs d'onde  $\lambda_0$  correspondent aux bandes d'absorption, celles pour lesquelles il y a résonance sur la période propre  $T_0$  des électrons. Cette formule dite de Sellmeier n'est valable que lorsqu'on se trouve assez loin de ces bandes.

#### b/ Cas des milieux absorbeurs

Lorsque la fréquence de l'onde incidente s'approche d'une fréquence de résonance, le terme d'amortissement ne peut plus être négligé. L'introduction de la permittivité complexe permet de considérer les milieux conducteurs (absorbeurs) à l'aide d'une analogie avec les milieux isolants:

$$\varepsilon_c = \varepsilon + i\varepsilon_1 \quad (10)$$

$$\chi_c = \chi + i \chi_1 = (\epsilon_c - 1) / 4 \pi \quad (11)$$

L'indice de réfraction se décrit en terme de complexe:

$$n_c = n + i n_1 = \sqrt{\epsilon_c} \quad (12)$$

où  $n_1$ , appelé coefficient d'extinction, décrit l'atténuation de l'onde dans le milieu. On définit une grandeur  $\alpha = (n_1 \omega / c)$  appelée coefficient d'absorption linéaire.

## Annexe II

## Modèle de l'oscillateur anharmonique: optique non linéaire

L'équation du mouvement pour un oscillateur anharmonique est au second ordre:

$$\frac{d^2 r}{dt^2} + \Gamma \frac{dr}{dt} + \omega_0^2 r + a r^2 = F \quad (1)$$

où  $ar^2$  est le terme anharmonique.

Nous considérons la réponse d'un oscillateur à un champ appliqué dont les composantes de Fourier sont aux fréquences  $\pm \omega_1$ ,  $\pm \omega_2$  et  $\pm \omega_3$ .

$$F = \frac{q}{m} [E_1 (e^{-i\omega_1 t} + e^{i\omega_1 t}) + E_2 (e^{-i\omega_2 t} + e^{i\omega_2 t}) + E_3 (e^{-i\omega_3 t} + e^{i\omega_3 t})] \quad (2)$$

Le terme  $ar^2$  est considéré comme une perturbation dans les approximations successives qui permettent d'aboutir à une solution.

$$r = r^{(1)} + r^{(2)} + r^{(3)} \dots \quad (3)$$

avec

$$r^{(1)} = r^{(1)}(\omega_1) + r^{(1)}(\omega_2) + r^{(1)}(\omega_3) + cc$$

$$r^{(2)} = r^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) + r^{(2)}(\omega_1 - \omega_2) + r^{(2)}(2\omega_1) + r^{(2)}(2\omega_2) + r^{(2)}(0) + cc$$

$$r^{(3)} = r^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) + r^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 - \omega_3) + \dots + cc$$

où  $cc$  est un complexe conjugué.

Solution au premier ordre

Si l'on suppose que le terme anharmonique est nul, on retrouve la solution:

$$r^{(1)}(\omega_1) = \frac{q/m E_1 e^{-i\omega_1 t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)} \quad (4)$$

### Solution au deuxième ordre

Elle est obtenue en supposant que  $ar^2 = ar^{(1)2}$ .

Calculons par exemple  $r^{(1)}(\omega_1) r^{(1)}(\omega_2)$ :

$$r^{(1)}(\omega_1) r^{(1)}(\omega_2) = \frac{(q/m)^2 E_1 E_2 e^{-i\omega_1 t} e^{-i\omega_2 t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)}$$

or  $e^{-i\omega_1 t} e^{-i\omega_2 t} = e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}$

d'où  $a r^2 = a \frac{(q/m)^2 E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)}$

$r^{(2)}$  sera solution de l'équation:

$$\frac{d^2 r^{(2)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dr^{(2)}}{dt} + \omega_0^2 r^{(2)} = -a r^2$$

$$r^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) = \frac{-a (q/m)^2 E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t}}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i\omega_1 \Gamma)(\omega_0^2 - \omega_2^2 - i\omega_2 \Gamma)(\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma)} \quad (5)$$

De manière analogue, nous obtenons  $r^{(2)}(\omega_1 - \omega_2)$ ,  $r^{(2)}(2\omega_1)$ ,  $r^{(2)}(0)$  ... Le paramètre  $a$  détermine la force de l'interaction non linéaire. Les solutions d'ordre supérieur s'obtiennent par itérations successives.

### Solution au troisième ordre

On considère que  $a r^2 = a r^{(2)} r^{(1)}$ .

Calculons par exemple  $r^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) r^{(1)}(\omega_1)$ :

$$a r^{(2)}(\omega_1 + \omega_2) r^{(1)}(\omega_3) = \frac{-a^2 (q/m)^3 E_1 E_2 E_3}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i \omega_1 \Gamma) (\omega_0^2 - \omega_2^2 - i \omega_2 \Gamma) (\omega_0^2 - \omega_3^2 - i \omega_3 \Gamma)}$$

$$\times \frac{e^{-i(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)t}}{(\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma)}$$

$r^{(3)}$  sera solution de l'équation:

$$\frac{d^2 r^{(3)}}{dt^2} + \Gamma \frac{dr^{(3)}}{dt} + \omega_0^2 r^{(3)} = -a r^2$$

$$r^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = \frac{a^2 (q/m)^3 E_1 E_2 E_3}{(\omega_0^2 - \omega_1^2 - i \omega_1 \Gamma) (\omega_0^2 - \omega_2^2 - i \omega_2 \Gamma) (\omega_0^2 - \omega_3^2 - i \omega_3 \Gamma)}$$

$$\times \frac{e^{-i(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)t}}{(\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2)^2 - i(\omega_1 + \omega_2)\Gamma) (\omega_0^2 - (\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)^2 - i(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)\Gamma)}$$

$r^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)$  s'obtient également par  $r^{(2)}(\omega_1 + \omega_3) r^{(1)}(\omega_2) \rightarrow r_2^{(3)}$   
 $r^{(2)}(\omega_2 + \omega_3) r^{(1)}(\omega_1) \rightarrow r_3^{(3)}$

d'où  $r_{\text{total}}^{(3)}(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3) = r_1^{(3)} + r_2^{(3)} + r_3^{(3)}$ .

Posons  $\omega_1 = \omega_3 = \omega$

$$\omega_1 = -\omega_2 = \omega$$

d'où  $\omega_1 + \omega_2 = 0$

$$\omega_1 + \omega_3 = 2\omega$$

$$\omega_2 + \omega_3 = 0$$

et  $\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 = \omega$

Supposons que  $\omega_0 \gg \omega$ ,  $\Gamma$  peut être négligé. On obtient:

$$r_{\text{Total}}^{(3)}(\omega) = \frac{a (q/m)^3 E_s E_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^4} e^{-i\omega t} \left( \frac{2}{\omega_0^2} + \frac{1}{\omega_0^2 - 4\omega^2} \right) \quad (6)$$

Par un développement limité d'ordre 1, il vient:

$$\frac{1}{\omega_0^2 - 4\omega^2} = \frac{1}{\omega_0^2} \left( 1 + 4 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right)$$

A partir de  $r^{(3)}(\omega)$ , on déduit la susceptibilité d'ordre 3:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \frac{N q a^2 (q/m)^3}{\omega_0^2 (\omega_0^2 - \omega^2)^4} \left( 3 + 4 \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \right) \quad (7)$$

## Annexe III

## Facteur correctif de champ local

Le facteur de champ local dit de Lorentz s'applique à un milieu isotrope ou de symétrie cubique dans lequel les électrons de liaison sont localisés. Il n'existe pas de théorie générale qui soit applicable à des milieux de toute autre symétrie ou dans lesquels les électrons peuvent se mouvoir librement. Dans le modèle de Lorentz, le champ dipolaire est proportionnel à la polarisation:

$$E_{\text{dipolaire}} = \frac{4\pi}{3} P$$

A l'ordre 1

Le champ local vu par l'électron est donné par la relation:

$$E_1(\omega) = E(\omega) + E_{\text{dipolaire}}(\omega) = E(\omega) + \frac{4\pi}{3} \chi_l(\omega) E_1(\omega)$$

où  $\chi_l(\omega)$  est la susceptibilité linéaire locale.

$$E_1(\omega) = \frac{1}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi_l(\omega)} E(\omega) = L(\omega) E(\omega) \quad (1)$$

où  $L(\omega)$  est appelé facteur de correction du champ local.

$$P^{(1)}(\omega) = \chi_l(\omega) E_1(\omega) = \chi(\omega) E(\omega) \quad \text{avec} \quad \chi(\omega) = L(\omega) \chi_l(\omega)$$

et

$$\epsilon^{(1)}(\omega) - 1 = 4\pi \chi(\omega) \quad (2)$$

A partir des expressions (1) et (2), on trouve:

$$L(\omega) = \frac{\epsilon^{(1)}(\omega) + 2}{3} \quad (3)$$

A l'ordre  $n > 1$ 

De manière générale, on montre que:

$$P^{(n)}(\omega) = \chi^{(n)}(\omega) E(\omega_1) E(\omega_2) \dots E(\omega_n)$$

$$\text{avec } \chi^{(n)}(\omega) = L(\omega) L(\omega_1) L(\omega_2) \dots L(\omega_n) \chi_1^{(n)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n)$$

La polarisation totale sera égale à:

$$P(\omega) = \chi^{(1)}(\omega) E(\omega) + \sum_{n=2}^{\infty} \chi^{(n)}(\omega; \omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots, \omega_n) E(\omega_1) E(\omega_n) \quad (4)$$

## Annexe IV

### Conditions de polissage pour l'obtention de verres de qualité optique

Les caractéristiques du matériel utilisé lors du polissage sont données ci-dessous:

- polisseuse LOGITECH (PM2A)
- plateaux de polissage en fonte pour le rodage et le doucissage  
en polyuréthane pour le polissage fin
- porte-échantillon (jigs) pour un polissage automatique
- colle pour maintenir l'échantillon sur le jigs
- réservoirs d'abrasif
- poudres abrasives (oxyde d'aluminium) de grains différents:
  - \* rodage : grains de 30, 20 et 15  $\mu\text{m}$
  - \* doucissage : grains de 9 et 3  $\mu\text{m}$
  - \* polissage fin : grains de 0,04  $\mu\text{m}$

#### 1. Polissage

##### a/ Rodage

Le verre brut subit un rodage (polissage grossier) sur ses deux faces. Il est collé sur le jigs qui est muni d'un indicateur d'érosion et d'un variateur de "masse d'application". On procède à diverses étapes consistant à utiliser des poudres de plus en plus fines (30 à 15  $\mu\text{m}$ ) mélangées à de l'eau désionisée. Le jigs, positionné sur le plateau en fonte contre un bras oscillant, tourne et subit une translation afin d'obtenir un rodage uniforme sur toute la surface du plateau. Il est en quasi aquaplaning permettant un rodage progressif de meilleure qualité (Figure AIV-1).

Entre chaque étape, le plateau ainsi que le porte-échantillon sont soigneusement nettoyés pour éviter toute pollution de l'échantillon. A la fin du rodage, l'échantillon a une épaisseur d'environ 2 mm et peut alors subir un doucissage.

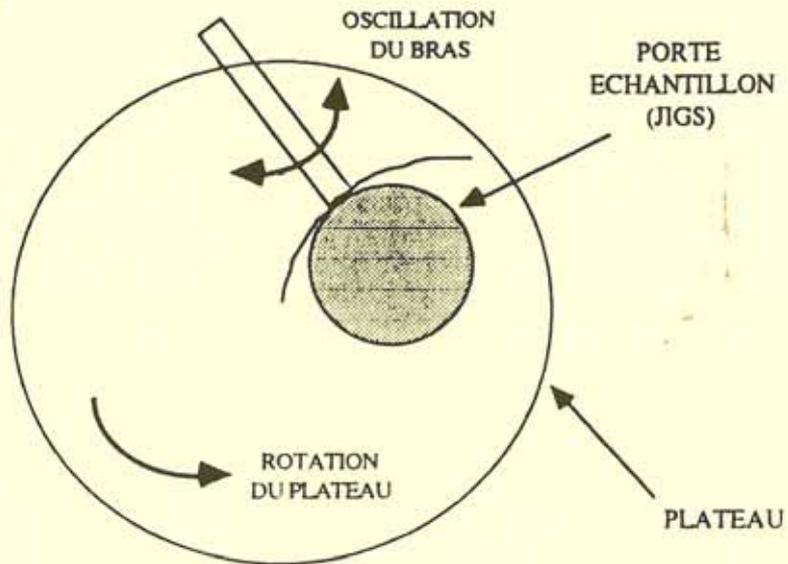


Figure AIV-1 Schéma de principe du plateau de polissage

### b/ Doucissage

Comme précédemment, on change de poudre abrasive à chaque étape (grains de 9 et 3  $\mu\text{m}$ ). Cette partie du polissage est plus longue (1 heure et plus selon la dureté du verre) et plus délicate. Toute rayure due aux grains précédents doit disparaître pour obtenir finalement deux surfaces très lisses ayant un "dépoli" bien uniforme.

### c/ Polissage fin

Le support de polissage est plus tendre que précédemment. L'utilisation d'un plateau en polyuréthane s'accompagne de celle d'une poudre abrasive dont la taille des grains est de 0,04  $\mu\text{m}$ . Cette dernière étape donne une surface transparente améliorant la qualité de la transmission lumineuse.

## 2. Contrôle du parallélisme et de la planéité

Le parallélisme des faces et la planéité des surfaces sont contrôlés grâce à un interféromètre de Fizeau. Une lame de silice de surfaces planes, sur laquelle vient se greffer l'échantillon de taille inférieure, est collée sur le porte-échantillon. Le jigs est alors placé sur l'interféromètre (Figure AIV-2).

L'envoi d'un faisceau laser sur l'ensemble des surfaces permet de créer des interférences entre (1) l'étalon en verre et la lame de silice d'une part et (2) la lame de référence et l'échantillon d'autre part. Les interférences (1) permettent de régler au mieux l'inclinaison de l'échantillon par rapport à l'étalon en verre, ou par rapport au plateau de rodage lors du polissage, pour avoir deux surfaces parfaitement parallèles entre elles. Les interférences (2) nous renseignent sur la planéité des surfaces polies. L'écart entre les franges visualisées est directement lié à la longueur d'onde du rayonnement laser utilisé dans le montage expérimental (Figure AIV-3). Il s'agit d'un laser Hélium-Néon de longueur d'onde  $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ .

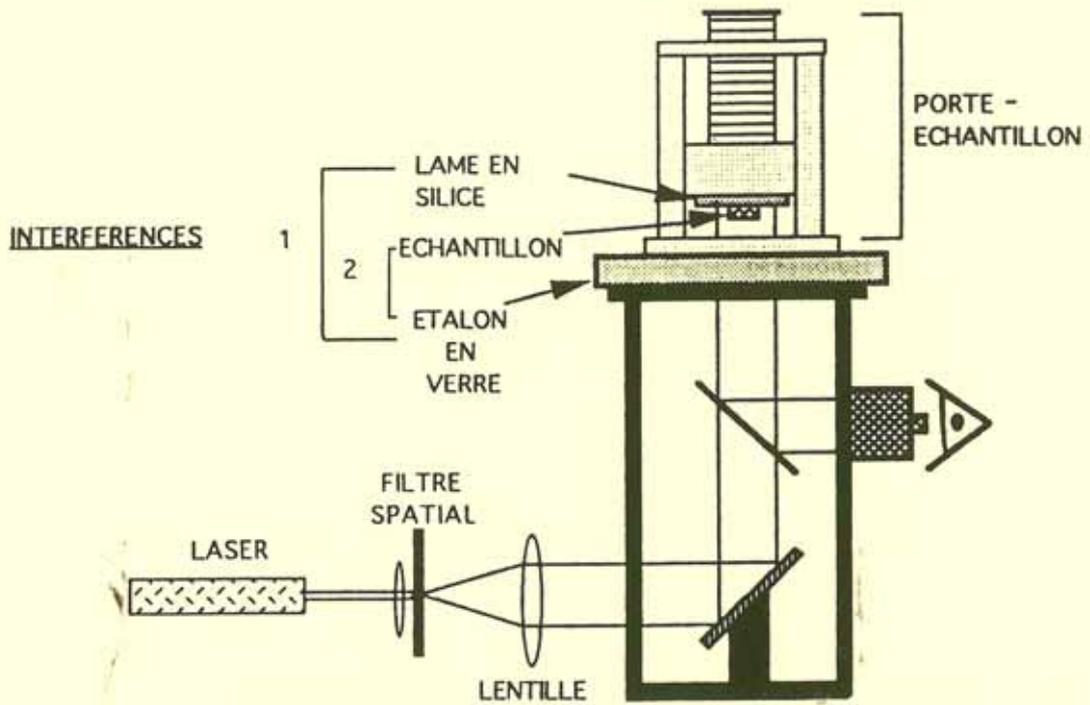


Figure AIV-2 Montage expérimental pour le contrôle de la planéité et du parallélisme des faces

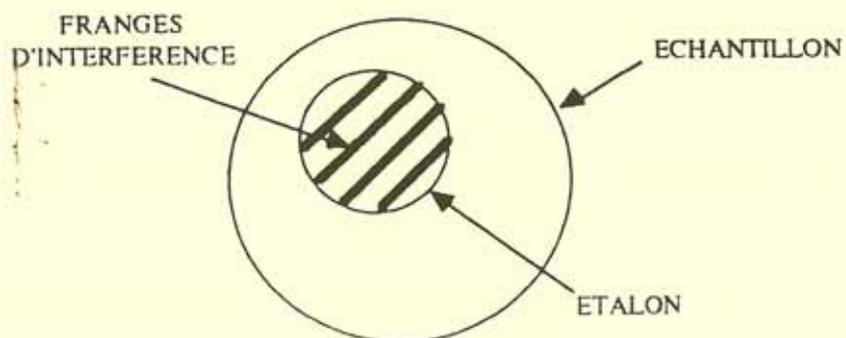


Figure AIV-3 Représentation schématique du phénomène d'interférences

### 3. Qualité du polissage

On obtient grâce à cette technique de polissage des surfaces bien planes, polies à  $\lambda/10$ , d'environ 1 cm<sup>2</sup>.

**LEGENDES DES FIGURES**

- Figure I-1 Représentation schématique d'un oscillateur paramétrique optique.
- Figure I-2 Hyperpolarisabilité de l'ion  $F^-$  en fonction de la distance anion-cation (R) pour des fluorures simples [15].
- Figure I-3 Hyperpolarisabilité de l'ion  $O^{2-}$  en fonction de la distance anion-cation (R) pour divers oxydes [15].
- Figure I-4 Variation du volume spécifique d'un verre et d'un cristal en fonction de la température.
- Figure I-5 Régions d'indice de réfraction et de l'inverse de la dispersion (nombre Abbe) pour des verres de qualité optique connus.
- Figure I-6 Comparaison entre valeurs expérimentales et calculées de  $n_2$  des verres du tableau I-3.  
Les valeurs relatives aux verres SF6 et tellurites ont été divisées par 15.
- Figure I-7 Indice de réfraction linéaire  $n_0$  en fonction de la concentration  $x$  dans les verres de composition  $x [ y NbO_{2,5} (1 - y) TiO_2 ] - (80 - x) SiO_2 - 20 Na_2O$  [22].
- Figure I-8 Coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  en fonction de la concentration  $x$  dans les verres de composition  $x [ y NbO_{2,5} (1 - y) TiO_2 ] - (80 - x) SiO_2 - 20 Na_2O$  [22].
- Figure II-1 Spectre d'absorption de l'anatase au seuil K du titane.
- Figure II-2 Schéma de principe d'un spectromètre EXAFS [4].
- Figure II-3 Trajet optique du faisceau dans le monochromateur [4].

- Figure II-4 Extraction du signal EXAFS à partir du spectre d'absorption expérimental.
- Figure II-5 Simulation d'un spectre EXAFS pour une couche.
- Figure II-6 Représentation schématique du montage strioscopique.
- Figure II-7 Représentation schématique du principe de la technique pompe-sonde.
- Figure II-8 Interféromètre de Mach-Zehnder modifié pour l'optique non linéaire.
- Figure II-9 Exemple de déphasage non linéaire en fonction du retard  $\tau$  variable.
- Figure III-1 Domaine vitreux du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$  à  $T = 1350^\circ\text{C}$  [1].
- Figure III-2 Domaine vitreux du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$  à  $T = 1100^\circ\text{C}$  [3].
- Figure III-3 Compositions expérimentales des verres étudiés dans le diagramme ternaire  $\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ .
- Figure III-4 Spectres de transmission des verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  ( $0 < y \leq 35$ ).
- Figure III-5 Projection de la structure de  $\text{KTiOPO}_4$  suivant [001] [8].
- Figure III-6 Spectres Raman des verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  ( $x/z = 4/3$ ) [4].
- Figure III-7 Evolution de la distance Ti-O en fonction de la position de la fréquence de vibration Raman de plus haute énergie [9].

- Figure III-8 Vue en perspective de la maille tétragonale de la variété anatase de  $\text{TiO}_2$ .
- Figure III-9 Environnement tétraédrique de l'atome de titane dans  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ .
- Figure III-10 Spectres XANES de  $\text{Ba}_2\text{TiO}_4$ , de  $\text{TiO}_2$  (anatase) et des verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ .
- Figure III-11 Spectres des transformées de Fourier ( $x \text{k}^3$ ) obtenus pour les verres de composition  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ .
- Figure III-12 Simulation de la première couche atomique entourant le titane dans un verre contenant 32,6% de  $\text{TiO}_2$  en faisant varier une seule distance.  
(optimisation obtenue pour une valeur de 1,95Å)
- Figure III-13a Simulation de la première couche pour les verres contenant respectivement 8,1 et 19 % molaire en  $\text{TiO}_2$ .
- Figure III-13b Simulation de la première couche pour les verres contenant respectivement 23,9 et 32,6 % molaire en  $\text{TiO}_2$ .
- Figure III-14 Simulation de la deuxième couche pour le verre contenant 32,6% de  $\text{TiO}_2$ .
- Figure III-15 Evolution de l'amplitude de rétrodiffusion du titane, du phosphore et du sodium en fonction de  $k$ .
- Figure III-16 Environnement du titane en site octaédrique et en site pyramidal à base carrée.
- Figure III-17 Indice linéaire  $n_0$  en fonction du % molaire en  $\text{TiO}_2$ .
- Figure III-18 Indice non linéaire  $n_2$  en fonction du % molaire en  $\text{TiO}_2$ .

- Figure IV-1 (a) Représentation schématique du recouvrement de deux orbitales hybrides  $sp^3$  identiques où M et X sont centrés respectivement en  $x = 0$  et  $x = d$  avec un recouvrement maximal à  $x = x_0 = d/2$ .
- (b) Schéma analogue pour une orbitale cationique  $s$  centrée sur M et une orbitale anionique  $p_x$  centrée sur X avec un recouvrement maximal à  $x = x_0 < d/2$  [2].

Figure IV-2 Comparaison directe entre  $\epsilon$  expérimental et  $\epsilon$  théorique [2].

Figure IV-3 Courbe expérimentale de  $n_0^2$  en fonction du nombre de moles de  $TiO_2$  par élément de volume pour les verres de composition  $x Na_2O - y TiO_2 - z P_2O_5$ .

Figure IV-4 Courbe expérimentale de la densité en fonction du % molaire en  $TiO_2$  pour les verres de composition  $x Na_2O - y TiO_2 - z P_2O_5$ .

Figure AIV-1 Schéma de principe du plateau de polissage.

Figure AIV-2 Montage expérimental pour le contrôle de la planéité et du parallélisme des faces.

Figure AIV-3 Représentation schématique du phénomène d'interférences.

**LEGENDES DES TABLEAUX**

- Tableau I Valeurs des facteurs de mérite de différents matériaux calculées à partir de la relation de S. R. Friberg et al. [1].
- Tableau I-1 Principaux effets optiques non linéaires observés au troisième ordre.
- Tableau I-2 Comparaison des coefficients d'hyperpolarisabilité théoriques de différents halogénures alcalins [15].
- Tableau I-3 Valeurs expérimentales et calculées du coefficient d'indice non linéaire  $n_2$  pour des verres commerciaux [22].
- Tableau I-4 Valeurs expérimentales de  $n_0$  et de  $n_2$  de verres contenant de gros cations polarisables [26, 27].
- Tableau III-1 Résultats des dosages des verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ .
- Tableau III-2 Comparaison des rapports molaires  $\text{TiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$  expérimentaux et théoriques.
- Tableau III-3 Valeurs expérimentales de la température de transition vitreuse  $T_g$  et de la densité  $\rho$  des verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ .
- Tableau III-4 Valeurs expérimentales des énergies du seuil d'absorption des verres au titane comparées à celles des phases cristallisées de référence.
- Tableau III-5 Position et hauteur des pics du préseuil des composés vitreux du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$  et des composés de référence.
- Tableau III-6 Paramètres d'ajustement et structuraux obtenus par simulation des spectres expérimentaux.

- Tableau III-7 Valeurs expérimentales des indices linéaire  $n_0$  et non linéaire  $n_2$  obtenues pour deux séries de verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  et comparées à celles de la référence SF59.
- Tableau III-8 Valeurs expérimentales du coefficient thermique pour les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  comparées à la valeur obtenue pour la référence SF59.
- Tableau III-9 Comparaison entre les facteurs de mérite calculés pour les verres du système  $\text{Na}_2\text{O} - \text{TiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$  et celui de la référence SF59.
- Tableau IV-1 Valeurs expérimentales et théoriques de  $\epsilon$  pour 16 composés de coordinence élevée [2].
- Tableau IV-2 Valeurs expérimentales et théoriques de  $n_{2,1}$  de 11 halogénures alcalins et alcalino-terreux [3].
- Tableau IV-3 Valeurs expérimentales et théoriques de  $\epsilon$  pour 16 oxydes de métaux de transition [4].
- Tableau IV-4 Ensemble des valeurs numériques nécessaires pour le calcul de  $n_2$  de 15 oxydes métalliques [4].
- Tableau IV-5 Valeurs théoriques de  $n_2$  et des composantes individuelles  $T_{sp}$ ,  $T_d$  et  $T_{sp,d}$  de 15 oxydes métalliques [4].
- Tableau IV-6 Indices de réfraction non linéaires  $n_2$  recalés respectivement par rapport à  $n_2(\text{NaCl})$  expérimental et théorique [4].
- Tableau IV-7 Données obtenues à partir des relations du modèle de M. E. Lines ( $f = 1$ ).

Tableau IV-8 Données expérimentales obtenues par mesure de densité, dosage des échantillons, étude EXAFS et calculs théoriques de la susceptibilité macroscopique  $\chi^{(1)}$ .

Tableau IV-9 Composition et masse molaire calculées de la matrice correspondant à chacun des verres étudiés.

Tableau IV-10 Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques de  $n_0$  pour 4 verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ .

Tableau IV-11 Valeurs expérimentales et théoriques de l'indice non linéaire  $n_2$  pour quatre verres du système  $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$ .

## TABLE DES MATIERES

<i>Introduction</i>	p. 5
<b>Chapitre I <u>L'optique non linéaire</u></b>	p. 11
I. 1 <i>Concept physique</i>	p. 12
I. 1. 1 <i>Origine du phénomène</i>	p. 12
I. 1. 2 <i>Expression de la polarisation induite dans le milieu</i>	p. 13
I. 1. 3 <i>Mécanismes contribuant à la non linéarité optique dans le cas particulier des milieux isotropes</i>	p. 16
I. 1. 4 <i>Relation entre le terme de susceptibilité d'ordre 3 et le coefficient d'indice non linéaire</i>	p. 19
I. 2 <i>Matériaux pour l'optique non linéaire</i>	p. 21
I. 2. 1 <i>Etat des lieux</i>	p. 21
I. 2. 2 <i>Genèse de la non linéarité dans les cristaux</i>	p. 22
I. 2. 2. 1 <i>Polarisation en terme de coefficients de polarisabilité et d'hyperpolarisabilité</i>	p. 22
I. 2. 2. 2 <i>Les tendances observées</i>	p. 25
I. 2. 3 <i>La non linéarité optique dans les verres</i>	p. 28
I. 2. 3. 1 <i>Description de l'état vitreux</i>	p. 28
I. 2. 3. 2 <i>Evolution de <math>n_2</math> en fonction de la nature des constituants</i>	p. 32
I. 2. 3. 2. 1 <i>Rôle des ligandes</i>	p. 32
I. 2. 3. 2. 2 <i>Cas particulier des oxydes</i>	p. 34
a/ <i>Oxydes formateurs</i>	p. 34
b/ <i>Oxydes modificateurs</i>	p. 37
c/ <i>Cas des ions à paire libre</i>	p. 37
I. 2. 3. 3 <i>Conclusion</i>	p. 40
I. 2. 4 <i>Choix des matériaux étudiés</i>	p. 40
<i>Références bibliographiques du chapitre I</i>	p. 42
<b>Chapitre II <u>Techniques instrumentales</u></b>	p. 45
II. 1 <i>Etude structurale par spectroscopie d'absorption des rayons X</i>	p. 46
II. 1. 1 <i>Principe théorique</i>	p. 46
II. 1. 2 <i>Dispositif expérimental</i>	p. 48

a/	<i>La source de rayonnement</i>	p. 48
b/	<i>Dispositif expérimental</i>	p. 49
c/	<i>Mise en forme des échantillons</i>	p. 49
II. 1. 3	<i>Extraction des paramètres expérimentaux</i>	p. 49
II. 2	<i>Etude des propriétés optiques</i>	p. 55
II. 2. 1	<i>Strioscopie</i>	p. 55
a/	<i>Filtrage spatial</i>	p. 55
b/	<i>Strioscopie</i>	p. 57
II. 2. 2	<i>Mesure des non linéarités de type Kerr</i>	p. 57
II. 2. 2. 1	<i>Principe de la technique pompe-sonde</i>	p. 57
II. 2. 2. 2	<i>Dispositif expérimental: Interféromètre de Mach-Zehnder modifié pour l'optique non linéaire</i>	p. 58
II. 2. 2. 3	<i>Détermination de la valeur absolue de <math>n_2</math></i>	p. 61
II. 2. 2. 3. 1	<i>Analyse de la figure d'interférence</i>	p. 61
II. 2. 2. 3. 2	<i>Evolution du signal utile au cours du temps</i>	p. 62
II. 2. 2. 3. 3	<i>Amplitude du signal à retard nul</i>	p. 63
II. 2. 3	<i>Effet thermique non linéaire</i>	p. 65
II. 2. 3. 1	<i>Expression de la variation d'indice due à l'effet thermique</i>	p. 65
II. 2. 3. 2	<i>Mesure de l'effet thermique</i>	p. 66
	<i>Références bibliographiques du chapitre II</i>	p. 67
	<b>Chapitre III <u>Verres du système <math>\text{Na}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2</math></u></b>	p. 69
III. 1	<i>Rappels bibliographiques</i>	p. 70
III. 1. 1	<i>Domaine d'existence</i>	p. 70
III. 1. 2	<i>Préparation des échantillons</i>	p. 70
III. 2	<i>Analyses physico-chimiques</i>	p. 73
III. 2. 1	<i>Dosages</i>	p. 73
III. 2. 2	<i>Analyse thermique différentielle</i>	p. 74
III. 2. 3	<i>Mesures de densité</i>	p. 74
III. 2. 4	<i>Spectrophotométrie de transmission</i>	p. 79
III. 2. 4. 1	<i>Mise en forme des échantillons</i>	p. 79
III. 2. 4. 2	<i>Spectres de transmission</i>	p. 79

III. 3	<i>Caractérisation structurale</i>	p. 83
III. 3.1	<i>Etude par spectroscopie Raman</i>	p. 83
III. 3.2	<i>Etude EXAFS au seuil K du titane</i>	p. 86
III. 3.2.1	<i>Procédure expérimentale</i>	p. 87
	a/ <i>Conditions opératoires</i>	p. 87
	b/ <i>Composés de référence</i>	p. 87
III. 3.2.2	<i>Résultats expérimentaux</i>	p. 89
III. 3.2.2.1	<i>XANES</i>	p. 89
III. 3.2.2.2	<i>EXAFS</i>	p. 89
III. 3.2.3	<i>Discussion</i>	p. 98
III. 3.3	<i>Bilan structural</i>	p. 103
III. 3.3.1	<i>Rétrospective sur les groupements TiO<sub>5</sub> dans les oxydes</i>	p. 103
III. 3.3.1.1	<i>Cas des cristaux</i>	p. 103
III. 3.3.1.2	<i>Cas des verres</i>	p. 103
III. 3.3.2	<i>Discussion sur l'existence des chaînes Ti-O-Ti dans les verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	p. 104
III. 3.3.3	<i>Conclusion</i>	p. 104
III. 4	<i>Propriétés optiques des verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	p. 105
III. 4.1	<i>Mesures des indices n<sub>0</sub> et n<sub>2</sub></i>	p. 105
III. 4.2	<i>Mesures de l'effet thermique</i>	p. 105
III. 4.3	<i>Facteur de mérite</i>	p. 109
	a/ <i>Définition</i>	p. 109
	b/ <i>Calcul du facteur de mérite pour les verres du système Na<sub>2</sub>O - TiO<sub>2</sub> - P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	p. 109
	<i>Références bibliographiques du chapitre III</i>	p. 112

**Chapitre IV Théorie dite de "l'orbitale de liaison" relative à la réponse électronique linéaire et non linéaire dans les cristaux ioniques**

IV. 1	<i>Introduction au modèle de M. E. Lines</i>	p. 117
IV. 2	<i>Mise en équation de la réponse linéaire dans les cristaux ioniques</i>	p. 118
IV. 2.1	<i>Moment dipolaire d'une liaison en l'absence d'une perturbation électromagnétique</i>	p. 119

IV. 2. 2 Réponse diélectrique linéaire sous l'effet d'une perturbation électrique	p. 121
IV. 2. 3 Applications aux matériaux isolants de haute symétrie	p. 124
IV. 3 Réponse non linéaire pour des cristaux où les orbitales d n'interviennent pas	p. 125
IV. 4 Contribution des orbitales d à la réponse non linéaire dans des oxydes de métaux de transition	p. 131
IV. 4. 1 Comparaison entre les valeurs théoriques de $\epsilon$ définies par le modèle à deux niveaux et les valeurs expérimentales obtenues pour les oxydes de métaux de transition	p. 131
IV. 4. 2 Extension du modèle pour inclure la contribution des orbitales d	p. 133
IV. 4. 3 Réponse non linéaire du troisième ordre dans les oxydes de métaux de transition	p. 135
IV. 4. 4 Applications numériques	p. 136
IV. 5 Application de la théorie de M. E. Lines aux verres du système $x \text{Na}_2\text{O} - y \text{TiO}_2 - z \text{P}_2\text{O}_5$	p. 141
IV. 5. 1 Réponse linéaire	p. 141
IV. 5. 1. 1 Calcul de la susceptibilité macroscopique $\chi^{(1)}$	p. 141
IV. 5. 1. 2 Calcul de l'indice linéaire $n_0$	p. 143
IV. 5. 2 Réponse non linéaire	p. 149
IV. 5. 2. 1 Calcul de la susceptibilité macroscopique $\chi^{(3)}$	p. 149
IV. 5. 2. 2 Calcul de $n_2$	p. 151
IV. 5. 2. 3 Comparaison des résultats théoriques et expérimentaux	p. 152
IV. 5. 2. 4 Conclusion	p. 154
Références bibliographiques du chapitre IV	p. 155
<b>Conclusion</b>	p. 156
<b>Annexes</b>	p. 160
Annexe I Modèle simple de l'oscillateur harmonique: optique linéaire	p. 162
Annexe II Modèle de l'oscillateur anharmonique: optique non linéaire	p. 166
Annexe III Facteur correctif de champ local	p. 170

*Annexe IV Conditions de polissage pour l'obtention de verres de qualité  
optique*

*p. 172*

*Légendes des figures*

*p. 177*

*Légendes des tableaux*

*p. 182*