

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Amar Telidji - Laghouat



Faculté de Sciences

THÈSE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Physique Des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

Le 06 Mars 2018

DAHAME TAHAR

THEME

ETUDE AB-INITIO DES QUELQUES CHALCOGENURES A BASE DE SOUFRE ET SELENIUM

JURY :

Monsieur	LEFKAIER Ibn Khaldoun,	Président du jury,	Professeur,	Université Laghouat.
Monsieur	BOUHADDA Youcef,	Examineur,	Directeur de recherche URAER,	Ghardaïa.
Monsieur	GACEM Lakhdar,	Examineur,	Professeur,	Université Djelfa.
Monsieur	HALIFA Bachir,	Examineur,	MCA,	Université Laghouat.
Monsieur	BENTRIA Bachir,	Directeur de thèse,	Professeur,	Université Laghouat.
M ^{lle}	FARAOUN Houda Imane,	Co-encadreur,	Professeur,	Université Tlemcen.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu le tout-puissant, qui m'a donné la force, le courage et la patience pour terminer ce travail, Ensuite je m'adresse au Jans qui mon aidé de près ou de loin.

Je commence mes vifs remerciements au directeur de thèse Bachir BENTRIA pour m'avoir dirigé au cours de ce travail et pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et de sa permanente disponibilité.

J'adresse mes remerciements à Monsieur LEFKAÏER Ibn Khaldoun professeur à l'université de Laghouat et directeur de laboratoire Physique des matériaux, pour m'avoir permis de mener à bien ce travail au sien de cet établissement et grâce à laquelle nous avons été autorisés à utiliser sous sa licence le code de calcul CASTEP.

J'adresse mes remerciements à Monsieur BOUHADDA Youcef directeur de recherche à U.R.A.E.R à Ghardaïa qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur GACEM Lakhdar, maitre de conférences A à l'université de Djelfa qui a accepté de juger ce travail et de participer au jury.

J'aimerais également remercier Monsieur HALIFA Bachir, maitre de conférences A à l'université de Laghouat qui a accepté de juger ce travail et de participer au jury.

Dr FERAOUN Houda, Professeure à l'université Tlemcen, mon Co-encadreur, quelle veuille trouver ici l'expression de ma respectueuse et sincère reconnaissance.

Enfin, J'adresse mes vives reconnaissances à tous les membres du laboratoire des Sciences de la matière de l'université de Laghouat, sans oublier mes collègues en particulier messieurs, Lagoun. Brahim, Gueddouh. Ahmed, Benghia. Ali qui ont sans doute influencé ce travail par leurs discussion constructifs, et tous mes amis et toutes les personnes qui ont contribué à ce travail et qui m'ont encouragé et soutenue.

Résumé

Dans ce travail, on a calculé la structure électronique (Bande, Gap, Dos), les propriétés optiques linéaires (Constante diélectrique, Indice de réfraction, Absorption), Coefficients optiques non linéaires quadratiques ONL (d_{ij}), les coefficients électro-optiques (r_{ij}), piézoélectriques (e_{ij}) et les constantes d'élasticité (c_{ij}) pour des chalcogénures ternaires à base de soufre et sélénium. Cette thèse comporte six chapitres : Le premier est consacré aux différentes classes des chalcogénures et les nouveaux matériaux ONL en IR. Le deuxième chapitre traite l'étude théorique des propriétés optiques linéaires et non linéaires, à savoir les susceptibilités d'ordre 1 et 2 et aux générations de nouvelles fréquences par les matériaux (ONL). Dans le troisième chapitre on a présenté les propriétés électromécaniques et les lois de comportement d'un matériau piézoélectrique. Le quatrième présente l'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les formalismes implémentés dans les codes et conçus pour calculer les propriétés optiques. Les chapitres cinq et six sont consacrés aux résultats et discussions. et en fin on donne des conclusions générales concernant les méthodes utilisées et les résultats obtenus.

Dédicaces

Je dédie ce travail :

À l'âme de mon père

À ma très chère mère

*À ma tendre épouse dont le sacrifice me
marquera à tout jamais*

À mes enfants (Abdelmouheimine, Aïmen, Hadjer)

À tous mes frères et sœurs

*(Bachir, Abderrahmane, Mustapha, Abdelhamid, Moudjahid, Aïcha, Khadidja,
Bouchra)*

Sommaire

INTRODUCTION GENERALES.....	12
1 CHAPITRE 1 LES CHALCOGENURES	16
1.1 Introduction.....	17
1.2 Classification des matériaux chalcogènes ONL.....	18
1.2.1 Matériaux chalcogènes classique pour applications IR.....	19
1.2.2 Chalcogènes polaires.....	21
1.2.3 Nouveaux matériaux chalcogènes ONL en IR.....	21
1.2.3.1 Matériaux à structures moléculaire	21
1.2.3.2 Chalcogènes ONL unidimensionnels	25
1.2.3.3 Chalcogènes ONL bidimensionnels	28
1.2.3.4 Chalcogènes ONL tridimensionnels	30
1.2.3.5 Les verres chalcogènes pour ONL	31
1.3 Calculs théoriques des propriétés des chalcogènes ONL	37
2 CHAPITRE 2 L’OPTIQUE DES MILIEUX ANISOTROPES	39
Milieu optique linéaire	40
2.1 Introduction.....	40
2.2 Transitions électroniques.....	40
2.3 Propagation d’une OEM dans un diélectrique.....	45
2.3.1 Structure de l’OEM dans un milieu optique	45
2.3.1.1 Milieu optique linéaire isotrope	46
2.3.1.2 Milieu optique linéaire anisotrope.....	46
2.3.1.3 Structure de l’onde.....	46
2.3.2 Equations aux indices	47
2.3.3 La biréfringence	47
2.3.4 Comportement d’un milieu optique linéaire	48
2.3.4.1 Matériaux isotropes	48
2.3.4.2 Matériaux anisotropes uniaxes	49
2.3.4.3 Matériaux anisotropes biaxes	50
2.3.5 Les effets électro-optiques	51

2.3.6	Propriétés du tenseur électro-optique linéaire	52
2.3.6.1	L'effet de la symétrie sur le tenseur électro-optique.....	52
2.3.6.2	L'effet Pockels	53
	Milieu optique non linéaire.....	56
2.4	Introduction.....	56
2.5	Milieu optique non linéaire	56
2.5.1	Ordre de non-linéarité	57
2.5.2	Symétrie et susceptibilité	57
2.5.2.1	L'effet du centre d'inversion sur la non linéarité	57
2.5.2.2	L'effet de symétrie sur la susceptibilité d'ordre 2.....	58
2.6	Polarisation d'ordre 2 induite dans un matériau ONL	59
2.7	Génération de nouvelles fréquences	60
2.7.1	Génération de la fréquence somme GFS.....	60
2.7.2	Génération de la seconde harmonique	61
2.7.3	Génération de la fréquence différence GFD.....	62
2.7.4	Oscillation paramétrique optique (OPO)	62
2.7.5	Rectification optique	62
2.7.6	Effet Pockels	63
2.8	Accord et désaccord de phase	63
2.8.1	Types d'accord de phase dans les cristaux uniaxes	64
2.8.2	Accord de phase par biréfringence.....	66
2.8.3	Accord de phase dans les cristaux biaxes.....	67
2.8.4	Type d'accord de phase dans les cristaux biaxes :.....	69
2.9	Coefficient non linéaire quadratique effectif.....	69
2.9.1	Cristaux uniaxes.....	69
2.9.2	Cristaux biaxes	70

3 CHAPITRE 3 PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES..... 72

3.1	Introduction :.....	73
3.2	Lois de comportement.....	74
3.2.1	Piézoélectrique.....	76
3.2.1.1	Effet piézoélectrique directe.....	76
3.2.1.2	Tenseur piézoélectrique et symétrie	77

3.2.1.3	Effet piézoélectrique inverse	79
3.2.2	L'élasticité.....	80
3.2.2.1	Contrainte déformation	80
3.2.2.2	Constantes élastiques	81
3.2.2.3	Vitesse de propagation des ondes élastiques plans dans un solide	82
3.2.2.4	L'effet des opérations de symétries	84
3.2.3	Polarisation et déplacement électrique	85

4 CHAPITRE 4 THEORIES DE CALCUL ET APPROXIMATIONS 87

4.1	Introduction	88
4.2	La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT.....	88
4.2.1	Introduction.....	88
4.2.2	Les théorèmes de Hohenberg et Kohn	89
4.2.2.1	Premier théorème.....	89
4.2.2.2	Deuxième théorème.....	89
4.2.3	L'approche de Kohn-Sham	90
4.2.4	L'approximation de la densité locale LDA	92
4.2.5	L'approximation des gradients généralisés GGA	93
4.2.6	Fonctionnelles hybrides	94
4.2.7	Méthodes de calcul	95
4.2.8	Traitement des solides cristallins.....	96
4.2.8.1	Les fonctions de Bloch	96
4.2.8.2	L'énergie cinétique de coupure.....	97
4.2.8.3	Échantillonnage de la 1 ^{er} zone de Brillouin	97
4.2.8.4	Génération des points spéciaux.....	98
4.2.8.5	Critères d'optimisation d'une structure	99
4.2.9	Formalismes quantiques des propriétés physiques.....	99
4.2.9.1	La polarisation macroscopique.....	99
4.2.9.2	Théorie systématique des perturbations	101
4.2.10	Conclusion.....	103

5 CHAPITRE 5 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES RESULTATS ET DISCUSSIONS 104

5.1	Introduction	105
5.2	Détails de calcul	105
5.3	Optimisation de la structure cristalline.....	107
5.4	Propriétés électroniques	109
5.4.1	Liaisons atomiques	109
5.4.2	Bande interdite	110
5.4.3	Structure de bande et densité des états	113
5.4.3.1	Ba(Al, Ga) ₄ Se ₇	113
5.4.3.2	Ba(Al, Ga) ₄ S ₇	115
5.4.3.3	(B, Al)PS ₄	117
5.4.3.4	LiGa(S, Se) ₂	119
5.4.3.5	BaB ₂ S ₄	120
5.4.3.6	InPS ₄	121
5.5	Conclusions	122

6 CHAPITRE 6 PROPRIETES OPTIQUES RESULTATS ET

DISCUSSIONS	123
-------------------	-----

6.1	Introduction	124
6.2	LiIn(S,Se) ₂	124
6.2.1	Propriétés optiques linéaires	124
6.2.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	126
6.3	Ba(Al,Ga) ₄ S ₇	128
6.3.1	Propriétés optiques linéaires	128
6.3.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	129
6.4	Ba(Al,Ga) ₄ Se ₇	131
6.4.1	Propriétés optiques linéaires	131
6.4.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	133
6.5	(B,Al)PS ₄	134
6.5.1	Propriétés optiques linéaires	134
6.5.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	136
6.6	InPS ₄	137
6.6.1	Propriétés optiques linéaires	137
6.6.2	Coefficients optiques non linéaires quadratiques	139

6.7	Coefficients électro-optiques linéaires.....	141
6.8	PROPRIETES ELECTROMECHANQUES RESULTATS ET DISCUSSIONS..	144
6.8.1	Constantes élastiques	144
6.9	Vitesse de propagation des ondes élastiques.....	145
6.10	Coefficient de rendement électromécanique.....	147
7	CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	148

Liste des figures

Figure 1-1 Structure cristalline des chalcopyrites : AgGaQ_2 (Q=S, Se, Te)	20
Figure 1-2 Structure cristalline de : (a) Ag_3AsS_3 , (b) Tl_3AsSe_3 et (c) HgGaS_4	20
Figure 1-3 Structure polyédrale de : (a) LiAsSe_2 , (b) AlPS_4 , (c) InPS_4 et (d) $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	21
Figure 1-4 Structure cristalline de : (a) $\text{Cs}_5\text{P}_5\text{Se}_{12}$ (b) $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$	23
Figure 1-5 Réponse (GSH) en fonction de la longueur d'onde	24
Figure 1-6 Réponse (GSH) en fonction de la longueur d'onde de : $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ et AgGaSe_2	24
Figure 1-7 Structure cristalline de : $\text{Ba}_{23}\text{Ga}_8\text{Sb}_2\text{S}_{38}$	25
Figure 1-8 Les chaînes polymériques inorganiques ${}_{\infty}[\text{P}_2\text{Se}_6^{2-}]$ dans : $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$	27
Figure 1-9 Chaînes pyramidales AQ_3 : a) Q=S, b) Q=Se	27
Figure 1-10 (a) Structure cristalline de : $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, projection (c, a) axe b entrant	29
Figure 1-11 Intensité relative des GSH des cristaux : $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_{4.55}\text{Te}_{0.45}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_{1.64}\text{Sn}_{0.36}\text{Te}_5$, RbPSe_6 et AgGaS_2	30
Figure 1-12 Structure cristalline de : (a) BaGa_4Se_7 , (b) BaGa_4S_7	31
Figure 1-13 L'intensité relative GSH de : KPSe_6 cristal, AgGaSe_2 et KPSe_6 Verre.	33
Figure 1-14 (a) Photographie d'une fibre optique présentant une flexibilité remarquable.	33
Figure 1-15 (a) La réponse GSH des ondes guidées transmises par fibre vitreuse KPSe_6 de 10.0 mm de long, affichant des propriétés ONL sur une large plage de vis/proche IR. (b) La réponse du GDF en fonction de λ	33
Figure 1-16 Les intensités GSH relatives mesurées de 620 à 805 nm pour les fibres vitreuses parfaites et recuites, représentant une amélioration remarquable de la réponse GSH après traitement thermique à 260 °C pendant 3 min.	34
Figure 1-17 (a) Illustration schématique de la procédure de fabrication de films minces APSe_6 . (b) Une photographie d'un film mince vitreux de RbPSe_6 sur le substrat en plastique souple. (c) Image TEM transversale du film mince RbPSe_6 déposé sur un substrat de Si.....	35
Figure 1-18 (a) Illustration de mesures de propriétés ONL sur des films minces. (b) La réponse GSH par les ondes guidées à travers une couche mince vitreuse RbPSe_6 de 1.25 cm × 1.25 cm × 100 nm. Tl_3AsSe_3 . (c) La réponse GDF d'un film cristallin RbPSe_6	36

Figure 1-19 Photographies du film cristallin RbPSe ₆ . Générer des lumières visibles fortes du rouge à l'orange au vert, selon le procédé GSH, représentant la synchronisation continue des ondes lumineuses.....	36
Figure 2-1 Représentation schématique d'un diagramme de bande d'énergie des transitions verticales produites par un champ de rayonnement.....	42
Figure 2-2 a) Représentation spatiale de la relation entre \vec{D} et \vec{E} dans un milieu anisotrope b) Illustration des plans d'onde et plan de polarisation	47
Figure 2-3 Surface des indices dans un cristal uniaxe négatif.....	50
Figure 2-4 Projections des surfaces des indices sur les plans principaux	51
Figure 2-5 GFS Absorption virtuelle de deux photons ω_1 et ω_2	61
Figure 2-6 Le principe de la première génération de la seconde harmonique (1961).....	61
Figure 2-7 GSH (a) Absorption virtuelle de deux photons ω , (b) Cristal BBO.....	62
Figure 2-8 DFG Amplification paramétrique.....	62
Figure 2-9 Redressement optique	63
Figure 2-10 Présentation des processus non linéaires du deuxième ordre.....	63
Figure 2-11 L'accord de phase de l'interaction à trois ondes, collinaire et vectoriel.	64
Figure 2-12 Direction d'accord de phase GSH type I^- colinéaire et vectoriel	65
Figure 2-13 Direction d'accord de phase GSH type II^- colinéaire et vectoriel	66
Figure 2-14 Accord de phase par biréfringence, dans le cas de doublage de fréquence (a) type $I^- ooe$, (b) type $II^- oee$	66
Figure 2-15. Dépendance de l'indice de réfraction et la direction de la propagation dans un cristal biaxe : a) $n_x < n_y < n_z$, b) $n_x > n_y > n_z$	67
Figure 2-16 Système sphérique dans un cristal uniaxiale.....	70
Figure 3-1 Effets électromécaniques dues à la piézoélectricité	75
Figure 3-2 a : Matériau sans centre de symétrie, lorsqu'il est soumis à des contraintes les deux centres des charges + et - se distinguent est un dipôle électrique sera créé. b : Matériau avec centre de symétrie aucun effet piézoélectrique n'apparaît après compression.....	76
Figure 3-3 Les contraintes agissantes sur les trois facettes apparentes.	81
Figure 4-1 Organigramme décrivant le processus itératif pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham.	92
Figure 4-2 Variation de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques. (— Full, --- Pseudo)	96

Figure 4-3 Représentation schématique du concept d'énergie de coupure.....	97
Figure 4-4 Echantillonnage de la 1 ^{ère} zone de Brillouin.....	99
Figure 5-1 Environnement atomique a) In, b) P et c) S, dans le composé InPS ₄	108
Figure 5-2 Décroissance du gap inversement à la croissance du rayon atomique	112
Figure 5-3 Gap théorique et expérimental	112
Figure 5-4 Structure de bande et densité électronique de BaAl ₄ Se ₇ et BaGa ₄ Se ₇	114
Figure 5-5 Structure de bande et densité électronique de BaAl ₄ S ₇ et BaGa ₄ S ₇	116
Figure 5-6 Décroissance du gap de S à Se et de Al à Ga	117
Figure 5-7 Structure de bande et densité électronique de BPS ₄ et AlPS ₄	118
Figure 5-8 Structure de bande et densité électronique de LiGaS ₂ et LiGaSe ₂	119
Figure 5-9 Structure de bande et densité électronique de BaB ₂ S ₄	120
Figure 5-10 Structure de bande et densité électronique de InPS ₄	121
Figure 6-1 Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$	125
Figure 6-2 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	126
Figure 6-3 Accord de phase type I^- ($oo - e$) par biréfringence dans le plan XZ	127
Figure 6-4 Les principaux indices de réfraction $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$	128
Figure 6-5 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	129
Figure 6-6 Accord de phase type II^+ ($oe - o$) par biréfringence dans le plan YZ	131
Figure 6-7 Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$	132
Figure 6-8 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	133
Figure 6-9 Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$	134
Figure 6-10 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	135
Figure 6-11 Types d'accord de phase possible par biréfringence.....	137
Figure 6-12 Variation des indices $o(100 \equiv 010)$ et $e(001)$	138
Figure 6-13 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption	139
Figure 6-14 Accord de phase SHG : a) type I^+ , b) type II^+ réaliser par InPS ₄	141
Figure 6-15 Vitesse de propagation dans les différentes directions des plans (xy) et (xz) de InPS ₄	146

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Matériaux chalcogénures ternaires et les propriétés visés dans ce travail.	15
Tableau 1-1: Nouveaux composés pour l'optique non linéaire ONL en IR.....	18
Tableau 1-2: Coefficients de dilatation thermique linéaire de : AgGaS ₂ et AgGaSe ₂	19
Tableau 2-1: Exemples de structures du tenseur électro-optique linéaire.....	53
Tableau 2-2: Effet Pockels sur un cristal KDP	55
Tableau 2-3: Correspondances de notation contracté	59
Tableau 2-4: Tenseur d_{im} des coefficients non linéaires quadratiques.....	59
Tableau 2-5: Coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff}	70
Tableau 2-6: Coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff} ($XYZ \equiv abc$)	71
Tableau 3-1 Classes de symétrie piézoélectriques et pyroélectriques.....	74
Tableau 3-2 Tenseurs des coefficients non linéaires quadratiques.....	79
Tableau 5-1: les états de valence des éléments.....	106
Tableau 5-2: Energie cinétique de coupure E_{cutoff} et dimension de grille $Ngkpt$	106
Tableau 5-3: Paramètres des mailles et positions réduites de S ou Se	108
Tableau 5-4: L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique.....	110
Tableau 5-5: Nature et largeur de la bande interdite Gap (eV).....	111
Tableau 6-1: Les indices de réfraction statiques principaux.....	125
Tableau 6-2: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V).....	126
Tableau 6-3: Les indices de réfraction statiques principaux.....	129
Tableau 6-4: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)	130
Tableau 6-5: Les indices de réfraction statiques principaux.....	132
Tableau 6-6: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)	133
Tableau 6-7: Variation de V_Z en fonction de la longueur d'onde dans la cristal AlPS ₄	135
Tableau 6-8: Les indices de réfraction statiques principaux.....	136
Tableau 6-9: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)	136
Tableau 6-10: Type d'accord de phase et coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff}	136
Tableau 6-11: Indices de réfraction statiques principaux	137
Tableau 6-12: Coefficient non linéaire quadratique de InPS ₄	139

Tableau 6-13: Indices et angle d'accord de phase calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)	140
Tableau 6-14: Valeurs de φ et $(d_{eff})_{max}$ calculées pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)	140
Tableau 6-15: Indices et angle d'accord de phase calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)	140
Tableau 6-16: Valeurs de φ et $(d_{eff})_{max}$ calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)	141
Tableau 6-17: Coefficients électro-optiques (Pm/V)	142
Tableau 6-18: Constantes élastique (GPa)	144
Tableau 6-19: Coefficients piézoélectriques ($10 - 12m/V$)	145
Tableau 6-20: Vitesses de propagation des ondes mécaniques dans le cristal InPS₄ (km/s)	146
Tableau 6-21: Facteur de rendement électromécanique K	147

Introduction générale

Le développement de nouvelles sources lumineuses cohérentes avec une fréquence réglable est d'une grande importance^[1]. Bien que les technologies des lasers accordables ont été développées au cours des décennies, les gammes de longueurs d'onde commercialement disponibles avec un rendement raisonnable sont encore limitées^[2]. La conversion de fréquence par un cristal ONL (Optique Non Linéaire) est un moyen efficace pour produire de la lumière cohérente à des fréquences non atteints par le laser. En effet, lorsque deux faisceaux intenses de fréquence ω_1 et ω_2 sont introduits dans un milieu ONL, ils interagissent de manière non linéaire pour produire à la sortie des signaux distinctes de fréquence $2\omega_1$, $2\omega_2$ par génération de seconde harmonique GSH simultanément, $(\omega_1 + \omega_2)$ et $(\omega_1 - \omega_2)$ par Génération de la Somme et de la Différence de fréquence GSF et GDF, respectivement^[3]. En conséquence, le rayonnement laser peut être converti d'une fréquence à une autre, en augmentant considérablement la gamme d'applications qui peuvent être traitées. Par exemple, GDF est un processus de base qui permet la production de la lumière laser en infrarouge moyen. Plusieurs applications ONL telles que les sources laser bleu, la génération paramétrique de lumières accordables, tous les réseaux de communication optiques et photoniques et de stockage optique^[4], ont été étudiés en profondeur au cours des deux dernières décennies en utilisant des oxydes ternaires et quaternaires comme, BaB_2O_4 (BBO), LiB_3O_5 (LBO), LiNbO_3 (LNO), KH_2PO_4 (KDP) et KTiOPO_4 (KTP)^[5, 6]. Bien que des cristaux d'oxyde métallique ONL ont été développés pour les régions visibles et UV, la région IR présente un grand intérêt pour la production des sources lumineuses qui sont largement accordables et cohérentes dans la gamme spectrale de 2 à 25 μm , la région connu sous le nom d'empreinte digitale pour les matériaux organiques et inorganique. En conséquence, elle est essentiel pour la détection des matériaux dangereux et à grand risque tels que les agents de guerre chimique, les risques biologiques, explosifs, polluants, traces de gaz, la surveillance de l'environnement et les contrôles des procédés industriels^[7-10]. Les lasers réglables à bande étroite sont également nécessaires pour la chirurgie médicale^[11], l'imagerie directe des structures biologiques dans les tissus vivants, le métabolisme cellulaire et les états pathologiques^[12]. Les avancements pratiques dans les applications mentionnées ci-dessus ont été largement limités par les progrès dans le développement des matériaux ONL disponibles. Il s'agit principalement d'un champ d'optique, qui dépend fortement de la disponibilité de matériaux complexes que seuls les physico-chimistes peuvent découvrir et développer. Les

Introduction générale

matériaux ONL présentant d'excellentes performances dans la région IR sont relativement rares et présentent une diversité structurale limitée par rapport aux matériaux oxydes [13-15]. Un cristal doit vérifier plusieurs conditions préalables pour les phénomènes ONL de second ordre concernant la conversion de fréquence GSH, GDF et GSF, la plus importante est qu'il doit être d'une construction structurale non centrosymétrique [16]. Il faut aussi qu'il possède une non-linéarité du second ordre élevée, large transparence optique, accordabilité de phase et une grande stabilité thermique [17]. Les matériaux oxydes ONL sont généralement inadaptés pour des applications IR à large bande, en raison de la présence d'absorptions IR dans la bande de transparence. L'utilisation de matériaux ONL organiques ou polymères est fortement limitée par une mauvaise stabilité thermique et une forte absorption IR, en dépit de leur grande non linéarité optique [18]. Pour cette raison, la performance GDF n'est généralement pas réalisable avec ces matériaux.

Les matériaux ONL transparents en infrarouge moyen ($3 - 30 \mu m$) de référence connus depuis plusieurs décennies sont classés en deux catégories, les composés de chalcopirite tels que $AgMQ_2$ ($M=Ga, In; Q=S, Se, Te$) [6, 17, 19], $ZnGeP_2$ et les composés de zinc-blende tels que GaAs et GaP. Les premiers adoptent une structure uniaxiale de type diamant due à une légère distorsion de la structure cubique isotrope de zinc-blende et ont de bonnes performances optiques. Les derniers présentent une non linéarité de second ordre élevée et une transparence IR moyenne. Cependant, ils sont optiquement isotropes et par conséquent non accordables en phase [20]. Les composés chalcogénure sont intrinsèquement favorables pour de nombreuses applications IR. Ils présentent des liaisons interatomiques plus faibles que les oxydes, ce qui traduit le décalage fréquentielle et par suite le domaine de transparence, vers la région proche-IR du spectre. En conséquence, les composés chalcogénure sont typiquement plus transparents dans la région IR et mi-IR que les oxydes ou les matériaux ONL organiques et polymères. En général, les sulfures sont transparents jusqu'à $11 \mu m$, les séléniures jusqu'à $15 \mu m$, et les tellures au-delà de $20 \mu m$. Les atomes chalcogènes sont également plus polarisables que l'oxygène, ce qui tend à donner des gaps d'énergie plus petits et des coefficients de non-linéarité de seconde ordre plus élevés [21]. Récemment, de nombreux composés chalcogénures prometteurs ont été découverts avec des nouvelles compositions et des structures cristallines qui pourraient produire la prochaine génération de matériaux ONL pour la région IR et au-delà, tels que les chalcogénures de métaux alcalins $KPSe_6$, $K_2P_2Se_6$, $LiAsSe_2$, $NaAsSe_2$ ainsi que les (BAS) $BaAl_4S_7$, $BaAl_4Se_7$, $BaGa_4S_7$ et $BaGa_4Se_7$ qui ont prouvé des efficacités de GSH très grandes par rapport aux

Introduction générale

matériaux AgMQ_2 . Par exemple, $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ et LiAsS_2 ont montré respectivement, 20 fois à 890 nm et 10 fois à 790 nm , en terme d'intensités GSH plus élevées, par rapport à AgGaSe_2 ^[22, 23]. Cette perspective se concentre sur l'objectif des activités de synthèse exploratoire pour l'extension de la liste d'excellents matériaux ONL, en particulier dans la grande variété de chalcogénures métalliques. Cependant, la compréhension théorique des très grands coefficients de GSH pour ces matériaux fait encore l'objet des recherches. Song et al^[24] ont calculé à partir des premiers principes les coefficients GSH dépendants de la fréquence et étudié les structures cristallines et électroniques de ces matériaux pour trouver les relations clés entre comportement ONL et structures. Ils ont constaté que parmi les matériaux connus avec des bandes interdites supérieures à $1,0 \text{ eV}$, le composé NaAsSe_2 possède le plus haut coefficient GSH statique à ce jour (324.6 pm/V), suivie par LiAsS_2 (196.3 pm/V) puis KPSe_6 (151.3 pm/V). Ces calculs de premiers principes révèlent que leur caractère quasi unidimensionnel, non présent dans d'autres matériaux GSH tels que AgGaSe_2 , joue un rôle important dans les valeurs élevées des coefficients GSH calculées et donc les fortes intensités GSH observées dans les expériences récentes. Une analyse détaillée de ces système donne des indications pour concevoir de meilleurs matériaux GSH. Ils ont noté que les signaux GSH générés à l'aide de KPSe_6 et $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ sous des formes vitreuses, sans traitement particulier comme le polissage thermique^[24], peuvent avoir un grand intérêt sur les télécommunications en raison de leur utilisation éventuelle comme des fibres optique dans le spectre infrarouge.

L'objectif de ce travail est concentré sur quelques chalcogénures ternaires, distribués sur les classes non-centrosymétriques $\bar{4}$, $\bar{4}2m$, 222 , $mm2$ et m (Tableau 7-1). Ces matériaux sont d'un intérêt considérable pour l'optique linéaire. A susceptibilité quadratique non nulle, la plus part de ces matériaux se présentent comme des candidats potentiels pour l'optique non linéaire ONL, à cause de leurs domaine de transparence étendu dans IR. Leur usage se diversifie en termes de dispositifs de mesure ou contrôle et sources laser ordinaires ou impulsionnelles femto et pico seconde^[25]. Plusieurs groupes de chercheurs, et depuis l'aube du troisième millénaires ont focalisé leurs travaux sur ces matériaux, et surtout leurs propriétés cristallines, électroniques, et optiques. Les matériaux de notre intérêt seront aussi scrutés pour d'autres propriétés physiques liées à la non-centrosymétrie en l'occurrence la piézoélectricité et l'activité électro-optique. Dans chaque cas on calculera les tenseurs liés à ces propriétés et on fera une évaluation des rendements de ces composés. En effet, peu de données concernant ces propriétés que ce soit expérimentaux ou théoriques sont disponibles.

Introduction générale

Le (Tableau 7-1) regroupe l'ensemble des composés étudiés dans ce travail. Il fait ressortir la rareté des données physiques sur ces matériaux.

Cette thèse a été précédé d'une publication internationale dans le journal :

Materials Science-Poland sous l'identifiant d'objet numérique
(DOI) : **10.151/msp-2016-0060**, intitulé :

Electronic structure, first and second order physical properties of MPS_4 : a theoretical study.

La thèse est divisée en six chapitres : le premier est consacré aux différentes classes des chalcogénures et les nouveaux matériaux ONL en IR. Le deuxième chapitre traite la théorie des propriétés présente l'idée de base de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT et les formalismes implémentés dans les codes et conçus pour calculer les propriétés optiques. Le troisième est consacré aux propriétés optiques linéaires et non linéaires, à savoir les susceptibilités d'ordre 1 et 2 et aux générations de nouvelles fréquences par les matériaux ONL. Dans le quatrième chapitre on a présenté les propriétés électromécaniques et les lois de comportement d'un matériau piézoélectrique. Le chapitre cinq, est consacré aux résultats et discussions des propriétés cristallines et électroniques. Dans le sixième chapitre nous discutons les propriétés optiques et électromécaniques. En fin on donne des conclusions générales concernant les méthodes utilisées et les résultats obtenus.

Tableau 7-1: Matériaux chalcogénures ternaires et les propriétés visés dans ce travail.

Matériau	Classe	$E_g(\text{Gap})$	d_{ij} (Coeff ONL)	r_{ij} (Electro-optique)	C_{ij} (Elastique)	e_{ij} (Piézo)
AgGaSe ₂	$\bar{4}2m$					
InPS ₄	$\bar{4}$					
BPS ₄	222					
AIPS ₄	222					
LiInS ₂	$mm2$					
LiInSe ₂	$mm2$					
LiGaS ₂	$mm2$					
LiGaSe ₂	$mm2$					
BaAl ₄ S ₇	$mm2$					
BaGa ₄ S ₇	$mm2$					
BaAl ₄ Se ₇	m					
BaGa ₄ Se ₇	m					
BaB ₂ S ₄	m					
LiAsS ₂	m					



CHAPITRE 1
LES CHALCOGENURES

1.1 Introduction

Un matériau chalcogénure est composé d'au moins d'un ion chalcogène (Q) qui est un élément du 16^{ème} groupe du tableau périodique et d'au moins d'un élément plus électropositif. Bien que tous les éléments du 16^{ème} groupe sont définis comme chalcogènes, le terme chalcogénure est le plus souvent réservée aux sulfures, sélénures et tellures, plutôt que les oxydes^[26]. Les chalcogénures métalliques possédant un large gap d'énergie sont les matériaux les plus prometteurs pour les applications optiques non linéaires ONL opérant dans la région infrarouge IR du spectre électromagnétique.

Les composés chalcogénures ternaires de formule $M^I M^{III} X_2$ ($X = S, Se$), sont classés en deux catégories cristallographiques selon l'identité du cation M^I . S'il est du premier groupe A du tableau périodique, le composé cristallise dans le système $\bar{4}2m$ avec le groupe d'espace $I\bar{4}2d$, s'il est du premier groupe B , le composé est orthorhombique dans le système $mm2$, avec le groupe d'espace $Pna2_1$. D'autre part les matériaux BaM_4X_7 sont aussi classés en deux systèmes cristallins selon l'atome X . Si $X = S$, le composé est $Pna2_1$ et si $X = Se$, il est Pc .

Plusieurs facteurs s'ajoutent aux conditions intrinsèques d'un matériau ONL. Il s'agit des efforts fournis pour préparer des formes convenables telles que les grands cristaux, les fibres optiques et les films minces, ce qui facilite l'utilisation de ces matériaux inorganiques dans les applications pratiques. Un défi majeur pour les applications réside dans les procédés coûteux, longs et exigeants en main-d'œuvre pour préparer des monocristaux de bonne qualité optique, ce qui impose l'intérêt à utiliser d'autres formes plus accessibles. Dans ce contexte, Song et al^[22, 27-29], ont proposé un concept général pour préparer des verres ONL temporellement stables en utilisant des matériaux non centrosymétriques à changement de phase. De tels verres montrent des réponses ONL de second ordre intrinsèques et significativement fortes sans polarisation. Sur la base du concept proposé, des fibres optiques et des films minces fortement non linéaires sont obtenus^[27, 30-32] qui sont ensuite facilement changés à des formes cristallines par chauffage, pour avoir un grand élan dans l'efficacité ONL^[27, 28]. Bien que l'importance de la synthèse soit primordiale dans l'identification et la conception de nouveaux systèmes, les calculs Ab-initio de la théorie fonctionnelle de la densité DFT sont essentiels pour faire avancer ce domaine. Nous nous intéressons particulièrement dans ce travail, aux certains chalcogénures tridimensionnelles, connus cristallographiquement seulement, comme AIPS₄, ou par quelques propriétés électroniques ou

mécaniques, comme InPS₄. D'après notre recherche bibliographique, les calculs Ab-initio DFT des coefficients GSH de ces matériaux ONL sont rares.

1.2 Classification des matériaux chalcogènes ONL

Au cours des 20 dernières années, la synthèse de nouveaux matériaux dans la classe chalcogénure a mis en évidence plusieurs nouveaux composés avec une réponse ONL remarquablement élevée^[22, 27, 28, 33]. Les réalisations récentes dans la synthèse de nouveaux matériaux ONL dans la région IR ont permis de classer des nouveaux chalcogénures selon leur structure cristallographique. Parmi ces matériaux on peut citer par catégories des :

- Chalcogénures moléculaire Cs₅P₅Se₁₂^[29], A₄GeP₄Se₁₂ (A=K, Rb, Cs)^[34], Ba₂₃Ga₈Sb₂S₃₈^[35]
- Chalcogénures unidimensionnels (chaines linéaires) AAsQ₂ (A=Li, Na ; Q =S, Se)^[23, 36], Cs₂CuP₃S₉^[37]
- Chalcogénures bidimensionnels (chaines 2D) Na₂Ge₂Se₅^[33],
- Chalcogénures tridimensionnels BaAl₄Se₇^[38], BaGa₄S₇^[39], BaGa₄Se₇^[40, 41], InPS₄, AIPS₄
- Chalcogénures de référence (GaSe, AgGaS₂, AgGaSe₂, ZnGeP₂, Tl₃AsSe₃)^[6]

Le système cristallin, le groupe d'espace, le gap, l'accordabilité de phase et l'intensité relative de GSH de ces composés sont résumés dans (Tableau 1-1).

Tableau 1-1: Nouveaux composés pour l'optique non linéaire ONL en IR

Composé	Réseau	Groupe d'espace	gap (eV)	Accord de phase	Relative GSH ou (Pm/V)
Cs ₅ P ₅ Se ₁₂ ^[29]	Tetragonal	P $\bar{4}$	2.17	Non	1× LiNbO ₃
KPSe ₆ ^[42]	Orthorhombique	Pca2 ₁	2.16	Oui	151.3
K ₂ P ₂ Se ₆ ^[22]	Trigonale	P3 ₁ 21	2.08	Oui	53.7
K ₄ GeP ₄ Se ₁₂ ^[34]	Orthorhombique	Pca2 ₁	2.0	Non	30× AgGaSe ₂
Ba ₂₃ Ga ₈ Sb ₂ S ₃₈ ^[35]	Orthorhombique	Cmc2 ₁	2.84	Non	22× AgGaS ₂
LiAsS ₂ ^[23]	Monoclinique	Cc	1.60	Non	10× AgGaSe ₂
NaAsSe ₂ ^[36]	Monoclinique	P1c1	1.75	Non	324.6
NaAsS ₂ ^[23]	Monoclinique	Pc	1.75	Non	75× AgGaS ₂
Cs ₂ CuP ₃ S ₉ ^[37]	Hexagonale	P6 ₅	2.4	-	-
Na ₂ Ge ₂ Se ₅ ^[33]	Orthorhombique	Pna2 ₁	2.38	Oui	~290
BaGa ₄ Se ₇ ^[40, 41]	Monoclinique	Pc	2.64	Oui	d ₁₁ =18.2 d ₁₃ =-20.6
Matériaux de référence ^[6]					
GaSe	Hexagonale	P $\bar{6}$ 2m	2.0	Oui	108
AgGaS ₂	Tetragonal	I $\bar{4}$ 2d	2.73	Oui	36

AgGaSe ₂	Tetragonal	I $\bar{4}2d$	1.83	Oui	66
ZnGeP ₂	Tetragonal	I $\bar{4}2d$	2.0	Oui	150
Tl ₃ AsSe ₃	Trigonale	R3m	1.3	Oui	40-60

1.2.1 Matériaux chalcogénures classique pour applications IR

Les chalcopyrites ternaires AgGaS₂, AgGaSe₂ et ZnGeP₂ ont été les principaux matériaux ONL dans le domaine IR, et sont disponibles dans le commerce. Ils appartiennent à la classe des cristaux non centrosymétriques $\bar{4}2m$ (Figure 1-1)^[6]. Leur utilité provient de leurs coefficients GSH élevés, $\chi^2 = 36, 66$ et 150 m/V , respectivement, et de leurs bonnes biréfringences. D'autre part les techniques avancées de croissance cristalline sont bien maîtrisées et fournissant des cristaux de qualité optique^[19]. AgGaS₂ et AgGaSe₂ sont transparents jusqu'à 11,4 et 17 μm . Leurs analogues LiMQ₂ (M=Al, Ga, In, Q=S, Se, Te), ont également été étudiés et restitués pour présenter des propriétés prometteuses^[43-45]. A l'exception de LiGaTe₂ ayant une structure chalcopyrite^[43], ces dernier adoptent la structure wurtzite de la classe polaire $mm2$. GaSe appartient à la classe des cristaux $\bar{6}2m$ et est l'un des meilleurs matériaux ONL pour la génération des fréquences en mi-IR via (GDF $\chi^2 = 108 \text{ pm/V}$)^[6]. Sa structure en couches est stabilisée par une faible liaison van der Waals qui donne un caractère argileux et par conséquent un cristal facilement clivant. Ainsi, ces cristaux ne peuvent pas être découpés dans des directions différentes de l'axe optique^[44]. Des exemples de matériaux chalcogénure ONL qui sont rarement utilisés sont Ag₃AsS₃, Tl₃AsSe₃ ($3m$), HgGa₂S₄ ($\bar{4}$), (Figure 1-2) et CdSe ($6mm$)^[6]. En outre, les matériaux disponibles dans le commerce ont aussi des inconvénients qui limitent leur utilisation. Comme par exemple, AgGaQ₂ (Q=S, Se) qui ont des coefficients de dilatation thermique linéaire négatifs le long de l'axe c qui se traduisent par une dilatation thermique anisotrope (Tableau 1-2), provoquant ainsi une contrainte thermomécanique pendant la croissance des cristaux.

Tableau 1-2: Coefficients de dilatation thermique linéaire de : AgGaS₂ et AgGaSe₂

Matériau	$\alpha_{\parallel}(K^{-1}) \times 10^{-5}$	$\alpha_{\perp}(K^{-1}) \times 10^{-5}$	L'intervalle thermique (K)
AgGaS ₂	-1.32	1.27	298 - 523
AgGaSe ₂	-0.81	1.98	298 - 423

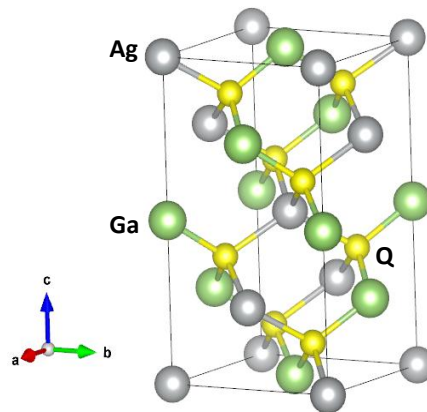


Figure 1-1 Structure cristalline des chalcopyrites : AgGaQ_2 ($\text{Q}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$)

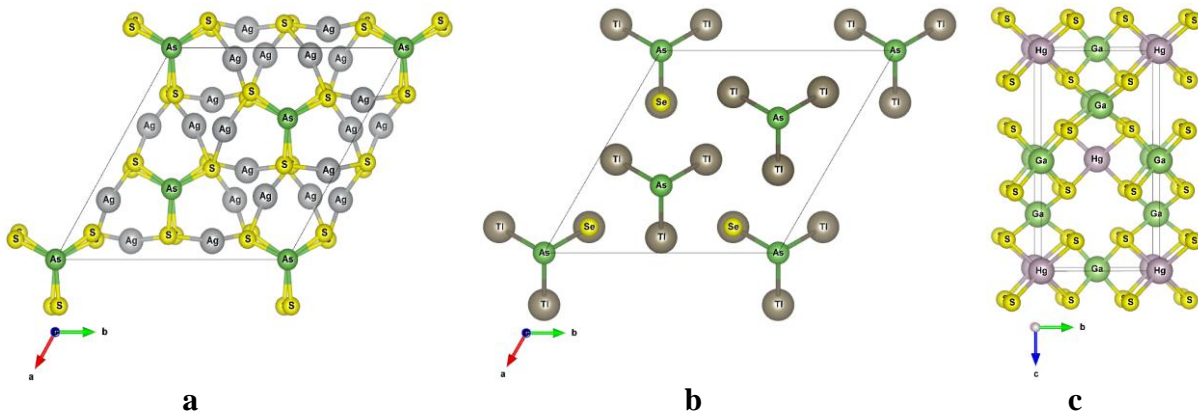


Figure 1-2 Structure cristalline de : (a) Ag_3AsS_3 , (b) Tl_3AsSe_3 et (c) HgGaS_4

Les composés semi-conducteurs quaternaires $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ et $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$, ont été signalés comme présentant des propriétés ONL importantes^[46]. Ces composés cristallisent dans le groupe d'espace $Pmn2_1$ et présentent des gaps de 3.10 et 3.26 eV, respectivement. Leur structure est de type diamant avec les tétraèdres pointant toujours dans la direction de l'axe c . L'alignement des tétraèdres aboutit à la structure dépourvue d'un centre d'inversion, une condition préalable à la génération de seconde harmonique GSH. $\text{Li}_2\text{CdGeS}_4$ montre une réponse de GSH d'environ $70 \times \text{quartz } \alpha$, avec un accord de phase type I, tandis que $\text{Li}_2\text{CdSnS}_4$ présente une réponse de GSH d'environ $100 \times \text{quartz } \alpha$, avec un désaccord de phase type I (technique de mesure en poudre de Kurtz^[47]).

1.2.2 Chalcogènes polaires

Le groupe In Chung et al^[48] s'est concentré sur une variété de poly chalcogénures de métal alcalin, y compris les poly chalcophosphates, et poly chalcoarsenates, qui se sont avérés très productifs conduisant à de nouveaux matériaux. En particulier, les classes de chalcophosphates et chalcoarsenates se sont montrés une source inventive de matériaux ONL polaires. Les unités de construction $[AQ_4]^{-3}$ (A=P, As ; Q=S, Se), $[P_2Q_6]^{-4}$ existants dans leurs structures (Figure 1-3), forment fréquemment des arrangements des polyèdres non centrosymétriques en coordination avec les métaux centraux.

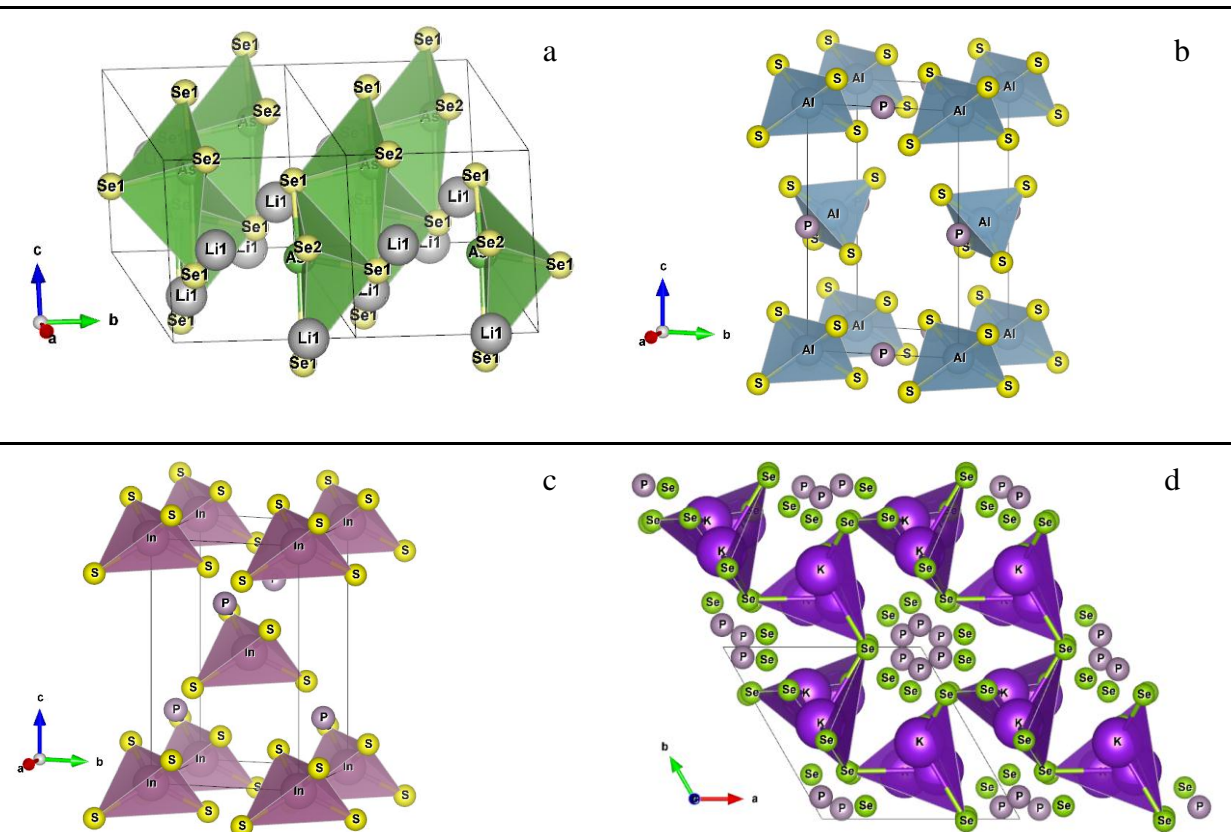


Figure 1-3 Structure polyédrale de : (a) $LiAsSe_2$, (b) $AlPS_4$, (c) $InPS_4$ et (d) $K_2P_2Se_6$

1.2.3 Nouveaux matériaux chalcogénures ONL en IR

1.2.3.1 Matériaux à structures moléculaire

Le matériau $Cs_5P_5Se_{12}$ est un sel moléculaire, qui cristallise dans un système non polaire dans le groupe d'espace $P\bar{4}$ (Figure 1-4 a)^[49]. Il contient le radical anionique $[P_5Se_{12}]^{-5}$ avec deux type de charges formelles +3 et +4 sur l'atome de phosphore. La charge formelle trivalente se trouve sur un atome central de P liée avec deux radicaux $[P_2Se_6]^{-4}$ de type éthane pour former un nouveau complexe octaédrique. Il fond à l'état congruent à 424 °C et

recristallise à 243 °C. Son spectre d'absorption électronique présente une limite d'absorption brusque à 2.17 eV (0.57 μm). L'intensité GSH de $\text{Cs}_5\text{P}_5\text{Se}_{12}$ est approximativement égale à celle de LiNbO_3 et 25% de celle de AgGaSe_2 ^[50]. $\text{Cs}_5\text{P}_5\text{Se}_{12}$ présente un désaccord de phase type *I* dans la gamme spectrale envisagée^[47, 51].

Les composés iso structurales $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ (A=K, Rb, Cs) cristallisent dans le groupe d'espace polaire $Pca2_1$ ^[34]. Ils possèdent l'anion moléculaire discret $[\text{GeP}_4\text{Se}_{12}]^{4-}$ sous forme d'un centre tétraédrique Ge^{+4} chélaté par deux unités bidentées de type éthane $[\text{P}_2\text{Se}_6]$. Les sommets des tétraèdres $[\text{GeSe}_4]$ sont ordonnés le long de l'axe *c* à un angle d'environ 47° dicté par l'axe hélicoïdal 2_1 le long de l'axe *c*, ce qui entraîne la nature polaire des composés (Figure 1-4 b). Leurs analogues en soufre existent également, mais ils sont empilés dans un autre système cristallin avec un groupe d'espace centrosymétrique $C2/c$. Les cristaux $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ gardent leur stabilité dans l'air durant plusieurs semaines, après lesquelles ils seront affectés par une légère décomposition à leurs surfaces. Ils sont solubles dans l'eau. Ils fondent à l'état congruent à 415, 416 et 426 °C pour les sels des ions K^+ , Rb^+ et Cs^+ respectivement^[34]. Les trois composés ont une phase amorphe trempée à l'état fondu. Le gap énergétique de $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ est de 2.0 eV pour tous les analogues de métal alcalin. Ils peuvent avoir une phase vitreuse de 2.1 eV de gap, par une transition exothermique en chauffant la phase cristalline^[52]. Les réponses GSH dépendants de la longueur d'onde des trois $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ ont été examinées dans la plage de 1200 à 2700 nm (Figure 1-5). Ces composés sont en désaccord de phase type *I* dans la gamme spectrale étudiée. L'intensité GSH varie avec la longueur d'onde même si elle est dans la plage de transparence optique de $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ ^[52]. Pour le potassium K, le composé présente l'intensité GSH la plus forte sur toute la plage spectrale et les valeurs estimées expérimentalement de $\chi^{(2)}$ à 1.8 μm sont respectivement 11.1, 7.1 et 6.1 Pm/V pour les sels de K^+ , Rb^+ et Cs^+ . A 730 nm, ils présentent ainsi des intensités GSH d'environ 30, 9 et 5 fois plus élevées que AgGaSe_2 respectivement, indiquant que les composés $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ en terme de GSH sont meilleurs que AgGaSe_2 dans la plage de 600 – 900 nm. Par la suite, AgGaSe_2 dépasse $\text{A}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ entre 1000 et 1100 nm puis devient plus faible que $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ entre 1150 et 1300 nm. Au-delà de 1350 nm il les surpasse tous les trois (Figure 1-5)^[48]. Ces observations démontrent l'importance des mesures GSH dans un large domaine. Récemment, dans le cas de $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, In Chung et al^[52], ont bien étendu la gamme des mesures dans l'intervalle mi-IR, jusqu'à 4,0 μm , et ils ont fait de même pour le composé de référence AgGaSe_2 (préparé par une méthode similaire en utilisant les mêmes tailles de particules). Les gammes de longueurs

d'onde correspondantes à l'intensité GSH observées sont de 1.2 à 4.0 μm , ce qui est beaucoup plus large par rapport à ce qui est typiquement réalisé dans ces types d'études. La série de pics bleus (Figure 1-6)^[48] représente les signaux GSH mesurés à partir des cristaux $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$, lorsque la longueur d'onde du laser est incrémenté successivement de 0.1 μm . Il ressort de ces données que, bien que $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$ soit un matériau à GSH plus fort que AgGaSe_2 (pics rouges) dans la plage de 0.6 – 0.9 μm , il est bien inférieur à AgGaSe_2 dans le IR à des longueurs d'onde au-delà de 1,3 μm . L'inversion de la performance ONL à travers le spectre est frappante, et il met en évidence l'importance de spécifier la gamme de longueurs d'onde lors des comparaisons entre les matériaux.

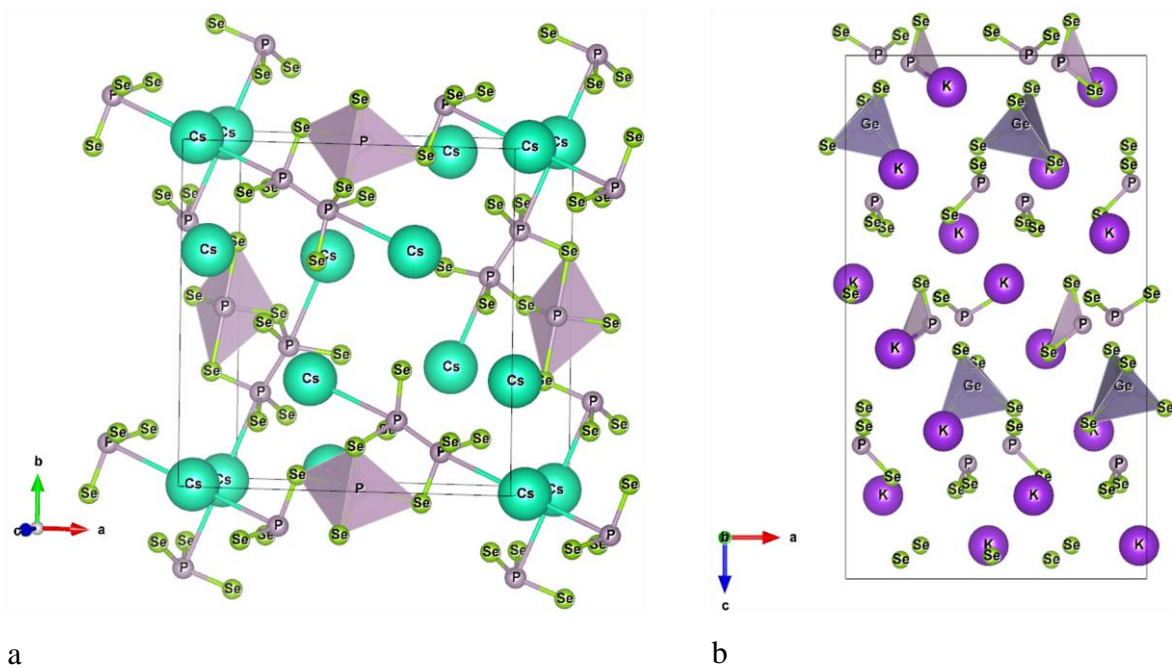


Figure 1-4 Structure cristalline de : (a) $\text{Cs}_5\text{P}_5\text{Se}_{12}$ (b) $\text{K}_4\text{GeP}_4\text{Se}_{12}$

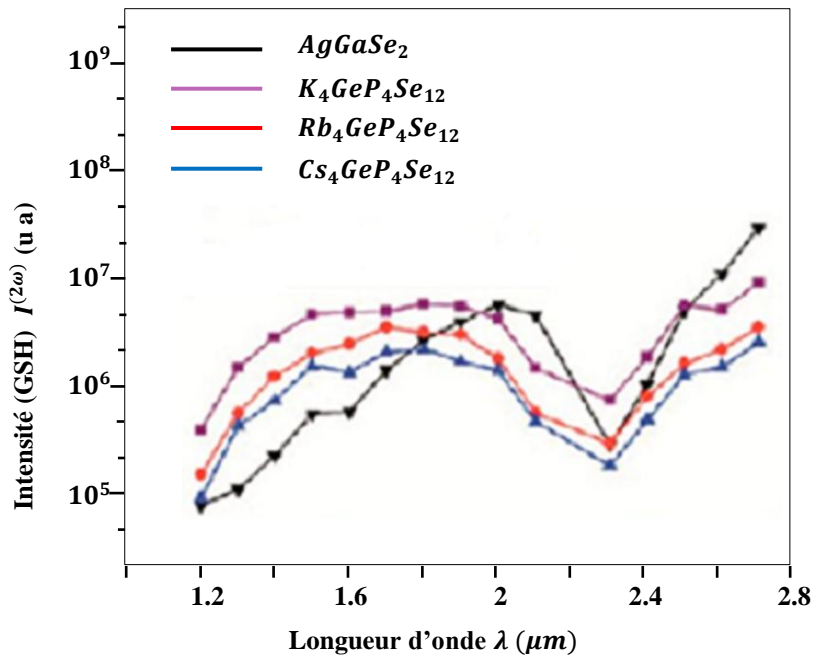


Figure 1-5 Réponse (GSH) en fonction de la longueur d'onde

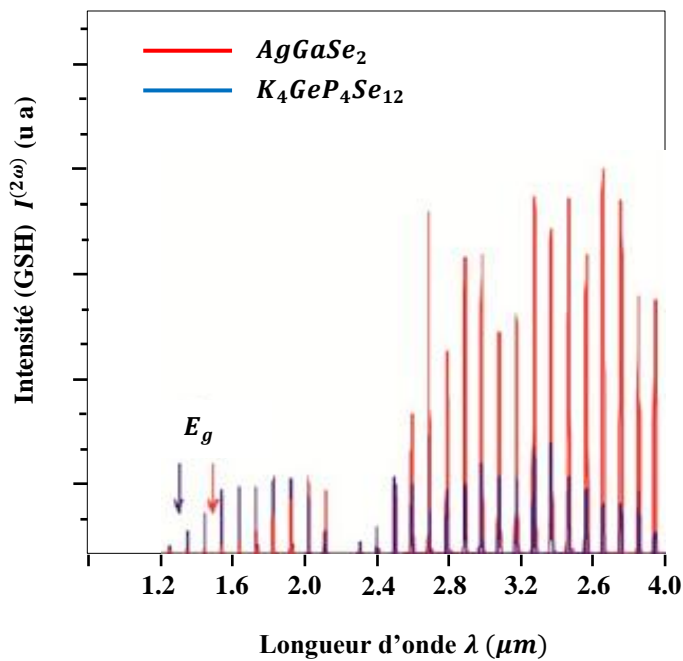


Figure 1-6 Réponse (GSH) en fonction de la longueur d'onde de : $K_4GeP_4Se_{12}$ et $AgGaSe_2$

Le composé $Ba_{23}Ga_8Sb_2S_{38}$ adopte le groupe d'espace polaire $Cmc2_1$. Il contient des anions moléculaires discrets : des anions tétraédriques $[GaS_4]^{5-}$ localement non polaires et des anions pyramidaux polaires $[SbS_3]^{3-}$ avec une seule paire d'électrons, isolés par des cations Ba^{2+} (Figure 1-7). L'unité acentrique pyramidale $[SbS_3]^{3-}$ ne contribue pas à la polarisation en raison de son empilement centrosymétrique global. En revanche, les dipôles des anions

$[\text{GaS}_4]^{-5}$ générés par l'opération de symétrie 2_1 sont orientés le long de l'axe c , donnant la nature polaire macroscopique du composé. $\text{Ba}_{23}\text{Ga}_8\text{Sb}_2\text{S}_{38}$ est en désaccord de phase type I, bien qu'il présente une réponse GSH d'environ 22 fois plus forte que AgGaS_2 (taille de particule entre $46 - 74 \mu\text{m}$) à $1.025 \mu\text{m}$. Son gap expérimental est de 2.84 eV .

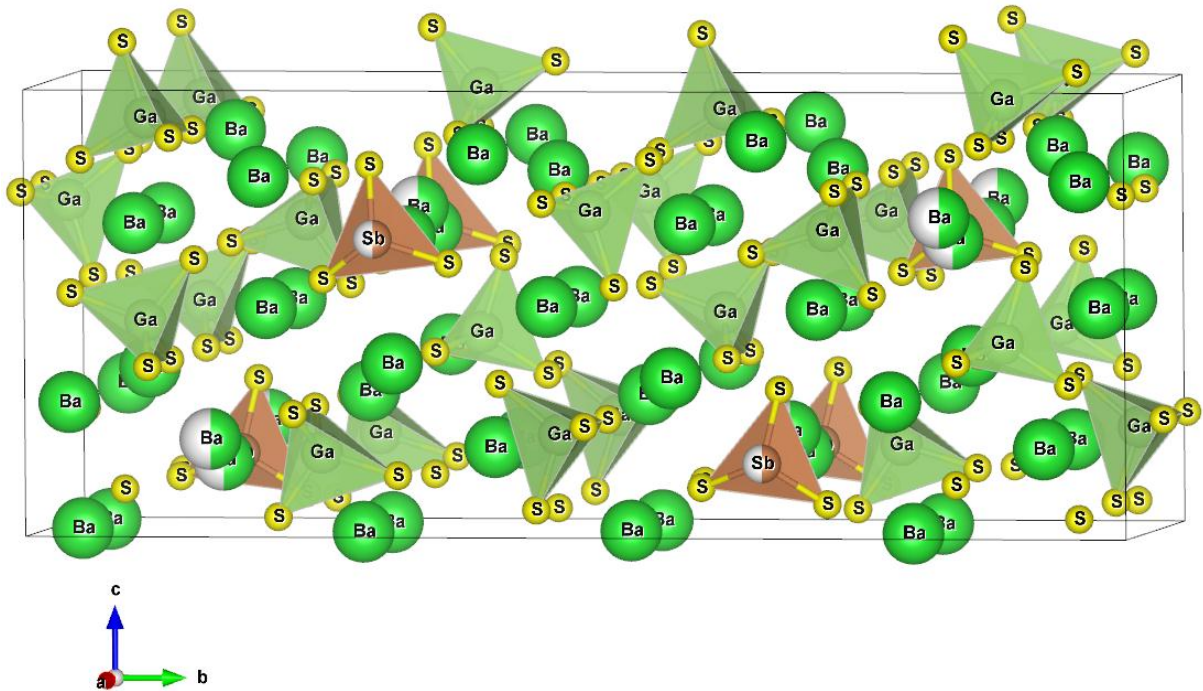


Figure 1-7 Structure cristalline de : $\text{Ba}_{23}\text{Ga}_8\text{Sb}_2\text{S}_{38}$

1.2.3.2 Chalcogènes ONL unidimensionnels

Le matériau $\text{Cs}_2\text{CuP}_3\text{S}_9$ comporte des chaînes unidimensionnelles infinies de ${}_{\infty}^1[\text{CuP}_3\text{S}_9]^{2-}$, parallèles à l'axe c , séparées par des cations Cs^+ [37]. Les unités cycliques $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$ sont attachées alternativement aux cations Cu^+ de manière tridentée pour former des clusters $[\text{CuP}_3\text{S}_{10}]$, qui se propagent en partageant deux atomes de S pour donner des chaînes polymères chirales inorganiques ${}_{\infty}^1[\text{CuP}_3\text{S}_9]^{2-}$. Tous les dipôles dans les hélices ${}_{\infty}^1[\text{CuP}_3\text{S}_9]^{2-}$ sont ordonnés le long de l'axe c , ce qui entraîne le groupe d'espace chiral $P6_5$. Le composé garde sa stabilité dans l'air et l'eau pendant plusieurs semaines et présente un large band gap de 2.4 eV . $\text{Cs}_2\text{CuP}_3\text{S}_9$ présente une activité GSH dans des essais préliminaires, ce qui suggère des études plus détaillées qui doivent être effectuées sur son comportement ONL.

Les composés $\text{A}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($\text{A}=\text{K}, \text{Rb}$) cristallisent dans le groupe d'espace chiral $P3_121$ [22]. Ils comportent des polymères inorganiques unidimensionnels constitués d'hélices de chaînes ${}_{\infty}^1[\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$ séparées par des contre cations A^+ (Figure 1-8). Les motifs récurrents $[\text{P}_2\text{Se}_6]$ de type éthane sont condensés avec des liaisons Se-Se pour former des hélices infinies

de ${}^{\infty}[\text{P}_2\text{Se}_6^{2-}]$ comme s'ils croissaient par polymérisation oxydante des anions $[\text{P}_2\text{Se}_6]^{4-}$. Les hélices sont alignées parallèlement le long de l'axe cristallographique c , en préservant la chiralité habituel dans les cristaux de la classe 321.

$\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ présente une large transparence optique comprise entre 0.596 et 19.8 μm . Ces propriétés ONL sont envisagées en fonction de la longueur d'onde de 1000 à 2000 nm . Sa réponse GSH dans cette plage spectrale présente un accord de phase de type I, avec une intensité maximale atteinte à 789 nm , où elle est presque 50 fois plus grande que celle de AgGaSe_2 et environ 20 fois à 890 nm . La valeur théorique de $\chi^{(2)}$ est de 53.7 Pm/V , calculée par la méthode des ondes planes augmentées (FLAPW)^[53] hautement précises au niveau de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT)^[24].

Les propriétés thermiques telles que la dilatation et la stabilité thermique des cristaux ONL sont un facteur important pour la croissance des cristaux et les applications sous irradiation laser de forte puissance. Contrairement à AgGaQ_2 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$) qui présentent une dilatation anisotrope^[54], le mono cristal de $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ se dilate d'une manière isotrope avec des coefficients $\alpha_a = 1.46 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 2.41 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ dans l'intervalle 100 – 400 K . A titre de comparaison, avec un autre matériau non linéaire IR, ces coefficients pour ZnGeP_2 sont $\alpha_{\parallel c} = 1.59 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_{\perp c} = 1.75 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, dans l'intervalle 293 – 573 K ^[55]. Le coefficient de dilatation thermique volumique $\beta = 5.35 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ montre également son extension thermique modérée. En effet, des expériences ont montré que l'exposition à un changement brusque de température (200 K/h) et un trempage à la température élevée de 500 K pendant plusieurs jours ne provoquent pas de fissuration ou de déformation des monocristaux de $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$. Le composé fond à l'état de congruence à 387 $^\circ\text{C}$, ce qui prévoit bien pour les éventuels effets de croissance des monocristaux.

La famille des chalcarsénates ternaires AAsQ_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$; $\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$), est constituée de chaînes polymériques simples ${}^{\infty}[\text{AsSe}_2^-]$ qui dérivent d'unités asymétriques pyramidales AsQ_3 (Figure 1-9)^[23, 36]. La remarquable flexibilité de configuration des chaînes et la nature de la structure dirigeant les ions de métaux alcalins, génèrent une impressionnante diversité structurale dans le système AAsQ_2 . L'orientation relative d'une pyramide AsQ_3 par rapport à son voisin à l'intérieur d'une chaîne est l'origine de différents aspects de chaîne. Pour ces systèmes, l'existence de l'atome de Na est à l'origine des intensités remarquables de GSH.

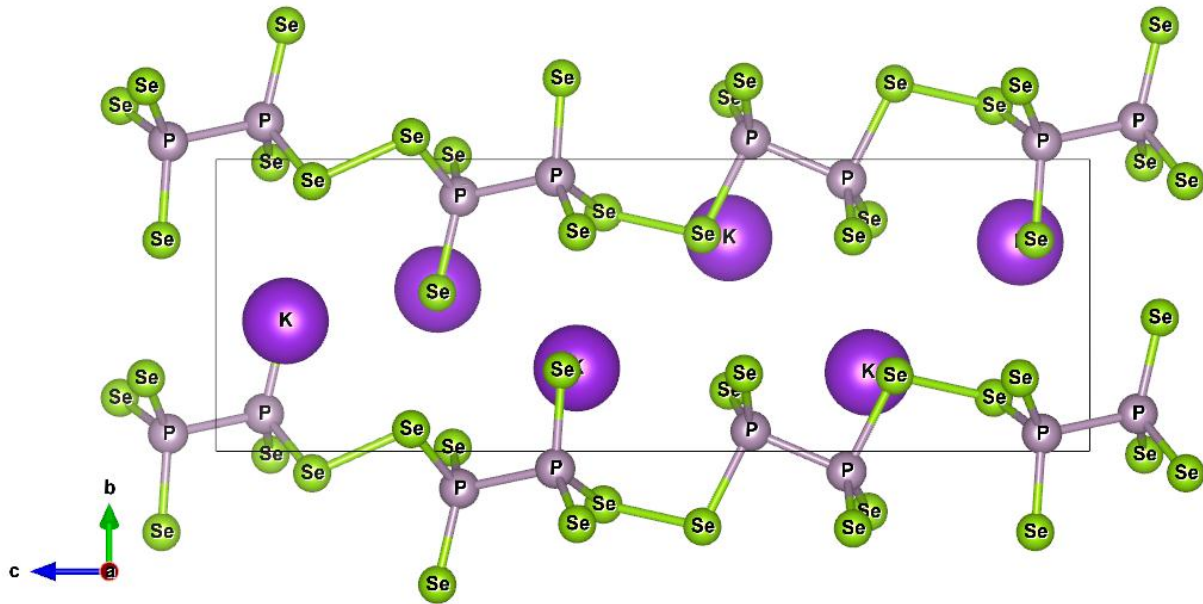


Figure 1-8 Les chaînes polymériques inorganiques $\infty[\text{P}_2\text{Se}_6]^{2-}$ dans : $\text{K}_2\text{P}_2\text{Se}_6$

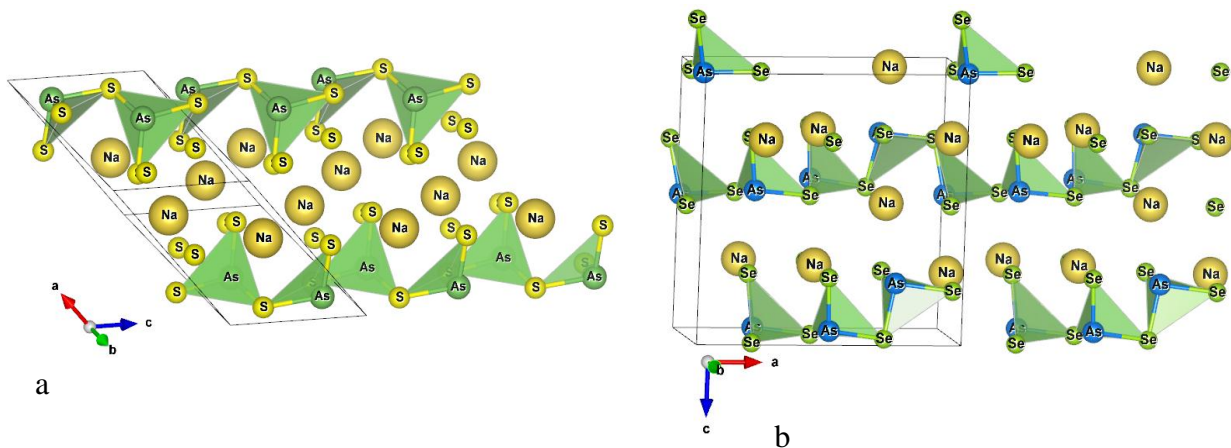


Figure 1-9 Chaînes pyramidales AQ_3 : a) $\text{Q}=\text{S}$, b) $\text{Q}=\text{Se}$

Le composé LiAsS_2 cristallise dans le groupe spatial polaire Cc ^[23]. L'intensité GSH de LiAsS_2 est d'environ 10 fois celle de AgGaSe_2 à 790 nm . Les deux matériaux LiAsS_2 et AgGaSe_2 possèdent la même zone de transparence optique et ont un désaccord de phase ($\Delta\vec{k} \neq \vec{0}$) type I dans cette région spectrale. La structure non centrosymétrique de $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{AsS}_2$ peut contenir jusqu'à 40% de Na. La solution solide $\text{Li}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{AsS}_2$ possède la même structure que LiAsS_2 et présente une réponse GSH 30 fois plus forte que AgGaSe_2 . Lorsque la substitution de Na dépasse 50%, il se forme des phases centrosymétriques de $\text{Li}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{AsS}_2$, $\text{Li}_{0,4}\text{Na}_{0,6}\text{AsS}_2$ et NaAsS_2 . La variation des conditions de synthèse, ainsi que les métaux alcalins, permet la stabilisation remarquable des divers formes de chaîne^[36]. β - LiAsSe_2 (Cc), β - $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{AsSe}_2$ (Cc), γ - $\text{Li}_{0,2}\text{Na}_{0,8}\text{AsSe}_2$ (Pc) et γ - NaAsSe_2 (Pc) cristallisent

dans des groupes d'espace polaires, alors que α -LiAsSe₂ ($Fm\bar{3}m$) et δ -NaAsSe₂ ($Pbca$) cristallisent dans des groupes d'espace centrosymétriques. Les composés β -Li_{0.2}Na_{0.8}AsSe₂, γ -Li_{0.2}Na_{0.8}AsSe₂ et γ -NaAsSe₂ présentent des signaux GSH de 55, 65 et 75 fois plus intenses que celui de AgGaSe₂, respectivement, ils sont significativement plus forts que les analogues de thioarsénates. Ces réponses sont parmi les plus élevées jamais signalées. Il est très intéressant de remarquer que les matériaux AAsQ₂ soient solubles dans les solvants organiques polaires, ce qui les rend disponibles pour les films minces ONL via le traitement en solution comme dans le cas de APSe₆ et d'autres matériaux utilisables^[28].

1.2.3.3 Chalcogènes ONL bidimensionnels

Le composé Na₂Ge₂Se₅ cristallise dans le groupe d'espace polaire $Pna2_1$ ^[33]. Il présente une structure anionique en couches de $\infty[\text{Ge}_2\text{Se}_5^{2-}]$ séparée par des ions Na⁺ (Figure 1-10 a). La structure polaire provient à la fois de la couche anionique $\infty[\text{Ge}_2\text{Se}_5^{2-}]$ et de l'arrangement des cations Na⁺. Le bloc de construction principal de la couche anionique est un tétraèdre [GeSe(μ_2 -Se_{1.5})]. Ces tétraèdres se resserrent par deux coins communs pour former une chaîne hélicoïdale descendant l'axe c , qui est l'axe polaire du groupe d'espace $Pna2_1$ (Figure 1-10 b). Ces segments hélicoïdaux s'alignent parallèlement à une direction identique et se lient à des chaînes adjacentes pour former les couches $\infty[\text{Ge}_2\text{Se}_5^{2-}]$ en partageant un atome de Se (Figure 1-10 c). Il existe deux couches de ce type dans la maille, et elles sont reliées par un axe hélicoïdal 2_1 parallèle à la direction c . Na₂Ge₂Se₅ fond avec congruence à 576 °C lors du chauffage. La masse fondue cristallise en cycle exothermique à 509 °C après refroidissement. Il présente une transparence optique étendue de la région spectrale visible (0,52 μm) jusqu'à la région mi-IR (18.2 μm). Sa capacité d'accueillir des atomes Sn et Te dans sa structure est limitée. Les fractions stœchiométriques maximales qui pourraient être atteintes dans son solution solide sont Na₂Ge_{1.64}Sn_{0.36}Se₅ et Na₂Ge₂Se_{4.55}Te_{0.45}, qui présentent un accord de phase type I. En conséquence, leurs intensités GSH sont comparables avec celles des matériaux ONL de référence en IR comme AgGaS₂ (36 pm/V)^[56] et RbPSe₆ (149.4 pm/V)^[24], qui sont les tops des matériaux ONL aussi bien que leur accordabilité de phase dans la région IR. Na₂Ge₂Se₅ présente de fortes réponses GSH sur une large gamme de longueurs d'onde visible et proche IR. Son intensité GSH est d'environ 65 et 3.6 fois celle de AgGaS₂ et RbPSe₆ respectivement, dans la région de transparence optique (Figure 1-11). Les valeurs estimées de $\chi^{(2)}$ basées sur les références AgGaS₂ et RbPSe₆ en tant que normes sont respectivement 290.7 pm/V et 284.3 pm/V , qui

sont raisonnablement voisines. Ces valeurs observées sont supérieures à toutes autres valeurs des matériaux ONL présentant un accord de phase, par exemple ZnGeP_2 ($150 \text{ pm}/V$), AgGaTe_2 ($102 \text{ pm}/V$), AgGaSe_2 ($66 \text{ pm}/V$) et LiNbO_3 ($12 \text{ pm}/V$) (Tableau 1-1). Notez que le gap de $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ est de 2.38 eV qui est beaucoup plus grand que ceux de ZnGeP_2 (2.0 eV), AgGaTe_2 (1.36 eV), AgGaSe_2 (1.83 eV) et CdGeAs_2 (0.57 eV).

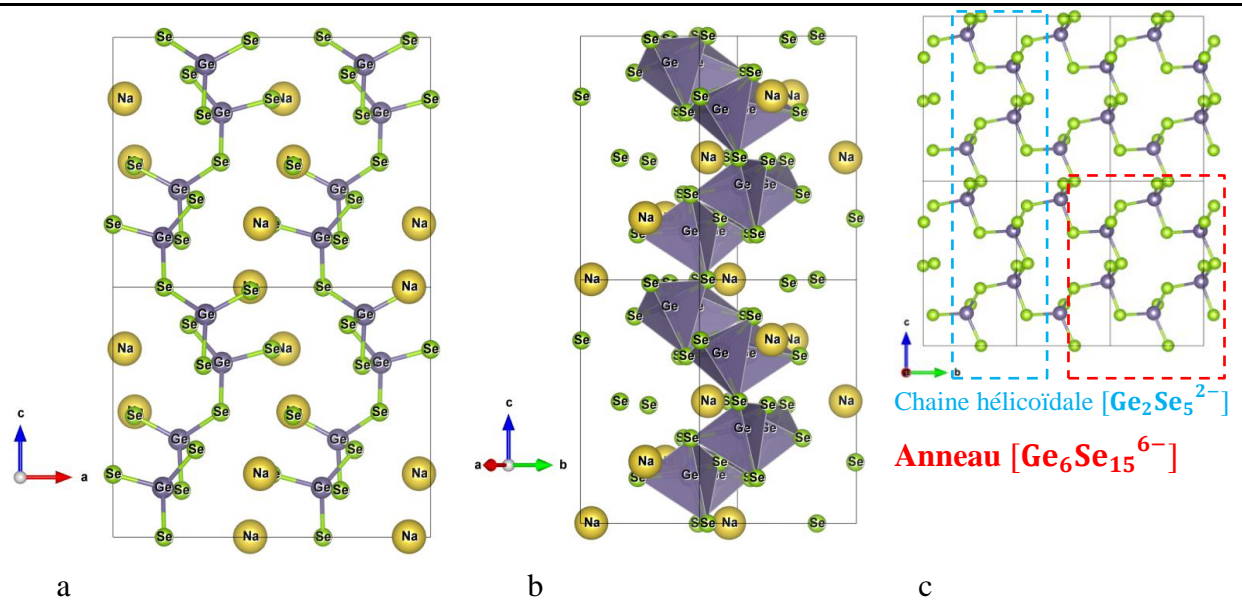


Figure 1-10 (a) Structure cristalline de : $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, projection (c, a) axe b entrant
 (b) Un brin de Chaîne hélicoïdale $\infty[\text{Ge}_2\text{Se}_5^{2-}]$ s'étendant le long de l'axe polaire c
 (c) Segment de la couche $\infty[\text{Ge}_2\text{Se}_5^{2-}]$ vue le long de l'axe a sortant.

$\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_{4.55}\text{Te}_{0.45}$ et $\text{Na}_2\text{Ge}_{1.64}\text{Sn}_{0.36}\text{Se}_5$ présentent des intensités de GSH plus faibles que le matériau parent, bien qu'ils renferment un nombre important d'atomes congénères de Te et Sn. Leurs coefficients GSH estimés sont 118.0 et $54.1 \text{ pm}/V$, respectivement (Figure 1-11)^[48]. Cette observation est en contraste avec le cas général. En effet, en raison de la forte polarisabilité de Sn et Te par rapport à Ge et Se, les composés ONL analogues avec des congénères plus grands présentent généralement des intensités GSH plus fortes ou au moins comparables, comme dans le cas de AZrPQ_6 ($A=\text{K, Rb, Cs}; Q=\text{S, Se}$)^[57-61], ATiOPO_4 ($A=\text{K, Rb}$)^[62], AgGaQ_2 ($Q=\text{S, Se, Te}$)^[17] et APSe_6 ^[27, 28, 42]. $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$ mélange les fréquences optiques d'une manière efficace pour générer un rayonnement visible / proche IR par le procédé GDF, ce qui démontre sa capacité en tant que mélangeur de fréquence non linéaire efficace. Il subit une transition de phase vers $\text{Na}_4\text{Ge}_4\text{Se}_{10}$, l'un des sels minéraux de sodium, qui contient l'anion moléculaire discrète d'adamantine $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ ^[63]. Cela devrait compliquer grandement les effets de la croissance des monocristaux.

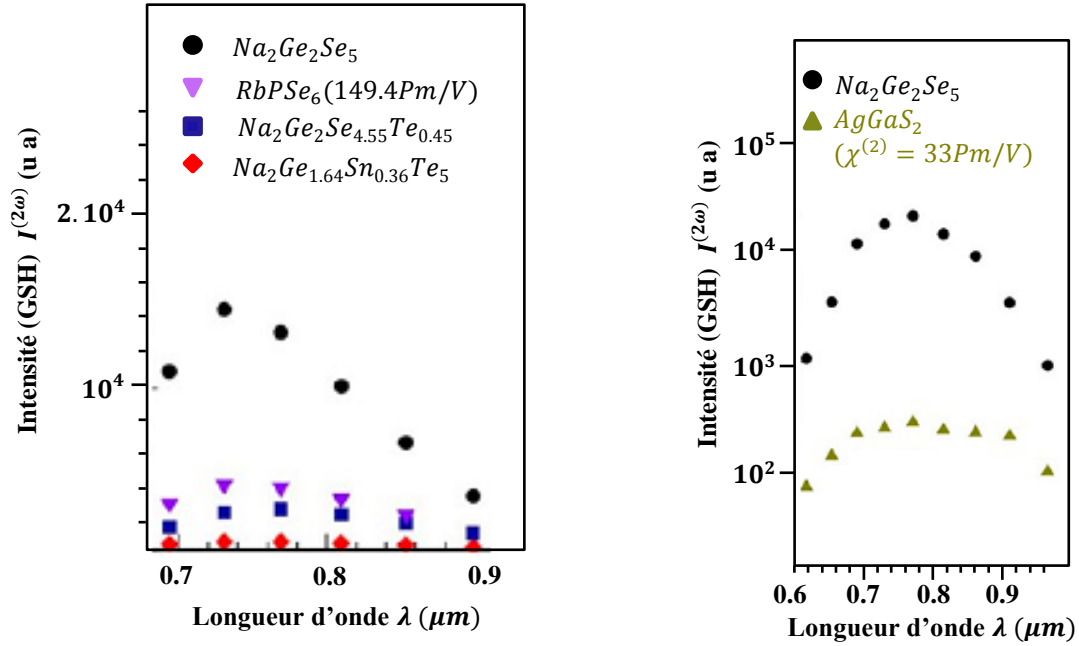


Figure 1-11 Intensité relative des GSH des cristaux : $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$, $\text{Na}_2\text{Ge}_2\text{Se}_{4.55}\text{Te}_{0.45}$, $\text{Na}_2\text{Ge}_{1.64}\text{Sn}_{0.36}\text{Te}_5$, RbPSe_6 et AgGaS_2

1.2.3.4 Chalcogènes ONL tridimensionnels

Le bloc de construction principal de cette classe est l'unité tétraédrique $[\text{MQ}_4]^{n-}$, où M est un élément du 13^{ième} groupes (M=Al, Ga, In) ou du 14^{ième} groupes (M=Ge, Sn). Leurs modes de liaison favorisent souvent les constructions tridimensionnelles. Les composés BaM_4Q_7 (M=Al, Ga ; Q=S, Se) cristallisent dans les deux systèmes polaires de groupes d'espace $Pmn2_1$ (Q=S) et Pc (Q=Se). Ils possèdent la même structure anionique tridimensionnelle ${}^3[\text{M}_4\text{Q}_7^{2-}]$ qui est constituée par quatre unités tétraédriques MQ_4 . Ces groupements sont liés entre eux via le partage d'un coin Q (Figure 1-12). Leur structure cristalline est étroitement liée à celle de LiGaS_2 , qui est également un matériau ONL. BaGa_4S_7 , BaAl_4Se_7 et BaGa_4Se_7 fondent de manière congruente à 1088, 901 et 968 °C, respectivement^[38, 40]. Des grands monocristaux peuvent être recueillez grâce à la technique Bridgman-Stockbarger^[64]. Le cristal BaGa_4S_7 est assez dur pour le coupage ou le polissage, sa dureté est d'environ 5 sur l'échelle de Mohs. Ses coefficients de dilatation thermique révèlent une faible anisotropie $\alpha_a = 9.24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = 10.76 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = 11.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ^[41]. Ses coefficients de conductivité thermique le long des axes cristallographiques a , b et c sont respectivement de 0.74, 0.64 et 0.56 W/mK , inférieurs à ceux de AgGaS_2 (1.5 W/mK) et AgGaSe_2 (1.2 W/mK). Les valeurs de gap de BaAl_4S_7 , BaGa_4S_7 , BaAl_4Se_7 et BaGa_4Se_7 sont respectivement de 4.032, 3.54, 3.40 et 2.64 eV.

BaGa₄S₇ et BaGa₄Se₇ exhibent une large plage de transparence de 0.35 à 13.7 et de 0.47 à 18.0 μm , respectivement, avec un fort pic d'absorption à 15 μm pour le dernier^[41]. BaGa₄S₇ présente un accord de phase type I avec un signal GSH 1.4 fois plus fort que celui de LiGaS₂ à 1.025 μm , et un coefficient de susceptibilité non linéaire du second ordre d_{33} estimée à 12.6 pm/V ^[39]. Le seuil de dommage laser est de 1.2 J/cm^2 à 1.064 μm avec une largeur d'impulsion de 15 ns pour le cristal BaGa₄S₇^[39] et 557 mJ/cm^2 à 1,064 μm avec une largeur d'impulsion de 5 ns pour les cristaux BaGa₄Se₇^[41]. Cette dernière valeur est d'environ 4 fois celle du cristal AgGaS₂ mesuré dans les mêmes conditions. BaAl₄Se₇ et BaGa₄Se₇ présentent des intensités GSH de 50% et d'environ 2 à 3 fois plus grande que celle de AgGaS₂ à 532 nm , respectivement^[38, 40]. Les valeurs des coefficients optiques non linéaires du second ordre calculées théoriquement sont $d_{15} = 5.2 \text{ pm/V}$ et $d_{13} = 4.2 \text{ pm/V}$ pour BaAl₄Se₇ et $d_{11} = 18.2 \text{ pm/V}$ et $d_{13} = -20.6 \text{ pm/V}$ pour BaGa₄Se₇. La biréfringence Δn calculée est d'environ 0.05 pour BaAl₄Se₇ et 0.07 pour BaAl₄Se₇ à des longueurs d'onde supérieures à 1 μm . Ceci suggère qu'ils sont accordables en phase dans la région IR. BaAl₄Se₇ peut ne pas être stable à long terme dans l'air humide en raison de la présence de liaisons Al-Se instables hydrauliquement.

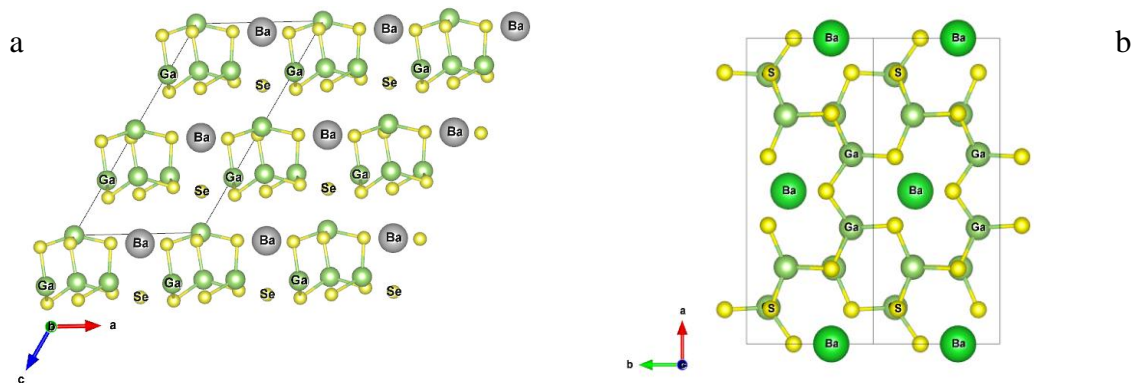


Figure 1-12 Structure cristalline de : (a) BaGa₄Se₇, (b) BaGa₄S₇

1.2.3.5 Les verres chalcogénures pour ONL

1.2.3.5.1 Réponses des verres au second ordre ONL

Le défi majeur pour les applications ONL est le processus coûteux, long et intensif en manipulation de croissance de monocristaux massifs de très bonne qualité optique. Il est également difficile de fabriquer des fibres et des films à partir des matériaux, bien que de nombreuses applications les requièrent. En raison de leur transparence IR et de leur indice de réfraction élevé (2.2 – 3.5)^[65], les verres de chalcogénure sont des candidats prometteurs pour les fibres optiques IR à faible perte ou les guides d'ondes planaires. Les verres ordinaires

sont dépossédés d'une non linéarité optique de second ordre en raison de la présence de symétrie d'inversion au niveau macroscopique. En conséquence, les techniques de polissage utilisant l'irradiation thermique^[66], optique^[67], et électroniques^[68] ont été largement étudiés^[69] pour induire artificiellement le GSH dans des verres. Ces procédures sont complexes et coûteuses, et l'intensité GSH résultante est très faible et souvent non permanente pour des applications pratiques. En effet, l'application de la fibre de silice vitreuse classique, l'épine dorsale des systèmes de télécommunication modernes, doit être largement limitée aux dispositifs passifs, nécessitant généralement l'assistance de systèmes électro-optiques. Récemment, il a été montré que des verres de chalcogénure stables peuvent être préparés à partir de $K_2P_2Se_6$ et $KPSe_6$ et qui présentent des fortes réponses GSH. L'analyse de la fonction de distribution des paires (PDF) et des études spectroscopiques Raman sur la variété cristalline et verrière de $K_2P_2Se_6$ et $KPSe_6$ révèlent que leurs phases vitreuses conservent encore largement les blocs de construction de base de la structure non centrosymétrique. Contrairement à un verre ordinaire tel que la silice, seul l'ordre cristallographique à longue portée est perdu, mais la structure locale reste intacte. En effet, pour $Cs_5P_5Se_{12}$ ^[49], $A_4GeP_4Se_{12}$ ($A=K, Rb, Cs$)^[34], $K_2P_2Se_6$ ^[22] et $KPSe_6$ ^[27, 28], Une réponse de GSH spontanée caractéristique est observée à partir des poudres vitreuses préparées, apparemment en raison des fragments non centrosymétriques partiellement intacts sous la forme vitreuse des matériaux à changement de phase. Le verre de $KPSe_6$ présente des intensités GSH comparables à $AgGaSe_2$ (Figure 1-13)^[48].

1.2.3.5.2 Fibres de verre ONL

Des fibres optiques vitreuses $APSe_6$ ($A = K, Rb$) présentant une réponse GSH intrinsèque peuvent être extraites du matériau fondu (Figure 1-14 a, b)^[48]. Bien entendu, cela doit être fait sous une atmosphère d'azote, car les chalcogénures fondus réagissent avec l'air. Ces fibres de verre ont une grande longueur d'environ 1 m, une bonne flexibilité mécanique, une transparence optique élevée et une faible perte optique^[27]. Les fibres de verre préparées présentent des réponses GSH et GDF en ondes guidées dans une large plage de longueurs d'onde dans les régions spectrales visibles et proches IR (Figure 1-15 a, b)^[48]. Les composés stœchiométriques $APSe_6$ ($A = K, Rb$) peuvent basculer entre les états cristallin et vitreux sans les complications habituelles qui surviennent dans les verres conventionnels à partir des changements de composition. Lorsque les fibres de verre $KPSe_6$ sont recuites à 260 °C pendant 3 min, elles cristallisent et la réponse GSH mesurée augmente d'au moins 10 fois (Figure 1-16)^[27, 48].

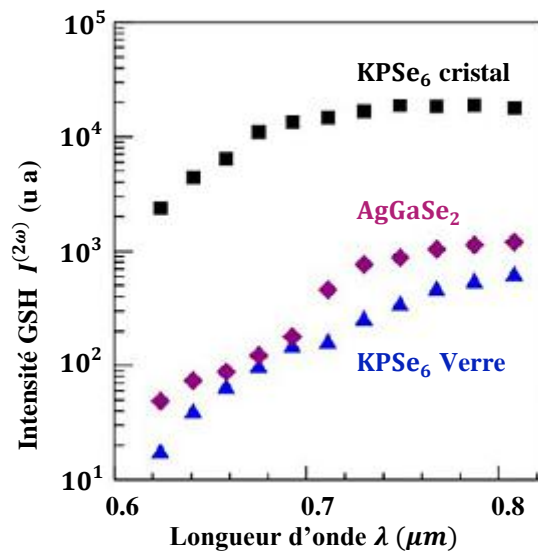


Figure 1-13 L'intensité relative GSH de : KPSe₆ cristal, AgGaSe₂ et KPSe₆ Verre.

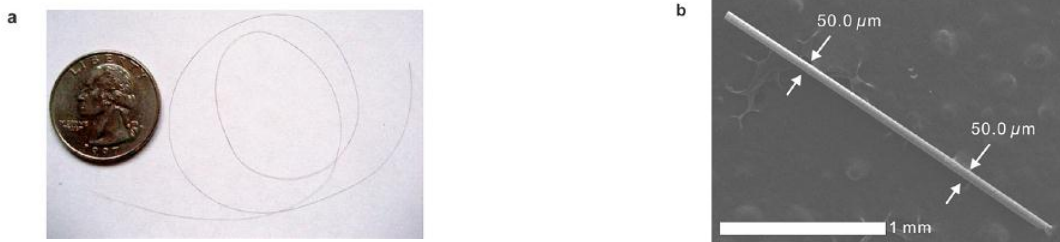


Figure 1-14 (a) Photographie d'une fibre optique présentant une flexibilité remarquable. (b) Une image SEM d'une fibre optique montrant une uniformité à 50,0 μm d'épaisseur avec une lisse surface.

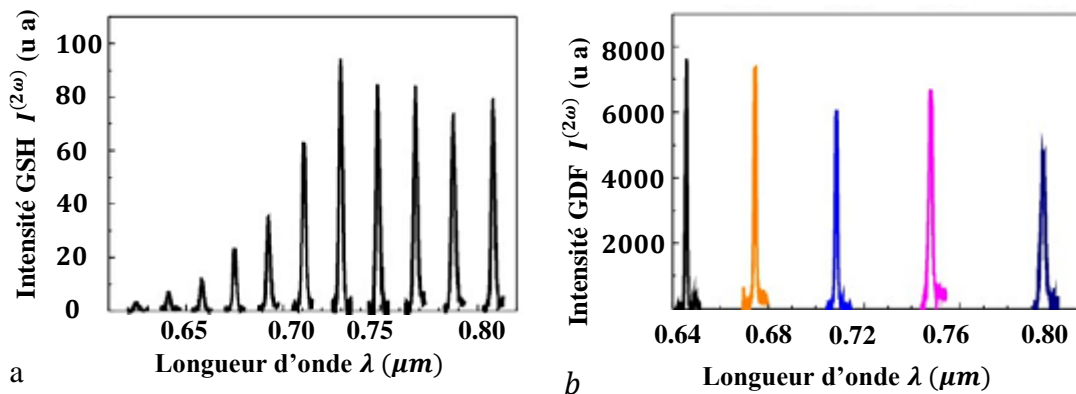


Figure 1-15 (a) La réponse GSH des ondes guidées transmises par fibre vitreuse KPSe₆ de 10.0 mm de long, affichant des propriétés ONL sur une large plage de vis/proche IR. (b) La réponse du GDF en fonction de λ .

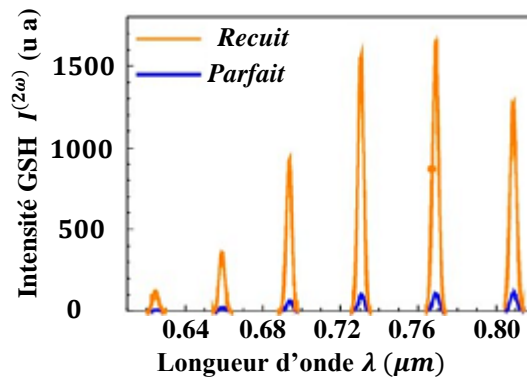


Figure 1-16 Les intensités GSH relatives mesurées de **620 à 805 nm** pour les fibres vitreuses parfaites et recuites, représentant une amélioration remarquable de la réponse GSH après traitement thermique à **260 °C** pendant **3 min**.

1.2.3.5.3 Films minces ONL par traitement en solution

A ce jour, les films de chalcogénure ayant un rendement de conversion élevé pour les applications IR ont fait défaut. Chung et al ont récemment présenté le premier exemple de processus de dépôt à base de solution de films minces inorganiques ONL sur des substrats de silicium, de verre et de plastique souple (Figure 1-17 a)^[28]. Les films revêtus par centrifugation suivis d'un séchage à 125 °C sur les substrats plastiques flexibles sont intacts sans fissures lorsqu'on les plie (Figure 1-17 b), légers et tolérables aux chocs. L'image en microscopie électronique à transmission transversale (TEM) et le diagramme de diffraction d'électrons correspondant au film mince de verre RbPSe₆ déposé ainsi, confirment sa nature amorphe, sans aucune évidence que des nano cristaux soient noyés dans celle-ci (Figure 1-17 c). L'absence totale de nano cristaux est difficile à prouver. Les films vitreux et cristallins obtenus de APSe₆ (A = K, Rb; $\chi^{(2)}$ d'environ 150 pm/V)^[24, 27], présentent des fortes intensités GSH et GDF dans la région spectrale visible et proche IR à température ambiante sans la nécessité du polissage (Figure 1-18 a b). Aussitôt déposés sous forme des films minces de APSe₆ vitreux (environ 100 nm d'épaisseur) ils se cristallisent rapidement lorsqu'ils sont chauffés à 220 – 250 °C pendant 5 min. Le film cristallisé génère un nouveau faisceau lumineux à 766 nm obtenu en mélangeant deux ondes lumineuses distinctes avec des longueurs d'onde de 485 et 1323 nm telles que définies par la relation (1-1) (Figure 1-18 c)^[28].

$$\frac{1}{\lambda_{GDF}} = \left| \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right| \quad (1-1)$$

Étant donné que les composés sont optiquement transparents jusqu'à $20 \mu\text{m}$ ^[27], APSe_6 ($A = \text{K, Rb}$) devraient produire une lumière cohérente accordable dans toute la région mi-IR, où peu de matériaux ONL appropriés sont disponibles^[70]. D'une façon remarquable, les films recristallisés dérivés de la conversion des films amorphes présentent des intensités GSH a peut près 30 fois plus fortes que les films vitreux parfaits avec une accordabilité continue du rouge au vert pour l'IR incident en mode ondes guidées (Figure 1-19)^[28]. Noter que le coût de fabrication, le temps et la simplicité apparaissent supérieurs à tous les procédés rapportés pour les films minces ONL. En principe la procédure peut être largement appliquée à de nombreux composés de cette classe de matériaux ONL tels que $\text{A}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ ($A = \text{K, Rb, Cs}$)^[22], AAsQ_2 ($A = \text{Li, Na, Q} = \text{S, Se}$)^[23, 36] et AM_5Q_8 ($A = \text{K, Rb, Tl, M} = \text{Sb, Bi, Q} = \text{S, Se}$)^[71, 72]. Il n'est pas possible de savoir sans ambiguïté d'où provient la réponse ONL dans les films amorphes et les fibres. Bien qu'une structure locale aléatoire rappelant la structure cristalline polaire parente soit la possibilité probable, nous ne pouvons absolument pas exclure que les nano cristaux des phases ne soient pas noyés dans la matrice de verre donnant lieu à la réponse. Pour une application pratique, ce n'est peut-être pas une question importante, mais c'est une question fondamentale qui est également pertinente dans le vaste domaine des verres et des matériaux à transition de phase et doit être finalement réglée. Cela nécessitera d'autres études détaillées utilisant des techniques puissantes telles que la microscopie électronique à transmission^[48].

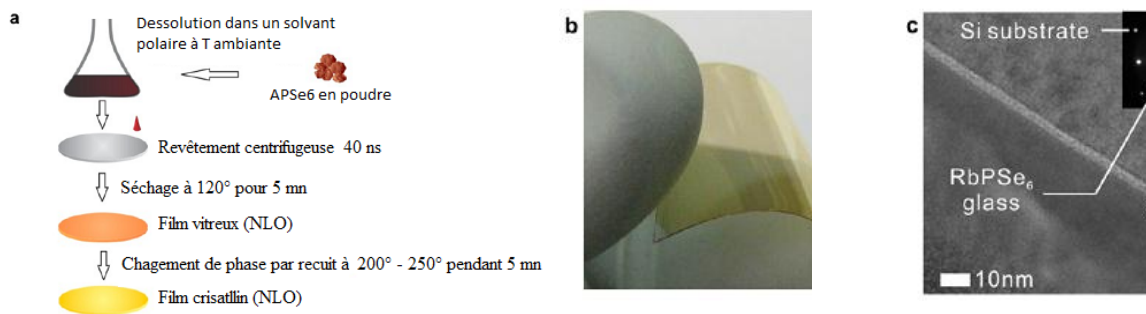


Figure 1-17 (a) Illustration schématique de la procédure de fabrication de films minces APSe_6 . (b) Une photographie d'un film mince vitreux de RbPSe_6 sur le substrat en plastique souple. (c) Image TEM transversale du film mince RbPSe_6 déposé sur un substrat de Si.

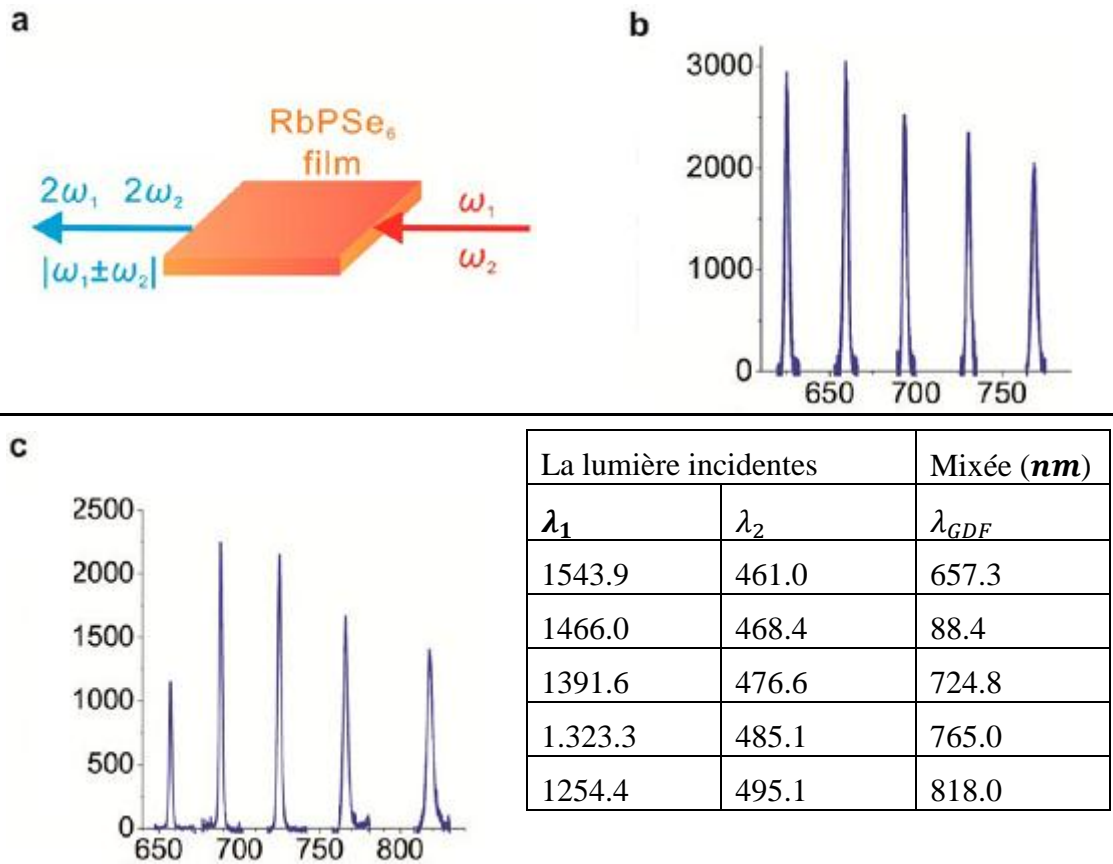


Figure 1-18 (a) Illustration de mesures de propriétés ONL sur des films minces. (b) La réponse GSH par les ondes guidées à travers une couche mince vitreuse RbPSe₆ de **1.25 cm × 1.25 cm × 100 nm**. Ti₃AsSe₃. (c) La réponse GDF d'un film cristallin RbPSe₆.

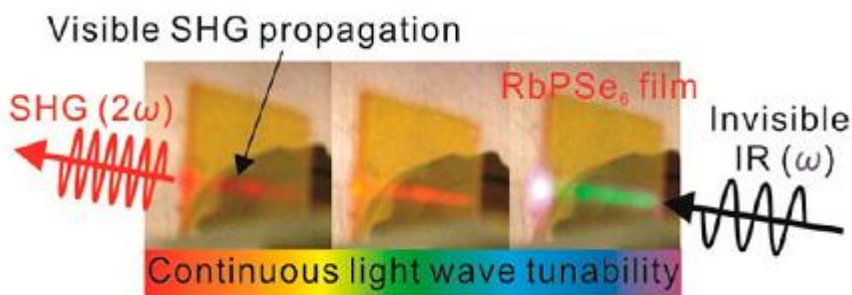


Figure 1-19 Photographies du film cristallin RbPSe₆. Générer des lumières visibles fortes du rouge à l'orange au vert, selon le procédé GSH, représentant la synchronisation continue des ondes lumineuses.

1.3 Calculs théoriques des propriétés des chalcogénures ONL

Malgré les études expérimentales approfondies sur les propriétés ONL, la compréhension intuitive et théorique de la façon dont une structure cristalline affecte la valeur de $\chi^{(2)}$ n'est pas très développée. Généralement, les calculs théoriques des premiers principes n'abordent pas ce problème. Ceci est peut-être quelque peu surprenant puisque les relations étroites entre de nombreuses propriétés physiques des matériaux et leur structure cristalline sont bien comprises dans d'autres domaines. Pour résoudre ce problème, Song et al^[53, 73], ont employé des principes théoriques pour étudier les structures électroniques et calculer les coefficients GSH dépendants de la fréquence des composés sélectionnés en vue de trouver les relations clés entre la structure et les propriétés ONL. Les structures électroniques et leurs éléments de matrice optique ont été calculés en utilisant la méthode d'onde plane augmentée linéarisée (FLAPW) avec l'approximation de densité locale d'échange (sx-LDA) mixée, ainsi que la forme Hedin-Lundqvist du potentiel de corrélation et d'échange (LDA)^[74]. La méthode (sx-LDA) avec l'approche (FLAPW) montre des grandes améliorations des états électroniques excités par rapport à (LDA) et donne d'excellentes estimations des gaps et des dispersions des bandes énergétiques^[75-80]. Pour comprendre la réponse du GSH des matériaux, Chung et al ont effectué des calculs ab-initio des coefficients GSH^[24, 36], en utilisant le formalisme appelé longueur de jauge dérivé par Aversa et Sipe^[81, 82]. Ces calculs ont été effectués sur $K_2P_2Se_6$, $KPSe_6$, $AAsQ_2$ ($A = Li, Na, Q = S, Se$), et les résultats (voir ci-dessus Tableau 1-1) démontrent la promesse de la théorie pour guider le développement et la sélection des matériaux ONL.

Conclusion

Des matériaux à large bande interdite ont été les sujets de plusieurs études théoriques et expérimentales, pour surmonter les difficultés qui apparaissent lors de leurs applications dans l'optique non linéaire et surtout la génération de la seconde harmonique GSH et l'oscillation paramétrique optique OPO. Le choix d'un matériau pour des applications ONL est basé sur certaines conditions dont la plus importantes est qu'il soit non-centrosymétrique. Comme il est nécessaire de prendre en compte un ensemble de propriétés physiques et chimiques telles que la stabilité chimique, la susceptibilité non linéaire, la biréfringence, la gamme de transparence. Les cristaux non linéaires peuvent être divisés en trois groupes : Le premier comporte les matériaux à haute susceptibilité $\chi^{(2)}$, et une faible bande interdite. Le

deuxième, les cristaux à large gap et faible $\chi^{(2)}$, pour ces deux groupes, les deux paramètres sont antagonistes, et leur utilisation en ONL est défavorable. Le troisième groupe, constitue les matériaux avec les meilleures valeurs de ces deux paramètres. À ce jour, des progrès considérables ont été réalisés dans la recherche de nouveaux cristaux non linéaires prometteurs parmi les chalcogénures ternaires et quaternaires, pour générer un rayonnement cohérent accordable dans le milieu de l'infrarouge. Auparavant, les propriétés ONL des échantillons en poudre et en forme de monocristal ont été étudiées à l'aide d'un laser à une seule ou au mieux quelques longueurs d'onde. Cela ne donne qu'une réponse partielle à la question de savoir si un matériau est bon pour les applications ONL ou non. Les études mentionnées ci-dessus ont montré que l'intensité GSH des matériaux ONL varie considérablement avec la longueur d'onde, et la réponse n'est pas constante même dans la région spectrale où ces matériaux doivent être optiquement transparents. Cela signifie qu'un bon matériau ONL dans une région du spectre, peut être mauvais dans une autre région. Par conséquent, les études ONL doivent être effectuées sur une portée spectrale aussi large que possible, ce qui est possible avec des calculateurs puissants en terme de vitesse et de mémoire vive.

Il est à noter que tous les calculs menés pendant ce travail ont été réalisés par une station de calcul comportant un processeur à 6 cœurs physiques de vitesse 3 GHz, et une ram de 64 GB, au sein du laboratoire des sciences des matériaux LPM où on a bénéficié des droits d'utilisation du code CASTEP sous la licence autorisée pour notre laboratoire.

CHAPITRE 2
L'OPTIQUE DES MILIEUX ANISOTROPES

Milieu optique linéaire

2.1 Introduction

En optique, nous sommes préoccupés par l'interaction de la lumière avec la matière. Aux intensités lumineuses relativement faibles qui se produisent normalement dans la nature, les propriétés optiques des matériaux sont tout à fait indépendantes de l'intensité d'illumination. Les ondes lumineuses sont capables de pénétrer et de passer à travers un milieu, et cela se produit sans aucune interaction mutuelle. Ce sont les propriétés optiques de la matière qui nous sont familiers grâce à notre sens visuel.

2.2 Transitions électroniques

La réponse d'un matériau linéaire à la sollicitation d'un rayonnement électromagnétique peut être décrite moyennant la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, qui est liée aux transitions produites par l'interaction entre les photons du rayonnement et les électrons du matériau. La théorie quantique de transition de bande à bande nous permet de recenser tous les types des transitions probables. En effet d'après la règle de Fermi^[83], la probabilité par unité de temps pour qu'une perturbation de premier ordre, de forme $\mathcal{A}e^{\pm i\omega t}$ produit une transition d'un état initial $|i\rangle$ d'énergie E_i à un état final $|f\rangle$ d'énergie E_f est :

$$\mathcal{P}_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \mathcal{A} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i \pm \hbar\omega) \quad (2-1)$$

Le signe $(-)$ correspond à une transition avec absorption d'un photon $\hbar\omega$, le signe $(+)$ à une transition accompagnée par une émission d'un photon $\hbar\omega$. Le choix de l'état initial et l'état final sélectionne la transition à prendre en considération, si l'état initial $|i\rangle$ est l'état fondamental, seuls les termes en relation avec l'absorption vont être pris en considération dans l'équation (2-1) et dans ce cas nous ne prévoyons pas d'émission. Généralement, il y a deux types de transitions absorbantes qui contribuent à la fonction diélectrique $\varepsilon(\omega)$, les transitions intra bandes et les transitions inter bandes. Dans les semi-conducteurs et les matériaux diélectriques à large gaps tels que les chalcopyrites et les chalcogènes, l'état fondamentale du cristal à $0^\circ K$ contient des bandes complètement remplis ou complètement vides, et par conséquent il y aura dominations des transitions interbandes dans le phénomène d'absorption. En outre les transitions intra bandes sont favorables dans les métaux ou les semi-conducteurs à des températures ambiantes ($300^\circ K$), ou les électrons libres contribuent à

l'absorption, pour des faibles énergies, en général dans la région infrarouge^[84]. Pour calculer la contribution à la fonction diélectrique des transitions inter bandes, on prend l'état fondamental comme état initial, qui correspond à la bande de valence (v) décrit par son fonction d'onde $\psi_{\vec{k}}^v$, et comme état final, l'état excité qui correspond à la bande de conduction (c) décrit par $\psi_{\vec{k}}^c$, et en utilisant l'opérateur Hamiltonien pour des électrons en interaction avec un champ électromagnétique, qui est une somme d'opérateurs mono électronique:

$$H_e = \frac{e}{m \cdot c} \sum_{i=1}^N \vec{A}(\vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i \quad 2-2$$

\vec{A} est le potentiel vecteur du champ électromagnétique, e , m , \vec{r} et \vec{p} sont respectivement la charge, la masse, le vecteur position et la quantité de mouvement de l'électron. Les éléments non nuls de la matrice de cet opérateur lient l'état fondamental $\psi_{\vec{k}}^v$ avec les états $\psi_{\vec{k}}^c$ ayant un seul électron excité sont :

$$\left\langle \psi_{\vec{k}_c}^c \left| H_e \right| \psi_{\vec{k}_v}^v \right\rangle = \frac{e}{m \cdot c} \left| \left\langle \psi_{\vec{k}_c}^c \left| \vec{A} \cdot \vec{p} \right| \psi_{\vec{k}_v}^v \right\rangle \right| \quad 2-3$$

Pour des radiations de fréquence ω , le vecteur potentiel \vec{A} peut avoir la forme d'une onde plane d'équation spatiotemporelle suivante :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = A_0 \vec{u} e^{-i(\omega t - \vec{k}_{ph} \cdot \vec{r})} \quad 2-4$$

\vec{u} est le vecteur unitaire qui indique la direction du champ électromagnétique, \vec{k}_{ph} est le vecteur d'onde du photon. La probabilité de transition de l'équation (2-1) devient.

$$\mathcal{P}_{\psi_{\vec{k}_c}^c \rightarrow \psi_{\vec{k}_v}^v} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m \cdot c} \right)^2 \left| \left\langle \psi_{\vec{k}_c}^c \left| e^{i\vec{k}_{ph} \cdot \vec{r}} \vec{u} \cdot \vec{p} \right| \psi_{\vec{k}_v}^v \right\rangle \right|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad 2-5$$

Qui est l'expression de base pour le calcul des constantes optiques dans la région fréquentielle des transitions interbandes. Ainsi l'élément de la matrice de l'équation (2-5) est nul sauf si la condition de conservation du vecteur quantité de mouvement dans le cristal est satisfaite, c'est-à-dire :

$$\vec{k}_c = \vec{k}_v + \vec{k}_{ph} \quad 2-6$$

Pour les domaines spectraux du visible et proche infrarouge, l'énergie d'un photon est de l'ordre de quelques eV , sa longueur d'onde est de l'ordre de quelques 10^4Å , et par suite le module de son vecteur d'onde est de l'ordre de :

$$\|\vec{k}_{ph}\| \approx \frac{2\pi}{10^4} \text{Å}^{-1}$$

En outre, étant donné que \vec{k}_v et \vec{k}_c sont confinés dans la première zone de Brillouin, et la plage de variation de leurs modules est de $2\pi/a$, avec a un paramètre d'ordre de quelques Å, c'est-à-dire :

$$\|\vec{k}_v\| \approx \|\vec{k}_c\| \approx 2\pi\text{Å}^{-1} \gg \frac{2\pi}{10^4}\text{Å}^{-1} \approx \|\vec{k}_{ph}\|$$

Ce qui nous permet de négliger \vec{k}_p devant \vec{k}_v et \vec{k}_c , et nous pouvons écrire :

$$\vec{k}_v \approx \vec{k}_c \tag{2-7}$$

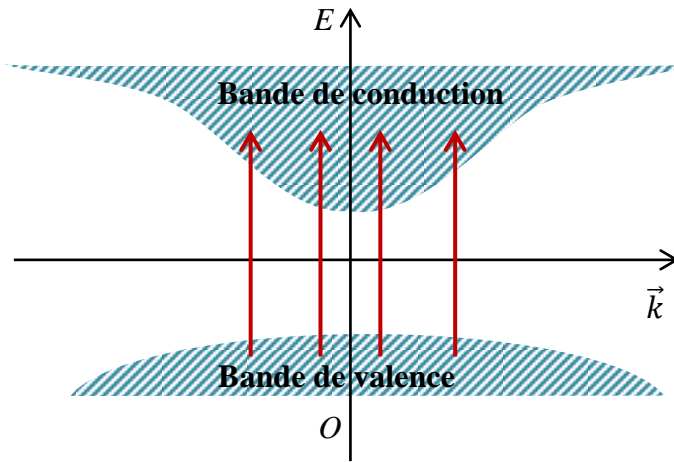


Figure 2-1 Représentation schématique d'un diagramme de bande d'énergie des transitions verticales produites par un champ de rayonnement

Ainsi que nous sommes arrivés à ce que seules les transitions verticales peuvent être induites dans un diagramme de bande d'énergie par le champ de rayonnement (Figure 2-1). On peut donc simplifier l'expression de la probabilité de transition par unité de temps donnée dans l'équation (2-5) comme :

$$\mathcal{P}_{\psi_{\vec{k}}^c \rightarrow \psi_{\vec{k}}^v} \approx \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m \cdot c} \right)^2 |\langle \psi_{\vec{k}}^c | \vec{u} \cdot \vec{p} | \psi_{\vec{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \tag{2-8}$$

Pour obtenir le nombre total $W(\omega)$ des transitions par unité de temps et par unité de volume provoquée par le champ électromagnétique pour une fréquence ω , il faut étendre la sommation de l'équation 2-8) sur tous les états possibles, c'est-à-dire on somme sur toutes les valeurs de \vec{k} , les spins, et sur l'indice v des bandes (occupées) et c des bandes (vides). Etant donné que les vecteurs \vec{k} autorisés sont répartis dans la zone de Brillouin avec une densité de $V / (2\pi)^3$ (V étant le volume du cristal) :

$$W(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m \cdot c} \right)^2 \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{p} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad 2-9)$$

L'intégrale est étendue sur la totalité de la première zone de Brillouin, et le facteur 2 résulte de l'intégration du variable de spin. Nous souhaitons maintenant déduire la relation entre l'expression 2-9) et les constantes optiques qui sont utilisés pour décrire les propriétés optiques linéaires de la matière. Ces propriétés peuvent être bien décrite en fonction de la constante diélectrique complexe $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ ou par la fonction complexe de l'indice de réfraction $\tilde{n} = n + ik$, où n est l'indice de réfraction ordinaire et k le coefficient d'extinction. Les constantes $\tilde{\epsilon}$ et \tilde{n} sont reliés par $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$. Le champ électromagnétique décrit par le potentiel vecteur 2-4) peut avoir la forme :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \omega A_0 \vec{u} e^{-i(\omega t - \vec{k}_{ph} \cdot \vec{r} + \varphi)} \quad 2-10)$$

Lorsqu'il pénètre dans un milieu diélectrique et se propage dans une direction \vec{u}_r , avec $\vec{r} = r\vec{u}_r$, $\vec{k}_{ph} = \frac{\tilde{n}}{c}\vec{u}_r$

On peut écrire :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \omega A_0 \vec{u} e^{-i(\omega t - \omega \frac{n+ik}{c} r + \varphi)} \quad (2-11)$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \omega A_0 e^{-\omega \frac{k}{c} r} \vec{u} e^{-i(\omega t - \omega \frac{n}{c} r + \varphi)} \quad 2-12)$$

Son intensité I est proportionnelle au carré de son module, c'est-à-dire :

$$I \propto (\omega A_0)^2 e^{-2\omega \frac{k}{c} r} \quad 2-13)$$

Ainsi on obtient le coefficient d'absorption α comme étant le facteur d'atténuation de l'onde lors de sa propagation dans le matériau :

$$\alpha = 2\omega \frac{k}{c} \quad 2-14)$$

D'après $\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2$ on peut exprimé ϵ_1 et ϵ_2 en fonction de n et k de sorte que $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ et $\epsilon_2 = 2nk$, ce qui nous permet d'évalué le coefficient d'absorption α en fonction de ϵ_2 .

$$\alpha = \frac{\omega}{nc} \epsilon_2 \quad (2-15)$$

Dans un milieu diélectrique, la densité moyenne d'énergie U d'un champ électromagnétique décrit par l'équation 2-12), est liée aux constantes optiques par la relation :

$$U = \frac{n^2 A_0^2 \omega^2}{2\pi c^2} \quad 2-16)$$

Il est également connu que le rayonnement se propage dans un tel milieu avec une vitesse $v = \frac{c}{n}$. Et le coefficient d'absorption est défini comme étant le rapport entre l'énergie absorbée par unité de temps et unité de volume et le flux d'énergie reçu par le milieu.

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{U \cdot v} \quad (2-17)$$

En utilisant l'équation 2-9), nous pouvons maintenant obtenir des expressions microscopiques pour le coefficient d'absorption et les autres constantes optiques.

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2\omega} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{p} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (2-18)$$

On utilisant (2-15) on obtient :

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2\omega^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} |\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{p} | \psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \quad (2-19)$$

Ceci est l'expression de base qui relie la structure de bande avec les propriétés optiques, elle est implémentée dans tous les codes de calcul, elle est aussi préférée par rapport aux autres expressions apparentées aux constantes optiques, car elle ne dépend pas de l'indice de réfraction. L'expression quantique $\varepsilon_1(\omega)$, peut être obtenue en utilisant la relation de dispersion de KRAMERS-KRONIG^[85].

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \omega' \varepsilon_2(\omega') \frac{1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2-20)$$

indique la partie principale de l'intégrale. En remplaçant (2-19) dans (2-20) on trouve :

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \sum_{v,c} \int_{BZ} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \frac{|\langle \psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{p} | \psi_k^v \rangle|^2}{(E_c - E_v)/\hbar} \frac{1}{(E_c - E_v)^2/\hbar^2 - \omega^2} \quad (2-21)$$

En principe, les relations (2-20) et (2-21) permettent le calcul de toutes les constantes optiques une fois la structure de bande est connue. Les constantes optiques satisfont certaines relations générales qui sont souvent utilisés pour tester la cohérence des approximations impliquées dans leur calcul. Les plus utilisés parmi ces relations sont les règles de sommation suivantes :

❖ La règle de sommation sur $\varepsilon_2(\omega)$:

$$\int_0^{\infty} \omega \varepsilon_2(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 \quad (2-22)$$

ω_p est la fréquence du plasma ou la fréquence de coupure, elle est donnée par :

$$\omega_p = 2e \sqrt{\frac{\pi\eta}{m}} \quad (2-23)$$

η désigne la densité d'électrons qui participent aux transitions.

- ❖ La règle de sommation particulière qui décrit la relation de dispersion dans le cas limite statique :

$$\varepsilon_1(0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\omega} d\omega \quad (2-24)$$

Les règles de sommation sur l'indice de réfraction pour les milieux isotropes :

$$\int_0^{\infty} (n(\omega) - 1) d\omega = 0 \quad (2-25)$$

$$\int_0^{\infty} \omega k(\omega) d\omega = \frac{\pi}{4} \omega_p^2 \quad (2-26)$$

2.3 Propagation d'une OEM dans un diélectrique

Un matériau diélectrique sollicité par le champ électrique \vec{E} d'une onde électromagnétique, est susceptible de modifier ce champ, en créant une infinité de dipôles microscopiques polarisés \vec{p}_i , et la dépendance de cette réponse au champ électrique peut être linéaire ou non linéaire. A l'échelle macroscopique, il est commode de travailler avec le moment dipolaire par unité de volume $\vec{P}(\vec{r})$, définie par :

$$\vec{P}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_{i \in \Omega} \vec{p}_i \quad (2-27)$$

2.3.1 Structure de l'OEM dans un milieu optique

Dans un diélectrique linéaire et homogène, le vecteur déplacement \vec{D} et champ électrique \vec{E} sont liée par la relation linéaire :

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} \quad (2-28)$$

ou ε est en générale un tenseur de rang 2, représenté dans un repère cartésien (O, x, y, z) par une matrice symétrique d'éléments ε_{ij} de dimension 3×3 avec $i, j \in (x, y, z)$. Dans ce repère la relation (2-28) peut être présentée sous la forme :

$$D_i = \sum_{j=x}^z \varepsilon_{ij} E_j \quad / \quad (i = x, y, z) \quad (2-29)$$

Le tenseur permittivité relative ε_{ij} est réel (pour les milieu sans pertes) et symétrique (hermitien), et de ce fait il est diagonalisable, c'est à dire qu'il existe un système d'axes particulier (O, x, y, z) , appelés axes principaux du milieu tel que ε_{ij} soit diagonal. Dans ce système d'axes, on peut écrire :

$$D_i = \varepsilon_{ii}E_i / (i = x, y, z) / \varepsilon_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_i \text{ pour } i = j \\ 0 \text{ pour } i \neq j \end{cases} \quad (2-30)$$

2.3.1.1 Milieu optique linéaire isotrope

Si en plus de sa linéarité et son homogénéité, le milieu est optiquement isotrope, la permittivité devient scalaire ($\forall i: \varepsilon_i = \varepsilon$), l'indice de réfraction ($n = \sqrt{\varepsilon}$) est indépendant de la direction de la propagation, et les deux vecteurs \vec{E} et \vec{D} sont colinéaires, c'est le cas de la plus part des cristaux cubiques.

2.3.1.2 Milieu optique linéaire anisotrope

Dans un tel milieu, le tenseur permittivité ε_r est :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{pmatrix} / \varepsilon_x \neq \varepsilon_y \neq \varepsilon_z \quad (2-31)$$

Et de ce fait les deux vecteurs \vec{D} et \vec{E} ne sont plus colinéaires ($D_i = \varepsilon_i E_i$) (Figure 2-2 a).

2.3.1.3 Structure de l'onde

Le milieu est non magnétique, ($\vec{H} \parallel \vec{B}$) les équations de Maxwell donnent : $\vec{k} \wedge \vec{E} = \omega \vec{B}$, $\vec{k} \wedge \vec{B} = -\omega \mu_0 \vec{D}$, $\vec{k} \cdot \vec{D} = 0$ et $\vec{k} \cdot \vec{B} = 0$. Ainsi les vecteurs $(\vec{B}, \vec{k}, \vec{D})$ forment un trièdre directe. Le plan contenant \vec{D} et \vec{k} est le plan de polarisation de l'onde, alors que le plan défini par \vec{D} et \vec{B} , perpendiculaire a \vec{k} , est le plan d'onde. Le vecteur \vec{R} n'est plus colinéaire a \vec{k} dans un tel milieu (Figure 2-2 b).

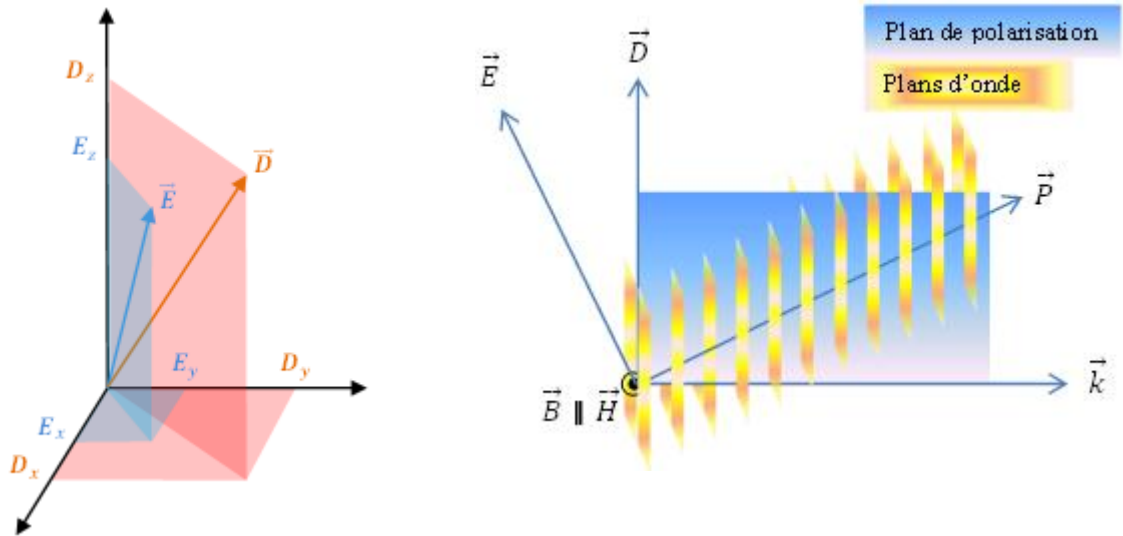


Figure 2-2 a) Représentation spatiale de la relation entre \vec{D} et \vec{E} dans un milieu anisotrope
b) Illustration des plans d'onde et plan de polarisation

2.3.2 Equations aux indices

Dans un milieu anisotrope, les indices de réfraction suivant les directions diélectriques principales sont :

$$n = \begin{pmatrix} n_x & 0 & 0 \\ 0 & n_y & 0 \\ 0 & 0 & n_z \end{pmatrix} / n_i = \sqrt{\frac{\epsilon_i}{\epsilon_0}} \quad (i = x, y, z) \quad (2-32)$$

Si on suppose qu'une onde électromagnétique se propageant suivant une direction quelconque $\vec{k} = k\vec{u}$, dans un milieu (LHA) avec \vec{u} un vecteur unitaire de cosinus directeurs (α, β, γ) , l'indice de réfraction n dans cette direction obéit à l'équation de surface des indices suivante :

$$\frac{n_x^2 \alpha^2}{n^2 - n_x^2} + \frac{n_y^2 \beta^2}{n^2 - n_y^2} + \frac{n_z^2 \gamma^2}{n^2 - n_z^2} = 0 \quad (2-33)$$

ette équation est connue sous le nom de l'équation de Fresnel. On peut la réécrire sous une équation polynomiale bicarrée en n appelé équation aux indices, de forme :

$$An^4 + Bn^2 + C = 0 \quad (2-34)$$

2.3.3 La biréfringence

L'équation (2-34) permet de déterminer l'indice de réfraction dans la direction du vecteur d'onde \vec{k} , définie par les cosinus directeurs (α, β, γ) , connaissant les indices principaux (n_x, n_y, n_z) . A chaque direction de vecteur d'onde correspond deux valeurs n_1^2 et n_2^2 racines de l'équation (2-34), et deux vitesses de phase $v_1 = \frac{c}{n_1}$ et $v_2 = \frac{c}{n_2}$. Ainsi, dans

chaque direction peuvent se propager deux ondes planes progressive l'une avec la vitesse v_1 et l'autre avec la vitesse v_2 . La propriété d'avoir deux indices de réfraction dans une direction données dans un milieu anisotrope, s'appelle la biréfringence. Les conséquences importantes de la linéarité d'un milieu diélectrique sont :

- Les ondes électromagnétiques obéissent au principe de superposition qui stipule que si deux ondes électromagnétiques peuvent se propager dans le milieu, alors il en est de même de toute combinaison linéaire de ces ondes.
- La pulsation de la lumière qui traverse le milieu ne change pas.
- L'indice de réfraction du milieu est indépendant de l'intensité de la lumière
- Si plus d'un faisceau lumineux traversent le milieu dans la même région, ils n'interagissent pas entre eux. C'est à dire que chacun d'eux se propage comme si les autres n'existent pas.

2.3.4 Comportement d'un milieu optique linéaire

Dans un diélectrique linéaire et homogène, la densité de polarisation $\vec{P}(\vec{r})$ et le champ électrique $\vec{E}(\vec{r}, t)$ sont liés par la relation :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2-35)$$

La susceptibilité linéaire χ du milieu est un tenseur de rang 2, qui peut être représenté dans un repère cartésien (O, x, y, z) par une matrice symétrique d'éléments χ_{ij} de dimension 3×3 avec $i, j \in (x, y, z)$. Donc on peut écrire la relation (2-37) en faisant intervenir les composantes cartésiennes dans ce repère sous la forme :

$$P_i(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^3 \chi_{ij} E_j(\vec{r}, t) \quad / \quad (1 \equiv x, 2 \equiv y, 3 \equiv z) \quad (2-36)$$

Le comportement de la lumière se distingue suivant la nature du matériau qu'elle traverse, on répertorie ainsi trois grandes classes de matériaux, dont à chacune correspond des symétries cristallines particulières, on peut alors classer les différentes symétries cristallines suivant ces trois catégories à partir de l'expression de susceptibilité dans une base principale :

$$\chi_{ij} = \begin{pmatrix} \chi_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{zz} \end{pmatrix} \quad (2-37)$$

2.3.4.1 Matériaux isotropes

Si le milieu est optiquement isotrope, la susceptibilité est un scalaire, et vérifié :

$$\chi_{ij} = \chi \delta_{ij} \quad (2-38)$$

Cela signifie que tous les axes principaux sont équivalents et la surface d'onde est unique et sphérique. Les matériaux concernés sont :

- Les matériaux à symétrie cubique (GaAs, AlAs, Si....)
- Les matériaux amorphes (Verre, Eau...)

L'indice de réfraction est aussi unique dans toutes les directions

$$n = \sqrt{1 + \chi} \quad (2-39)$$

2.3.4.2 Matériaux anisotropes uniaxes

C'est le cas où deux des trois susceptibilités principales sont identiques, par exemple $\chi_{xx} = \chi_{yy} = \chi_o$, la troisième est notée χ_e . Dans ce cas seulement deux axes sont équivalents (x et y), le troisième est un axe de symétrie, appelé l'axe optique du milieu.

$$\begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1 + \chi_o} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{1 + \chi_o} & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{1 + \chi_e} \end{pmatrix} \quad (2-40)$$

Les matériaux concernés sont :

- Les cristaux à symétrie tétragonale, un axe optique d'ordre 4.
Exemple : TiO_2 (Rutile) uniaxe positive ($n_o = 2.616$ et $n_e = 2.903$).
- Les cristaux à symétrie hexagonale, un axe optique d'ordre 3 (001). Exemple : ZnO uniaxe positive ($n_o = 1.990$ et $n_e = 2.006$).
- Les cristaux à symétrie trigonale, un axe optique d'ordre 3 (111).
Exemples : SiO_2 (Quartz) uniaxe positive ($n_o = 1.544$ et $n_e = 1.553$), CaCO_3 (Calcite) uniaxe négative ($n_o = 1.658$ et $n_e = 1.486$).

Dans ce cas la surface des indices de l'équation 2-33) est constitué de deux nappes d'équations :

$$\frac{1}{n^2} = \frac{1}{n_o^2} \quad \text{Sphère de rayon } n_o \quad (2-41)$$

$$\frac{1}{n^2} = \frac{\alpha^2 + \beta^2}{n_e^2} + \frac{\gamma^2}{n_o^2} \quad \text{Ellipsoïde de révolution autour de } Oz \quad (2-42)$$

Pour un cristal uniaxe négatif ($n_o > n_e$) l'ellipsoïde est inclut dans la sphère (Figure 2-3) ayants deux point tangentes polaire suivant l'axe optique. Dans le cas ou ($n_o < n_e$) c'est à dire un cristal uniaxe positive c'est la sphère qui sera inclut dans l'ellipsoïde.

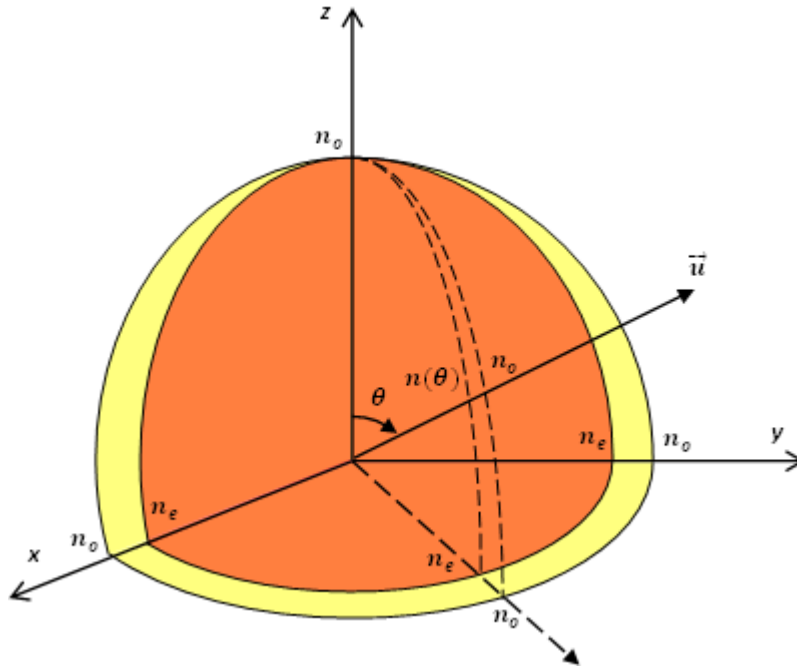


Figure 2-3 Surface des indices dans un cristal uniaxe négatif

Sachant que (α, β, γ) sont les cosinus directeurs de la direction de propagation \vec{u} , on peut écrire $\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1$, et d'après (Figure 2-3) $\gamma = \cos\theta$, donc $\alpha^2 + \beta^2 = \sin^2\theta$, ce qui nous permet de réécrire la relation (2-42) sous la forme d'un indice variable en fonction de θ , c'est adire en fonction de la direction de propagation \vec{u} .

$$n^2(\theta) = \frac{n_o^2 n_e^2}{n_o^2 \sin^2(\theta) + n_e^2 \cos^2(\theta)} \quad n_e \leq n(\theta) \leq n_o \quad (2-43)$$

2.3.4.3 Matériaux anisotropes biaxes

C'est le cas où tous les indices principaux sont différents, et par suite aucune direction n'est équivalente à une autre. Ce type de matériau est caractérisé par deux axes optiques. Les matériaux concernés sont :

- Les cristaux à symétrie triclinique

Exemple : (Mica) ($n_1 = 1.552$; $n_2 = 1.582$; $n_3 = 1.588$).

- Les cristaux à symétrie monoclinique.

Exemples : $[\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH})]_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5$ (Trémolite) ($n_1 = 1.552; n_2 = 1.582; n_3 = 1.588$).

- Les cristaux à symétrie orthorhombique

Exemples : BeAl_2O_4 (Alexandrite) ($n_1 = 1.744; n_2 = 1.747; n_3 = 1.753$).

Dans ce cas les deux nappes de surface des indices se chevauchent. A partir de l'équation 2-33) on peut tracer leurs projections sur les plans (Figure 2-4)

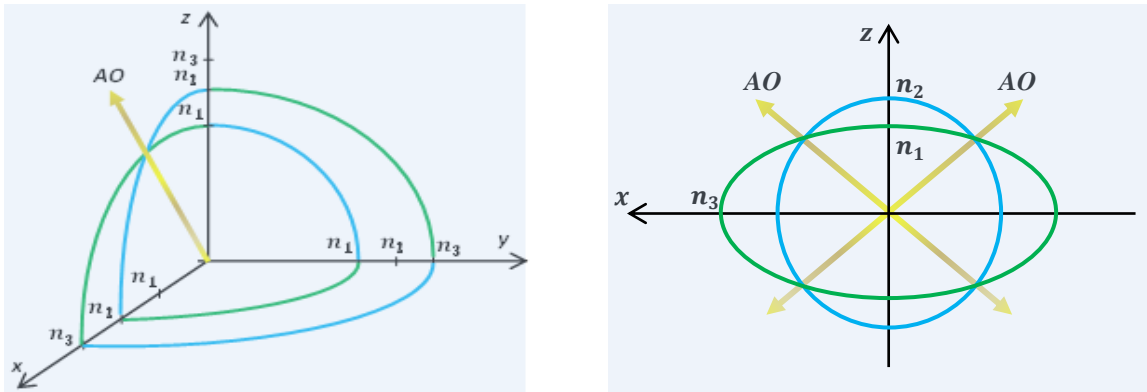


Figure 2-4 Projections des surfaces des indices sur les plans principaux

2.3.5 Les effets électro-optiques

On définit le tenseur d'imperméabilité diélectrique comme le tenseur inverse de permittivité :

$$\underline{\eta} = \underline{\varepsilon}^{-1} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_{xx}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_{yy}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_{zz}^2} \end{pmatrix} \quad (2-44)$$

L'ellipsoïde des indices est la forme quadratique représentative du tenseur d'imperméabilité électrique :

$$\sum_{i,j} \frac{1}{n_{ij}^2} x_i x_j = 1 \quad (2-45)$$

Dans un repère d'axes principaux, l'ellipsoïde des indices prend la forme canonique :

$$\frac{x^2}{n_{xx}^2} + \frac{y^2}{n_{yy}^2} + \frac{z^2}{n_{zz}^2} = 1 \quad (2-46)$$

Lorsqu'un champ électrique statique ou lentement variable \vec{E} est appliqué à un milieu transparent, sa distribution de charge subit des déformations qui engendrent des modifications sur le tenseur d'imperméabilité :

$$\Delta \underline{\eta}_{ij} = \left(\underline{\eta}_{ij} \right)_{\vec{E}} - \underline{\eta}_{ij} \quad (2-47)$$

Ces modifications sont généralement faibles, et peuvent être décrites par un développement limité en puissance du champ électrique :

$$\Delta \eta_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{k,l} s_{ijkl} E_k E_l + \dots \quad (2-48)$$

Le terme linéaire en champ correspond à l'effet Pockels (1893) et le terme quadratique correspond à l'effet Kerr (1875). Les termes d'ordre supérieur sont généralement négligés. r_{ijk} est le coefficient électro-optique linéaire, c'est un tenseur de rang 3 à 27 éléments. s_{ijkl} est le coefficient électro-optique quadratique, c'est un tenseur de rang 4. Dans notre travail on ne s'intéresse que par le coefficient r_{ijk} .

2.3.6 Propriétés du tenseur électro-optique linéaire

La symétrie du tenseur $\underline{\eta}$ ($\eta_{ij} = \eta_{ji}$) implique celle de \underline{r} par rapport aux deux premiers indices, il en résulte que $r_{ijk} = r_{jik}$. La permutation entre i et j réduit le nombre de composants indépendants de \underline{r} à 18. Cette propriété permet d'introduire des indices contractés pour simplifier les notations sur le couple d'indices (ij) :

(11)=1, (22)=2, (33)=3, (23)=(32)=4, (13)=(31)=5, (12)=(21)=6. Par exemple :

$$r_{11k} = r_{1k}, r_{4k} = r_{23k} = r_{32k} \text{ et } r_{6k} = r_{12k} = r_{21k}.$$

Le tenseur \underline{r} prend la forme :
$$\underline{r} = \begin{pmatrix} r_{11} & r_{12} & r_{13} \\ r_{21} & r_{22} & r_{23} \\ r_{31} & r_{32} & r_{33} \\ r_{41} & r_{42} & r_{43} \\ r_{51} & r_{52} & r_{53} \\ r_{61} & r_{62} & r_{63} \end{pmatrix}.$$

2.3.6.1 L'effet de la symétrie sur le tenseur électro-optique

Pour un matériau possédant la symétrie d'inversion, c'est à dire invariant lors d'un changement de (x, y, z) en $(-x, -y, -z)$, le tenseur électro-optique linéaire est nul. Dans le cas général, la structure de \underline{r} est affectée par les propriétés de symétrie du matériau, il

possède plus ou moins d'éléments indépendants ou nuls. Le (Tableau 2-1) présente des exemples pour des matériaux d'usage courant.

Tableau 2-1: Exemples de structures du tenseur électro-optique linéaire

Tetragonal : $\overline{42m}$ ($2 \parallel z$) KH ₂ PO ₄ (KDP)	Trigonal : $3m$ ($3 \equiv (111)$) LiNbO ₃	Cubique : 23 BGO, BSO
$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{63} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ r_{41} & 0 & 0 \\ 0 & r_{41} & 0 \\ 0 & 0 & r_{41} \end{pmatrix}$

2.3.6.2 L'effet Pockels

En soumettant un cristal à champ électrique \vec{E} , l'ellipsoïde des indices s'écrit en présence d'effet électro-optique linéaire :

$$\sum_{i,j} \left(\left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) + \sum_k r_{ijk} E_k \right) x_i x_j = 1 \quad (2-49)$$

Pour le KDP par exemple, qui est un cristal uniaxe, lorsqu'il est soumis à un champ \vec{E} suivant Oz , cette équation s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63} E_z xy = 1 \quad (2-50)$$

Le champ électrique à modifier la forme de l'ellipsoïde des indices en introduisant des termes croisés, ce qui prouve l'existence d'une nouvelle base principale (ox', oy', oz') , avec des nouveaux indices. Pour les avoir, on doit diagonaliser le tenseur imperméabilité modifié.

$$\underline{\eta}_{ij}(\vec{E})_{/(0,x,y,z)} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} & r_{63} E_z & 0 \\ r_{63} E_z & \frac{1}{n_o^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (2-51)$$

Ce qui donne :

$$\underline{\eta}_{ij}(\vec{E})_{/(0,x',y',z')} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_{x'}^2} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_{y'}^2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_{z'}^2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} + r_{63} E_z & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} - r_{63} E_z & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n_e^2} \end{pmatrix} \quad (2-52)$$

Les nouveau axes principaux suivent les vecteurs propres :

$$\begin{cases} \vec{u}_{x'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\vec{u}_x + \vec{u}_y) \\ \vec{u}_{y'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\vec{u}_x + \vec{u}_y) \\ \vec{u}_{z'} = \vec{u}_z \end{cases}$$

L'ellipsoïde des indices dans la nouvelle base prend la forme :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{63}E_z\right)x'^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{63}E_z\right)y'^2 + \frac{1}{n_e^2}z'^2 = 1 \quad (2-53)$$

Le cristal uniaxe est donc devenu biaxe sous l'effet du champ électrique \vec{E} . Les nouveau indices principaux sont définit par :

$$\begin{cases} n_{x'} \simeq n_o - \frac{1}{2}n_o^3r_{63}E_z \\ n_{y'} \simeq n_o + \frac{1}{2}n_o^3r_{63}E_z \\ n_{z'} = n_e \end{cases} \quad (2-54)$$

Dans le cas générale, pour déterminer les propriétés optiques d'un matériau anisotrope présentant l'effet Pockels en présence d'un champ électrique $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$, on doit suivre les étapes suivantes :

- Déterminer les axes (Ox, Oy, Oz) et les indices (n_x, n_y, n_z) principaux en l'absence du champ \vec{E} .
- Consulter les valeurs appropriées de r_{ij} à partir des tables des base des données.
- Déterminer les éléments du tenseur imperméabilité en utilisant la relation :

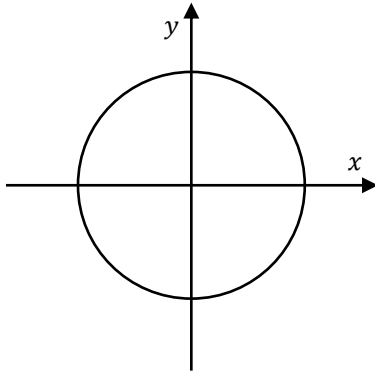
$$\eta_{ij}(\vec{E}) = \eta_{ij}(\vec{0}) + \sum_k r_{ijk}E_k .$$

- Ecrire l'équation de l'ellipsoïde des indices modifié :
$$\sum_{i,j} \eta_{ij}(\vec{E})x_i x_j = 1 .$$
- Déterminer les axes (Ox', Oy', Oz') de l'ellipsoïde modifié, en diagonalisant la matrice $\eta_{ij}(\vec{E})$ puis trouver les indices $(n_{x'}, n_{y'}, n_{z'})$ principaux correspondants.
- Compte tenu de la direction de propagation de la lumière, trouver les modes normaux et leurs indices de réfraction associés en utilisant l'ellipsoïde des indices.

Tableau 2-2: Effet Pockels sur un cristal KDP

$$\vec{E} = \vec{0}$$

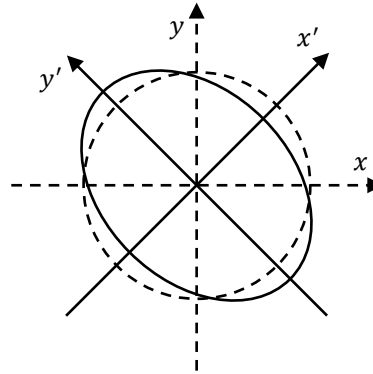
$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1$$



$$\vec{E} = E_z \vec{u}_z$$

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63}E_z xy = 1$$

$$\frac{x'^2}{n_{x'}^2} + \frac{y'^2}{n_{y'}^2} + \frac{z'^2}{n_{z'}^2} = 1$$



Milieu optique non linéaire

2.4 Introduction

Cette partie de ce chapitre, fournit une brève introduction aux phénomènes optiques non linéaires de base. L'optique non linéaire est une branche de l'optique qui étudie l'interaction de la lumière avec la matière dans le temps où la réponse de celle-ci au champ électromagnétique appliqué est non linéaire en amplitude de ce champ. Les phénomènes optiques non linéaires ne font pas partie de notre expérience quotidienne. Leur découverte et développement ont été seulement possible après l'invention du laser. A des intensités lumineuses faibles, les propriétés des matériaux restent indépendantes de l'intensité de l'illumination. Le principe de superposition est vrai dans ce régime, et les ondes lumineuses peuvent traverser des matériaux ou être réfléchies par les interfaces sans interagir les unes avec les autres. Les sources laser, fournissent des intensités lumineuses suffisamment élevées au point de modifier les propriétés optiques des matériaux. Les ondes lumineuses peuvent alors interagir les unes avec les autres, échangeant la quantité de mouvement et l'énergie, et le principe de superposition n'est plus valide. Cette interaction d'ondes lumineuses peut aboutir à la génération des champs optiques à des nouvelles fréquences, y compris les harmoniques optiques multiples de rayonnement incident et des signaux de somme ou de différence de fréquence. Dans le domaine fréquentiel d'une réponse optique non linéaire d'un matériau, on néglige le déplacement des ions et on s'intéresse seulement à la polarisation électronique. Dans ce domaine, les fréquences des ondes électromagnétiques (OEM) sont supérieures à celles des vibrations des ions et inférieures aux fréquences d'excitations des électrons.

2.5 Milieu optique non linéaire

La relation linéaire (2-36) qui exprime le vecteur polarisation (la densité de polarisation) en fonction du champ électrique, est une bonne approximation pour décrire l'interaction d'un milieu diélectrique avec une onde électromagnétique de faible intensité (source optique classique). Cette approximation n'est plus valide lorsqu'on utilise un rayonnement de forte intensité produit par des sources laser, à cause d'apparition des phénomènes non linéaires qui révèlent d'autres propriétés optiques concernant le matériau. On peut citer parmi ces phénomènes ce qui suit :

- Le principe de superposition n'est pas respecté
- L'indice de réfraction et la vitesse de propagation de la lumière dans le milieu varient en fonction de l'intensité lumineuse.
- Lorsque la lumière traverse un milieu non linéaire, elle peut changer de pulsation, et passe d'une couleur à une autre.
- Les différents faisceaux lumineux peuvent s'interagir entre eux par l'intermédiaire du milieu.

Dans l'optique non linéaire, la propriété de non linéarité est attribuée au milieu traversé par la lumière, et non à la lumière elle-même, parce qu'aucun phénomène non linéaire ne peut apparaître lors de la propagation de la lumière dans le vide.

2.5.1 Ordre de non-linéarité

Pour décrire un milieu non linéaire, on doit développer le vecteur polarisation $\vec{P}(r, t)$ aux ordres successifs en champ électrique $\vec{E}(r, t)$ toute en se plaçant sous l'hypothèse que les non linéarités restent faibles. Donc la densité de polarisation peut être développée en série de Taylor :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots = \vec{P}^{(1)} + \vec{P}^{(2)} + \vec{P}^{(3)} + \dots \quad 2-55$$

Dans l'expression 2-55), le premier terme, c'est le terme linéaire qui domine pour des faibles intensités du champ électrique, ils correspondent aux propriétés optiques linéaires tel que : l'indice de réfraction, coefficient d'absorption, biréfringence. Le deuxième terme fait intervenir le produit de deux composantes du champs électriques, il représente une non linéarité d'ordre 2, il est responsable de tous les effets non linéaires du second ordre. Le troisième terme décrit une non linéarité d'ordre 3 et ainsi de suite. Le nombre entre parenthèses en haut indique l'ordre de la susceptibilité. Les termes au-delà d'ordre 3 sont plus en plus négligeables. Ainsi un milieu diélectrique non linéaire est caractérisé par ses susceptibilités, linéaire ($\chi_{ij}^{(1)}$), non linéaire d'ordre 2 ($\chi_{ijk}^{(2)}$) et non linéaire d'ordre 3 ($\chi_{ijkl}^{(3)}$).

2.5.2 Symétrie et susceptibilité

2.5.2.1 L'effet du centre d'inversion sur la non linéarité

Un matériau qui possède un centre d'inversion, c'est-à-dire un matériau centrosymétrique, ne change pas d'environnement et de propriétés lorsqu'on passe d'un point (x, y, z) au point $(-x, -y, -z)$, d'après le principe de Curie Newman^[86]. L'inversion du

champ électrique \vec{E} , doit produire une inversion de la densité de polarisation, ce qui n'est possible que si le terme d'ordre 2 dans le développement de \vec{P} est nul. C'est-à-dire que dans les milieux centrosymétriques, il n'y a pas de non linéarité d'ordre 2 ($d_{ijk} = 0$). L'ordre de non linéarité le plus bas est l'ordre 3. Par contre il existe en générale une non linéarité d'ordre 2 dans les matériaux non centrosymétriques.

2.5.2.2 L'effet de symétrie sur la susceptibilité d'ordre 2

Dans les milieux anisotropes, les susceptibilités $\chi_{ij}^{(1)}$, $\chi_{ijk}^{(2)}$ et $\chi_{ijkl}^{(3)}$ sont des tenseurs de rang 2, 3 et 4 respectivement. En développant le terme quadratique de l'équation 2-55) selon la direction x par exemple:

$$P_x^{(2)} = \varepsilon_0 (\chi_{xxx}^{(2)} E_x E_x + \chi_{xxy}^{(2)} E_x E_y + \chi_{xxz}^{(2)} E_x E_z + \chi_{xyx}^{(2)} E_y E_x + \chi_{xyy}^{(2)} E_y E_y + \chi_{xyz}^{(2)} E_y E_z + \chi_{zxx}^{(2)} E_z E_x + \chi_{xzy}^{(2)} E_z E_y + \chi_{xzz}^{(2)} E_z E_z) \quad 2-56)$$

Les directions y et z nous donnent des expressions pareilles. Le tenseur $\underline{\chi}_{ijk}^{(2)}$ prend la forme :

$$\underline{\chi}_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xyx}^{(2)} & \chi_{xyy}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{xzy}^{(2)} & \chi_{xzz}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyy}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} & \chi_{yzy}^{(2)} & \chi_{yzz}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} \end{pmatrix} \quad 2-57)$$

La symétrie de permutation intrinsèque entre les deux derniers indices, égalise les colonnes (2, 4), (3, 7) et (6, 8) et par conséquent réduit le nombre d'éléments indépendants de 27 à 18.

Après réorganisation :

$$\underline{\chi}_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \quad 2-58)$$

La symétrie de Kleinman^[85], égalise tous les éléments possédants le même triplet d'indices quel que soit leur permutation. De ce fait le nombre d'éléments indépendants de $\underline{\chi}_{ijk}^{(2)}$ diminue à 10.

$$\underline{\chi}_{ijk}^{(2)} = \begin{pmatrix} \chi_{xxx}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xyz}^{(2)} & \chi_{xxz}^{(2)} & \chi_{xxy}^{(2)} \\ \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yyz}^{(2)} & \chi_{yxx}^{(2)} & \chi_{yyx}^{(2)} \\ \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} & \chi_{zxx}^{(2)} & \chi_{zxy}^{(2)} \end{pmatrix} \quad 2-59)$$

Les opération de symétrie du système cristallin, réduisent notablement le nombre d'éléments non nuls et indépendants dans $\underline{\chi}_{ijk}^{(2)}$. Plus le degré de symétrie du cristal est grand, plus le

nombre d'éléments est faible^[83]. Il est égal à (10) par exemple pour une structure triclinique (classe de faible symétrie), et (0) pour une structure cubique (haute symétrie classe 432).

On peut exprimer la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, en fonction d'un coefficient d_{ijk} tel que :

$$d_{ijk} = \frac{1}{2} \chi_{ijk}^{(2)} \quad (2-60)$$

Il est préférable de présenter le tenseur (2-59) avec les coefficients d_{ijk} . On utilise souvent la notation contracté (Tableau 2-3) des deux derniers indices avec les correspondances suivants.

Tableau 2-3: Correspondances de notation contracté

jk	xx	yy	zz	$yz = zy$	$xz = zx$	$xy = yx$
m	1	2	3	4	5	6

Les matériaux qui nous intéressent dans ce travail, sont répartis sur quelques classes de symétrie dont le tenseur \underline{d}_{im} est représenté dans le (Tableau 2-4).

Tableau 2-4: Tenseur \underline{d}_{im} des coefficients non linéaires quadratiques

$m \perp y$	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & d_{12} \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & d_{13} & 0 \end{pmatrix}$	$mm2$ $2 \parallel z$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{15} & d_{24} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$	$mm2$ $2 \parallel x$	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{12} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{13} & 0 \end{pmatrix}$
$\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$	$\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \bar{d}_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{15} & \bar{d}_{15} & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{pmatrix}$

2.6 Polarisation d'ordre 2 induite dans un matériau ONL

La polarisation d'ordre 2 induite dans un milieu ONL sous l'effet de la propagation de

deux ondes électromagnétiques $\vec{E}_1 \begin{pmatrix} E_{1x} \\ E_{1y} \\ E_{1z} \end{pmatrix}$ et $\vec{E}_2 \begin{pmatrix} E_{2x} \\ E_{2y} \\ E_{2z} \end{pmatrix}$ prend la forme générale :

$$\begin{pmatrix} P_x^{(2)} \\ P_y^{(2)} \\ P_z^{(2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{1x}E_{2x} \\ E_{1y}E_{2y} \\ E_{1z}E_{2z} \\ E_{1y}E_{2z} + E_{2y}E_{1z} \\ E_{1x}E_{2z} + E_{2x}E_{1z} \\ E_{1x}E_{2y} + E_{2x}E_{1y} \end{pmatrix} \quad (2-61)$$

2.7 Génération de nouvelles fréquences

Plusieurs fréquences peuvent être générées à cause de la non linéarité d'ordre 2 du matériau^[87]. En effet, supposons qu'on a un champ qui est une superposition de deux ondes planes monochromatiques oscillants aux fréquences ω_1 et ω_2 :

$$\vec{E} = \vec{E}_1 \cos \omega_1 t + \vec{E}_2 \cos \omega_2 t \quad 2-62)$$

Si l'on considère un matériau avec une susceptibilité non linéaire $\chi_{ijk}^{(2)}$ non nulle, la polarisation non linéaire ($\vec{P}^{(2)} = \varepsilon_0 \underline{\chi}^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E}$), dépend du carré du champ électrique.

$$\vec{P}^{(2)} \propto (E_1^2 \cos^2 \omega_1 t + E_2^2 \cos^2 \omega_2 t + 2E_1 E_2 \cos \omega_1 t \cos \omega_2 t) \quad 2-63)$$

En utilisant les relations trigonométriques :

$$\cos^2 \alpha = \frac{1 + \cos 2\alpha}{2}; \quad \cos \alpha \cos \beta = \frac{\cos(\alpha + \beta) + \cos(\alpha - \beta)}{2}$$

$$\vec{P}^{(2)} \propto \left(\frac{E_1^2 + E_2^2}{2} + \frac{E_1^2 \cos 2\omega_1 t + E_2^2 \cos 2\omega_2 t}{2} + E_1 E_2 (\cos(\omega_1 + \omega_2)t + \cos(\omega_1 - \omega_2)t) \right) \quad 2-64)$$

On constate que la polarisation du deuxième ordre devient comme une source d'ondes électromagnétiques oscillantes aux fréquences : nulle, double, somme et différence. Toutes ces nouvelles fréquences ne sont pas émises dans tous les cas. La création d'une onde électromagnétique à une de ces fréquences nécessite des conditions bien précises.

2.7.1 Génération de la fréquence somme GFS

Pour le terme en $\omega_1 + \omega_2$, on parle de génération de fréquence somme (GFS). C'est l'absorption virtuelle d'un photon à la fréquence ω_1 et d'un photon à la fréquence ω_2 et émission d'un photon à $\omega_1 + \omega_2$. Est fréquemment utilisé pour la conversion du rayonnement à grandes ondes, comme l'infrarouge (IR), au rayonnement à courtes ondes, à savoir la lumière ultraviolette (UV) ou visible. Avec un laser Nd:YAG, on obtient ainsi de la lumière à 355 nm en mélangeant de la lumière à 532 nm et à 1064 nm (Figure 2-5). Ce processus est aussi utilisé pour convertir un faible signal lumineux de ω_1 à ω_3 en le mélangeant avec un rayon laser à ω_2 .

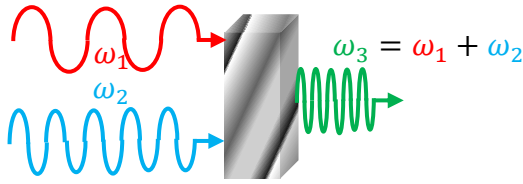


Figure 2-5 GFS Absorption virtuelle de deux photons ω_1 et ω_2

2.7.2 Génération de la seconde harmonique

Le phénomène où les fréquences $2\omega_1$ et $2\omega_2$ sont créés est appelé génération de seconde harmonique GSH. C'est l'absorption virtuelle (Figure 2-7a) de deux photons à la fréquence fondamentale ω et émission d'un photon 2ω . Cet effet est utilisé intensivement dans les laboratoires de spectroscopie pour doubler les fréquences des lasers. Par exemple, avec un cristal BBO, et un faisceau laser (IR) oscillant à 800 nm , la GSH permet de générer de la lumière bleu à 400 nm (Figure 2-7b). La première observation expérimentale du phénomène de génération de la seconde harmonique qui a suivi de très peu l'invention du Laser (1960), a été révélée par P. A. Franken et al^[88] (1961). En utilisant un Laser à Rubie impulsif, ciblé et focalisé sur un cristal en Quartz qui est un milieu non centrosymétrique. A la sortie, ils ont réussi à avoir un faisceau de faible intensité à la fréquence doublé par rapport à la fréquence du faisceau fondamental (Figure 2-6).

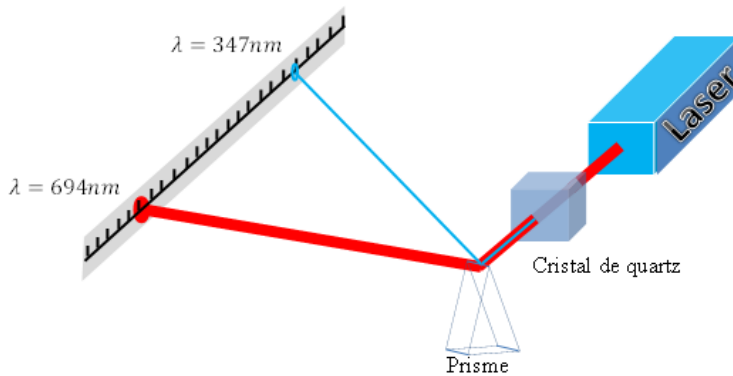


Figure 2-6 Le principe de la première génération de la seconde harmonique (1961)



Figure 2-7 GSH (a) Absorption virtuelle de deux photons ω , (b) Cristal BBO

2.7.3 Génération de la fréquence différence GFD

Ce phénomène est utile pour la conversion du rayonnement à courtes ondes en rayonnement à grandes ondes. Il est souvent utilisé pour générer de la lumière cohérente dans l'infrarouge par mélange de deux rayons lumineux visibles ayant des longueurs d'onde proches (exemple : 532 et 600 nm \rightarrow 4700).

2.7.4 Oscillation paramétrique optique (OPO)

C'est pratiquement le processus inverse de la génération de la fréquence somme (Figure 2-8), il implique l'apparition de deux ondes lumineuses avec les fréquences ω_1 , et ω_2 à partir d'une onde lumineuse intense de fréquence $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$.

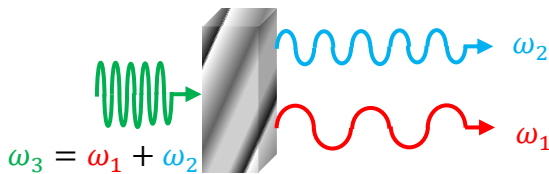


Figure 2-8 DFG Amplification paramétrique

2.7.5 Rectification optique

Le processus où on obtient une polarisation à fréquence nulle est appelé redressement optique (OR, Optical Rectification). C'est la génération d'une différence de potentiel aux bornes d'un cristal non-linéaire sous l'action d'un champ électromagnétique intense (Figure 2-9).

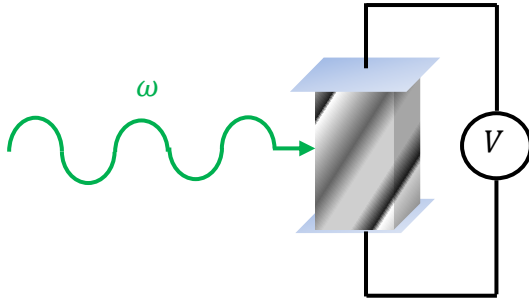


Figure 2-9 Redressement optique

2.7.6 Effet Pockels

C'est le couplage entre un champ électromagnétique et un champ électrique statique, qui conduit à une biréfringence induite dans un cristal électro-optique (Chap. 3, § 3.3.5).

On peut résumer ces processus non linéaire du deuxième ordre par un plan fréquentielle à deux dimensions (Figure 2-10).

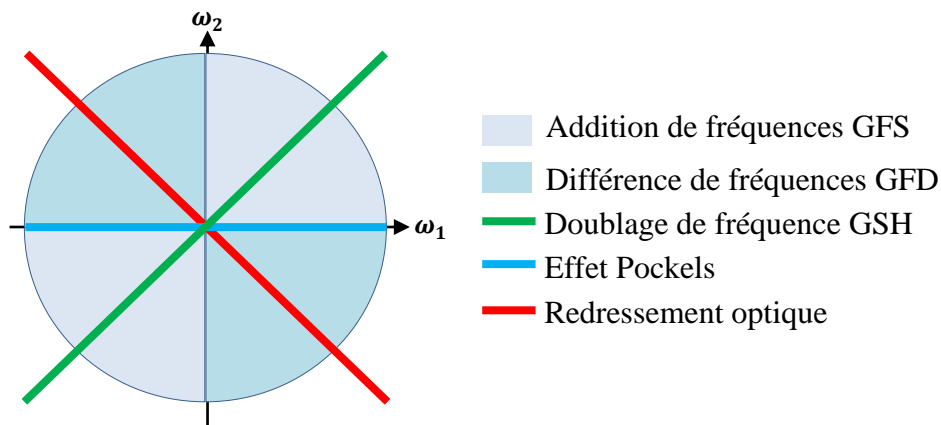


Figure 2-10 Présentation des processus non linéaires du deuxième ordre

2.8 Accord et désaccord de phase

Dans les conditions habituelles, tous les matériaux optiques sont faiblement non linéaires, à cause de l'inégalité 2-65), et le faible ordre de grandeur de $\underline{\chi}^{(2)}$ et $\underline{\chi}^{(3)}$.

$$\underline{\chi}^{(1)}\vec{E} \gg \underline{\chi}^{(2)}\vec{E}\vec{E} \gg \underline{\chi}^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} \quad 2-65)$$

Les effets non linéaires remarquables ne peuvent être observés que lorsque la lumière se propage à travers des cristaux assez longs et qui répondent aux spécifications suivantes :

- ✓ Non linéarité adéquate et suffisante.
- ✓ Transparence optique dans le domaine d'application.
- ✓ Biréfringence (élevée) suffisante pour l'accord de phase.

- ✓ Bonne qualité cristalline.
- ✓ Stabilité thermique des propriétés optiques.
- ✓ Résistance suffisante aux dommages optiques.

En plus pour produire l'un des processus précédents, il faut satisfaire l'ultime condition appelée condition d'accorde de phase, qui résulte du principe de la conservation de la quantité de mouvement (Figure 2-11) exprimé par l'équation 2-66) ; faute de quoi, l'efficacité de générer des nouvelles fréquences sera très faible.

$$\vec{k}_3 = \vec{k}_1 \mp \vec{k}_2 \quad 2-66)$$

Cette relation est généralement vectorielle, mais dans la pratique, la colinéarité des vecteurs \vec{k}_i est largement utilisé. Le sens physique de la condition d'accord de phase, est l'occurrence de la résonance entre l'onde de polarisation non linéaire généré dans le milieu à la fréquence ω_3 et l'onde produite par son champ électrique à cette même fréquence ω_3 .



Figure 2-11 L'accord de phase de l'interaction à trois ondes, collinaire et vectoriel.

2.8.1 Types d'accord de phase dans les cristaux uniaxes

Pour remplir la condition d'accord de phase dans l'interaction à trois ondes, ces derniers doivent être polarisés différemment. Considérons le cas de GFS. Si les ondes fondamentales de fréquence ω_1 et ω_2 ont la même polarisation, le rayonnement à la fréquence somme ω_3 sera polarisé dans la direction perpendiculaire; Dans ce cas, l'accord de phase réalisé est dite type *I*.

Dans les cristaux négatifs :

$$\vec{k}_{1o} + \vec{k}_{2o} = \vec{k}_{3e}(\theta) \quad 2-67)$$

Il est noté *ooe* ou $I^{(-)}$

Dans les cristaux positifs :

$$\vec{k}_{1e}(\theta) + \vec{k}_{2e}(\theta) = \vec{k}_{3o} \quad 2-68)$$

Il est noté *eeo* ou $I^{(+)}$

Dans le cas ou $\omega_1 = \omega_2$, l'équation (2-61) présente la condition d'accord de phase pour générer la seconde harmonique $\omega_3 = 2\omega_1$. La détermination de la direction et l'angle d'accord de phase θ_{ap} colinéaire ($2k_{o1} = k_{3e}(\theta)$) et vectoriel ($\vec{k}'_{o1} + \vec{k}''_{o1} = \vec{k}_{3e}(\theta)$) est illustrée (Figure 2-12).

Si les ondes de fréquence ω_1 et ω_2 sont de polarisations orthogonales, l'accord de phase est de type II.

Dans les cristaux négatifs : deux possibilités sont envisagés

$$\vec{k}_{1o} + \vec{k}_{2e}(\theta) = \vec{k}_{3e}(\theta) \quad oee \quad 2-69$$

$$\vec{k}_{1e}(\theta) + \vec{k}_{2o} = \vec{k}_{3e}(\theta) \quad eoe \quad 2-70$$

Il est noté II^-

Dans les cristaux positifs : deux possibilités sont envisagés

$$\vec{k}_{1o} + \vec{k}_{2e}(\theta) = \vec{k}_{3o} \quad oeo \quad 2-71$$

$$\vec{k}_{1e}(\theta) + \vec{k}_{2o} = \vec{k}_{3o} \quad eoo \quad 2-72$$

Il est noté $II^{(+)}$.

Dans le cas ou $\omega_1 = \omega_2$, l'équation 2-66) présente la condition d'accord de phase pour générer la seconde harmonique $\omega_3 = 2\omega_1$. La détermination de la direction et l'angle d'accord de phase θ_{ap} colinéaire ($k_{o1} + k_{e1} = k_{3e}(\theta)$) et vectoriel ($\vec{k}_{1o} + \vec{k}_{1e}(\theta) = \vec{k}_{3e}(\theta)$) est illustrée (Figure 2-13).

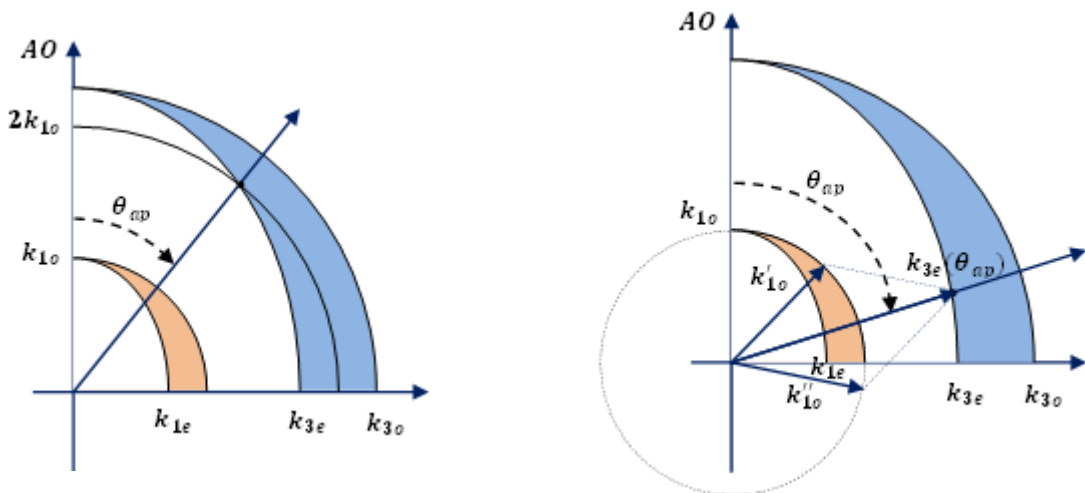


Figure 2-12 Direction d'accord de phase GSH type $I^{(-)}$ colinéaire et vectoriel

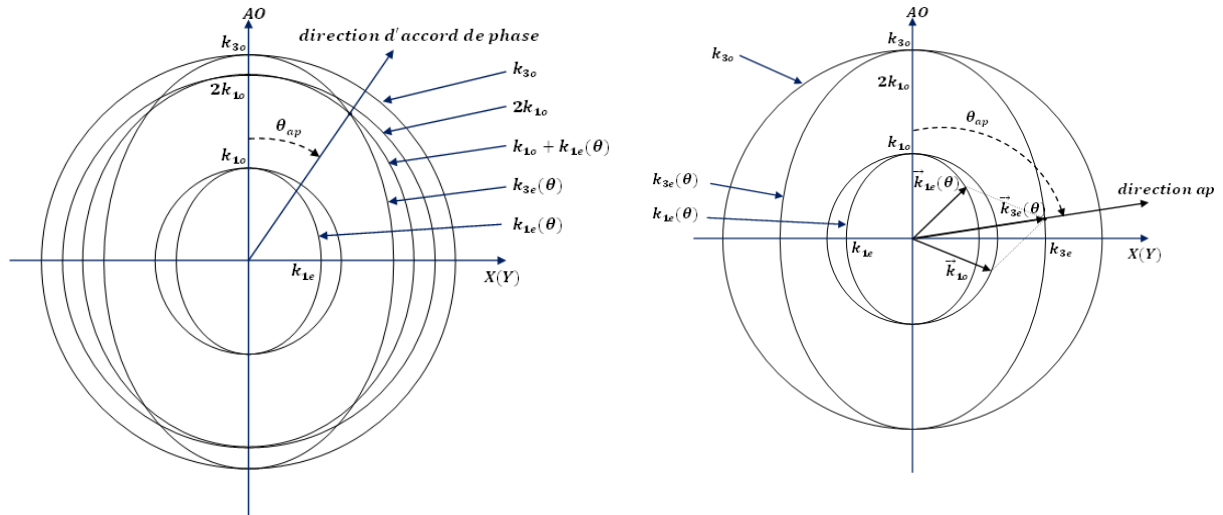


Figure 2-13 Direction d'accord de phase GSH type $II^{(-)}$ colinéaire et vectoriel

2.8.2 Accord de phase par biréfringence

La biréfringence des matériaux anisotropes peut nous être utile dans la réalisation de la condition d'accord de phase, cette technique consiste à rattraper le décalage imposé par la dispersion de l'indice de réfraction du matériau. Si on examine le cas du doublage de fréquence par exemple, on doit coupler l'onde à ω et l'onde à 2ω avec des polarisations différentes (Figure 2-14).

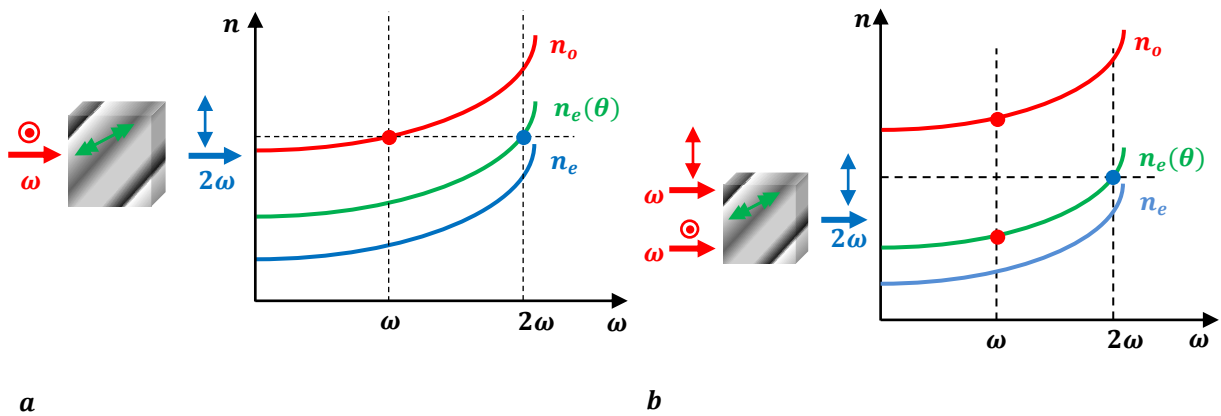


Figure 2-14 Accord de phase par biréfringence, dans le cas de doublage de fréquence (a) type $I^{(-)}$ ooe, (b) type $II^{(-)}$ oee

Les deux conditions réalisés scalairement sont :

(a): $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$

(b): $n_o(\omega) + n_e(\omega) = 2n_e(2\omega)$.

2.8.3 Accord de phase dans les cristaux biaxes

Pour les cristaux biaxes, la dépendance de l'indice de réfraction (surface d'indice) de la direction de propagation de la lumière et sa polarisation, correspond à une fonction beaucoup plus complexe que pour les cristaux uniaxes. La surface des indices dans ce type de cristaux a deux nappes avec quatre points de contact à travers lesquels passent deux axes optiques (voir paragraphe 3.3.4.3). Semblable au cas d'un cristal uniaxe, la direction de propagation de l'onde lumineuse plane est définie par deux angles : polaire θ et azimutale φ (Figure 2-16).

Dans le cas général, l'utilisation des termes ordinaire (*o*) et extraordinaire (*e*) pour les ondes propageantes à l'intérieur d'un cristal biaxial est insensée. Ils sont remplacé par les termes (*s*) pour les ondes lentes (slow waves) et (*f*) pour les ondes rapides (fast waves), de sorte que : ($n_s > n_f$) et ($v_s < v_f$). Mais néanmoins l'ancienne terminologie (*o* et *e*) garde un peut de sens dans les plans principaux du cristal biaxes. Pour simplifier, nous nous bornerons au cas de propagation de la lumière dans les plans principaux *XY*, *YZ* et *XZ*. Dans ces plans, la dépendance de l'indice de réfraction sur la direction de propagation de deux ondes polarisées orthogonalement représente une combinaison d'une ellipse et d'un cercle (Figure 2-4). Les axes tensoriels (*X,Y,Z*) et cristallographiques (*a, b, c*) dans un cristal biaxial sont lié de telle sorte que les axes optiques, dont les directions sont données par les points d'intersection de l'ellipse et du cercle, se situent dans le plan principal *XZ*. Les deux cas possible dans cette situation sont : ($n_X < n_Y < n_Z$), ($n_X > n_Y > n_Z$), ou n_X, n_Y et n_Z sont les indices de réfraction principaux.

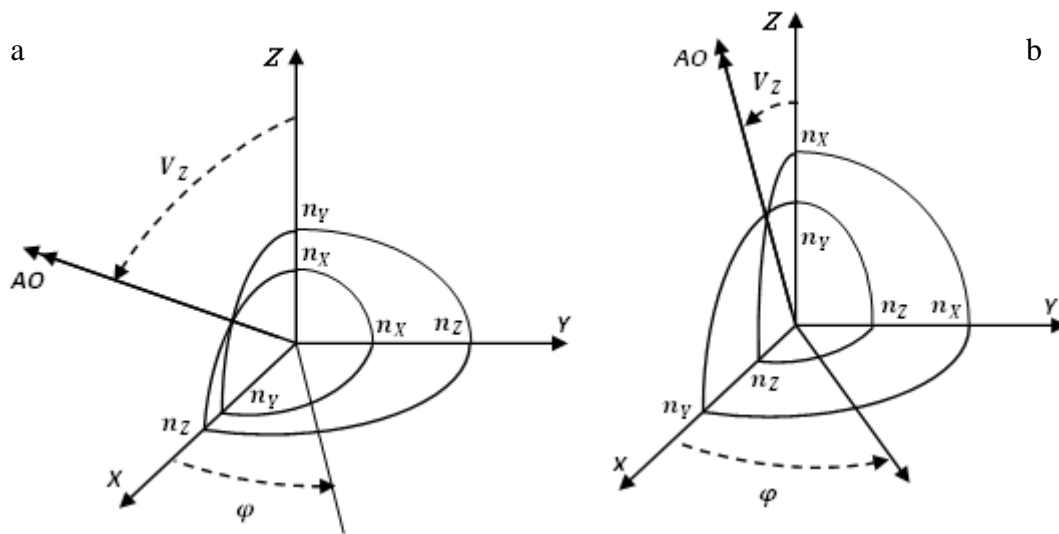


Figure 2-15. Dépendance de l'indice de réfraction et la direction de la propagation dans un cristal biaxe : a) $n_X < n_Y < n_Z$, b) $n_X > n_Y > n_Z$

L'angle V_Z entre l'un des axes optiques et l'axe Z peut être calculé par l'expression :

$$\sin(V_Z) = \frac{n_Z \sqrt{n_Y^2 - n_X^2}}{n_Y \sqrt{n_Z^2 - n_X^2}} \quad 2-73)$$

Il est évident que l'angle entre les deux axes optiques vau x $2V_Z$. Dans le plan XY , l'indice de réfraction des ondes polarisées perpendiculairement à ce plan est constant et égale a n_Z , et celui des ondes polarisées dans ce plan varie de n_Y a n_X avec l'angle φ qui varie de 0° à 90° (Figure 2-15-a). Par conséquence, le cristal biaxe vérifiant $n_X < n_Y < n_Z$, dans le plan XY est similaire a un cristal uniaxe négative avec :

$n_o = n_Z$ et :

$$n_e(\varphi) = n_Y \frac{\sqrt{1 + \tan^2(\varphi)}}{\sqrt{1 + \frac{n_Y^2}{n_X^2} \tan^2(\varphi)}}$$

Dans le plan YZ , l'indice de réfraction des ondes polarisées perpendiculairement à ce plan est constant et égale a n_X , et celui des ondes polarisées dans ce plan varie de n_Y a n_Z avec l'angle θ qui varie de 0° à 90° (Figure 2-15-b). Par conséquence, le cristal biaxe vérifiant $n_X < n_Y < n_Z$, dans le plan YZ est similaire a un cristal uniaxe positive avec :

$n_o = n_X$

et :

$$n_e(\theta) = n_Y \frac{\sqrt{1 + \tan^2(\theta)}}{\sqrt{1 + \frac{n_Y^2}{n_Z^2} \tan^2(\theta)}}$$

On peut remarquer aussi que dans le plan XZ , le comportement du cristal biaxe avec $n_X < n_Y < n_Z$ est celui d'un cristal uniaxe négative pour des valeurs de $\theta < V_Z$ et positive pour $\theta > V_Z$.

Pour un cristal biaxe avec $n_X > n_Y > n_Z$, le même raisonnement précédent dans les défèrent plans, nous ramène au mêmes résultats avec des signes inversés.

Le cristal biaxe est dit optiquement positif si la bissectrice de l'angle aigu entre les deux axes optiques coïncide avec n_{max} et optiquement négative si la bissectrice coïncide avec n_{min} . La birefringence d'un cristal aniqotrope biaxe est :

$$\Delta n = n_{max} - n_{min} \quad 2-74)$$

2.8.4 Type d'accord de phase dans les cristaux biaxes :

Dans les cristaux biaxes, trois possibilités d'interaction a trois ondes peuvent se produire, à savoir l'interaction $ss - f$ conditionnée par un accord de phase marqué comme type I et les deux interactions $sf - f$ et $fs - f$ accomplis pour un accord de phase marqué comme type II .

Dans le cas de la génération de la seconde harmonique GHS ($\omega_3 = 2\omega_1$), dans tous les plans principaux d'un cristal biaxe, seulement deux types d'accord de phase colinéaire ont lieu, à savoir :

$$n_s(\omega_1) = n_f(\omega_3) \quad ss - f \quad \text{Type } I \quad 2-75)$$

$$n_s(\omega_1) + n_f(\omega_1) = 2n_f(\omega_3) \quad ss - f \quad \text{Type } I \quad 2-76)$$

La différence entre ces types d'accord de phase pour différents plans principaux réside dans leurs «signes» (+ ou -) et dans leur correspondance avec les types d'accord de phase ooe , oeo , eeo ou ooo dans le cas d'un cristal uniaxe. Pour le cas $n_x < n_y < n_z$, dans le plan XY , les types d'accord de phase sont (I^- et II^-), dans le plan YZ les types (I^+ et II^+) et dans le plan XZ , pour $\theta < V_z$ les types (I^- et II^-), et pour $\theta > V_z$ les types (I^+ et II^+). La même onde lente (s) ou rapide (f) peut être une onde ordinaire (o) aussi bien qu'une onde extraordinaire (e) en fonction de la position dans l'espace de coordonnées.

2.9 Coefficient non linéaire quadratique effectif

2.9.1 Cristaux uniaxes

Comme toute onde polarisée linéairement dans un cristal uniaxiale peut être représentée par une superposition de deux ondes, l'une avec une polarisation ordinaire et l'autre avec une polarisation extraordinaire, on peut exprimer les composants du vecteur polarisation unitaire \vec{u}_p en coordonnées sphériques θ et φ le long des axes diélectriques X , Y , Z , (Figure 2-16) où Z est l'axe optique et $\|\vec{u}_p\| = 1$.

$$\vec{u}_p^o = \begin{pmatrix} -\sin\varphi \\ \cos\varphi \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \vec{u}_p^e = \begin{pmatrix} \cos\theta\cos\varphi \\ \cos\theta\sin\varphi \\ -\sin\theta \end{pmatrix} \quad 2-77)$$

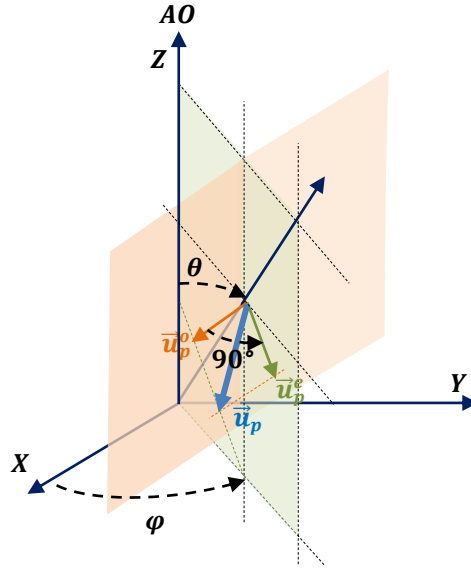


Figure 2-16 Système sphérique dans un cristal uniaxiale

En générale dans un calcul de l'efficacité de conversion fréquentielle, on utilise le coefficient non linéaire quadratique d_{eff} (2-78) qui comprend toutes les opérations de sommation le long des directions de polarisation des ondes interagissant, et qui est défini par :

$$d_{eff} = \vec{u}_p^1 \cdot \underline{d} \vec{u}_p^3 \vec{u}_p^2 = \vec{u}_p^2 \cdot \underline{d} \vec{u}_p^3 \vec{u}_p^1 = \vec{u}_p^3 \cdot \underline{d} \vec{u}_p^1 \vec{u}_p^2 \quad (2-78)$$

Cette quantité est un scalaire car le produit $\vec{u}_p^i \vec{u}_p^j$ est un vecteur de dimension (6×1) . Le terme $\underline{d} \vec{u}_p^i \vec{u}_p^j$ est un vecteur (3×1) . Ce qui ramène l'opérations à un produit scalaire. Des exemples de calcul de d_{eff} sont présentés (Tableau 2-5) pour les classes des matériaux uniaxes choisis dans ce sujet pour différents types d'accord de phase.

Tableau 2-5: Coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff}

Classe	Type d'interaction ou d'accord de phase	
	ooe, oeo, eoo	ooo, ooe, oee
$\bar{4}2m$	$d_{14} \sin\theta \sin 2\varphi$	$-d_{14} \sin 2\theta \cos 2\varphi$
$\bar{4}$	$(d_{14} \sin 2\varphi + d_{15} \cos 2\varphi) \sin\theta$	$(d_{15} \sin 2\varphi - d_{14} \cos 2\varphi) \sin 2\theta$

2.9.2 Cristaux biaxes

Du point de vue pratique, le calcul des coefficients non linéaires quadratiques effectifs d_{eff} d'un cristal biaxe est d'un intérêt significatif dans le cas particulier où la propagation de la lumière aura lieu dans les plans principaux. Les expressions de ces coefficients des matériaux biaxes de la classe $mm2$ et 222 dans les plans principaux (XY) , (YZ) et (XZ) , sont

présentés dans le (Tableau 2-6), pour la correspondance $(X, Y, Z) \rightarrow (a, b, c)$ entre axes diélectrique et axes cristallographiques.

Tableau 2-6: Coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff} ($XYZ \equiv abc$)

Classe	Plan	$n_x < n_y < n_z$	$n_x > n_y > n_z$
222	<i>XY</i>	$d_{14} \sin 2\varphi$, (type II^-)	$-d_{14} \sin 2\varphi$, (type I^+)
	<i>YZ</i>	$d_{14} \sin 2\theta$, (type I^+)	$-d_{14} \sin 2\theta$, (type II^-)
	<i>XZ, $\theta < V$</i>	$-d_{14} \sin 2\theta$, (type II^-)	$d_{14} \sin 2\theta$, (type I^+)
	<i>XZ, $\theta > V$</i>	$-d_{14} \sin 2\theta$, (type I^+)	$d_{14} \sin 2\theta$, (type II^-)
<i>mm2</i>	<i>XY</i>	$d_{15} \sin^2 \varphi + d_{24} \cos^2 \varphi$, (type II^-)	$d_{31} \sin^2 \varphi + d_{32} \cos^2 \varphi$, (type I^+)
	<i>YZ</i>	$d_{15} \sin \theta$, (type II^+)	$d_{31} \sin \theta$, (type I^-)
	<i>XZ, $\theta < V$</i>	$d_{32} \sin \theta$, (type I^-)	$d_{24} \sin \theta$, (type II^+)
	<i>XZ, $\theta > V$</i>	$d_{24} \sin \theta$, (type II^+)	$d_{32} \sin \theta$, (type I^-)

CHAPITRE 3
PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES

3.1 Introduction :

Tout champ électrique pénétrant dans un solide diélectrique modifie sa structure électronique atomique et provoque des mouvements à ses molécules dipolaires. Ces effets vont engendrer des petites déformations relatives $\left(\frac{\Delta d}{d}\right)$ aux dimensions du solide, qui sont en proportionnalité avec le champ appliqué [89], comme le cas du verre par exemple qui se déforme de 10^{-10} pour un champ de $10^4 V/m$. Ce phénomène connu sous le nom de l'électrostriction n'est pas réversible en générale c'est-à-dire l'attraction ou la compression ne génère pas un champ électrique dans le diélectrique. En revanche il existe des matériaux qui se polarisent sous les actions mécaniques et se déforment sous l'action d'un champ électrique, ce sont les matériaux piézoélectriques et le phénomène est connue sous le nom de la piézoélectricité. L'application d'une action mécanique $\vec{\sigma}$ sur le diélectrique dans des directions cristallographiques privilégiées induit une polarisation \vec{P} , qui n'est pas nécessairement alignée avec $\vec{\sigma}$, c'est pour cela que la relation entre $\vec{\sigma}$ et \vec{P} prend une forme tensorielle, par contre si on inverse le sens de $\vec{\sigma}$ le sens de \vec{P} sera inversé. L'effet inverse de la piézoélectricité existe aussi c'est-à-dire l'application d'un champ électrique \vec{E} , entraîne une déformation $\vec{\epsilon}$ du cristal. Le groupe de symétrie d'un matériau piézoélectrique ne contient pas un centre de symétrie, ces matériaux sont classés dans 20 groupes (Tableau 3-1).

Parmi les cristaux piézoélectriques on trouve ceux qui possèdent une polarisation spontanée permanente \vec{P}_s sans être soumis à aucun effet mécanique ou électrique, et l'action de ces derniers influe sur $\|\vec{P}_s\|$ et la forme de ces cristaux, mais pas sur le sens de \vec{P}_s , celui-ci reste constant malgré les actions extérieurs parce qu'il est liée à la symétrie du cristal et sa direction est parallèle a un axe de rotation polaire, qui n'est pas affecté par les autres opération du symétrie de la maille et ne peut pas avoir de plans miroir perpendiculaire [90]. Ces diélectriques sont appelé les cristaux pyroélectriques, ils sont classé dans 10 groupes de symétrie ponctuelle (Tableau 3-1). Le terme grec "pyro" signifie feu et cette nomination est dû à ce que la polarisation \vec{P}_s est masquée, dans les conditions ordinaires, par des couches d'ions venant de l'atmosphère la neutralisant en s'accumulant sur la surface. Lorsque le cristal est chauffé ces ions vont s'évaporer de la surface et \vec{P}_s va apparaître.

Dans certains cristaux pyroélectriques, la température joue un rôle très important sur le vecteur polarisation \vec{P}_s . Ils changent de phase a une certaine valeur T_C , appelée température

de Curie. Ils passent d'un état pyroélectrique polarisé à un état plus stable non polarisé non pyroélectrique. Dans cette phase le cristal est formé par des zones auto-polarisés dans différentes directions, et la polarisation cristalline globale sera la résultante de toutes ces polarisations avec des poids proportionnels aux volumes de ces zones, cette résultante peut être nulle. Cette phase souligne l'analogie avec les matériaux ferromagnétiques qui ont un moment magnétique global, c'est pour cela que ces cristaux sont dits ferroélectriques.

Tableau 3-1 Classes de symétrie piézoélectriques et pyroélectriques

Système	Non centrosymétrique	Piézoélectrique	Pyroélectrique	\vec{P}_S
Triclinique	(1)	(1)	(1)	(P_X, P_Y, P_Z) Quelconque
Monoclinique	(2) (m)	(2) (m)	(2) (m)	$(0, P_Y, 0) // n=2$
Orthorhombique	(mm2) (222)	(mm2) (222)	(mm2)	$(0, 0, P_Z) // n=2$
Tetragonal	(4) $(\bar{4})$ (422) (4mm) $(\bar{4}2m)$	(4) $(\bar{4})$ (422) (4mm) $(\bar{4}2m)$	(4) (4mm)	$(0, 0, P_Z) // n=4$
Trigonal	(3) (32) (3m)	(3) (32) (3m)	(3) (3m)	$(0, 0, P_Z) // n=3$
Hexagonal	(6) $(\bar{6})$ (622) (6mm) $(\bar{6}m2)$	(6) $(\bar{6})$ (622) (6mm) $(\bar{6}m2)$	(6) (6mm)	$(0, 0, P_Z) // n=6$
Cubique	(23) (432) $(\bar{4}3m)$	(23) $(\bar{4}3m)$		

3.2 Lois de comportement

La piézoélectricité résulte d'un phénomène de couplage entre les grandeurs mécaniques ($\vec{\sigma}$, $\vec{\epsilon}$) et électriques (\vec{D} , \vec{E}) dans un matériau, l'interaction entre ces grandeurs produit les effets électromécaniques. En négligeant l'effet thermique on peut représenter ces interactions par le digramme de la (Figure 3-1).

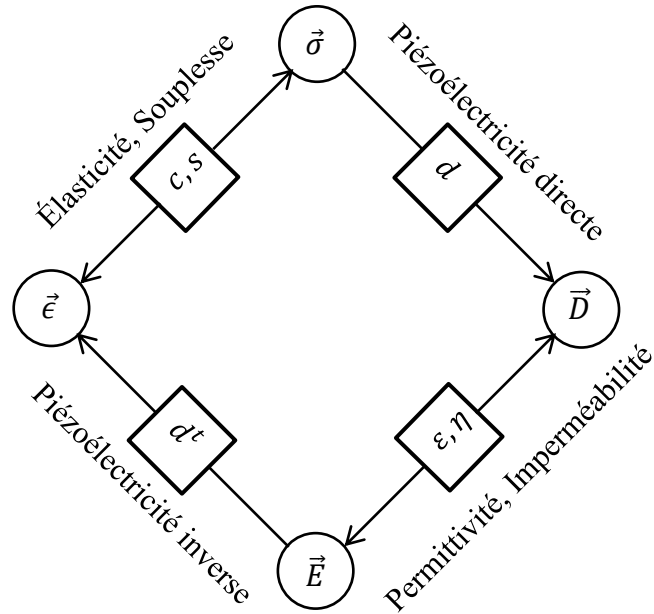


Figure 3-1 Effets électromécaniques dues à la piézoélectricité

Les quatre grandeurs physiques $\vec{\sigma}$, $\vec{\epsilon}$, \vec{E} et \vec{D} sont situées aux sommets d'un losange, et sont reliées par les différents paramètres du matériau, élastiques c , piézoélectriques d , d^t et diélectriques ϵ . Ce diagramme montre qu'on peut déterminer chaque couple de grandeur selon une diagonale en fonction de couplage direct des deux autres. En effet on peut par exemple exprimer les deux grandeurs indépendantes $\vec{\epsilon}$, \vec{D} en fonction de $\vec{\sigma}$, \vec{E} par le système d'équations (3-1).

$$\begin{cases} \vec{\epsilon} = s^{\vec{E}} \vec{\sigma} + d^t \vec{E} \\ \vec{D} = d \vec{\sigma} + \epsilon^{\vec{\sigma}} \vec{E} \end{cases} \quad (3-1)$$

Les coefficients d (C/N ou m/V), s (Pa^{-1} ou m^2/N) et ϵ (F/m) correspondent respectivement, à la constante piézoélectrique, la souplesse et à la permittivité du matériau. Et pour la raison de la dépendance directionnelle cristalline des propriétés d'un milieu anisotrope, les paramètres et les grandeurs physiques prennent la forme tensorielle. Les grandeurs \vec{E} et \vec{D} sont tenseurs d'ordre 1, ils sont représentés par des matrices (3×1), $\vec{\epsilon}$ et $\vec{\sigma}$ des tenseurs d'ordre 2 et représentés par des matrices (6×1). s d'ordre 4, d d'ordre 3 et ϵ d'ordre 2, ils sont respectivement représentés par des matrices (6×6), (3×6) et (3×3). Les paramètres qui sont écrits avec une grandeur en exposant signifient qu'ils sont mesurables lorsque cette grandeur est constante ou nulle.

$$\begin{cases} \epsilon_{ij} = s_{ijkl}^{\vec{E}} \sigma_{kl} + d_{kij}^t E_k \\ D_i = d_{ikl} \sigma_{kl} + \epsilon_{ik}^{\vec{\sigma}} E_k \end{cases} \quad (3-2)$$

En contractant les indices de sorte que $ij = m$ et $kl = n$. On peut écrire

$$\begin{cases} \begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{12} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \vec{E} + \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \vec{\sigma} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \end{cases} \quad (3-3)$$

Pour mieux comprendre l'effet de la symétrie de la maille cristalline sur les éléments de ces tenseurs en va prendre en détaille le phénomène piézoélectrique directe puis on généralise les résultats sur les autres (l'élasticité et la prmitivité).

3.2.1 Piézoélectrique

3.2.1.1 Effet piézoélectrique directe

C'est la génération d'un vecteur déplacement électrique \vec{D} au sein d'une maille cristalline non-centrosymétrique, sous l'effet d'une compression ou attraction mécanique $\vec{\sigma}$. Une illustration à deux dimensions de ce phénomène est représentée dans (Figure 3-2).

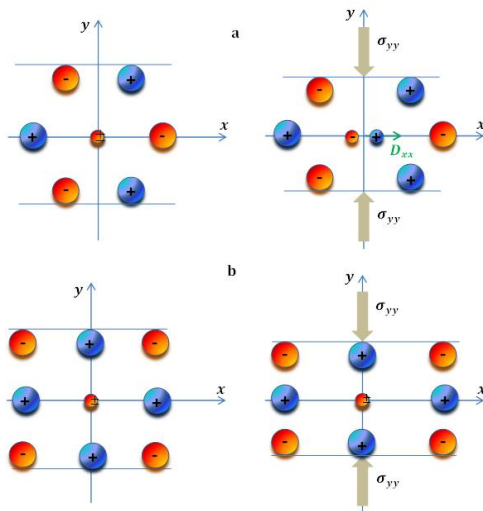


Figure 3-2 a : Matériau sans centre de symétrie, lorsqu'il est soumis à des contraintes les deux centres des charges + et - se distinguent est un dipôle électrique sera créé.
 b : Matériau avec centre de symétrie aucun effet piézoélectrique n'apparait après compression.

La relation entre la polarisation et la contrainte est une relation tensorielle linéaire dans le cas de faibles déformations.

$$D_i = \sum_{j,k=1}^3 d_{ijk} \sigma_{jk} \quad (3-4)$$

Les d_{ijk} sont les coefficients piézoélectriques, ils représentent un tenseur d'ordre 3 qui contient $(3 \times 9 = 27)$ éléments, les indices $ijk = 1,2,3$ correspondent aux axes cristallographiques (xyz) , $(1 \equiv x, 2 \equiv y \text{ et } 3 \equiv z)$, ce qui nous ramène à écrire :

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{111} & d_{112} & d_{113} & d_{121} & d_{122} & d_{123} & d_{131} & d_{132} & d_{133} \\ d_{211} & d_{212} & d_{213} & d_{221} & d_{222} & d_{223} & d_{231} & d_{232} & d_{233} \\ d_{311} & d_{312} & d_{313} & d_{321} & d_{322} & d_{323} & d_{331} & d_{332} & d_{333} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{21} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{31} \\ \sigma_{32} \\ \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3-5)$$

Et en raison de la symétrie du tenseur contrainte ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$), le nombre d'éléments indépendants d_{ijk} sera réduit à 18 (3×6) du moment que $d_{ijk} = d_{ikj}$. On obtient :

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{111} & 2d_{112} & 2d_{113} & d_{122} & 2d_{123} & d_{133} \\ d_{211} & 2d_{212} & 2d_{213} & d_{222} & 2d_{223} & d_{233} \\ d_{311} & 2d_{312} & 2d_{313} & d_{322} & 2d_{323} & d_{333} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{23} \\ \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (3-6)$$

Pour simplifier la présentation du tenseur sous une forme matricielle on utilise la notation contracté de Voigt et en introduisant certains réarrangements on peut écrire :

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} \quad (3-7)$$

Avec la correspondance suivante^[91]:

jk	11	22	33	23 ou 32	13 ou 31	12 ou 21
m	1	2	3	4	5	6

$$d_{ijk} = d_{ikj} = \begin{cases} d_{im} & , m = 1,2,3 \\ \frac{1}{2} d_{im} & , m = 4,5,6 \end{cases}$$

3.2.1.2 Tenseur piézoélectrique et symétrie

La symétrie de la maille détermine le nombre des éléments indépendants non nuls dans le tenseur d_{im} . En effet l'expression générale de changement de base ou des

coordonnées permet de déterminer les nouveaux termes d'_{lmn} du tenseur en fonction des anciens d_{ijk} , lorsqu'on applique au matériau les conditions imposées par les symétries du cristal ou du matériau^[92].

$$d'_{lmn} = \sum_{i,j,k=1}^3 \alpha_i^l \alpha_m^j \alpha_n^k d_{ijk} \quad (3-8)$$

Les coefficients α_i^j sont les cosinus directeurs des nouveaux axes ($x'y'z'$) par rapport aux anciens (xyz). Si on examine l'influence de l'effet des opérations de symétrie correspondantes à quelques classes de symétrie cristalline sur le nombre des termes indépendants non nuls du tenseur d_{ijk} , en commençant par exemple par le centre de symétrie qui est représenté par la matrice :

$$[\alpha_i^j] = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

Les coefficients α_i^i sont tous égaux à (-1) et les autres sont nuls.

On trouve $d'_{ijk} = (-1)^3 d_{ijk}$, et puisque l'application d'une opération de symétrie conserve les grandeurs, alors $d'_{ijk} = d_{ijk}$. Finalement on obtient $d_{ijk} = 0 \forall i, j, k$

Donc les classes possédant un centre de symétrie ne peuvent pas présenter d'effet piézoélectrique.

La seule classe de symétrie qui ne possède pas un centre d'inversion et qui ne présente pas d'effet piézoélectrique c'est la classe (432), Tous les éléments d_{ijk} sont nuls. On peut montrer ça en appliquant la relation (3-8), ou par la méthode de Fumi^[93] qui est valable pour les systèmes orthorhombique, tétragonal et cubique "lors d'un changement du système d'axes, les éléments des tenseurs se transforment selon la transformation de leurs indices". Pour la classe de symétrie 432, l'axe $n = 4$ par exemple qui est parallèle à z , les équations de changement des coordonnées sont $(x \rightarrow y, y \rightarrow -x \text{ et } z \rightarrow z)$ qui correspondent à la transformation des indices suivante :

Pour les indices simples, $(1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow -1 \text{ et } 3 \rightarrow 3)$.

Pour les indices contractés $(11 \rightarrow 22 \rightarrow 2), (22 \rightarrow 11 \rightarrow 1), (33 \rightarrow 33 \rightarrow 3), (23 \text{ ou } 32 \rightarrow -13 \text{ ou } -31 \rightarrow -5), (13 \text{ ou } 31 \rightarrow 23 \text{ ou } 32 \rightarrow 4), (12 \text{ ou } 21 \rightarrow -21 \text{ ou } -12 \rightarrow -6)$.

C'est adire $(1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 3, 4 \rightarrow -5, 5 \rightarrow 4, 6 \rightarrow -6)$.

En introduisant ces nouvelles notations dans la matrice d , on obtient

$$d = \begin{pmatrix} d_{22} & d_{21} & d_{23} & -d_{25} & d_{24} & -d_{26} \\ -d_{12} & -d_{11} & -d_{13} & d_{15} & d_{14} & d_{16} \\ d_{32} & d_{31} & d_{33} & -d_{35} & d_{34} & -d_{36} \end{pmatrix}, \text{ et puisque les opérations de symétrie}$$

conservent les propriétés, on trouve après égalisation avec la matrice originale que :

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & -d_{14} & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Cette classe possède aussi quatre axes 3 dans les directions $\langle 111 \rangle$, si on calcule l'influence de $n = 3$ parallèle à la direction (111) sur les indices, on trouve ($1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3, 3 \rightarrow 1, 4 \rightarrow 5, 5 \rightarrow 6, 6 \rightarrow 4$), et la matrice prend la forme :

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{25} & d_{26} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{26} & -d_{25} & 0 \\ d_{12} & d_{12} & d_{11} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \text{ et finalement si}$$

en applique l'effet d'un miroir perpendiculaire à z ($1 \rightarrow 1, 4 \rightarrow -4$) on trouve

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Ainsi on procède de la même manière pour les autres classes de symétrie. Les matériaux sujets de cette thèse appartiennent aux familles (I-III-VI₂), (III-V-VI₄) et (II-III₄-VI₇), leurs classes de symétrie sont $m, \bar{4}2m, \bar{4}, mm2$ et 222 , les tenseurs de piézoélectricité de ces classes sont présenté dans (Tableau 3-2).

Tableau 3-2 Tenseurs des coefficients non linéaires quadratiques

$\bar{4}2m$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$	$\bar{4}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d_{15} & d_{14} & 0 \\ d_{31} & -d_{31} & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
$mm2$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	222	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{pmatrix}$
m	$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & d_{34} & d_{35} & 0 \end{pmatrix}$		

3.2.1.3 Effet piézoélectrique inverse

C'est la production d'une déformation mécanique $\vec{\epsilon}$ d'un cristal en lui appliquant un champ électrique extérieur \vec{E} . Dans l'approximation des petites déformations ou on reste toujours dans le domaine élastique du matériau, les deux grandeurs sont linéairement liées par la relation tensorielle (3-9).

$$\epsilon_m = \sum_{i=1}^3 d_{im}^t E_i \quad (3-9)$$

m est l'indice contracté ($m = 1$ jusqu'à 6) et d_{im}^t le tenseur inverse de d_{im} .

$$\begin{pmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{21} & d_{31} \\ d_{12} & d_{22} & d_{32} \\ d_{13} & d_{23} & d_{33} \\ d_{14} & d_{24} & d_{34} \\ d_{15} & d_{25} & d_{35} \\ d_{16} & d_{26} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}.$$

3.2.2 L'élasticité

3.2.2.1 Contrainte déformation

Dans l'approximation que le milieu cristallin est continu, homogène et anisotrope, ce qui est valable pour des ondes élastiques de longueur $\lambda > 100\text{\AA}$, c'est-à-dire de fréquence ultrasonore $\nu < 10^{12}\text{Hz}$, et pour des petites déformations, dans la plus part des solides, on applique la loi de Hooke, qui décrit en général la relation linéaire (3-10) entre contrainte $\vec{\sigma}$ et déformation $\vec{\epsilon}$.

$$\vec{\epsilon} = s\vec{\sigma} \quad (3-10)$$

Soit en écriture indicielle :

$$\epsilon_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (3-11)$$

Elle représente neuf équations à neuf termes. Les composantes de la contrainte ont une dimension d'une Force/Surface, et σ_{kl} représente la contrainte dans la direction k appliqué sur une facette plane d'aire unité perpendiculaire à la direction l . Les coefficients s_{ijkl} sont les constantes de compliance élastique ou constante élastique, leur nombre est 81.

Inversement les composantes de la contrainte sont des fonctions linéaires des composantes de déformation :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad (3-12)$$

Les coefficients c_{ijkl} sont les constantes de rigidité élastique, ils ont la dimension d'une force/surface ou énergie/volume.

3.2.2.2 Constantes élastiques

En appliquant à un cube élémentaire les conditions d'équilibre statique (Figure 3-3), on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum \mathcal{M}_{/Ox} = 0 \Leftrightarrow \sigma_{23} = \sigma_{32} \\ \sum \mathcal{M}_{/Oy} = 0 \Leftrightarrow \sigma_{13} = \sigma_{31} \\ \sum \mathcal{M}_{/Oz} = 0 \Leftrightarrow \sigma_{12} = \sigma_{21} \end{array} \right\} \Rightarrow \sigma_{ij} = \sigma_{ji}$$

Ce qui réduit le nombre de ces composantes à six, trois $(\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33})$ perpendiculaires aux facettes et trois tangentielles $(\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23})$.

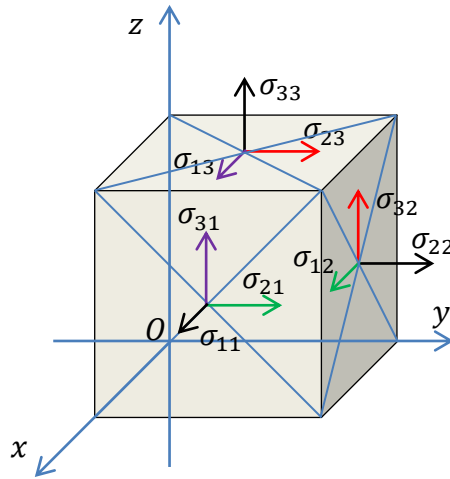


Figure 3-3 Les contraintes agissantes sur les trois facettes apparentes.

Le tenseur de déformation ϵ_{kl} n'est pas généralement symétrique, mais on peut le considéré comme étant la somme d'un tenseur symétrique e_{kl} et d'un tenseur antisymétrique β_{kl} , seule la partie symétrique décrira la déformation locale du réseau, la partie antisymétrique mesure les rotations locales.

$$\epsilon_{kl} = \begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{11} & e_{12} & e_{13} \\ e_{21} & e_{22} & e_{23} \\ e_{31} & e_{32} & e_{33} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix}$$

$$e_{kl} = \frac{1}{2}(\epsilon_{kl} + \epsilon_{lk}) = e_{lk}, \quad \beta_{kl} = \frac{1}{2}(\epsilon_{kl} - \epsilon_{lk}) = -\beta_{lk}.$$

$$\beta_{kl} + \beta_{lk} = 0, \quad \text{et } \beta_{kk} = 0$$

Cette symétrie nous permet de permuter $(i \rightleftharpoons j)$ et $(k \rightleftharpoons l)$ sans affecter les valeurs des coefficients d'élasticité, ce qui réduira considérablement leur nombre de $(81 = 9 \times 9)$ à $(36 = 6 \times 6)$. On peut descendre jusqu'à 21 éléments non nuls et indépendants si on permute

les doublets ($ij \rightleftharpoons kl$). Les opérations de symétrie, affectent aussi grandement le nombre des coefficients s_{ijkl} . Dans les structures cubiques par exemple, qui représentent une forte symétrie on trouve 3 constantes non nulles et indépendantes.

Du fait que le tenseur d'élasticité est symétrique on simplifie sa représentation par l'affichage triangulaire c'est adire on affiche seulement le triangle supérieur de ses éléments, en utilisant la notation double contracté s_{mn} au lieu du quadruplet s_{ijkl} ($ij \rightarrow m$ et $kl \rightarrow n$), avec les correspondances suivantes :

$$s_{mn} = s_{ijkl} \quad (m \text{ et } n = 1, 2, 3)$$

$$s_{mn} = 2s_{ijkl} \quad (m \text{ ou } n = 4, 5, 6)$$

$$s_{mn} = 4s_{ijkl} \quad (m \text{ et } n = 4, 5, 6)$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ & & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ & & & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ & & & & S_{55} & S_{56} \\ & & & & & S_{66} \end{pmatrix}$$

On peut calculer les constantes de rigidité c_{mn} en fonction des constante d'élasticité s_{mn} et vice versa, en utilisant les relations (3-13) et (3-14) :

$$c_{mn} = \frac{(-1)^{m+n} Det^s_{mn}}{Det^s} \quad (3-13)$$

$$\sum_{n=1}^6 s_{mn} c_{nq} = \delta_{mq} \quad (3-14)$$

3.2.2.3 Vitesse de propagation des ondes élastiques plans dans un solide

En appliquant la deuxième loi de Newton sur l'élément solide de la (Figure 3-3), on obtient :

$$\sum_{j=1}^3 \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \ddot{u}_i \quad (3-15)$$

D'autre part nous avons :

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l=1}^3 C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l} \quad (3-16)$$

On met 3-16) dans (3-28) on trouve :

$$\sum_{j,k,l=1}^3 C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = \rho \ddot{u}_i \quad (3-17)$$

Supposons qu'on a une onde plan de composantes :

$$u_i = u_{0i} e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} / i = 1,2,3 \quad 3-18)$$

$$\ddot{u}_i = -\omega^2 u_i \quad 3-19)$$

$$\frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_l} = -k_j k_l u_k \quad 3-20)$$

Remplaçons 3-19) et 3-20) dans 3-17) on peut écrire :

$$\sum_{j,k,l=1}^3 C_{ijkl} k_j k_l u_k - \rho \omega^2 u_i = 0 \quad 3-21)$$

On peut aussi dispatcher la somme de façon que :

$$\sum_{k=1}^3 \sum_{j,l}^3 (C_{ijkl} k_j k_l) u_k - \rho \omega^2 u_i = 0 \quad 3-22)$$

Posons :

$$\sum_{j,l}^3 (C_{ijkl} k_j k_l) = L_{ik} \quad 3-23)$$

Nous aurons finalement :

$$\sum_{k=1}^3 L_{ik} u_k - \rho \omega^2 u_i = 0 / i = 1,2,3 \quad 3-24)$$

C'est un système a trois équations, ses valeurs propres sont les pulsations ω et les vecteurs propres les directions de vibration de l'onde u_i :

$$\begin{cases} (L_{11} - \rho \omega^2) u_1 + L_{12} u_2 + L_{13} u_3 = 0 \\ L_{21} u_1 + (L_{22} - \rho \omega^2) u_2 + L_{23} u_3 = 0 \\ L_{31} u_1 + L_{32} u_2 + (L_{33} - \rho \omega^2) u_3 = 0 \end{cases} \text{ avec } L_{ij} = L_{ji} \quad 3-25)$$

Ce système d'équation possède une solution si son déterminant est nul :

$$\begin{vmatrix} L_{11} - \rho \omega^2 & L_{12} & L_{13} \\ L_{12} & L_{22} - \rho \omega^2 & L_{23} \\ L_{13} & L_{23} & L_{33} - \rho \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad 3-26)$$

Il s'appelle le déterminant de Christoffel, son équation caractéristique possède trois racine de ω^2 pour chaque direction de propagation \vec{k} de l'onde élastique. C'est-à-dire qu'il existe trois modes de propagation avec des vitesses :

$$v_1 = \frac{\omega_1}{k}, \quad v_2 = \frac{\omega_2}{k}, \quad v_3 = \frac{\omega_3}{k} \quad 3-27)$$

En remplaçant les ω_i dans 3-25) on trouve les modes de vibrations $(u_1, u_2, u_3)_i$.

3.2.2.4 L'effet des opérations de symétries

On va prendre comme exemples deux classes de symétrie, la classe 222 du système orthorhombique, qui possède trois axes $n = 2// (x, y, z)$, et la classe m du système monoclinique. Pour la première les axes cristallographiques sont orthogonaux, ce qui nous facilite l'utilisation de la règle de Fumi (changement des indices).

La matrice du transfert de l'opération de symétrie $n = 2//z$ est :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \text{ elle influe sur les indices de la manière suivante : } \begin{pmatrix} 1 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 3 \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 4 \rightarrow -4 \\ 5 \rightarrow -5 \\ 6 \rightarrow 6 \end{pmatrix}.$$

En appliquant ces nouveaux indices sur le tenseur c , on obtient

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & -c_{14} & -c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & -c_{24} & -c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & -c_{34} & -c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & -c_{46} \\ & & & & c_{55} & -c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}, \text{ et puisque}$$

$c_{ij} = -c_{ji} \Rightarrow c_{ij} = 0$, ça donne :

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}.$$

La matrice du transfert de l'opération de symétrie $n = 2//y$ est :

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \text{ a pour effet sur les indices : } \begin{pmatrix} 1 \rightarrow 1 \\ 2 \rightarrow 2 \\ 3 \rightarrow 3 \end{pmatrix} \text{ et } \begin{pmatrix} 4 \rightarrow -4 \\ 5 \rightarrow 5 \\ 6 \rightarrow -6 \end{pmatrix}.$$

En appliquant ces nouveaux indices sur le tenseur c , on obtient

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & c_{26} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & -c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & -c_{26} \\ & & c_{33} & 0 & 0 & -c_{36} \\ & & & c_{44} & -c_{45} & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}$$

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ & & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & 0 \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}.$$

L'application d'un axe $n = 2 // x$ ne modifie rien sur le dernier résultat.

Pour la deuxième on utilise la relation générale de changement de base (3-28) :

$$c'_{mnop} = \sum_{i,j,k,l=1}^3 \alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{pl} c_{ij} \quad (3-28)$$

Si l'on oriente l'axe Ox_2 parallèlement à l'axe binaire directe ou inverse (miroir) des cristaux du système monoclinique, la matrice de transfère est : $\pm \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$.

La relation (3-28) implique la nullité des constantes ayant un nombre impair d'indices 2 pour lesquelles $\alpha_{mi} \alpha_{nj} \alpha_{ok} \alpha_{pl} = -1$, et le tenseur ne contiendra que 13 élément indépendants non nuls, ceux dont le groupement d'indices comprend 0, 2 ou 4 fois l'indice 2

$$c = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & 0 & c_{15} & 0 \\ & c_{22} & c_{23} & 0 & c_{25} & 0 \\ & & c_{33} & 0 & c_{35} & 0 \\ & & & c_{44} & 0 & c_{46} \\ & & & & c_{55} & 0 \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix}$$

3.2.3 Polarisation et déplacement électrique

Lorsqu'un champ électrique \vec{E} pénètre dans un matériau linéaire non magnétique, il induit une polarisation électrique \vec{P} qui va s'ajouter à celle du vide \vec{P}_0 . Le déplacement électrique \vec{D} s'écrit :

$$\vec{D} = \vec{P}_0 + \vec{P} \quad (3-29)$$

$$\begin{cases} \vec{P}_0 = \varepsilon_0 \vec{E} \\ \vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \end{cases}, \quad \varepsilon_0 \text{ est la permittivité du vide, } \chi \text{ la susceptibilité du milieu.}$$

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} \quad (3-30)$$

Pour un milieu anisotrope cette relation est tensorielle.

$$\begin{pmatrix} D_1 \\ D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & \varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix} \quad (3-31)$$

$$\varepsilon_{ij} = (\delta_{ij} + \chi_{ij}) \quad (3-32)$$

Le tenseur ε est symétrique, et le nombre maximum des éléments indépendants non nuls est 6 pour le système triclinique. Les opérations de symétrie réduisent ce nombre jusqu'à 1 pour les systèmes cubiques.

Pour les classes de symétrie monoclinique 2 ou m , en appliquant la relation (3-28) sur le tenseur ε . L'opération de symétrie ($m \perp y$), a comme matrice de transfert $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$,

on obtient :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & -\varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ -\varepsilon_{21} & \varepsilon_{22} & -\varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{31} & -\varepsilon_{32} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}, \text{ et comme l'opération de symétrie laisse inchangés les valeurs}$$

des coefficients ε_{ij} , alors $\varepsilon_{12} = -\varepsilon_{12} \Rightarrow \varepsilon_{12} = 0$ et $\varepsilon_{23} = -\varepsilon_{23} \Rightarrow \varepsilon_{23} = 0$, il reste 4 éléments

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & \varepsilon_{13} \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ \varepsilon_{13} & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

Pour les deux systèmes cristallins monoclinique et orthorhombique on a :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}$$

Pour le système tétragonale on a :

$$\varepsilon = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}.$$

CHAPITRE 4
THEORIES DE CALCUL ET APPROXIMATIONS

4.1 Introduction

Les informations que l'on peut obtenir, en étudiant un système solide cristallin, constitué d'un très grand nombre d'électrons et des noyaux atomiques en interaction, ne peuvent être atteintes que si le calcul des états des énergies de ce système passe par un certain nombre d'hypothèses et d'approximations simplificatrices. La théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT (density functional theory), constitue actuellement l'une des méthodes les plus utilisées dans les calculs des propriétés de la matière (atome, molécule, solide). Dans le présent chapitre on va présenter le concept qui a conduit à la formulation de la DFT, passant par les théorèmes de base et les approches traditionnelles. Comment on peut arriver à calculer les susceptibilités optiques, les constantes électromécaniques en couplant la DFT avec la théorie moderne de la polarisation et la théorie vibrationnelle. Les codes de calculs utilisés dans ce travail seront brièvement présentés.

4.2 La théorie de la fonctionnelle de la densité DFT

4.2.1 Introduction

Le concept fondamental de la théorie de la fonctionnelle de la densité DFT est que l'énergie d'un système électronique peut être exprimée en fonction de sa densité électronique. C'est en fait une idée ancienne basée sur le postulat proposé par Thomas et Fermi qui stipule que les propriétés électroniques peuvent être décrites en terme de fonctionnelles de la densité électronique, en appliquant localement des relations appropriées à un système électronique homogène^[94]. La théorie de la fonctionnelle de la densité électronique DFT a été initiée pendant les années 1964 et 1965, par Hohenberg, Kohn et Sham^[95, 96]. Hohenberg et Kohn, en 1964, ont repris la théorie de Thomas-Fermi et ont montré que l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction est une fonctionnelle de sa densité électronique $E[n(\mathbf{r})]$. Associée au principe variationnel, ceci a permis de poser les bases de la théorie de la fonctionnelle de la densité. Des applications pratiques de cette théorie ont ensuite été possibles grâce aux travaux de Kohn et Sham (KS), qui ont proposé, en 1965, un ensemble d'équations mono-électroniques analogues aux équations de Hartree-Fock à partir desquelles on peut calculer la densité électronique d'un système et donc son énergie totale.

4.2.2 Les théorèmes de Hohenberg et Kohn

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn formulés en 1964^[95], ont permis de donner une cohérence aux modèles développés sur la base de la théorie proposée par Thomas et Fermi à la fin des années 1930.

4.2.2.1 Premier théorème

Le premier théorème démontre que pour un système électronique, le potentiel externe $V_{ext}(r)$ est déterminé d'une façon unique, à une constante additive près, par la densité électronique $n(r)$ du système. Comme $V(r)$ détermine l'énergie totale du système, $n(r)$ nous permet donc d'accéder à toutes les propriétés électroniques relatives à l'état fondamental du système à travers son énergie totale. On peut alors utiliser la densité électronique comme variable de base pour la résolution de l'équation électronique de Schrödinger. Une fois la densité électronique $n(r)$ d'un système est connue, on aura donc accès au nombre d'électrons :

$$N_e = \int n(r) d^3r \quad (4-1)$$

L'énergie totale $E[n(r)]$ prend la forme :

$$E[n(r)] = \int n(r)V(r)d^3r + F_{HK}[n(r)] \quad (4-2)$$

$$F_{HK}[n(r)] = T[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (4-3)$$

$F_{HK}[n(r)]$ est la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, elle prend en compte toutes les interactions inter électroniques, elle est indépendante du potentiel externe, donc valable quel que soit le système étudié. La connaissance de $F_{HK}[n(r)]$ permet l'étude de tous les systèmes, mais sa forme exacte est loin d'être connue, et il faut avoir recours à des approximations.

4.2.2.2 Deuxième théorème

Le second théorème montre, conformément au principe variationnel, que pour une densité électronique d'essai $\tilde{n}(r)$, telle que $\tilde{n}(r) > 0$ et $\int \tilde{n}(r) d^3r = N_e$, on a toujours $E[\tilde{n}(r)] > E[n(r)]$. Où $n(r)$ est la densité électronique exacte du système à l'état fondamental. En conclusion, les deux théorèmes proposés par Hohenberg et Kohn permettent de déplacer le problème posé par la résolution d'une équation de Schrödinger multiélectronique. En effet, la DFT nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle est connue, il est relativement facile, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamentale. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle $F(n)$

et en particulier l'expression de l'énergie cinétique $T(n)$. En effet, il n'est pas possible, pour un système de N_e électrons en interaction, de trouver une expression analytique à la fonctionnelle de l'énergie cinétique.

4.2.3 L'approche de Kohn-Sham

La fonctionnelle de Hohenberg et Kohn contient une composante d'énergie cinétique $T[n]$ et une composante d'énergie potentielle $V_{ee}[n]$ qui résulte d'une partie classique (la répulsion coulombienne), notée $J[n]$, et une partie d'origine quantique $K[n]$. Thomas et Fermi avaient proposé une approximation de $T[n]$, mais celle-ci c'est avérée insuffisante pour décrire de manière satisfaisante l'énergie cinétique des systèmes électroniques. Kohn et Sham^[96] ont proposé en 1965 de calculer une énergie cinétique approchée $T_s[n]$ en introduisant une méthode basée sur l'utilisation d'orbitales qui permettent d'évaluer avec une bonne précision l'énergie cinétique. La formulation exacte de l'énergie cinétique pour l'état fondamental est la suivante :

$$T = \sum_{i=1}^{N_e} p_i \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (4-4)$$

ψ_i sont les spin-orbitales du système et p_i leur nombre d'occupation respectif. Le principe de Pauli impose la condition $0 \leq p_i \leq 1$ et selon la théorie de Hohenberg-Kohn, l'énergie cinétique T est une fonctionnelle de la densité électronique totale donnée par :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} p_i \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (4-5)$$

Pour un système où les électrons sont en interaction, il y'a un nombre infini de termes dans les expressions de T et de $n(r)$. Ces équations correspondent en fait au cas où $p_i = 1$ pour N_e orbitales, et $p_i = 0$ pour le reste. Cette condition n'est valable que pour les fonctions d'onde sous forme d'un déterminant décrivant un système à N_e électrons sans interactions^[97]. Afin d'avoir une unique décomposition en termes d'orbitales conduisant à une seule valeur exacte pour $T_s[n]$, Kohn et Sham ont proposé, par analogie avec la définition de la fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn, un système de référence sans interactions, et l'énergie cinétique est calculée selon l'expression :

$$T_s[n(r)] = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \psi_i^* \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \psi_i \right\rangle \quad (4-6)$$

Pour les N_e orbitales, la quantité $T[n(r)] - T_s[n(r)]$ étant cependant faible. Évidemment $T_s[n(r)]$ n'est pas l'énergie cinétique du système étudié ; Kohn et Sham ont reformulé le problème de manière à ce que le système de référence d'électrons non interagissant ait la même densité électronique que l'état fondamental du système étudié. Pour cela, ils ont réécrit la fonctionnelle $F[n(r)]$ de la manière suivante :

$$F[n(r)] = T_s[n(r)] + J[n(r)] + E_{xc}[n(r)] \quad (4-7)$$

$$E_{xc}[n(r)] = T[n(r)] - T_s[n(r)] + V_{ee}[n(r)] - J[n(r)] \quad (4-8)$$

La quantité $E_{xc}[n(r)]$ est appelée « énergie d'échange-corrélation ». Avec un potentiel effectif :

$$V_{eff} = V(r) + \int \frac{n(r')}{|r - r'|} d^3r + V_{xc} \quad (4-9)$$

V_{xc} est le potentiel d'échange corrélation, dérivée de $E_{xc}[n(r)]$ par rapport à $n(r)$. L'équation (4-9) est exactement la même que celle de la théorie de Hohenberg et Kohn pour un système d'électrons non interagissant se déplaçant dans un potentiel effectif de la forme de $V_{eff}(r)$. En appliquant le principe variationnel, on obtient alors un ensemble d'équations du type Hartree-Fock que l'on résout par un processus itératif :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (4-10)$$

La densité électronique est ensuite obtenue par la sommation :

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N_e} \sum_s |\psi_i(r, s)|^2 \quad (4-11)$$

Pratiquement, la résolution de l'équation (4-10), ce fait d'une manière itérative en utilisant un cycle d'itérations auto cohérent, illustré par l'organigramme de la (Figure 4-1). On choisit une densité d'essai n_{in} à partir de laquelle on calcule un potentiel effectif $V_{eff}(r)$. En injectant ce dernier dans l'expression (4-10) on obtient une nouvelle densité électronique (4-11) n_{out} . Si le calcul ne convient pas, on mélange les deux densités de charge n_{in} et n_{out} , en utilisant la relation :

$$n_{in}^{i+1} = (1 - \alpha)n_{in}^i + \alpha n_{out}^i \quad (4-12)$$

i le numéro d'itération, α un paramètre de mixage, et on refait le calcul de nouveau. La convergence est alors atteinte lorsque le potentiel effectif ne varie plus. Ces équations sont analogues à celles obtenues par la méthode de Hartree-Fock, mais contiennent un potentiel local plus général $V_{eff}(r)$. Les théories quantiques conduisent toutes à un système d'équations

mono-électroniques, mais le formalisme de Kohn-Sham permet néanmoins de tenir compte, de manière intrinsèque, de l'effet dû à l'échange et à la corrélation électronique.

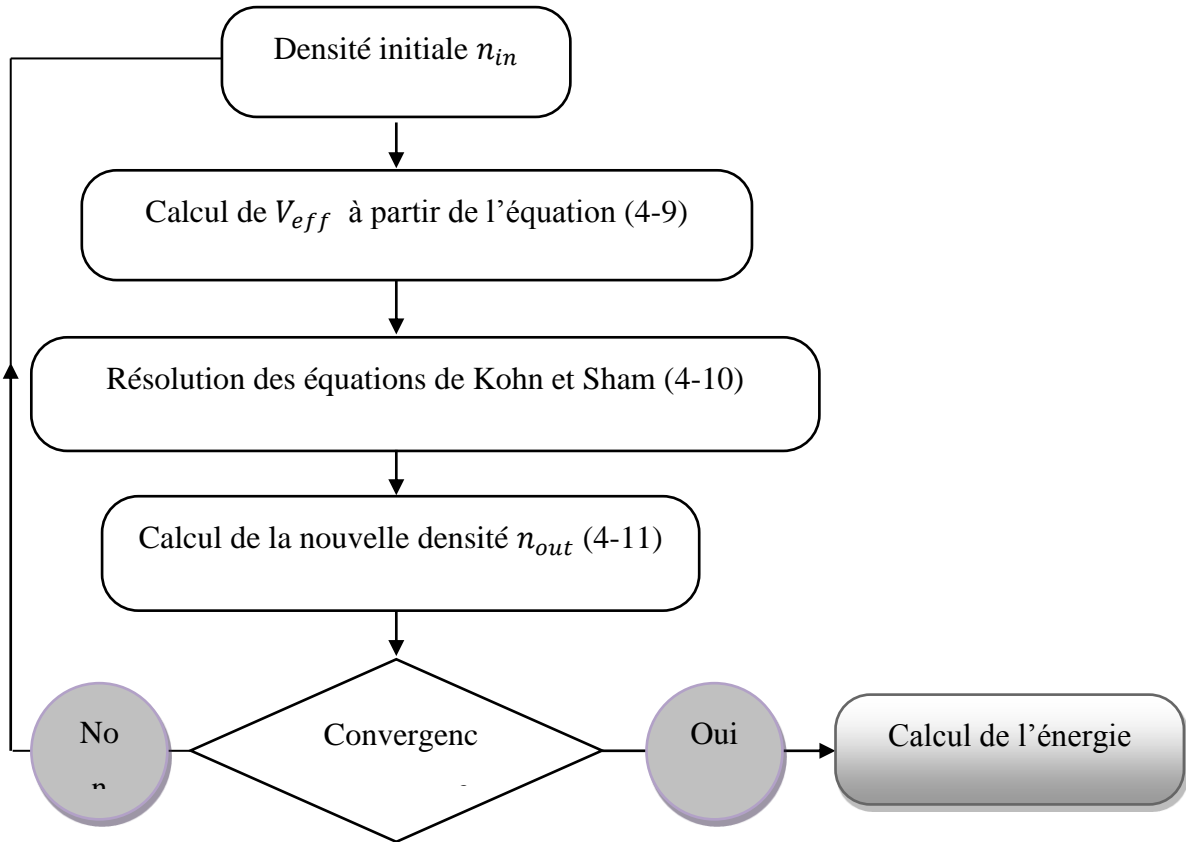


Figure 4-1 Organigramme décrivant le processus itératif pour la résolution de l'équation de Kohn et Sham.

Il faut noter que les orbitales utilisées dans l'équation de Kohn-Sham sont celles conduisant à une énergie totale minimale et elles sont obtenues par la méthode auto-cohérente (*self consistante*). L'approche de Kohn et Sham a donc permis à la DFT de devenir un outil efficace pour l'étude des systèmes électroniques compliqués. Actuellement, la très grande majorité des calculs DFT sont réalisés dans le cadre de ce formalisme. Les approximations qui vont être brièvement décrites ci-après s'inscrivent dans le cadre du formalisme de Kohn-Sham.

4.2.4 L'approximation de la densité locale LDA

La difficulté principale dans le développement du formalisme de Kohn-Sham réside dans la construction des fonctionnelles d'échange corrélation $E_{xc}[n(r)]$. L'approximation de la densité locale LDA considère la densité comme étant localement constante, et la valeur de

la fonctionnelle $E_{xc}[n(r)]$ en un point de l'espace ne dépend que de la densité électronique $n(r)$ en ce point. Les résultats obtenus sont corrects si la densité électronique ne présente pas de zones inhomogènes. On peut alors définir l'énergie d'échange corrélation de la manière suivante :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}(n)n(r)d^3r \quad (4-13)$$

$\varepsilon_{xc}(n)$ est l'énergie d'échange corrélation par électron. La valeur de $\varepsilon_{xc}(n)$ est calculée directement à partir d'un modèle de gaz d'électrons homogène de densité électronique $n(r)$. Elle a été calculée par Ceperley et Alder en utilisant la technique Monte-Carlo et paramétrée par Perdew et Zunger^[98]. En pratique, la méthode LDA se montre plus performante que les calculs Hartree-Fock. On constate cependant qu'en général cette approximation a tendance à raccourcir les longueurs de liaison dans les molécules et par conséquent, à surestimer les énergies des liaisons. Les fréquences de vibration sont par contre généralement en bon accord avec l'expérience (l'écart étant souvent inférieur à 5 %). Il est à noter que des ajouts sont introduites dans le cas de spin polarisée par la LSDA (*Local Spin Density Approximation*), en partitionnant la densité totale en une contribution d'électrons de spin α , et une contribution d'électrons de spin β .

$$E_{xc}^{LSDA}(n \uparrow, n \downarrow) = \int \varepsilon_{xc}(n \uparrow, n \downarrow)n(r)d^3r \quad (4-14)$$

$n \uparrow$: Densité d'électrons de spin Up.

$n \downarrow$: Densité d'électrons de spin Down.

Depuis 1985 d'énormes efforts ont contribué à l'amélioration des fonctionnelles d'échange corrélation. Ces travaux ont débouché sur une deuxième génération de fonctionnelles incluant l'inhomogénéité de la densité électronique. Ces fonctionnelles prennent donc en compte la densité électronique ainsi que son gradient.

4.2.5 L'approximation des gradients généralisés GGA

La densité électronique d'un système est non seulement pas uniforme, mais peut même varier très rapidement dans l'espace (lorsqu'on passe d'une couche électronique à l'autre dans un atome, ou d'un atome à l'autre dans une molécule). C'est le cas où la densité électronique présente des zones inhomogènes, il faudrait donc inclure des corrections aux méthodes locales pour tenir compte de cette inhomogénéité. La première amélioration que l'on puisse apporter à la méthode LDA consiste donc à exprimer la fonctionnelle d'énergie d'échange corrélation en

fonction de la densité électronique et de son gradient. Cette technique est appelée (General Gradient Approximation) GGA. Elle se révèle efficace pour les systèmes dont la densité électronique ne varie que lentement. La solution consiste alors à réécrire l'expression d'échange corrélation sous une forme similaire à LDA :

$$E_{xc}^{GGA} = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(n, \nabla n) n(r) d^3r \quad (4-15)$$

ε_{xc}^{GGA} est l'énergie d'échange corrélation. La difficulté réside alors dans la recherche d'expressions analytiques de ε_{xc}^{GGA} . De nombreuses fonctionnelles ont été développées, tant pour l'échange que pour la corrélation. Parmi les plus connues et les plus utilisées on peut citer les fonctionnelles d'échange de Becke (B88)^[99] et de Perdew et Wang (PW91)^[100]. Pour la corrélation, on dispose, entre autres, des fonctionnelles de Perdew (P86)^[97], de Lee, Yang et Parr (LYP)^[101] et de Perdew et Wang (PW91). Toutes ces fonctionnelles permettent une amélioration de l'estimation des énergies de liaison dans les molécules, ainsi que des barrières d'énergie par rapport à l'approximation locale LDA^[102, 103].

4.2.6 Fonctionnelles hybrides

Les fonctionnelles hybrides sont une classe d'approximations de l'énergie d'échange-corrélation dans la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) qui intègrent une partie de l'échange exact de la théorie de Hartree-Fock avec l'échange et la corrélation d'autres sources (ab initio ou empirique). La fonction d'énergie d'échange exacte est exprimée en termes d'orbitales de Kohn-Sham plutôt que de densité. Parmi les versions les plus couramment utilisées on trouve :

B3LYP^[104, 105] : qui signifie **B**ecke, **3**-paramètre, **L**ee-**Y**ang-**P**arr.

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_x^{LDA} + 0.2(E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + 0.72(E_x^{GGA} - E_x^{LDA}) + E_c^{LDA} + 0.81(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}).$$

PBE0^[106, 107] : Mélange l'énergie d'échange **P**erdew-**B**urke-**E**rnzerhof et l'énergie d'échange Hartree-Fock dans un rapport de 3 à 1, ainsi que l'énergie de corrélation PBE complète:

$$E_{xc}^{PBE0} = 0.25E_x^{HF} + 0.75E_x^{PBE} - E_c^{PBE}$$

HSE^[108] : Signifiant **H**eyd **S**cuseria **E**rnzerhof, elles sont répandus dans la plus part des codes, à cause de leur capacité à améliorer la précision des fonctionnelles standard telles que Perdew Burke Ernzerhof PBE, en particulier les valeurs des bandes interdites des semi-conducteurs. Elle conserve uniquement l'échange Fock à courte portée et préserve la précision du PBE0 tout en évitant le coût et les échecs^[109] de l'échange Fock à longue portée.

$$E_{xc}^{\omega PBEh} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}$$

Où a est le paramètre de mixage et ω est un paramètre réglable contrôlant le caractère court porté de l'interaction.

Les valeurs standard de $a = 0.25$ et $\omega = 0,2$ (généralement appelées HSE06) ont montré de bons résultats pour la plupart des systèmes.

4.2.7 Méthodes de calcul

Dans ce travail, les calculs des propriétés physiques ont été mené par la méthode des pseudopotentiel, en utilisant les deux codes Castep et Abinit. Cette méthode consiste à remplacer le potentiel d'interaction coulombien du noyau et les effets des électrons de cœur, fortement liés, par un potentiel effectif interagissant uniquement avec les électrons de valence. L'approximation du pseudopotentiel présente un grand intérêt dans le calcul théorique de la structure électronique de la matière, car elle ne traite que les électrons de valence, permettant ainsi un gain important dans les ressources informatiques nécessaires aux calculs. Un pseudo potentiel peut être généré pour un atome dans une configuration électronique de référence choisie arbitrairement. Il est ensuite utilisé dans les calculs des propriétés des électrons de valence pour d'autres systèmes (molécules, solides ...), la description des états de cœur restant inchangés quel que soit le système étudié. Le schéma qui permet de générer un pseudo potentiel n'est pas unique, ce qui explique le développement de plusieurs classes de pseudo potentiels. La (Figure 4-2) montre les variations de la fonction d'onde et de potentiel dans les deux régions atomiques en fonction de la distance r au noyau, et la corrélation qui existe entre les deux méthodes (FP et PP) à partir d'une certaine distance du cœur, cette distance est connue sous le nom rayon de coupure $R_{cut-off}$. Dans ce travail on a utilisé le pseudopotentiel de Troullier-Martins^[110], généré sous les deux approximations LDA et GGA, pour la plus parts des éléments du tableau périodique (voir le site www.abinit.org).

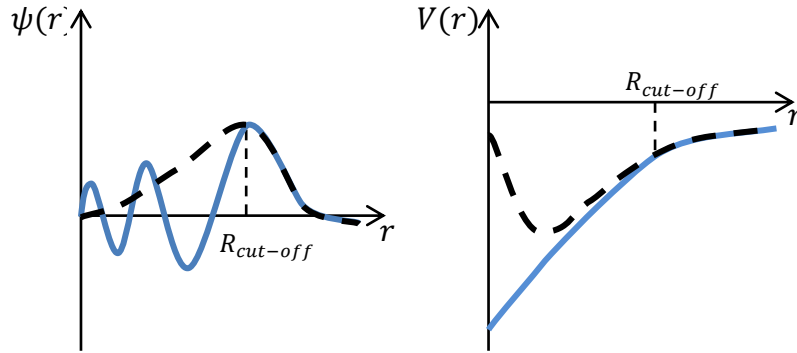


Figure 4-2 Variation de la fonction d'onde et du potentiel dans les deux régions atomiques. (— Full, ---- Pseudo)

4.2.8 Traitement des solides cristallins

4.2.8.1 Les fonctions de Bloch

Pour un solide cristallin, où règne un potentiel V_{ext} qui possède la périodicité du cristal, Bloch^[111] a démontré que les fonctions propres de l'Hamiltonien de l'équation (4-10) ont la forme :

$$\psi_n^{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{L\Omega}} U_n^{\vec{k}}(r) \exp(i \cdot \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (4-16)$$

$U_n^{\vec{k}}$ est une fonction qui possède la périodicité du cristal.

L : le nombre de mailles dans tout le cristal.

Ω : le volume d'une maille.

n : le nombre quantique principal d'une bande d'énergie

Les fonctions d'onde seront linéairement développées dans une base choisie d'une manière à avoir une bonne convergence de l'énergie totale.

$$|\psi_n^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle = \sum_{j=1}^p C_j^{n,\vec{k}} |\varphi_j^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle \quad (4-17)$$

$|\varphi_j^{\vec{k}}(\vec{r})\rangle$ sont les fonctions de base, et $C_j^{n,\vec{k}}$ les coefficients de développement, \vec{k} est un vecteur de l'espace réciproque. Dans la somme précédente, p doit théoriquement tendre vers l'infinie pour avoir une meilleure convergence, mais en pratique, plus p est grand, meilleure est la convergence.

4.2.8.2 L'énergie cinétique de coupure

En utilisant une base d'ondes planes, les fonctions de Bloch prennent la forme suivante :

$$\psi_n^{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^p C_j^{n,k} \exp(i. (\vec{k} + \vec{K}).\vec{r}) \quad (4-18)$$

A partir d'un point M_k de l'espace réciproque, on construit une sphère de rayon \vec{K}_{max} . L'énergie cinétique qui correspond aux points à la limite de cette sphère est appelée l'énergie cinétique de coupure $E_{cut-off}$, qui nous permet de réaliser les calculs sur un espace tronqué tout en gardant les propriétés physique du cristal. Le but est d'obtenir un compromis entre temps de calcul et précision. On a illustré (Figure 4-3) a deux dimensions le tronquage des fonctions d'onde dans l'espace réciproque.

$$E_{cut-off} = \frac{\hbar^2}{2m} \|\vec{K}_{max}\|^2 \quad (4-19)$$

Le nombre des ondes planes sera :

$$N = \frac{1}{2\pi^2} V E_{cut-off}^{\frac{3}{2}} \quad (4-20)$$

V le volume de la sphère.

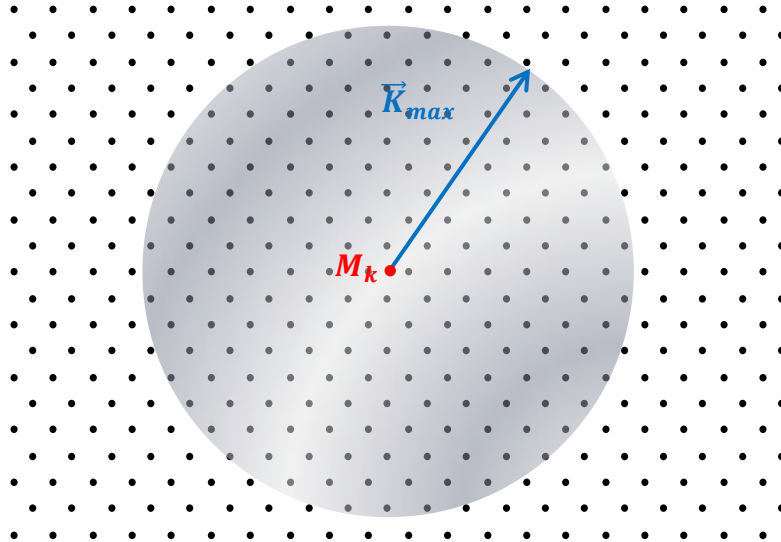


Figure 4-3 Représentation schématique du concept d'énergie de coupure.

4.2.8.3 Échantillonnage de la 1^{er} zone de Brillouin

La première zone de Brillouin représente la plus petite période dans l'espace réciproque, elle contient la totalité des points M_k . Pour calculer l'énergie d'un système il

suffit de résoudre l'équation (4-10) de Kohn et Sham en tous points de cette zone, et pour avoir une sommation précise de l'équation 4-23) il faut échantillonner densément cette zone (Figure 4-4), ce qui augmente le temps de calcul, mais grâce aux symétries du système le nombre de points nécessaire sera réduit, et l'espace réciproque qui contient l'ensemble de ces points utiles pour cette intégration s'appelle Zone de Brillouin irréductible.

4.2.8.4 Génération des points spéciaux

La méthode d'échantillonnage la plus répandue est celle proposée par Monkhorst et Pack^[112]. Elle consiste en premier lieu à choisir un nombre p qui détermine la taille de la grille, puis créer la suite des nombres n_i d'après l'équation 4-21). Les positions des p^3 points k sont obtenues par toutes les permutations possibles des nombres n_i dans l'équation 4-23).

$$n_i = \frac{2i - p - 1}{2p} \quad i = 1, 2, \dots, p \quad 4-21)$$

$$\vec{k} = n_i \vec{a}^* + n_j \vec{b}^* + n_k \vec{c}^* \quad 4-22)$$

Un exemple du système cubique pour $p = 2$, l'équation (2-21) donne $n_1 = -1/4$, $n_2 = 1/4$ et l'équation (2-22) génère 8 vecteurs \vec{k} (8 points k)

(-0.2500 -0.2500 -0.2500), (-0.2500 0.2500 -0.2500), (0.2500 -0.2500 -0.2500)
 (0.2500 0.2500 -0.2500), (-0.2500 -0.2500 0.2500), (-0.2500 0.2500 0.2500)
 (0.2500 -0.2500 0.2500), (0.2500 0.2500 0.2500)

La densité électronique est obtenue en intégrant le carré des modules des fonctions de Bloch 4-23) sur la zone de Brillouin (ZB) et l'énergie totale en sommant 4-24) sur toutes les bandes occupées.

$$n(r) = \int dk \sum_n \psi_n^k(r) \psi_n^{*k}(r) \quad (\forall \varepsilon_n^k \leq E_{Fermi}) \quad 4-23)$$

$$E_n^k = \int dk \sum_n \varepsilon_n^k \quad (\forall \varepsilon_n^k \leq E_{Fermi}) \quad 4-24)$$

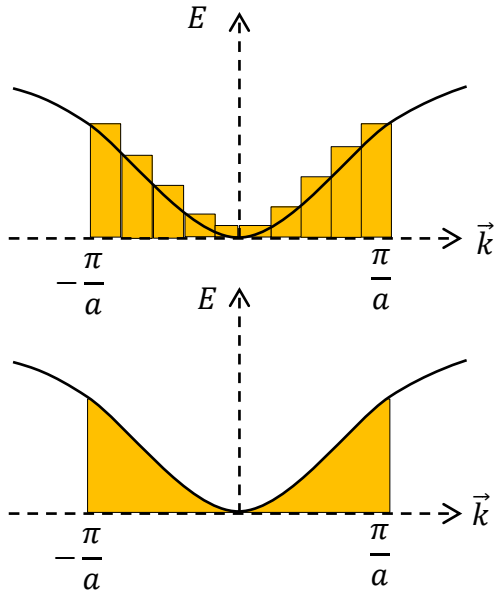


Figure 4-4 Echantillonnage de la 1^{ère} zone de Brillouin.

4.2.8.5 Critères d'optimisation d'une structure

Optimiser une structure cristallographique d'un matériau qui dépend d'un paramètre X qui peut être les paramètres de maille et/ou positions des atomes, revient à chercher la valeur de ce paramètre qui correspond à une énergie totale minimale. En d'autre terme la valeur de X qui annule la première dérivée de l'énergie totale par rapport à X . Dans le cas où ce paramètre est la position d'un atome, la première dérivée sera la résultante des forces agissant sur cet atome.

$$F_X = \frac{\partial E}{\partial X} \quad (4-25)$$

$$E = \langle \psi | H_{KS} | \psi \rangle \quad (4-26)$$

La relation (4-26) nous conduit à

$$F_X = \left\langle \psi \left| \frac{\partial H_{KS}}{\partial X} \right| \psi \right\rangle \quad (4-27)$$

Ceci montre que l'on peut calculer cette force sans passer par la dérivée de la fonction d'onde.

Elle est connue sous le nom de force de Hellmann-Feynman.

4.2.9 Formalismes quantiques des propriétés physiques

4.2.9.1 La polarisation macroscopique

Pour obtenir des formules explicites pour les tenseurs de susceptibilité, nous considérons un petit volume Ω de milieu auquel le champ électrique macroscopique $\vec{E}(t)$ est

appliqué, et nous supposons que ce volume est suffisamment petit pour que la variation spatiale du champ électrique puisse être ignorée. Les effets résultant du champ magnétique associé à $\vec{E}(t)$ sont également ignorés. Nous supposons que Ω contient un certain nombre de particules chargées (électrons et noyaux) et on dénote le vecteur de position du $j^{\text{ème}}$ électron (charge $-e$) par \vec{r}_j , et de même le vecteur de position du $k^{\text{ème}}$ noyau de charge $Z_k e$ est désigné par \vec{R}_k . Alors, le moment dipolaire du système de particules chargées dans le petit volume est :

$$\vec{p} = -e \sum_j \vec{r}_j + e \sum_k Z_k \vec{R}_k \quad (4-28)$$

Nous souhaitons maintenant calculer la polarisation macroscopique, ce qui signifie la valeur du moment dipolaire \vec{p} par unité de volume.

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{\Omega} \langle \vec{p} \rangle \quad (4-29)$$

Nous supposons qu'il y a suffisamment de particules en Ω pour nous permettre d'ignorer les fluctuations de la densité du moment dipolaire. En utilisant la formule (2-32), de la densité d'opérateur d'un système, nous pouvons exprimer la polarisation par la relation 4-31) en termes de cette densité $\rho(t)$ ^[113].

$$\langle \vec{p} \rangle = Tr(\rho(t) \vec{p}) \quad (4-30)$$

$$\vec{P}(t) = \frac{1}{\Omega} Tr(\rho(t) \vec{p}) \quad (4-31)$$

L'énergie d'un dipole de moment \vec{p} se trouvant dans un champ électrique $\vec{E}(t)$ est :

$$H_I(t) = -\vec{p} \cdot \vec{E}(t) \quad (4-32)$$

Ce n'est que la perturbation de l'Hamiltonien d'un système de particules chargées provoquée par la présence du champ électrique. Par conséquence $\rho(t)$ doit être exprimé en série de puissance croissante :

$$\rho(t) = \rho_0 + \rho_1(t) + \rho_2(t) + \dots + \rho_n(t) + \dots \quad (4-33)$$

En substituant cette série dans 4-31), on reproduit la relation de constitution sous la forme :

$$\vec{P}^{(0)} = \frac{1}{\Omega} Tr(\rho_0 \vec{p}) \quad (4-34)$$

$$\vec{P}^{(n)}(t) = \frac{1}{\Omega} Tr(\rho_n(t) \vec{p}), \quad n \neq 0 \quad (4-35)$$

Pour $n=1$ on trouve la polarisation linéaire du premier ordre :

$$P_{\alpha}^{(1)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \chi_{\alpha\beta}^{(1)} E_{\beta} e^{-i\omega t} \quad 4-36$$

Ou

$$\chi_{\alpha\beta}^{(1)} = \frac{i}{\varepsilon_0 \hbar \Omega} \int_{-\infty}^0 d\tau \text{Tr}(\rho_0 [p_{\alpha}, p_{\beta}(\tau)]) e^{-i\omega\tau} \quad 4-37$$

Pour $n = 2$ on trouve la polarisation non linéaire du deuxième ordre^[113] :

$$P_{\alpha}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_1 \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega_2 \chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} E_{\beta}(\omega_1) E_{\gamma}(\omega_2) e^{-i\omega t} \quad 4-38$$

Ou

$$\chi_{\alpha\beta\gamma}^{(2)} = -\frac{1}{\varepsilon_0 \hbar^2 \Omega} \int_{-\infty}^0 d\tau_1 \int_{-\infty}^{\tau_1} d\tau_2 \text{Tr}(\rho_0 [[p_{\alpha}, p_{\beta}(\tau_1)], p_{\gamma}(\tau_2)]) e^{-i(\omega_1\tau_1 + \omega_2\tau_2)} \quad 4-39$$

4.2.9.2 Théorie systématique des perturbations

Considérons un cristal isolant avec N atomes par maille primitive. Nous choisissons un état de référence (fondamental) dans lequel les vecteurs de réseau sont \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 , le volume est $\Omega_0 = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)$ et les coordonnées atomiques sont $R_m^{(0)}$, m est un indice composé, indiquant l'atome et sa direction de déplacement, il prend les valeurs $(1, \dots, 3N)$. On veut décrire le formalisme utilisé par ABINIT pour calculer les tenseurs élastique, diélectrique et piézoélectrique. Les grandeurs qui peuvent influencer l'état H_0 sont :

u_m , les déplacements des atomes de leurs positions d'équilibre $R_m^{(0)}$ ($m = 1, \dots, 3N$)

η_j , les déformations prises en notation de Voigt ($j = 1, \dots, 6$)

E_{α} , les composantes du champ électrique ($\alpha = x, y, z$).

Pour ces trois grandeurs, ABINIT utilise une notation collectif^[114] :

$x_a = (u_m, \eta_j, E_{\alpha})$, où a balaye les coordonnées $(3N + 6 + 3)$ pour décrire complètement les déplacements, les déformations et le champ électrique. Pour un développement au deuxième ordre de l'Hamiltonien, on peut écrire :

$$H = H_0 + A_a x_a + \frac{1}{2} B_{ab} x_a x_b \quad 4-40$$

$$H = H_0 + A_{(mj\alpha)} (u_m + \eta_j + E_{\alpha}) + \frac{1}{2} B_{(mj\alpha)(nk\beta)} (u_m + \eta_j + E_{\alpha}) (u_n + \eta_k + E_{\beta})$$

$$H = H_0 + A_m u_m + A_j \eta_j + A_\alpha E_\alpha + \frac{1}{2} B_{mn} u_m u_n + \frac{1}{2} B_{jk} \eta_j \eta_k + \frac{1}{2} B_{\alpha\beta} E_\alpha E_\beta + B_{mj} u_m \eta_j + B_{m\alpha} u_m E_\alpha + B_{j\alpha} \eta_j E_\alpha$$

Dans ce développement, les coefficients du premier ordre ont les dimensions de :

$$A_m = -\frac{F_m}{\Omega_0}, \quad F_m \text{ est une force (N).}$$

$$A_j = \sigma_j, \quad \text{une contrainte } \left(\frac{J}{m^3}\right).$$

$$A_\alpha = -P_\alpha, \quad \text{une polarisation } \left(\frac{C}{m^3}\right).$$

Les coefficients du second ordre se présentent sous une forme tensorielle, et sont scindé en deux types :

Les diagonaux, ou propres aux perturbations :

$$B_{mn} = \frac{K_{mn}}{\Omega_0}, \quad K_{mn} \text{ constante de rappel } \left(\frac{J}{m^2}\right).$$

$$B_{jk} = C_{jk}, \quad \text{constante élastique } \left(\frac{J}{m^3}\right)$$

$$B_{\alpha\beta} = -\chi_{\alpha\beta}, \quad \text{susceptibilité diélectrique } \left(\frac{C}{mV}\right)$$

Les hors diagonale, ou les hybrides :

$$B_{mj} = -\frac{\Lambda_{mj}}{\Omega_0}, \quad \Lambda_{mj} \text{ déformation interne } \left(\frac{J}{m^2}\right).$$

$$B_{m\alpha} = -\frac{Z_{m\alpha}}{\Omega_0}, \quad \text{la charge dynamique de Born (C)}$$

$$B_{j\alpha} = -e_{j\alpha}, \quad \text{constante piézoélectrique } \left(\frac{C}{m^2}\right)$$

Pour décrire un état perturbé $(F'_m, \sigma'_j, P'_\alpha)$, nous pouvons les assembler tous dans un vecteur gradient et une matrice de Hesse :

$$\overrightarrow{\text{grad}H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial H}{\partial u_m} \\ \frac{\partial H}{\partial \eta_j} \\ \frac{\partial H}{\partial E_\alpha} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_m \\ A_j \\ A_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 H}{\partial u_m \partial u_n} & \frac{\partial^2 H}{\partial u_m \partial \eta_j} & \frac{\partial^2 H}{\partial u_m \partial E_\alpha} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial \eta_j \partial u_m} & \frac{\partial^2 H}{\partial \eta_j \partial \eta_k} & \frac{\partial^2 H}{\partial \eta_j \partial E_\alpha} \\ \frac{\partial^2 H}{\partial E_\alpha \partial u_m} & \frac{\partial^2 H}{\partial E_\alpha \partial \eta_j} & \frac{\partial^2 H}{\partial E_\alpha \partial E_\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ \eta_j \\ E_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{F'_m}{\Omega_0} \\ \sigma'_j \\ -P'_\alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} -\frac{F'_m}{\Omega_0} \\ \sigma'_j \\ -P'_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{F_m}{\Omega_0} \\ \sigma_j \\ -P_\alpha \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} B_{mn} & B_{mj} & B_{m\alpha} \\ B_{jm} & B_{jk} & B_{j\alpha} \\ B_{\alpha m} & B_{\alpha j} & B_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ \eta_j \\ E_\alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} \frac{\Delta F_m}{\Omega_0} \\ \Delta \sigma_j \\ \Delta P_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{F'_m - F_m}{\Omega_0} \\ \sigma'_j - \sigma_j \\ P'_\alpha - P_\alpha \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{K_{mn}}{\Omega_0} & \frac{\Lambda_{mj}}{\Omega_0} & \frac{Z_{m\alpha}}{\Omega_0} \\ -\frac{\Lambda_{mj}^T}{\Omega_0} & C_{jk} & -e_{j\alpha} \\ \frac{Z_{m\alpha}^T}{\Omega_0} & e_{j\alpha}^T & \chi_{\alpha\beta} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_m \\ \eta_j \\ E_\alpha \end{pmatrix}$$

Les quantités C , χ et e sont à ions fixes, pour les déterminer à ions relaxés, on doit d'abord minimiser l'énergie par rapport au déplacement. $\frac{\partial H}{\partial u_m} = 0$ et en supposant un référence où $A_m = 0$. On trouve :

$$B_{mn}u_m + B_{mn}\eta_j + B_{m\alpha}E_\alpha = 0 \text{ on tire } u_m$$

$$u_m = -\frac{(B_{mn}\eta_j + B_{m\alpha}E_\alpha)}{(B_{mn})}$$

En remplaçant dans l'expression de H on trouve H_{min}

$$H_{min} = \frac{1}{2}\dot{B}_{jk}\eta_j\eta_k + \frac{1}{2}\dot{B}_{jk}E_\alpha E_\beta + \dot{B}_{jk}\eta_j E_\alpha$$

Qui nous permet de formuler les quantités physiques de :

$$\dot{C}_{jk} = C_{jk} + \frac{\Lambda_{mj}K_{mn}^{-1}\Lambda_{nk}}{\Omega_0}$$

$$\dot{\chi}_{\alpha\beta} = \chi_{\alpha\beta} + \frac{Z_{m\alpha}K_{mn}^{-1}Z_{n\beta}}{\Omega_0}$$

$$\dot{e}_{j\alpha} = e_{j\alpha} + \frac{\Lambda_j K_{mn}^{-1} Z_{n\alpha}}{\Omega_0}$$

4.2.10 Conclusion

La DFT s'impose comme un outil de calcul très puissant des propriétés physiques des matériaux, elle est la plus utilisée en raison de ses applications possibles à des systèmes de tailles très variées, allant de quelques atomes à plusieurs centaines. Dotée d'approximations et de fonctionnels appropriés, la DFT donne des résultats très précis. Nous allons optimiser les structures cristallines, calculé les structures électroniques, les propriétés optiques linéaires et non linéaires quadratiques et les constantes électromécaniques de plusieurs chalcogénures à base de S et Se, dont beaucoup de paramètres physiques n'ont jamais été mesurés ou calculés.

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET
ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre nos résultats de calcul concernant des propriétés structurales et électroniques des matériaux envisagés dans cette étude, effectué par les deux codes ABINIT^[115] et CASTEP^[116, 117], qui sont basé sur la méthode des pseudos potentiels et les ondes planes, avec les raisons de nos choix des paramètres de calcul, et des commentaires sur ces résultats. Nous présentons aussi quelques résultats issues d'autres calculs, et des valeurs mesurées expérimentalement, afin de les comparées avec les nôtres.

Dans cette présentation le plan sera le suivant :

- Détails de calcul
- Paramètres structuraux externes et internes
- Structures électroniques (Bandes d'énergie, densité des états, densité de charge et liaisons)

5.2 Détails de calcul

Le calcul de la structure des bandes d'énergie et la densité des états électroniques a été réalisé par le code CASTEP. Parmi les fonctionnelles d'échange et de corrélation proposés par ce code, on a choisi celle de (Heyd Scuseria Ernzerhof) HSE^[118], en raison de ses résultats assez proches de l'expérimental et particulièrement en ce qui concerne le Gap électronique^[118-120]. Un autre choix s'impose, à savoir le pseudo potentiel, on a utilisé celui de Troullier Martins^[121] a norme conservée^[122, 123]. La convergence d'énergie a été atteinte avec une tolérance de $\delta E = 0,2 \times 10^{-6} \text{ eV/atome}$. Les états de valence de tous les éléments chimiques constituants nos matériaux sont détaillés au (Tableau 5-1). Pour chaque matériau on a sélectionné une énergie cinétique de coupure E_{cutoff} pour tronquer le nombre des ondes planes qui décrivent la fonction d'onde globale du système, avec un choix convenable d'une grille^[124] des points K du réseau réciproque pour l'échantillonnage de la première zone de Brillouin. Pour chaque composé, ces paramètres sont obtenus par plusieurs cycles itératifs assurant la convergence de l'énergie totale.

Les paramètres E_{cutoff} et la taille de la grille ($Ngkpt$) sélectionné pour tous les matériaux sujets de cette thèse sont présenté au Tableau 5-2.

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 5-1: les états de valence des éléments

Li	$2s^1$	Al	$3s^23p^1$	In	$5s^25p^1$	P	$3s^23p^3$
Ag	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	Ga	$3d^{10}4s^24p^1$	Ba	$5s^25p^66s^2$	B	$2s^22p^1$
S	$3s^23p^6$	Se	$4s^24p^6$	Te	$5s^25p^4$	Cu	$3d^{10}4s^1$

Tableau 5-2: Energie cinétique de coupure E_{cutoff} et dimension de grille $Ngkpt$

Matériau	E_{cutoff} (eV)	$Ngkpt$	Matériau	E_{cutoff} (eV)	$Ngkpt$
LiInS ₂	650	6 6 4	BaAl ₄ Se ₇	900	6 6 3
LiInSe ₂	450	6 6 8	BaGa ₄ Se ₇	750	6 6 3
LiAlSe ₂	600	6 5 6	BaB ₂ S ₄	800	8 3 8
LiGaS ₂	800	6 5 6	BPS ₄	700	5 5 3
LiGaSe ₂	800	6 5 6	AlPS ₄	800	8 8 5
BaAl ₄ S ₇	900	3 6 6	InPS ₄	650	6 6 6
BaGa ₄ S ₇	800	3 6 8	AgGaS ₂	800	6 6 3

Les propriétés optiques linéaires telles que la constante diélectrique $\tilde{\epsilon}$, l'indice de réfraction \tilde{n} et le coefficient d'absorption η , sont calculé en fonction de pulsation croissante ω du spectre électromagnétique dans les régions proche IR et Visible, en utilisant avec CASTEP, une récente fonctionnelle incluant des corrections de dispersion semi-empiriques et qui tient compte des faibles interactions entre atomes de type van der Waals, cette fonctionnelle est connue sous le nom DFT-D^[125, 126], et précisément l'option TS^[127] de Tkatchenko et Scheffler pour la correction de la fonctionnelle PBE. Toujours mené par CASTEP, le calcul des constantes élastiques est effectué en utilisant l'approximation de la densité local LDA^[128] avec la fonctionnelle CA^[129] de Ceperley et Alder paramétré par PZ^[130] celle de Perdew et Zunger.

La susceptibilité optique du premier (χ_{ij}^1) et seconde (χ_{ijk}^2) ordre, les coefficients électro-optiques (r_{ijk}) et piézoélectriques (d_{ijk}), ont été calculé dans le cadre combinant la théorie moderne de polarisation et la théorie de la fonctionnelle de la densité perturbé DFPT^[131, 132], qui sont des techniques théoriques particulièrement puissants et flexibles qui permettent le calcul de ces propriétés, tel qu'elles sont implémenté dans le code ABINIT, avec

l'approximation LDA et le pseudo potentiel FHI de Fritz-Haber-Institute, fondé sur les concepts de Troullier-Martin, disponible sur le net dans le site www.abinit.org, qui couvre la majorité des éléments du tableau périodique.

Le lancement de calcul pour chaque matériau, que ce soit avec ABINIT ou CASTEP, est débuté par l'introduction manuel d'une densité d'entrée, traduite par des données indispensables, tel que :

- Le nombre atomique Z de chaque élément dans le matériau
- Le system cristallin (réseau de bravais, groupe d'espace)
- Les paramètres de la maille (a, b, c, α, β et γ)
- Les positions des atomes.

5.3 Optimisation de la structure cristalline

Une structure optimisée correspond à une énergie totale minimale, avec des atomes relaxés, dans un environnement équilibré traduit par des forces résultantes minimales (Chapitre 2, § 2.2.8.5). Pour atteindre cette structure, on doit varier les paramètres et les coordonnées des atomes dans la maille, en fonction de l'énergie totale, et la valeur minimale de celle-ci correspond aux paramètres et positions optimales. Pour faire ceci, la majorité des codes ab-initio sont doté d'un algorithme connu sous le nom de BFGS^[133], qui l'abréviation de (Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno), conçu pour accomplir ces tâches d'optimisation. A la fin de son exécution, on obtient un fichier qui contient toutes les informations de la structure optimisé.

Un atome situé dans une position spéciale, c'est à dire qui appartiennent au moins à un élément de symétrie, voit son environnement symétrique, et en équilibre relativement à cet élément de symétrie . Cependant les atomes en positions générales doivent être relaxés. Si on prend comme exemple le composé $InPS_4$ de classe $(\bar{4}2m)$, les positions réduites des atomes In et P dans ce composé sont toutes spéciales, chacun possède un environnement atomique symétrique, qui lui impose un équilibre statique (Figure 5-1 a et b), avec une force résultante nulle. Par contre l'atome S est repéré par ces paramètres internes (x, y, z) qui caractérisent une position générale, son environnement est non symétrique (Figure 5-1 c), et de ce fait il est soumis à une force résultante non nulle. L'optimisation doit prendre aussi ces paramètres en considération dans le processus de minimisation de cette force résultante.

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

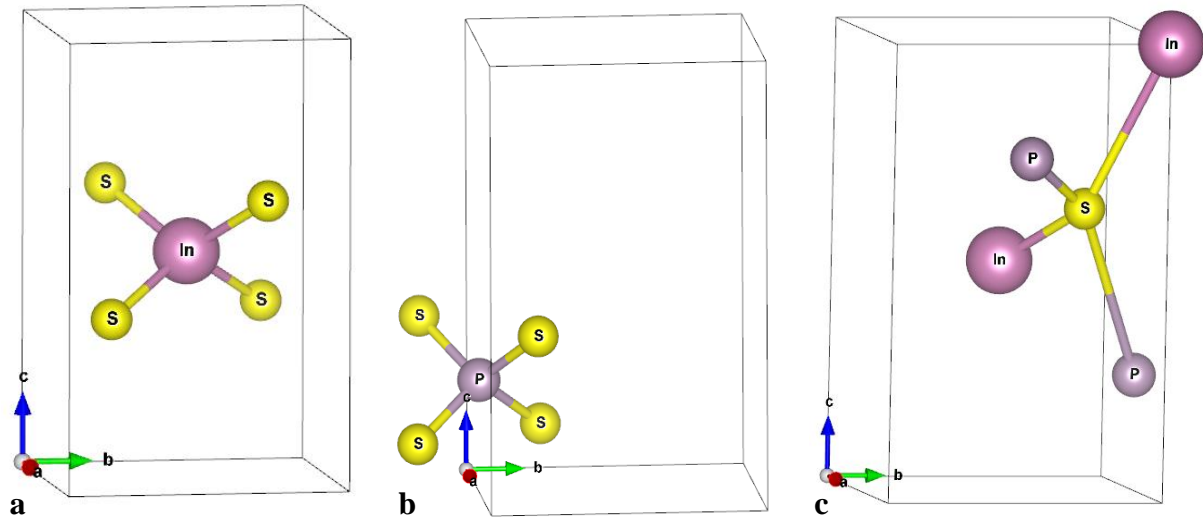


Figure 5-1 Environnement atomique a) *In*, b) *P* et c) *S*, dans le composé $InPS_4$

Les paramètres de maille, la position d'atome chalcogène et l'ordre de grandeur de la force résultante qui agit sur ce chalcogène avant et après l'optimisation, pour les composés $AgGaS_2$ ($\bar{4}2m$), $InPS_4$ ($\bar{4}$), $AIPs_4$ (222) et $LiAlSe_2$ ($mm2$), sont présentés (Tableau 5-3).

Tableau 5-3: Paramètres des mailles et positions réduites de S ou Se

		$InPS_4$ ($\bar{4}$)			$AIPs_4$ (222)		
	Abinit	Castep	Exp ^[134]	Abinit	Castep	Exp ^[134]	
a (Å)	5.521	5.554	5.623	5.554	5.585	5.61	
b (Å)	5.521	5.554	5.623	5.613	5.582	5.67	
c (Å)	8.895	8.789	9.058	8.960	8.899	9.05	
x_{red}	0.3110	0.3114	0.3057	0.2159	0.2148	0.2	
y_{red}	0.2496	0.2461	0.2389	0.2749	0.2768	0.26	
z_{red}	0.1286	0.1294	0.1302	0.1206	0.1204	0.125	
$F(eV/\text{Å})$	$10^{-2} \rightarrow 10^{-5}$	$10^{-1} \rightarrow 10^{-3}$	-	$10^{-2} \rightarrow 10^{-5}$	$1 \rightarrow 10^{-3}$	-	
		$AgGaS_2$ ($I\bar{4}2d$)			$LiAlSe_2$ ($Pna2_1$)		
	Abinit	Castep	Exp ^[135]	Abinit	Castep	Exp ^[136]	
a (Å)	5.642	5.727	5.743	6.770	6.7190	6.8228	
b (Å)	5.642	5.727	5.743	8.103	8.8090	8.2658	
c (Å)	10.080	8.768	10.26	6.474	6.2106	6.5236	
x_{red}	0.2913	0.3007	0.28	0.0664	0.0650	0.0637	
y_{red}	0.25	0.2305	0.25	0.1166	0.1114	0.1152	
z_{red}	0.125	0.1336	0.125	0.6318	0.4197	0.6337	
$F(eV/\text{Å})$	$10^{-6} \rightarrow 10^{-8}$	$10^{-1} \rightarrow 10^{-4}$	-	$10^{-6} \rightarrow 10^{-7}$	$10^{-1} \rightarrow 10^{-3}$	-	

Par rapport aux valeurs expérimentales, les paramètres de maille calculés sont en moyenne de 4.23% et 6,92% sous-estimés par Abinit et Castep respectivement. Il convient de noter ici que les paramètres a et b de AIPS_4 calculés par Castep, ont presque les mêmes valeurs, ce qui nous fait penser que sa structure cristalline tend vers le système tétragonale au lieu de l'orthorhombique. Nos calculs théoriques montrent également une augmentation significative du paramètre c de ce composé. Le processus de relaxation de la structure a été effectuée pour chaque composé. Les forces de Hellman-Feynman agissant sur l'atome de chalcogène ont atteintes 1/100 voire 1/1000 de leurs valeurs initiales.

5.4 Propriétés électroniques

5.4.1 Liaisons atomiques

La liaison entre deux atomes peut être bien décrite par l'analyse de population électronique, le résultat de cette analyse nous fournit plusieurs informations sur la liaison, sa longueur, sa nature, la contribution électronique de chaque atome dans cette liaison et s'il s'agit d'un élément donneur ou accepteur. Nous avons effectué une analyse de population de Mulliken. Le résultat nous renvoi une valeur comprise entre 0 et 1 ou une valeur négative. La tendance vers 0 indique un caractère ionique dominant alors que la tendance à l'unité indique la domination du caractère covalent. L'intervalle intermédiaire montre une liaison mixte. La valeur négative indique une liaison faible. Nous présentons un exemple de chaque classe cristallographique (Tableau 5-4). Ces données indiquent l'existence de deux types de liaisons mixtes dans presque tous les composés, à l'exception dans LiAlS_2 où la liaison $\text{Li} - \text{S}$ montre un aspect ionique. Le signe de ΔZ nous informe sur le rôle donneur (-) ou accepteur (+) joué par chaque élément dans le composé. Dans tous les composés, le chalcogène est accepteur. Les deux autres éléments sont soit tous deux donneurs ou un donneur et un accepteur. Les liaisons mixtes sont biaisées vers le caractère covalent ou le caractère ionique. Nous notons également l'activité négligeable des électrons d pour tous les éléments ayant ce type de configuration (In , Ag et Ga). Ces résultats confirment que tous les atomes métalliques sont des donneurs ayant une activité plus ou moins variée selon son électropositivité. Ils révèlent aussi le caractère donneur du phosphore qui est un élément non métallique.

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 5-4: L'analyse de population de Mulliken et la contribution électronique atomique

	Liaison	Population	Longueur (Å)	Atome	s	p	d	Totale	ΔZ
AlPS ₄	P ---- S	0.58	2.05	Al	0.72	1.14	0	1.86	1.14
	Al ---- S	0.46	2.23	P	1.42	2.82	0	4.24	0.76
	Al ---- P	-0.81	2.78	S	1.88	4.6	0	6.48	-0.48
InPS ₄	P ---- S	0.56	2.05	In	0.82	1.25	9.99	12.07	0.94
	In ---- S	0.43	2.48	P	1.45	2.86	0	4.31	0.69
	In ---- P	-	>3	S	1.88	4.52	0	6.40	-0.4
LiAlS ₂	Al ---- S	0.61	2.26	Al	0.86	1.30	0	2.16	0.84
	Li ---- S	0.05	2.45	Li	0.04	0	0	0.04	0.96
	Li ---- Al	-	>3	S	1.85	5.05	0	6.9	-0.9
AgGaS ₂	Ag ---- S	0.51	2.30	Ag	2.49	6.43	9.91	18.83	0.17
	Ga ---- S	0.26	2.51	Ga	0.83	1.43	9.91	12.17	0.83
	Ag ---- Ga	-	>3	S	1.82	4.64	0	6.46	-0.46
BPS ₄	B ---- S	0.56	1.89	B	0.91	2.21	0	3.12	-0.12
	P ---- S	0.46	2.16	P	1.53	2.76	0	4.29	0.71
	B ---- P	-	2.62	S	1.86	4.29	0	6.15	-0.15

5.4.2 Bande interdite

Le fonctionnel hybride HSE06 implémenté récemment dans CASTEP, nous a permis de calculer la largeur et la nature de la bande interdite (Tableau 5-5). Une comparaison avec des résultats obtenus par LDA et GGA et des résultats expérimentaux (Figure 5-3), montre clairement l'efficacité du fonctionnel HSE et son bon accord avec l'expérimental. On peut tirer des remarques pertinentes à partir de ces résultats :

- Une proportionnalité inverse entre le rayon du chalcogène et la largeur de la bande interdite (Figure 5-2 a).
- Cette même remarque peut être observé pour les autres colonnes du tableau périodique, comme le cas du LiM^{III}S₂ (M^{III}=Al, Ga et In) (Figure 5-2 b).
- La plus parts des bandes interdites directe se situent en Γ .
- Les bandes interdites de la plus part des matériaux considérés par cette étude sont inconnus.

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 5-5: Nature et largeur de la bande interdite Gap (eV)

		HSE06	LDA	GGA	Exp	Nature
<i>m</i>	BaAl ₄ Se ₇	3.284	2,37	2,54	3.4	D en Y
	BaGa ₄ Se ₇	2.790	1,66	1,90	-	D en Γ
	BaB ₂ S ₄	3.611	2,64	2,73	-	I _{Γ-L}
	NaAsSe ₂	0.434	0,31	0,32	-	I _{A-Y}
222	AIPS ₄	2.592	2,63	2,76	-	I _{Y-S}
	BPS ₄	2.284	1,31	1,43	-	D en X
<i>mm2</i>	LiAlS ₂	4.844	3,71	3,88	-	D en Γ
	LiAlSe ₂	4.320	3,18	3,32	-	D en Γ
	LiGaS ₂	4.195	2,91	3,15	4.15	D en Γ
	LiGaSe ₂	3.459	2,29	2,53	3.65	D en Γ
	LiInS ₂	3.624	2,85	2,99	3.624	D en Γ
	LiInSe ₂	3.190	2,32	2,50	2.86	D en Γ
	BaAl ₄ S ₇	4.032	2,98	3,12	-	I _{T-Γ}
	BaGa ₄ S ₇	3.396	2,31	2,49	3.54	D en Γ
$\bar{4}$	InPS ₄	3.436	2,35	2,83	3.44	I _{X-Z}
$\bar{4}2m$	LiAlTe ₂	3.060	2,26	2,49	-	D en Γ
	AgGaS ₂	2.029	1,04	0,88	-	D en Γ
	AgGaSe ₂	1.353	0,40	0,49	-	D en Γ

CHAPITRE 5
 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
 RESULTATS ET DISCUSSIONS

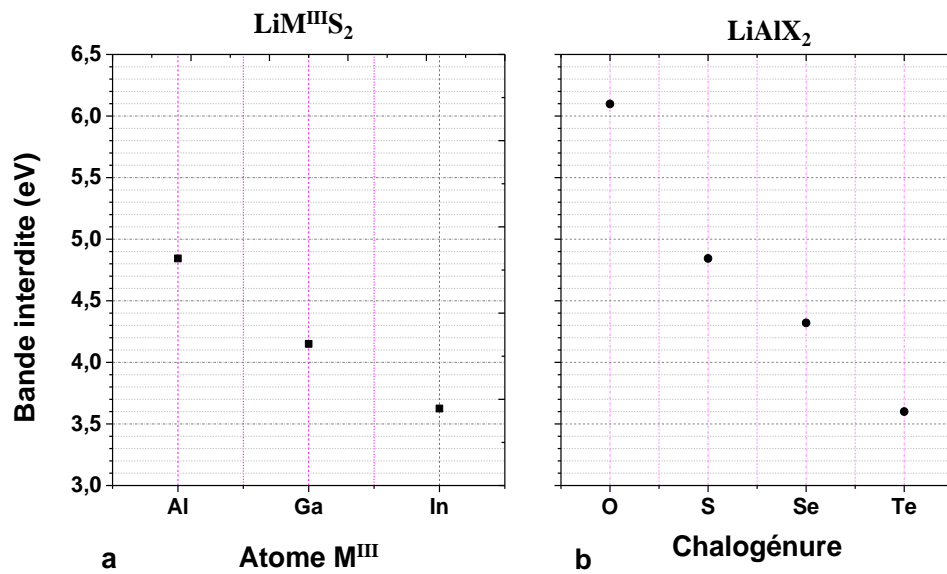


Figure 5-2 Décroissance du gap inversement à la croissance du rayon atomique

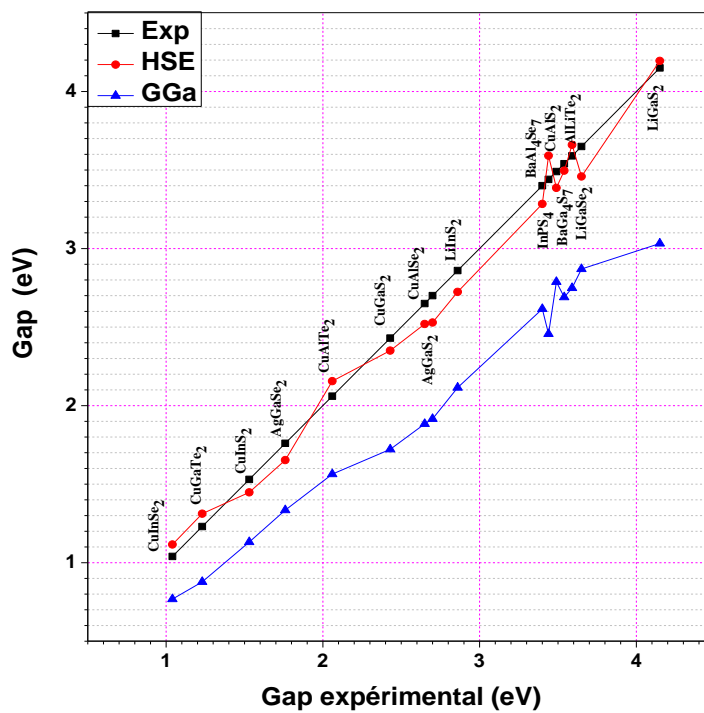


Figure 5-3 Gap théorique et expérimental

5.4.3 Structure de bande et densité des états

La présentation de nos résultats sera basée sur l'atome de chalcogène X , ou lorsqu'il s'agit d'un atome commun entre plusieurs composés ayant la même formule ou la même classe de symétrie. Ces cas seront discuté simultanément, afin d'en tirer les effets distinctifs causés par le chalcogène ou par d'autre atome.

5.4.3.1 $Ba(Al, Ga)_4Se_7$

Ces deux matériaux ne diffèrent que par l'atome du treizième groupe Al ou Ga, c'est cette distinction qui sera derrière toutes les dissemblances remarquées sur leurs propriétés physiques. Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :



La structure de bande (Figure 5-4) des deux composés montre que les liaisons atomiques à l'état fondamentale sont prédominé par les électrons s p de Se et Al dans $BaAl_4Se_7$ et de Se et Ga dans $BaGa_4Se_7$. Ces liaisons sont distribuées énergétiquement sur deux intervalles, le plus profond situé entre -14.5 et -12 eV où on marque une contribution d'un pic des électrons p de Ba. L'autre intervalle largement étendu de -6.5 eV jusqu'au niveau de fermi avec une négligeable participation des électrons d de Ba. Les liaisons atomique de ces composés dans la bande de conduction sont aux alentours de 5 eV assuré par une hybridation électronique comportant les états s d de Ba et s p de Se et Al dans $BaAl_4Se_7$ et Se et Ga dans $BaGa_4Se_7$. La différence notée entre ces deux structures, est que Al contribue par les états électroniques 3sp dans $BaAl_4Se_7$, alors que Ga par 4sp et 3d dans $BaGa_4Se_7$, ce qui provoque une légère extension des bandes au-dessous et au-dessus du niveau de fermi, rétrécissant ainsi la largeur de la bande interdite en allant de $BaAl_4Se_7$ (3.284 eV) à $BaGa_4Se_7$ (2.79 eV).

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

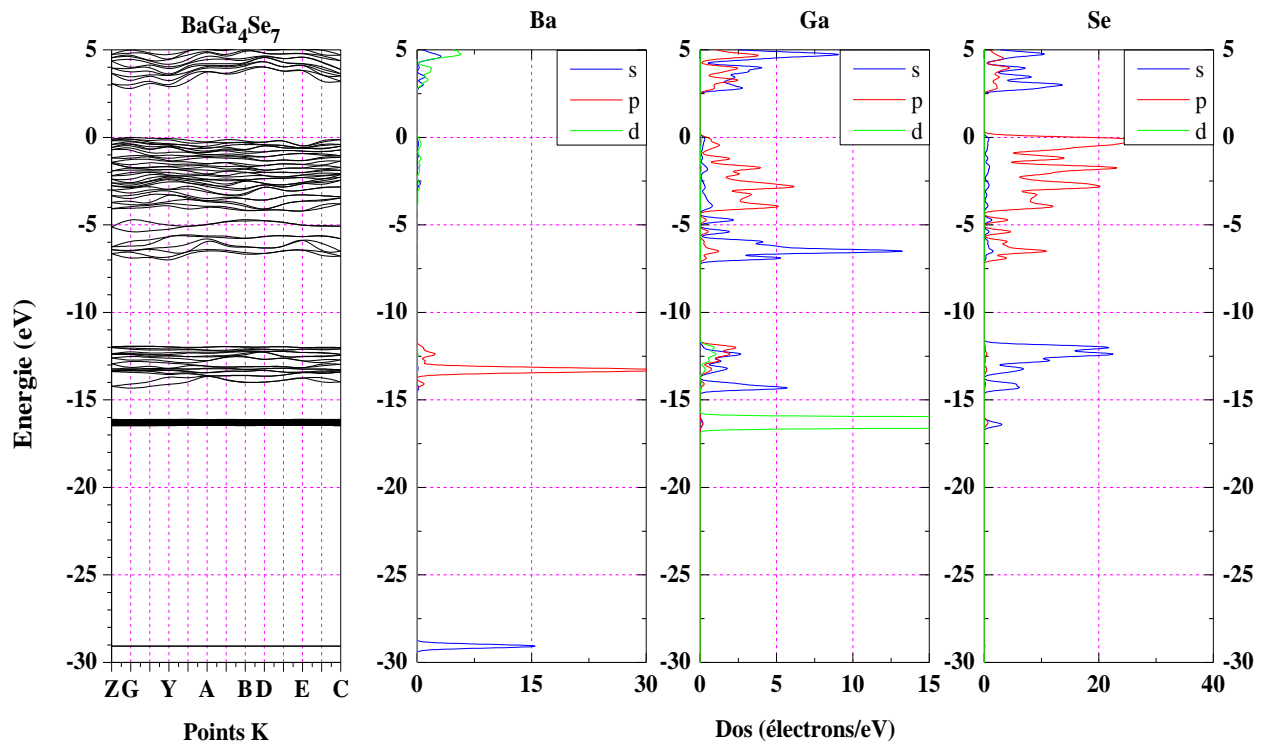
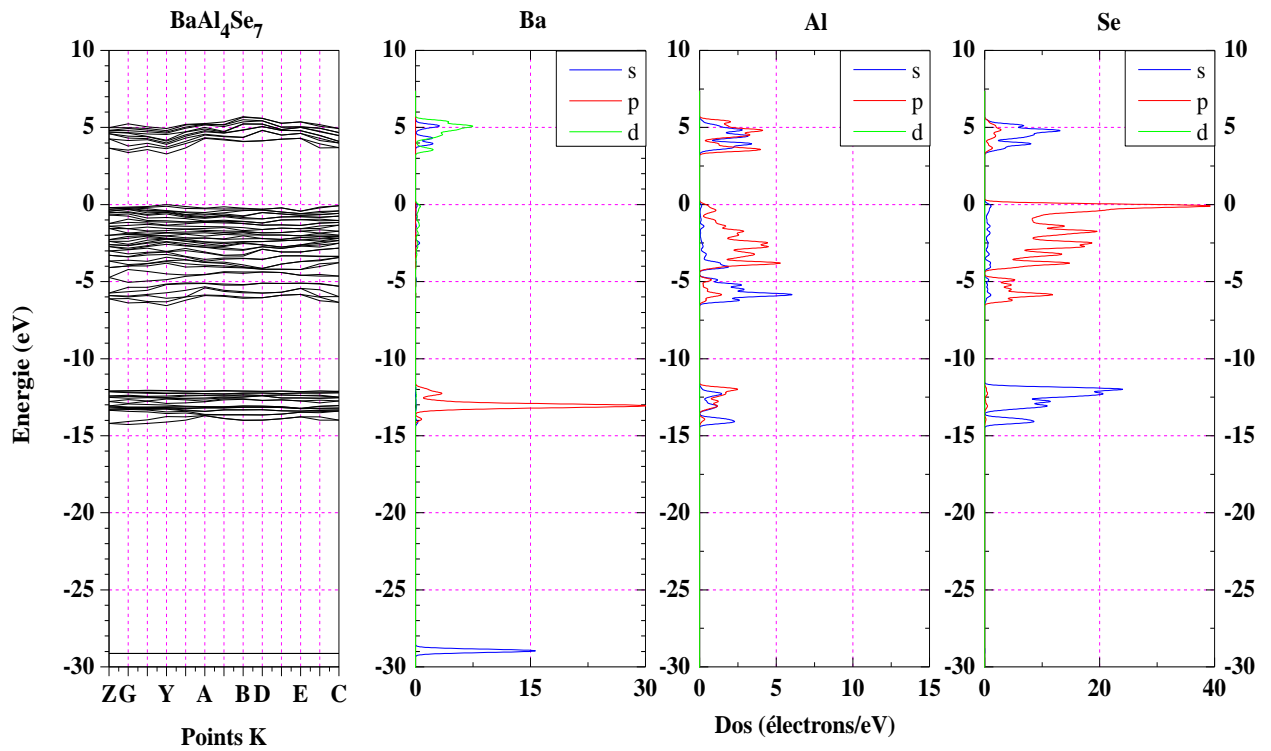


Figure 5-4 Structure de bande et densité électronique de BaAl₄Se₇ et BaGa₄Se₇

5.4.3.2 Ba(Al, Ga)₄S₇

Avec ces deux composés, on peut imaginer qu'on ait en face à une situation identique à la précédente, avec une classe de symétrie différente et un groupe d'espace différent, qui résultent de la substitution du chalcogène Se par S. D'après le principe d'empilement anionique^[137], le Soufre favorise l'empilement orthorhombique, tandis que le Sélénium préfère l'arrangement monoclinique. Ces deux matériaux ne diffèrent que par l'atome du treizième groupe Al ou Ga, c'est cette distinction qui sera derrière toutes les dissemblances remarquées sur leurs propriétés physiques. Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :



La structure de bande (Figure 5-5) des deux composés montre que les liaisons atomiques à l'état fondamentale sont prédominées par les électrons s p de S et Al dans BaAl₄S₇ et de S et Ga dans BaGa₄S₇. Ces liaisons sont distribuées énergétiquement sur deux intervalles, le plus profond situé entre -14 et -11.5 eV où on marque une contribution d'un pic des électrons p de Ba à environ -12.5 eV. L'autre intervalle largement étendu de -6.25 eV jusqu'au niveau de Fermi avec une participation parasite des électrons d de Ba entre -4 et 0 eV. Les liaisons atomiques de ces composés dans leur état excité sont dispersées entre 3 et 7 eV, formées par une hybridation électronique comportant les états s d de Ba et s p de S et Al dans BaAl₄S₇ et S et Ga dans BaGa₄S₇.

La différence notée entre ces deux structures, est que Al contribue par les états électroniques 3sp dans GaAl₄S₇, alors que Ga par 4sp et 3d dans BaGa₄S₇, ce qui provoque une légère extension des bandes de valence et de conduction, rétrécissant ainsi la largeur de la bande interdite en allant de BaAl₄S₇ (4.032 eV) à BaGa₄S₇ (3.396 eV).

Pour les quatre composés précédents, les valeurs du gap calculé confirment sa décroissance avec le rayon atomique en allant de S à Se ou de Al à Ga (Figure 5-6).

CHAPITRE 5
 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
 RESULTATS ET DISCUSSIONS

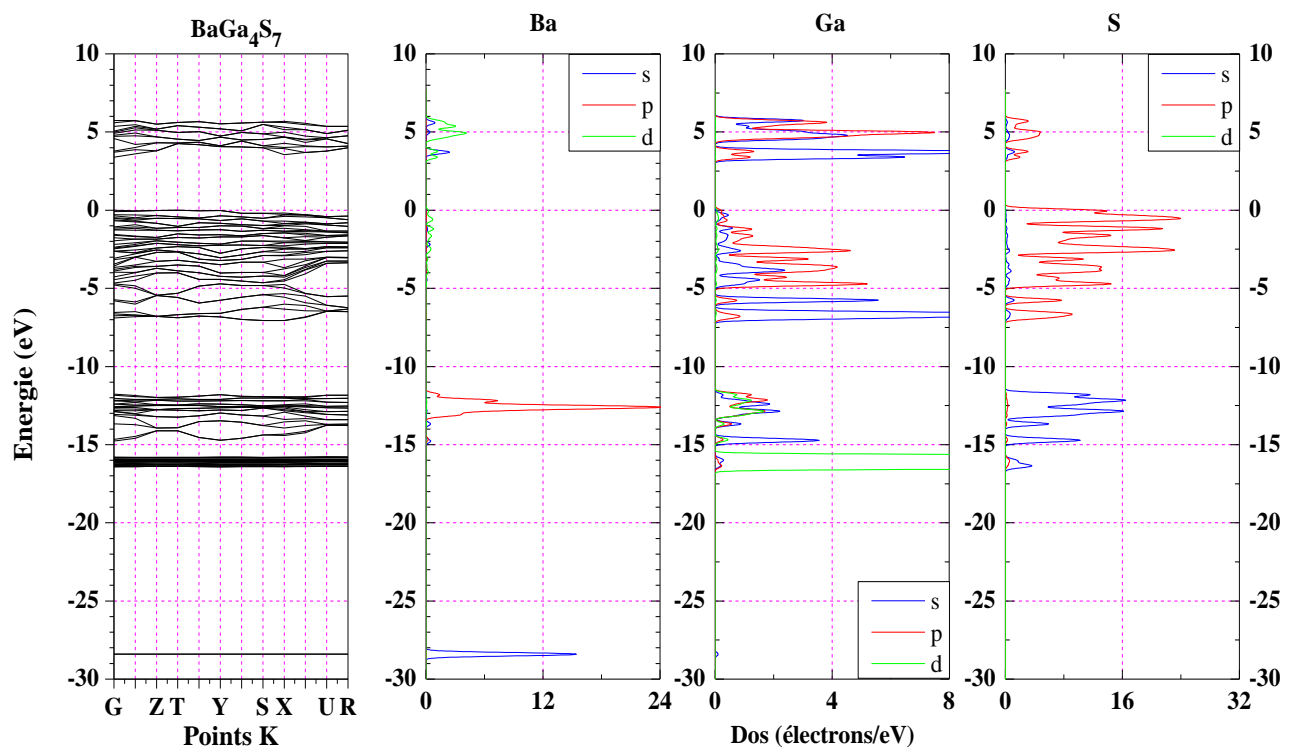
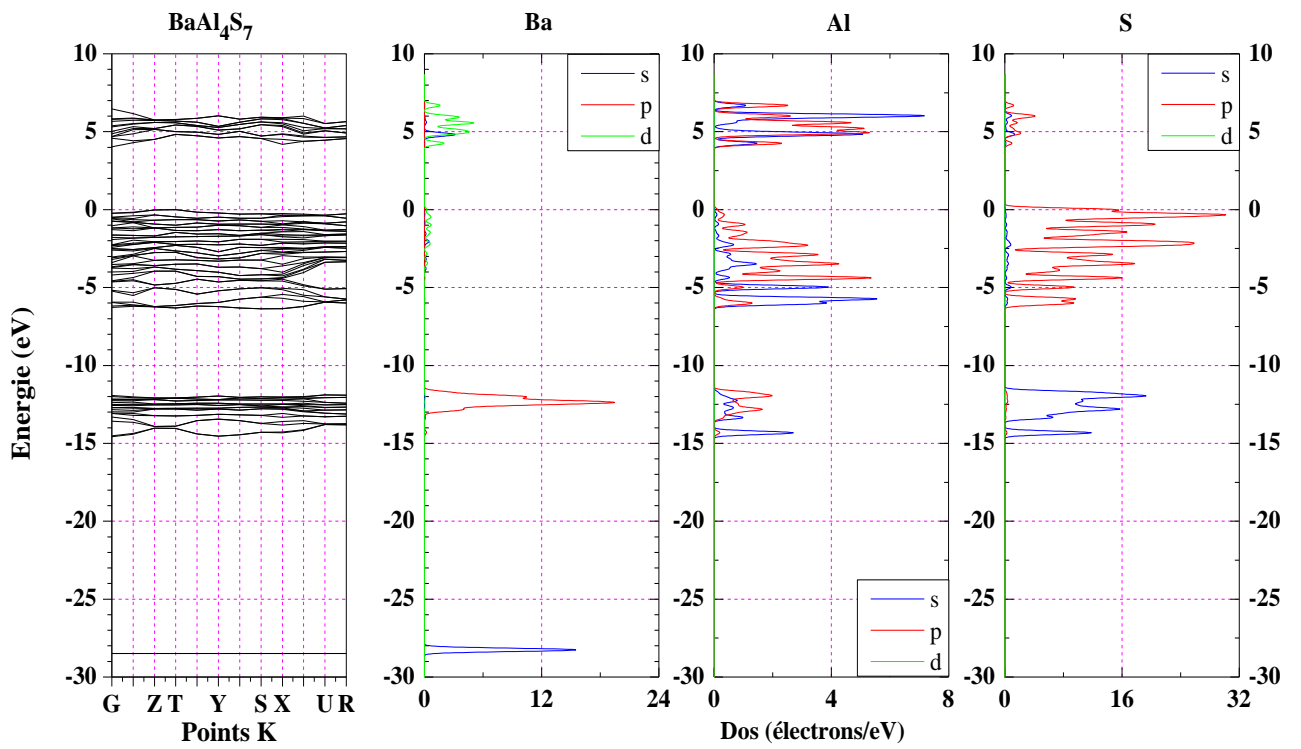


Figure 5-5 Structure de bande et densité électronique de $BaAl_4S_7$ et $BaGa_4S_7$

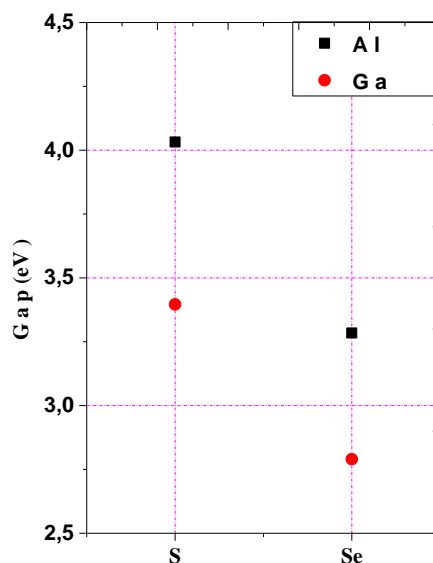


Figure 5-6 Décroissance du gap de S à Se et de Al à Ga dans les composés $Ba(Al,Ga)_4(S,Se)_7$

5.4.3.3 (B, Al)PS₄

Ces deux composés possèdent le même groupe ponctuel 222 mais pas le même groupe d'espace. La structure de BPS₄ est orthorhombique I et celle de AIPS₄ est orthorhombique P, cette différence provient de l'atome du 13^{ième} groupe du tableau périodique B et Al. Elle va les différencier dans certaines propriétés physiques. Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :



Les structures de bande (Figure 5-7) des deux composés montrent que les liaisons atomiques à l'état fondamentale sont prédominés par les électrons du soufre. La structure de bande de AIPS₄ est doublement dense que celle de BPS₄, cela est dû au fait que le volume d'une maille P est deux fois celui d'une maille I. Dans les deux structures on peut noter presque les mêmes intervalles énergétiques. Ils sont au total cinq intervalles distribués du bas en haut comme suivant : le premier $< 15 eV$, le deuxième centré autour de $-15 eV$, le troisième aux alentours de $-10 eV$, le quatrième étendu du $-7.5 eV$ jusqu'au niveau de Fermi et le cinquième constitue la bande de conduction centré autour de $5 eV$. D'après l'analyse de population présentée au-dessus (Tableau 5-4), le Bohr est un accepteur dans le composé BPS₄ et l'aluminium est un donneur dans AIPS₄. Le rayon de B (accepteur) est supérieur au rayon du Al (donneur), ce qui va entraîner une légère extension des bandes au-

CHAPITRE 5
 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
 RESULTATS ET DISCUSSIONS

dessous du niveau de fermi, rétrécissant ainsi la largeur de la bande interdite en allant de BAlS₄ (3.45 eV) à AlPS₄ (1.86 eV).

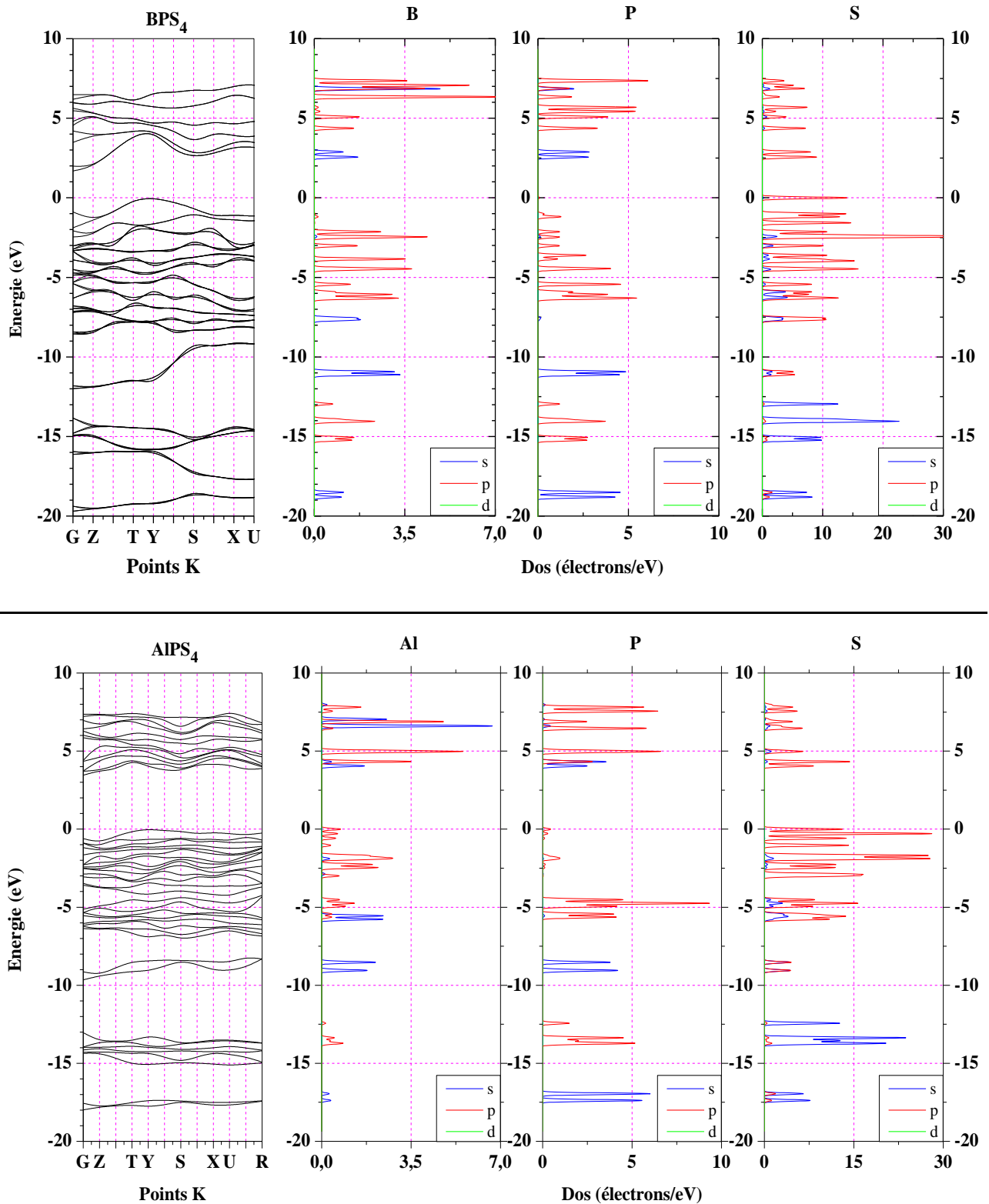


Figure 5-7 Structure de bande et densité électronique de BPS₄ et AlPS₄

CHAPITRE 5
 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
 RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.4.3.4 LiGa(S, Se)₂

Cette fois ci nous sommes devant deux matériaux presque identiques, ils ne diffèrent que par l'atome du chalcogène, c'est à dire que par les niveaux énergétiques s et p de S et Se. Les électrons de valence de chaque élément dans ces composés sont :

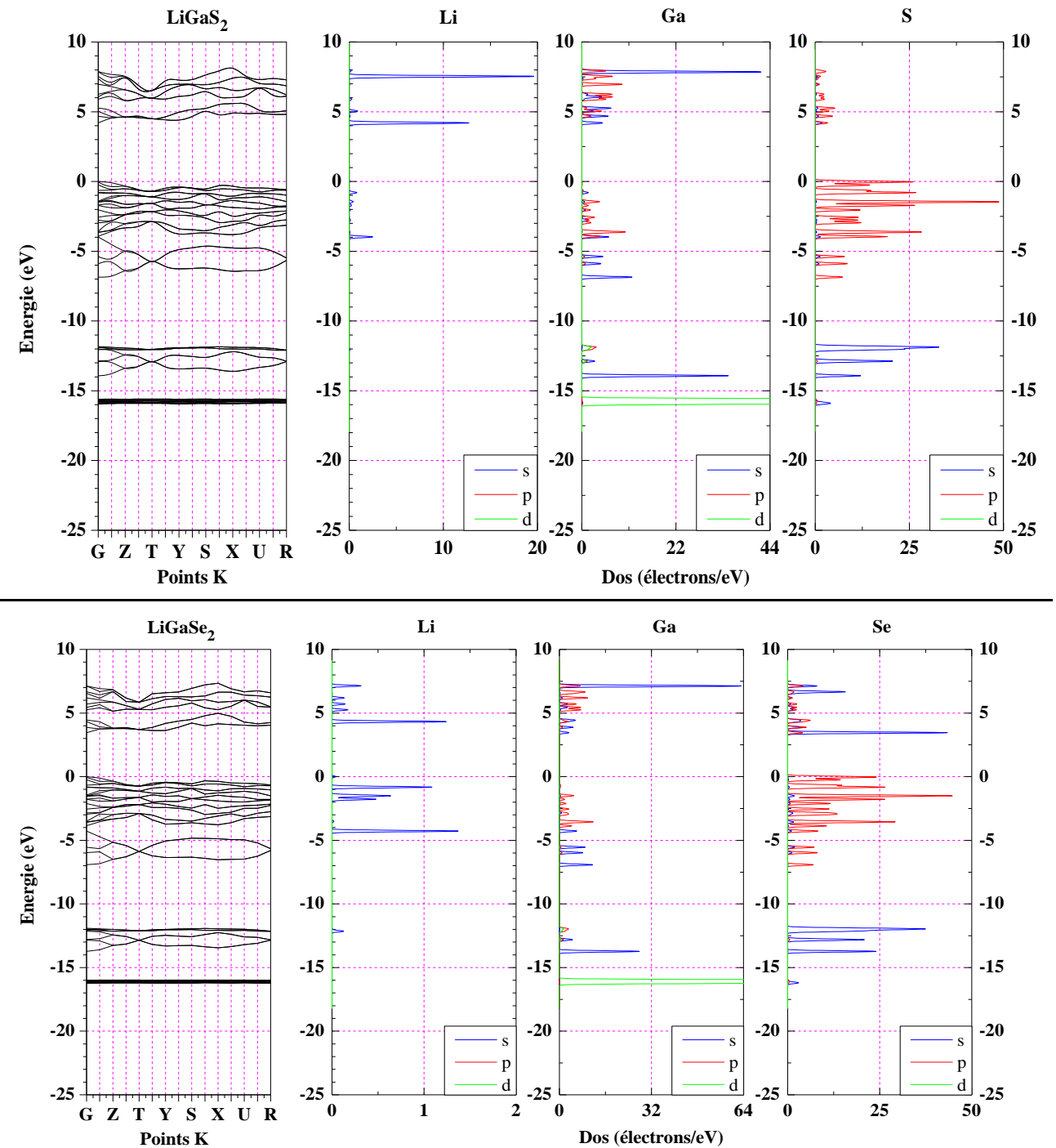


Figure 5-8 Structure de bande et densité électronique de LiGaS₂ et LiGaSe₂

CHAPITRE 5
 PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
 RESULTATS ET DISCUSSIONS

Cette unique et faible disparité aura-t-elle des influences sur les propriétés physiques de ces matériaux ?. En examinant leurs structures de bandes, on s'aperçoit qu'elles présentent des différences au niveau des états de conduction. L'atome Li ne contribue presque pas dans toutes les liaisons de LiGaSe_2 , par contre il participe avec deux pics localisés dans la bande de conduction. Dans les deux structures (Figure 5-8) les états de valences sont constitué par les électrons sp de Ga et le chalcogène. On note aussi l'indépendance des états d du Ga, ils sont énergétiquement localisé et stables. La différence du gap entre les deux matériaux est liée toujours à la taille de l'atome chalcogène.

5.4.3.5 BaB_2S_4

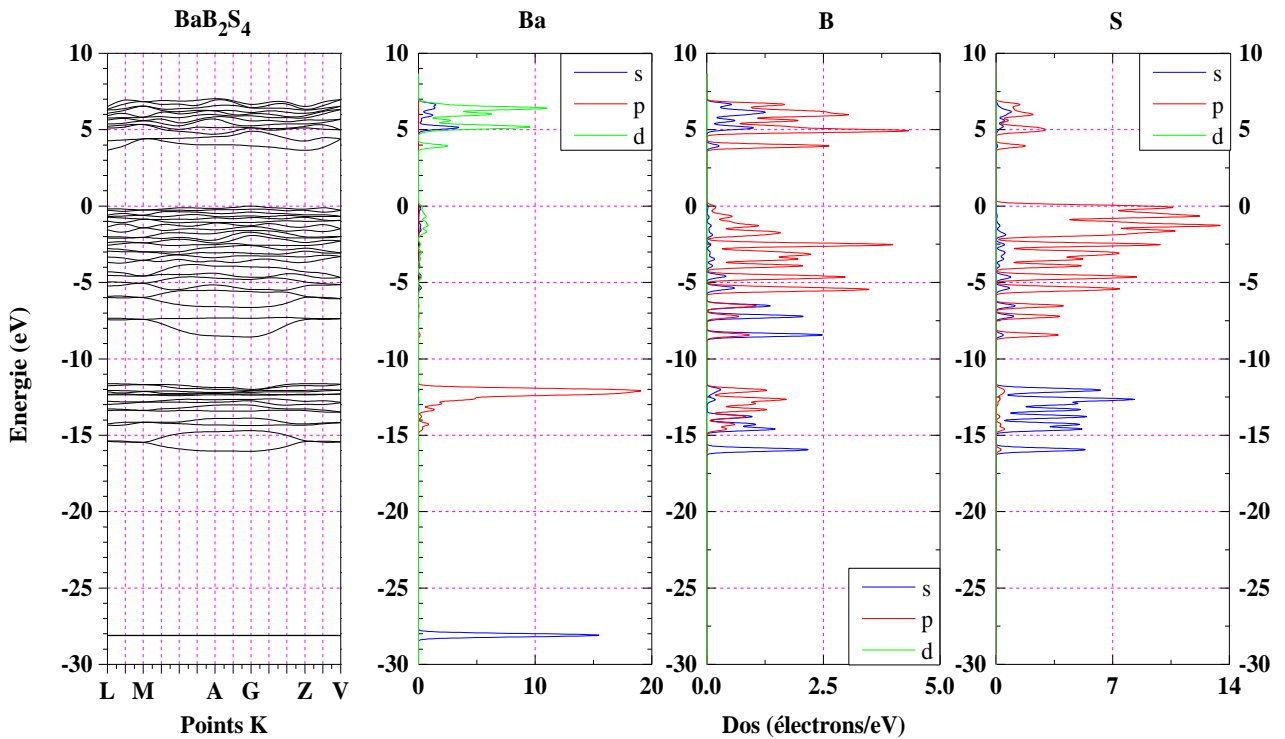


Figure 5-9 Structure de bande et densité électronique de BaB_2S_4

A part sa structure cristallographique, peu d'informations sont connues sur ce matériau. Sa structure de bande d'énergie (Figure 5-9) reflète une forte activité entre les électrons s et p des trois atomes pour former les liaisons dans la bande de valence. Ses valences atomiques sont : $\text{Ba} : 5s^2 5p^6 6s^2$; $\text{B} : 2s^2 2p^1$; $\text{S} : 3s^2 3p^4$

Le spectre énergétique est scindé en quatre intervalles décrits de bas en haut comme suivant : Le premier est un pic à -28 eV , très localisé à cause de la stabilité des électrons 5s de Ba qui ne participent pas aux liaisons inter atomiques. Le deuxième entre -16.5 et

CHAPITRE 5
PROPRIETES CRISTALLINES ET ELECTRONIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

$-12 eV$ décompte 12 bandes, 6 occupées par les électrons p de Ba et 6 bandes mixtes occupées par une partie d'électrons s et p de B et S. Le troisième commence à $-8 eV$ et s'étend jusqu'au niveau de Fermi, formé par 24 bandes dont la majorité sont les états p de B et S. Le quatrième est au-dessus du niveau de Fermi commence à $5 eV$, représente les états excités ou les électrons d du Ba prédominent ces liaisons.

5.4.3.6 InPS₄

A partir de la structure de bande d'énergie et la densité partielle des états du composé InPS₄ (Figure 5-10), on peut noter que ses bandes de valence sont dominées par la contribution des états p de S et de P et les états s du In dans l'intervalle énergétique situé entre -6.5 et $0 eV$. La bande de conduction de ce composé est dominée par les électrons p du phosphore et du soufre et les électrons s et p de In. De plus, les états d de In sont localisés autour de $-14eV$ et n'ont aucune contribution dans les bandes de valence ou de conduction. Ils ne devraient jouer aucun rôle dans les propriétés optiques de InPS₄.

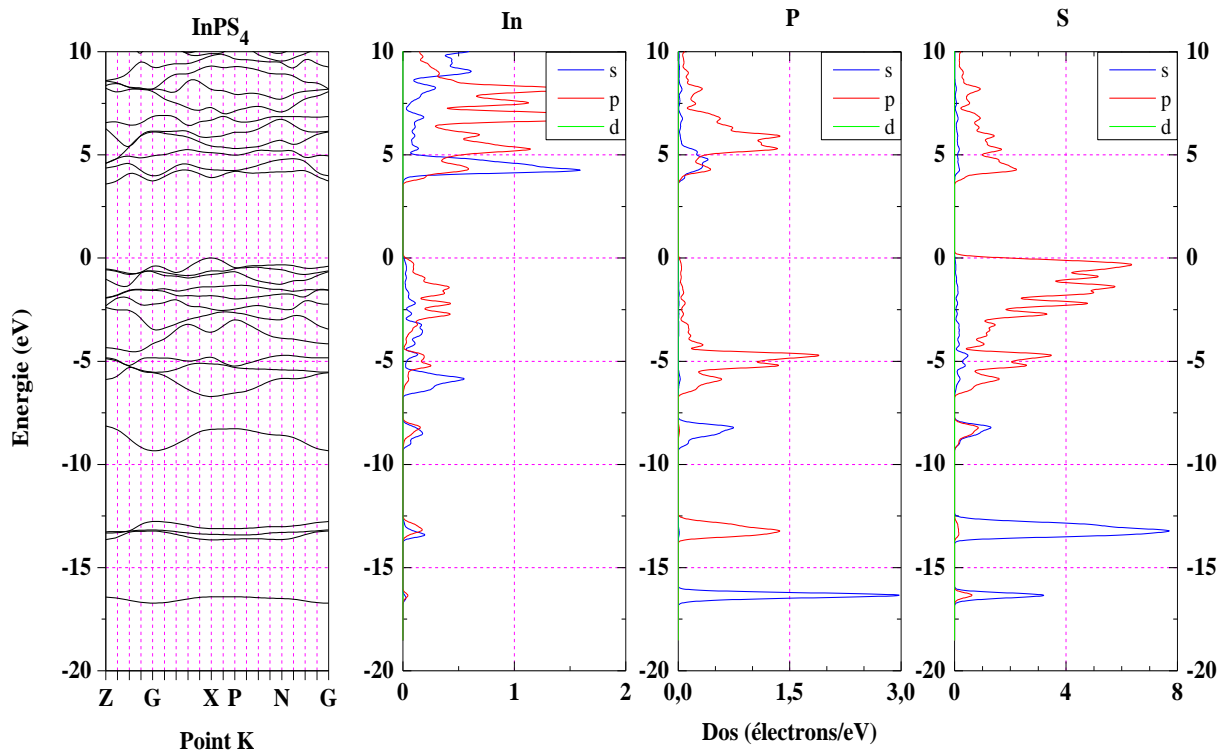


Figure 5-10 Structure de bande et densité électronique de InPS₄

5.5 Conclusions

Le fonctionnel hybride HSE06 estime avec un bon accord le gap d'un matériau. Les propriétés électroniques d'un chalcogénure sont affectées par l'atome de chalcogène. On a montré la proportionnalité inverse entre la largeur de la bande interdite E_g et le rayon atomique de chalcogène. Les électrons d de chalcogénure ne participent pas dans les liaisons dans un matériau chalcogénure. Les électrons d des autres atomes sont très localisés. L'atome de chalcogène est toujours un donneur dans un chalcogénure. Les pics de densité des états montre que l'activité de l'atome S est plus forte que celle de Se en vers les autres atomes.

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

6.1 Introduction

Les propriétés optiques linéaires décrites dans ce travail sont le coefficient d'absorption, l'indice de réfraction et la constante diélectrique. Toutes ces quantités sont présentées en fonction de la fréquence de l'onde électromagnétique qui se propage à travers le cristal sur un domaine allant de 0.01 eV (124 μm) à 15 eV (82.656 nm). Le code CASTEP peut calculer la partie imaginaire de la constante diélectrique complexe implémentée via la relation (2-19). La partie réelle est déduite des relations de KRAMERS-KRONIG (2-20). L'indice de la réfraction quant à lui, il est calculé à partir de la relation (6-1).

$$\begin{aligned} n &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}} \\ k &= \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}} \end{aligned} \quad 6-1)$$

Le coefficient électro-optique r_{ijk} et la susceptibilité non linéaire quadratique $\chi_{ijk}^{(2)}$ sont calculés via la théorie systématique des perturbations et la polarisation macroscopique dans la limite statique ($\omega = 0$). $\chi_{ijk}^{(2)}$ est présentée sous la forme contracté par les coefficients d_{ij} en utilisant la relation 2-60).

6.2 LiIn(S,Se)₂

6.2.1 Propriétés optiques linéaires

D'après la figure (Figure 6-1), LiInS₂ et LiInSe₂ sont des matériaux anisotropes biaxes dans leurs domaines de transparence qui s'étend jusqu'à 0.62 μm dans le cas de LiInS₂ et 0.41 μm dans le cas de LiInSe₂. La convention $n_x < n_y < n_z$ pour les trois indices de réfraction principaux, conduit à la correspondance $XYZ \equiv bca$ pour LiInS₂ et $XYZ \equiv bac$ pour LiInSe₂ entre les principaux axes de l'espace diélectrique et cristallographique. Les deux indices n_x et n_y pour les deux matériaux sont très proches, l'angle V_z d'après la relation 2-73) est aigu, ce qui les rend optiquement négatives. La biréfringence (2-61) de LiInS₂ est meilleure que celle de LiInSe₂. Les valeurs des indices principaux dans la limite statique sont présentées dans (Tableau 6-1).

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

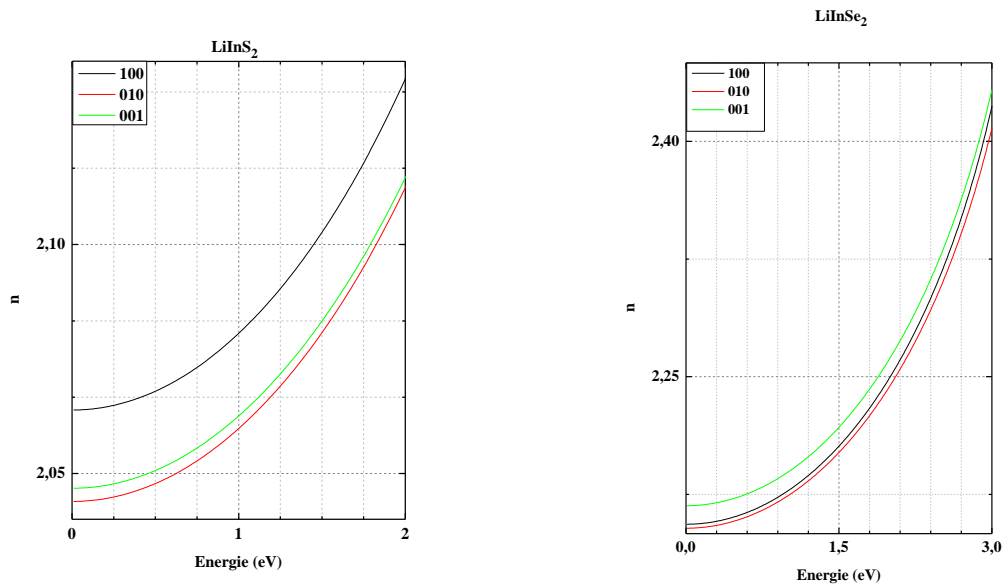


Figure 6-1 Les indices de réfraction principaux $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$

Les variations de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $Im(\epsilon)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et d'absorption $\eta(\omega)$ (Figure 6-2), indiquent un premier point critique, sa valeur énergétique correspond au gap E_g (LiInS₂:4 eV, LiInSe₂:3 eV) qui présente le seuil pour les transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, ce point sépare les deux comportements (transparent / absorbant) du matériau. La fonction $Im(\epsilon)$ reflète plusieurs pics de transitions électroniques inter bandes. Le majeur de ces pics se situe à environ 7.5 eV pour les deux composés, il provient des transitions électroniques directes des états $5p(\text{In})$, $3s(\text{S})$ et $5p(\text{In})$, $4s(\text{Se})$ dans LiInS₂ et LiInSe₂ respectivement.

Tableau 6-1: Les indices de réfraction statiques principaux

Indice	LiInS ₂		LiInSe ₂	
	Nos résultats	Réf ^[138]	Nos résultats	Réf ^[138]
$n_x(0)$	2.039	2.175	2.153	2.280
$n_y(0)$	2.048	2.198	2.156	2.297
$n_z(0)$	2.060	2.199	2.167	2.307

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

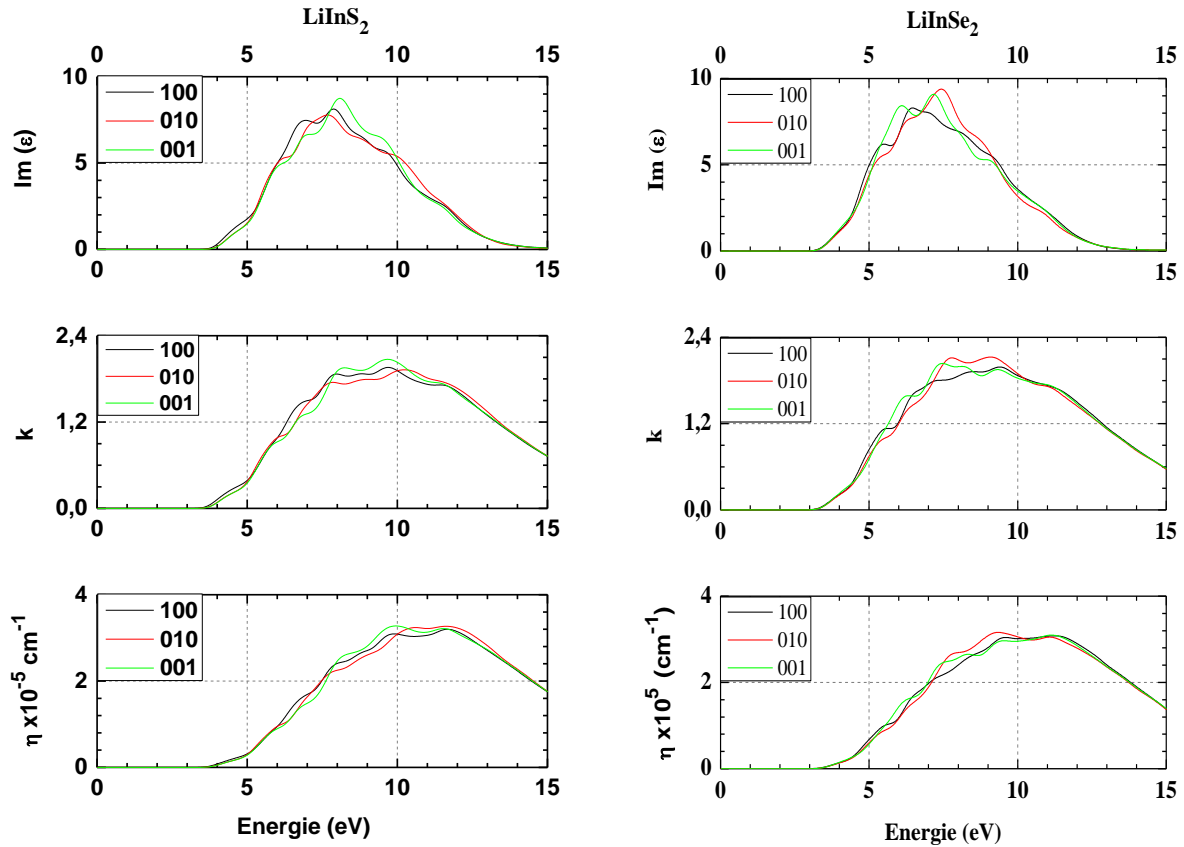


Figure 6-2 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

6.2.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

Les deux composés appartiennent au groupe d'espace $mm2$ qui contient cinq éléments indépendants non nuls dans le tenseur d_{ij} des coefficients non linéaires quadratiques. La symétrie de KLEINMAN réduit leur nombre à trois. Nos résultats sont à la limite statique du champ électromagnétique, c'est à dire à des fréquences négligeables. La divergence des résultats expérimentaux et les calculs théoriques, permette à les nôtres d'en prendre place dans la littérature.

Tableau 6-2: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)

d_{ij}	LiInS ₂		d_{ij}	LiInSe ₂		
	Nos résultats	Réf ^[139]		Nos résultats	Réf ^[139]	Réf ^[45]
d_{11}	13.0	9.9	$d_{31} = d_{15}$	10.4	20	10.6
$d_{12} = d_{26}$	5.6	8.6	$d_{32} = d_{14}$	9.5	14	6.3
$d_{13} = d_{35}$	5.0	15.8	d_{33}	21.9	31.0	-

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

D'après les indices principaux du (Tableau 6-1), l'angle V_Z entre l'un des deux axes optiques et l'axe Z , peut-être calculer à partir de l'équation 2-73). Ses valeurs pour les faibles fréquences vau^x 41.11° pour LiInS_2 et 26.2° pour LiInSe_2 . On note aussi que les accords de phase possibles dans les plans principaux pour cette classe de symétrie (Tableau 2-6), ne font pas intervenir le coefficient d_{i3} , c'est-à-dire d_{13} dans le cas de LiInS_2 ou d_{33} dans le cas de LiInSe_2 malgré leurs valeurs relativement grandes par rapport aux autres coefficients. Dans le cas de LiInS_2 par exemple, on peut réaliser par biréfringence, un accord de phase type I^- ($oo - e$) dans le plan XZ pour une plage de longueur d'onde, pour chacune d'elle correspond une valeur de θ notée θ_{pm} . La (Figure 6-3) montre que pour un faisceau fondamental de longueur d'onde $8.26 \mu m$ ($0.15 eV$), on peut avoir un faisceau doublé de $4.13 \mu m$ ($3 eV$) pour un angle $\theta_{pm} = 38.01^\circ$. Le coefficient non linéaire quadratique effectif pour ce type d'accord de phase pour la correspondance $XYZ \equiv bca$ est :

$$d_{eff} = d_{12} \cos \theta_{pm} = 4.41 \text{ Pm/V}$$

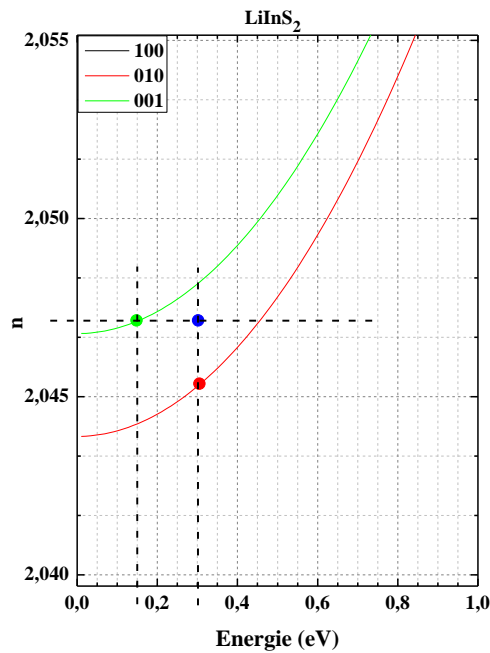


Figure 6-3 Accord de phase type I^- ($oo - e$) par biréfringence dans le plan XZ

6.3 Ba(Al,Ga)₄S₇

6.3.1 Propriétés optiques linéaires

Le groupe de symétrie de ces deux matériaux est $m2$. Ce sont des matériaux anisotropes biaxes, Leurs domaines de transparence débutent avant le visible (BaAl₄S₇: $\geq 0.29 \mu m$, BaGa₄S₇: $\geq 0.35 \mu m$). D'après la convention $n_x < n_y < n_z$ et la (Figure 6-4), on peut déduire la correspondance $XYZ \equiv bca$ pour les deux composés.

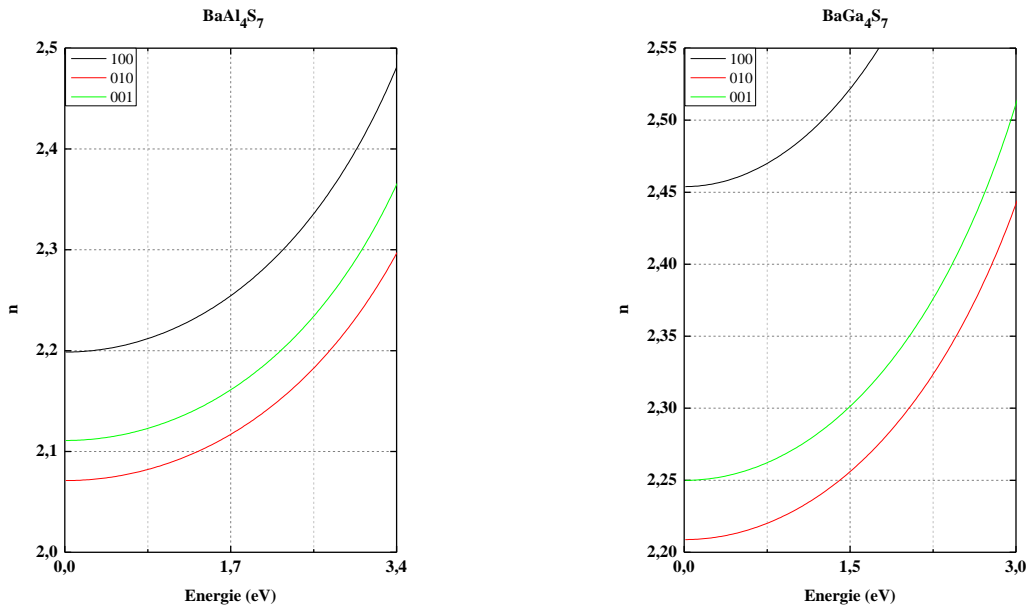


Figure 6-4 Les principaux indices de réfraction $n_x(\omega)$, $n_y(\omega)$ et $n_z(\omega)$

L'angle V_Z (Figure 2-15) d'après la relation 2-73) vaut 39.34° pour BaAl₄S₇ et 27.6° qui est un angle aigu, donc la bissectrice de $2V_Z$ coïncide avec n_x , ce qui confirme que ces deux matériaux sont optiquement négatives. On constate (Figure 6-4) que à basse fréquence, la biréfringence ($\Delta n = n_{max} - n_{min}$) de BaGa₄S₇ est relativement large (≈ 0.25) par rapport a celle de BaAl₄S₇ (≈ 0.13), sachant celle de KTP est de 0.11 et 0.09 à 0.532 et 1.064 nm respectivement. Plusieurs types d'accord de phase par biréfringence peuvent être réaliser dans leurs différents plans principaux. Les valeurs des indices principaux dans la limite statique sont présentés dans (Tableau 6-3). Les fonctions $Im(\epsilon)$, $k(\omega)$ et $\eta(\omega)$ (Figure 6-5), indiquent le seuil pour les transitions optiques directes qui correspond au gap E_g (BaAl₄S₇: 3.6 eV, BaGa₄S₇: 3 eV). Le pic majeur de $Im(\epsilon)$ se situe a environ 6.5 eV pour les deux composés, il provient des transitions électroniques directes des états $3p(S, Al)$, $3s(Al)$, $5d(Ba)$ et $3p(S, Ga)$, $3s(Ga)$, $5d(Ba)$ dans BaAl₄S₇ et BaGa₄S₇ respectivement.

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-3: Les indices de réfraction statiques principaux

Indice	BaAl ₄ S ₇			BaGa ₄ S ₇		
	Nos résultats		Réf	Nos résultats		Réf
	Castep	Abinit		Castep	Abinit	
$n_x(0)$	2.071	2.268	-	2.208	2.393	-
$n_y(0)$	2.110	2.274	-	2.249	2.409	-
$n_z(0)$	2.198	2.276	-	2.453	2.433	-

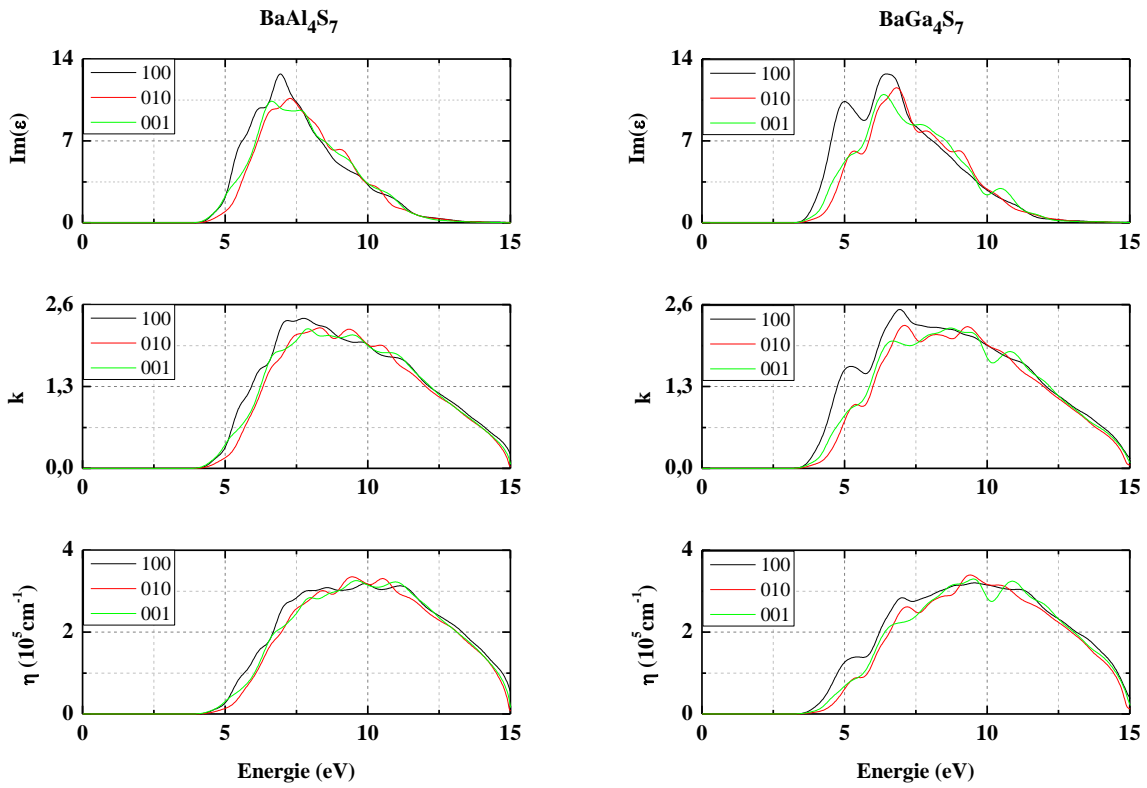


Figure 6-5 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

6.3.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

La classe de symétrie $mm2$ contient trois éléments indépendants non nuls dans le tenseur d_{ij} des coefficients non linéaires quadratiques. Nous présentons nos résultats (Tableau 6-4) toujours dans la limite statique, qui sont en bon accord avec celles du référence^[140].

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-4: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)

d_{ij}	BaAl ₄ S ₇		BaGa ₄ S ₇	
	Nos résultats	Réf ^{[140]théo}	Nos résultats	Réf ^{[140]théo}
$d_{31} = d_{15}$	2.97	3.15	4.76	6.21
$d_{32} = d_{24}$	2.07	2.2	3.83	4.86
d_{33}	5.34	6.13	15.74	16.6

On note aussi que les accords de phase possibles dans les plans principaux (Tableau 2-6), ne font pas intervenir d_{33} malgré sa valeur relativement grande par rapport aux autres coefficients dans les deux composés, en combinant la relation (2-61) et le type d'accord de phase qu'on veut réaliser.

Pour les deux cristaux, on peut réaliser dans le plan YZ le phénomène de doublement de fréquence avec un accord de phase type II^+ ($oe - o$) qui doit obéir à la condition déduite de 2-66):

$$n_o(2\omega) = \frac{n_o(\omega) + n_e(\omega)}{2} \quad 6-2)$$

Ce phénomène peut être réaliser pour une plage de longueur d'onde en ajustant l'angle θ . On a illustré cette condition (Figure 6-6) avec BaAl₄S₇ pour une longueur d'onde de $1.653 \mu m$ pour avoir un faisceau doublé de $0.8265 \mu m$. En utilisant l'équation (2-43) du chapitre 3, l'angle θ qui vérifier cette condition d'accord de phase peut être calculer de la relation suivante:

$$\tan\theta = \frac{n_z}{n_y} \sqrt{\frac{n_e^2(\theta) - n_y^2}{n_z^2 - n_e^2(\theta)}} \quad 6-3)$$

On trouve $\theta_{pm} = 23.02^\circ$, et le coefficient non linéaire quadratique effectif pour la correspondance $XYZ \equiv bca$ est :

$$d_{eff} = d_{24} \cos\theta = 1.9 Pm/V$$

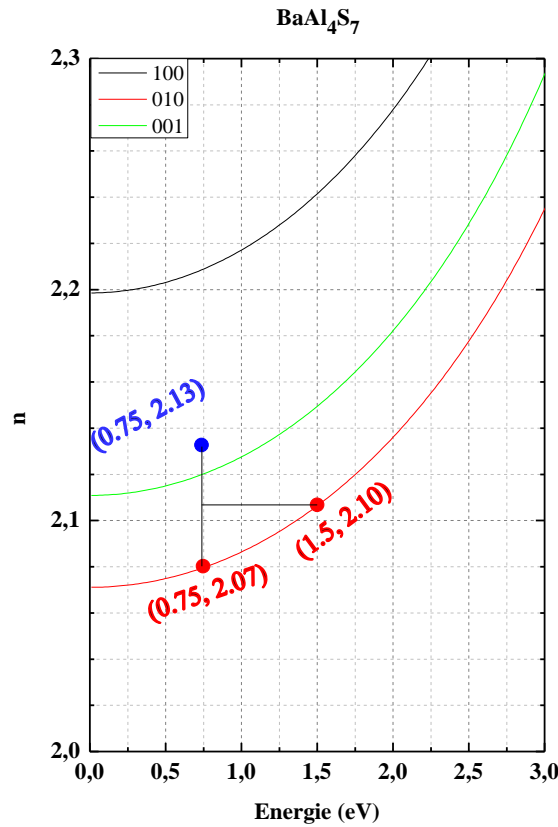


Figure 6-6 Accord de phase type II^+ ($oe - o$) par biréfringence dans le plan YZ

6.4 Ba(Al,Ga)₄Se₇

6.4.1 Propriétés optiques linéaires

Ces deux matériaux appartiennent à la classe de symétrie m , leur groupe d'espace est $P1c1$ ($N^\circ 7$). Ce sont des matériaux anisotropes biaxes, D'après la convention $n_x < n_y < n_z$ et la (Figure 6-7), on peut déduire la correspondance $XYZ \equiv bca$ pour les deux composés. L'angle V_Z est 57.8° (49.42°) pour BaAl₄Se₇ (BaGa₄Se₇), dans les deux cas l'angle $2V_Z$ est obtus et la bissectrice de l'angle aigu entre les deux axes optiques coïncide avec $n_z = n_{max}$, et par suite, ces deux matériaux sont optiquement positives. On constate (Figure 6-7) qu'ils ont pratiquement la même biréfringence ($\Delta n = n_{max} - n_{min}$). Les valeurs des indices principaux dans la limite statique sont présentées dans (Tableau 6-5). Les fonctions $Im(\epsilon)$, $k(\omega)$ et $\eta(\omega)$ (Figure 6-2), indiquent le seuil pour les transitions optiques directes qui correspondent au gap E_g (BaAl₄Se₇: 3.2 eV, BaGa₄Se₇: 2.8 eV).

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

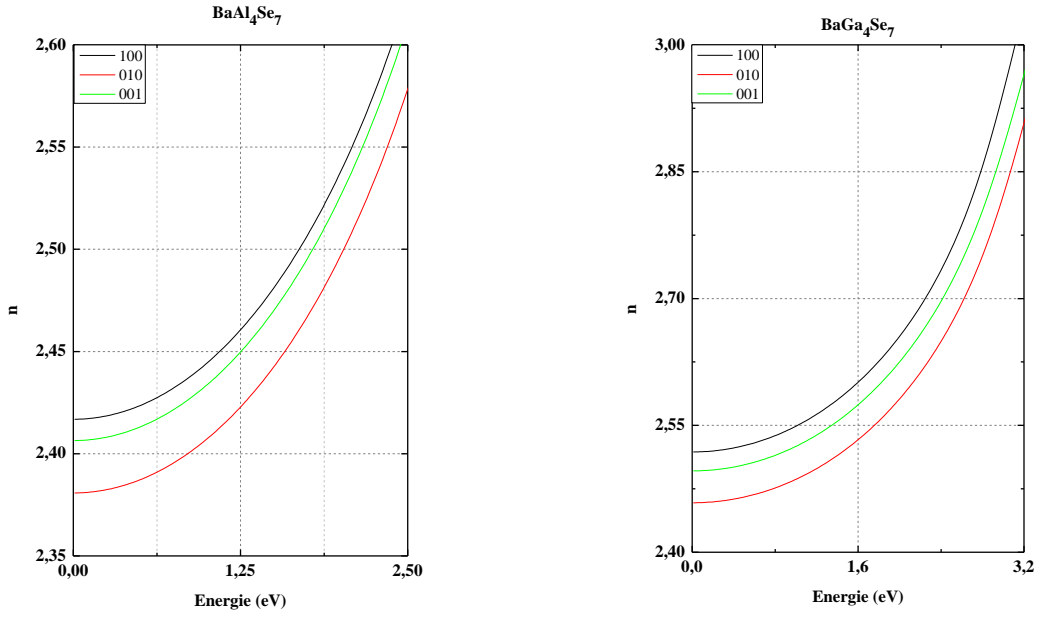


Figure 6-7 Les indices de réfraction principaux $n_X(\omega)$, $n_Y(\omega)$ et $n_Z(\omega)$

Le pic majeur de $Im(\omega)$ se situe a environ 6 eV pour les deux composés, il provient des transitions électroniques directes des états $3p(\text{Se}, \text{Al})$, $3s(\text{Al})$, $5d(\text{Ba})$ et $3p(\text{Se}, \text{Ga})$, $3s(\text{Ga})$, $5d(\text{Ba})$ dans BaAl_4Se_7 et BaGa_4Se_7 respectivement.

Tableau 6-5: Les indices de réfraction statiques principaux

Indice	BaAl ₄ Se ₇			BaGa ₄ Se ₇			Réf ^[142] Théo
	Nos résultats		Réf ^[141]	Nos résultats		Réf ^[142] Exp	
	Castep	Abinit		Castep	Abinit		
$n_X(0)$	2,380	2.434	2.52	2,458	2.596	2.44903	2.77
$n_Y(0)$	2,406	2.462	2.48	2,496	2.634	2.46581	2.70
$n_Z(0)$	2,416	2.494	2.52	2,518	2.684	2.51973	2.75

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

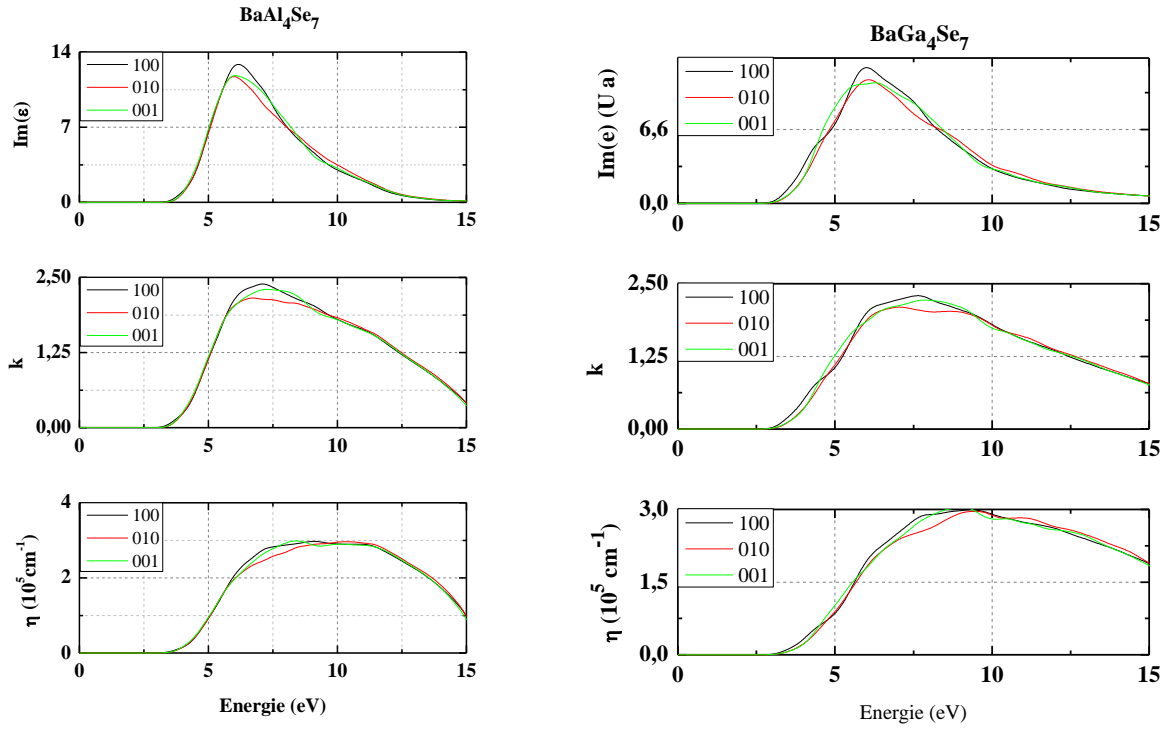


Figure 6-8 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

6.4.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

Le groupe d'espace m contient 10 éléments indépendants non nuls dans le tenseur d_{ij} des coefficients non linéaires quadratiques. Ce nombre est réduit à 6 après l'application la symétrie du KLIENMAN. Nous présentons nos résultats (Tableau 6-6).

Tableau 6-6: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)

d_{ij}	BaAl ₄ Se ₇		BaGa ₄ Se ₇	
	Nos résultats	Réf ^[140]	Nos résultats	Réf ^[140]
d_{11}	7.62	2.80	18.45	18.20
d_{12}	1.46	0.68	3.35	5.20
d_{13}	5.05	4.20	9.79	20.6
d_{15}	7.22	5.20	18.11	15.20
d_{24}	7.88	3.70	17.13	14.3
d_{33}	11.60	0.28	29.40	2.20

6.5 (B,AI)PS₄

6.5.1 Propriétés optiques linéaires

Ces deux matériaux partagent la même classe de symétrie 222. La maille de BPS₄ est centrée (*I*), celle de AIPS₄ est simple (*P*). Tous deux sont des matériaux anisotropes biaxes (Figure 6-9). Leurs domaines de transparence s'étendent jusqu'à 0.76 μm pour BPS₄ et 0.36 μm pour AIPS₄.

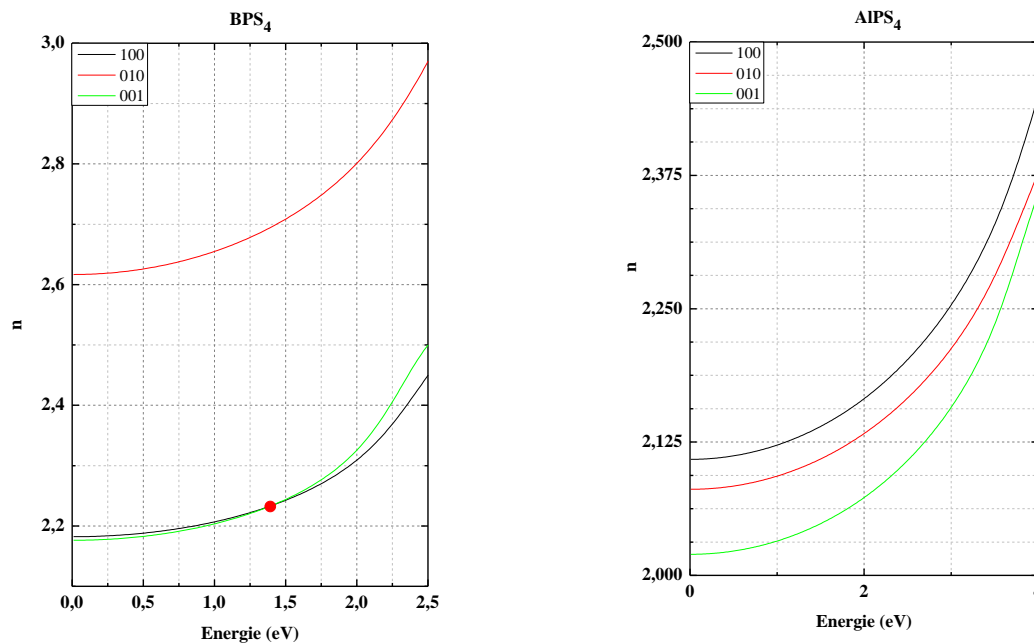


Figure 6-9 Les indices de réfraction principaux $n_X(\omega)$, $n_Y(\omega)$ et $n_Z(\omega)$

Le cristal BPS₄ présente un point critique (point rouge) dans la dispersion des deux indices n_X (petit indice) et n_Y (moyen indice) qui correspond à la longueur d'onde $\lambda_c = 0.89 \mu m$ (1.39 eV). En ce point le cristal est uniaxe avec $n_o = n_{XouY}(\lambda_c)$ et $n_e = n_Z(\lambda_c)$. La convention $n_X < n_Y < n_Z$ lui impose la correspondance $XYZ \equiv cab$ pour des longueurs d'onde $\lambda > \lambda_c$ et $XYZ \equiv acb$ pour $\lambda < \lambda_c$. La faible biréfringence entre les deux petits indices entraîne un faible angle V_Z . A la limite (2.5 eV) $V_Z = 20.95^\circ$ et de ce fait, le matériau est optiquement négative. Le cristal AIPS₄ montre une dispersion normal entre les absorptions IR et UV. Le triplet diélectrique XYZ correspond au triplet cristallographique cba . Si on calcule l'angle V_Z d'après la relation 2-73) pour différents valeur de fréquence (Tableau 6-7), on peut conclure que AIPS₄ est optiquement positive en allant vers IR et négative vers UV.

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-7: Variation de V_z en fonction de la longueur d'onde dans la cristal AlPS_4

$\lambda \mu m (eV)$	124 (0.01)	1.24 (1)	0.62 (2)	0.41 (3)	0.31 (4)
$V_z(^{\circ})$	56.7	56.2	54.4	50,2	28.9

Les valeurs des indices principaux dans la limite statique sont présentés dans (Tableau 6-8). Les variations de la partie imaginaire de la fonction diélectrique $Im(\epsilon)$, le coefficient d'extinction $k(\omega)$ et d'absorption $\eta(\omega)$ (Figure 6-10) dans les trois directions principales [100], [010] et [001] indiquent un premier point critique, sa valeur énergétique correspond au gap E_g (BPS_4 : 1.62 eV, AlPS_4 : 3.45 eV) qui présente le seuil pour les transitions optiques directes entre la plus haute bande de valence et la plus basse bande de conduction, ce point sépare les deux comportement (transparent / absorbant) du matériau. La fonction $Im(\epsilon)$ reflète plusieurs pics de transitions électroniques inter bandes. Ces pics sont localisé a environ 5, 7.5 et 10 eV pour BPS_4 , il provient des transitions électroniques directes des états 3p(S), 3p(P) et 3s(S) respectivement. Dans le cas de AlPS_4 , on note deux pics dominants localisés a environ 7 et 10 eV et sont due au états 3s3p(S), 3p(P) et 5s5p(In).

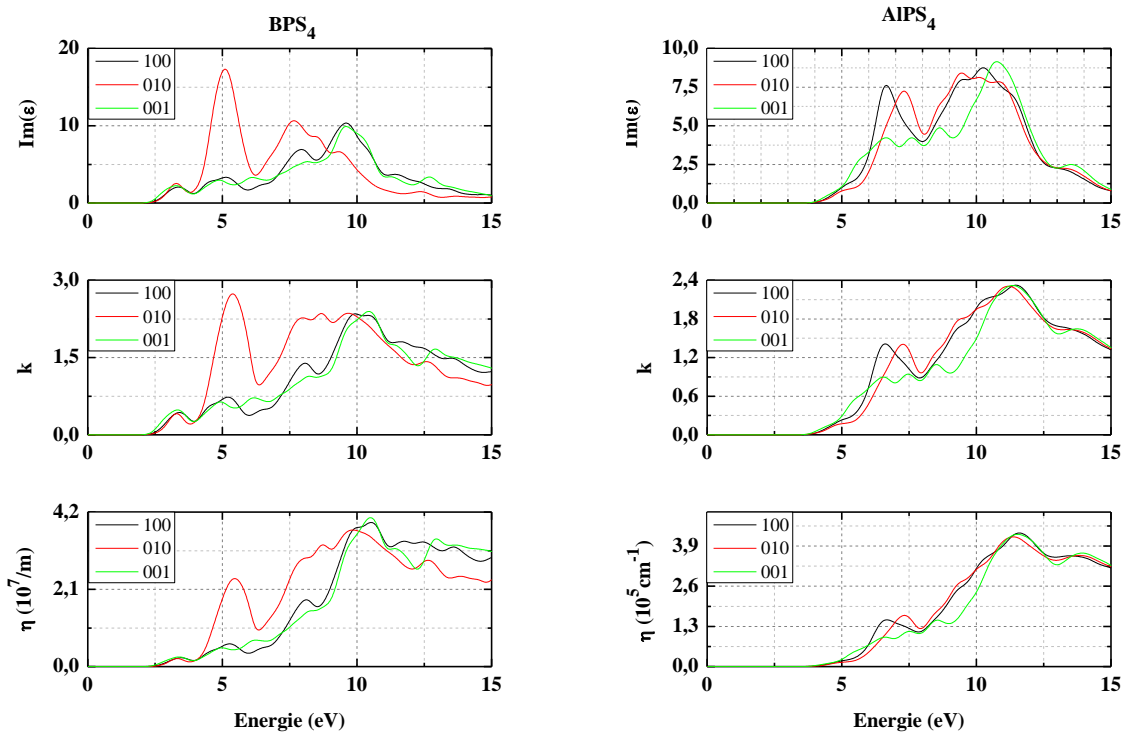


Figure 6-10 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-8: Les indices de réfraction statiques principaux

Indice	BPS ₄		AIPS ₄	
	Nos résultats	Réf	Nos résultats	Réf
$n_x(0)$	2.176	-	2.019	-
$n_y(0)$	2.182	-	2.080	-
$n_z(0)$	2.616	-	2.108	-

6.5.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

Le tableau (Tableau 6-9) contient le seul coefficient non linéaire quadratique d_{14} de la classe de symétrie 222 .

Tableau 6-9: Les coefficients optiques non linéaires quadratiques (Pm/V)

d_{ij}	BPS ₄		AIPS ₄	
	Nos résultats	Réf	Nos résultats	Réf
d_{14}	6.44	-	1.83	-

Les coefficients d_{eff} et les types d'accord de phase par biréfringence possibles dans les plans principaux de cette classe de symétrie pour la convention $n_x < n_y < n_z$ sont présentés au (Tableau 6-10). Nous avons calculé ces coefficients pour la génération de la seconde harmonique GSH pour certaines fréquences.

Tableau 6-10: Type d'accord de phase et coefficient non linéaire quadratique effectif d_{eff}

	BPS ₄	$\hbar\omega$ (eV) = 1.25 $V_Z = 4.38^\circ$		
$n_x = 2.220$		$n_y = 2.222$		$n_z = 2.668$
Plan		Type	d_{eff}	
$\theta(^{\circ}) YZ$	49.0	I^+	$d_{14}\sin 2\theta$	6.37
$\theta > V_Z(^{\circ}) XZ$	51.5	I^+	$-d_{14}\sin 2\theta$	-6.27
	AIPS ₄	$\hbar\omega$ (eV) = 0.8 eV, $V_Z = 56.28^\circ$		
$n_x = 2.027$		$n_y = 2.088$		$n_z = 2.117$
Plan		Type	d_{eff}	
$\varphi(^{\circ}) XY$	44.83	II^-	$d_{14}\sin 2\varphi$	1.83
$\theta < V_Z(^{\circ}) XZ$	19	II^-	$-d_{14}\sin 2\theta$	-1.12
	AIPS ₄	$\hbar\omega$ (eV) = 1.3 eV, $V_Z = 55.60^\circ$		
$n_x = 2.041$		$n_y = 2.101$		$n_z = 2.131$
Plan		Type	d_{eff}	
$\theta(^{\circ}) YZ$	43.39	I^+	$d_{14}\sin 2\theta$	1.83
$\theta > V_Z(^{\circ}) XZ$	78.20	I^+	$-d_{14}\sin 2\theta$	-0.72

La (Figure 6-11) illustré les conditions d'accord de phase type $I^+ ee - o$ (paire de points de même couleur), type $II^+ oe - o$ (triplet de points même couleur), dans ce cas la condition d'accord de phase sur les indice est :

$$\frac{n_o(\omega) + n_e(\omega)}{2} = n_e(2\omega) \quad (6-4)$$

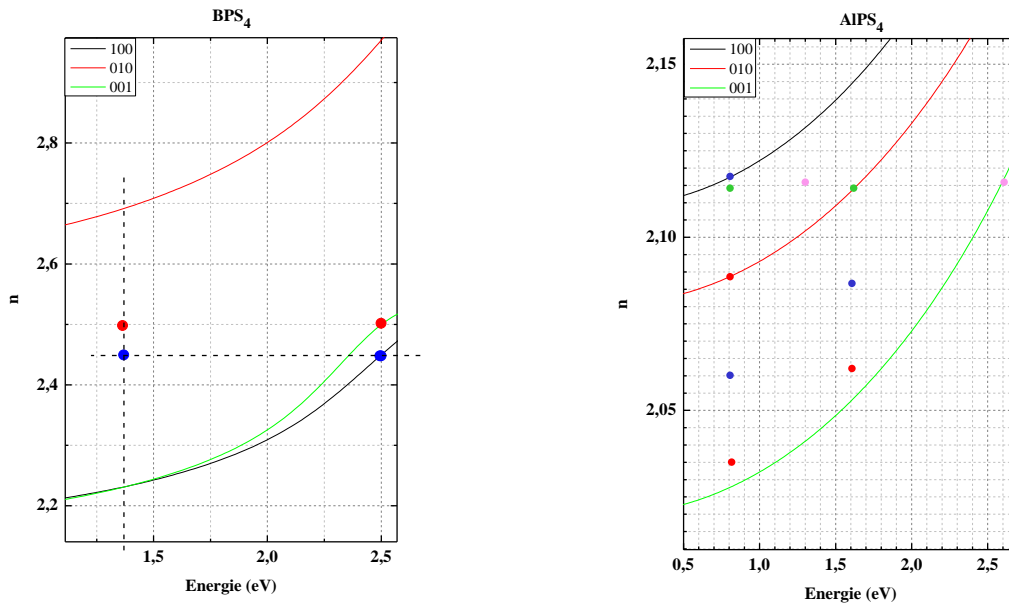


Figure 6-11 Types d'accord de phase possible par biréfringence

6.6 InPS₄

6.6.1 Propriétés optiques linéaires

Ce matériau appartient à la classe de symétrie $\bar{4}$, son groupe d'espace est $I\bar{4}2d$ N° 122, c'est un cristal uniaxe positive. La (Figure 6-12) illustre la dispersion de ses deux indices de réfraction ordinaire o et extraordinaire e sur le domaine fréquentiel de son transparence qui s'étend jusqu'à $0.344 \mu m$. On note une biréfringence décroissante vers la bande UV. Le (Tableau 6-11) contient les valeurs des indices n_o et n_e calculés pour des faibles fréquences.

Tableau 6-11: Indices de réfraction statiques principaux

Indice	Nos résultats		Réf ^[143]
	Castep	Abinit	
$n_o(0)$	1.989	2.51	2.446
$n_e(0)$	2.038	2.58	2.546

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

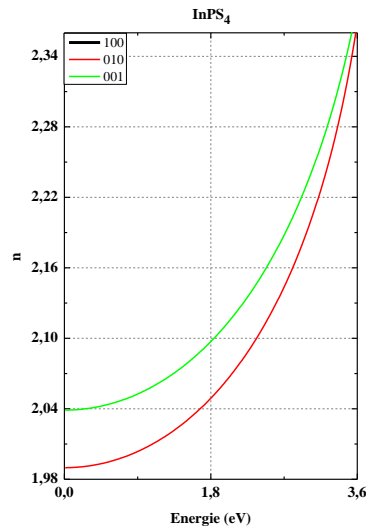


Figure 6-12 Variation des indices $n(100 \equiv 010)$ et $n(001)$

La partie imaginaire de la fonction diélectrique $Im(\omega)$ (Figure 6-13) reflète le comportement (absorbant/transparent) du matériau en vers l'ondes électromagnétique. InPS₄ est transparent dans une bande comportant le visible et une partie de l'infra-rouge. Le seuil des transitions électroniques et par suite l'absorption se déclenche a environ 3.6 eV. Ces dernières atteignent plusieurs maximums pour de différentes fréquences. On constate deux pics essentiels, le premier, à environ 6 eV, correspond aux transitions des électrons $p(\text{In}, \text{S}, \text{P})$ et $s(\text{In})$, le deuxième se situe à environ 9 eV et due essentiellement aux transitions $s(\text{S})$.

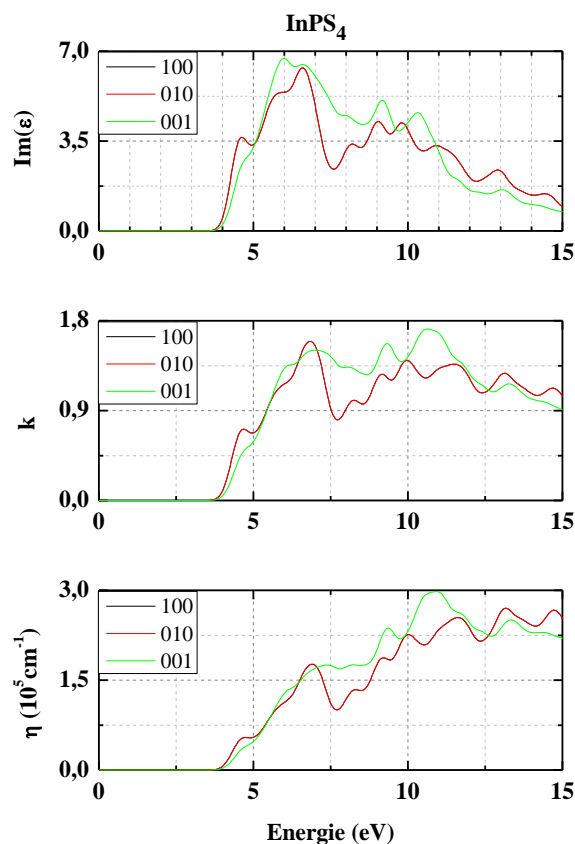


Figure 6-13 La fonction diélectrique imaginaire, le coefficient d'extinction et d'absorption

6.6.2 Coefficients optiques non linéaires quadratiques

Le tenseur des coefficients optiques non linéaires quadratiques de la classe de symétrie $\bar{4}$ contient deux éléments indépendants non nuls. Ces coefficients sont d_{14} et d_{15} , leurs valeurs calculées et expérimentales sont dressé au (Tableau 6-12).

Tableau 6-12: Coefficient non linéaire quadratique de InPS₄ (Pm/V)

d_{ij}	Nos résultats	Exp réf ^[144]	Théo réf ^[140]
d_{14}	31.5	28	15.12
d_{15}	34.8	36	13.98

La génération de la seconde harmonique est possible avec le cristal InPS₄ en réalisant la condition d'accord de phase par biréfringence, en effet on a deux possibilités (Tableau 2-5), l'une avec un accord de phase type $I^+(ee - o)$ et l'autre avec $II^+(oe - o)$. Ces deux cas sont illustré (Figure 6-14) pour une longueur d'onde de $2.48 \mu\text{m}$ (0.5 eV). La condition d'accord de phase qui correspond au type $I^+(ee - o)$ est :

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

$$n_e(\omega, \theta_{ph}) = n_o(2\omega) \quad (6-5)$$

La valeur de l'angle d'accord de phase θ_{ph} dans ce cas peut être calculé par :

$$\theta_{ph} = \arctan\left(\frac{n_e(\omega)}{n_o(\omega)} \sqrt{\frac{n_o^2(2\omega) - n_o^2(\omega)}{n_e^2(\omega) - n_o^2(2\omega)}}\right) \quad (6-6)$$

Tableau 6-13: Indices et angle d'accord de phase calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)

$n_e(0.5)$	$n_o(0.5)$	$n_o(1)$	$\theta_{ph}(^\circ)$
2.043	1.994	2.008	32.78

Le coefficient non linéaire quadratique effectif est :

$$d_{eff} = (d_{14}\cos 2\varphi - d_{15}\sin 2\varphi)\sin 2\theta \quad (6-7)$$

Il prend sa valeur maximale $(d_{eff})_{max}$ pour un angle φ telque :

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan\left(-\frac{d_{15}}{d_{14}}\right) \quad (6-8)$$

Tableau 6-14: Valeurs de $\varphi(^\circ)$ et $(d_{eff})_{max}$ calculées pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)

d_{14}	d_{15}	$\varphi(^\circ)$	$(d_{eff})_{max}$
31.5	34.8	-23.92	39.06 (Pm/V)

La condition d'accord de phase qui correspond au type II⁺(oe - o) est :

$$n_e(\omega, \theta_{ph}) + n_o(\omega) = 2n_o(2\omega) \quad (6-9)$$

La valeur de l'angle d'accord de phase θ_{ph} dans ce cas peut être calculé par :

$$\theta_{ph} = \arctan\left(\frac{n_e(\omega)}{n_o(\omega)} \sqrt{\frac{(2n_o(2\omega) - n_o(\omega))^2 - n_o^2(\omega)}{n_e^2(\omega) - (2n_o(2\omega) - n_o(\omega))^2}}\right) \quad (6-10)$$

Tableau 6-15: Indices et angle d'accord de phase calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)

$n_e(0.5)$	$n_o(0.5)$	$n_o(1)$	$\theta_{ph}(^\circ)$
2.043	1.994	2.008	49.62

Le coefficient non linéaire quadratique effectif est :

$$d_{eff} = (d_{14}\cos 2\varphi + d_{15}\sin 2\varphi)\cos \theta \quad (6-11)$$

Il prend sa valeur maximale $(d_{eff})_{max}$ pour un angle φ telque :

$$\varphi = \frac{1}{2} \arctan\left(\frac{d_{15}}{d_{14}}\right) \quad (6-12)$$

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-16: Valeurs de φ et $(d_{eff})_{max}$ calculés pour un photon de 0.5 eV (InPS₄)

d_{14}	d_{15}	$\varphi(^{\circ})$	$(d_{eff})_{max}$
31.5	34.8	23.95	30.40

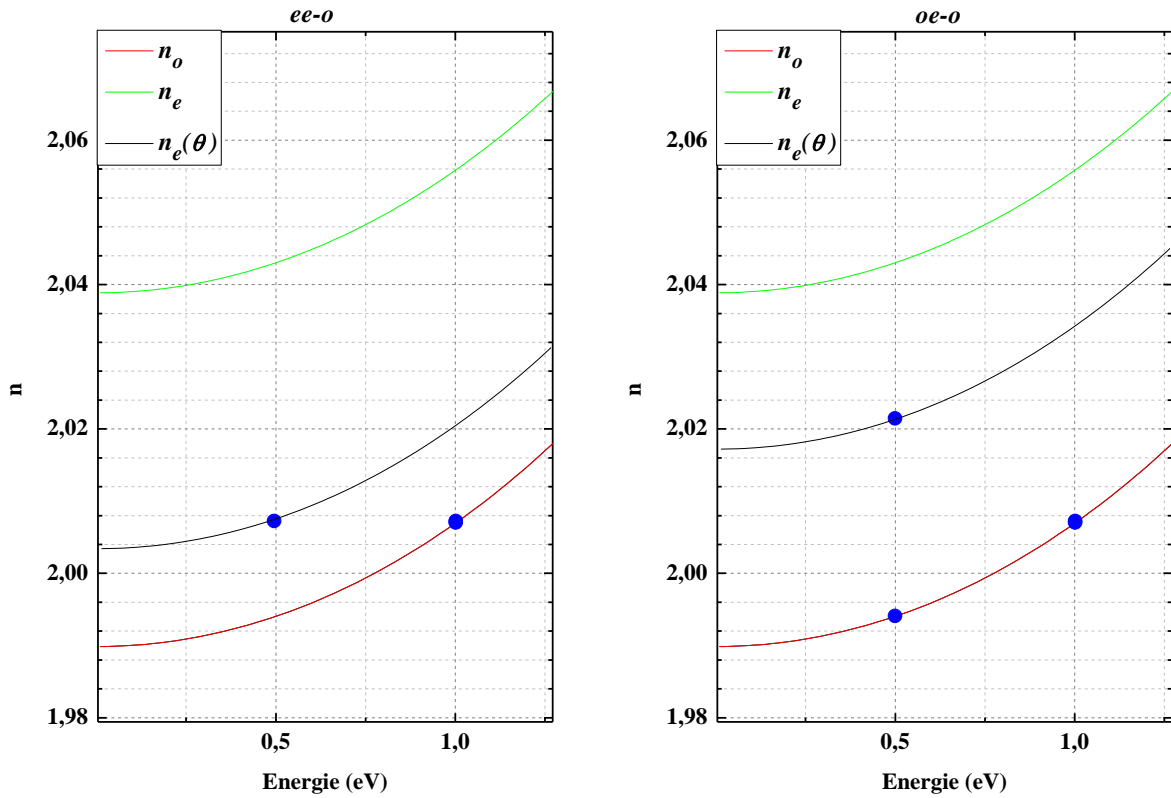


Figure 6-14 Accord de phase SHG : a) type $I^{(+)}$, b) type $II^{(+)}$ réaliser par InPS₄

6.7 Coefficients électro-optiques linéaires

Le tenseur des coefficients électro-optiques du premier ordre r_{ij} est calculé par l'approximation de Born-Oppenheimer implémenté dans ABINIT, ou il est exprimé comme une somme de trois contributions : électronique, ionique et piézoélectrique^[87]. Nous présentons ce tenseur (Tableau 6-17) pour un composé de chaque classe de nos matériaux.

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-17: Coefficients électro-optiques (Pm/V)

r_{ij}	BaGa ₄ Se ₇	BaGa ₄ S ₇	BPS ₄	InPS ₄	AgGaSe ₂
r_{11}	-1.36	0	0	0	0
r_{13}	-1.52	-0.89	0	-4.65	0
r_{21}	0.85	0	0	0	0
r_{23}	-1.96	-1.01	0	4.65	0
r_{31}	1.29	0	0	0	0
r_{33}	2.52	2.51	0	0	0
r_{41}	0	0	-1.77	-4.54	-2.70
r_{42}	-1.50	-0.50	0	4.4	0
r_{51}	-1.50	-0.6	0	-4.4	0
r_{52}	0	0	-3.20	-4.54	-2.70
r_{53}	1.42	0	0	0	0
r_{62}	0.45	0	0	0	0
r_{63}	0	0	-1.72	-4.30	-2.46

On prend le cas de InPS₄ par exemple, qui est un cristal uniaxe, lorsqu'il soumis a un champ électrique statique \vec{E} suivant Oz , l'équation quadratique de ses indices (2-49) du chapitre 3, prend la forme :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{13}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2}\right)z^2 + 2(r_{63}E_z)xy = 1 \quad 6-13)$$

C'est la forme d'un nouveau ellipsoïde avec des nouveaux indices dans une base qui n'est pas principale. Pour la rendre canonique, il faut trouver une nouvelle base qui élimine le terme croisé en xy en diagonalisant la matrice imperméabilité modifié. En effet cette matrice est :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{n_o^2} + \sqrt{r_{13}^2 + r_{63}^2}E_z & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{n_o^2} - \sqrt{r_{13}^2 + r_{63}^2}E_z & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{n^2} \end{pmatrix} \quad 6-14)$$

Les nouveaux indices sont :

CHAPITRE 6
PROPRIETES OPTIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

$$\begin{cases} n_1 \simeq n_o - \frac{1}{2} n_o^3 \sqrt{(r_{13}^2 + r_{63}^2)} E_z \\ n_2 \simeq n_o + \frac{1}{2} n_o^3 \sqrt{(r_{13}^2 + r_{63}^2)} E_z \\ n_3 = n_e \end{cases} \quad 6-15)$$

Le retard de phase entre deux composantes d'une onde électromagnétique qui traverse un cristal de longueur l et qui sont polarisées suivant les nouveaux axes 1 et 2 est :

$$\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda} (n_2 - n_1) = \frac{2\pi l}{\lambda} n_o^3 \sqrt{(r_{13}^2 + r_{63}^2)} E_z = \frac{2\pi}{\lambda} n_o^3 \sqrt{(r_{13}^2 + r_{63}^2)} V \quad 6-16)$$

On appelle tension demi onde V_π , la tension pour laquelle on a $\varphi = \pi$. Son expression découle de l'équation 6-16) :

$$V_\pi = \frac{\lambda}{2n_o^3 \sqrt{(r_{13}^2 + r_{63}^2)}} \quad 6-17)$$

Le cristal est équivalent à une lame demi-onde. Pour le cristal InPS₄ on a $r_{13} = -4.65$, $r_{63} = -4.3$ et $n_o = 2.013$, à $\lambda = 1.064 \mu m$ on trouve une tension demi-onde $V_\pi = 10.3 kV$.

6.8 PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES RESULTATS ET DISCUSSIONS

6.8.1 Constantes élastiques

Les constantes d'élasticité c_{ij} (Tableau 6-18) et piézoélectriques d_{ij} (Tableau 6-19) ont été calculé par le code ABINIT, qui peut nous donner un accès direct à différentes fonctions de réponse, qui sont des dérivées secondes de l'énergie totale (2DTE) par rapport aux différentes perturbations. On peut exploiter ces résultats en calculant d'autre propriétés telles que, les vitesses de propagation des ondes mécaniques ou acoustiques dans les différents directions, le coefficient du rendement électromécanique... etc.

Tableau 6-18: Constantes élastique (GPa)

c_{ij}	BaAl ₄ Se ₇	LiGaS ₂	AlPS ₄	InPS ₄	AgGaS ₂
c_{11}	75.50	88.96	66.73	46.31	106.86
c_{12}	25.07	42.77	0	8.99	76.10
c_{13}	19.70	29.84	7.72	25.10	72.33
c_{16}	0	0	0	0	0
c_{22}	68.95	74.85	67.28	46.31	106.86
c_{23}	18.75	32.97	8.27	25.10	72.33
c_{26}	0	0	0	0	0
c_{33}	59.07	96.68	11.30	40.71	94.81
c_{36}	0	0	0	0	0
c_{44}	8.54	25.46	-3.20	22.55	24.93
c_{45}	0	0	0	0	0
c_{55}	21.61	19.05	0	22.55	24.93
c_{66}	19.34	27.30	0	16.77	38.47

CHAPITRE 6
PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau 6-19: Coefficients piézoélectriques ($10^{-12}m/V$)

d_{ij}	BaAl ₄ Se ₇	LiGaS ₂	AlPS ₄	InPS ₄	AgGaS ₂
d_{11}	-7.06	0	0	0	0
d_{12}	1.70	0	0	0	0
d_{13}	5.00	0	0	00	0
d_{14}	0	0	-73.82	-1.65	12.9
d_{15}	-0.5	-8.10	0	-1.67	0
d_{22}	0	0	0	0	0
d_{23}	0	0	0	0	0
d_{24}	-10.86	0	0	1.67	0
d_{25}	0	-4.2	-10.69	-1.67	12.9
d_{26}	-3.33	0	0	0	0
d_{31}	-0.68	-1.12	0	3.50	0
d_{32}	-3.43	-4.17	0	-3.50	0
d_{33}	5.54	-4.68	0	0	0
d_{35}	14.66	0	0	0	0
d_{36}	0	0	-28.2	9.70	2.41

6.9 Vitesse de propagation des ondes élastiques

Les ondes élastiques se propagent dans chaque direction avec trois modes de vibration : deux transverses (\perp) et un longitudinal (\parallel). Chaque mode possède sa propre vitesse. On a calculé ces vitesses pour le cas de InPS₄ (Tableau 6-20) dans des directions spéciales comme (100), (011), (001) et (101). Pour les autres directions dans les deux plans (xy) et (xz) on a balayé l'angle polaire d'un pas de 1°, et calculé la vitesse dans chaque direction. L'illustration (Figure 6-15) met en évidence la privilégiation des directions en

CHAPITRE 6
PROPRIETES ELECTROMECHANIQUES
RESULTATS ET DISCUSSIONS

vers la propagation des ondes sonores ou mécaniques. En remarque bien la rapidité des modes longitudinaux dans toutes les directions.

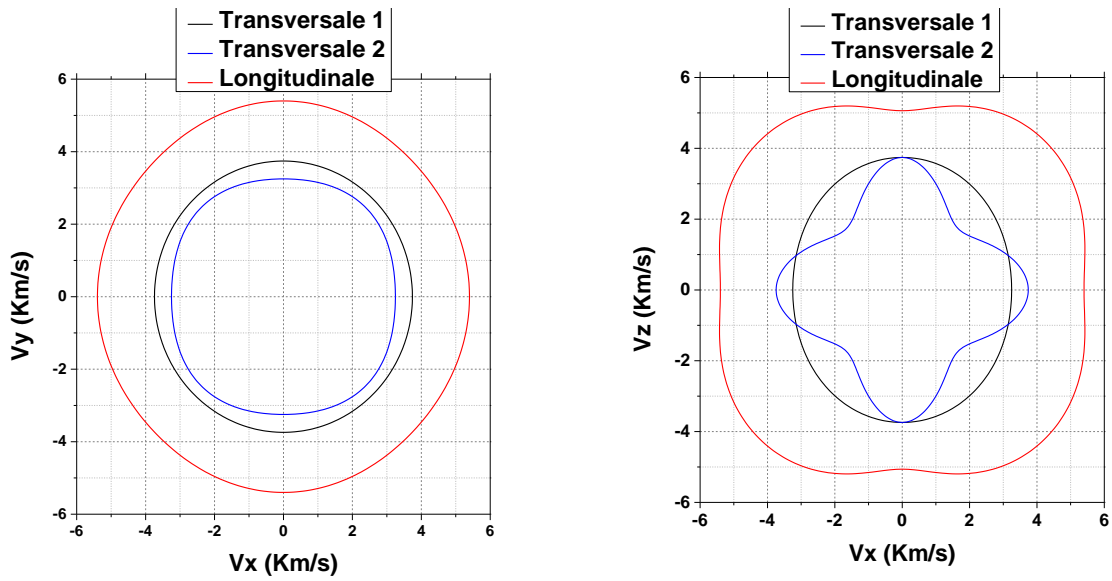


Figure 6-15 Vitesse de propagation dans les différentes directions des plans (xy) et (xz) de

Tableau 6-20: Vitesses de propagation des ondes mécaniques dans le cristal InPS₄ (km/s)

direction	mode	vitesse	Résultat de calcul	Exp ^[144]
100	⊥	$v_{\perp 1} = \sqrt{C_{66}/\rho}$	3.25	2.2
ou				
010	⊥	$v_{\perp 2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3.74	2.75
	∥	$v_{\parallel} = \sqrt{C_{11}/\rho}$	5.40	3.73
110	⊥	$v_{\perp 1} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3.74	2.75
	⊥	$v_{\perp 2} = \sqrt{(C_{44} - C_{44})/2\rho}$	3.42	2.5
	∥	$v_{\parallel} = \sqrt{(C_{44} + C_{12} + 2C_{66})/2\rho}$	5.28	3.6
001	⊥	$v_{\perp 1} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3.74	2.75
	⊥	$v_{\perp 2} = \sqrt{C_{44}/\rho}$	3.74	2.75
	∥	$v_{\parallel} = \sqrt{C_{33}/\rho}$	5.06	3.7
101	⊥	$v_{\perp 1} =$	3.38	2.65
	⊥	$v_{\perp 2} =$	2.7	1.85
	∥	$v_{\parallel 3} =$	5.9	4.2

6.10 Coefficient de rendement électromécanique

C'est le facteur le plus important pour juger un cristal piézoélectrique conçu pour transformer de l'énergie électrique en énergie mécanique :

$$K^2 = \frac{E_{méc}}{E_{élec}} \quad (6-18)$$

Il dépend de la direction de la composante i du champ électrique qui provoque une déformation j . On peut calculer sa valeur moyenne pour un cristal, en sommant sur toutes les paires ij :

$$K = \sum_{i,j=1}^{3,6} \frac{d_{ij}}{\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_{ii} S_{jj}}} \quad (6-19)$$

Tableau 6-21: Facteur de rendement électromécanique K

LiInS ₂	0.33	BaAl ₄ Se ₇	0.08	InPS ₄	0.15	Quartz	0.095
LiInSe ₂	0.20	BaG ₄ Se ₇	0.19	AgGaSe ₂	0.49	Seignette	0.67
LiAlSe ₂	0.20	BaB ₂ S ₄	0.76	AgGaS ₂	0.35	(NH ₄) ₃ PO ₄	0.30
BaGa ₄ S ₇	0.21					LiSO ₄	0.37
BaAl ₄ S ₇	0.16						

Les valeurs de ce facteur qu'on a calculé et qui concernent nos matériaux (Tableau 6-21), sont comparables avec ceux des cristaux connus comme le quartz (SiO₂), sel de seignette (KNaC₄H₄O₆·4H₂O).

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Nous avons calculé les propriétés structurales, électroniques, optiques et électromécaniques de (18) composés chalcogénures à base de soufre ou de sélénium, appartenant aux 4 classes de symétries m , 222 , $mm2$, $\bar{4}$ et $\bar{4}2m$. La plus part de ces matériaux se sont imposés comme challenges aux oxydes en regard de leurs propriétés électroniques et leur possibilité d'être utilisé dans la plus part des dispositifs et application en optique non linéaire ONL. L'influence de l'atome chalcogène sur la structure électronique et le spectre énergétique du matériau affecte les autres propriétés, en l'occurrence, l'électronégativité décroît et la polarisabilité augmente en partant de l'Oxygène au Tellure dans la colonne des chalcogènes, c'est la cause de décroissance du gap énergétique, et par conséquence la transparence du matériau se déplace vers l'infra-rouge. L'indice de réfraction et la biréfringence sont inversement proportionnels au gap, ce qui traduit la bonne activité optique non linéaire de ces matériaux en vers GSH. En ce qui concerne la structure électronique, on a utilisé trois fonctionnelles d'échange et de corrélation, à savoir (LDA CA-PZ), (GGA PBE) et (HSE06). Les résultats trouvés montrent clairement la fiabilité du fonctionnelle HSE06 en regard de l'expérimental. Les matériaux de la classe $mm2$ possèdent des larges gaps (3–5eV), ce qui les permet d'avoir des bons seuils d'endommagement Laser (LDT) en les comparant avec les oxydes usuels (BBO, LBO, KDP, LiNbO₃...).

L'analyse de population de Mulliken montre l'existence de deux types de liaisons qui assurent la cohésion atomique dans chaque matériaux, cela est due à que l'élément chalcogène joue le rôle d'un accepteur, alors que les deux autres éléments (A et B) jouent les rôles des donneurs, les deux types de liaisons sont entre l'atome chalcogène X et l'un des deux autre atomes A ou B, c'est-à-dire (A-X) et (B-X).

Les spectres d'absorption $\eta(\omega)$ et les coefficients d'extinction $k(\omega)$ de tous les composés présentent un pic majeurs centrés au milieu de l'intervalle $E_g - (E_C)_{max}$. Les transitions électroniques les plus probables dans tous les composés sont assurés par les états de valence les plus proches de niveau de Fermi. Les états les plus profonds contribuent au transition d'une manière moins forte. Pour tous les matériaux on a obtenu des courbes de dispersion normale des indices de réfractons, ce qui nous a permis d'avoir des biréfringences plus ou

moins acceptables pour réaliser l'accord de phase. avec des valeurs comparables aux oxydes usuels ($\Delta n_{InPS_4} = 0.05$, $\Delta n_{KDP} = 0.04$).

On a exploité nos résultats pour calculer d'autres propriétés telles que : l'angle d'accord de phase (θ_{ap}) réalisé par biréfringence pour les deux types I et II, en l'occurrence, le composé $InPS_4$ présente une gamme fréquentielle dans laquelle on peut réaliser le phénomène de GSH par biréfringence, on a calculé pour la fréquence (0.5 eV) un angle ($\theta_{ap} = 32.78^\circ$) et ($\theta_{ap} = 49.62^\circ$) pour le type I et II respectivement. Le coefficient effectif non linéaire quadratique optimale (d_{eff})_{max} dans ces deux cas est évalué à 39.06 et 30.40 (Pm/V). On a noté aussi dans nos résultats obtenus par le code ABINIT des très bons coefficients ONL quadratiques qui peuvent atteindre quelques dizaines de fois le coefficient ONL du KDP, à savoir $d_{15(InPS_4)} \approx 90 \times d_{14(KDP)}$, $d_{33(LiInS_2)} \approx 55 \times d_{14(KDP)}$, $d_{33(BaGa_4Se_7)} \approx 75 \times d_{14(KDP)}$. Les tensions demi (V_π) et quart ($\frac{V_\pi}{2}$) d'onde dans l'effet Pockels, ont été calculé via les coefficients électro-optiques r_{ij} . On a aussi exploité nos résultats pour calculer le coefficient de rendement électromécanique pour les cristaux piézoélectriques, qui un facteur d'évaluation très important des cellules piézoélectriques. On a pu aussi déduire à partir des constante élastiques calculées, les vitesses de propagation des ondes élastiques dans les cristaux solides et leurs modes de vibration.

Nos perspectives sont de prévoyez de nouveaux matériaux qui répondent à tous les niveaux aux conditions ONL, par combinaison entre éléments chimiques du tableau périodique, ou par modification stœchiométrique.

Références

1. Blake, G.A., et al., *The Berkeley tunable far infrared laser spectrometers*. Review of scientific instruments, 1991. **62**: p. 1701-1716.
2. Duarte, F.J., *Tunable laser optics* 2015: CRC Press.
3. Bloembergen, N., *Encounters in Nonlinear Optics: Selected Papers of Nicolaas Bloembergen (with Commentary)*. Vol. 16. 1996: World Scientific.
4. Cotter, D., et al., *Nonlinear optics for high-speed digital information processing*. Science, 1999. **286**: p. 1523-1528.
5. Bordui, P.F. and M.M. Fejer, *Inorganic crystals for nonlinear optical frequency conversion*. Annual Review of Materials Science, 1993. **23**: p. 321-379.
6. Nikogosyan, D.N., *Nonlinear Optical Crystals a Complete Survey: Springer Science+ Business Media* 2005: Inc.
7. Pushkarsky, M.B., et al., *High-sensitivity, high-selectivity detection of chemical warfare agents*. Applied physics letters, 2006. **88**: p. 44103.
8. Pestov, D., et al., *Single-shot detection of bacterial endospores via coherent Raman spectroscopy*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008. **105**: p. 422-427.
9. Pushkarsky, M.B., et al., *High-sensitivity detection of TNT*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**: p. 19630-19634.
10. Pushkarsky, M., et al., *Sub-parts-per-billion level detection of NO₂ using room-temperature quantum cascade lasers*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2006. **103**: p. 10846-10849.
11. Serebryakov, V.A., et al., *Medical applications of mid-IR lasers. Problems and prospects*. Journal of Optical Technology, 2010. **77**: p. 6-17.
12. Zipfel, W.R., et al., *Live tissue intrinsic emission microscopy using multiphoton-excited native fluorescence and second harmonic generation*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2003. **100**: p. 7075-7080.
13. Nguyen, S.D. and P.S. Halasyamani, *Synthesis, Structure, and Characterization of Two New Polar Sodium Tungsten Selenites: Na₂(WO₃)₃(SeO₃)·2H₂O and Na₆(W₆O₁₉)(SeO₃)₂*. Inorganic chemistry, 2013. **52**: p. 2637-2647.

-
14. Zhang, W.-L., et al., *A strong second-harmonic generation material Cd₄BiO (BO₃)₃ originating from 3-chromophore asymmetric structures*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**: p. 1508-1509.
 15. West, J.P. and S.-J. Hwu, *Noncentrosymmetric salt inclusion oxides: Role of salt lattices and counter ions in bulk polarity*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **195**: p. 101-107.
 16. Halasyamani, P.S. and K.R. Poeppelmeier, *Noncentrosymmetric oxides*. Chemistry of Materials, 1998. **10**: p. 2753-2769.
 17. Ohmer, M.C. and R. Pandey, *Emergence of chalcopyrites as nonlinear optical materials*. MRS Bulletin, 1998. **23**: p. 16-22.
 18. Dalton, L.R., P.A. Sullivan, and D.H. Bale, *Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects*. Chemical reviews, 2009. **110**: p. 25-55.
 19. Schunemann, P.G., K.L. Schepler, and P.A. Budni, *Nonlinear frequency conversion performance of AgGaSe₂, ZnGeP₂, and CdGeAs₂*. Mrs Bulletin, 1998. **23**: p. 45-49.
 20. Boyd, R.W., *Nonlinear optics*2003: Academic press.
 21. Kang, L., et al., *Metal thiophosphates with good mid-infrared nonlinear optical performances: A first-principles prediction and analysis*. Journal of the American Chemical Society, 2015. **137**: p. 13049-13059.
 22. Chung, I., et al., *Helical polymer 1/∞[P₂Se₆₂-]: Strong second harmonic generation response and phase-change properties of its K and Rb salts*. Journal of the American Chemical Society, 2007. **129**: p. 14996-15006.
 23. Bera, T.K., et al., *Soluble Direct-Band-Gap Semiconductors LiAsS₂ and NaAsS₂: Large Electronic Structure Effects from Weak As···S Interactions and Strong Nonlinear Optical Response*. Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**: p. 7828-7832.
 24. Song, J.-H., et al., *First-principles prediction of an enhanced optical second-harmonic susceptibility of low-dimensional alkali-metal chalcogenides*. Physical Review B, 2009. **79**: p. 245203.
 25. Rotermund, F. and V. Petrov, *F. Rotermud, V. Petrov, Opt. Lett. 25 (10) (2000) 746*. Optics letters, 2000. **25**: p. 746-748.
 26. Greenwood, N.N. and A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements 2nd Edition*1997: Butterworth-Heinemann.

-
27. Chung, I., et al., *Strongly nonlinear optical glass fibers from noncentrosymmetric phase-change chalcogenide materials*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **132**: p. 384-389.
 28. Chung, I., et al., *Strongly Nonlinear Optical Chalcogenide Thin Films of APSe₆ (A= K, Rb) from Spin-Coating*. Angewandte Chemie, 2011. **123**: p. 11059-11062.
 29. Jang, J.I., et al., *Low valent phosphorus in the molecular anions [P 5 Se 12]⁵⁻ and β-[P 6 Se 12]⁴⁻: phase change behavior and near infrared second harmonic generation*. Chemical Communications, 2007: p. 4998-5000.
 30. Chung, I., et al., *Flexible polar nanowires of Cs₅BiP₄Se₁₂ from weak interactions between coordination complexes: strong nonlinear optical second harmonic generation*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**: p. 2647-2656.
 31. Zhang, Q., et al., *Chalcogenide chemistry in ionic liquids: nonlinear optical wave-mixing properties of the double-cubane compound [Sb₇S₈Br₂](AlCl₄)₃*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**: p. 9896-9897.
 32. Bera, T.K., et al., *Strong second harmonic generation from the tantalum thioarsenates A₃Ta₂AsS₁₁ (A= K and Rb)*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **131**: p. 75-77.
 33. Chung, I., et al., *Na₂Ge₂Se₅: A highly nonlinear optical material*. Journal of Solid State Chemistry, 2012. **195**: p. 161-165.
 34. Morris, C.D., et al., *Molecular germanium selenophosphate salts: phase-change properties and strong second harmonic generation*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**: p. 20733-20744.
 35. Chen, M.-C., et al., *Disconnection enhances the second harmonic generation response: synthesis and characterization of Ba₂₃Ga₈Sb₂S₃₈*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**: p. 6058-6060.
 36. Bera, T.K., et al., *Soluble semiconductors AAsSe₂ (A= Li, Na) with a direct-band-gap and strong second harmonic generation: A combined experimental and theoretical study*. Journal of the American Chemical Society, 2010. **132**: p. 3484-3495.
 37. Hanco, J.A. and M.G. Kanatzidis, *Cs₂CuP₃S₉: A Chiral Compound with Screw Helices*. Journal of Solid State Chemistry, 2000. **151**: p. 326-329.
 38. Mei, D., et al., *BaAl₄Se₇: a new infrared nonlinear optical material with a large band gap*. Dalton Transactions, 2011. **40**: p. 3610-3615.
 39. Lin, X., G. Zhang, and N. Ye, *Growth and characterization of BaGa₄S₇: a new crystal for mid-IR nonlinear optics*. Crystal Growth and Design, 2008. **9**: p. 1186-1189.

-
40. Yao, J., et al., *BaGa₄Se₇: a new congruent-melting IR nonlinear optical material*. Inorganic chemistry, 2010. **49**: p. 9212-9216.
 41. Yao, J., et al., *Growth and characterization of BaGa₄Se₇ crystal*. Journal of Crystal Growth, 2012. **346**: p. 1-4.
 42. Chung, I., et al., *APSe₆ (A= K, Rb, and Cs): Polymeric selenophosphates with reversible phase-change properties*. Inorganic chemistry, 2004. **43**: p. 2762-2764.
 43. Isaenko, L., et al., *LiGaTe₂: a new highly nonlinear chalcopyrite optical crystal for the mid-IR*. Crystal Growth & Design, 2005. **5**: p. 1325-1329.
 44. Fossier, S., et al., *Optical, vibrational, thermal, electrical, damage, and phase-matching properties of lithium thioindate*. JOSA B, 2004. **21**: p. 1981-2007.
 45. Isaenko, L., et al., *LiInSe₂: A biaxial ternary chalcogenide crystal for nonlinear optical applications in the midinfrared*. Journal of applied physics, 2002. **91**: p. 9475-9480.
 46. Lekse, J.W., et al., *Second-harmonic generation and crystal structure of the diamond-like semiconductors Li₂CdGeS₄ and Li₂CdSnS₄*. Inorganic chemistry, 2009. **48**: p. 7516-7518.
 47. Kurtz, S.K. and T.T. Perry, *A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials*. Journal of Applied Physics, 1968. **39**: p. 3798-3813.
 48. Chung, I. and M.G. Kanatzidis, *Metal chalcogenides: a rich source of nonlinear optical materials*. Chemistry of Materials, 2013. **26**: p. 849-869.
 49. Chung, I., et al., *Low valent phosphorus in the molecular anions [P₅Se₁₂]⁵⁻ and β-[P₆Se₁₂]⁴⁻: phase change behavior and near infrared second harmonic generation*. Chemical Communications, 2007: p. 4998-5000.
 50. Choy, M.M. and R.L. Byer, *Accurate second-order susceptibility measurements of visible and infrared nonlinear crystals*. Physical Review B, 1976. **14**: p. 1693.
 51. Dougherty, J.P. and S.K. Kurtz, *A second harmonic analyzer for the detection of non-centrosymmetry*. Journal of Applied Crystallography, 1976. **9**: p. 145-158.
 52. Jang, J.I., et al., *K₄GeP₄Se₁₂: a case for phase-change nonlinear optical chalcogenide*. Optics letters, 2013. **38**: p. 1316-1318.
 53. Wimmer, E., et al., *Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule*. Physical Review B, 1981. **24**: p. 864.

-
54. Feigelson, R.S. and R.K. Route, *Recent developments in the growth of chalcopyrite crystals for nonlinear infrared applications*. Optical Engineering, 1987. **26**: p. 262113-262113-.
55. Kozhina, I.I. and A.S. Borshchevskii, *High-temperature X-Ray research on A (2) B (4) C (5) 2 compounds*. High-temperature X-Ray research on A (2) B (4) C (5) 2 compounds Transl. into ENGLISH from Vestn, Leningrad. Univ.(USSR) v. 22, no. 4, 1971 p 87-92, 1974.
56. Bhar, G.C., *Silver thiogallate and related diamond-like semiconductors for nonlinear optical laser devices*. Japanese Journal of Applied Physics, 1993. **32**: p. 653.
57. Banerjee, S., et al., *1/∞[ZrPSe6-]: A Soluble Photoluminescent Inorganic Polymer and Strong Second Harmonic Generation Response of Its Alkali Salts*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**: p. 12270-12272.
58. Huang, S.P. and M.G. Kanatzidis, *Synthesis, x-ray structure determination, and spectroscopy of the silver (I) polyselenides [(Ph4P) Ag (Se4)] n, [(Me4N) Ag (Se5)] n, [(Et4N) Ag (Se4)] 4, and (Pr4N) 2 [Ag4 (Se4) 3]. Extreme structure dependence on counterion size*. Inorganic chemistry, 1991. **30**: p. 1455-1466.
59. Kanatzidis, M.G. and S.P. Huang, *Unanticipated redox transformations in gold polyselenides. Isolation and characterization of diselenobis (tetraselenido) diaurate (2-) and undecaselenido (2-)*. Inorganic Chemistry, 1989. **28**: p. 4667-4669.
60. Liao, J.H. and M.G. Kanatzidis, *Hydrothermal synthesis of metal polychalcogenides. Structural characterization of [Mo12Se56] 12-. A cluster of clusters*. Journal of the American Chemical Society, 1990. **112**: p. 7400-7402.
61. Park, Y. and M.G. Kanatzidis, *Low-Dimensional Compounds Incorporating Polychalcogenide Ligands. The Unusual Polymeric Structures of [AuSe5] n ⊖ n and [AuSe13] 3n ⊖ n*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1990. **29**: p. 914-915.
62. Stucky, G.D., M.L. Phillips, and T.E. Gier, *The potassium titanyl phosphate structure field: a model for new nonlinear optical materials*. Chemistry of materials, 1989. **1**: p. 492-509.
63. Eisenmann, B. and J. Hansa, *Crystal structure of tetrasodium decaselenotetragermanate, Na4 [Ge4Se10]*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1993. **205**: p. 325-326.
64. *Bridgman–Stockbarger technique*, in *Dictionary of Gems and Gemology*, M. Manutchehr-Danai, Editor 2009, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg. p. 111-111.

-
65. Seddon, A.B., *Chalcogenide glasses: a review of their preparation, properties and applications*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1995. **184**: p. 44-50.
 66. Myers, R.A., N. Mukherjee, and S.R. Brueck, *Large second-order nonlinearity in poled fused silica*. Optics Letters, 1991. **16**: p. 1732-1734.
 67. Corbari, C., et al., *Ultraviolet poling of pure fused silica by high-intensity femtosecond radiation*. Applied Physics Letters, 2005. **86**: p. 071106.
 68. Kazansky, P.G., L. Dong, and P.S.J. Russell, *High second-order nonlinearities in poled silicate fibers*. Optics letters, 1994. **19**: p. 701-703.
 69. Margulis, W., et al., *Poled glasses*. MRS Bulletin, 1998. **23**: p. 31-35.
 70. Fiore, A., et al., *Phase matching using an isotropic nonlinear optical material*. Nature, 1998. **391**: p. 463-466.
 71. Wachter, J.B., et al., *Local structure and influence of bonding on the phase-change behavior of the chalcogenide compounds $K 1-xRbxSb 5 S 8$* . Journal of Solid State Chemistry, 2007. **180**: p. 420-431.
 72. Kyratsi, T., et al., *KSb5S8: A Wide Bandgap Phase-Change Material for Ultra High Density Rewritable Information Storage*. Advanced Materials, 2003. **15**: p. 1428-1431.
 73. Jansen, H.J.F. and A.J. Freeman, *Total-energy full-potential linearized augmented-plane-wave method for bulk solids: Electronic and structural properties of tungsten*. Physical Review B, 1984. **30**: p. 561.
 74. Hedin, L. and B.I. Lundqvist, *Explicit local exchange-correlation potentials*. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1971. **4**: p. 2064.
 75. Chung, I., et al., *CsSnI3: semiconductor or metal? High electrical conductivity and strong near-infrared photoluminescence from a single material. High hole mobility and phase-transitions*. Journal of the American Chemical Society, 2012. **134**: p. 8579-8587.
 76. Johnsen, S., et al., *Thallium Chalcogenide-Based Wide-Band-Gap Semiconductors: TlGaSe2 for Radiation Detectors*. Chemistry of Materials, 2011. **23**: p. 3120-3128.
 77. Johnsen, S., et al., *Thallium Chalcohalides for X-ray and γ -ray Detection*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**: p. 10030-10033.
 78. Chung, I., et al., *Rb4Sn5P4Se20: A Semimetallic Selenophosphate*. Angewandte Chemie International Edition, 2011. **50**: p. 8834-8838.

-
79. Chung, I., et al., *The Tellurophosphate K₄P₈Te₄: Phase-Change Properties, Exfoliation, Photoluminescence in Solution and Nanospheres*. Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**: p. 16303-16312.
 80. Asahi, R., W. Mannstadt, and A.J. Freeman, *Optical properties and electronic structures of semiconductors with screened-exchange LDA*. Physical Review B, 1999. **59**: p. 7486.
 81. Sipe, J.E. and E. Ghahramani, *Nonlinear optical response of semiconductors in the independent-particle approximation*. Physical Review B, 1993. **48**: p. 11705.
 82. Aversa, C. and J.E. Sipe, *Nonlinear optical susceptibilities of semiconductors: Results with a length-gauge analysis*. Physical Review B, 1995. **52**: p. 14636.
 83. Martienssen, W. and H. Warlimont, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. 2005: Springer, Berlin.
 84. Julien, F.H., et al., *Non-linéarités d'absorption intrabande dans les puits quantiques GaAs-AlxGa1-xAs*. Revue de Physique Appliquée, 1989. **24**(1): p. 37.
 85. Kleinman, D.A., *Nonlinear dielectric polarization in optical media*. Physical Review, 1962. **126**: p. 1977.
 86. Sivardière, J., *La symétrie en mathématiques, physique et chimie*1995: Presses universitaires de Grenoble Grenoble.
 87. Veithen, M., X. Gonze, and P. Ghosez, *Nonlinear optical susceptibilities, Raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory*. Physical Review B, 2005. **71**: p. 125107.
 88. Franken, e.P., et al., *Generation of optical harmonics*. Physical Review Letters, 1961. **7**(4): p. 118.
 89. Zhao, X. and Z. Suo, *Electrostriction in elastic dielectrics undergoing large deformation*. Journal of Applied Physics, 2008. **104**: p. 123530.
 90. Ashcroft, N.W. and N.D. Mermin, *Physique des solides*2012: EDP sciences.
 91. Martienssen, W. and H. Warlimont, *Springer handbook of condensed matter and materials data*2006: Springer Science & Business Media.
 92. Brissaud, M., *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*2007: PPUR presses polytechniques. 462.
 93. Lax, M., *Symmetry Principles in Solid State and Molecular Physics*1974: Courier Corporation. 514.

-
94. Thomas, L.H., *On the capture of electrons by swiftly moving electrified particles*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character, 1927. **114**: p. 561-576.
 95. Hohenberg, P. and W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas*. Physical review, 1964. **136**: p. B864.
 96. Kohn, W. and L.J. Sham, *Self-consistent equations including exchange and correlation effects*. Physical review, 1965. **140**: p. A1133.
 97. Martin, R.M., *Electronic structure: basic theory and practical methods* 2004: Cambridge university press.
 98. Perdew, J.P., *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*. Physical Review B, 1986. **33**: p. 8822.
 99. Becke, A.D., *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. Physical review A, 1988. **38**: p. 3098.
 100. Perdew, J.P., P. Ziesche, and H. Eschrig, *Electronic structure of solids' 91*. Vol. 11. 1991: Akademie Verlag, Berlin.
 101. Lee, C., W. Yang, and R.G. Parr, *Development of the Colle Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density*. Physical review B, 1988. **37**: p. 785.
 102. Fiolhais, C., F. Nogueira, and M.A. Marques, *A primer in density functional theory*. Vol. 620. 2003: Springer Science & Business Media.
 103. Fabrocini, A., S. Fantoni, and E. Krotscheck, *Introduction to modern methods of quantum many-body theory and their applications*. Vol. 7. 2002: World Scientific.
 104. Kim, K. and K.D. Jordan, *Comparison of density-functional and MP2 calculations on the water monomer and dimer*. Journal of Physical Chemistry, 1994. **98**: p. 10089-10094.
 105. Devlin, F.J., et al., *Ab-Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular-Dichroism Spectra Using Density-Functional Force-Fields-a Comparison of Local, Nonlocal, and Hybrid Density Functionals*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**: p. 16883-16902.
 106. Perdew, J.P., M. Ernzerhof, and K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*. The Journal of Chemical Physics, 1996. **105**: p. 9982-9985.

-
107. Adamo, C. and V. Barone, *Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model*. The Journal of chemical physics, 1999. **110**: p. 6158-6170.
108. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential*. The Journal of Chemical Physics, 2003. **118**: p. 8207-8215.
109. Paier, J., M. Marsman, and G. Kresse, *Why does the B3LYP hybrid functional fail for metals?* The Journal of chemical physics, 2007. **127**: p. 024103.
110. Troullier, N. and J.L. Martins, *Solid State Comm.*, **74**, 613 (1990). Phys. Rev, 1993: p. 1991.
111. Ziman, J.M., *The calculation of Bloch functions*. Solid State Physics, 1971. **26**: p. 1-101.
112. Fornasini, M.L., et al., *Crystal structure of the RCuZn, RAgZn and RAgAl intermetallic compounds (R= rare earth metals)*. Intermetallics, 2000. **8**: p. 239-246.
113. Butcher, P.N. and D. Cotter, *The elements of nonlinear optics*. Vol. 9. 1991: Cambridge university press.
114. Vanderbilt, D., *Systematic second-order perturbation theory for displacements, strains, and electric fields*. Rutgers University, New Brunswick, 2004.
115. Gonze, X., et al., *First-principles computation of material properties: the ABINIT software project*. Computational Materials Science, 2002. **25**(3): p. 478-492.
116. Clark, S.J., et al., *First principles methods using CASTEP*. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 2005. **220**.
117. Segall, M.D., et al., *First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2002. **14**(11): p. 2717.
118. Heyd, J., G.E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]*. The Journal of Chemical Physics, 2006. **124**(21): p. 219906.
119. Luo, Z.-Z., et al., *SHG materials SnGa₄Q₇ (Q= S, Se) appearing with large conversion efficiencies, high damage thresholds, and wide transparencies in the mid-infrared region*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(8): p. 2743-2749.
120. Debbichi, M., et al., *Hybrid functional study of structural, electronic and magnetic properties of S-doped ZnO with and without neutral vacancy*. Journal of Alloys and Compounds, 2013. **578**: p. 602-608.

-
121. Perdew, J.P., K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys Rev Lett* 77: 3865. Errata:(1997) *Phys Rev Lett*, 1996. **78**: p. 1396.
 122. Hamann, D.R., M. Schlüter, and C. Chiang, *Norm-conserving pseudopotentials*. *Physical Review Letters*, 1979. **43**(20): p. 1494.
 123. Rappe, A.M., et al., *Optimized pseudopotentials*. *Physical Review B*, 1990. **41**(2): p. 1227.
 124. Monkhorst, H.J. and J.D. Pack, *Special points for Brillouin-zone integrations*. *Physical Review B*, 1976. **13**(12): p. 5188.
 125. Burns, L.A., et al., *Density-functional approaches to noncovalent interactions: a comparison of dispersion corrections (DFT-D), exchange-hole dipole moment (XDM) theory, and specialized functionals*. *The Journal of chemical physics*, 2011. **134**(8): p. 084107.
 126. Thanthiriwatte, K.S., et al., *Assessment of the performance of DFT and DFT-D methods for describing distance dependence of hydrogen-bonded interactions*. *Journal of chemical theory and computation*, 2010. **7**(1): p. 88-96.
 127. Tkatchenko, A. and M. Scheffler, *Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data*. *Physical Review Letters*, 2009. **102**(7): p. 073005.
 128. Troullier, N. and J.L. Martins, *Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*. *Physical Review B*, 1991. **43**(3): p. 1993-2006 %U <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.43.1993>.
 129. Ceperley, D.M. and B.J. Alder, *Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*. *Physical Review Letters*, 1980. **45**(7): p. 566-569 %U <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
 130. Perdew, J.P. and A. Zunger, *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. *Physical Review B*, 1981. **23**(10): p. 5048.
 131. Baroni, S., P. Giannozzi, and A. Testa, *Green's-function approach to linear response in solids*. *Physical Review Letters*, 1987. **58**(18): p. 1861.
 132. Gonze, X., *Perturbation expansion of variational principles at arbitrary order*. *Physical Review A*, 1995. **52**(2): p. 1086.
 133. Schlegel, H.B., *Optimization of equilibrium geometries and transition structures*. *Journal of Computational Chemistry*, 1982. **3**(2): p. 214-218.

-
134. Bornstein, L., *Numerical data and functional relationships in science and technology*. New Series, Q-Values and Excitation Functions of Nuclear Reactions, Grou, 1985. **5**.
135. Hahn, H., et al., *Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur*. Z. Anorg. Allg. Chem., 1953. **271**: p. 153-170.
136. Kim, J. and T. Hughbanks, *Synthesis and structures of new ternary aluminum chalcogenides: LiAlSe₂, α-LiAlTe₂, and β-LiAlTe₂*. Inorganic chemistry, 2000. **39**: p. 3092-3097.
137. Isaenko, L., et al., *Growth of new nonlinear crystals LiMX₂ (M= Al, In, Ga; X= S, Se, Te) for the mid-IR optics*. Journal of crystal growth, 2005. **275**(1): p. 217-223.
138. Kong, F., et al., *Density functional theory calculations insight to the effect of anion on the nonlinear optical properties of LiInX₂ (X= S, Se)*. Journal of molecular modeling, 2014. **20**: p. 2528.
139. Badikov, V.V., et al., *Optical properties of lithium indium selenide*. Optical Materials, 2003. **23**: p. 575-581.
140. Liang, F., et al., *Mid-Infrared Nonlinear Optical Materials Based on Metal Chalcogenides: Structure–Property Relationship*. Crystal Growth & Design, 2017. **17**: p. 2254-2289.
141. Mei, D., et al., *BaAl₄Se₇: a new infrared nonlinear optical material with a large band gap*. Dalton Transactions, 2011. **40**(14): p. 3610-3615.
142. Zhai, N., et al., *Temperature-Dependent Sellmeier Equations of IR Nonlinear Optical Crystal BaGa₄Se₇*. Crystals, 2017. **7**(3): p. 62.
143. Huard, F., et al., *Brillouin scattering measurement of elastic constants of InPS₄*. Materials Research Bulletin, 1984. **19**(4): p. 415-421.
144. Jantz, W., P. Koidl, and W. Wettleing, *Elastic, optical and nonlinear optical properties of InPS₄*. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 1983. **30**(2): p. 109-115.