

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE CEMHTI

THÈSE présentée par :
Myriam ECKES

soutenue le : 29 novembre 2012

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Sciences Physiques

**Opacification de matériaux oxydes au
passage solide-liquide.**

Rôle de la structure et de la dynamique.

THÈSE dirigée par :

Mohammed MALKI Professeur, CNRS-CEMHTI

RAPPORTEURS :

Ricardo LOBO

Directeur de Recherche-CNRS-ESPCI, Paris

Pascal RUELLO

Professeur-Université du Maine

JURY :

Paolo CALVANI

Professeur, Université de Rome, *Président du jury*

José Luis RIBEIRO

Professeur Associé, Université de Minho

Benoît GIBERT

Maître de conférences, laboratoire Géosciences Montpellier

Domingos DE SOUSA MENESES

Maître de conférences, CNRS-CEMHTI

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au laboratoire des Conditions Extrêmes : Matériaux Haute Température et Irradiation.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Dominique Massiot, directeur du CEMHTI pour m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement Messieurs Ricardo Lobo et Pascal Ruello d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Un grand merci à Mr Paolo Calvani pour avoir présidé le jury et à Messieurs José Luis Ribeiro et Benoit Gibert pour y avoir participé.

J'adresse également mes plus vifs remerciements à Benoit Gibert pour la collaboration fructueuse sur la forstérite, qui a permis l'écriture d'une publication, pour les mesures que nous avons effectuées ensemble, son aide et sa disponibilité.

J'adresse ma sincère gratitude à Mohammed Malki, pour m'avoir proposé ce sujet de thèse, son encadrement, sa gentillesse et sa disponibilité.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Domingos De Sousa Meneses pour son encadrement, le temps qu'il m'a accordé et pour ses conseils avisés. Il a fait preuve d'une grande disponibilité, d'une parfaite écoute et d'une très grande patience. Je le remercie également pour sa gentillesse et sa pédagogie.

Un grand merci à Patrick Echegut pour m'avoir accueillie dans son équipe, pour son amabilité et sa disponibilité ainsi que pour ses conseils précieux. Je lui suis reconnaissante également pour m'avoir permis de présenter mes travaux de recherche lors de plusieurs congrès internationaux.

Je remercie vivement Vincent Sarou-Kanian pour les mesures effectuées en RMN sur l'aluminate de lithium, ainsi que Mallory Gobet et Catherine Bessada pour leur aide en RMN.

Un grand merci également à Emmanuel Veron pour les mesures qu'il a effectuées en DRX sur l'aluminate de lithium ainsi qu'à Sandra Ory pour les mesures effectuées en DSC sur l'aluminate de lithium. Un merci à Marie-France et Anne-Marie pour leur aide administrative.

Je suis très reconnaissante envers Annie Blin, pour son écoute, sa prévenance et l'aide qu'elle m'a procuré durant ce travail.

Un grand merci également à Cristiane Nascimento Santos et Leire Del Campo pour leur présence, leur bonne humeur et leur conseils.

Merci également à mes amis et collègues du « larvae project », Ophélie et Julien pour leur gentillesse, leur soutien et leur aide, ainsi pour le temps très agréable que nous avons passé ensemble. Je remercie également Benjamin, qui a partagé mon bureau cette dernière année et qui a réussi à me supporter. Je le remercie pour son soutien ainsi que sa gentillesse. Un grand merci à Antonine pour nos fous rires, pour son écoute, son soutien et nos grandes discussions.

Je remercie également mes camarades doctorants et postdoctorants du CEMHTI pour les agréables soirées que nous avons passées ensemble : Romain, Louis, Georges, Cédric, Sébastien, Rudy.

Je remercie également tous les membres du CEMHTI pour leur accueil chaleureux.

Table des matières

I.	Introduction	3
II.	Contexte de l'étude et état de l'art	7
II.1	Cadre de l'étude	7
II.2	Hypothèses sur l'origine du phénomène	9
II.2.1	Défauts ioniques	10
II.2.2	Défauts électroniques	11
II.2.3	Centres colorés	13
II.2.4	Polarons	13
II.3	Choix des matériaux	15
III.	Techniques expérimentales et méthodes d'analyse des spectres	17
III.1	Interaction rayonnement-matière	18
III.1.1	Fonctions optiques	19
III.1.2	Lien avec les grandeurs expérimentales	21
III.1.3	Lois de Kirchhoff	22
III.1.4	Mesure directe de l'émittance	24
III.2	Dispositif de mesure de l'émittance	27
III.3	Analyse des données expérimentales	34
III.3.1	Mécanismes d'absorption de premier ordre	35
III.3.2	Absorptions multiphonons	37
III.3.3	Modèle de Drude	40
III.3.4	Modèles polaroniques	44
III.4	Conductivité électrique : rappels théoriques	54
IV.	Lien entre structure et phénomène d'opacification	59
IV.1	Structure et dynamique de la forstérite	59
IV.2	Aluminate de lithium	70
IV.2.1	Structure	70
IV.2.2	Analyse infrarouge	70
IV.2.3	Analyse par spectroscopie RMN du solide	74
IV.2.4	Conductivité électrique	76
IV.2.5	Comportement de LiAlO_2 à haute température	77
IV.3	Aluminate de gallium	83

IV.4	Comportement émissif de l'oxyde de zinc	86
IV.5	Bilan	94
V.	<i>Phénomène d'opacification</i>	95
V.1	Structure de type pérovskite ABO_3	95
V.1.1	Aluminate d'yttrium	95
V.1.2	Aluminate de lanthane	101
V.1.3	Niobate de lithium	108
V.2	Aluminate de gallium.	113
V.3	Oxyde de magnésium	116
V.4	Bilan	122
VI.	<i>Conclusion et Perspectives</i>	124
VII.	<i>Bibliographie</i>	126

I. Introduction

La compréhension des phénomènes physiques survenant sous conditions extrêmes et en particulier en température est l'une des principales missions sur lesquelles travaille le CEMHTI. Le sujet de la thèse s'insère naturellement dans ce cadre plus général et porte plus particulièrement sur la caractérisation et la recherche des origines du phénomène d'opacification observé pour certains oxydes diélectriques à l'approche de la fusion. Ce comportement a été observé pour la première fois il y a maintenant plus d'une dizaine d'années au laboratoire, le sujet n'est donc pas récent. Cependant, bien que des avancées dans la compréhension du sujet ont été faites, et des hypothèses concernant l'origine du phénomène ont été émises, la compréhension du phénomène est encore loin d'être complètement acquise.

Le développement récent d'un nouvel instrument permettant la réalisation de mesures plus précises et donnant accès à une gamme spectrale plus complète, i.e. du lointain infrarouge au visible, a remis en avant cette problématique. De plus, le haut degré d'automatisation de l'appareil permet de simplifier l'acquisition et de réduire significativement le temps de mesure. Cela nous a permis de multiplier les mesures sur des composés de structures et d'environnements chimiques différents et d'obtenir ainsi une vision plus large et plus complète du phénomène d'opacification.

Une meilleure compréhension des propriétés physiques des matériaux en conditions extrêmes, outre son intérêt fondamental, devrait nous permettre de mettre en évidence des leviers pour améliorer, par exemple, les performances thermiques de matériaux réfractaires utilisés dans le secteur industriel. En effet, la maîtrise des mécanismes microscopiques à l'origine de l'absorption à haute température peut représenter un atout important dans le dessein de nouvelles céramiques ayant des propriétés exaltées.

Dans une première partie nous situerons le contexte de cette étude, et, au regard des mesures et de l'analyse des données expérimentales faites précédemment au laboratoire, nous émettrons des hypothèses quant aux origines possibles du phénomène d'opacification. Dans une deuxième partie seront décrits les principes fondamentaux de l'émittance spectrale et de la conductivité électrique, les méthodes d'analyse des données et les dispositifs de mesures

utilisés au cours de ce travail. Dans le troisième chapitre nous présenterons les mesures et les résultats issus de l'analyse des données expérimentales et nous établirons un lien entre le phénomène d'opacification et la structure des échantillons étudiés. Le quatrième et dernier chapitre sera consacré au phénomène d'opacification dans les structures incluant des octaèdres et discutera les résultats issus de l'analyse du phénomène d'opacification à la lumière des résultats publiés dans la littérature pour ces systèmes.

II. Contexte de l'étude et état de l'art

Dans ce premier chapitre, nous allons rappeler le contexte de cette étude portant sur le phénomène d'opacification et nous émettrons plusieurs hypothèses sur le mécanisme à l'origine de ce comportement particulier.

II.1 Cadre de l'étude

Certains oxydes diélectriques présentent, à l'approche de la fusion, une brusque augmentation de leur capacité à émettre du rayonnement depuis le moyen infrarouge jusqu'au proche visible. Ce phénomène qui se traduit par une opacification dans cette gamme spectrale intervient bien en dessous du changement de phase solide-liquide. La compréhension de ce phénomène est d'une grande importance, par exemple, pour modéliser les procédés de croissance des cristaux.

La figure 1 montre l'évolution du spectre d'émittance de deux échantillons (lames à faces parallèles polies optiquement), une silice et un monocristal d'alumine (corindon), dans une gamme de température incluant le passage du solide au liquide.

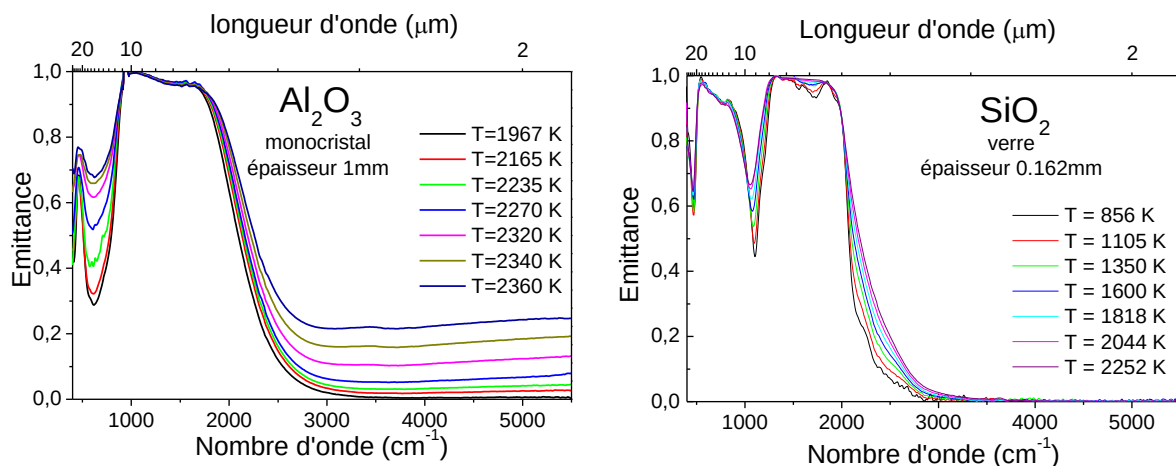


Figure 1 : Émittance spectrale normale d'un échantillon de silice et d'un monocristal d'alumine (corindon) en fonction de la température (Rozenbaum, 1999)

Ce qui est alors observé est un comportement radicalement différent des deux échantillons, à l'approche de la fusion dans le domaine de transparence (au-delà de 3000 cm^{-1}). Dans le cas du monocristal d'alumine une brusque augmentation de l'émittance est observée environ 200°C avant la température de fusion (2327K). Pour la silice, aucune augmentation mesurable de l'émittance n'est observée dans cette même zone, ni avant ni au-delà de la température de fusion. Cette différence de comportement pour des prototypes de matériaux diélectriques présentant des gaps optiques voisins ainsi que la présence d'un phénomène d'opacification dans la zone de transparence de l'alumine sont assez inattendus et soulèvent le problème non seulement de son origine physique mais aussi des conditions de son apparition. Dans le but de mieux appréhender ce phénomène, des études complémentaires ont été réalisées dans le cadre de la thèse de Jean-François Brun (2003), la figure 2 montre les résultats obtenus pour un monocristal de MgO.

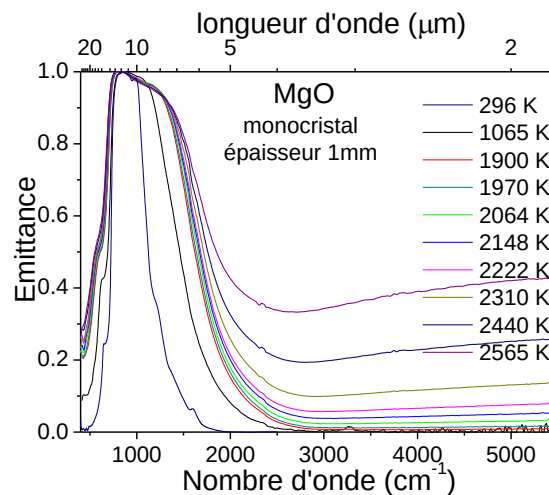


Figure 2 : Émittance spectrale normale d'un monocristal de magnésie en fonction de la température (J.-F. Brun 2003)

Dans le cas de la magnésie, on retrouve le même type de comportement que dans le cas d' Al_2O_3 , une remontée de l'émittance débute quelques centaines de degrés avant la température de fusion. Fonseca (1999) a effectué des séries de mesures sur LiNbO_3 et a aussi observé une augmentation de l'émittance dans la zone de transparence débutant environ 200°C avant la température de fusion (figure 3).

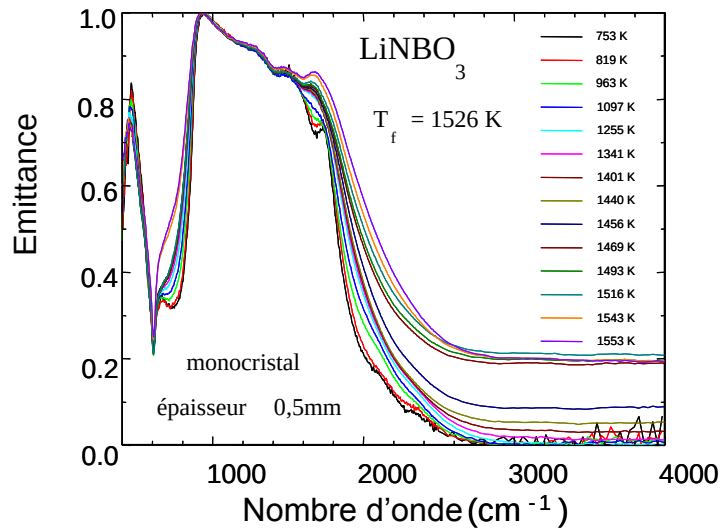


Figure 3 : Émittance spectrale normale d'un monocristal de niobate de lithium en fonction de la température (Fonseca, 1999)

De Sousa Meneses et al. (2006) ont également observé l'apparition de ce phénomène sur le spinelle MgAl_2O_4 à environ 200°C avant la transition solide-liquide. Une première conclusion est que le phénomène d'opacification n'est pas atypique puisqu'il intervient dans la majorité des composés analysés.

II.2 Hypothèses sur l'origine du phénomène

Différentes hypothèses concernant l'origine physique de cette augmentation de l'absorption à haute température ont été émises et décrites dans le travail de thèse de J.-F. Brun (2003).

La présence d'impuretés telles que des éléments de transition ou de terres rares pourrait induire une absorption dans cette gamme spectrale, cependant, cette hypothèse a été rapidement abandonnée car le haut niveau de pureté des échantillons utilisés, l'observation de comportements thermiquement activés et les dépendances spectrales du coefficient d'absorption induites par le mécanisme à l'origine de l'absorption sont incompatibles avec une telle attribution. Cette possibilité ne sera donc pas discutée dans la suite de ce document.

Les défauts intrinsèques présents dans la structure de ces composés peuvent en revanche être à l'origine de ce phénomène et sont donc passés en revue.

II.2.1 Défauts ioniques

Un cristal parfait est un modèle idéal où les atomes sont empilés de manière régulière. Dans la nature, le cristal parfait n'existe pas ; il présente généralement un ou plusieurs types de défauts. L'état complètement ordonné n'est susceptible d'exister qu'à température nulle. Avec l'augmentation de la température, la minimisation de l'énergie libre du cristal conduit à un accroissement de son entropie. Ainsi un certain degré de désordre est attendu pour tout solide cristallin, à une température différente de 0K. Les deux causes majeures de désordre cristallin (en dehors de la présence d'impuretés) sont les imperfections atomiques et les imperfections électroniques.

La nature des défauts ponctuels et leur charge peuvent être décrits à l'aide de la notation de Kröger et Vink (1956). Par exemple :

i) *lacune ou site vacant* : désigne l'absence d'un atome dans un site normalement occupé dans le cristal parfait. Dans un cristal M^+X^- , les symboles V_M' et $V_X^\bullet$ sont utilisés pour désigner respectivement une lacune en site M et une lacune en site X . Les exposants indiquent la charge relative du défaut. Une apostrophe correspond à une charge négative, le point à une charge positive et la croix permet de désigner un défaut neutre. Une paire de lacunes cationique et anionique est appelée défaut de Schottky.

ii) *atome interstitiel* : atome occupant un site i , qui dans le cas du cristal parfait, ne devrait pas être occupé. L'association d'une lacune et d'un défaut interstitiel constitue une paire corrélée et est appelée défaut de Frenkel. Dans un cristal, la présence d'un ion M^+ ou X^- dans un site interstitiel i est notée respectivement par $M_i^\bullet$ ou X_i' .

iii) *défaut d'anti-site* : il s'agit d'un échange de site entre deux atomes de type différents. Dans un cristal MX , un atome X occupe un site M et vice versa.

Bien souvent, la présence de tels défauts est à l'origine de la richesse de comportements observés dans les matériaux. Par exemple, l'analyse des mesures de conductivité électrique réalisées sur LiNbO_3 par Jorgensen et Bartlett (1969) ont permis de montrer, qu'à 1000K et sous une pression partielle en oxygène de 1 atm, son origine est de type ionique. Plusieurs modèles de défauts ont été proposés dans le cas de LiNbO_3 , notamment le modèle de lacunes en cations Nb et le modèle de lacunes en cations Li (Li^+ et Nb^{5+} ont le même rayon ionique et ont des environnements similaires, ils forment tous deux des octaèdres avec les oxygènes environnants). Le plus favorable de ces défauts est la formation de lacunes en cations Li, qui,

de par leur petite taille, sont connus pour être à l'origine d'un phénomène de mobilité ionique dans de nombreux systèmes cristallins. Zotov et al. (1994) ont étudié les défauts ioniques dans un échantillon congruent de LiNbO_3 par diffraction de rayons X et diffraction de neutrons et ont montré que le modèle de lacunes dans les sites Li (V_{Li}') décrit mieux les résultats observés pour LiNbO_3 .

D'après les calculs théoriques sur les défauts présents dans l'alumine (Dienes et al., 1975; Catlow et al., 1982; Lagerlöf and Grimes, 1998), l'énergie de formation de défauts dans ce cristal est importante et les incertitudes ne permettent pas de prévoir quels types de défauts sont dominants. La concentration de défauts ioniques dans Al_2O_3 est faible à température ambiante et le reste, même à l'approche de la fusion.

La présence et l'augmentation de défauts ioniques avec la température, et à l'approche de la fusion, dans ces matériaux diélectriques, pourraient ainsi être, à travers leur mobilité, à l'origine de ce phénomène d'opacification d'autant plus que la population de ces défauts est thermiquement activée. Cependant, l'analyse de la dépendance en fréquence du phénomène d'opacification dans les composés décrits précédemment a permis de mettre en évidence des temps de relaxation associés au mécanisme d'absorption de l'ordre de 10^{-15} s. Ces durées extrêmement brèves ne sont pas compatibles avec une mobilité d'origine ionique dont le temps caractéristique est de plusieurs ordres de grandeur plus longs. Cette durée est en revanche compatible avec une origine électronique du phénomène (J.-F. Brun 2003).

II.2.2 Défauts électroniques

Comme nous venons de le voir, les imperfections électroniques du cristal sont soupçonnées être à l'origine du mécanisme d'opacification, et des temps de relaxation observés très brefs (J.-F. Brun 2003). Afin d'approfondir cette piste, nous allons nous intéresser à la structure électronique de ces matériaux. Dans les matériaux non-métalliques (semi-conducteurs ou isolants), les électrons les plus externes occupent pleinement la bande de valence à 0K. Avec l'élévation de la température, l'agitation thermique conduit à une excitation des électrons et va leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés. Si l'énergie fournie aux électrons est plus importante que l'énergie de la bande interdite ($E_{\text{ph}} > E_{\text{g}}$), les états dans lesquels les électrons, devenus mobiles sont, forment une bande d'énergie, appelée bande de conduction (voir figure 4). Ces électrons, alors soumis à un champ électrique, participent à la conduction du matériau. Dans le cas d'un isolant, l'énergie fournie E_{ph} est très inférieure à

l'énergie de la bande interdite E_g et donc tous les électrons restent dans la bande de valence laissant ainsi la bande de conduction vide. Ceci explique pourquoi ce type de matériaux est isolant à $T=0K$ et le reste même à des températures relativement élevées.

Les électrons présents dans la bande de conduction peuvent se déplacer librement au sein du matériau et sont donc appelés électrons libres. Ces électrons sont à l'origine de lacunes électroniques dans la bande de valence, appelées trous. Ces trous, également mobiles, se comportent de la même manière que les électrons, malgré leur charge positive.

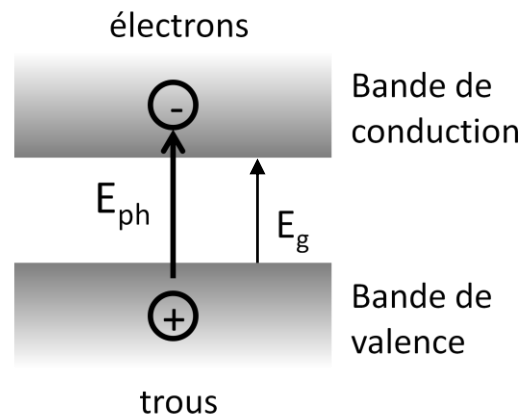


Figure 4 : Structure électronique d'un semi-conducteur avec une énergie de bande interdite E_g .

L'excitation des électrons avec une énergie $E_{ph} > E_g$ résulte en un transfert d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction, et ainsi à l'apparition de trous correspondant dans la bande de valence

Le nombre d'électrons dans la bande de conduction (et donc le nombre de trous dans la bande de valence) augmente avec la température et est ainsi très faible pour $k_B T \ll E_g$ (k_B étant la constante de Boltzmann). Le modèle physique décrivant le transport de porteurs électroniques libres est le modèle de Drude, que nous détaillerons dans le chapitre suivant.

Ces électrons se comportent comme des particules « quasi-libres » dans le semi-conducteur car on tient compte de l'influence du réseau en leur attribuant une masse effective, différente de la masse $m_0 = 0.91 \cdot 10^{-30} \text{ kg}$ de l'électron libre dans le vide.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un isolant à température ambiante, cependant French et al. (1990) grâce à des mesures de spectroscopie de photoémission de rayons X, de spectroscopie optique VUV et de calculs de structure de bande électronique a conclu, qu'à haute température, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est un conducteur électronique. Kitazawa et Coble, (1974) ont mesuré la conductivité de l'alumine et ont également attribué son origine à une mobilité électronique au-dessus de 1573K. L'évolution de la structure électronique de ce matériau avec l'élévation de la température implique une chute de la largeur de la bande interdite ainsi que l'augmentation de la concentration des porteurs électroniques.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, un temps de relaxation très faible est tout à fait compatible avec un phénomène électronique à l'origine du mécanisme d'absorption présent dans la zone de transparence. L'augmentation de la concentration en électrons libres avec l'élévation de la température peut aussi expliquer un accroissement de l'émittance dans cette même zone. Cependant, une analyse plus précise de la réponse optique induite par la présence de porteurs libres (modèle de Drude) indique que la contribution à l'émittance doit décroître avec l'élévation de la fréquence, ce qui n'est pas la tendance observée dans le cas de l'alumine ou de la magnésie par exemple.

Ainsi même si on ne peut pas complètement écarter la contribution d'électrons libres dans le phénomène d'opacification, ce dernier ne peut pas non plus à lui seul expliquer la réponse optique de ces matériaux.

II.2.3 Centres colorés

Les défauts ponctuels présents dans une structure ont la capacité de capter ou de céder (suivant la charge du défaut) des électrons. Les électrons captés ou les trous créés peuvent ainsi être piégés dans le site cristallographique du défaut, dans des niveaux d'énergie présents dans la bande interdite. L'exemple de centre coloré le plus classique est le centre F qui correspond à la présence d'électrons dans une lacune anionique. Le centre V_F , lui correspond à la présence d'un trou (charge positive) dans une lacune cationique. L'énergie pour exciter ces électrons ou trous est inférieure à la largeur de la bande interdite du matériau. Les bandes d'absorption dues à la présence de ces centres se situent généralement dans le domaine du visible, ce qui provoque une coloration du matériau.

II.2.4 Polarons

Dans un isolant ou un semi-conducteur polaire, un électron, ou un trou, peut interagir avec le réseau à travers des forces répulsives ou attractives de Coulomb. Cet électron (ou ce trou), couplé avec son champ de polarisation, va former une quasi-particule, appelée polaron. En effet, la présence d'un porteur de charge électronique (électron ou trou) va induire des modifications locales des positions d'équilibre des ions et va ainsi former une distorsion du réseau.

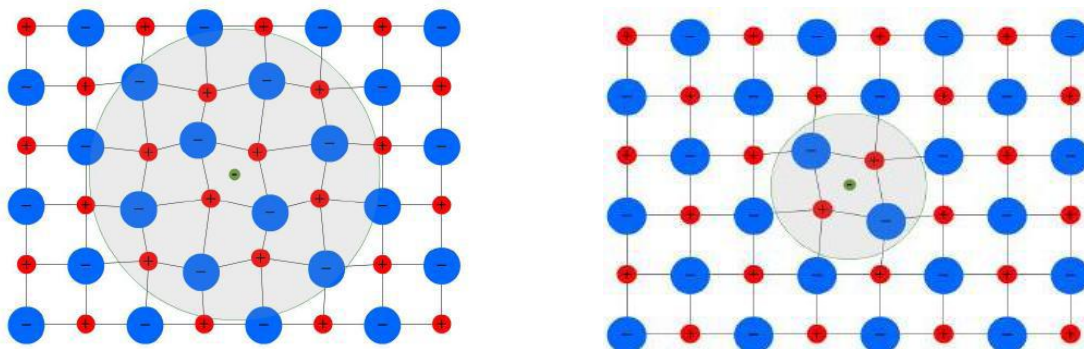


Figure 5 : Réseau formé d'ions positifs et négatifs. La présence d'un électron chargé négativement (ou d'un trou chargé positivement) induit une distorsion du réseau par attraction des ions positifs (ou négatifs) et répulsion des ions négatifs (ou positifs). Grand polaron (a) et petit polaron (b) (Harhira, 2007).

Les propriétés physiques d'un polaron ne sont pas identiques à celles d'un électron libre. Il existe deux grands types de polarons suivant la force de couplage avec le réseau, qui est caractérisée par la constante de couplage C . Dans un réseau avec une constante de couplage faible ($C < 1$), des grands polarons (également appelés polarons de Frölich) sont formés (Figure 5). Dans ce cas, le polaron se comporte comme un électron libre, avec une masse effective renforcée, et le modèle utilisé pour simuler le transport de ces polarons est également un modèle de Drude. Dans le cas d'un réseau avec une constante de couplage forte ($C > 10$), des petits polarons sont formés (également appelés polarons de Hölstein). Les petits polarons deviennent de grands polarons lorsque la déformation du réseau s'étend dans un rayon de plusieurs distances interatomiques. Les porteurs de charge électroniques (électrons ou trous) sont localisés dans un site mais peuvent bouger par saut d'un site à l'autre, par interaction avec un phonon. Ces sauts de polarons sont des processus thermiquement activés.

(O. F. Schirmer, 2006) a étudié l'influence, sur les propriétés optiques, de petits polarons localisés, dans des matériaux oxydes tels que MgO , Al_2O_3 , YAlO_3 , ZnO ... Il s'agit de trous dans la bande de valence qui ont tendance à être piégés près d'un défaut, tel qu'une lacune cationique, par exemple. A la différence d'un centre coloré, l'énergie d'ionisation du défaut étant très forte, le trou sera ainsi localisé près d'un des oxygènes équivalents plutôt que sur le site cristallographique du défaut. Malgré l'équivalence des ions oxygènes autour de la lacune, le couplage du porteur de charge avec le réseau va favoriser la localisation de ce porteur près d'un des oxygènes équivalents pour former un ion O^- . Schirmer a étudié la formation (par dopage chimique ou optique) de ces petits polarons dans des systèmes de géométrie différentes, tels que des systèmes octaédriques (avec six atomes d'oxygène équivalents autour du défaut cationique) ou des systèmes tétraédriques (avec quatre oxygènes équivalents autour

du défaut cationique), ou encore un système composé de 12 atomes équivalents autour du défaut cationique (structure de type pérovskite). La figure 6 montre ces différents cas.

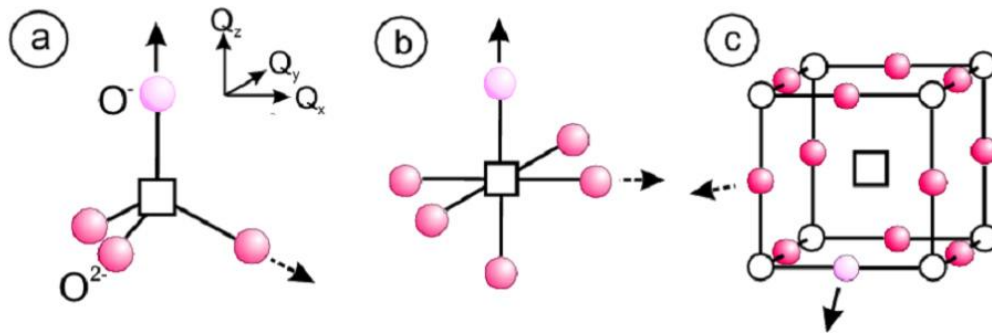


Figure 6 : a : Lacune en cation dans un système tétraédrique près de laquelle un trou a été piégé (a coté d'un des oxygènes équivalents) b : même chose dans le cas d'un système octaédrique, c : même chose dans le cas d'un système contenant 12 oxygènes équivalents (une pérovskite, par exemple) (Schirmer, 2011).

On peut s'interroger sur la possibilité de formation de ce type de défauts avec l'élévation de la température dans les matériaux étudiés et de leur implication potentielle dans le phénomène d'opacification. Afin d'acquérir une vision plus complète du problème, il est nécessaire de comprendre aussi le rôle et l'influence de la structure (ionique ou électronique) de ces matériaux sur ce comportement. Pour aller dans ce sens, un large choix de monocristaux de structures et de compositions chimiques différentes a été étudié.

II.3 Choix des matériaux

Le mécanisme d'absorption à l'origine du phénomène d'opacification semble apparaître dans certains oxydes diélectriques. Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Jean-François Brun ont montré l'apparition de ce phénomène dans des monocristaux d'alumine α et de magnésie. Ce phénomène apparaît également dans des échantillons de niobate de lithium. Le phénomène semble cependant être absent (ou non détectable) dans un échantillon de silice, quelle que soit la température. La silice est composée d'un enchaînement désordonné de tétraèdres SiO_4 . Un autre verre silicaté, un Borofloat (verre industriel fabriqué par la société Scott, contenant 81% SiO_2 , 13% B_2O_3 , 4% $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$ et 2% d' Al_2O_3) a aussi été étudié (J.-F. Brun 2003) et aucune remontée d'émittance n'a été observée, quelle que soit la température. L'absence de ce phénomène dans ces systèmes n'est pas claire, et deux hypothèses sont envisagées: i) le phénomène apparaît uniquement dans les systèmes cristallins, ii) la présence de tétraèdres SiO_4 n'est pas favorable à une opacification du système. L'étude d'un système ordonné composé de tétraèdres SiO_4 est ainsi nécessaire pour avancer dans la compréhension

de l'absence du phénomène dans ces systèmes. La forstérite, de formule chimique Mg_2SiO_4 , est un système cristallin, composé de tétraèdres SiO_4 . La présence ou l'absence du phénomène d'opacification dans ce composé doit permettre d'avancer dans la compréhension du lien entre la structure et le mécanisme d'absorption, à l'origine de la remontée de l'émittance dans la zone de transparence. L'environnement chimique peut également être un facteur de l'apparition du phénomène. Les études faites jusqu'à maintenant ont montré l'absence du phénomène dans les systèmes contenant des tétraèdres SiO_4 . Une modification de la composition chimique du tétraèdre est nécessaire pour comprendre si l'absence du phénomène est liée au silicium, à la liaison ionocovalente Si-O ou tout simplement à la présence de tétraèdres dans le système. Ainsi, des échantillons comportant des tétraèdres tels que l'aluminate de lithium de structure tétragonale (contenant des tétraèdres AlO_4), le gallate de lithium LiGaO_2 , de structure orthorhombique et contenant des tétraèdres GaO_4 et enfin un monocristal d'oxyde de zinc, de structure wurtzite et contenant des tétraèdres ZnO_4 , ont été étudiés. ZnO possède une structure simple, contenant un seul cation tandis que Mg_2SiO_4 , LiAlO_2 et LiGaO_2 sont des structures plus complexes intégrant deux cations. L'influence d'un cation supplémentaire sur le phénomène d'opacification sera discutée dans le cadre de ce travail. La magnésie et l'alumine α possèdent respectivement des structures cubiques et hexagonales et contiennent des octaèdres MgO_6 et AlO_6 . D'autres structures composées d'octaèdres AlO_6 , possédant un cation supplémentaire vont être étudiées (LaAlO_3 , YAlO_3). L'aluminate de lanthane et l'aluminate d'yttrium sont des pérovskites. L'aluminate de lanthane possède une structure rhomboédrique jusqu'à 830K puis cubique jusqu'à la fusion. L'aluminate d'yttrium possède une structure orthorhombique. L'environnement chimique autour de l'octaèdre (cation La ou cation Y) peut avoir une influence sur le phénomène d'opacification. De plus, bien que les temps de relaxations trouvés dans le cadre de la thèse de JF Brun soient très faibles et compatibles avec un mouvement électronique, la dynamique de réseau et l'anharmonicité des systèmes pourraient avoir une influence sur l'origine du phénomène. Les énergies de formation de défauts de certains ces systèmes seront également présentées en annexe 1.

III. Techniques expérimentales et méthodes d'analyse des spectres

Afin de mieux appréhender l'origine du phénomène d'opacification apparaissant dans les oxydes diélectriques, il est nécessaire de mener une étude approfondie de l'influence de la microstructure sur leurs propriétés optiques et de caractériser leurs évolutions en température. Une part conséquente des résultats présentés dans la suite de ce mémoire a été obtenue à l'aide de la spectroscopie d'émission infrarouge. Le choix de cette technique particulière, par rapport aux techniques plus traditionnelles que sont les spectroscopies de réflexion et de transmission, se justifie par sa plus grande souplesse dans la réalisation de mesures en conditions extrêmes de température et par l'accès complet qu'elle offre à l'ensemble des fonctions optiques. Après une présentation de l'interaction rayonnement matière et des relations liant les fonctions optiques aux grandeurs accessibles expérimentalement, ce chapitre introduit les notions fondamentales sur lesquelles repose la spectroscopie d'émission infrarouge et décrit le dispositif utilisé dans le cadre de ce travail. La seconde partie est dédiée aux méthodes d'analyse des spectres, elle débute par l'introduction des modèles de fonctions diélectriques utilisés pour ajuster les données et discute les différents mécanismes microscopiques à l'origine de l'absorption en développant plus particulièrement les aspects liés aux comportements de type polaronique. Le chapitre se termine par une présentation de la spectroscopie d'impédance qui vient compléter notre connaissance de la fonction diélectrique aux très basses fréquences et renseigne sur les mobilités ioniques présentes dans certains des composés étudiés.

III.1 Interaction rayonnement-matière

Les équations de Maxwell régissent la propagation du rayonnement électromagnétique et son interaction avec la matière. Dans le cas d'une propagation dans un milieu diélectrique, elles s'écrivent sous la forme:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0 \quad (1)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (4)$$

où $\vec{E}$ désigne le champ électrique, $\vec{D}$ est le déplacement électrique, $\vec{B}$ représente l'induction magnétique et $\vec{H}$ le champ magnétique. L'interaction induit une polarisation $\vec{P}$ du milieu qui dépend de sa susceptibilité électrique $\tilde{\chi}$ via la relation suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} \quad (5)$$

où ϵ_0 désigne la permittivité du vide. Le déplacement électrique engendré au sein du milieu s'exprime directement en fonction de cette polarisation et permet d'introduire la fonction diélectrique $\tilde{\epsilon}$:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 (1 + \tilde{\chi}) \vec{E} = \epsilon_0 \tilde{\epsilon} \vec{E} \quad (6)$$

La fonction diélectrique est une des principales grandeurs physiques sur lesquelles s'appuie la spectroscopie infrarouge car elle est directement accessible à partir des données expérimentales et permet l'extraction d'informations quantitatives sur la dynamique et la structure du milieu. Elle va constituer une sonde de choix pour l'étude du phénomène d'opacification.

La perméabilité magnétique relative μ permet aussi de relier l'induction magnétique au champ magnétique. Dans le cas de milieux diélectriques, sa valeur étant très proche de l'unité, l'expression générale peut s'exprimer sous une forme approchée :

$$\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H} \cong \mu_0 \vec{H} \quad (7)$$

La combinaison des équations (6) et (7) permet d'écrire l'équation de propagation du champ électrique :

$$\Delta \vec{E} = \nabla^2 \vec{E} = \mu_0 \varepsilon_0 \tilde{\varepsilon} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} \quad (8)$$

Dans cette équation dite de l'Alembert, v désigne la vitesse de propagation du rayonnement dans le milieu. Cette vitesse est reliée à la célérité de la lumière dans le vide c par l'expression suivante :

$$v = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \sqrt{\tilde{\varepsilon}}} = \frac{c}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}}} \quad (9)$$

Les solutions de l'équation de propagation du champ électrique sont des ondes planes caractérisées par un champ électrique ayant la forme suivante :

$$\vec{E}(\vec{x}, t) = \vec{E}_0 e^{i(\vec{x} \cdot \vec{p} - \omega \cdot t)} \quad (10)$$

ω désigne la pulsation de l'onde et $\vec{p}$ le vecteur d'onde. Il existe deux solutions à l'équation de propagation. La première solution correspond à des ondes transverses. Dans ce cas, le champ électrique est perpendiculaire au vecteur d'onde et le module de celui-ci est fixé par la relation de dispersion suivante :

$$p = \frac{\omega}{c} \sqrt{\tilde{\varepsilon}} \quad (11)$$

L'équation de propagation est aussi satisfaite si la fonction diélectrique s'annule ($\tilde{\varepsilon} = 0$). Dans ce cas, la solution correspond à des ondes longitudinales.

III.1.1 Fonctions optiques

La fonction diélectrique permet de quantifier la réponse d'un matériau soumis à l'action d'un champ électromagnétique extérieur. Dans le cas de milieux absorbants, cette grandeur est complexe, les parties réelle et imaginaire caractérisent respectivement la dispersion et l'absorption induites par les mécanismes microscopiques impliqués dans l'interaction :

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon'' \quad (12)$$

La connaissance de celle-ci permet de déterminer l'ensemble des autres fonctions optiques. Par exemple l'indice complexe :

$$\tilde{n} = n + ik \quad (13)$$

où k représente le coefficient d'extinction et n l'indice de réfraction, est relié à la fonction diélectrique par :

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}} \quad (14)$$

En combinant les équations (12), (13) et (14), on obtient :

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (15)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (16)$$

Ainsi que :

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}} \quad (17)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}} \quad (18)$$

NB : Dans la suite les dépendances spectrales des différentes grandeurs seront exprimées en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$ qui est l'inverse de la longueur d'onde λ . L'unité du nombre d'onde est le cm^{-1} et le passage vers la longueur d'onde exprimée en μm peut se faire simplement en utilisant la conversion suivante :

$$\sigma(\text{cm}^{-1}) = \frac{10000}{\lambda(\mu\text{m})}$$

L'expression de l'onde plane peut alors s'écrire (si l'on considère que l'onde se propage suivant l'axe x) :

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{-i2\pi\sigma c(t - \frac{\tilde{n}x}{c})} \quad (19)$$

ou encore en développant l'indice complexe :

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_0 e^{-2\pi\sigma kx} e^{-i2\pi\sigma c(t - \frac{nx}{c})} \quad (20)$$

Le terme exponentiel contenant le coefficient d'extinction (k) décrit l'atténuation de l'onde et permet d'extraire l'expression du coefficient d'absorption K qui caractérise l'évolution de l'énergie I du rayonnement traversant le milieu.

$$I(x) = I_0 e^{-4\pi k \sigma x} = I_0 e^{-Kx} \quad (21)$$

Soit par identification :

$$K = 4\pi k \sigma \quad (22)$$

III.1.2 Lien avec les grandeurs expérimentales

Les mesures effectuées au laboratoire se font généralement sur des lames à faces parallèles optiquement polies. Leurs épaisseurs d sont par ailleurs suffisamment importantes pour que la prise en compte des phénomènes d'interférences ne soit pas nécessaire dans l'analyse des données. Les observables mesurées dans le cadre de ce travail sont des grandeurs directionnelles et sont obtenues sous incidence quasi normale.

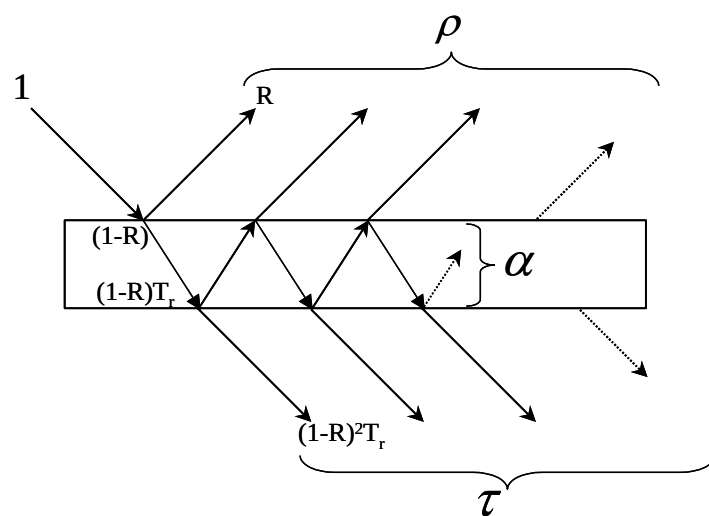


Figure 7 : Réflections et transmissions multiples pour une lame homogène à faces parallèles optiquement polies, d'épaisseur d ; l'énergie de la lumière incidente est normalisée à 1.

Comme le montre la figure 7, deux configurations d'acquisition sont possibles : la mesure en réflexion qui permet d'obtenir la réflectance spectrale directionnelle ρ et la mesure en transmission qui donne accès à la transmittance spectrale directionnelle τ .

Dans le cas d'une incidence normale, ces grandeurs s'expriment à l'aide des fonctions optiques via les relations suivantes (Siegel et Howell, 1992):

$$\tau = \frac{(1 - R)^2 \delta}{1 - R^2 \delta^2} \quad (23)$$

$$\rho = R(1 + \tau \delta) \quad (24)$$

où la réflectivité à l'interface R est donnée par la formule de Fresnel:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \quad (25)$$

et le facteur d'atténuation δ s'écrit :

$$\delta = \exp(-Kd) \quad (26)$$

III.1.3 Lois de Kirchhoff

Les lois de Kirchhoff permettent de relier les fonctions optiques aux grandeurs associées au rayonnement thermique émis par le milieu. La première loi de Kirchhoff, ou Kirchhoff-Draper, valable dans une situation d'équilibre thermodynamique local, spécifie que pour chaque nombre d'onde, chaque direction θ et pour une même température T , l'absorptance et l'émittance spectrales directionnelles sont égales :

$$\alpha(\sigma, T, \theta) = E(\sigma, T, \theta) \quad (27)$$

où α désigne l'absorptance spectrale directionnelle et E l'émittance spectrale directionnelle. La loi de Kirchhoff montre donc que les mécanismes à l'origine de l'absorption du rayonnement électromagnétique sont les mêmes que ceux à l'origine du rayonnement thermique. La seconde loi de Kirchhoff repose sur le principe de conservation de l'énergie et traduit simplement un bilan énergétique :

$$E = 1 - \rho - \tau \quad (28)$$

L'application de cette loi constitue une méthode indirecte d'obtention de l'émittance. La figure 8 montre l'émittance d'un échantillon d'aluminate de lanthane calculée à partir des mesures de réflectance et de transmittance.

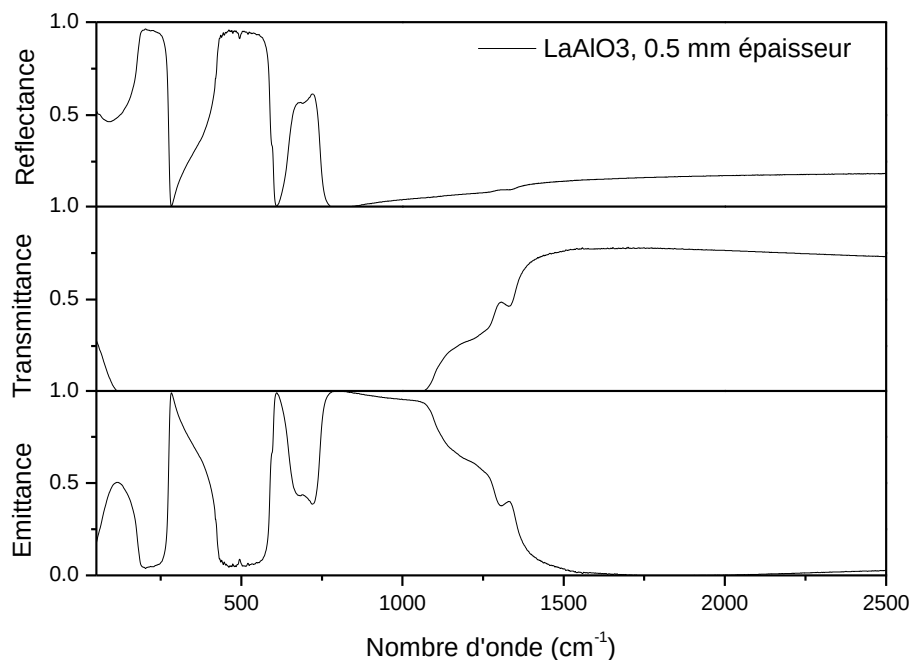


Figure 8 : Spectres expérimentaux de réflectance et de transmittance d'un échantillon d'aluminate de lanthane, d'épaisseur 0.5 mm à température ambiante ainsi que le spectre d'émission calculé via le bilan énergétique.

En combinant l'équation (23) avec l'équation (24), on obtient :

$$E = \frac{(1 - R)(1 - \delta)}{1 - R\delta} \quad (29)$$

Comme on peut le voir sur la figure précédente, lorsque la transmittance est nulle, l'émission représente le complément à 1 de la réflectance : $E = 1 - R$. Les régions spectrales ayant cette propriété constituent les domaines d'opacité du milieu et sont caractéristiques d'épaisseurs optiques très élevées ($Kd \gg 1$). A l'autre extrême, les régions ayant des épaisseurs optiques très faibles ($Kd \ll 1$) sont dites domaines de transparence, ces zones correspondent à une émission quasi nulle. Les régions correspondant à des valeurs intermédiaires pour les épaisseurs optiques sont appelées zones de semi transparence. La figure 9 illustre les trois zones distinctes pour un cristal d'aluminate de lithium, d'épaisseur 0,5 mm.

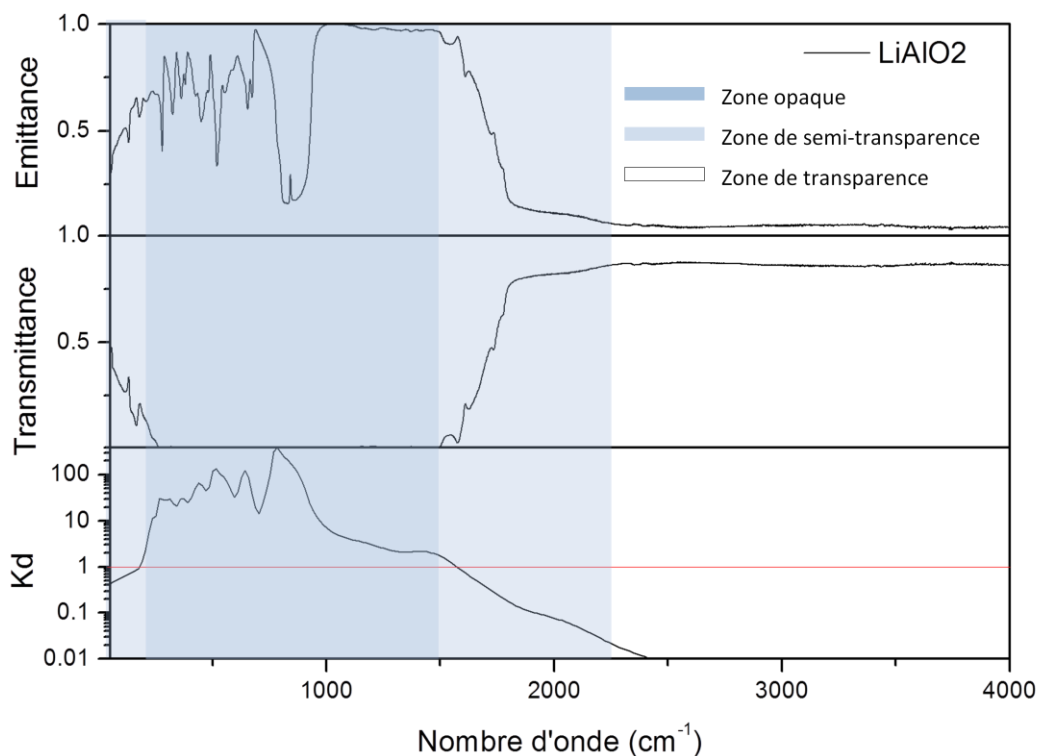


Figure 9 : Émittance spectrale normale, transmittance spectrale normale et épaisseur optique (Kd) d'un monocristal d'aluminate de lithium d'épaisseur 0,5mm, à 1052K. Les trois zones : opacité, semi-transparence et transparence sont présentées.

III.1.4 Mesure directe de l'émittance

La mesure du rayonnement thermique émis par un corps peut être utilisée pour en déduire son émittance dans la gamme spectrale où l'énergie dissipée est mesurable. Cette gamme varie fortement en fonction de la température du milieu et peut s'étendre depuis l'infrarouge lointain jusqu'au proche UV (figure 10).

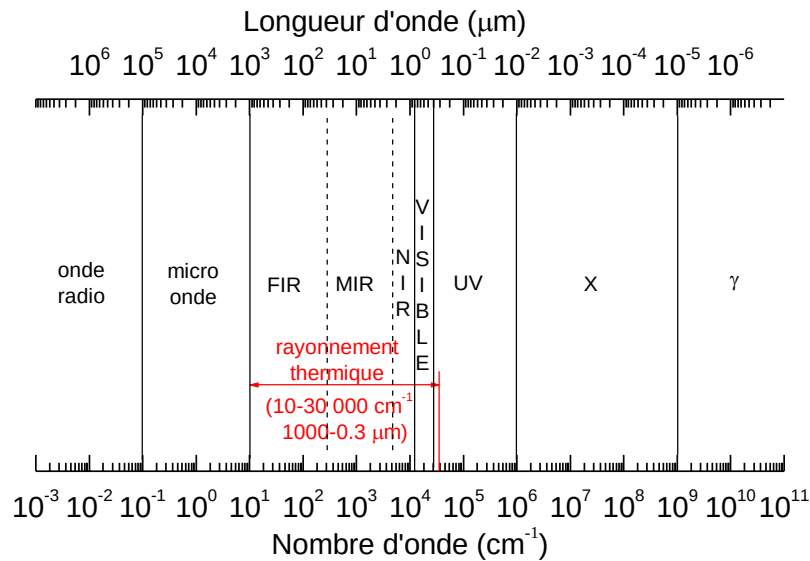


Figure 10 : Gamme spectrale couverte par le rayonnement thermique dans le spectre électromagnétique ;
FIR pour Far Infrared, MIR pour Middle Infrared et NIR pour Near Infrared.

III.1.4.1 Luminance du corps noir

Le corps noir est un milieu qui absorbe tout rayonnement électromagnétique incident, sans en réfléchir, ni en transmettre, quel que soit l'angle d'incidence. Il constitue donc à la fois un absorbeur et un émetteur parfait, son absorptance et son émittance sont constantes et égales à 1. L'invariance directionnelle des propriétés en fait aussi un corps lambertien. Le corps noir est difficilement réalisable expérimentalement mais de bonnes approximations sont possibles à partir de cavités fabriquées avec des matériaux à haut niveau d'émissivité tels que le carbure de silicium, le graphite ou le chromite de lanthane et possédant une ouverture vers l'extérieur de très faible diamètre.

La répartition spectrale et directionnelle du rayonnement thermique est appelée luminance spectrale directionnelle L . Elle représente l'énergie émise $d^5\phi$ par unité de temps par une surface élémentaire dA du milieu projetée perpendiculairement à la direction de mesure Δ , dans un élément d'angle solide $d\Omega$ centré autour de Δ et dans un intervalle spectral élémentaire compris entre σ et $\sigma+d\sigma$:

$$L(\sigma, \theta) = \frac{d^5\phi(\sigma, T, \theta)}{dA d\Omega d\sigma} \text{ (W.m}^{-1}\text{.sr}^{-1}\text{)} \quad (30)$$

Dans le cas du corps noir, la luminance spectrale ne dépend que de la température T (pas de l'angle d'incidence θ) et est définie par la loi de Planck :

$$L^0(\sigma, T) = \frac{C_1 \sigma^3}{e^{C_2 \sigma / T} - 1} \quad (\text{W.m}^{-1}.\text{sr}^{-1}) \quad (31)$$

Les constantes $C_1 = 2hc^2 = 1,1910.10^{-16} \text{ W.m}^2$ et $C_2 = hc / k_B = 1,4388.10^{-2} \text{ m.K}$ peuvent être évaluées à l'aide des constantes de Planck h et de Boltzmann k_B . La luminance spectrale du corps noir est illustrée sur la figure 11 pour différentes valeurs de températures.

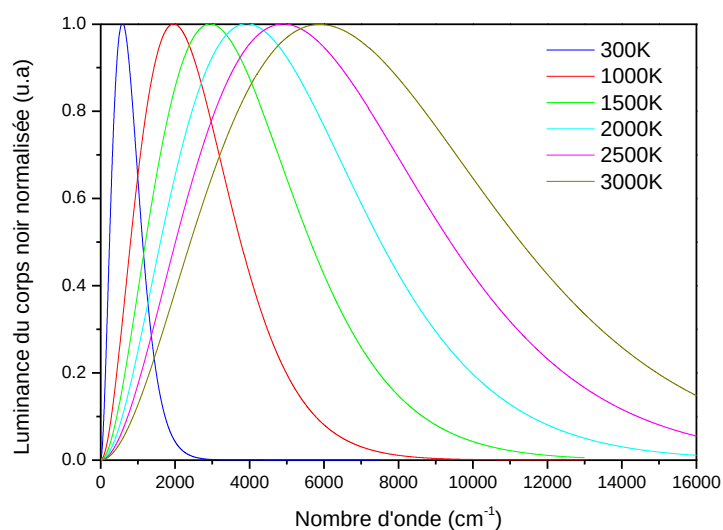


Figure 11 : Dépendances en température de la luminance spectrale du corps noir normalisée à 1.

On notera le déplacement du maximum de la courbe vers les grands nombres d'onde avec l'augmentation de la température.

Le maximum de la loi de Planck exprimée en nombre d'onde, est aussi le maximum d'émission du corps noir, à la température considérée et a lieu pour une valeur de nombre d'onde $\sigma_{\max}$:

$$\sigma_{\max} / T = 1,9609 \text{ K}^{-1} . \text{cm}^{-1} \quad (32)$$

III.1.4.2 Émittance d'un corps réel

Contrairement au corps noir, la luminance d'un corps réel L dépend de nombreux facteurs tels que sa composition chimique, sa texture en volume, l'état de surface et l'angle d'incidence.

Le rapport entre la luminance spectrale directionnelle du milieu et celle du corps noir pour une même température constitue la définition de l'émittance spectrale directionnelle :

$$E(\sigma, T, \theta) = \frac{L(\sigma, T, \theta)}{L^0(\sigma, T)} \quad (33)$$

Cette relation est extrêmement importante puisqu'elle est à l'origine de la méthode directe de mesure de l'émittance et c'est sur elle que repose le dispositif de mesure développé au laboratoire.

III.2 Dispositif de mesure de l'émittance

Le spectromètre d'émission infrarouge utilisé dans le cadre de ce travail est illustré sur la figure 12. Il permet de réaliser des mesures d'émittance en utilisant la méthode directe sur une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain jusqu'au visible ($50\text{-}17000\text{ cm}^{-1}$) et jusqu'à des températures de 2500K. Le banc de mesure intègre deux spectromètres Bruker, un Vertex 70 travaillant sous air purgé et un Vertex 80v travaillant sous vide.



Figure 12 : Dispositif d'émission infrarouge incluant les spectromètres infrarouges Vertex 70 et 80v.

L'utilisation d'un laser CO₂ (Diamond K500, Coherent Inc.) permet de chauffer l'échantillon tout en le maintenant dans un environnement relativement froid, ce qui permet de minimiser les flux parasites. Pour assurer une bonne homogénéité du chauffage et minimiser les gradients thermiques axiaux, le faisceau laser d'un diamètre de 11 mm à $1/e^2$ est divisé en deux parties, d'égale puissance, grâce à une séparatrice, un jeu de miroirs permet ensuite de diriger l'énergie sur les deux faces de l'échantillon (voir figure 13). Le profil quasi gaussien du faisceau laser ne permet pas de s'affranchir de la présence d'un gradient thermique radial. Ce gradient devient très important dès que l'on s'écarte significativement du centre de la zone impactée. Une mesure par caméra infrarouge montre néanmoins qu'il existe une zone d'environ 3mm de diamètre où la température peut être considérée comme homogène. Afin de sélectionner uniquement le rayonnement thermique provenant du cœur de l'échantillon où la température est homogène, on utilise un diaphragme de 1mm de diamètre.

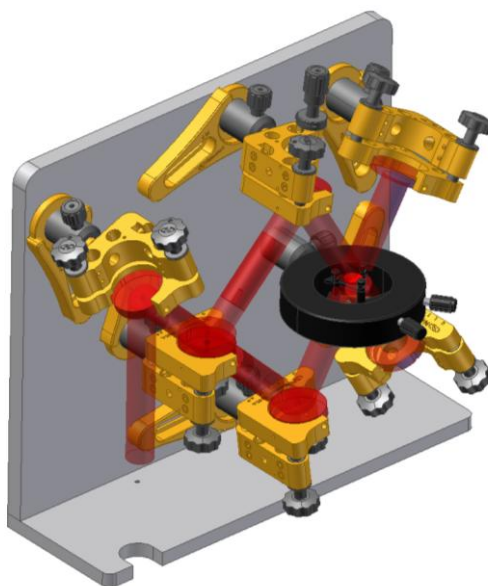


Figure 13 : Platine de chauffage par laser CO₂.

L'instrument est aussi équipé d'une référence corps noir. Il s'agit d'un four Pyrox PY8 constitué d'une cavité cylindrique en chromite de lanthane (LaCrO₃). Son ouverture est de 8 mm de diamètre et il est capable de travailler jusqu'à des températures de 1800K.

La méthode d'obtention de l'émissivité spectrale est basée sur sa définition théorique (équation 33). Cependant, dans la pratique, la détermination de l'émittance spectrale ne se limite pas à la mesure des flux émis par l'échantillon et la référence corps noir. La mesure directe de l'émittance est obtenue grâce à la méthode des trois interférogrammes (De Sousa Meneses et al. 2006) car les flux mesurés pour l'échantillon et la référence sont pollués par un rayonnement parasite émis par l'environnement instrumental. Le calcul d'émittance est

effectué sur les interférogrammes mesurés et non les flux car les spectromètres sont maintenus à une température légèrement supérieure à celle de la pièce (température de la climatisation, 22°C). Le sens de propagation de la résultante des flux parasites liés à l'environnement n'est pas forcément connu et il peut en fonction du nombre d'onde être sortant ou entrant, i.e. contribution négative ou positive. Le seuil moyen de prendre en compte ce sens de propagation quelque soit le nombre d'onde est de travailler directement sur les interférogrammes qui contiennent intrinsèquement cette information.

Les différentes sources qui contribuent au flux mesuré S sont donnés par la relation suivante :

$$S(T_e, T_a) = S_p + f[E(T_e)L(T_e) + \rho(T_e)L(T_a) + \tau(T_e)L(T_a)] \quad (34)$$

Avec S_p les flux parasites qui ne proviennent pas du point focal où est placé l'échantillon, f est la fonction de transfert qui prend en compte la géométrie de l'ouverture optique (angle solide, ouverture..) ainsi que les pertes de rayonnement entre le point focal et le détecteur et la sensibilité de ce dernier. T_e et T_a sont respectivement les températures de l'échantillon et de l'environnement instrumental. La combinaison de l'équation (28) avec l'équation (34) donne :

$$S(T_e, T_a) = S_p + f[E(T_e)(L(T_e) - L(T_a)) + L(T_a)] \quad (35)$$

Dans le cas particulier où l'échantillon est un corps noir, la relation (35) est simplifiée :

$$S_{cn}(T_{cn}, T_a) = S_p + f(L(T_{cn})) \quad (36)$$

D'autre part si la température de l'échantillon est égale à la température de l'environnement, nous obtenons la simplification suivante :

$$S_a(T_a) = S_p + f(L(T_a)) \quad (37)$$

La méthode des 3 interférogrammes s'appuie sur ces trois dernières équations et consiste à mesurer un premier interférogramme dans les conditions de l'équation (37), il s'agit de l'interferogramme lié au rayonnement parasite ambiant (I_a), le deuxième interférogramme est mesuré dans les conditions de l'équation (36) pour une référence corps noir (I_{cn}) et l'interférogramme de l'échantillon est mesuré dans les conditions de l'équation (35) (I_e). L'émissivité spectrale s'écrit alors :

$$E = \frac{TF(I_e - I_{ta})}{TF(I_{cn} - I_{ta})} \quad (38)$$

Dans cette expression TF désigne la transformée de Fourier.

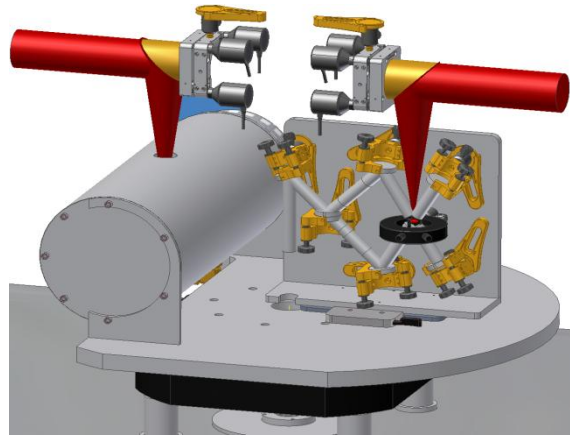


Figure 14 : Platine rotative pour la mesure des flux

Pour des raisons de stabilité, le four corps noir est maintenu à une température constante de 1273K pour les mesures dans l'infrarouge et 1673K pour le domaine du visible. Cette contrainte expérimentale n'est pas gênante car les détecteurs ont une réponse linéaire dans la gamme d'acquisition des flux. Ainsi, il est nécessaire d'apporter une correction supplémentaire afin de tenir compte de la différence de température entre l'échantillon et la référence corps noir. L'expression de l'émissivité spectrale devient alors :

$$E = \frac{TF(I_e - I_{ta})}{TF(I_{cn} - I_{ta})} \frac{P_{cn} - P_{ta}}{P_e - P_{ta}} E_{cn} \quad (39)$$

P_e , P_{cn} et P_{ta} représentent des lois de Planck évaluées respectivement pour les températures de l'échantillon, du corps noir et de l'environnement ambiant. Un facteur E_{cn} correspondant à l'émissivité de la référence corps noir est aussi ajouté dans l'expression pour prendre en compte l'imperfection du four corps noir. La précision de mesure est estimée à 2% dans la zone phonon. La figure 15 (a) montre les flux bruts acquis pour l'échantillon, le four corps noir et l'ambiance pour différentes configurations instrumentales (séparatrice/détecteur) permettant de couvrir l'ensemble de la gamme spectrale correspondant au rayonnement thermique. La partie b de la figure montre le spectre final obtenu par application de l'expression (39) et combinaison des fragments de spectres issus de chaque configuration expérimentale.

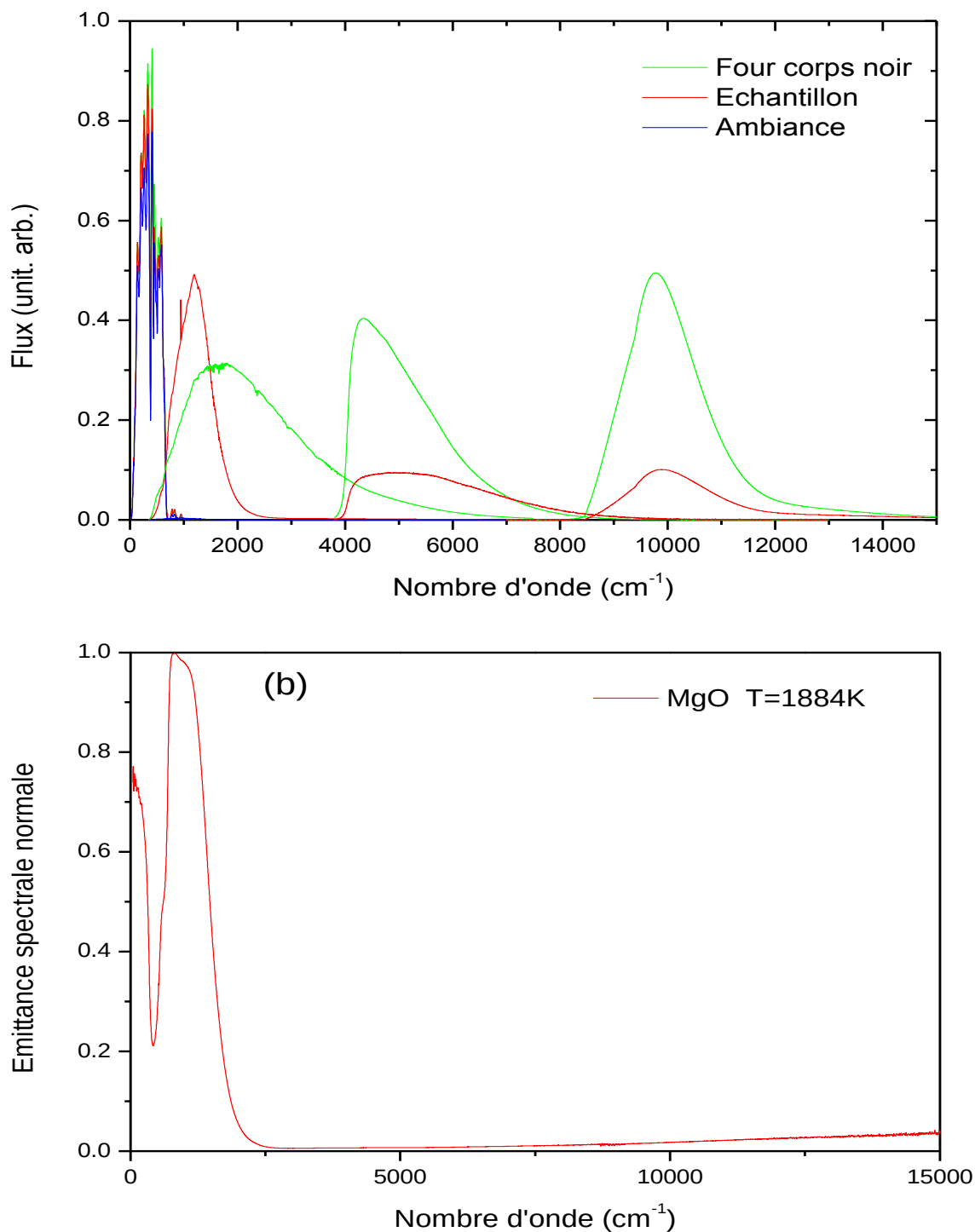


Figure 15 : a) Flux de l'échantillon, du four corps noir et de l'ambiance pour chaque gamme spectrale, b) spectre d'émission calculé à partir des grandeurs mesurées.

La figure 16 compare des spectres calculés pour différentes températures utilisant la méthode des 3 interférogrammes avec et sans correction du rayonnement parasite ambiant. Comme on peut le voir sur cette figure, dans l'infrarouge lointain, la correction des flux parasites ambiants est cruciale car ceux-ci sont très élevés. Les flux parasites ambiants sont moins importants dans le moyen IR et pratiquement absents dans le proche IR et visible.

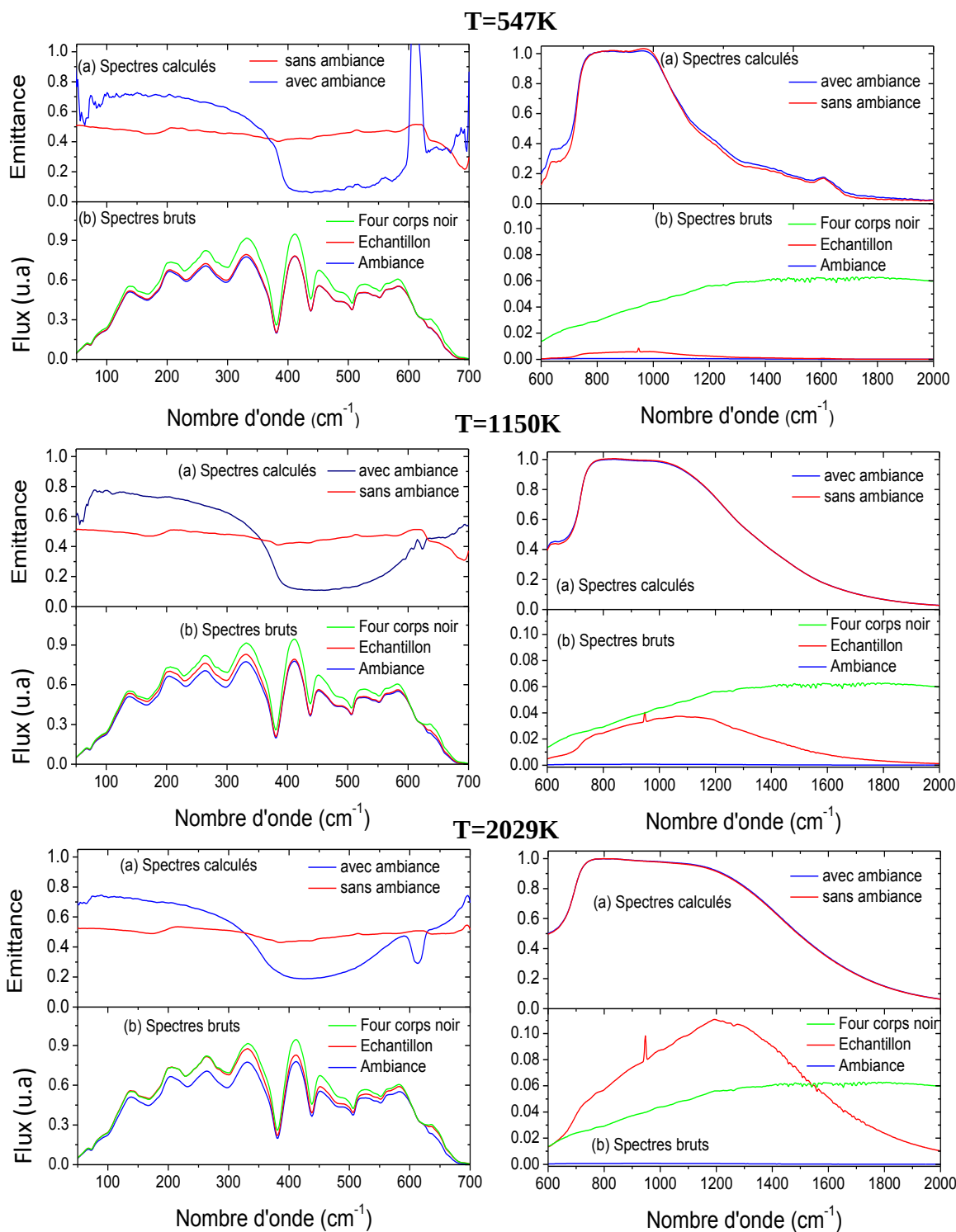


Figure 16: Mise en évidence de l'influence de la correction des flux parasites dans le cas de MgO. Comparaison des spectres d'émittance calculés avec et sans correction des flux parasites ambiants (a) et (b) flux bruts du four corps noir, de l'échantillon et de l'ambiance pour quelques températures.

La température de l'échantillon est aussi obtenue au moment du calcul du spectre d'émission en utilisant le spectromètre comme un pyromètre au point de Christiansen du matériau. Il s'agit du nombre d'onde pour lequel l'indice de réfraction du matériau est égal à 1, et l'indice d'extinction est très petit devant l'unité. Comme on peut le vérifier avec la relation suivante :

$$R(\sigma, T) = \frac{[n(\sigma, T) - 1]^2 + k^2(\sigma, T)}{[n(\sigma, T) + 1]^2 + k^2(\sigma, T)} \quad (40)$$

Cela correspond au nombre d'onde pour lequel la réflectivité est pratiquement nulle et fait partie du domaine d'opacité du matériau pour des épaisseurs usuelles. L'application de la seconde loi de Kirchhoff montre que le milieu se comporte comme un quasi corps noir en ce point particulier ($E = 1$). Suivant les matériaux, le point de Christiansen est compris entre 200 et 1600 cm^{-1} . Des exemples de points de Christiansen sont visualisés sur la figure 17. L'erreur en température commise sur des monocristaux est estimée à moins de 1 % et est déterminée par l'étude d'échantillons étalons, par exemple à la température de fusion de l'alumine ou la transition de phase α - β du quartz.

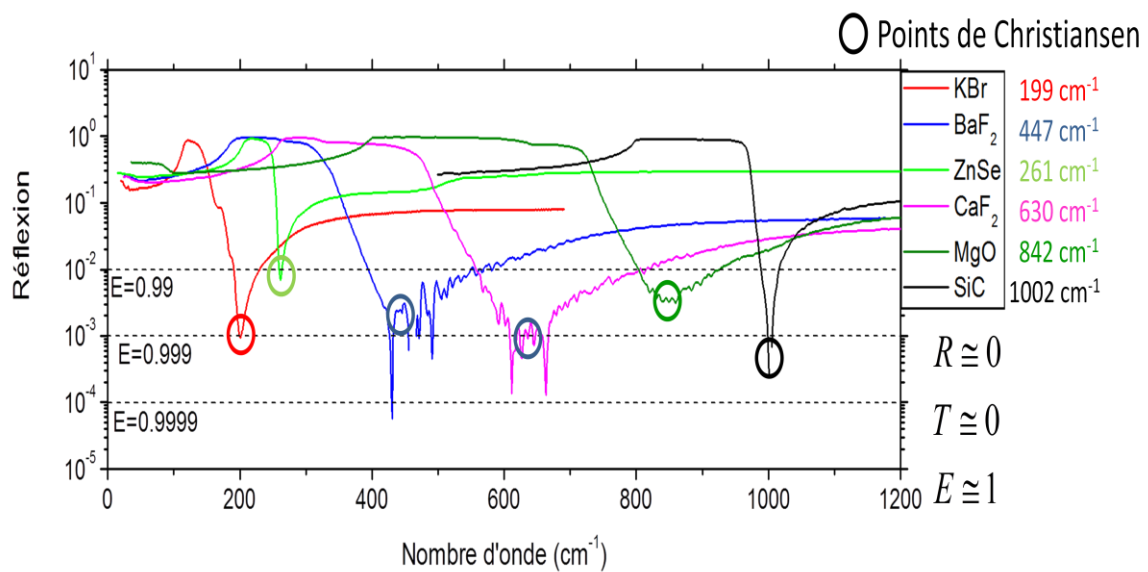


Figure 17: Exemples de points de Christiansen

III.3 Analyse des données expérimentales

La spectroscopie infrarouge est une technique largement utilisée pour l'investigation des propriétés optiques des matériaux mais elle ne permet pas d'obtenir directement leurs fonctions optiques. Pour récupérer ces dernières, une phase de traitement des données expérimentales est nécessaire. Deux types de méthodes sont traditionnellement utilisés pour analyser les spectres infrarouges : les méthodes d'inversion mathématiques et la simulation des spectres via un modèle de fonction diélectrique. Les méthodes d'inversion telles que les relations de Kramers-Kronig (Kronig, 1926 ; Kramers, 1926 ; Brun, 2001) sont très souvent utilisées mais elles reposent souvent sur des hypothèses difficilement réalisables dans la pratique. La reproduction de spectres via des modèles de fonction diélectrique offre une plus grande souplesse d'utilisation. Elle est parfaitement adaptée à l'analyse de spectres d'émission et permet via les paramètres d'ajustement du modèle d'accéder à des informations sur la nature des mécanismes microscopiques à l'origine de l'absorption, ce qui est particulièrement précieux dans la caractérisation du phénomène d'opacification et de son lien avec la structure.

Comme le montre la relation suivante:

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \sum_i \chi_i = 1 + \chi_{el} + \chi_{ph} + \chi_{pl} + \chi_{re} + \dots \quad (41)$$

la fonction diélectrique peut intégrer simplement l'ensemble des mécanismes d'absorption. Dans l'expression, χ_{el} prend en compte la contribution liée aux transitions électroniques, χ_{ph} représente l'apport des vibrations de réseau (phonons polaires), χ_{pl} désigne la réponse d'éventuels électrons libres (plasmon) et χ_{re} intègre les phénomènes de relaxation.

La figure 18 illustre différentes contributions à la partie réelle de la fonction diélectrique.

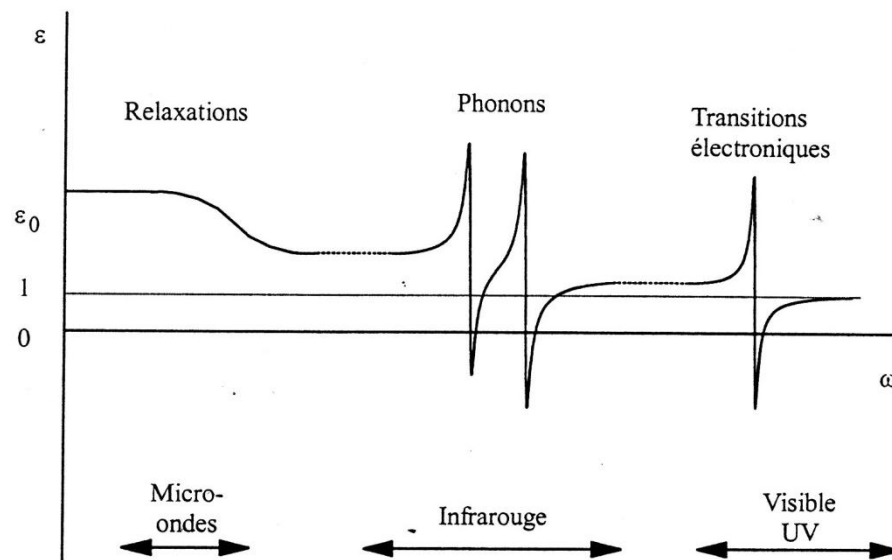


Figure 18 : Différentes contributions à la partie réelle de la fonction diélectrique.

III.3.1 Mécanismes d'absorption de premier ordre

Le modèle de Lorentz permet d'évaluer la réponse d'oscillateurs harmoniques amortis soumis au champ électrique $\vec{E}$ de l'onde électromagnétique. Dans les cristaux ioniques le déplacement des ions induit par le champ électrique génère un moment dipolaire oscillant $\vec{p}$. En considérant les ions indéformables, le moment dipolaire de la maille primitive est donné par :

$$\vec{p} = e_t \vec{x} \quad (42)$$

$\vec{x}$ est le déplacement du cation ou de l'anion par rapport à sa position d'équilibre, e_t est la charge électrique transverse portée par les ions.

Le cas particulier du cristal diatomique cubique peut être représenté par un oscillateur harmonique à une dimension. L'équation du mouvement d'un dipôle interagissant avec l'onde électromagnétique s'écrit :

$$\ddot{\vec{x}} + \gamma \dot{\vec{x}} + \Omega_{TO}^2 \vec{x} = \frac{e_t \vec{E}_{eff}}{\mu} \quad (43)$$

$\dot{x}$ représente la dérivée première du déplacement relatif du système, $\ddot{x}$ sa dérivée seconde, γ désigne la constante d'amortissement, μ est la masse réduite de la paire cation-anion, Ω_{TO} est la fréquence propre de l'oscillateur, et E_{eff} représente le champ effectif au sein du matériau :

$$\vec{E}_{eff} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \quad (44)$$

La résolution de l'équation (43) permet d'évaluer la contribution de l'oscillateur à la fonction diélectrique. Le résultat conduit au modèle de Lorentz :

$$\tilde{\epsilon}(\sigma) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \frac{\Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2 - \sigma^2 + i\gamma\sigma} \quad (45)$$

ϵ_∞ est la constante diélectrique à haute fréquence prenant en compte la contribution des transitions électroniques ($\epsilon_\infty = 1 + \chi_{elec}$), $\Delta\epsilon$ représente la contribution diélectrique statique de l'oscillateur, qui est liée à l'éclatement des modes de vibration transverse optique Ω_{TO} et longitudinal optique Ω_{LO} , par la formule :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_\infty \frac{\Omega_{LO}^2 - \Omega_{TO}^2}{\Omega_{TO}^2} \quad (46)$$

Cette relation est appelée relation de dispersion pour un mode de vibration. On a également :

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \quad (47)$$

On obtient ainsi :

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} = \frac{\Omega_{LO}^2}{\Omega_{TO}^2} \quad (48)$$

Cette relation est connue sous le nom de relation de Lyddane-Sachs-Teller ((Lyddane, Sachs, et Teller, 1941).

Les parties réelle et imaginaire de la fonction diélectrique sont données par les formules suivantes :

$$\epsilon'(\sigma) = \epsilon_\infty + \Delta\epsilon \frac{\Omega_{TO}^2(\Omega_{TO}^2 - \sigma^2)}{(\Omega_{TO}^2 - \sigma^2)^2 + \gamma^2\sigma^2} \quad (49)$$

$$\varepsilon''(\sigma) = \Delta\varepsilon \frac{\Omega_{TO}^2 \gamma \sigma}{(\Omega_{TO}^2 - \sigma^2)^2 + \gamma^2 \sigma^2} \quad (50)$$

Ainsi, grâce à ces relations et en connaissant les valeurs pour les paramètres ε_∞ , $\Delta\varepsilon$, γ et Ω_{TO} , il est possible d'évaluer l'ensemble des fonctions optiques.

Dans le cas général d'un matériau possédant n modes polaires, la relation (50) devient :

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_{TOj}^2}{\Omega_{TOj}^2 - \sigma^2 - i\gamma_{TOj}\sigma} \quad (51)$$

Cette expression constitue le modèle à trois paramètres. Il représente le modèle de base utilisé dans la reproduction de spectres infrarouges. Les paramètres ajustables sont, pour le mode j , la fréquence du mode (Ω_{TOj}), la contribution diélectrique statique ($\Delta\varepsilon_j$), et l'amortissement du mode (γ_{TOj}). Dans ce modèle, l'amortissement est constant et on suppose que l'amortissement du mode LO correspondant à la même valeur. Ceci n'est pas valable dans le cas de bandes larges, mais seulement dans le cas d'éclatement TO-LO faibles.

La fonction diélectrique peut aussi être mise sous une forme factorisée :

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{LOj}^2 - \sigma^2 - i\gamma_{LOj}\sigma}{\Omega_{TOj}^2 - \sigma^2 - i\gamma_{TOj}\sigma} \quad (52)$$

Ce nouveau modèle est appelé modèle à 4 paramètres (Ω_{TOj} , Ω_{LOj} , γ_{TOj} et γ_{LOj}). Il est plus performant que le modèle à 3 paramètres car il autorise une meilleure reproduction des bandes larges asymétriques.

Dans les deux modèles de fonction diélectrique vus précédemment, l'amortissement des modes de vibration est pris en compte par de simples constantes. Dans les matériaux réels, l'amortissement des phonons présente des structures spectrales complexes. Pour cette raison, les deux modèles précédents ne permettent pas de rendre compte fidèlement de l'ensemble des absorptions observées dans le cas des matériaux diélectriques.

III.3.2 Absorptions multiphonons

Dans la partie précédente, nous avons considéré le cristal comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques amortis. Mais dans la réalité, les phénomènes physiques tels que la dilatation de la maille, le déplacement en fréquence des modes de vibration avec l'augmentation de la température et la fusion, sont caractéristiques du comportement anharmonique de ces milieux. Pour qu'un modèle de fonction diélectrique soit capable de reproduire plus fidèlement la

réponse liée à l'anharmonicité du réseau, il est nécessaire qu'il intègre dans son expression la possibilité de rendre compte des interactions entre plusieurs phonons. Les processus multiphonons résultent de l'anharmonicité du réseau et sont responsables de la dépendance spectrale de l'amortissement et du déplacement en fréquence du mode propre de l'oscillateur.

Dans le modèle de fonction diélectrique défini dans la suite, les interactions multiphonons sont prises en compte par une fonction complexe, la self-énergie P_j :

$$P_j(\sigma) = \Delta_j(\sigma) + i\Gamma_j(\sigma) \quad (53)$$

Les parties réelle et imaginaire de la self-énergie représentent respectivement le déplacement en fréquence du phonon j et sa fonction d'amortissement.

L'intégration de la self-énergie dans le modèle à 3 paramètres conduit au modèle de fonction diélectrique semi-quantique :

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \sigma^2 - 2\Omega_j P_j(\sigma)} \quad (54)$$

La comparaison de cette expression avec celle du modèle classique conduit à l'écriture des relations suivantes :

$$\Omega_{TOj} \cong \sqrt{\Omega_j^2 - 2\Omega_j \Delta_j(\Omega_j)} \cong \Omega_j - \Delta_j(\Omega_j) \quad (55)$$

$$\gamma_{TOj} \cong 2\Gamma_j(\Omega_j) \quad (56)$$

Une étude des dépendances spectrales de la self-énergie rencontrées dans les cristaux ioniques a permis de montrer que la réponse multiphonons peut être reconstruite à l'aide de deux types de fonctions mathématiques :

$$P(\sigma) = \sum_j \left(G_j^{kkg}(\sigma) + i G_j(\sigma) \right) + \sum_j \left(L_j^{kkg}(\sigma) + i L_j(\sigma) \right) \quad (57)$$

Des jeux de Gaussiennes (G) et de fonctions de Laplace généralisées (L) permettent de rendre compte de la dépendance spectrale de la fonction d'amortissement Γ . Tout comme la fonction diélectrique, les parties réelle et imaginaire de la self-énergie sont reliées via les relations de Kramers-Krönig, il est donc possible d'évaluer analytiquement le déplacement en fréquence Δ correspondant à la fonction d'amortissement Γ à partir des contributions individuelles associées à chaque composante (G^{kkg}, L^{kkg}).

Tous les spectres ont été simulés grâce au logiciel FOCUS, développé au laboratoire (De Sousa Meneses, 2004). La figure 18 présente les résultats de simulation obtenus dans le cas du modèle à trois paramètres (3P) et du modèle semi-quantique (SQ).

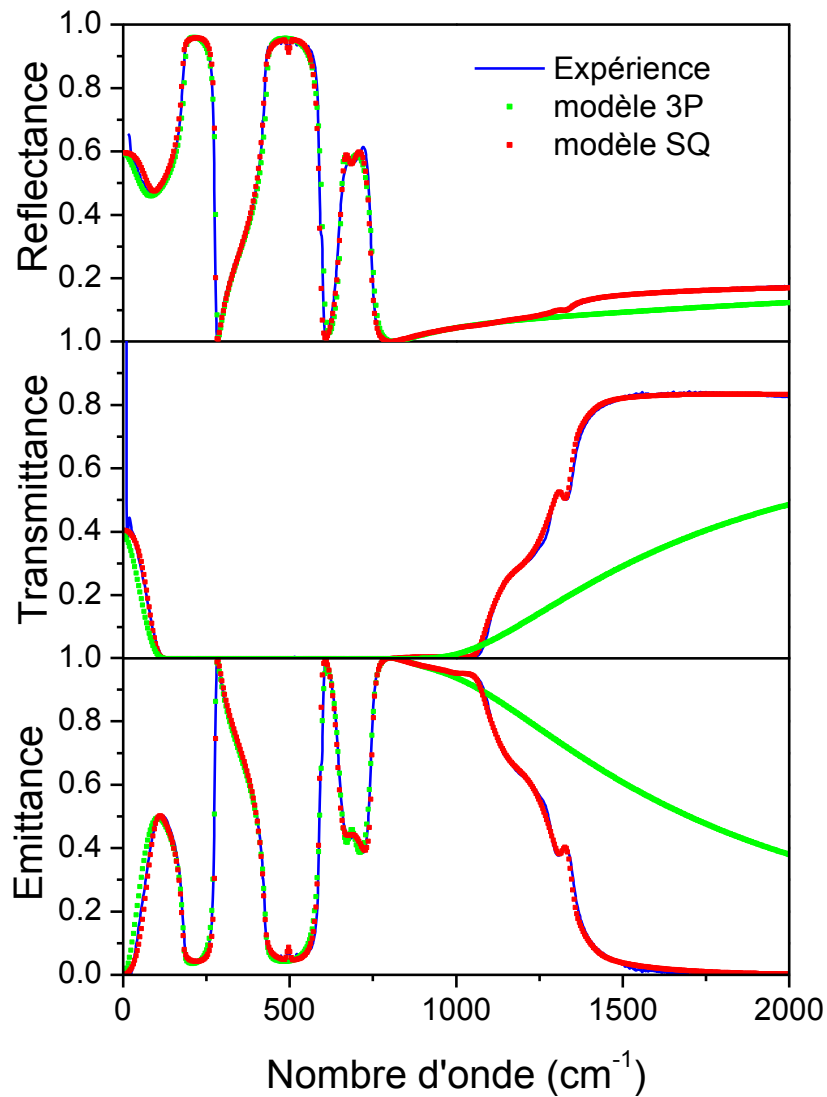


Figure 19 : Spectres expérimentaux de réflectance, de transmittance et d'émittance ajustés à l'aide des modèles de fonction diélectrique 3P et SQ.

Comme on peut le voir sur la figure, à la différence du modèle classique à trois paramètres, le modèle semi-quantique est capable de rendre compte de la réponse optique de l'aluminate de lanthane. La zone d'opacité correspondant aux vibrations de réseau et la zone de semi-transparence dominée par les processus multiphonons sont reproduites correctement. A plus

haute température, d'autres mécanismes d'absorption sont activés, il est donc nécessaire de compléter ce modèle en ajoutant des termes supplémentaires.

III.3.3 Modèle de Drude

Le modèle le plus utilisé pour simuler le transport d'électrons dans les milieux conducteurs est une forme généralisée du modèle de Drude que l'on rencontre souvent écrit sous la forme permettant d'évaluer la conductivité optique (D. N. Basov et al. 2011):

$$\tilde{\sigma}(\sigma) = i\varepsilon_0 \frac{\Omega_p^2}{\sigma + M(\sigma)} = \varepsilon_0 \frac{\Omega_p^2}{\frac{1}{\tau(\sigma)} - i\sigma(1 + \lambda(\sigma))} \quad (58)$$

où $\Omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$ désigne la fréquence plasma avec n la densité d'électrons de conduction, e la charge électronique et m la masse effective de l'électron. M représente la fonction mémoire complexe, c'est une grandeur causale qui présente des similarités avec la self-énergie introduite pour la prise en compte des processus multiphonons (Gervais, 2002):

$$M(\sigma) = \Delta\sigma(\sigma) + i\gamma(\sigma). \quad (59)$$

En comparant les deux expressions de la conductivité optique, il est facile de relier les parties réelles et imaginaires de la fonction mémoire aux fonctions τ et λ . τ représente la durée de vie électronique et est simplement l'inverse de la fonction d'amortissement ($\tau(\sigma) = \frac{1}{\gamma(\sigma)}$).

λ est relié au déplacement en fréquence via la relation : $\lambda(\sigma) = \frac{\Delta(\sigma)}{\sigma}$.

Ces fonctions décrivent l'interaction entre les électrons de conduction et les phonons ou autres fluctuations bosoniques et peuvent être vues comme des renormalisations de la durée de vie et de la masse effective m^* de ces particules via la relation :

$$m^*(\sigma) = m(1 + \lambda(\sigma)) \quad (60)$$

La formule (58) peut-être réécrite pour permettre d'évaluer le modèle de fonction diélectrique associé :

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty + i \frac{\tilde{\sigma}(\sigma)}{\varepsilon_0 \sigma} = \varepsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2}{\sigma(\sigma + M(\sigma))} \quad (61)$$

Dans le cas du modèle de Drude non généralisé,

$$\tilde{\varepsilon}(\sigma) = \varepsilon_\infty - \frac{\Omega_p^2}{\sigma(\sigma + i\gamma_0)} \quad (62)$$

La fonction d'amortissement γ se limite à une constante γ_0 et le déplacement en fréquence $\Delta\sigma$ est nul. Une extension de la formule de Drude a été souvent utilisée pour simuler la

réponse infrarouge de nombreux oxydes conducteurs (Gervais et Lobo, 1997; Dordevic et Basov, 2006 ; Basov et Timusk, 2005 ; Solieman et Aegerter, 2006). Ce modèle, dit de Drude étendu dans la suite, a pour expression :

$$\tilde{\epsilon}(\sigma) = \epsilon_{\infty} - \frac{\Omega_p^2 - i(\gamma_p - \gamma_0)\sigma}{\sigma(\sigma + i\gamma_0)} = \epsilon_{\infty} - \frac{\Omega_p^2}{\sigma(\sigma + M_E(\sigma))} \quad (63)$$

Avec

$$M_E(\sigma) = \left(\frac{\Omega_p^4 - \gamma_0(\gamma_p - \gamma_0)\Omega_p^2}{\Omega_p^4 + (\gamma_p - \gamma_0)^2\sigma^2} - 1 \right) \sigma + i \frac{\Omega_p^4\gamma_0 + (\gamma_p - \gamma_0)\Omega_p^2\sigma^2}{\Omega_p^4 + (\gamma_p - \gamma_0)^2\sigma^2} \quad (64)$$

Cette expression redevient la formule de Drude classique lorsque $\gamma_p = \gamma_0$. Elle peut également être réécrite sous la forme d'une somme de deux contributions, un terme de Drude et une contribution de type relaxationnelle correspondant à la formule de Debye :

$$\tilde{\epsilon}(\sigma) = \epsilon_{\infty} - \frac{\Omega_p^2}{\sigma(\sigma - i\gamma_0)} + \frac{\frac{\gamma_p - \gamma_0}{\gamma_0}}{1 - i\sigma\frac{1}{\gamma_n}} = \epsilon_{\infty} - \frac{\Omega_p^2}{\sigma(\sigma - i\gamma_0)} + \frac{\Delta\epsilon}{1 - i\sigma\tau} \quad (65)$$

avec $\tau = \frac{1}{\gamma_0}$ le temps de relaxation et $\Delta\epsilon = \frac{\gamma_p - \gamma_0}{\gamma_0}$ la contribution diélectrique de la relaxation de Debye. Le modèle de Drude étendu permet donc de décrire des transports de charges présentant un comportement mixte entre oscillations collectives (mouvement cohérent) et mobilité par sauts de type Debye (mouvement incohérent) et de quantifier les deux types de contributions. Ce modèle a été largement utilisé pour la reproduction de la mobilité polaronique présente dans de nombreux oxydes et a aussi servi dans l'analyse des données d'une partie des composés étudiés au cours de ce travail.

Il est aussi en principe possible d'évaluer la densité de porteurs de charge n à partir de l'expression de la fréquence plasma (voir équation 58 et définition associée). La relation peut être réécrite sous la forme:

$$n = \frac{\Omega_p^2 \epsilon_0 m}{e^2} \quad (66)$$

Dans la suite de ce manuscrit, nous donnerons des estimations de la densité de porteurs à l'origine de la contribution du terme de Drude en faisant l'hypothèse que la masse effective des porteurs se situe entre 1 et 10 fois la masse de l'électron (m_e):

$$1m_e < m < 10m_e \quad (67)$$

Le libre parcours moyen l , représentant la distance moyenne effectuée par le porteur de charge, sera aussi estimé à l'aide de la relation :

$$l = v\tau \quad (68)$$

Dans l'expression, v représente la vitesse du porteur de charge, $v \approx 10^5$ dans le cas de semi-conducteurs non dégénérés et $v \approx 10^6$ dans le cas des métaux (Kasap et al, 2006).

La figure 20 reporte le spectre expérimental d'un cristal d'aluminate de lanthane pour une température de 2089K ainsi que son ajustement. Le modèle semi-quantique rend compte de la réponse due aux phonons et aux processus multiphonons située à basse fréquence ($< 3000 \text{ cm}^{-1}$), l'ajout d'une contribution supplémentaire correspondant au modèle de Drude étendu défini ci-dessus semble être suffisant pour reproduire la réponse à plus haute fréquence. Sur le cadre (b) de cette même figure est affichée la partie imaginaire de la fonction diélectrique ainsi que les contributions résultant des termes de Drude et de Debye.

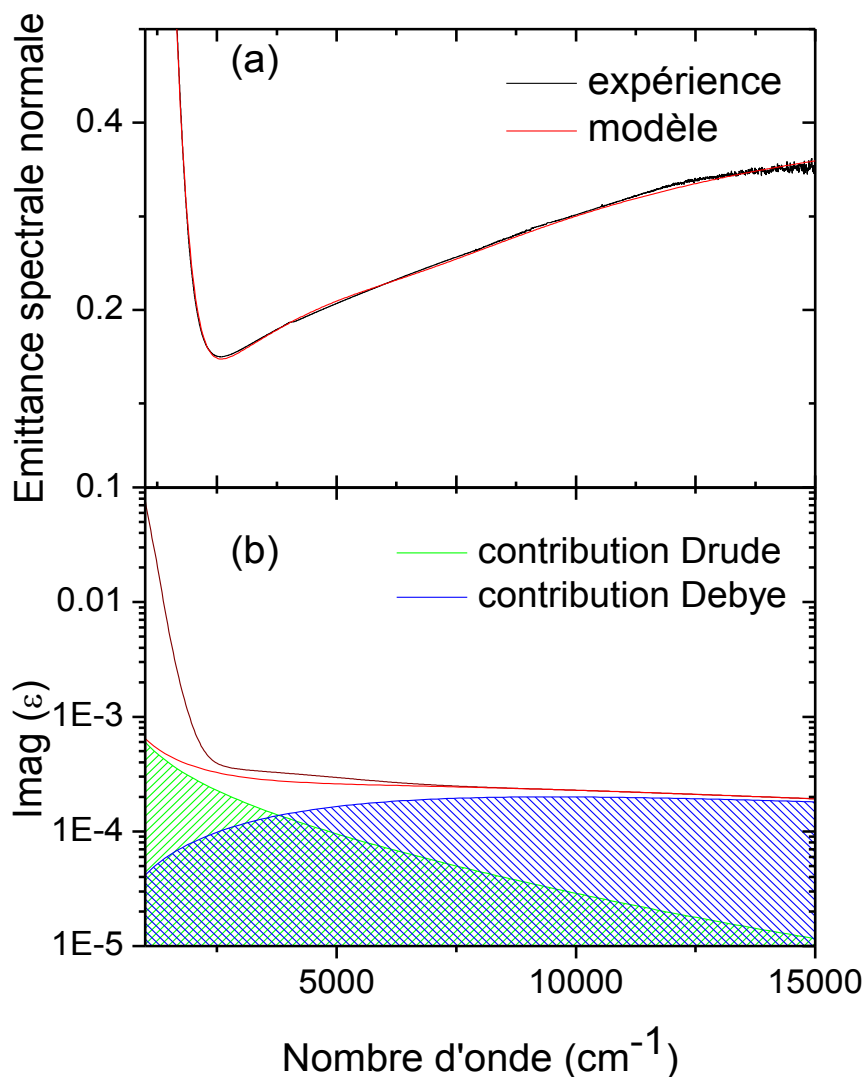


Figure 20 : a) Spectre expérimental d'émittance d'un cristal d'aluminate de lanthane à 2089K (épaisseur : 0,5mm) et son ajustement. b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique, la zone hachurée verte correspond à la contribution liée au modèle de Drude tandis que la bleue montre la contribution due à la formule de Debye.

Dans le cas de la magnésie, le modèle de Drude étendu n'est en revanche pas suffisant pour une reproduction fidèle de la réponse engendrée par le phénomène d'opacification (figure 21). L'écart significatif suggère la présence d'autres contributions à l'absorption.

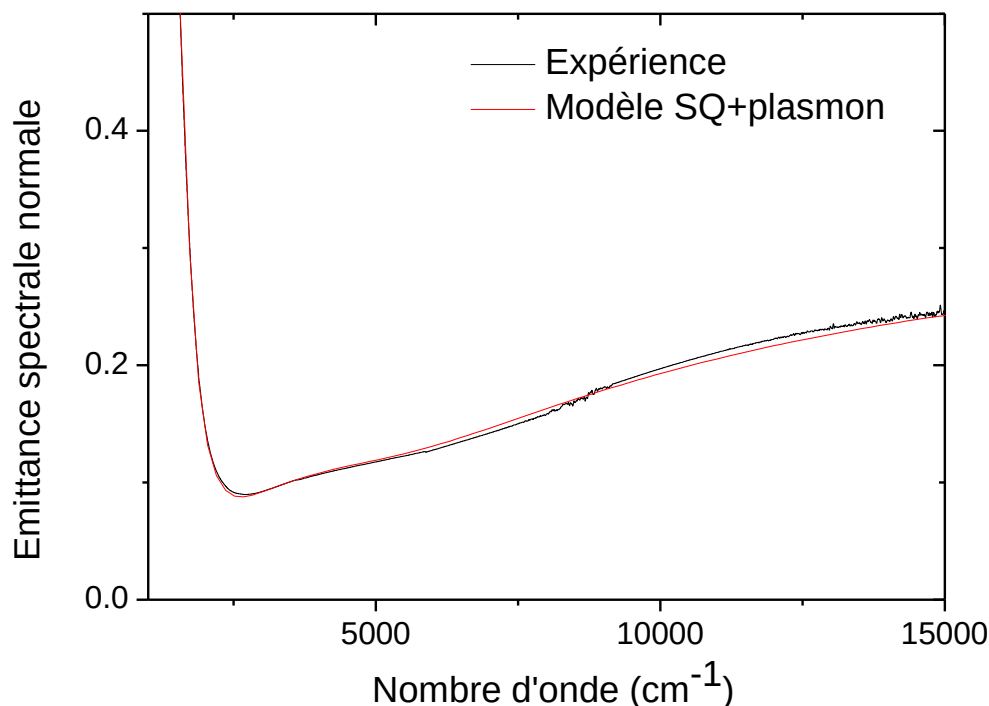


Figure 21 : Exemple de simulation du spectre expérimental d'émittance de MgO (à 2397K) avec le modèle de fonction diélectrique semi-quantique et le modèle de Drude étendu pour simuler la remontée de l'émittance dans la zone de transparence.

III.3.4 Modèles polaroniques

Contrairement à de nombreux oxydes conducteurs (Eagles et al., 1995; Calvani et al., 1997; Quijada et al., 1998; Van Mechelen et al., 2007; Devreese et al., 2010) la réponse optique des matériaux étudiés dans le cadre de ce travail n'est pas dominée par les mécanismes d'absorption liés à l'existence de polarons, du moins aux basses températures. En revanche, la présence de polarons dans ces oxydes diélectriques ne peut être écartée puisqu'elle a déjà été observée dans certains de ces composés (Eglitis et al., 1998; Schirmer, 2006). Leur apparition ou une augmentation de leur concentration à plus haute température peut potentiellement être à l'origine du phénomène d'opacification qui impacte la zone de transparence.

De nombreux modèles existent dans la littérature pour décrire l'absorption optique engendrée par les polarons. Dans la suite, nous nous limiterons à la description des deux principaux modèles, le modèle de Frölich initialement développé pour expliquer le comportement des grands polarons et le modèle de Holstein qui décrit le comportement de petits polarons. Pour une revue plus complète des différents modèles, il existe de très bonnes références telles que (Emin, 1993 ; Devreese, 2000 ; Alexandrov, 2007 ; Devreese et Alexandrov, 2009).

III.3.4.1 Modèle de Frölich

On parle de grands polarons lorsque l'interaction entre la charge, électron ou trou, et le réseau aboutit à une étendue spatiale de la fonction d'onde associée au porteur de charge bien supérieure au paramètre de maille du réseau. Dans ces conditions, les polarons ne sont pas complètement localisés et donnent origine à une réponse optique dans l'infrarouge lointain relativement proche de celle engendrée par des électrons libres, l'interaction avec le réseau conduisant cependant à une masse effective renforcée.

Le modèle de Frölich émerge de l'étude de l'interaction entre un porteur de charge (électron ou trou) et les phonons longitudinaux optiques du milieu. Il permet de décrire des situations très différentes depuis les couplages faibles caractérisés par une constante $\alpha \ll 1$ jusqu'aux couplages forts ($1 < \alpha < 10$). L'intensité du couplage électron-phonon est défini par une constante donnée par la formule suivante (Fröhlich, 1954):

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar\omega_{LO}}} \quad (69)$$

où e désigne la charge de l'électron, ω_{LO} est la fréquence longitudinale optique et m^* représente la masse effective renforcée de l'électron (ou du trou).

Une expression analytique pour la conductivité optique a été proposée par (Emin, 1993) :

$$\sigma(\omega) = n_p \frac{64 e^2}{3} \frac{1}{m \omega} \frac{(k(\omega)R)^3}{[1 + k(\omega)R^2]^4} \quad (70)$$

Avec n_p la densité du polaron, R le rayon du polaron et $k(\omega) = \sqrt{2m(\hbar\omega - 3E_p)}/\hbar$, E_p étant l'énergie de liaison du polaron (ou énergie de formation du polaron). Ainsi à haute fréquence et dans le cas de grands polarons, le spectre d'absorption adopte un comportement spectral de type $\omega^{-5/2}$.

Le tableau suivant résume les paramètres du modèle de Frölich en fonction de la nature du couplage (Alexandrov et Kornilovitch, 1999) :

	Couplage faible ($\alpha \ll 1$)	Couplage fort
α^2	$\left(\frac{R_y}{\tilde{\epsilon}_\infty \hbar \omega_{LO}} \right) \frac{m_b}{m_e}$	$\left(\frac{R_y}{\tilde{\epsilon}_\infty \hbar \omega_{LO}} \right) \frac{m_b}{m_e}$
E_p	$\alpha \hbar \omega_{LO}$	$0.1085 \alpha^2 \hbar \omega_{LO}$
m^*/m_b	$1 + (1/6) E_p / \hbar \omega_{LO}$	$1.8 (E_p / \hbar \omega_{LO})^2$

Tableau 1 : constante de couplage, énergie de formation du polaron, et renforcement de la masse dans le cas d'un modèle Frölich (Alexandrov et Kornilovitch, 1999) .

Dans le cas d'un couplage faible et à température nulle, le coefficient d'absorption en fonction de la fréquence est donnée par la formule suivante (Devreese, 2007) :

$$K(\sigma) = \frac{1}{\varepsilon_0 c n} \frac{2n_0 e^2 \alpha \Omega_{LO}^2}{3m_b \sigma^3} \sqrt{\frac{\sigma}{\Omega_{LO}} - 1} \theta(\sigma - \Omega_{LO}) \quad (71)$$

$$\text{Avec } \theta(\sigma - \Omega_{LO}) = \begin{cases} 1 & \text{si } \sigma > \Omega_{LO} \\ 0 & \text{si } \sigma < \Omega_{LO} \end{cases}$$

où n représente l'indice de réfraction du milieu et n_0 la concentration des polarons.

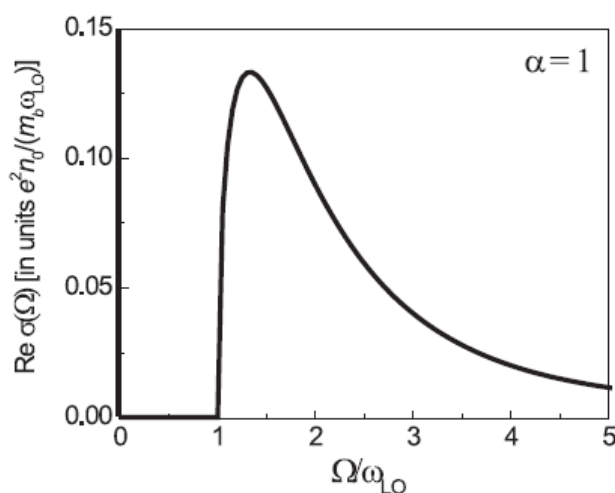


Figure 22 : Spectre de conductivité optique évaluée à l'aide du modèle de Frölich pour une constante de couplage égale à 1 (Devreese, 2007).

La Figure 22 : Spectre de conductivité optique évaluée à l'aide du modèle de Frölich pour une constante de couplage égale à 1 (Devreese, 2007). montre le spectre de conductivité à 0K évaluée à l'aide du modèle Frölich pour une constante de couplage égale à 1. Le spectre est composé de deux parties i) un pic à fréquence nulle rendant compte de la conductivité statique du milieu. Avec l'élévation de la température, le pic central se transforme en une bande d'absorption de type Drude induite par la mobilité des polarons ii) une absorption de type localisée, asymétrique, qui se comporte en $\omega^{-5/2}$ à plus haute fréquence correspondant à l'émission de phonons longitudinaux optiques.

Pour des couplages plus forts ($\alpha \geq 3$), une bande de résonance supplémentaire apparaît sur le spectre d'absorption, elle correspond à la possibilité d'induire des états excités relaxés (RES). Dans cette configuration, la polarisation du réseau relaxe pour s'adapter à l'état excité du porteur de charge. Lorsque la constante de couplage augmente davantage, une autre bande

dite de Franck-Condon se développe à plus haute fréquence au détriment de la contribution RES (Devreese, 2000).

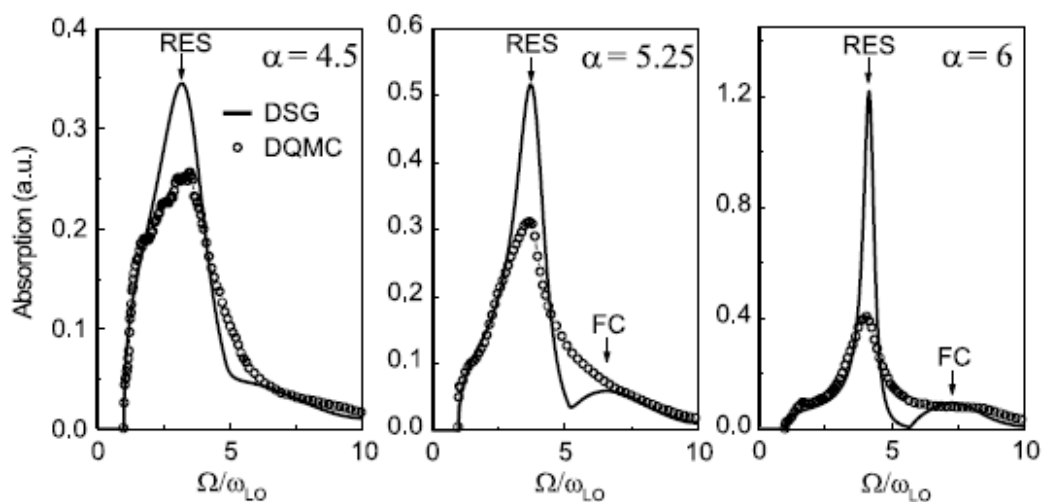


Figure 23 : Spectre d'absorption optique de polaron Fröhlich pour différentes constantes de couplage à $T=0K$ (J. Devreese et Alexandrov 2009)

Devreese et al (2010) ont attribué la présence d'une bande d'absorption dans le moyen infrarouge dans $SrTiO_3$ dopé au niobium à une absorption polaronique de type Fröhlich. La Figure 23 montre les spectres obtenus théoriquement dans le cadre de l'étude de Devreese et al. (2010) en comparaison avec des spectres expérimentaux obtenus par Van Mechelen et al. (2007) pour différentes valeurs de dopage.

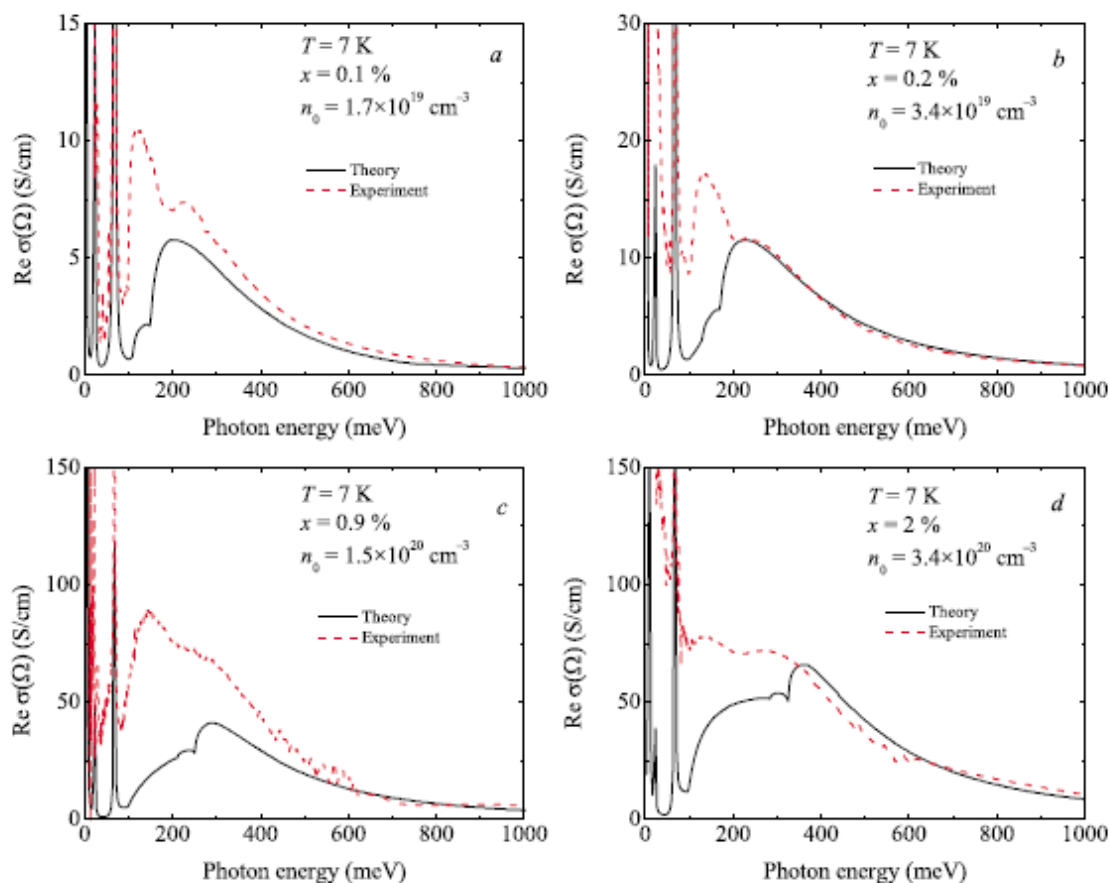


Figure 24 : Conductivité optique de grands polarons (en noir) pour différents niveaux de dopages en comparaison avec les mesures expérimentales (Van Mechelen et al., 2007) en pointillé rouge, (Devreese et al., 2010)

III.3.4.2 Modèle de Holstein

Le petit polaron est une espèce impliquant des interactions coulombiennes de courtes portées. Dans ce cas la déformation du réseau ne s'étend que sur une très faible distance de l'ordre du paramètre de maille. Le porteur de charge est ainsi piégé dans un puits de potentiel localisé sur un site.

L'énergie de formation du petit polaron dépend de :

- 1) l'énergie cinétique du porteur de charge dans le réseau rigide.
- 2) l'énergie des déplacements ioniques engendrés par le polaron, décrivant la déformation du réseau.
- 3) l'énergie potentielle du porteur de charge dans le puits de potentiel formé.

La mobilité d'un petit polaron intervient uniquement par un mécanisme de saut, de site à site, induit par une excitation. Fratini et Ciuchi (2006) ont discuté la formation de petits polarons, à la fois dans le régime adiabatique et non adiabatique. Dans le cas d'un régime adiabatique, la

déformation du réseau n'est pas capable de suivre le mouvement du porteur de charge, ce qui implique que la relaxation de la déformation (polarisation) autour du site initial s'effectue en l'absence du porteur de charge. Cette situation intervient lorsque le rapport $\gamma = \frac{\sigma_{LO}}{D} < 1$, D étant la moitié de la largeur de bande électronique du porteur de charge. Il existe deux cas limites dépendant du facteur s :

$$s^2 = E_p \sigma_{LO} \coth(\sigma_{LO}) / 2T \quad (72)$$

Lorsque $s \gg D$, la conductivité optique de petits polarons est proche d'un profil Gaussien centré sur $\omega_{max} = 2E_p$ et est décrite par la formule suivante :

$$\sigma(\omega) = \frac{\pi D^2}{\omega} \frac{1 - e^{-\omega/T}}{4\sqrt{4\pi s^2}} \exp\left[-\frac{(\omega - 2E_p)^2}{4s^2}\right] \quad (73)$$

Dans la limite opposée, $s \ll D$, le spectre d'absorption devient asymétrique, et le maximum de la bande est alors centrée à $\omega_{max} = 2E_p - D^2/2E_p$.

La mobilité de petits polarons est proportionnelle à la population de phonons et est thermiquement activée (Devreese, 2000) .

$$\mu \sim e^{-\hbar\omega_{LO}/kT} \quad (74)$$

Le spectre d'absorption des petits polarons est différent de celui des grands polarons, la bande d'absorption se déplace vers les hautes fréquences lorsque la constante de couplage augmente. La dépendance spectrale du spectre d'absorption est aussi très différente puisque la bande adopte un profil se rapprochant d'une Gaussienne. La Figure 25 montre, pour le cas particulier du régime adiabatique, la différence des profils adoptés par conductivité optique dans le cas de couplages faibles (grands polarons) et forts (petits polarons) en fonction de la température.

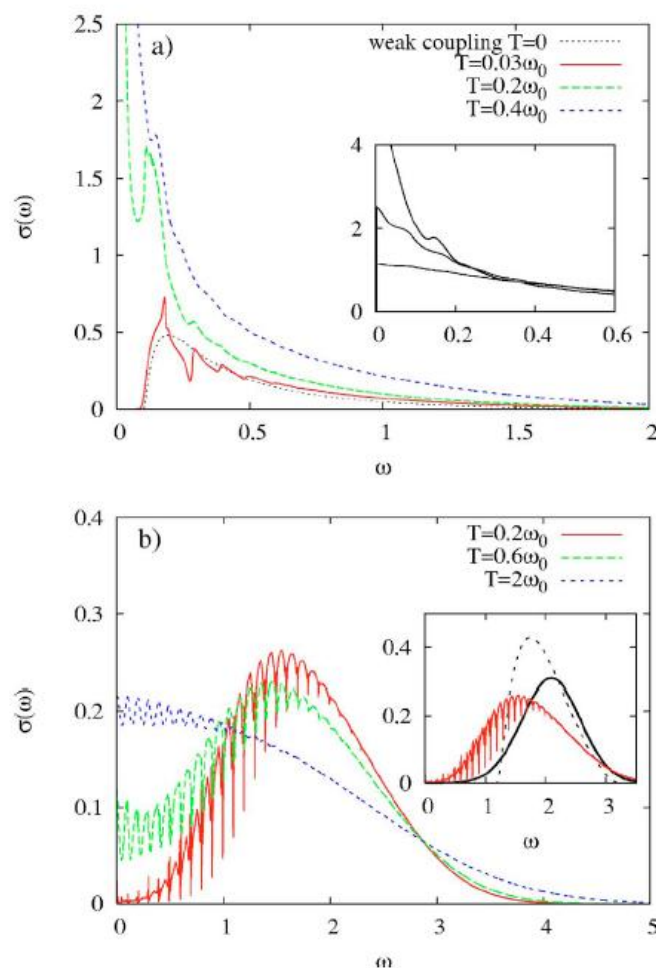


Figure 25 : Conductivité optique (a) dans le cas d'un faible couplage ($\alpha=0.7$), pour $\gamma=0.7$ (b) dans le cas d'un plus fort couplage ($\alpha=1.1$), dans le cas du régime adiabatique (Fratini et Ciuchi, 2006).

Des études expérimentales montrent la présence de petits polarons dans de nombreux oxydes tels que NiO, MnO, TiO₂, BaTiO₃ (Austin et al, 1968; Deskins et Dupuis, 2007; Austin et Mott, 2001).

III.3.4.3 Polarons liés

Schirmer a mis en évidence la présence de petits polarons liés à des O⁻ près d'une lacune cationique dans de nombreux oxydes diélectriques et a étudié leur comportement en fonction des différentes configurations structurales : systèmes à deux oxygènes équivalents, à quatre oxygènes équivalents, à 6 oxygènes équivalents et à 12 oxygènes équivalents (Schirmer, 2006).

Dans le cas d'un système à deux oxygènes équivalents, le coefficient d'absorption K est donné par la formule suivante :

$$K(\omega) = C \left(\frac{J^2 d^2}{\hbar \omega} \right) e^{-w(\hbar \omega - M)^2} \quad (75)$$

$w=1/(2M\hbar\omega_0)$ représente un paramètre associé à la largeur de la bande, $M=4E_p$ désigne la position de la bande d'absorption gaussienne, C est une constante, J correspond à l'énergie de transfert du polaron entre les deux sites équivalents et d est la distance entre les deux oxygènes équivalents. Les paramètres associés à la largeur W et la position M de la bande sont liés par l'équation suivante :

$$\frac{W^2}{M} = 2 \ln(2) \hbar \omega_0 \quad (76)$$

Dans le cas d'un centre coloré classique (porteur de charge piégé dans une lacune), un terme supplémentaire correspondant à la différence d'énergie entre les états électroniques initiaux et finaux doit être rajouté dans le dénominateur, donnant ainsi un rapport W/M plus faible. Ce terme disparaît dans le cas de petits polarons car la différence d'énergie est nulle à cause de l'équivalence des sites ($O^\cdot$).

Dans le cas d'un système à 4 oxygènes équivalents (système tétraédrique), on retrouve une position de bande d'absorption à $M=8/3E_p$, dans le cas d'un système à 6 oxygènes équivalents (système octaédrique), $M=2E_p$, et dans le cas d'un système à 12 oxygènes équivalents, $M=E_p$. La Figure 26 illustre la densité optique en fonction de la position de la bande d'absorption due aux petits polarons $O^\cdot$, en fonction du nombre d'oxygènes équivalents.

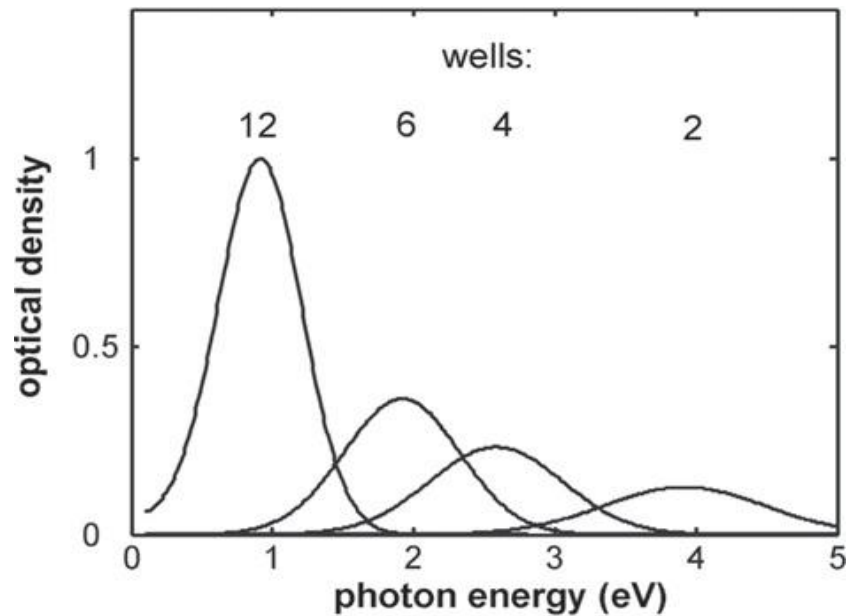


Figure 26 : Dépendance de la densité optique relative au nombre d'oxygènes équivalents, la bande d'absorption a été normalisée à 1 dans le cas du système contenant 12 oxygènes équivalents (Schirmer, 2006).

On constate que dans un système à 12 oxygènes équivalents, la bande d'absorption du polaron possède une densité optique plus importante que dans les autres configurations. Il y a une décroissance systématique de l'absorption optique avec la diminution du nombre d'oxygènes équivalents.

La Figure 27 montre la simulation du spectre expérimental de MgO à 2397K avec le modèle de Drude étendu permettant de simuler la remontée de l'émittance et une absorption localisée de type gaussienne. La somme des deux contributions permet de reproduire la réponse optique liée au phénomène d'opacification.

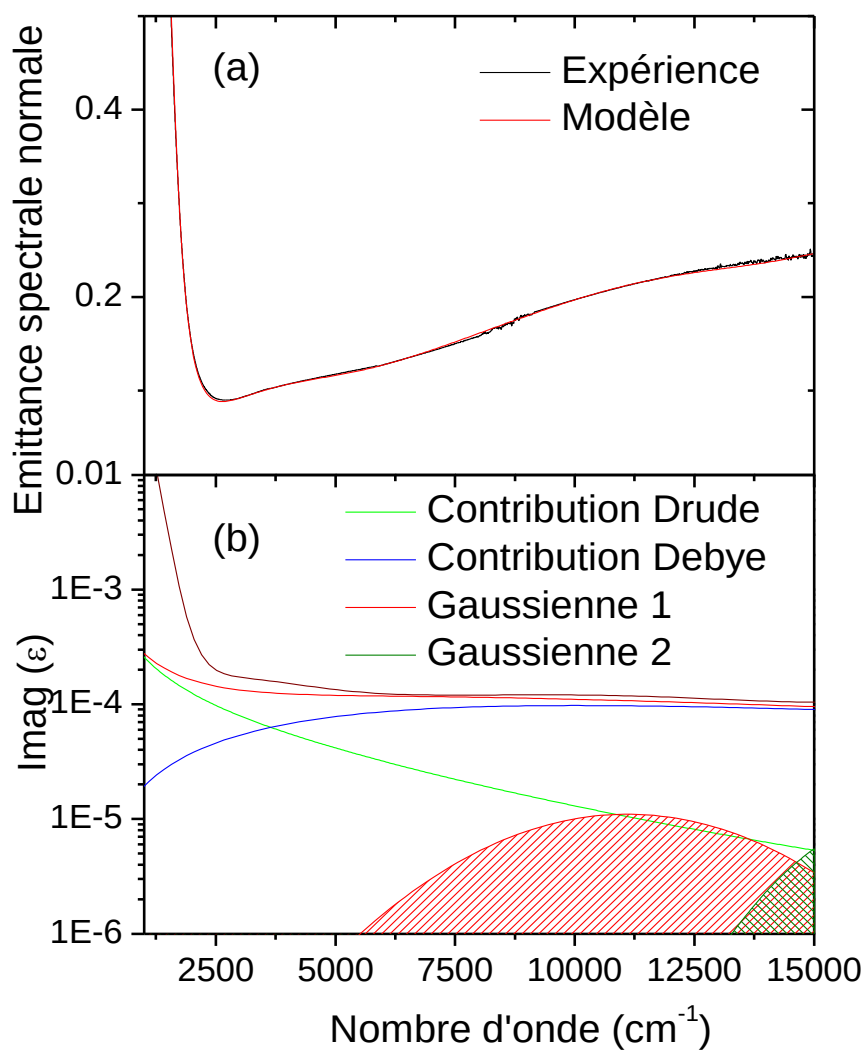


Figure 27 : a) Spectre expérimental d'émission d'un cristal de magnésie (MgO) et ajustement. b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique, la partie verte correspond à la contribution de Drude, la partie bleue correspond à la contribution de Debye, les parties rouge et verte hachurées correspondent respectivement à des bandes localisées de type Gaussienne.

III.4 Conductivité électrique : rappels théoriques

La conductivité électrique est une méthode complémentaire permettant d'obtenir des informations sur les propriétés électriques des échantillons à plus basse fréquence. En comparant les énergies d'activation obtenues lors de la simulation des spectres d'émission avec le modèle de Drude étendu (servant à simuler la remontée de l'émission dans la zone de transparence), et celles obtenues grâce aux mesures de conductivité électrique, nous allons pouvoir dire si le phénomène d'opacification est également le phénomène à l'origine de la conductivité à basse fréquence.

La conductivité électrique est l'aptitude d'un corps à se laisser traverser par le courant électrique. La conductivité électrique dans la matière résulte de la présence de charges électriques mobiles (électrons, trous, ions...). Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\sigma = \sum nZe_j\mu_j \quad (77)$$

Où n représente le nombre volumique de porteurs de charge, Ze la charge d'un porteur, et μ sa mobilité. Pour un seul type de porteurs de charge, la conductivité électrique est donnée par la relation :

$$\sigma = nZe\mu \quad (78)$$

Les solides peuvent être classés en trois catégories principales; conducteurs, semi-conducteurs et isolants. Leurs propriétés électriques dépendent de leur structure électronique. Bien que les niveaux d'énergie des électrons liés au noyau soient parfaitement quantifiés, lorsque la distance entre les atomes diminue, c'est à dire lorsqu'il y a recouvrement des orbitales atomiques, les niveaux d'énergie s'élargissent et forment des bandes d'énergie permises aux électrons. Les propriétés électriques dépendent de la largeur de la bande interdite, de l'énergie des bandes, de leur largeur et de leur taux d'occupation.

A 0K, toutes les bandes d'énergies de plus bas niveau sont remplies sauf la bande la plus haute en énergie. Cette bande peut être complètement ou partiellement remplie. Dans le cas d'un métal, la bande de valence est remplie partiellement. Les états d'énergie sont remplis jusqu'à une énergie E_F appelée niveau de Fermi (le niveau de Fermi représente le niveau d'énergie le plus élevé d'occupation d'un électron à 0K). Lorsque l'on applique un champ électrique, les électrons possédant l'énergie la plus élevée peuvent acquérir une énergie cinétique suffisante pour passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Lorsque l'on augmente la température, les électrons thermiquement excités suivent une distribution de Fermi-Dirac. Dans le cas d'un isolant, la bande de valence est complètement remplie et est séparée de la

bande de conduction par une large bande interdite. Lorsque l'on applique un champ électrique, l'énergie acquise par les électrons n'est pas suffisante pour leur faire franchir la bande interdite. Les semi-conducteurs possèdent une structure de bandes identiques à celle d'un isolant mais une largeur de bande interdite inférieure (0.3 à 3eV). Une faible partie des électrons de la bande de valence d'un semi-conducteur vont acquérir une énergie suffisante pour passer dans la bande de conduction et créer ainsi des trous dans la bande de valence. Ce sont ces électrons (ou ces trous) qui vont participer au mécanisme de conduction. Deux différents types de semi-conducteurs sont envisagés : i) les semi-conducteurs intrinsèques : ils possèdent un taux d'impuretés très faible et présentent un réseau cristallin parfaitement périodique. Ces matériaux se comportent comme des isolants à faible température et leur conductivité augmente avec la température. ii) les semi-conducteurs extrinsèques (échantillons dopés). La Figure 28 montre une représentation schématique d'un conducteur, semi-conducteur et isolant.

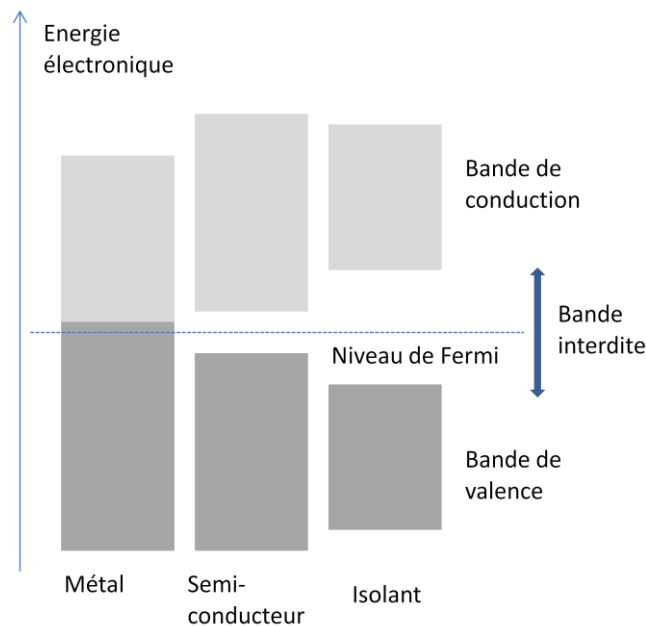


Figure 28 : Représentation schématique d'un métal, un semi-conducteur et d'un isolant.

La température a un effet différent sur la conductivité électrique suivant la nature du solide. Dans le cas d'un métal, la densité de porteurs libres est constante (car elle est fixée par la nature du métal). Ainsi, dans ce cas, la mobilité des porteurs de charge contrôle la conductivité électrique. Lorsque l'agitation thermique augmente, le nombre de collisions entre électrons et phonons induisent une diminution de la conductivité électrique car l'amplitude de vibration thermique des ions autour de leur position d'équilibre augmente. Dans le cas d'un semi-conducteur ou d'un isolant, le nombre de porteurs de charge augmente avec la

température et contrôle la conductivité électrique. Dans ce cas, la conductivité électrique augmente de façon importante avec l'augmentation de la température.

La fréquence a une influence uniquement sur les isolants et les semi-conducteurs lorsqu'ils présentent des mécanismes de conduction par saut d'électrons. L'augmentation de la fréquence induit une augmentation de la conductivité électrique.

Certains matériaux sont qualifiés de semi-conducteurs ou d'isolants en fonction de leur valeur de conductivité, indépendamment du type de porteur de charge et du mécanisme de conduction. Lorsque la conductivité est de type ionique (les ions participent au mécanisme de conduction, et non les porteurs de charge électroniques), la définition de la conductivité ionique est équivalente à celle de la conductivité électronique.

Dans le cas de conducteurs ioniques, la mobilité μ dépend de plusieurs facteurs tels que : la distance moyenne d de saut entre deux sites, la fréquence de saut ω_m , le nombre de possibilité pour le saut suivant γ . Elle est reliée au coefficient de diffusion D de l'ion par la loi de Nernst-Einstein par l'expression suivante :

$$\mu = \frac{Ze}{kT} D = \frac{Ze}{kT} \gamma d^2 \omega_m \quad (79)$$

Le nombre volumique de porteurs de charge, n ainsi que la fréquence de saut du porteur de charge est thermiquement activée :

$$n = N \exp\left(-\frac{E_c}{kT}\right) \quad (80)$$

$$\omega_m = \omega_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (81)$$

N est le nombre volumique total de porteurs de charge, ω_0 est la fréquence moyenne de vibration de l'ion autour de sa position d'équilibre, E_c l'énergie de création d'un porteur mobile, E_m l'énergie de migration d'un ion, k la constante de Boltzmann, et T la température.

En combinant les équations (79), (72) et (73), on obtient :

$$\sigma = \frac{NZ^2 e^2}{kT} \gamma \lambda^2 \omega_0 \exp\left(-\frac{(E_m + E_c)}{kT}\right) \quad (82)$$

On obtient ainsi la loi d'Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = \frac{\sigma_0}{T} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (83)$$

où σ_0 est un facteur pré-exponentiel et E_a est l'énergie d'activation associée au mécanisme de conduction. La loi d'Arrhenius permet de visualiser l'augmentation de la conductivité avec la température.

La conductivité σ s'exprime, en fonction de la fréquence ω et de la température T , par la relation :

$$\sigma(T, \omega) = \frac{e}{s} \frac{1}{R(T, \omega)} \quad (84)$$

e/s est le facteur géométrique de l'échantillon, avec e , l'épaisseur de l'échantillon et s la surface en contact avec l'électrode. R est la résistance de l'échantillon et traduit l'aptitude du matériau à résister au courant électrique. De façon plus générale, l'impédance de l'échantillon s'écrit sous la forme complexe suivante :

$$Z^*(T, \omega) = R(T, \omega) + jX(T, \omega) \quad (85)$$

où la partie réelle $R(T, \omega)$ tient compte des phénomènes résistifs dans l'échantillon alors que la partie imaginaire $X(T, \omega)$ tient compte des phénomènes capacitifs et inductifs.

La conductivité complexe est ainsi reliée à l'impédance complexe par la formule :

$$\sigma^*(T, \omega) = \frac{e}{s} \frac{1}{Z^*(T, \omega)} \quad (86)$$

En développant l'équation ci-dessus, et en identifiant, on obtient la partie réelle et la partie imaginaire de la conductivité complexe:

$$\sigma = \frac{e}{s} \frac{R}{(R^2 + X^2)} \quad (87)$$

$$\sigma' = \frac{e}{s} \frac{X}{(R^2 + X^2)} \quad (88)$$

Le dispositif expérimental développé au laboratoire permet la mesure de la conductivité électrique des échantillons par impédancemétrie complexe à haute température et dans une large gamme de fréquence. Il s'agit d'une mesure à deux points. Avant les mesures, les échantillons ont été métallisés avec de la laque d'argent et recuits pendant 2 heures à 750°C. Pour nos mesures, nous nous sommes limités à 850 °C (au-delà de cette température, nous

pouvons observer une détérioration de la métallisation) et à la gamme de fréquence 1Hz-1MHz. Ces mesures de conductivités ont été effectuées sous air. L'incertitude sur la mesure de conductivité électrique est estimée à 2%.

Le schéma du dispositif expérimental est montré sur la Figure 29.

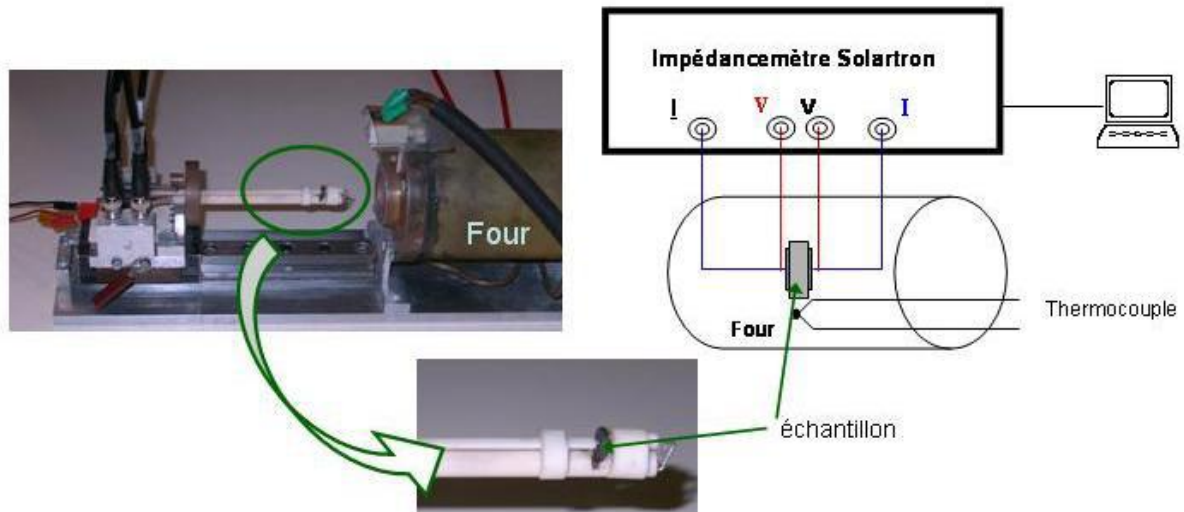


Figure 29 : schéma du dispositif expérimental permettant de mesurer la conductivité des matériaux en fonction de la température et de la fréquence.

IV. Lien entre structure et phénomène d'opacification

De nombreux oxydes diélectriques présentant des propriétés et des comportements en température très différents ont été étudiés au cours de ce travail afin de comprendre quels sont les paramètres qui jouent sur une opacité du système intervenant avant la fusion. Le lien entre la structure de l'échantillon et son comportement à haute température n'est pas clair, et pour comprendre ce lien, il est nécessaire de mener une étude approfondie de ces composés.

Nous avons vu précédemment que le phénomène d'opacification intervient à l'approche de la température de fusion pour certains composés cristallins. Ce mécanisme d'absorption n'apparaît cependant pas dans le cas de silice amorphe (Brun, 2003), ni avant ni après la température de fusion. Afin de progresser dans la compréhension du rôle de la structure sur le phénomène d'opacification, il est nécessaire de comprendre pourquoi ce phénomène n'apparaît pas dans la silice. Deux hypothèses sont considérées : i) la remontée de l'émittance apparaît uniquement dans des systèmes cristallins ii) le phénomène n'est pas présent ou est difficilement détectable dans les structures bâties avec des tétraèdres SiO_4 . Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons étudié un silicate cristallisé, la forstérite Mg_2SiO_4 .

IV.1 Structure et dynamique de la forstérite

La forstérite (Mg_2SiO_4) est un minéral de la famille des olivines qui sont très présentes dans la partie supérieure du manteau terrestre. La forstérite a une structure orthorhombique, de groupe d'espace Pbnm . Elle est composée de tétraèdres SiO_4 , reliés par des cations Mg^{2+} de coordinence octaédrique. Les cations sont situés dans deux sites cristallographiques différents, M1 et M2, avec un site M1 dont les dimensions sont plus faibles. L'octaèdre M1O_6 est allongé suivant un axe O-O et partage 6 cotés avec les polyèdres voisins, dont deux cotés avec un tétraèdre SiO_4 , alors que l'octaèdre M2O_6 est légèrement distordu et partage seulement trois cotés avec ses polyèdres voisins dont un avec un tétraèdre SiO_4 . La maille de la forstérite est illustrée sur la figure 30, une description plus complète du minéral est donnée par Rao et al. (1988).

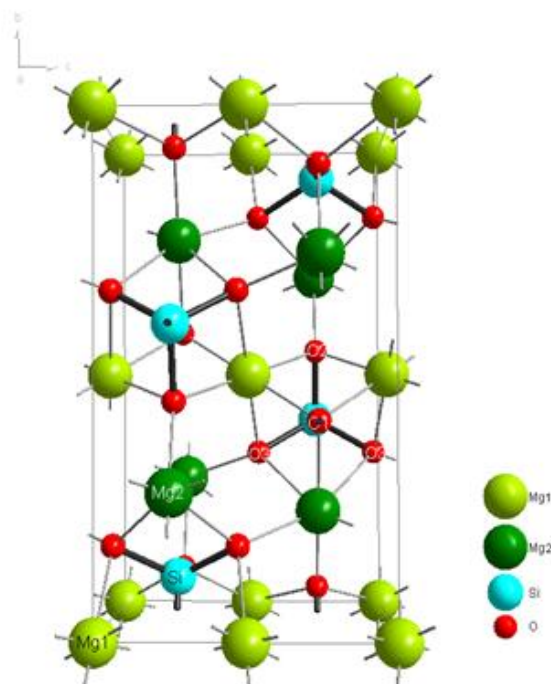


Figure 30 : Structure cristallographique de la forstérite (Mg_2SiO_4).

A pression ambiante, cet oxyde ne subit aucune transition de phase structurale. Cependant de nombreux résultats dans la littérature montrent un changement de comportement à partir de 1200K. D'après Takeuchi et al. (1984) les tétraèdres SiO_4 restent rigides jusqu'à cette température (voir Figure 31) mais au-delà, une variation importante des longueurs de liaisons Si-O et des angles O-Si-O intervient.

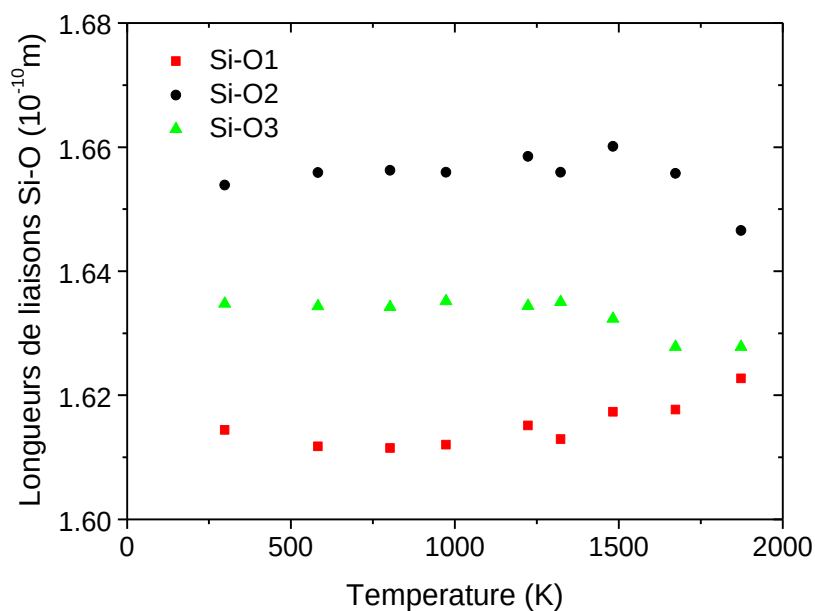


Figure 31: Evolution des longueurs de liaison Si-O des tétraèdres SiO_4 dans la forstérite avec la température.

Des calculs ab-initio sur les lacunes ioniques dans la forstérite ont été effectués par Brodholt (1997), les auteurs ont montré que la formation de lacunes dans le site M1 est plus favorable que dans le site M2, et que la diffusion des cations est anisotrope. L'ion Mg^{2+} diffuse plus vite dans la direction de l'axe c, ce qui est compatible avec le fait que la distance M1-M1 est plus faible dans cette direction. Ces résultats sont en accord avec les résultats publiés par Chakraborty et al. (1994). Les énergies de formation des différents types de défauts présents dans la forstérite sont données en annexe 1. La dépendance en température de propriétés thermodynamiques de la forstérite a été étudiée par Gillet et al. (1991), Guyot et al. (1996), Cynn et al. (1996), Andersson et al. (1989) et Bouhfid et al. (1996). Toutes ces études ont montré une augmentation de l'anharmonicité de la forstérite à haute température. Kolesov et Geiger (2004) ont aussi étudié des forstérites synthétiques et parmi elles une forstérite enrichie en ^{26}Mg . Les mesures obtenues par spectroscopie Raman jusqu'à 1473K montrent des anomalies dans l'évolution de la position de certains modes autour de 1200K. L'origine de ce changement de comportement et du renforcement de l'anharmonicité de la forstérite à haute température n'est pas clairement démontrée mais semble liée à la mobilité cationique impliquant le site M1 et qui impacte également les tétraèdres SiO_4 .

L'étude de ce minéral par spectroscopie infrarouge ainsi que la simulation des données expérimentales via le modèle de fonction diélectrique semi-quantique doit permettre d'apporter un nouvel éclairage sur les anomalies observées et sur la présence ou l'absence du phénomène d'opacification. Les échantillons de forstérite étudiés dans le cadre de ce travail ont été fournis par RODITI et ont été synthétisés par la méthode de Czochralski par la société Oxide Corporation (Japon). Les deux côtés des lames à faces parallèles ont été optiquement polis à l'aide d'une poudre diamantée $\frac{1}{4}\mu\text{m}$ accompagné d'un polissage chimique au syton. Les lames, vérifiées par microscopie électronique (technique EBSD) présentent une désorientation par rapport à la direction des axes cristallographiques inférieure à 3° . Deux échantillons de dimension $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ont été utilisés pour mesurer les trois polarisations. Le premier, utilisé pour les mesures de réflectance et d'émittance pour les polarisations a et b, a une épaisseur de 0,8 mm et le second, utilisé pour la polarisation c a une épaisseur de 0,85 mm. La Figure 32 montre les spectres de réflexion acquis à température ambiante pour les trois polarisations, dans la zone opaque et de semi-transparence ainsi que les meilleurs ajustements obtenus en utilisant le modèle de fonction diélectrique semi-quantique.

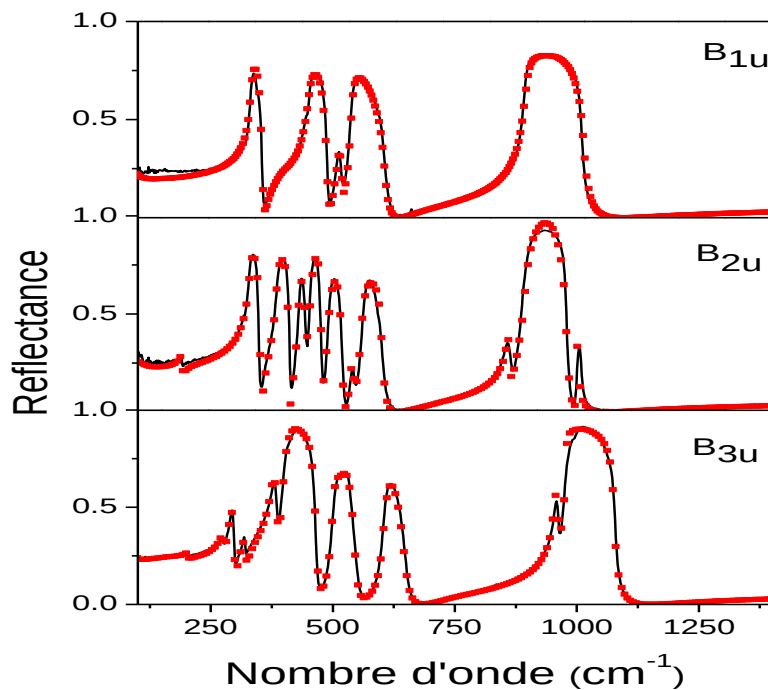


Figure 32 : Spectres de réflexion de la forstérite correspondant aux trois polarisations et meilleurs ajustements obtenus à l'aide du modèle de fonction diélectrique semi-quantique.

Parmi les 35 modes de vibration attendus par symétrie, seulement 29 modes sont observés, 7 pour la symétrie B1u ($\parallel c$), 12 pour la symétrie B2u ($\parallel b$) et 10 pour la symétrie B3u ($\parallel a$). Les résultats IR à température ambiante publiés dans la littérature (Servoin et Piriou, 1973 ; Iishi, 1978 ; Hofmeister, 1997 ; Sogawa et al., 2006 ; Noel et al., 2006) sont globalement en très bon accord avec les résultats obtenus dans cette étude (voir tableau 2). Quelques différences mineures peuvent néanmoins être observées dans la position des modes, elles peuvent être en partie dues aux différents modèles utilisés pour l'analyse des données. L'attribution de certains modes varie en fonction des auteurs. Noel et al (2006) ont basé leur attribution sur des calculs ab-initio et des substitutions isotopiques ($^{26}\text{Mg1}$ substitué par $^{24}\text{Mg1}$, $^{26}\text{Mg2}$ substitué par $^{24}\text{Mg2}$, ^{28}Si substitué par ^{30}Si , ^{16}O substitué par ^{18}O). En revanche, Servoin et Piriou ont construit leur attribution uniquement à partir de l'étude des spectres de réflexion. Les évolutions en température des spectres d'émission doit permettre de lever certains doutes (voir Figure 33). Les Figure 34 et Figure 35 reportent quant à elles les évolutions des fréquences et des contributions diélectriques des phonons pour les trois polarisations.

Symétrie	Ω_i (cm ⁻¹)	Ω_{iTO} (cm ⁻¹)	Attributions	Servoin and Piriou (1973)		Hofmeister (1987)	Reynard (1991)	Sogawa (2006)	Iishi (1978)		Noel (2006)				
				TO	Attributions	TO-LO	TO-LO	TO	TO-LO	Attributions	TO-LO	Attributions $\Delta\nu$ (cm ⁻¹) ²⁴ Mg1 ²⁴ Mg2 ³⁰ Si ¹⁸ O			
B _{1u}											207-207	6.3	0.6	0.2	2
	275	273	T(Mg1),T(Mg2)	274.2	ext	275.7-275.9	274-277	276.1	274-278	T(Mg1), T(Mg2)	278-279	8.3	4.5	0	1
	292	292	T(Mg1)	288.7	ext	293-299.4	82-307	291.2	296-318	T(Mg1)	290-313	5.9	3.5	0.7	3.3
	306	303	T(Mg1)			309-313		304.5			313-320	2.3	0	0.1	13.6
						365-371	403-410	408.4	365-371	R(SiO ₄)	420-426	8.7	0.6	0.2	20.5
	411	411	T(Mg1), R(SiO ₄)	415.0	v2	412-450	411-451	415.1	423-459	R(SiO ₄)	428-461	3.7	0	0.4	8.6
	480	478	ext	473.6	ext	463-482	472-482	476.3	483-489	v2	490-499	1.3	0	2.3	22.2
	514	507	v4	500.8	v4	502-538	501-580	502.2	502-585	v4	514-592	0.8	0.1	1.8	24.4
				531.0		543-573									
	892	877	v3	871.0	v3	865-957	869-1008	873.8	885-994	v3	874-1005	0.2	0	12.1	28.5
			962.0												
B _{2u}	145	144	T(SiO ₄), T(Mg1)			141.8-143.8	140-143	143.4	201	T(Mg1, TSiO ₄)	143-144	1.7	0.1	1.2	4
	277	277	T(Mg2)	275.8	ext	268-276	275-278	276.5	280-283	T(Mg1)	277-277	0.5	9.1	0.9	1.2
	287	287	T(Mg1)	290.0	ext	290-298	283-305	288.6	294-313	T(Mg1), T(Mg2)	292-312	4.9	0.9	1.2	2.7
						300-307.6									
	349	349	T(Mg2)	350.5	ext	345-375	341-371	348.2	352-376	T(Mg2)	350-387	1.2	4.6	0.1	8.5
	395	393	T(Mg1)	393.8	v2	398-408	390-406	395	400-412	T(Mg1)	403-417	9.9	0.9	0.1	8.8
	416	416	ext	415.6	ext	418-438	415-439	416.4	421-426	R(SiO ₄)	432-453	2	2.5	0.2	15.3
	458	455	T(Mg1)	455.9	ext	452-488	456-484	455.8	465-493	v2	465-495	11.3	0	0	13.8
	510	505	v4	505.6	v4	504-511	503-511	505.9	510-516	v4	517-520	4.9	0.2	1.2	18
	528	525	v4	526.8	v4	520-572	526-572	526.5	537-597	v4	535-588	1.2	1.5	3.7	19.5
											638-638	1.8	1.6	5.5	23.6
	839	838	v1	838.0	v3	828-844	830-841	838.8	838-843	v1	835-843	0.3	0.2	3.3	44.1
	885	875	v3	875.0	v3	865-961	866-962	872.5	882-979	v3	870-966	0.8	0.1	7.7	32
	982	981	v3	983.0	v1	983-996	983-995	984.2	987-993	v3	989-999	0.2	0.1	15.6	28.5
				1080.0											
	B _{3u}	204	203	T(Mg1), T(SiO ₄)			200.8-201.4	199-201	200.8	201	T(Mg1), T(SiO ₄)	206-207	3.1	0.3	1.4
276		275	T(Mg2), T(Mg1)	274.5	ext	274.8-276	274-276	274.6	274-276	T(Mg1), T(Mg2)	275-276	3.6	6.1	1	0.9
293		292	T(Mg2), T(Mg1)	292.8	ext	293.7-297.8	289-297	294	293-298	T(Mg1)	294-300	3	9	0.1	3.3
						309.1-313.1									
318		318	T(Mg1)	318.5	ext	319.3-321	316-320	319.5	320-323	T(Mg1)	322-323	5.9	2	2.6	2.7
							348-351								
380		378	T(Mg1), R(SiO ₄)	377.5	v2	377-388	374-384	379.1	378-386	T(Mg1)	388-398	4.2	1.2	0.2	15.8
408		403	T(Mg1), R(SiO ₄)	404.0	ext	405-430	397-420	402.6	403-469	R(SiO ₄)	412-473	4.7	2.1	0.1	11.3
				438.0	ext	434-463	420-463								
											476-482	5.9	1.2	1.6	18.5
504		501	v4	497.6	v4	505-511	498-544	501.5	498-544	v2	513-539	8.6	0.2	0.2	17
									562-566	v4	540-563	4.7	0.2	0.3	19.2
611		610	v4	601.0	v4	600.8-644	601-650	603.8	601-645	v4	614-660	1.7	0.4	6	22.4
852		844	v1	837.5	v1	840.8-842	833-839	841	838-845	v1	838-838	0.4	0.1	0	47.1
				877.2											
960		956	v3	956.7	v3	950.1-961	952-961	957.9	957-963	v3	962-971	0.8	0	13.7	29.7
982	974	v3	978.0	v3	987.5-991	971-1089	976.4	980-1086	v3	982-1086	0.2	0.1	15.6	28.5	

Tableau 2 : Positions et attributions des modes de la forstérite issues de cette étude pour les trois polarisations et comparaison avec les valeurs de la littérature.

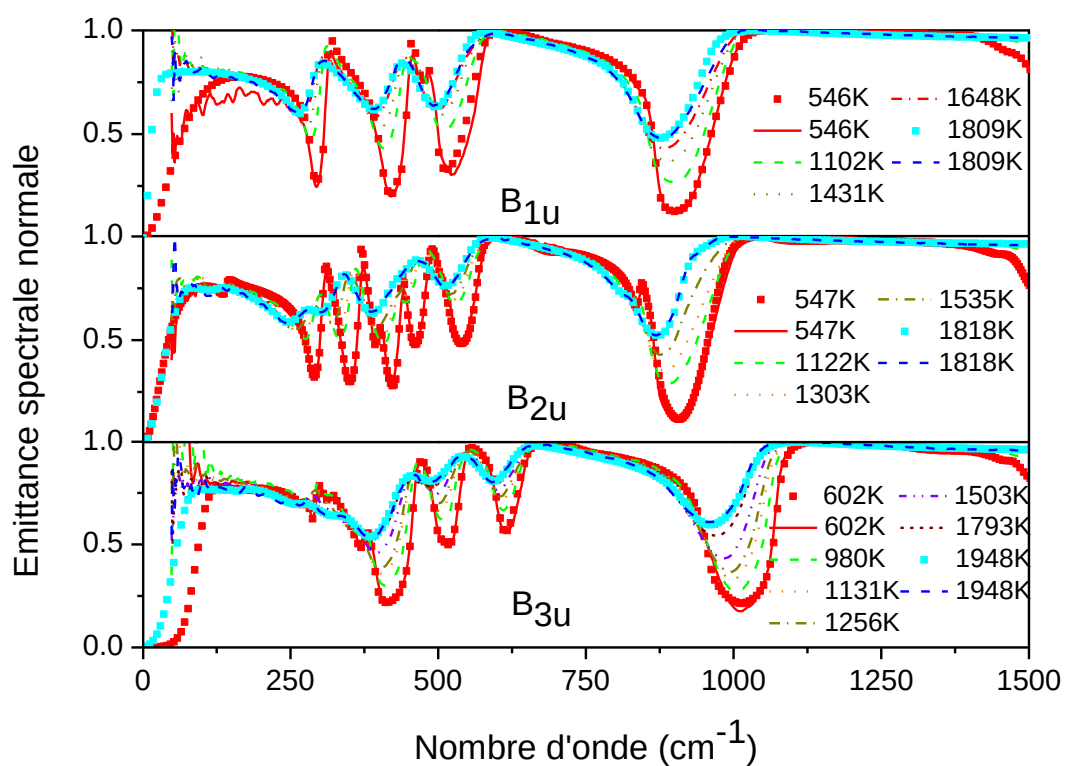


Figure 33 : Émittance spectrale normale de la forstérite pour les trois polarisations en fonction de la température dans la zone opaque. Les symboles représentent des exemples d'ajustement.

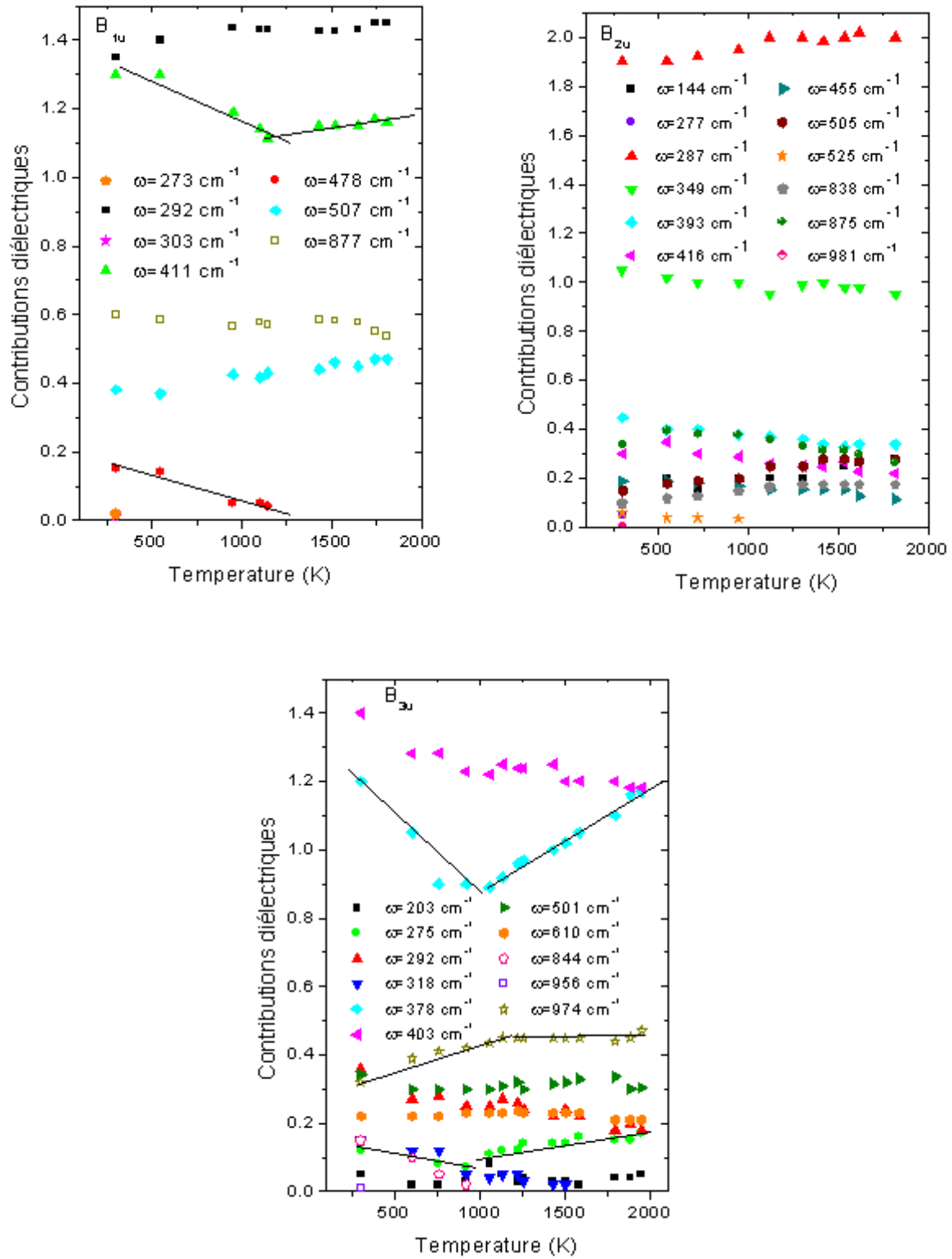


Figure 34: Evolution en température des contributions diélectriques dans la zone des vibrations de réseau pour les trois polarisations de la forstérite.

Comme on peut le vérifier sur ces figures, le mode à 411 cm⁻¹ (symétrie B_{1u}) attribué par Servoin et Piriou à un mode interne du tétraèdre ν_2 n'est pas cohérent avec le comportement

en température de la contribution diélectrique de ce mode, qui diminue jusqu'à 1100K puis augmente jusqu'au point de fusion. Dans un tétraèdre régulier, le mode ν_2 n'est pas actif IR, il est donc attendu que son activation due à une distorsion du tétraèdre donne une signature plus faible que celle d'un mode ν_4 actif en IR et que son intensité diminue avec la diminution de la distorsion du tétraèdre. Noel et al. attribuent ce mode à une libration du tétraèdre SiO_4 , cependant l'effet isotopique montre aussi une contribution significative des cations. Comme le montrent les vecteurs propres donnés par Noel et al., ce mode est un mode mixte impliquant une translation de Mg et la libration du tétraèdre SiO_4 . La diminution de sa contribution diélectrique peut être expliquée par l'augmentation de la mobilité du Mg1 dans la direction c. A partir de 1200K, Mg1 ne contribue plus, et le mode commence à suivre l'évolution également observée pour les modes à 292 et 507 cm^{-1} dans la même polarisation. La disparition progressive du mode à 478 cm^{-1} (B_{1u}), dont l'activité IR est due à l'oscillation d'un des atomes O1 dans la direction c, peut-être expliquée là aussi par la déstabilisation de cette vibration à cause de la mobilité croissante du Mg1 dans cette même direction. Une contribution mixte peut également être attribuée au mode à 378 cm^{-1} (B_{3u}), de la même manière que le mode à 411 cm^{-1} . La disparition des modes de symétrie B_{3u} à 318 cm^{-1} et 275 cm^{-1} peut également être expliquée par la mobilité du Mg1.

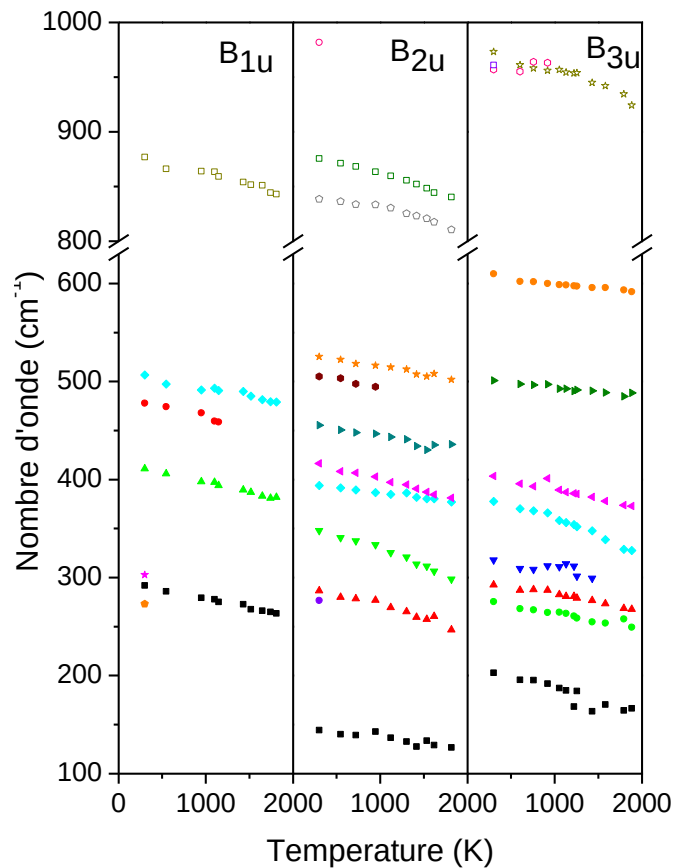


Figure 35: Evolutions en température des positions en fréquence des phonons pour les trois polarisations de la forstérite.

Le comportement en température des contributions diélectriques des modes suivant les polarisations a et c ont des comportements similaires, montrant des changements de pentes ou des disparitions autour de 1200 K, alors que la polarisation suivant b semble moins impliquée par un changement de comportement de la forstérite à cette température. Une raison possible est que la distance entre les ions Mg1 est beaucoup plus longue suivant l'axe b. La littérature montre également des changements de comportement des propriétés vibrationnelles. Kolesov et al (2004) ont reporté une légère discontinuité autour de 1100K dans la position d'un mode actif en Raman (à 220 cm^{-1}). Cette anomalie est amplifiée dans la forstérite enrichie en fayalite et le paramètre de Grüneisen associé à ce mode est dépendant de la température, ce qui n'est pas le cas pour les autres modes. Les auteurs ont attribué cette anomalie dans la forstérite enrichie en fayalite à la présence d'une diffusion cationique, c'est-à-dire, une migration des ions Fe^{2+} dans les sites M1 avec l'augmentation de la température. Ils ont également calculé la différence de fréquence entre deux modes ν_1 et ν_3 , et ont observé la présence d'un maximum autour de 1020K, qu'ils ont attribué à une diminution du couplage à haute température. La présence de cette anomalie implique que le tétraèdre est impacté par la

migration cationique. Morozov et al. (2007) ont effectué des mesures de spectroscopie Mössbauer sur de l'olivine synthétique pour étudier la répartition des cations Fe et Mg entre les deux sites M1 et M2 et ont conclu à une diminution du fer dans le site M2 avec l'augmentation de la température. Tous ces résultats confirment l'existence d'un désordre cationique augmentant avec la température dans la forstérite. Ainsi, bien qu'aucune transition de phase structurale n'ait été reportée pour la forstérite, les liaisons chimiques et la dynamique de réseau sont fortement impactées. Ce désordre dynamique est très certainement à l'origine de la diminution de la distorsion des tétraèdres SiO_4 au-delà de 1200K et du renforcement de l'anharmonicité.

La Figure 36 montre l'évolution en température de l'émittance de la forstérite pour les trois polarisations dans la zone de semi-transparence.

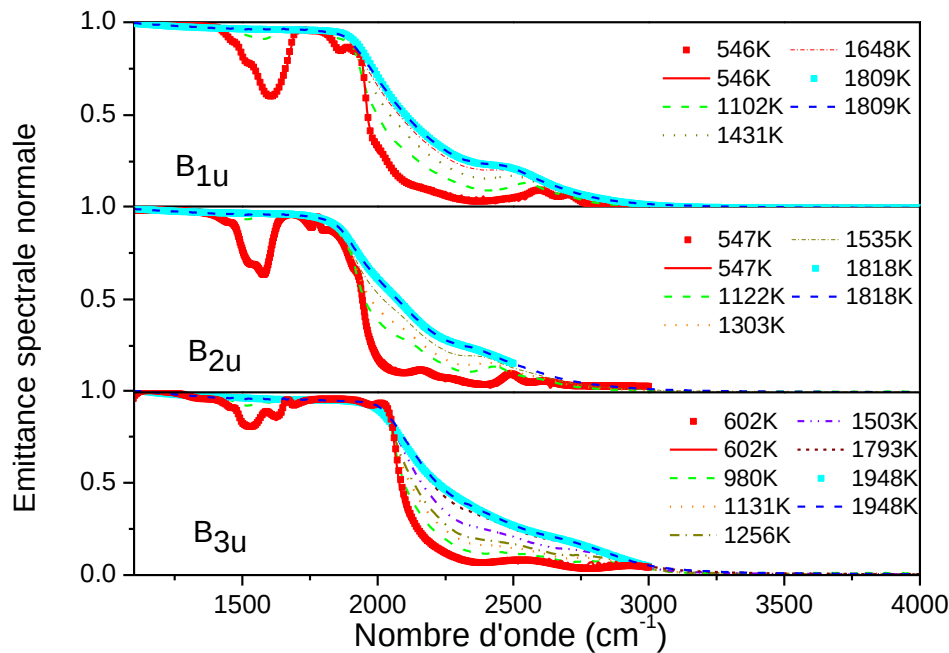


Figure 36: Émittances spectrales normales de la forstérite pour les trois polarisations en fonction de la température dans la zone de semi-transparence. Les symboles représentent des exemples d'ajustement.

Comme on peut l'observer sur les graphes, aucune remontée de l'émittance n'est présente dans la zone de transparence avant la température de fusion.

Un moyen de suivre l'évolution de l'anharmonicité du réseau est d'étudier le comportement en température des processus multiphonons dans la zone de semi-transparence via les contributions à la self-énergie. La Figure 37 montre les dépendances en température des positions et des intensités de quelques contributions de la zone des multiphonons pour les trois polarisations.

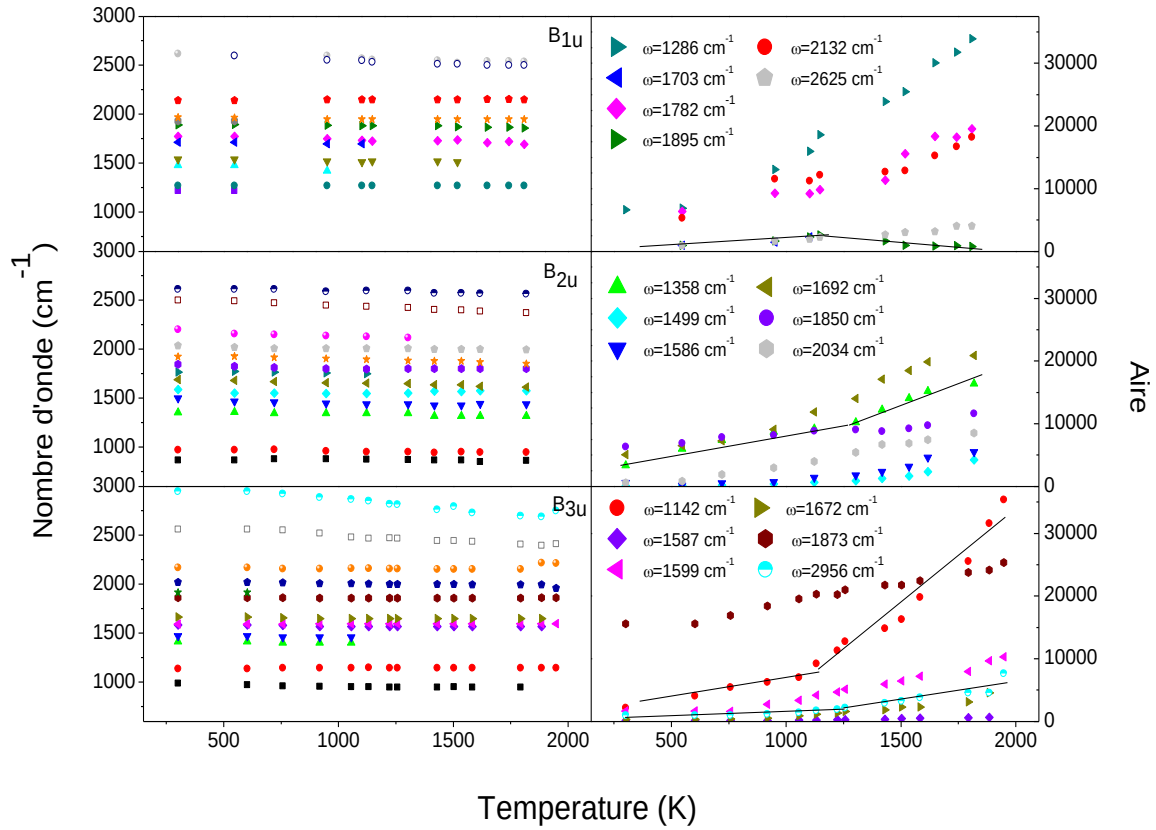


Figure 37: Evolutions en fonction de la température des positions et des aires de quelques contributions dans la zone des multiphonons.

Encore une fois, des changements de comportement apparaissent autour de 1200K. Ceci confirme le renforcement soudain de l'anharmonicité du réseau et le lien avec le désordre dynamique provoqué par la mobilité des cations Mg1. Au-dessus de 1200K, cette mobilité cationique devient suffisamment importante pour provoquer des changements de comportements dans la dynamique de réseau et dans l'évolution de la structure des tétraèdres SiO₄.

La simulation des données expérimentales dans le cas de la forstérite par le modèle de fonction diélectrique semi-quantique a permis de confirmer l'important renforcement de l'anharmonicité du réseau et le lien avec la mobilité cationique. Aucune remontée d'émittance dans la zone de transparence n'a été observée avant la fusion, dans un matériau qui présente pourtant une forte anharmonicité et une mobilité cationique importante. Tout comme dans le cas de la silice, le phénomène d'opacification n'apparaît pas, avant la température de fusion. Ce mécanisme d'absorption n'apparaît donc pas automatiquement dans un système ordonné. Nous pouvons ainsi nous interroger sur le lien entre l'absence de phénomène d'opacification et la présence de tétraèdres SiO₄ dans le système. Afin de comprendre si l'absence de ce mécanisme d'absorption est corrélée avec la présence d'atomes de silicium ou avec la

présence de tétraèdres, un monocristal d'aluminate de lithium, contenant des tétraèdres AlO_4 avec un environnement chimique différent, a été étudié.

IV.2 Aluminate de lithium

IV.2.1 Structure

LiAlO_2 possède 4 polymorphes connus : la phase tétragonale $\gamma\text{-LiAlO}_2$, stable à pression ambiante (composée de tétraèdres AlO_4 et LiO_4), la phase orthorhombique $\beta\text{-LiAlO}_2$ possède la même coordination que $\gamma\text{-LiAlO}_2$, et deux autres polymorphes synthétisés à haute pression : $\alpha\text{-LiAlO}_2$ (structure hexagonale), et $\delta\text{-LiAlO}_2$ (structure tétragonale ainsi qu'une densité supérieure à $\gamma\text{-LiAlO}_2$) obtenues grâce à une technique haute pression. D'autres polymorphes sont également obtenus (Lei et al. 2008). A pression ambiante, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ne subit aucune transition de phase connue. Le groupe d'espace de $\gamma\text{-LiAlO}_2$ est $P4_12_12$. Ses paramètres de maille sont : $a = (5.1687 \pm 0.0005 \text{ \AA})$ et $c = (6.2679 \pm 0.0006 \text{ \AA})$. La Figure 38 montre la structure cristalline de $\gamma\text{-LiAlO}_2$.

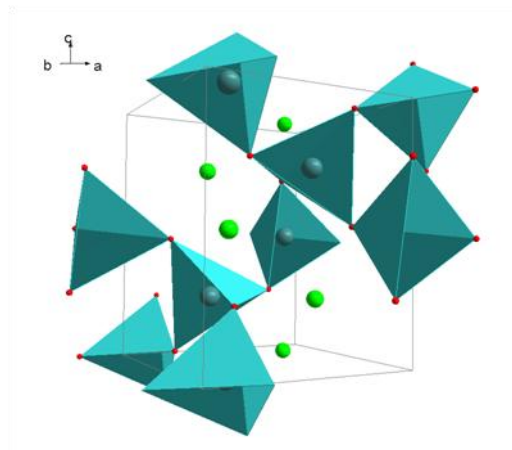


Figure 38: Structure cristallographique de $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Les tétraèdres AlO_4 sont en bleu et les atomes de Li en vert.

IV.2.2 Analyse infrarouge

Les cristaux de LiAlO_2 ont été fournis par la société MTI corporation. L'échantillon étudié est un monocristal d'épaisseur 0,5mm, de 5mm de côté, optiquement polis sur les deux faces et possédant une pureté de 99.99%. Les mesures ont été faites dans le plan (100). La figure 39 représente les spectres d'émittance spectrale normale ainsi que deux exemples d'ajustement.

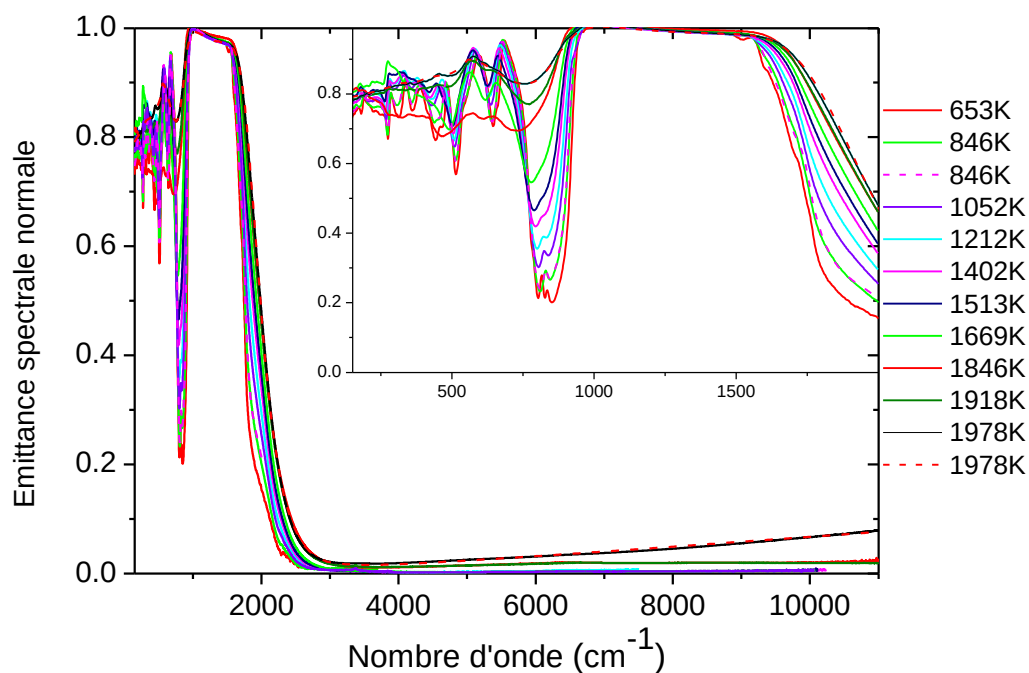


Figure 39: Émittance spectrale normale de l'aluminate de lithium en fonction de la température. Les pointillés représentent des exemples d'ajustement.

A première vue, les spectres semblent évoluer régulièrement avec la température, jusqu'à 1669K, où un changement de forme du spectre expérimental est observé dans la zone des vibrations de réseau. En effet, au-delà de 1513K, l'évolution en température ne suit plus le comportement naturel attendu, la mesure à 1846K montre la présence d'un changement de structure qui coïncide avec l'apparition d'une remontée de l'émittance dans la zone de transparence. Les positions et contributions diélectriques des phonons permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur l'évolution de la dynamique de réseau (Figure 40).

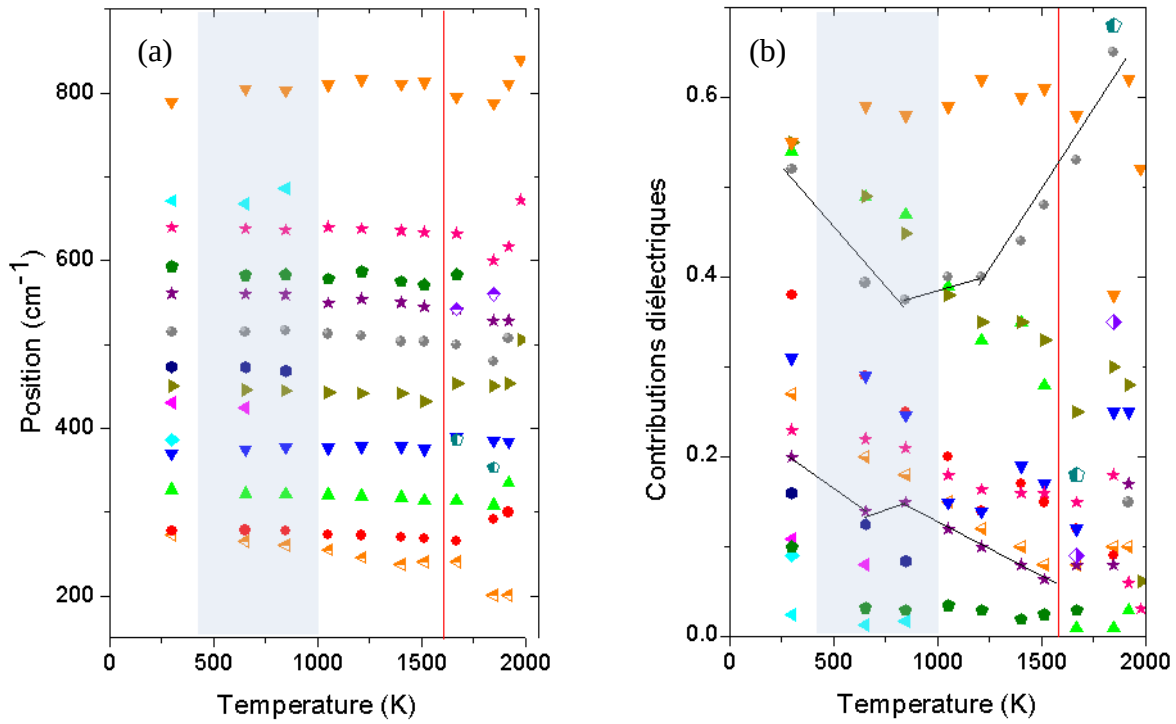


Figure 40: Positions (a) et contributions diélectriques (b) des modes de vibration en fonction de la température.

Comme prévu par la théorie des groupes, 14 modes de vibration actifs IR sont visibles à 20°C. Avec l'élévation de la température, on peut distinguer deux régions où interviennent des changements importants de l'évolution des positions et des contributions diélectriques. A basse température (entre 600 et 1000K), on observe la disparition de plusieurs phonons. Le mode à 380 cm^{-1} a déjà disparu dans la mesure à 650K, le mode à 430 cm^{-1} n'est plus visible à partir de 840K et les modes à 470 et 670 cm^{-1} disparaissent en dessous de 1000K. L'évolution en température des contributions diélectriques de nombreux modes présente aussi des anomalies. On observe, par exemple, une brusque diminution de la contribution diélectrique du mode à 590 cm^{-1} après 600K, puis une faible évolution avec la température au-delà, celle du mode à 520 cm^{-1} diminue jusqu'à 600K puis augmente jusqu'à la fusion. A partir de 1600K, deux contributions supplémentaires à environ 350 et 550 cm^{-1} doivent être ajoutées dans le modèle de fonction diélectrique semi-quantique pour simuler convenablement les spectres à 1669 et 1846K. Ces deux contributions semblent redsparaître à l'approche de la fusion.

Nous allons nous intéresser tout d'abord à l'évolution du composé à basse température. La disparition de modes et l'évolution de certaines contributions diélectriques semblent indiquer l'activation progressive d'un désordre dynamique au sein de la structure. Des résultats de la littérature viennent confirmer cette hypothèse. Une étude récente de la diffusion du lithium par RMN (^7Li), depuis la température ambiante jusqu'à 1100K, a révélé une mobilité des

cations Li qui débiterait à une température proche de 600K (Indris et al., 2006). Les auteurs ont obtenu un coefficient de diffusion du lithium de $10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ avec un saut de longueur égale à la plus proche distance des atomes de Li, c'est-à-dire $3\text{\AA}$ environ. Des calculs de dynamique moléculaire ont également été menés par Jacobs et al. (1996) en fonction de la température. Les fonctions de distribution radiales partielles ont été évaluées pour chaque liaison et quatre températures différentes : 300, 600, 1000, et 1200K. A partir de 600K, la fonction de distribution de la liaison Li-O confirme une évolution vers une structure moins cristalline, ce qui n'est pas le cas des autres liaisons. La fonction de distribution partielle de la liaison Al-O ne varie pas avec la température. Ces résultats montrent que les tétraèdres AlO_4 constituent le squelette de la structure, alors qu'il existe une mobilité des cations Li mesurable dès 600K. La Figure 41 montre les dépendances temporelles du déplacement quadratique moyen relié au coefficient de diffusion pour chacune des espèces présentes dans $\gamma\text{-LiAlO}_2$ à 300 et 1200K. Les évolutions confirment l'absence de diffusion pour les espèces Al et O à 300 et 1200K. En revanche, la courbe du lithium à 1200K indique une diffusion importante de cette espèce à cette température.

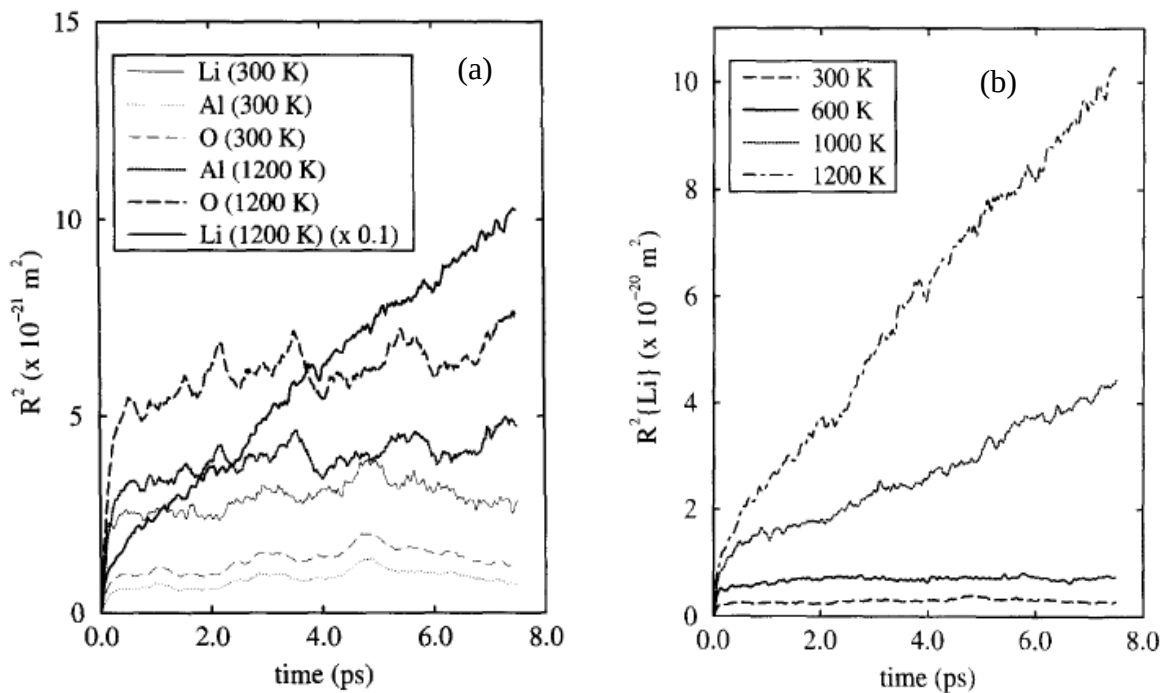


Figure 41: a) Déplacement quadratique moyen de chaque espèce présente dans LiAlO_2 en fonction du temps et de la température, b) Déplacement quadratique moyen du lithium en fonction du temps et de la température (Jacobs et al, 1996).

Tous ces résultats sont en faveur d'une mobilité des cations de lithium à travers le réseau débutant dès 600K. Bien que, dans le cas de la forstérite, l'importante dynamique de réseau ne

semble pas être à l'origine d'un phénomène d'opacification, dans le cas de l'aluminate de lithium, une remontée de l'émittance est observée avant la température de fusion. Il est donc important d'étudier l'éventuelle influence de la mobilité ionique sur le phénomène d'opacification. Afin de confirmer ce désordre dynamique, qui semble impacter les cations lithium mais également les tétraèdres AlO_4 à plus haute température, nous avons effectué des mesures en RMN du solide sur le noyau d'aluminium en température.

IV.2.3 Analyse par spectroscopie RMN du solide

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique qui permet de sonder l'environnement local des atomes dans une structure qu'elle soit cristalline ou amorphe. La RMN peut apporter ainsi des informations à la fois structurales (coordination, distances, angles de liaisons...) et dynamiques (diffusion). L'isotope de l'aluminium détectable en RMN, l'aluminium-27 (^{27}Al), est un noyau quadripolaire (spin nucléaire $I=5/2$) assez sensible du fait de son abondance naturelle de 100 % et de son rapport gyromagnétique élevé (réceptivité molaire relative $^1\text{H}=21\%$).

Les spectres RMN ^{27}Al à haute température sur $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ont été obtenus sur un spectromètre *Bruker Avance III 850MHz* opérant à un champ magnétique statique de 20 T. La sonde utilisée est une sonde statique monocanal développée pour faire des expériences RMN jusqu'à 1500 °C. L'échantillon sous forme de poudre est placé dans un creuset céramique étanche en nitrure de bore (BN). Ce dernier est ensuite chauffé directement à l'intérieur de la sonde RMN à l'aide d'un laser CO_2 de puissance 250W.

Trois types d'expériences RMN ont été effectués avec des impulsions sélectives de la transition centrale (champ radiofréquence $\text{RF}=5\text{ kHz}$) :

- Une expérience de base à une impulsion.
- Mesure des temps de relaxation longitudinal T_1 (expérience de saturation – récupération) et transversal T_2 (expérience d'écho de spin).

La mesure des temps de relaxation permet d'avoir des informations sur la dynamique dans l'environnement local de l'aluminium.

Les spectres RMN ^{27}Al (expérience à 1 impulsion) sont regroupés sur la Figure 42, en fonction de la température.

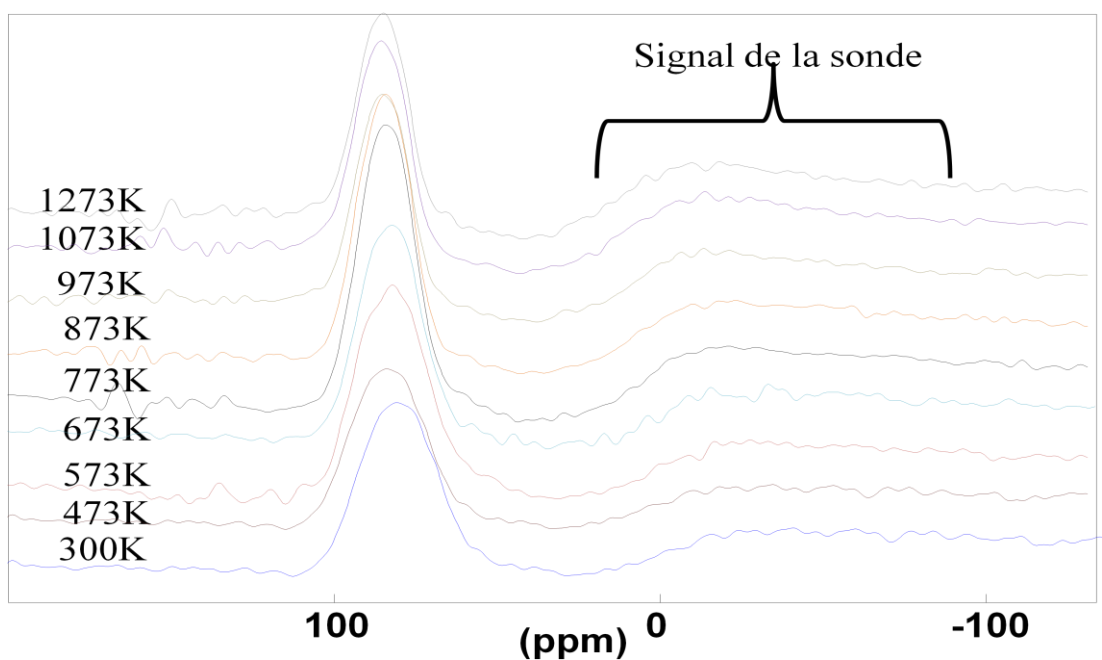


Figure 42: spectres RMN ^{27}Al en fonction de la température

Chaque spectre RMN ^{27}Al est composé de deux contributions : la plus intense, située à environ 70 ppm est attribuée aux espèces Al en environnement tétraédrique (AlO_4). Celle, à plus faible intensité, autour de -30 ppm est un signal parasite correspondant à un signal de sonde (céramique de protection placée autour du creuset). A première vue, il semblerait que la raie signant l'environnement AlO_4 soit moins large lorsque la température augmente. En simulant cette raie avec le logiciel *dmfit* (Massiot et al., 2002) en considérant une forme Gaussienne, nous avons reporté la largeur à mi-hauteur en fonction de la température, ainsi que les temps de relaxations longitudinal (T_1) et transversal (T_2) (Figure 43).

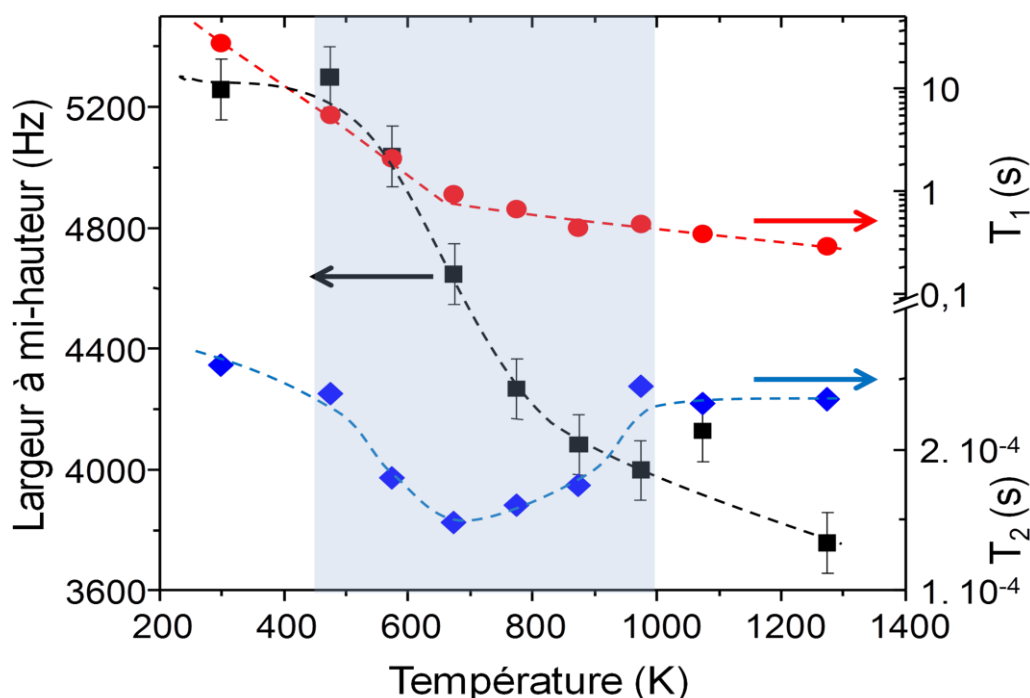


Figure 43: Evolution en température de la largeur à mi-hauteur des spectres ^{27}Al RMN ainsi que les temps de relaxation longitudinal (T_1) et transversal (T_2)

L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température des spectres RMN montre une brutale diminution entre 500 et 750K. Le temps de relaxation longitudinal T_1 montre un changement de pente autour de 650K et le temps relaxation transversal T_2 indique un changement de comportement également dans la même gamme de température. L'allure de la courbe diminue jusqu'à environ 700K puis augmente jusqu'à 1000K, où l'évolution semble constante jusqu'à 1300K. Ces évolutions sont inhabituelles et confirment les premières observations en analyse IR, une dynamique du réseau qui impacte les tétraèdres AlO_4 .

IV.2.4 Conductivité électrique

Des mesures de conductivité électrique ont aussi été effectuées sur LiAlO_2 jusqu'à 1000K. La Figure 44 présente celles-ci sous une forme graphique de type Arrhenius.

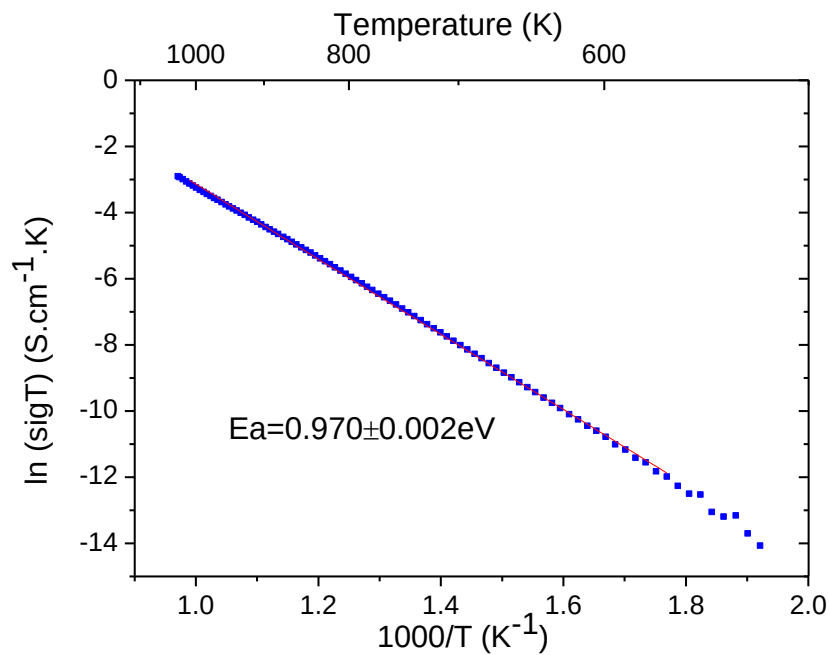


Figure 44: Dépendance en température de la conductivité de LiAlO_2 dans une représentation graphique de type Arrhénius.

γ - LiAlO_2 présente une variation importante de la conductivité sur la gamme de température mesurée. L'évolution en température est activée thermiquement avec une énergie d'activation de 0.96 eV. Le phénomène à l'origine de la conductivité de ce composé est la diffusion des cations de lithium (Wen et al., 2004; Alessandrini et al., 1995).

La mobilité cationique, déjà observée dans la littérature, est confirmée dans γ - LiAlO_2 avec trois techniques différentes: spectroscopie d'émission IR, RMN (^{27}Al) et conductivité électrique, dans une gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 1300 K. Ce désordre dynamique apparaît dès les basses températures, mais tout comme dans le cas de la forstérite, le phénomène d'opacification n'apparaît pas dans cette gamme de température. Cependant, il reste à comprendre la remontée de l'émittance dans la zone de transparence apparaissant à 1846 K (plus de 100°C avant la température de fusion).

IV.2.5 Comportement de LiAlO_2 à haute température

Afin de mieux illustrer le changement de comportement intervenant autour de 1600 K, la Figure 45 reporte quelques spectres expérimentaux dans cette gamme de température.

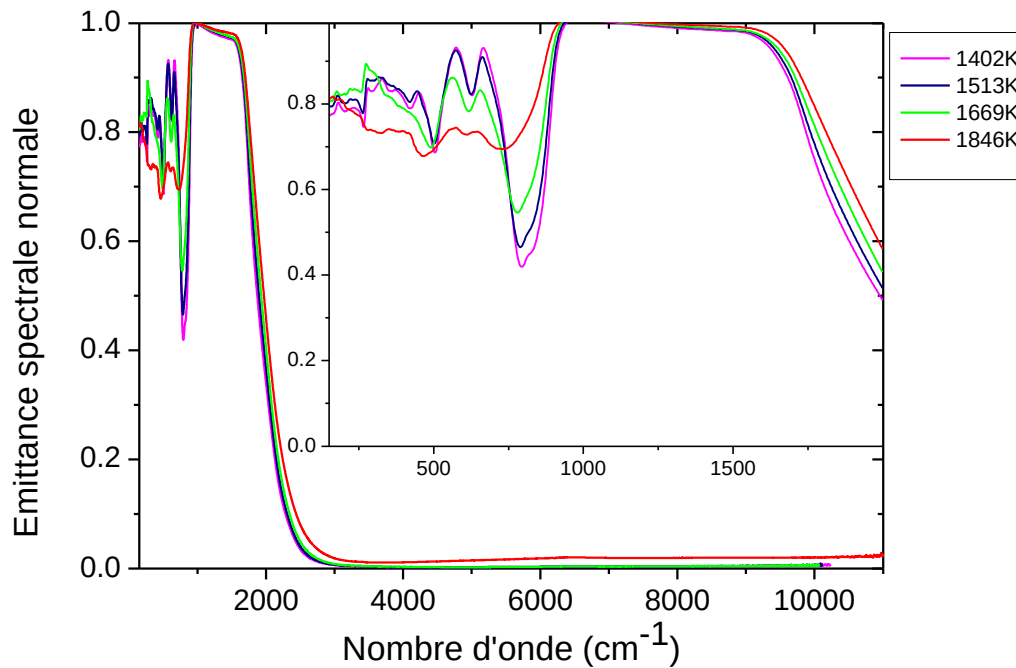


Figure 45: Émittance spectrale normale de l'aluminate de lithium en fonction de la température.

Les spectres mesurés à 1402K et 1513K précèdent le brusque changement de comportement et donnent un aperçu de l'évolution naturelle attendue en température pour ce cristal. A 1669K, on observe un premier écart dans l'évolution avec une augmentation inattendue du poids spectral entre 300 et 700 cm^{-1} . Le spectre à 1846K est encore plus impacté et est caractéristique d'une augmentation importante de l'absorption dans cette même gamme spectrale. On observe également une évolution importante du mode à 800 cm^{-1} qui se déplace de façon beaucoup plus prononcée vers les basses fréquences et diminue fortement en intensité. Ce phonon correspond au mode d'étirement asymétrique ν_3 du tétraèdre AlO_4 . Sa disparition progressive, concomitante avec l'apparition d'un poids spectral à plus basse fréquence, pourrait être expliquée par une transformation partielle des tétraèdres en octaèdres AlO_6 , lesquels présentent des bandes d'absorption compatibles avec les changements observés (Tarte, 1967). La Figure 46 reporte la partie imaginaire de la fonction diélectrique issue de l'analyse des données pour quelques températures typiques. Comme on peut le voir sur la partie b) de la figure, les deux modes supplémentaires introduits pour ajuster les spectres à 1669 et 1846 K sont très similaires aux bandes d'absorption des octaèdres AlO_6 présents dans l'alumine α à 1865K, ce qui est en faveur de l'apparition d'octaèdres au sein de la structure LiAlO_2 à haute température.

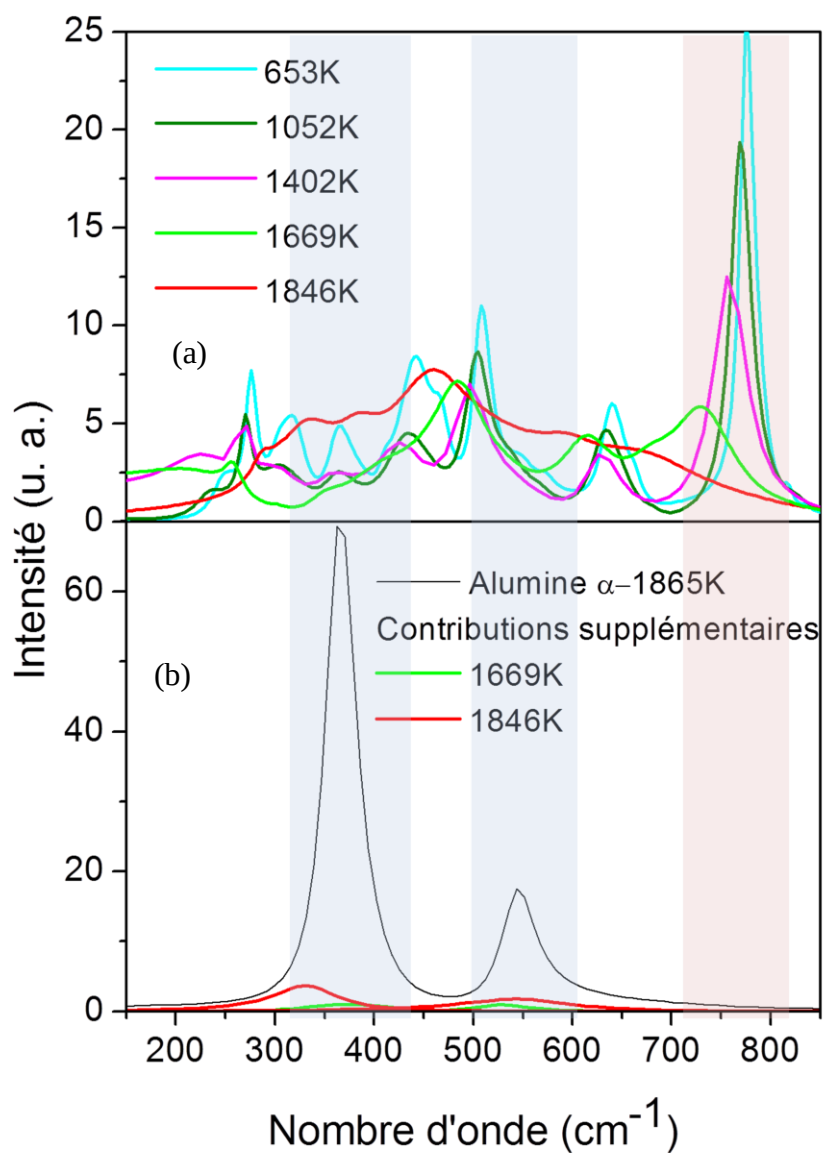


Figure 46 : (a) Partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un échantillon d'aluminate de lithium en fonction de la température (b) Partie imaginaire de la fonction diélectrique d'un échantillon d'alumine α à 1865K et contributions supplémentaires ajoutées à la simulation de LiAlO_2 à 1669K et 1846K.

La Figure 47 montre les contributions diélectriques et positions en fréquences des deux contributions supplémentaires à 1669K et 1846K et une comparaison de ces fréquences propres avec celles des modes de l'alumine α à 1865K.

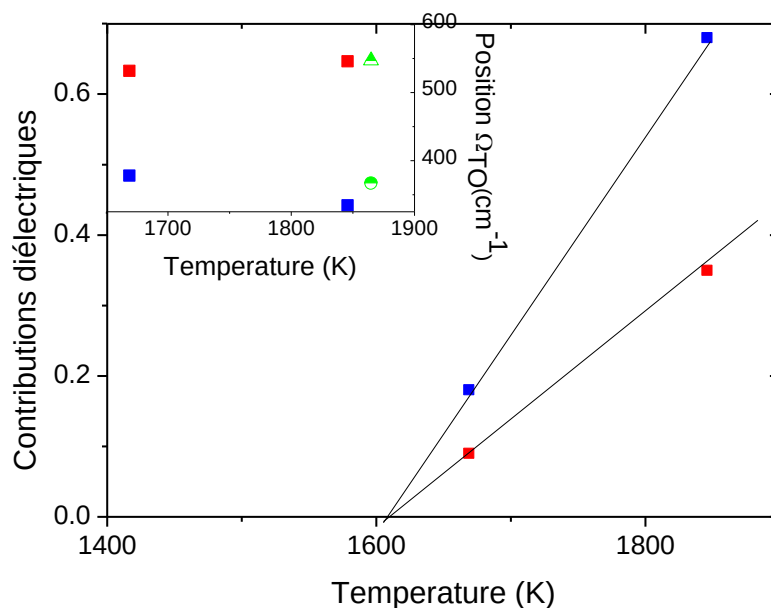


Figure 47: Contributions diélectriques des bandes d'absorptions rajoutées à 1669K et 1846K. Encart : Position de ces modes en comparaison avec les modes de l'alumine α (symboles verts)-

Une extrapolation des contributions diélectriques vers les basses températures montre que le début de la transformation de tétraèdres AlO_4 en octaèdres AlO_6 doit intervenir autour de 1600K. A notre connaissance aucune transition de phase à pression ambiante n'a été reportée dans la littérature dans cette gamme de température. Ce changement brutal observé dans les spectres d'émission et l'apparition de nouvelles composantes vibrationnelles nous a amené à penser qu'il s'agit d'un changement de phase impliquant l'apparition d'octaèdres AlO_6 vers 1600K. Pour vérifier cela, des mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées tous les 100K de la température ambiante jusqu'à 1873K.

IV.2.5.1 Diffraction des rayons X

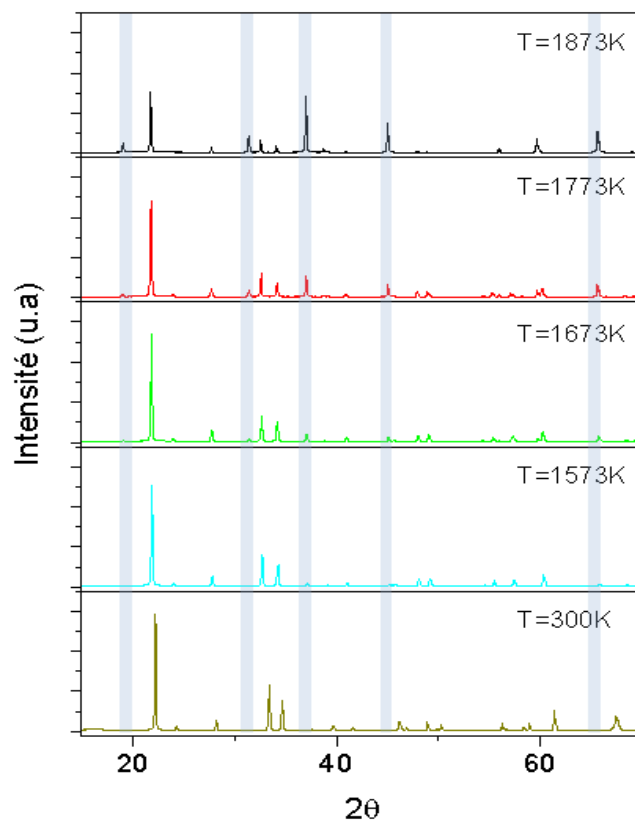


Figure 48: Diffractogrammes RX d'un échantillon d'aluminate de lithium en fonction de la température.

L'analyse en température par diffraction des rayons X montre l'apparition de nouveaux pics dès 1473K (voir Figure 48), ce qui confirme un changement de structure de LiAlO_2 . La dépendance en température de l'intensité de ces pics est illustrée sur la Figure 49. Comme on peut l'observer, l'évolution des pics normalisés à 1873K est en bon accord avec les contributions diélectriques des deux modes supplémentaires mis en évidence par l'analyse IR.

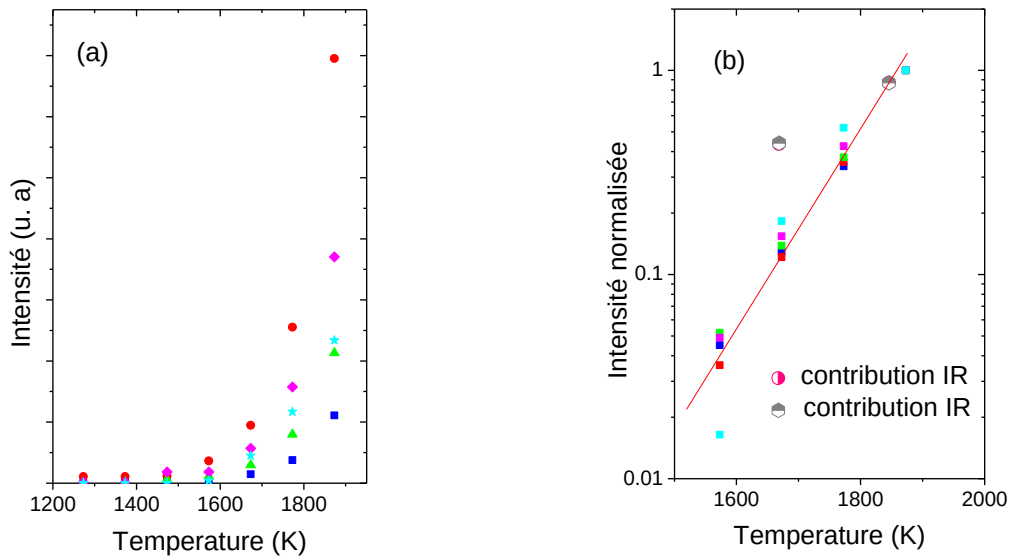


Figure 49: Intensité des pics liés à la phase σ -Al₂O₃ en fonction de la température.

En tenant compte de l'augmentation de type exponentielle de la nouvelle phase formée, comme le montre les données issues de la mesure par diffractions des rayons X, la nouvelle phase apparaîtrait aux alentours de 1500K. La faible quantité présente de la nouvelle phase ne semble pas influencer significativement le comportement émissif du spectre obtenu à 1513K. L'analyse du spectre de diffraction de la nouvelle phase formée montre qu'il s'agit d'une alumine sigma (σ -Al₂O₃). Cette structure a été synthétisée et caractérisée pour la première fois par Guse and Saalfeld (1990). Il s'agit d'une structure de type spinelle, de groupe d'espace Fd3m, contenant des tétraèdres AlO₄ et des octaèdres AlO₆. La structure peut être écrite: Al[Al_{5/3}□_{1/3}]O₄ avec des lacunes cationiques présentes uniquement dans les sites octaédriques (Figure 50).

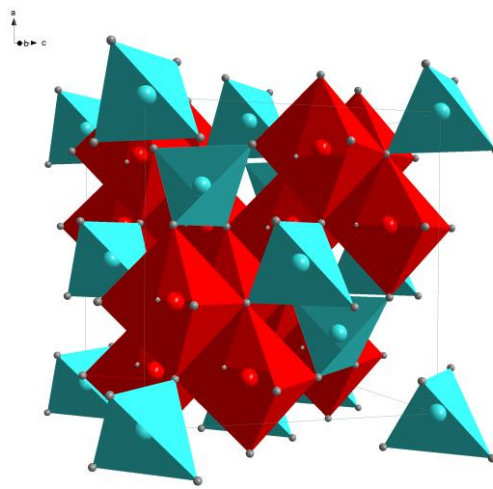


Figure 50: Structure cristallographique de σ -Al₂O₃. Les tétraèdres AlO₄ (bleu) et les octaèdres AlO₆ (rouge) sont différenciés.

La remontée de l'émittance observée à partir de 1846K semble coïncider avec l'apparition de la nouvelle phase (σ - Al_2O_3) dans le composé. Aucune opacification n'est mesurable avant cette transformation, ce qui indique qu'à l'instar de la forstérite, les tétraèdres AlO_4 de LiAlO_2 ne semblent pas être favorables à l'apparition du phénomène. En revanche, la présence d'octaèdres AlO_6 semble le déclencher. Pour poursuivre l'investigation de la relation entre structure et opacification, un monocristal de gallate de lithium, également composé de tétraèdres GaO_4 a été aussi étudié.

IV.3 Aluminate de gallium

LiGaO_2 cristallise dans le système orthorhombique avec une structure de type wurtzite, de groupe d'espace $\text{Pna}21$, à pression ambiante. Sa structure composée de tétraèdres GaO_4 est illustrée sur la Figure 51 et a été étudiée par Marezio (1965).

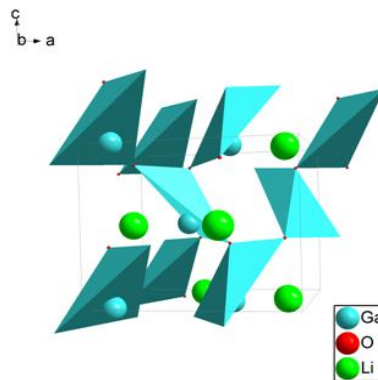


Figure 51: Structure cristallographique de LiGaO_2 . Les tétraèdres GaO_4 sont en bleu et les atomes de Li en vert.

Les spectres d'émittance présentés sur la Figure 52 ont été obtenus pour un monocristal de LiGaO_2 d'épaisseur 0,5 mm dans le plan (010). Deux exemples d'ajustement réalisés à l'aide du modèle de fonction diélectrique semi-quantique incluant en plus un terme correspondant au modèle de Drude étendu, nécessaire à la reproduction de la remontée de l'émittance dans la zone de transparence, sont aussi montrés.

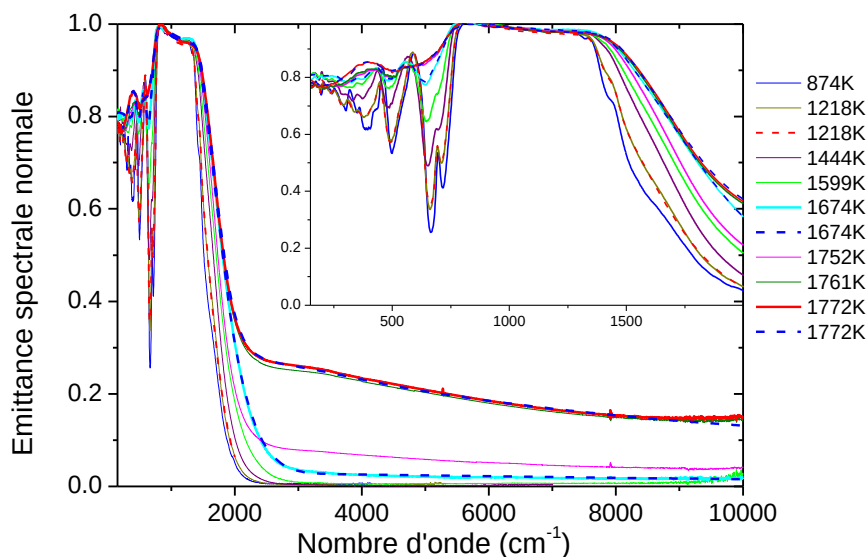


Figure 52: Émittance spectrale normale du gallate de lithium en fonction de la température. Les pointillés représentent des exemples d'ajustement.

Comme dans le cas de LiAlO_2 , il y a une augmentation de l'émittance dans la zone de transparence à partir de 1674K, bien avant la température de fusion intervenant à 1875K. Cette augmentation de l'émittance semble aller à l'encontre des conclusions précédentes puisque la structure de ce composé possède uniquement des tétraèdres à température ambiante. En réalité, il n'y a pas de contradiction car Rawn et Chaudhurib (2001) ont montré que les cristaux de LiGaO_2 se décomposent à haute température. Des mesures de diffraction des rayons X menées jusqu'à 1473K ont montré l'apparition de phases LiGa_5O_8 et Ga_2O_3 dès 1173K (Figure 53)

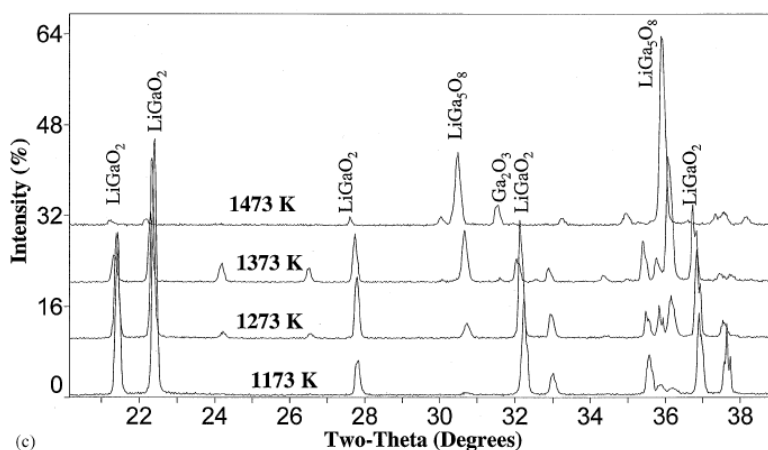


Figure 53 : Diffractogramme DRX d'un cristal de LiGaO_2 à différentes températures : 1173K, 1273K, 1373K et 1473K ((Rawn et Chaudhurib, 2001.).

L'oxyde de gallium (Ga_2O_3) possède une structure monoclinique à température ambiante et pression atmosphérique et est constitué de tétraèdres GaO_4 et d'octaèdres GaO_6 . Il existe cinq polymorphes de ce composé, cependant, la forme la plus stable à haute température est la forme monoclinique (Figure 54).

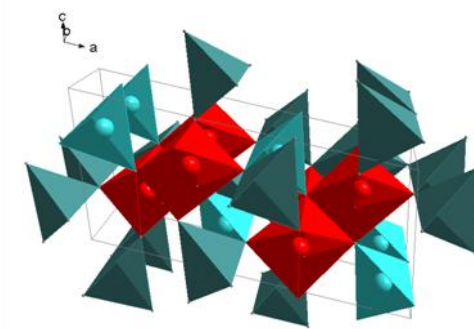


Figure 54 : Structure cristallographique de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Les tétraèdres GaO_4 (bleu) et les octaèdres GaO_6 (rouge) sont différenciés

LiGa_5O_8 cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $P4332$, les atomes de gallium occupent à la fois un environnement tétraédrique et octaédrique (Figure 55).

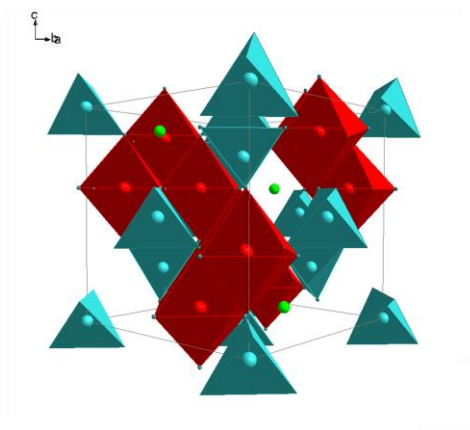


Figure 55: Structure cristallographique de LiGa_5O_8 . Les tétraèdres GaO_4 (bleu) et les octaèdres GaO_6 (rouge) sont différenciés, les atomes de Li sont en verts.

La remontée de l'émittance, à 1674K dans le cas de LiGaO_2 peut ainsi être corrélée à l'apparition d'autres phases (Ga_2O_3 et LiGa_5O_8) dans la structure. Bien que la remontée de l'émittance observée débute vers 1675K, alors que les nouvelles phases semblent apparaître dès 1173K, on peut invoquer, comme dans le cas de l'aluminate de lithium, que le phénomène d'opacification est lié à l'apparition d'octaèdres dans la structure.

Trois échantillons comportant des tétraèdres de compositions chimiques différentes (SiO_4 , AlO_4 et GaO_4) ont été étudiés. Ces trois composés présentent une mobilité cationique. Dans le cas de LiAlO_2 et LiGaO_2 , un phénomène d'opacification apparaît simultanément avec un

changement de structure et apparition d'octaèdres AlO_6 ou GaO_6 . Le phénomène d'opacification semble ainsi apparaître dans des structures comportant des octaèdres. Un dernier exemple de structure bâtie exclusivement à partir de tétraèdres est présenté dans le paragraphe suivant. Le monoxyde de zinc a l'avantage de présenter une composition chimique simple (sans la présence de cations en dehors du tétraèdre) et contrairement aux oxydes diélectriques étudiés jusqu'à présent, ZnO est un semi-conducteur contenant une concentration en porteurs électroniques libres élevée.

IV.4 Comportement émissif de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc ZnO possède une structure hexagonale de type wurtzite, de groupe d'espace $P6_3mc$. Il est composé de tétraèdres ZnO_4 . Sa structure est décrite dans la Figure 56.

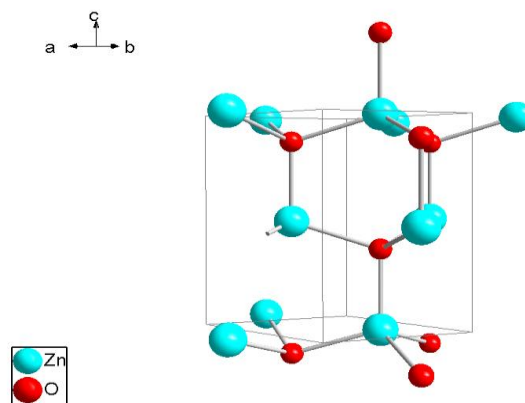


Figure 56 : Structure cristallographique de ZnO

Les énergies de formation des défauts présents dans ZnO sont données en annexe 1. Les mesures d'émittance spectrale reportées dans la Figure 57 ont été effectuées sur un monocristal de ZnO ayant une orientation (0001). Bien que la température de fusion de ce composé soit de 2250K, les mesures ont dûes être arrêtées en deçà de 1700K à cause de l'apparition de fumées.

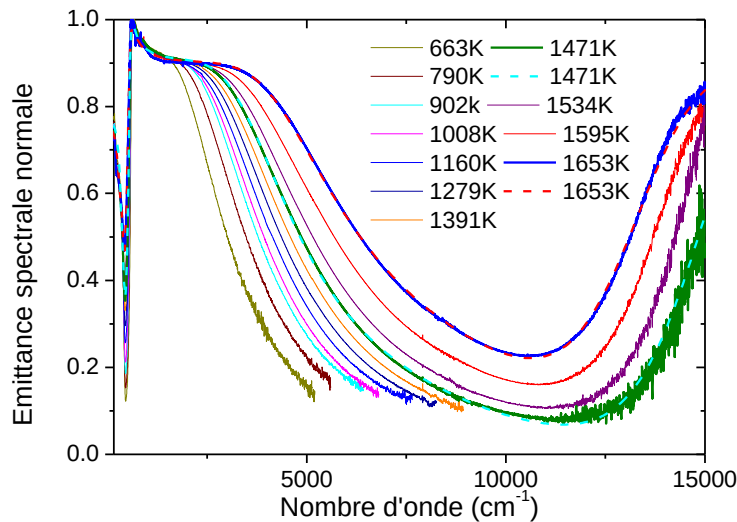


Figure 57 : Spectres d'émittance d'un monocristal d'oxyde de Zinc en fonction de la température.

Ce composé présente un comportement émissif particulier en température dans la région allant de 2500 à 8000 cm^{-1} . En effet, on observe un important déplacement du front de transmission vers les hautes fréquences et des niveaux d'émittance bien supérieurs à ceux des matériaux diélectriques présentés précédemment. Le comportement en température et la dépendance spectrale sont aussi radicalement différents de ceux observés dans les autres oxydes diélectriques. L'origine de cette absorption est certainement due au caractère semi-conducteur de ZnO et à la présence de porteurs électroniques libres dans la structure. La bande d'absorption visible à plus hautes fréquences a déjà été observée sur des spectres de photoluminescence mesurés sur des films de ZnO (Lin et al, 2001). L'étude de l'influence des conditions de recuit (température, atmosphère) des films a montré l'existence de deux bandes d'émission dont l'une est située dans la partie visible du spectre autour de 2.38eV (19200 cm^{-1}). Cette dernière dépend fortement de la température de recuit et est favorisée lors d'un recuit dans des environnements riches en oxygène. Les auteurs attribuent l'origine de cette bande à des défauts intrinsèques de l'échantillon, et plus particulièrement aux défauts d'antisite O_{Zn} , dont la différence d'énergie entre le bas de la bande de conduction et le niveau du défaut O_{Zn} est de 2.38 eV (Figure 58).

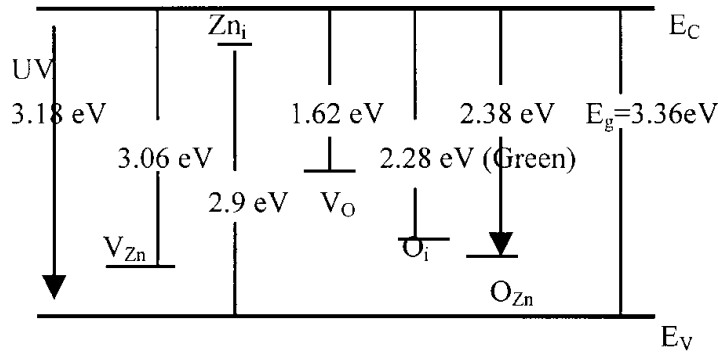


Figure 58 : Niveaux d'énergie des défauts intrinsèques de ZnO (Lin et al, 2001).

Cette bande d'émission a été observée également par Sun et al. (2010) à une position centrée autour de 522 nm (19157 cm^{-1}). Les auteurs confirment qu'elle est plus intense dans le cas d'un échantillon recuit dans des conditions riches en oxygène et attribuent également cette bande aux défauts d'anti-site O_{Zn} (Figure 59).

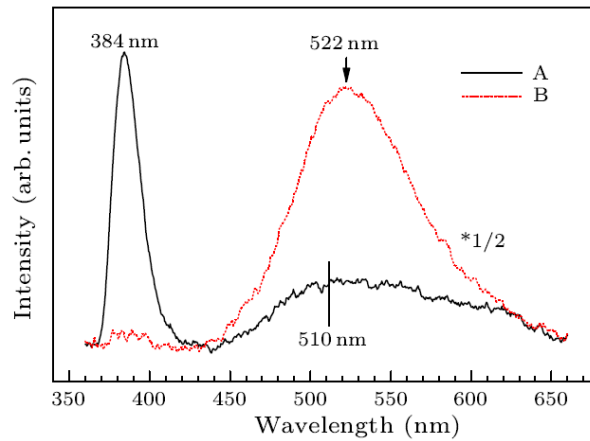


Figure 59: Spectre de photoluminescence d'un échantillon recuit sous N_2 (A) et d'un échantillon recuit sous O_2 (B) (Sun et al., 2010)

Notre ajustement des spectres d'émission a aussi nécessité l'introduction d'une absorption de type Gaussienne (G) centrée autour de 19000 cm^{-1} pour rendre compte de la bande située à haute fréquence et visible sur les spectres obtenus pour des températures au-dessus de 1471K.

La réponse des vibrations de réseau et des processus multiphonons a été prise en compte à l'aide du modèle de fonction diélectrique semi-quantique et la décroissance du front de transmission a été ajustée avec deux modèles différents F:

$$\tilde{\epsilon}(\sigma) = \epsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^n \Delta\epsilon_j \frac{\Omega_j^2}{\Omega_j^2 - \sigma^2 - 2\Omega_j\Gamma_j(\sigma)} + F(\sigma) + G(\sigma) \quad (89)$$

La Figure 60 montre l'évolution en température de la partie imaginaire de la self-énergie (a) et le comportement en température de l'aire de chaque contribution (b).

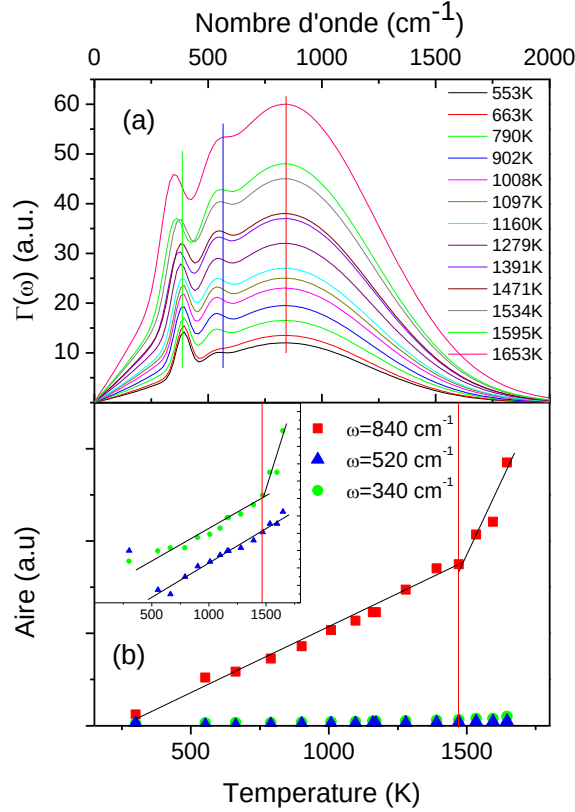


Figure 60: a) Dépendance en température de la partie imaginaire de la self énergie $P(\omega)$. b) Evolutions des aires des Gaussiennes composant la self-énergie en fonction de la fréquence et de la température.

L'évolution des aires des gaussiennes en fonction de la température montre un changement de comportement au-dessus de 1400K, et donc un renforcement de l'anharmonicité du réseau à cette température. Un changement de comportement autour de cette température a également été observé par Baeraky (2007). Ces auteurs ont mesuré la permittivité diélectrique de la poudre de ZnO pour quelques fréquences allant de 615 MHz à 3017 MHz, de la température ambiante jusqu'à 2273 K (Figure 61).

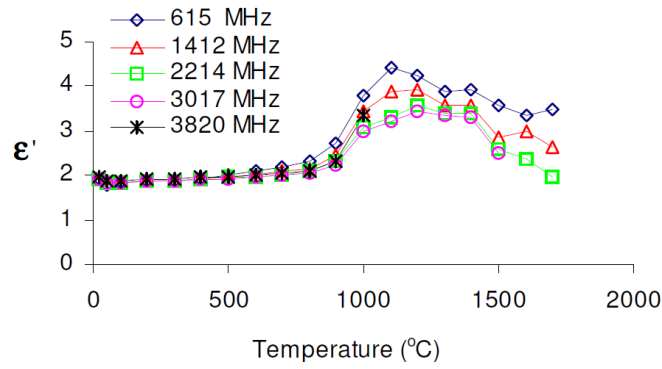


Figure 61: Partie réelle de la permittivité complexe de ZnO, en fonction de la fréquence et de la température (Baeraky 2007).

On peut s'interroger sur la validité des valeurs obtenues pour la permittivité qui restent bien en dessous de la constante diélectrique statique de ZnO valant 8.65 (Kasap et Capper, 2006) et de celle extrapolée à fréquence nulle, issue de l'analyse des données d'émittance, estimée à 7.8. Cette sous-évaluation est sûrement liée à la nature poudreuse de l'échantillon étudié. Qualitativement, les résultats restent intéressants puisqu'ils confirment l'existence du changement de comportement autour de 1400K, que nous avons aussi observé dans nos analyses IR.

L'absorption de porteurs électroniques libres dans les semi-conducteurs est souvent caractérisée par une dépendance de la fonction diélectrique en ω^{-p} (Emelie et al., 2006; Kasap et Capper, 2006; Fan et al, 1956; Gavryushin et al. 2008) :

$$\varepsilon(\omega) \propto \omega^{-p} \quad (90)$$

L'un des deux modèles qui nous a permis de reproduire l'absorption de porteurs électroniques libres inclut deux contributions relaxationnelles de type Davidson-Cole utilisant un même temps de relaxation τ :

$$F(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon_1}{(1 - i\omega\tau)^{\alpha_1}} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{(1 - i\omega\tau)^{\alpha_2}} \quad (91)$$

La Figure 62 montre les différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique issues de l'ajustement du spectre d'émission de ZnO à 1653 K.

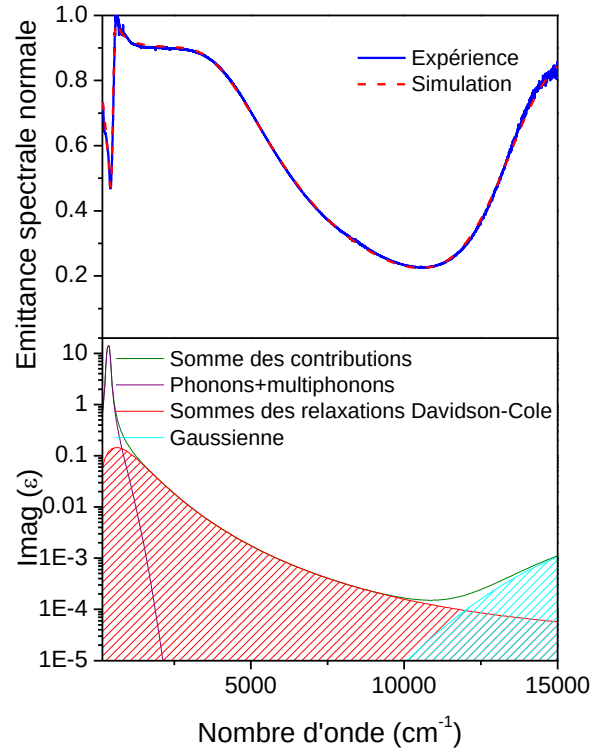


Figure 62 : a) Spectre d'émittance de ZnO à 1653K et meilleur ajustement, b) contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Comme on peut le voir sur la figure, le modèle de Davidson-Cole permet une reproduction fidèle de l'émittance dans la zone 3000-10000 cm^{-1} due à l'absorption de porteurs électroniques libres.

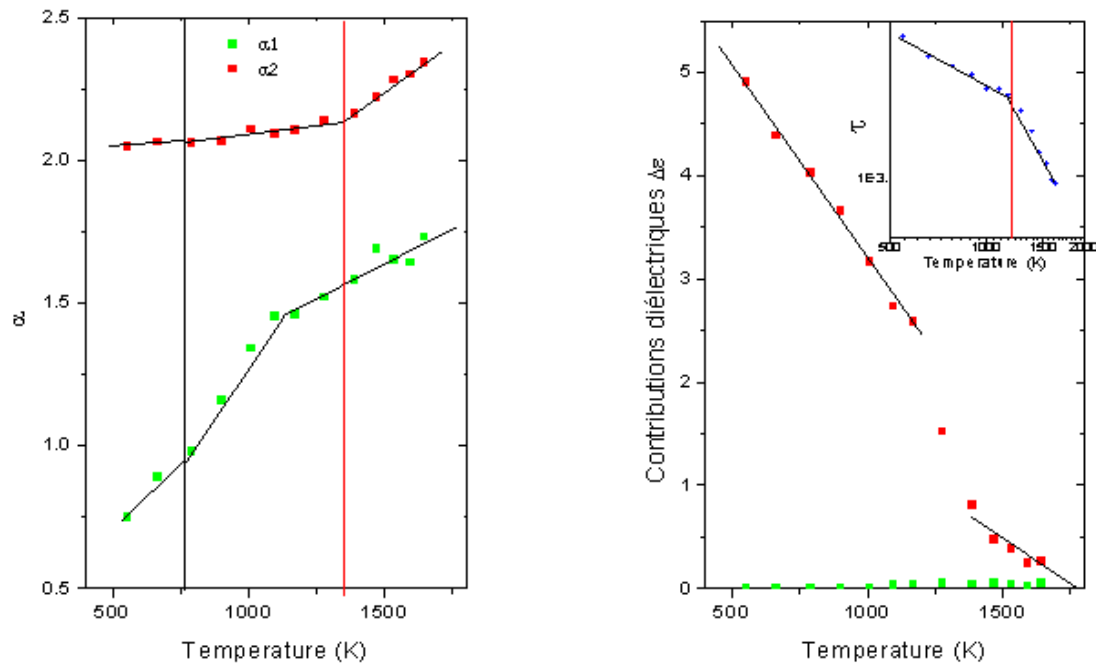


Figure 63 : Dépendance en température des exposants α et des contributions diélectriques $\Delta\epsilon$ des termes de Davidson-Cole (encart : évolution du temps de relaxation τ).

Les paramètres issus de l'ajustement montrent également un changement de comportement autour de 1300K pour la contribution diélectrique $\Delta\epsilon_1$ et pour le temps de relaxation τ . Les paramètres α_1 et α_2 semblent présenter aussi un léger changement de comportement vers 750K.

Le second modèle utilisé pour l'ajustement de la réponse des porteurs libres est constitué de deux fonctions exponentielles décroissantes ayant pour formule :

$$\text{Imag}(F(\sigma)) = A_1 \exp\left(-\frac{\sigma}{\gamma_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{\sigma}{\gamma_2}\right) \quad (92)$$

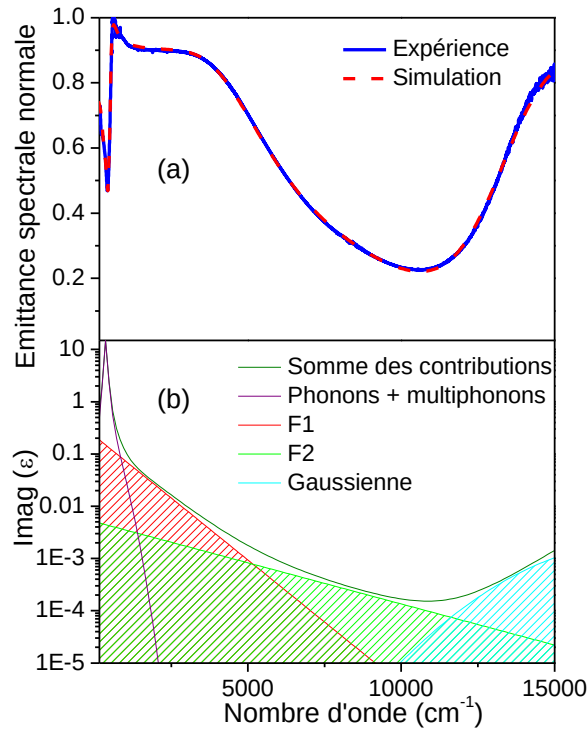


Figure 64 a) Spectre d'émission de ZnO à 1653K et son ajustement, b) Contributions à la fonction diélectrique.

L'évolution des paramètres des fonctions exponentielles utilisées pour simuler la décroissance du front de transmission est donnée dans la Figure 65.

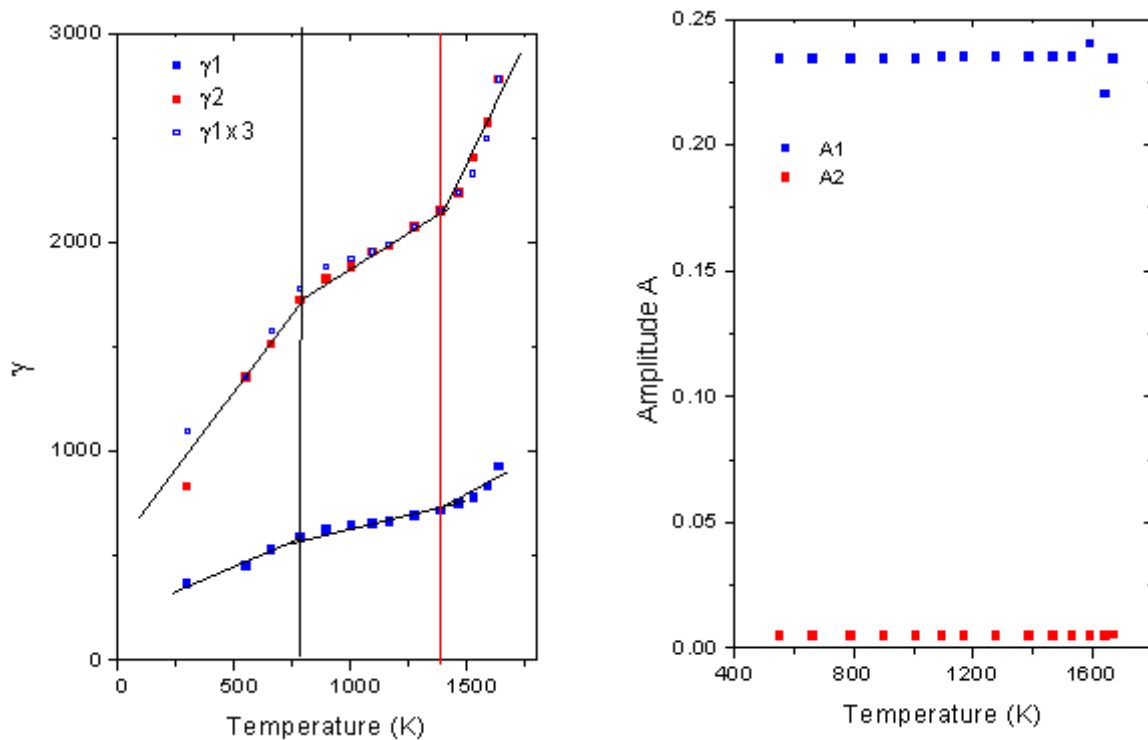


Figure 65 : Evolution de l'amortissement γ et des amplitudes des fonctions exponentielles utilisées pour simuler la décroissance du front de transmission.

Les amplitudes A_i des termes exponentiels utilisées pour simuler la décroissance du front de transmission sont indépendantes de la température. Les amortissements sont complètement corrélés puisqu'ils présentent la même dépendance en température, avec pour seule différence un facteur 3 ($\gamma_2 = 3\gamma_1$). Ainsi, ce second modèle permet la reproduction de la décroissance du front de transmission et donc de la réponse des charges libres avec un seul paramètre ajustable ayant une dépendance en température. L'évolution de ce paramètre indique aussi des changements de comportement autour de 750K et 1400K.

Le comportement émissif de ZnO dans la zone de transparence diffère significativement de celui observé dans les composés étudiés jusqu'ici. On a attribué ce comportement à la présence de porteurs électroniques libres et montré que la dépendance en température de la réponse de ces charges peut être reproduite à l'aide d'un seul paramètre ajustable en température. Il reste à expliquer pourquoi ce modèle phénoménologique s'applique ainsi que l'origine des changements de comportement observés.

IV.5 Bilan

Les mesures effectuées dans la thèse de Jean François Brun (2003) ont montré l'apparition d'un phénomène d'opacification dans certains cristaux diélectriques mais pas dans la silice. Pour vérifier un lien éventuel entre le niveau d'ordre d'un système et l'apparition du phénomène d'opacification, une étude sur la forstérite a été entreprise. L'analyse de la dynamique de réseau de ce composé a confirmé les précédentes études, montrant un renforcement de l'anharmonicité du réseau au dessus de 1200K lié à la mobilité des cations Mg1. L'absence du phénomène d'opacification dans ce composé cristallin, nous a permis d'éliminer l'hypothèse de l'ordre et de nous orienter vers l'étude de systèmes présentant des tétraèdres de compositions chimique différentes. Tout comme dans le cas de la forstérite, les mesures (IR, RMN et de conductivité électrique) effectuées sur l'aluminate de lithium confirment une mobilité importante du lithium dès les basses températures et l'impact qu'à cette mobilité sur le réseau de tétraèdres AlO_4 . Malgré cela aucune opacification n'est observée tant que le système reste dans une configuration incluant uniquement des tétraèdres. Ce résultat semble confirmer que les structures tétraédriques ne sont pas favorables à l'apparition du phénomène d'opacification. Un changement de structure est observé à plus haute température dans $\gamma\text{-LiAlO}_2$. L'analyse des données expérimentales IR nous a permis de postuler l'apparition d'octaèdres dans la structure vers 1600K. Ce résultat a été confirmé par les expériences de DRX, une nouvelle phase de type $\sigma\text{-Al}_2\text{O}_3$ incluant des octaèdres apparaît progressivement dans le composé au-dessus de 1500K (DRX) puis semble évoluer de nouveau 50°C avant la température de fusion (IR). L'apparition de cette phase contenant des octaèdres semble être corrélée au début de remontée de l'émittance observé. Ce résultat pose la question du rôle des octaèdres AlO_6 dans le phénomène d'opacification. Les résultats obtenus pour le gallate de lithium sont similaires à ceux obtenus pour LiAlO_2 . Il n'y a pas de remontée de l'émittance tant que la structure n'intègre que des tétraèdres GaO_4 . L'apparition de nouvelles phases dès 1200K, Ga_2O_3 et LiGa_5O_8 incluant des octaèdres semble être aussi à l'origine du déclenchement du phénomène. Un lien entre structure et phénomène d'opacification semble se dégager à travers la concomitance de l'émergence du phénomène et la présence d'octaèdres. ZnO développe un comportement spécifique lié à la présence de porteurs électroniques libres. Dans le prochain chapitre, nous allons porter l'étude sur des matériaux présentant une structure contenant des octaèdres pour vérifier si le phénomène d'opacification est effectivement plus favorable dans ces structures.

V. Phénomène d'opacification

Nous avons établi dans le chapitre précédent un lien direct entre la structure de l'échantillon et le phénomène d'opacification. En effet, l'apparition de ce mécanisme d'absorption n'intervient pas dans les structures étudiées bâties exclusivement sur des tétraèdres. L'émergence d'une opacification dans LiAlO_2 et LiGaO_2 ne constitue pas un contre exemple puisque le phénomène n'est activé qu'après le changement de structure de ces composés et l'apparition d'octaèdres. Dans ce chapitre, nous allons étudier des systèmes contenant des octaèdres afin de confirmer les résultats précédents et de discuter l'origine du phénomène.

V.1 Structure de type pérovskite ABO_3

V.1.1 Aluminate d'yttrium

YAlO_3 (YAP) est une pérovskite de structure orthorhombique caractérisée par un groupe d'espace Pnma-D_{2h}^{16} et est composée d'octaèdres AlO_6 légèrement distordus. Les atomes d'yttrium sont situés au centre de polyèdres de coordinence 12 (Figure 66).

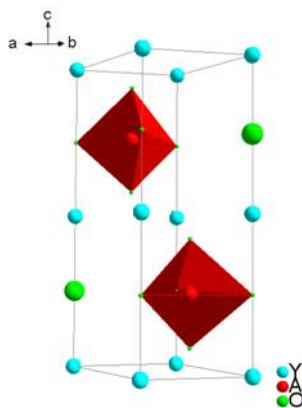


Figure 66 : Structure cristallographique de l'aluminate d'yttrium. Les octaèdres AlO_6 sont représentés en rouge, les atomes d'yttrium en bleu.

Ce matériau ne présente pas de transition de phase structurale jusqu'à la fusion à pression ambiante. Des calculs de défauts intrinsèques dans YAlO_3 , effectués par Chen et al. (2009) ont montré que le défaut le plus favorable est le défaut de Frenkel en oxygène suivi du défaut interstitiel Al_Y bien plus favorable que le défaut interstitiel Y_{Al} . Les valeurs des énergies de formation des défauts présents dans YAlO_3 sont données en annexe 1. Les mesures du spectre d'émission de ce composé sont reportées sur la Figure 67.

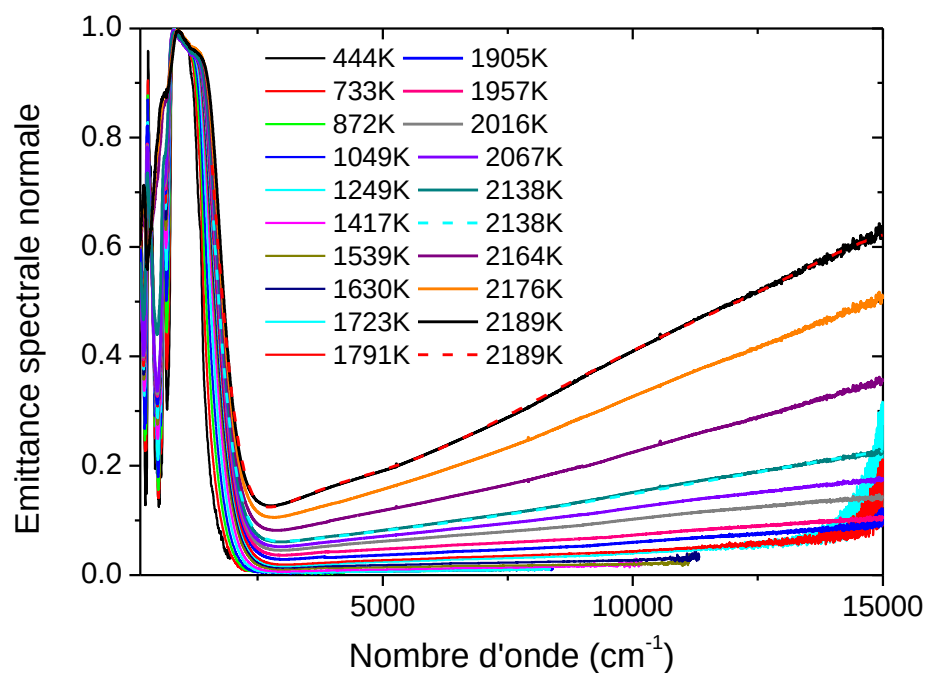


Figure 67 : Spectres expérimentaux d'émission de YAlO_3 en fonction de la température, et exemples d'ajustements.

Comme on peut le voir, le phénomène d'opacification dans YAlO_3 intervient très tôt, près de 1000K avant la température de fusion qui est de 2170K. Cela constitue une première confirmation que les structures comportant des octaèdres sont plus favorables à l'apparition du phénomène d'opacification. Pour ce composé, le modèle de Drude étendu est suffisant pour reproduire la remontée de l'émission dans la zone de transparence. La dépendance spectrale de la remontée d'émission est fortement croissante en fréquence, ce qui est caractéristique d'une contribution à la fonction diélectrique à dominante relaxationnelle comme le confirme la Figure 67.

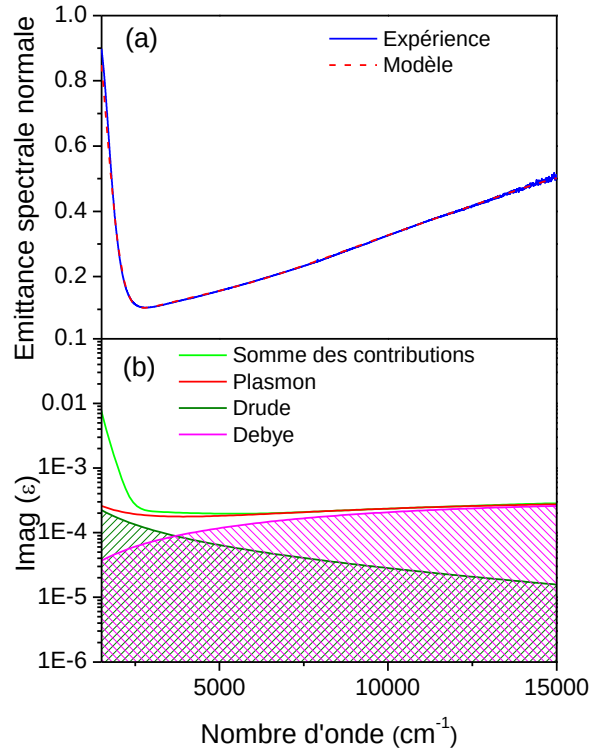


Figure 68 : a) Spectre d'émission de YAlO₃ à 2176K et son ajustement, b) Contributions à la fonction diélectrique.

Le temps de relaxation déduit des mesures est compris entre 10^{-14} et 10^{-15} s et est comparable à ceux déterminés dans le cadre de la thèse de JF Brun (2003) pour d'autres composés. Cela confirme la même origine électronique du phénomène d'opacification. La comparaison des contributions diélectriques statiques des composantes de Drude et de Debye doit permettre de caractériser le type de mobilité électronique caractérisant ce système.

En définissant des contributions normalisées C_{Debye} et C_{Drude} à l'aide des expressions

$$\text{suivantes : } C_{\text{Debye}} = \frac{\Delta E_d}{\Delta E_d + \frac{\Omega_p^2}{\gamma_{TO}}} \text{ et } C_{\text{Drude}} = \frac{\frac{\Omega_p^2}{\gamma_{TO}}}{\Delta E_d + \frac{\Omega_p^2}{\gamma_{TO}}},$$

il est possible de quantifier le type de mobilité des porteurs de charge et de comprendre la nature de la dépendance spectrale observée dans la zone de transparence. La Figure 69 montre l'influence de chacune des contributions sur le phénomène d'opacification.

Il est possible de quantifier le type de mobilité des porteurs de charge et de comprendre la nature de la dépendance spectrale observée dans la zone de transparence. La Figure 69 montre l'influence de chacune des contributions sur le phénomène d'opacification.

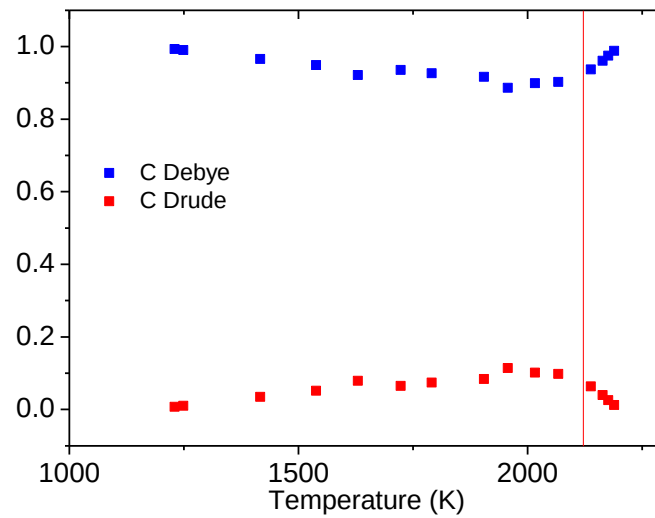


Figure 69 : Evolutions des contributions de Drude et de Debye en fonction de la température

Quelque soit la température, la composante de type Debye est bien plus importante que la composante de type Drude. La mobilité des porteurs de charge à l'origine de la remontée d'émittance est donc plutôt de type relaxational dans le cas de l'aluminate d'yttrium.

Les deux contributions sont illustrées sur la figure 70 dans une représentation de type Arrhenius.

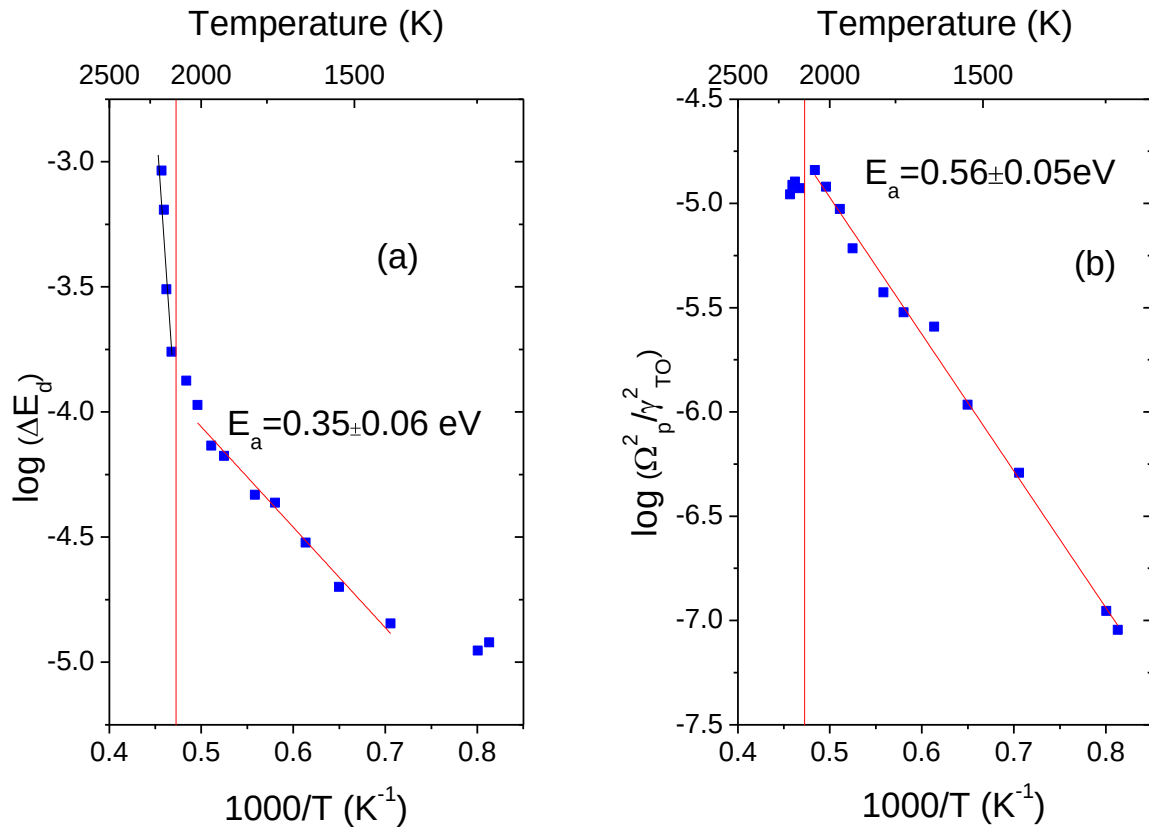


Figure 70 : Evolutions en fonction de la température des paramètres du modèle de Debye étendu : contribution relaxionnelle (formule de Debye) (a), et contribution de type Drude classique (b).

Il y a une similitude dans les évolutions des deux contributions. Les dépendances en températures montrent un comportement de type thermiquement activé, cependant les énergies d'activation reportées ne sont pas identiques avant la température de fusion. Les énergies d'activation déduites de notre étude sont voisines des énergies d'activation reportées par Laguta et al. (2009) dans leur étude portant sur le piégeage de trous dans YAlO_3 . En effet, ces auteurs ont calculé l'énergie thermique d'ionisation correspondant à la formation de petits polarons liés à des O^- . Six types de défauts ont été observés se différenciant par i) la position des atomes d'oxygène, auxquels se lient les trous (suivant les axes cristallographiques ou à 45 degrés de ces axes) ii) le mécanisme de création de ces défauts. En effet, sur les 6 défauts, trois sont liés à un des oxygènes équivalents autour d'une lacune ou d'un défaut d'antisite du site cristallographique d'yttrium (ce dernier cas étant plus favorable car les énergies de formation des défauts antisite Al_Y sont beaucoup plus favorables que les lacunes en Y). Deux de ces défauts sont liés à des impuretés et le dernier se crée par auto-piégeage. Les énergies d'ionisations thermiques des défauts liés à un O^- près d'une lacune cationique sont 0.4eV, 0.48eV et 0.49eV, valeurs proches des énergies d'activation obtenues pour le phénomène d'opacification. Ces énergies d'activation prennent en compte à la fois l'énergie d'activation liée à la mobilité des porteurs de charge mais également l'énergie d'activation liée à

l'évolution du nombre de porteurs de charge. Ces résultats vont dans le sens de la formation de petits polarons dans YAlO_3 .

De plus, la contribution élevée de la partie relaxationnelle à la fonction diélectrique est aussi en faveur de la formation de petits polarons. Le mouvement adiabatique d'un petit polaron d'un site à l'autre engendre une relaxation du réseau, après le départ de celui-ci.

La densité de porteurs n de charge associée à la partie Drude de la contribution de Drude étendue et le libre parcours moyen l peuvent être évalués à partir des équations (66) et (68). En faisant l'hypothèse que la masse effective de l'électron est comprise entre une et dix fois la masse de l'électron et que la vitesse du porteur se situe entre 10^5 m.s^{-1} et 10^6 m.s^{-1} , il est possible d'estimer un ordre de grandeur pour ces quantités. Dans le cas de YAlO_3 , la fréquence plasma Ω_p est de 37 cm^{-1} et $\tau=2,2.10^{-15} \text{ s}$ à $T=1905\text{K}$, ce qui conduit aux valeurs suivantes :

$$10^{21} \text{ m}^{-3} \leq n \leq 10^{22} \text{ m}^{-3} \text{ et } 0,1 \text{ nm} \leq l \leq 1 \text{ nm}$$

Le temps de relaxation τ semble indépendant de la température, le libre parcours moyen ne varie donc pas avec la température. Le tableau 3 regroupe des estimations de densités de porteurs de charge pour l'aluminate d'yttrium pour quelques valeurs de température :

Température (K)	$\Omega_p \text{ (m}^{-1}\text{)}$	$n \text{ (m}^{-3}\text{)}$
1230	300	$10^{18} \leq n \leq 10^{19}$
1630	2400	$10^{20} \leq n \leq 10^{21}$
2189	9300	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$

Tableau 3 : densité de porteurs de charge pour quelques valeurs de température dans le cas de YAlO_3

Nous pouvons observer une augmentation importante de la densité de porteurs avec la température.

V.1.2 Aluminate de lanthane

L'aluminate de lanthane, LaAlO_3 est une pérovskite de structure rhomboédrique à température ambiante qui subit une transition de phase vers une structure cubique à 800K par rotation des octaèdres AlO_6 suivant une des directions cristallographiques (Howard et al., 2000). Les cations de La ont une coordinence de 12 dans ce système (Figure 71).

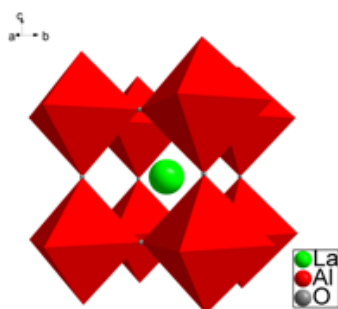


Figure 71 : Structure cristallographique de l'aluminate de lanthane cubique ($T > 830\text{K}$). Les octaèdres AlO_6 sont en rouge et l'atome de lanthane en vert.

Luo et al. (2009) ont déterminé via des calculs de théorie de la fonctionnelle de la densité les énergies de formation de défauts présents dans la structure cristalline de LaAlO_3 et ont montré que les défauts les plus présents en conditions réductrices sont les lacunes en O. En revanche, en conditions oxydantes, les défauts les plus favorables sont les lacunes en lanthane pour la phase rhomboédrique et cubique (autour de 2 eV dans des conditions oxydantes) (Xiong et al., 2006; Yamamoto et Mizoguchi, 2012). Les énergies de formation des défauts présents dans LaAlO_3 sont données en annexe 1.

Des échantillons de dimensions $5 \times 5 \times 0.5 \text{ mm}^3$ de ce composé nous ont été fournis par MTI corporation. Les faces sont polies et leur orientation correspond au plan (100). La dépendance en température du comportement émissif et des exemples d'ajustements sont illustrés sur la Figure 72.

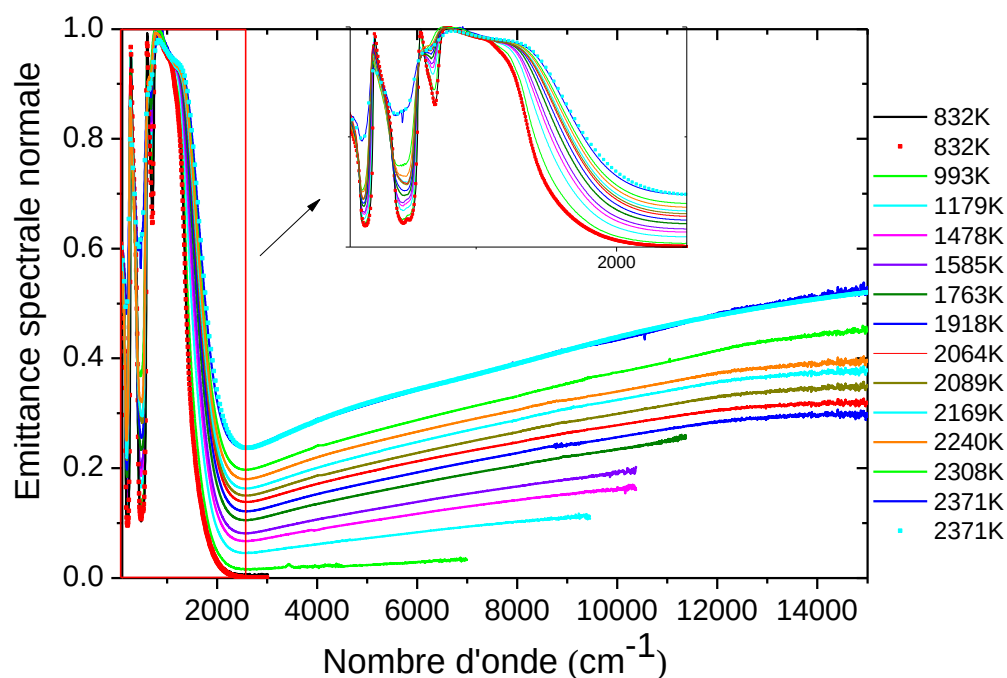


Figure 72 : Dépendance en température de l'émittance de LaAlO_3 (lignes continues) et exemples d'ajustements (symboles).

A l'exemple de l'aluminate d'yttrium, LaAlO_3 est le siège d'un phénomène d'opacification précoce. En ce qui concerne la zone phonon, 4 modes ont été nécessaires pour ajuster leur réponse infrarouge dans la phase rhomboédrique et seulement 3 modes pour les spectres au dessus de 830K correspondant à la phase cubique. Les dépendances en température des positions et des contributions diélectriques des phonons sont reportées dans la Figure 74.

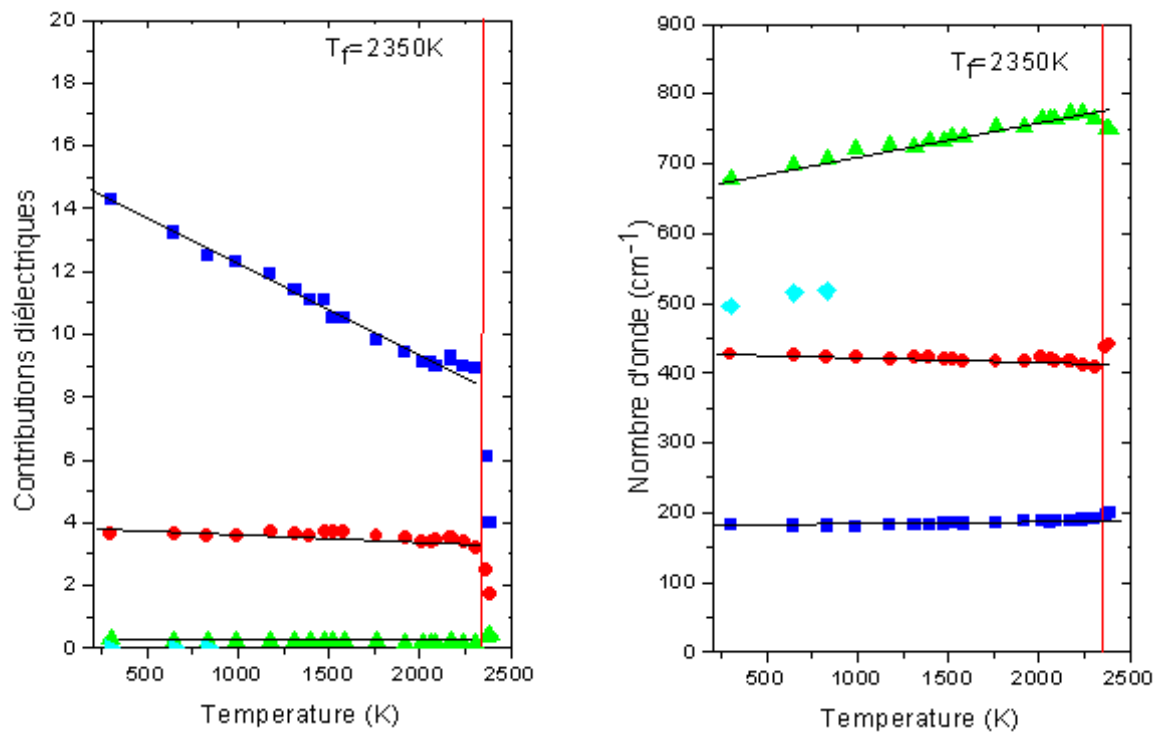


Figure 73 : Positions et contributions diélectriques des vibrations de réseau.

L'évolution en température des positions et des contributions diélectriques associées aux phonons sont conformes aux évolutions attendues avec la disparition du mode à 500 cm^{-1} après le changement de phase à 830K et une évolution brutale des composantes au passage solide-liquide. La Figure 74 montre un exemple d'ajustement pour le spectre à 2371K ainsi que les différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

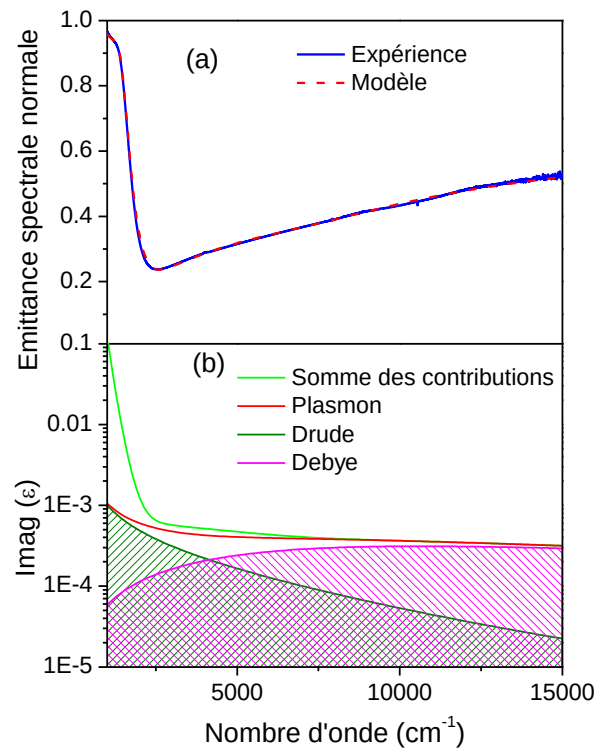


Figure 74 : Exemple d'ajustement du spectre d'émittance de LaAlO_3 à 2371K et illustration des différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Les contributions de Drude et de Debye sont montrées respectivement en vert et en rose. La contribution relaxationnelle contribue majoritairement à la fonction diélectrique. L'évolution, en fonction de la température, du temps de relaxation extrait de la simulation est montré Figure 75.

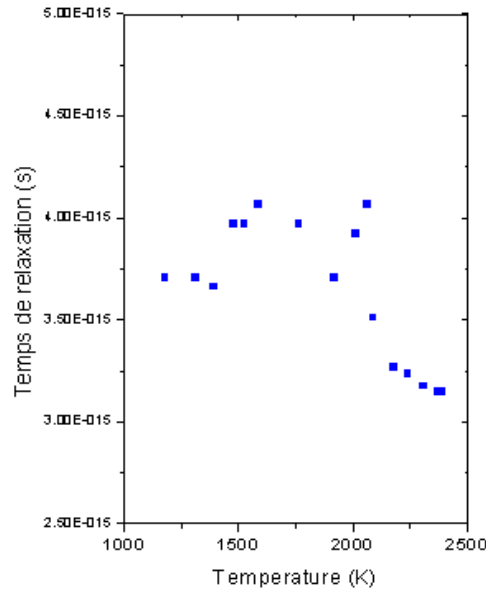


Figure 75 : Evolution du temps de relaxation du terme de Drude étendu en fonction de la température

Le temps de relaxation associé au phénomène d'opacification est aussi de l'ordre de 10^{-15} s et ses contributions de types Drude et Debye à la fonction diélectrique sont thermiquement activées (Figure 76).

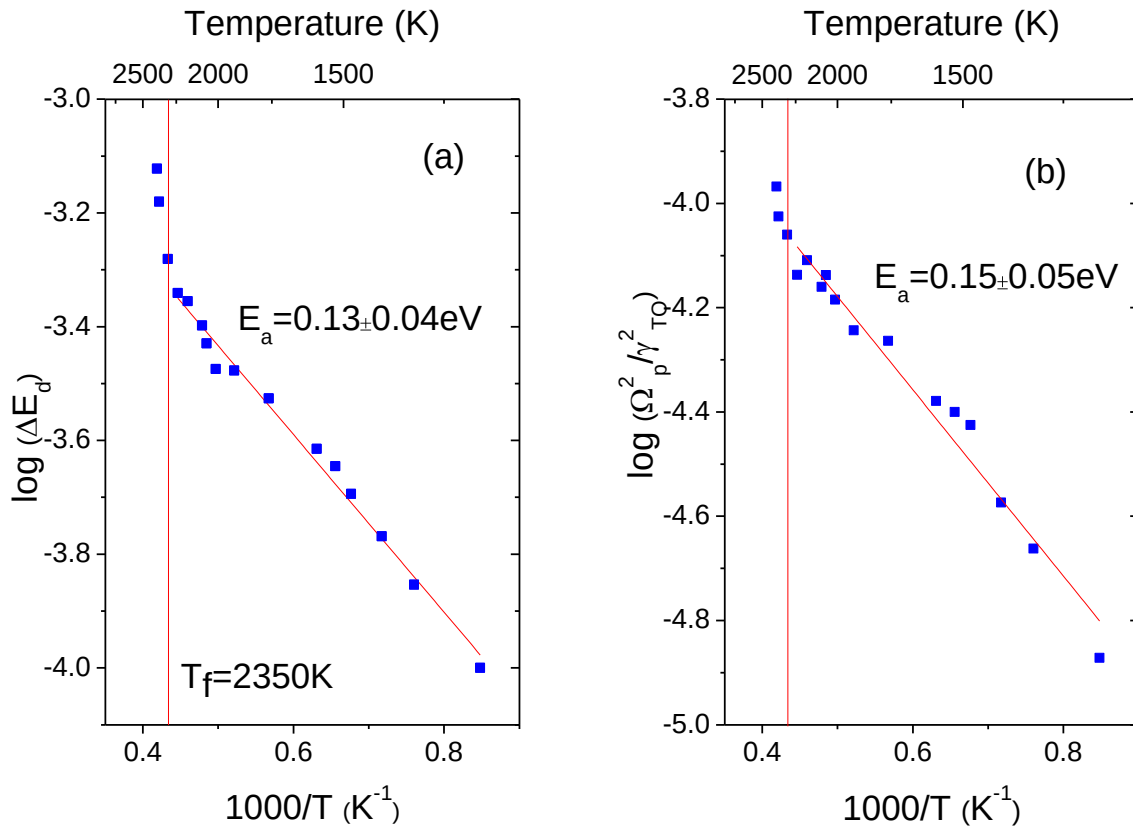


Figure 76 : Evolutions en fonction de la température des paramètres du modèle de Debye étendu : contribution relaxationnelle (formule de Debye) (a), et contribution de type Drude classique (b).

Comme on peut le voir, il y a une similitude dans les évolutions des deux contributions. Les dépendances en température montrent un comportement de type thermiquement activé avec des énergies d'activation presque identiques pour les deux composantes avant la température de fusion de l'échantillon. La Figure 77 montre les évolutions en température des contributions de Drude et de Debye.

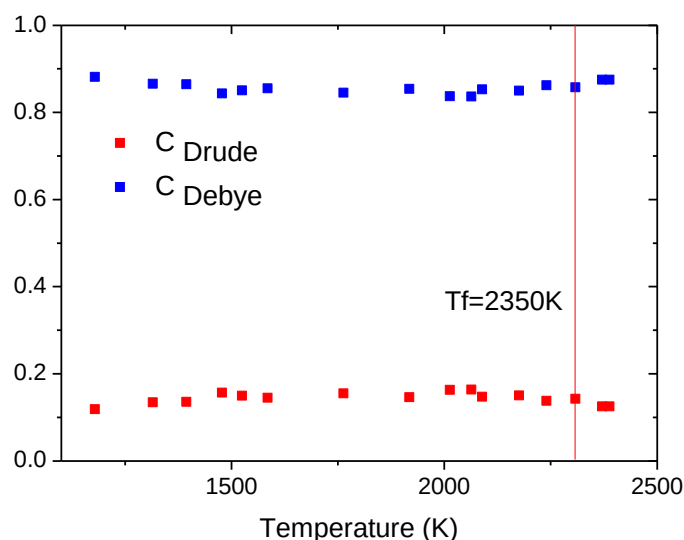


Figure 77 : Evolutions des contributions de Drude et Debye en fonction de la température.

Quelle que soit la température, la composante de type Debye est bien plus importante que la composante de type Drude. La mobilité des porteurs de charge à l'origine de la remontée d'émittance est donc également plutôt de type relaxationnel dans le cas de l'aluminate de lanthane.

Des mesures de conductivité électriques ont aussi été effectuées sur un échantillon de LaAlO_3 perpendiculairement au plan (100). La Figure 78 montre son évolution en température pour une fréquence de 100 Hz, dans une représentation de type Arrhenius, depuis la température ambiante jusqu'à 1000K :

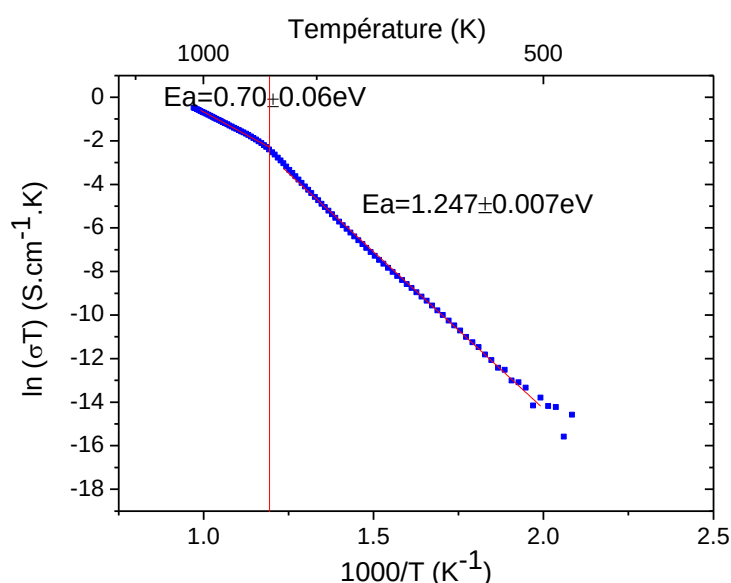


Figure 78 : Dépendance en température de la conductivité de la LaAlO_3 dans une représentation graphique de type Arrhenius.

On observe deux zones de comportement linéaire, avant et après la transition d'une phase rhomboédrique à une phase cubique (autour de 830 K). Dans la gamme de température où apparaît le phénomène d'opacification, la valeur d'énergie d'activation (0.7eV) caractérisant la conductivité statique est très différente des valeurs d'énergies d'activation issues de l'analyse des données d'émittance de la zone de transparence. Cela implique que le mécanisme à l'origine de la conductivité électrique statique n'est pas celui responsable de la remontée d'émittance dans la zone de transparence.

A notre connaissance, aucun comportement polaronique n'a été identifié dans l'aluminate de lanthane. Cependant, le phénomène d'opacification est présent et est très similaire à celui observé pour l'aluminate d'yttrium. Les temps de relaxation sont du même ordre de grandeur, ce qui confirme bien l'existence d'une absorption impliquant une mobilité électronique. Comme dans le cas de l'aluminate d'yttrium, l'analyse de la remontée de l'émittance dans la zone de transparence montre une contribution majoritaire à la fonction diélectrique de type relaxationnelle. La formation de ce type de défaut électronique est souvent liée à la formation d'un défaut ionique (lacunes ou défauts interstitiels). La différence d'intensité du phénomène dans les structures LaAlO_3 et YAlO_3 peut provenir de la nature des défauts liés respectivement au lanthane et à l'yttrium.

Les libres parcours moyens sont du même ordre de grandeur que dans le cas de l'aluminate d'yttrium. Le tableau suivant regroupe des estimations de la densité de porteurs pour quelques températures :

Température (K)	$\Omega_p (m^{-1})$	$n (m^{-3})$
1179	3300	$10^{18} \leq n \leq 10^{19}$
1763	6200	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$
2388	11000	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$

Tableau 4 : densité de porteurs de charge pour quelques valeurs de température dans le cas de $LaAlO_3$

Comme dans le cas de $YAlO_3$, la densité de porteurs de charge de type Drude est thermiquement activée.

V.1.3 Niobate de lithium

Le niobate de lithium $LiNbO_3$ est un cristal de composition non-stœchiométrique. Sa composition réelle est congruente, c'est-à-dire qu'il présente un déficit en lithium. Cette nature non-stœchiométrique est à l'origine de la présence de défauts dans le cristal. Le rapport X définit la composition des cristaux de $LiNbO_3$:

$$X = \frac{[Li]}{[Li] + [Nb]} \times 100$$

X s'exprime en % molaire de Li_2O et varie entre 48.35 et 48.68%. Le niobate de lithium est de structure rhomboédrique (groupe d'espace $R3c$) et est ferroélectrique à température ambiante et non-centrosymétrique. $LiNbO_3$ est composé d'octaèdres distordus NbO_6 alignés en chaîne suivant l'axe polaire c. Il subit une transition de phase à 1480K et devient paraélectrique.

La croissance des cristaux se fait à des températures supérieures à la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Au refroidissement, le cristal passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique et la maille cristalline se contracte. Ceci induit un déplacement le long de l'axe c d'environ 44 pm des ions Li qui se positionnent au centre d'octaèdres et celui des atomes de Nb d'environ 26 pm dans la même direction. Ces déplacements d'atomes vont engendrer une polarisation spontanée permanente suivant l'axe c. L'alternance de sites cationiques peut ainsi être représentée comme une chaîne : Li-Nb-□ ... Li-Nb-□.

Lorsque la concentration en % Li_2O diminue, la concentration en lacunes Li augmente entraînant la migration d'ions Nb dans les lacunes Li et ainsi la formation de défauts d'antisites Nb_{Li} . Les lacunes en O sont énergétiquement défavorables dans $LiNbO_3$.

Des mesures d'émittance ont été réalisées pour des polarisations parallèles et perpendiculaires à l'axe ferroélectrique, sur des échantillons d'1mm d'épaisseur (Figure 79).

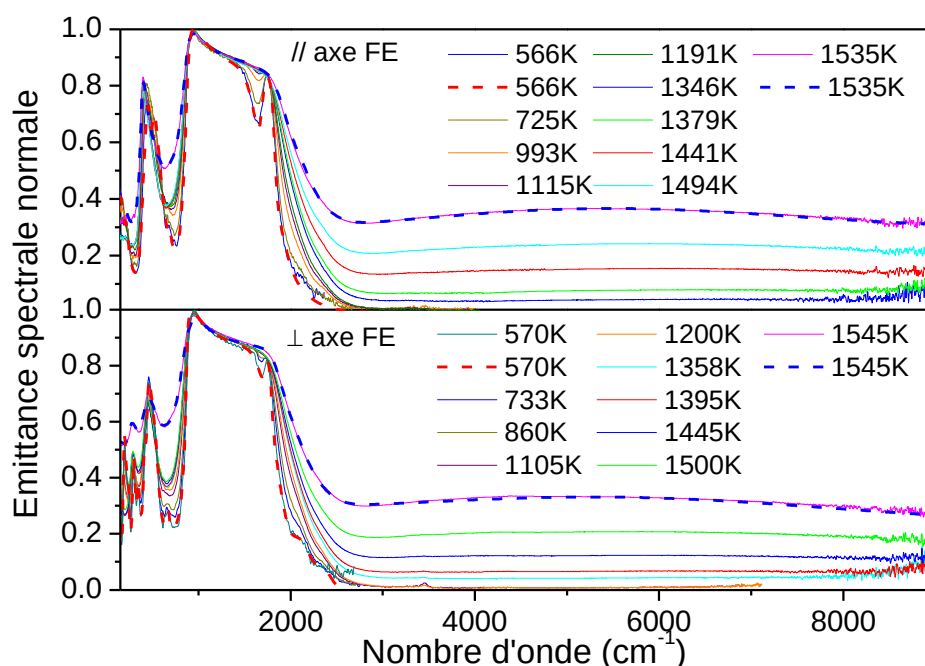


Figure 79 : Spectres expérimentaux d'émittance d'un monocristal de LiNbO₃ pour les deux polarisations parallèle (haut) et perpendiculaire (bas) à l'axe FE et exemples d'ajustements.

Ces résultats confirment l'apparition d'un phénomène d'opacification pour LiNbO₃ (Fonseca, 1999). La remontée d'émittance observée dans le cas de LiNbO₃, pour les deux polarisations, débute vers 1300K, soit plus de 200K avant la fusion. L'ajustement du comportement émissif dans la zone de transparence où intervient le phénomène d'opacification a nécessité l'introduction d'un terme supplémentaire (voir Figure 80). L'ajout d'une bande ayant un profil gaussien est suffisant pour reproduire les spectres obtenus pour les deux polarisations.

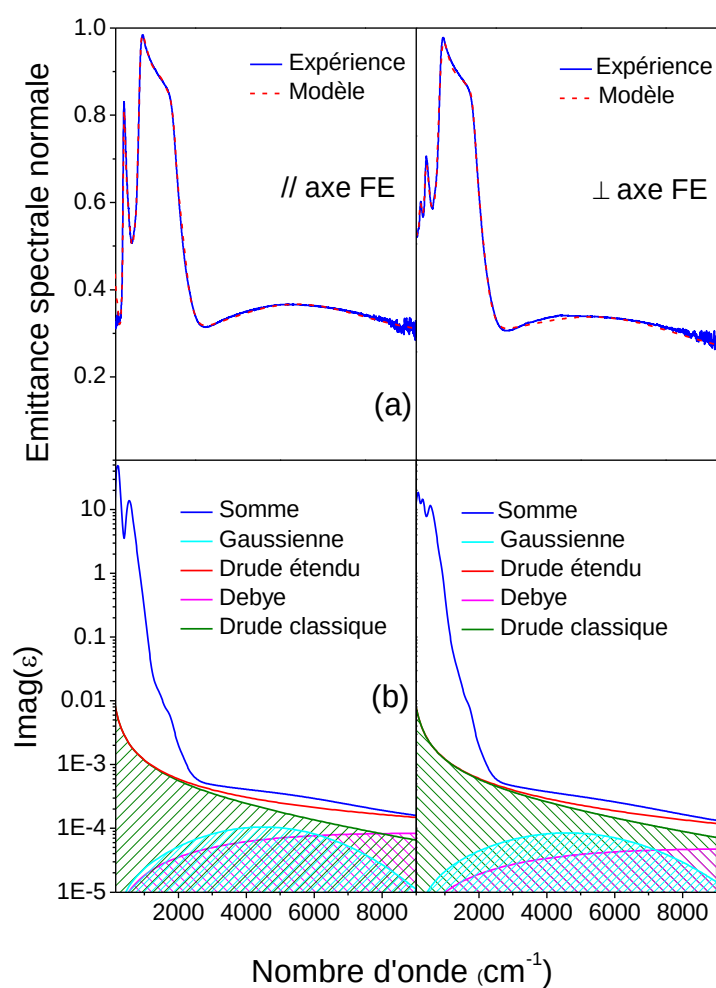


Figure 80 : Exemples d'ajustement de spectres d'émission de LiNbO_3 et illustration des différentes contributions à la partie imaginaire de la fonction diélectrique.

Cette figure montre le rôle de chaque contribution dans la remontée d'émission. Contrairement aux deux précédents composés diélectriques (LaAlO_3 et YAlO_3), la partie Drude semble contribuer de manière importante à la fonction diélectrique (Figure 81). Les temps de relaxation obtenus sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour les autres diélectriques (10^{-15}s). Sur la Figure 82 sont reportés l'évolution des paramètres utilisés dans le modèle de Drude étendu, en fonction de la température.

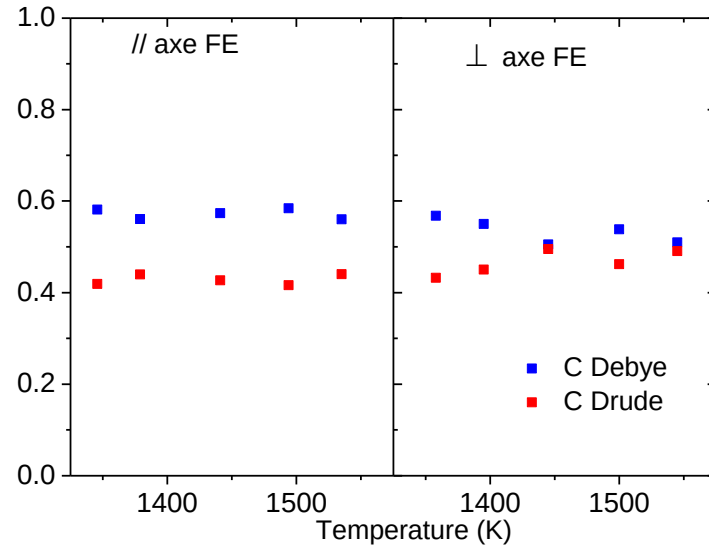


Figure 81 : Evolutions des contributions de Drude et Debye en fonction de la température.

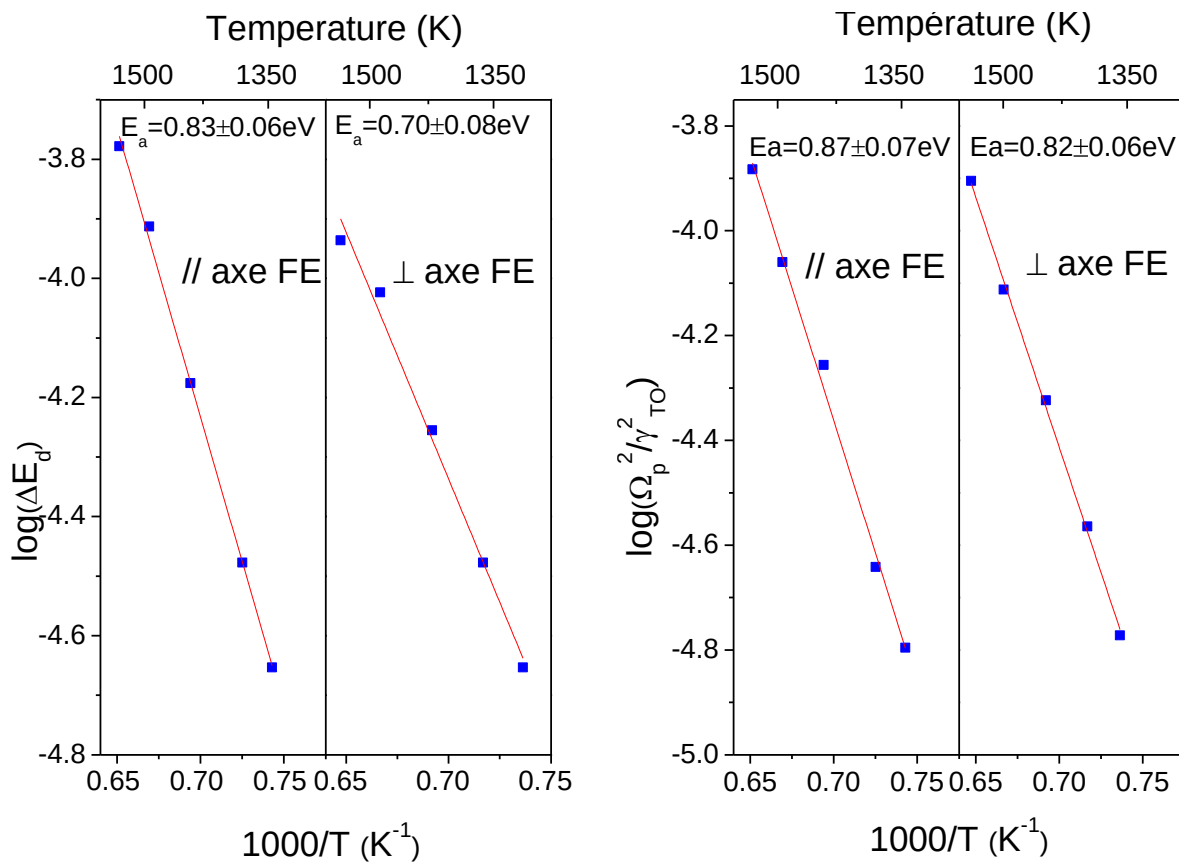


Figure 82 : Représentation de type Arrhénius pour les contributions diélectriques des termes de Drude et de Debye de LiNbO_3 pour les polarisations parallèle et perpendiculaire à l'axe FE.

On observe également une similitude entre les valeurs d'énergies d'activation obtenues pour les deux polarisations. Les contributions Drude classique et Debye sont thermiquement activées avec des énergies d'activation pratiquement identiques.

De nombreuses études ont montré la présence de polarons dans le niobate de lithium. Dhar et Mansingh, (1990) ont étudié l'effet du degré de réduction sur les propriétés optiques de LiNbO_3 de 11000 cm^{-1} à 50000 cm^{-1} . Une bande d'absorption centrée vers 2.5 eV a été observée pour les échantillons réduits et a été attribuée à des petits polarons. L'existence de petits polarons O^- liés et $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ liés ont été également mis en évidence par Herth et al. (2005) sur des échantillons de LiNbO_3 par excitation UV. Beyer et al. (2006) ont observé la présence de petits polarons $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ dans LiNbO_3 par excitation UV également. D'après Schirmer et al. (2009) trois types de petits polarons sont présents dans le niobate de lithium. Le premier, appelé « petit polaron libre » est dû à un électron auto-piégé dans un site cristalllographique du Nb, il est noté $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. Un électron peut également être piégé sur des sites de défauts d'anti-site ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$). De plus, une paire de polarons voisins ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ - $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$) peuvent former un bipolaron. Ces bipolarons peuvent être dissociés thermiquement. Les défauts d'anti-site sont donc des sites cristalllographiques préférentiels pour la formation de polarons dans LiNbO_3 . A température ambiante, LiNbO_3 contiendrait plus de polarons en antisite que de polarons en site normal. A basse température, ce sont les bipolarons qui sont les plus favorables (jusqu'à 400K environ). La figure 83 correspond à des bandes d'absorption dues à différents types de polarons dans un cristal de LiNbO_3 :

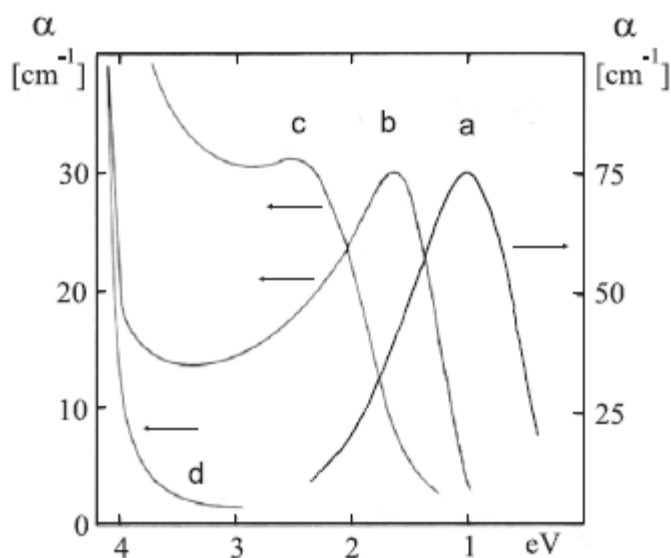


Figure 83: Bande d'absorption optique causée par des polarons et des bipolarons dans LiNbO_3 fortement réduit: (a) : petit polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ (b) : petit polaron lié $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (c) : bipolaron $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ - $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ (d) : cristal congruent non réduit (Schirmer et al, 2009)

La bande à 1eV est attribuée à la formation de petits polarons libres. On attribue la bande à 2.6eV à des bipolarons car elle est associée à un défaut diamagnétique, qui ne donne pas de signal RPE et donc ne peut pas être due à un seul électron piégé. La bande observée autour de

1.6 eV a été attribuée à un petit polaron en antisite $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ et a été obtenue par excitation lumineuse, ce qui a conduit à la dissociation du petit bipolaron en deux polarons.

La position de la bande localisée de type Gaussienne obtenue dans notre analyse ne correspond pas aux valeurs publiées dans la littérature. Cependant les énergies d'activation déduites pour les parties de Drude et de Debye sont proches des énergies d'activation données par Schirmer et al. (2009)) pour la mobilité des petits polarons libres dans LiNbO_3 ($E_a=0.74$ eV dans le cas d'un saut adiabatique et $E_a=0.72$ eV dans le cas d'un saut non adiabatique). Ces valeurs correspondent à deux termes $E_a=E_n+E_\mu$ avec E_n l'énergie d'activation thermique du nombre de porteur de charge et E_μ l'énergie d'activation liée à la mobilité des petits polarons libres. Dans le cas de petits polarons, $E_\mu=E_p/2$, avec E_p l'énergie de formation du polaron.

Le tableau suivant regroupe des estimations de densité de porteurs de charge pour deux températures (pour l'axe // FE) :

Température (K)	Ω_p (m^{-1})	n (m^{-3})
1346	3600	$10^{20} \leq n \leq 10^{21}$
1535	10300	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$

Tableau 5 : densité de porteurs de charge en fonction de la température dans le cas de LiNbO_3

Pour des températures similaires, les valeurs de densité obtenues sont supérieures à celles de LaAlO_3 et YAlO_3 . LiNbO_3 possède un caractère Drude plus marqué que les deux composés précédents.

V.2 Aluminate de gallium.

La remontée de l'émittance, dans LiGaO_2 , corrélée à l'apparition d'octaèdres dans la structure, est parfaitement simulée avec le modèle de Drude étendu. La Figure 84 montre l'influence de chaque contribution dans le modèle de Drude étendu utilisé pour simuler l'opacification dans la zone de transparence.

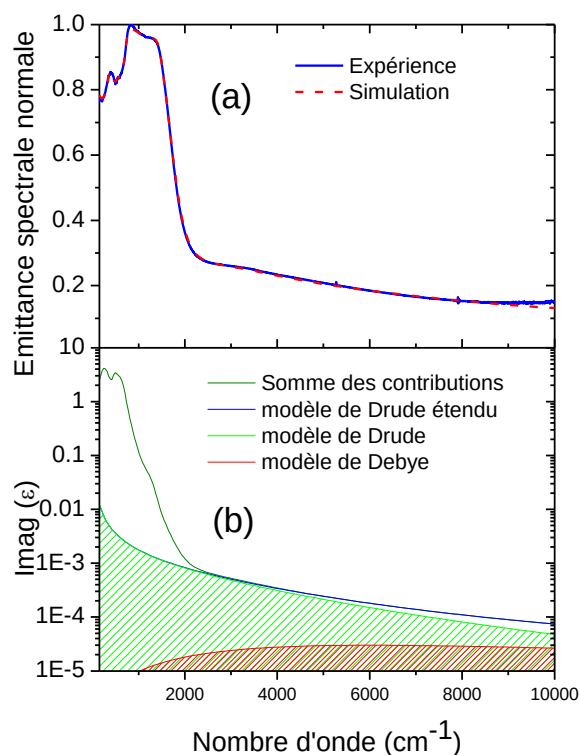


Figure 84: a : Spectre d'émission expérimental de LiGaO_2 à 1772K et simulation avec le modèle de fonction diélectrique SQ et le modèle de Drude étendu pour simuler la remontée de l'émission dans la zone de transparence.

Pour ce composé, la forme de la remontée de l'émission dans la zone de transparence est différente des cas observés précédemment. Elle est décroissante avec l'élévation de la fréquence, ce qui est la tendance contraire à celle observée pour la majeure partie des composés étudiés jusqu'ici. Alors que la mobilité des porteurs de charge est essentiellement de type relaxationnelle (modèle de Debye) pour les autres composés, dans le cas de LiGaO_2 c'est la contribution de Drude qui domine (voir Figure 85).

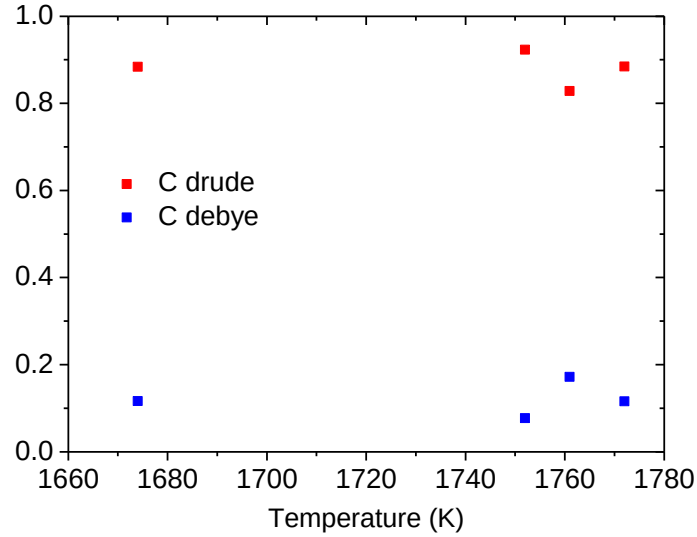


Figure 85 : Evolutions des contributions de Drude et Debye en fonction de la température.

Les énergies d'activations reportées dans le cas des composantes à la fonction diélectrique Drude et Debye sont similaires (Figure 86).

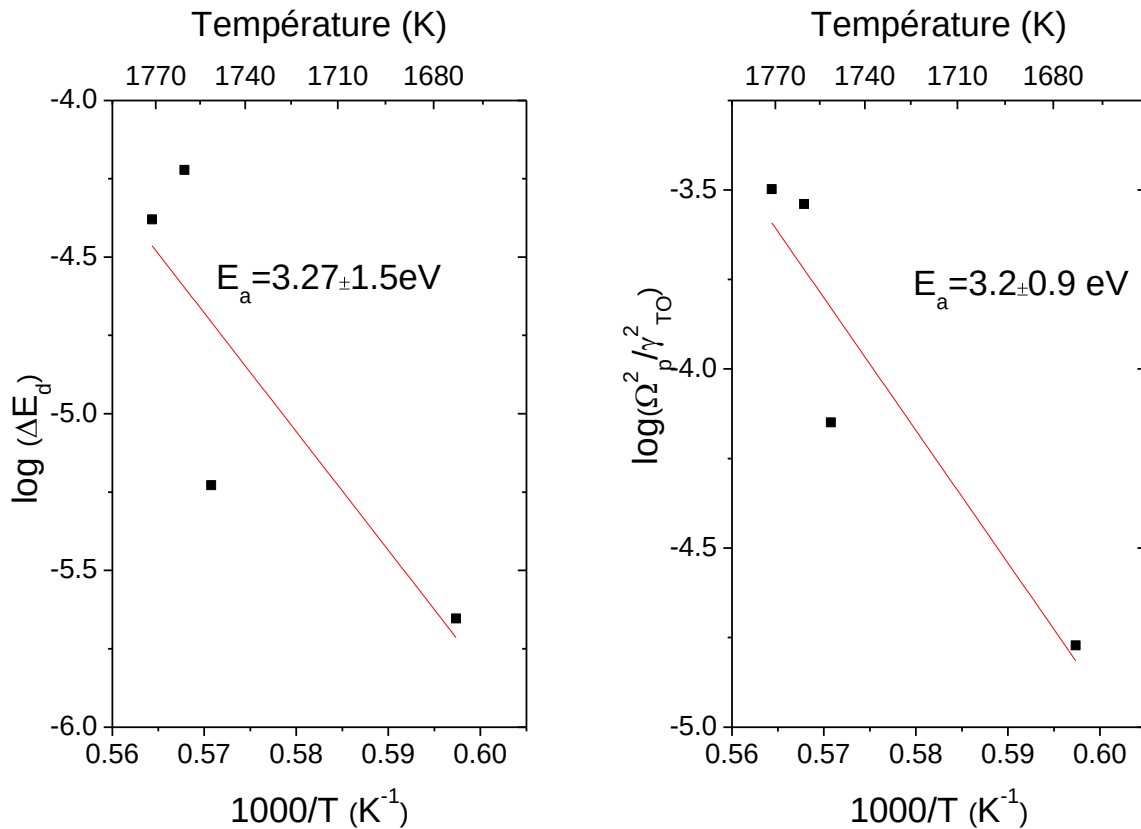


Figure 86 : Représentation de type Arrhénius pour les contributions diélectriques des termes de Drude et de Debye de LiGaO₂.

Dans le gallate de lithium, tout comme dans l'aluminate de lithium, aucun phénomène polaronique n'a été observé, à notre connaissance. Cependant, en tenant compte des temps de relaxation très faibles (10^{-15} s) compatibles avec un mouvement électronique ainsi que de la

simulation de ce mécanisme d'absorption uniquement avec un modèle de Drude étendu, nous soupçonnons la présence de polarons dans ce composé. La forme différente de la remontée de l'émittance, avec une contribution de la partie relaxationnelle (modèle de Debye) très faible, nous amène à penser à un mécanisme d'absorption polaronique différent. La partie relaxationnelle étant très faible, cela va à l'encontre d'un mécanisme de « saut » de polaron, dans le sens adiabatique, c'est-à-dire la formation de petits polarons. Dans le cas de LiGaO_2 , bien que nous n'ayons aucune certitude, nous supposons plutôt une absorption optique due à la formation de grands polarons.

Le tableau suivant regroupe des estimations de densité de porteurs de charge pour quelques températures

Température (K)	$\Omega_p (\text{m}^{-1})$	$n (\text{m}^{-3})$
1674	3700	$10^{20} \leq n \leq 10^{21}$
1772	10700	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$

Tableau 6 : densité de porteurs de charge pour quelques valeurs de température dans le cas de LiGaO_2

V.3 Oxyde de magnésium

MgO a une structure cubique, avec un paramètre de maille de 4.21 Å. Cet oxyde diélectrique est composé d'octaèdres MgO_6 et ne subit pas de transition de phase structurale à pression ambiante, jusqu'à la fusion. Les spectres expérimentaux obtenus mesurés dans le cadre de ce travail ainsi que deux exemples d'ajustements sont illustrés sur la Figure 87.

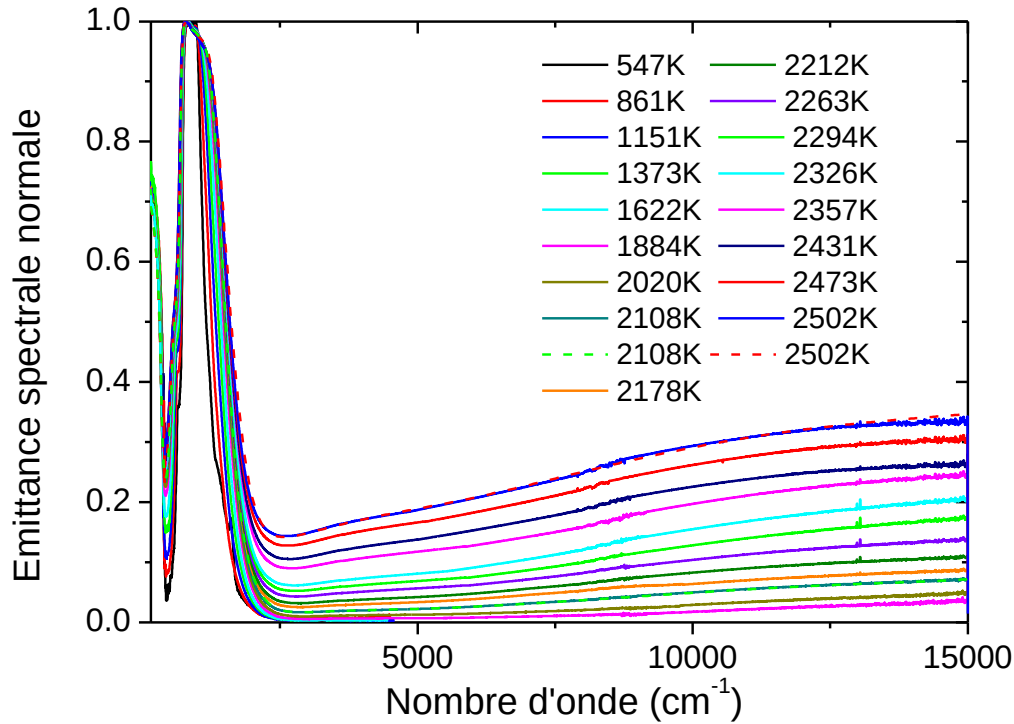


Figure 87 : Dépendance en température de l'émittance spectrale d'un monocristal de magnésie de 0,5mm d'épaisseur et exemples d'ajustement.

On observe une augmentation progressive de l'émittance avec la température. La température de fusion étant très élevée (3125K), elle n'a pas pu être atteinte. Les spectres ont été simulés via le modèle de fonction diélectrique semi-quantique (vibrations de réseau et multiphonons) et le modèle de Drude étendu pour simuler la remontée de l'émittance dans la zone de transparence. Deux contributions supplémentaires, localisées ont dû être ajoutées de formule :

$$F(\sigma, A, \sigma_c, w) = \frac{1}{\sigma^2} A e^{-4 \ln(2) \left(\frac{\sigma - \sigma_c}{w} \right)^2} \quad (93)$$

Avec A , σ_c et w respectivement l'amplitude, la position et la largeur de la bande localisée. Sur la Figure 88 est représentée chaque contribution à la fonction diélectrique pour la simulation de la remontée de l'émittance dans la zone de transparence, en fonction de la température.

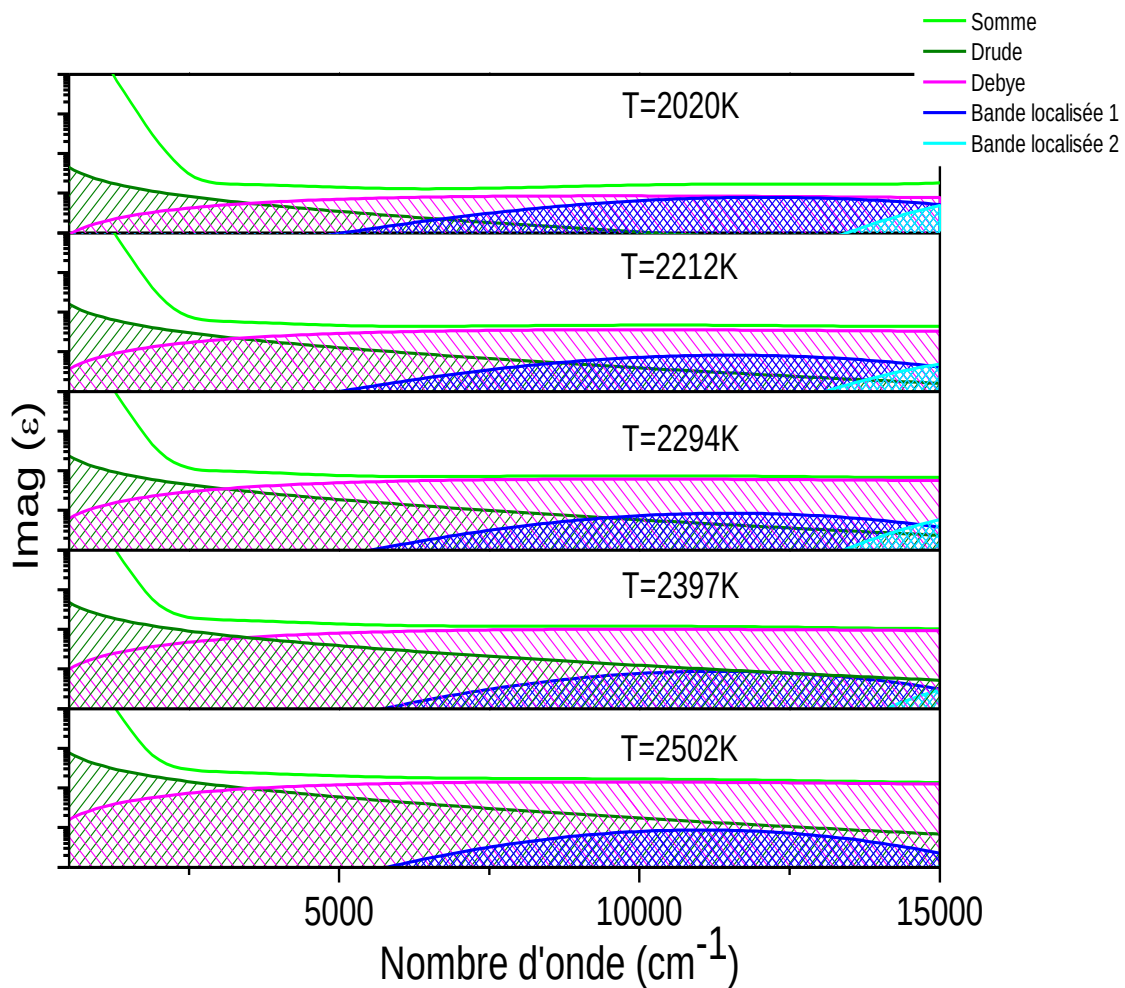


Figure 88 : Parties imaginaires de la fonction diélectrique, les zones hachurées verte correspondent aux contributions liées au terme de Drude tandis que les roses montrent les contributions dues au terme de Debye, les parties bleues hachurées correspondent aux bandes localisées, en fonction de la température.

Pour MgO, la partie Debye contribue majoritairement à la fonction diélectrique. La Figure 89 montre l'évolution en température des grandeurs associées à la bande localisée 1.

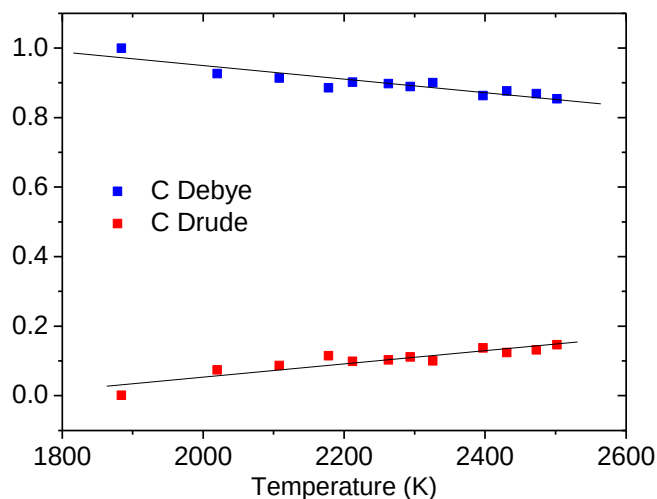


Figure 89 : Evolutions des contributions de Drude et Debye en fonction de la température.

Les évolutions en température sont linéaires, avec une augmentation modérée de la contribution de Drude qui se fait au détriment de la contribution de Debye.

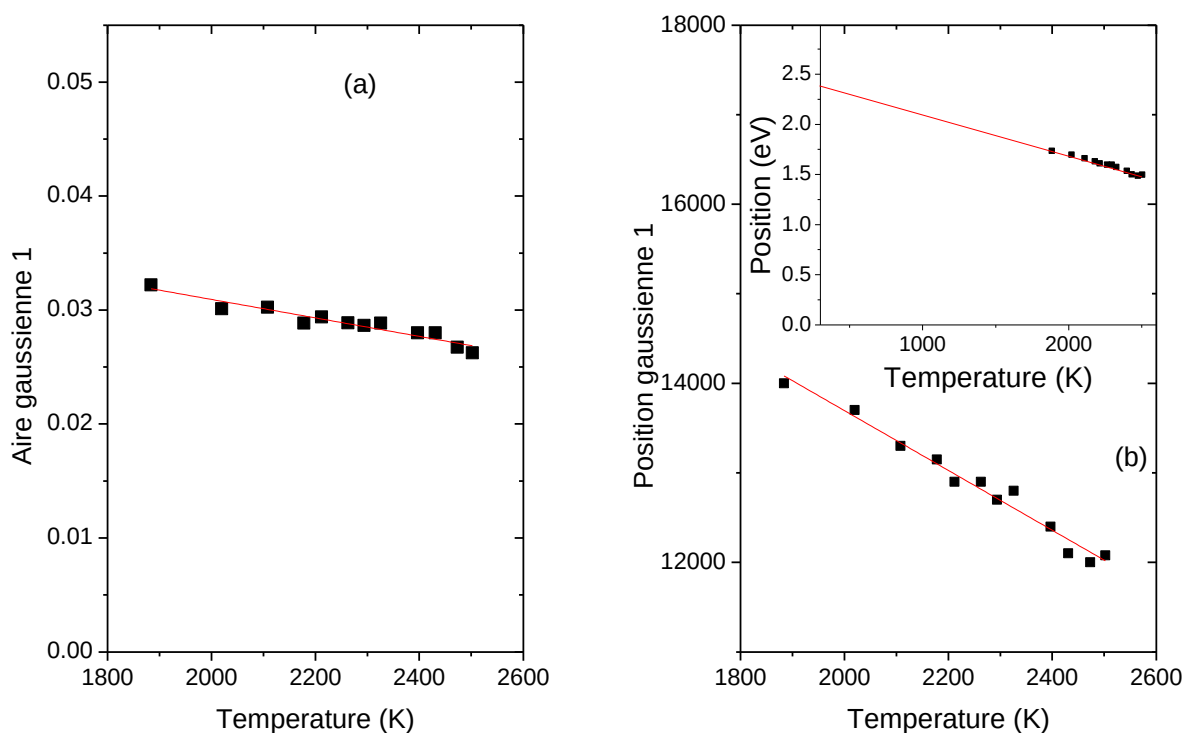


Figure 90 : Aire (a) et Position (b) de la bande localisée 1 en fonction de la température, inset : extrapolation de la position de la bande à température ambiante.

La position de la gaussienne, située autour de 14000 cm^{-1} à 1884 K , diminue avec l'élévation de la température pour atteindre 12000 cm^{-1} à 2502 K . L'extrapolation à température ambiante

conduit à une position de bande localisée autour de 20400cm^{-1} , c'est-à-dire 2.52eV , une valeur qui correspond à une absorption de type polaronique reportée dans la littérature. L'hypothèse de l'existence de petits polarons liés à des O^- situés près de lacunes cationiques dans MgO a été introduite pour la première fois par Schirmer et al. (1974). Eglitis et al. (1998) ont effectué des calculs sur ces petits polarons liés O^- dans MgO (ce type de défauts est également appelé centre V^-) et ont montré qu'ils sont à l'origine d'une large bande d'absorption centrée autour de 2.3eV (Figure 91).

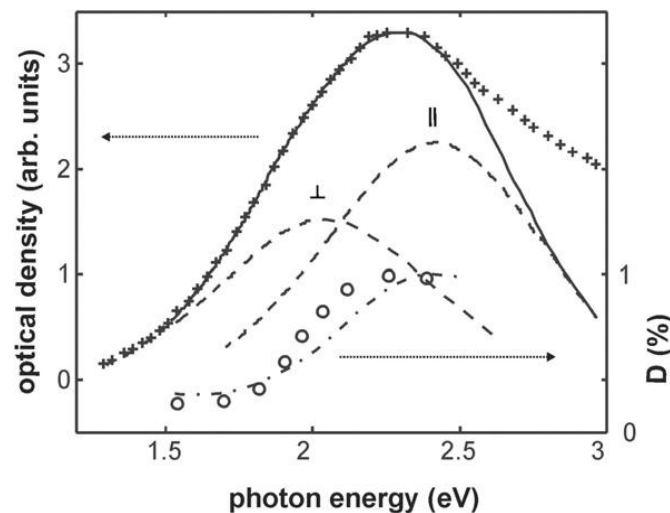


Figure 91: Absorption optique de MgO contenant une lacune cationique près de laquelle un porteur électronique a été piégé (Schirmer et al. (2006))

La bande d'absorption résulte de deux contributions, une composante parallèle et une composante perpendiculaire à la direction de distortion. Les caractéristiques de la bande localisée que nous avons extraite de nos analyses après extrapolation à $T=300\text{K}$ sont similaires à celles reportée dans l'étude de Schirmer, son origine peut donc également être attribuée à la présence de petits polarons au sein de la structure.

L'analyse de la réponse prise en compte par le terme de Drude étendu permet aussi d'évaluer le comportement en température des deux contributions de Drude et de Debye. Les résultats sont illustrés sur la Figure 92 dans une représentation de type Arrhenius.

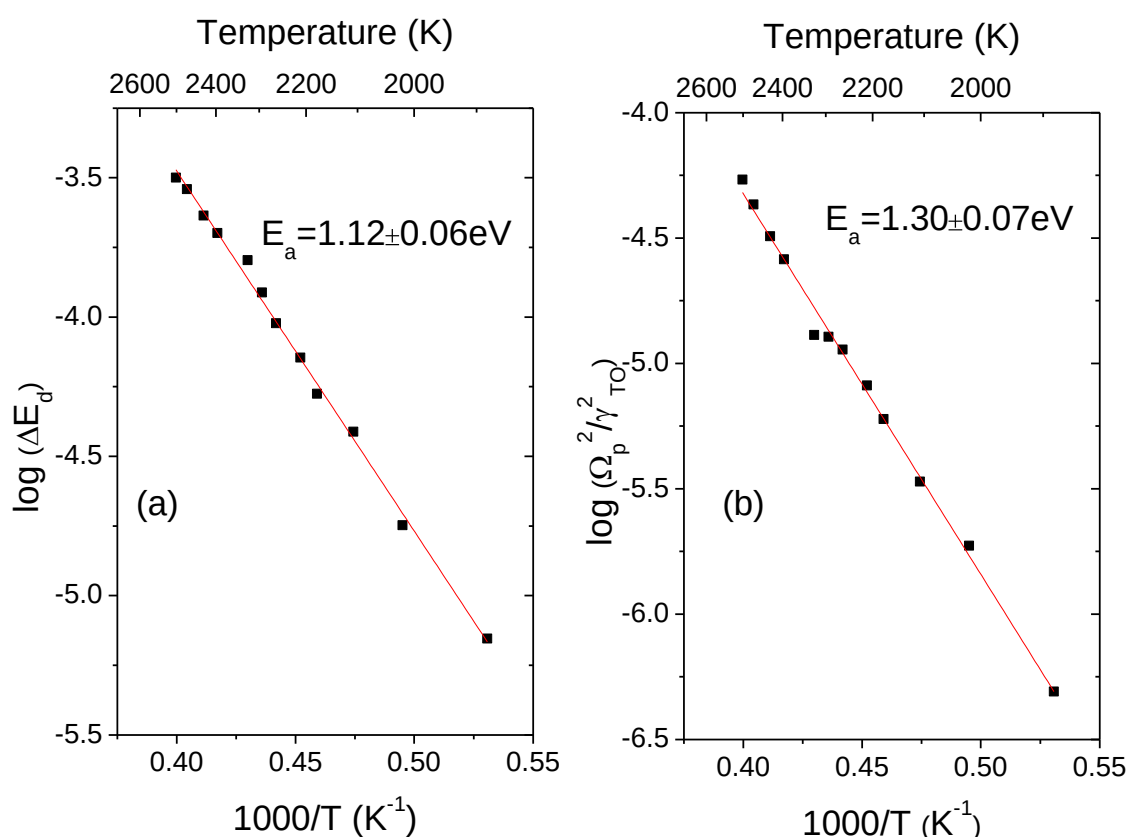


Figure 92 : Evolutions en fonction de la température des paramètres du modèle de Drude étendu : contribution relaxationnelle (formule de Debye) (a), et contribution de type Drude classique (b).

Les énergies d'activation extraites dans le cas de MgO pour les contributions de Drude et de Debye ne sont pas identiques mais restent cependant proches. D'après Schirmer (2006), dans le cas d'un environnement octaédrique la position de la bande localisée M est égale à $2E_p$. Si on applique ce modèle dans notre cas, on trouve une énergie de formation pour le polaron E_p égale à 1.26 eV. Cette valeur est proche de l'énergie obtenue par Schirmer, qui est de 1.08 eV. Ces résultats ajoutés à ceux obtenus pour YAlO_3 et LaAlO_3 semblent confirmer l'hypothèse d'une opacification résultant de l'apparition d'une absorption induite par la présence de petits polarons liés à des O^- près de lacunes cationiques, comme dans le cas du modèle de Schirmer.

Le tableau suivant regroupe des estimations de densité de porteurs de charge pour quelques températures :

Température (K)	Ω_p (m^{-1})	n (m^{-3})
1884	700	$10^{19} \leq n \leq 10^{20}$
2263	3300	$10^{20} \leq n \leq 10^{21}$
2502	7200	$10^{21} \leq n \leq 10^{22}$

Tableau 7 : densité de porteurs de charge pour quelques valeurs de température dans le cas de MgO

V.4 Bilan

Le mécanisme d'absorption à l'origine du phénomène d'opacification dans la zone de transparence observé dans de nombreux oxydes diélectriques semble être d'origine polaronique. Les échantillons que nous avons étudiés ne présentent pas tous de phénomène d'opacification. Deux catégories d'échantillons peuvent être distinguées : i) les composés contenant uniquement des tétraèdres, ii) les composés contenant des octaèdres ou des systèmes à 12 oxygènes équivalents. Dans la première catégorie, le phénomène d'opacification semble absent (ou non détectable), ce qui n'est pas le cas pour les composés présentant des octaèdres. La remontée de l'émittance dans la zone de transparence est simulée grâce à un modèle de Drude étendu, composé d'une partie relaxationnelle (modèle de Debye) et d'une partie de type Drude. La forme de la remontée de l'émittance varie suivant les échantillons. En effet pour les composés YAlO_3 , LaAlO_3 et MgO , la partie relaxationnelle contribue majoritairement à la fonction diélectrique. Dans d'autres cas, comme LiGaO_2 et LiNbO_3 , la composante Drude pure a une plus grande contribution. Dans le cas de YAlO_3 , des résultats dans la littérature ont montré la possibilité de création de petits polarons liés à des O^- près d'un défaut cationique de l'yttrium. De plus, la contribution élevée de la partie relaxationnelle à la fonction diélectrique va également dans le sens de formation de petits polarons avec une mobilité par saut. Les énergies d'activation reportées dans la littérature sont similaires avec celles obtenues dans le cadre de l'analyse de nos données. Le comportement en température dans la zone de transparence étant similaire dans le cas de LaAlO_3 , il est naturel d'attribuer la même origine pour l'opacification de ce composé (polarons liés à des O^- près d'une lacune cationique de La). Il y a tout de même des différences qui peuvent être expliquées par l'environnement chimique et la nature du défaut occupés par le polaron. Dans le cas de MgO une contribution supplémentaire à la fonction diélectrique a dû être ajoutée. Cette bande dont le profil est proche d'une gaussienne a des caractéristiques voisines de la bande observée par Schirmer et al (2006) et attribuée par l'auteur à la formation de petits polarons lié à un O^- près d'un défaut cationique. En résumé, pour YAlO_3 , LaAlO_3 et MgO , les résultats de la littérature combinés à nos propres données plaident pour un mécanisme d'opacification induit par la formation à haute température de petits polarons liés à des O^- près d'un défaut cationique. D'après les calculs de Schirmer, (2006), ce type de défaut électronique est moins favorable dans les composés tétraédriques ce qui est cohérent avec nos observations. Le tableau 8 reporte les valeurs d'énergies d'activation et de temps de relaxation pour chaque composé présentant le phénomène d'opacification.

Composé	Energies d'activation (eV)*	Temps de relaxation (s)	Nombre d'oxygènes équivalent autour du cation
YAlO₃	0.45±0.05	2-4.10 ⁻¹⁵	12
LaAlO₃	0.14±0.04	2-4.10 ⁻¹⁵	12
MgO	1.21±0.06	3.10 ⁻¹⁵	6
LiNbO₃	0.76±0.07($\perp$ FE) 0.85±0.06(//FE)	5.10 ⁻¹⁵	6
LiGaO₂ (après l'apparition de phases Ga₂O₃ et LiGa₅O₈)	3.2±1.2	5.10 ⁻¹⁵	6

* : moyenne des énergies d'activation des contributions Drude et Debye.

Tableau 8 : Valeurs des énergies d'activation, des temps de relaxation et du nombre d'oxygènes équivalents autour du cation.

Les énergies d'activation reportées varient beaucoup d'un composé à l'autre. Elles sont plus faibles pour LaAlO₃ et YAlO₃ en accord avec le nombre important d'oxygènes équivalents (12) près du défaut. Dans le cas de MgO, LiNbO₃ et LiGaO₂ avec 6 oxygènes équivalents les énergies d'activations sont plus élevées. LiGaO₂ est le composé possédant l'énergie d'activation la plus élevée. Il est également le seul composé à avoir une contribution à la fonction diélectrique de Drude plus importante que celle liée au terme de Debye et que l'on peut identifier visuellement par la décroissance de l'émittance avec l'élévation de la fréquence. Nous soupçonnons une origine polaronique différente dans ce cas. La plus grande cohérence de la mobilité des charges nous suggère une formation de grands polarons. On remarque également des temps de relaxation supérieurs pour LiGaO₂ et LiNbO₃, qui ont tous les deux un caractère Drude plus marqué.

Les libres parcours moyens se situent typiquement entre 0,5 et 5 nm, ces valeurs sont compatibles avec le modèle de petits polarons proposé par Schirmer. Ils peuvent correspondre pour les distances plus longues à un saut de porteur de charge d'un site cristallographique à un autre site cristallographique équivalent et pour les distances plus courtes à un saut d'un site oxygène à un autre site oxygène équivalent autour d'une lacune cationique.

VI. Conclusion et Perspectives

La connaissance des propriétés physiques des matériaux en conditions extrêmes est d'une grande importance, et les mesures d'émittance spectrale, via le dispositif expérimental unique développé au laboratoire et l'analyse des données expérimentales avec un modèle de fonction diélectrique semi-quantique permet de remonter aux propriétés intrinsèques des matériaux à très haute température, et parfois jusqu'à la fusion. L'apparition d'un mécanisme d'absorption dans la zone spectrale correspondant à la zone de transparence a soulevé des interrogations. L'objectif de ce travail a été d'avancer dans la compréhension de ce phénomène d'opacification. Multiplier les mesures sur des composés de structure et d'environnements chimiques différents a permis une meilleure connaissance des systèmes impactés par le phénomène d'opacification. En effet, l'apparition d'une remontée d'émittance dans la zone de transparence semble dépendre de la structure de l'échantillon, et est plus favorable dans les composés qui contiennent des octaèdres alors que le phénomène est absent ou non détectable dans les systèmes qui contiennent des tétraèdres. Cependant la forme de la remontée de l'émittance, simulée via un modèle de Drude étendu, varie beaucoup suivant les échantillons. En effet, pour certains composés, ce mécanisme d'absorption possède une contribution relaxationnelle très élevée. C'est le cas par exemple, de LaAlO_3 , MgO , YAlO_3 . Dans d'autres cas, la composante Drude classique semble plus élevée (LiGaO_2). Dans le cas de la magnésie, une bande localisée à très haute fréquence a été nécessaire pour simuler correctement la remontée de l'émittance. Au regard de ce qui a été observé dans la littérature sur les composés étudiés, et de l'analyse de nos données expérimentales, nous supposons une origine polaronique au phénomène d'opacification, le modèle de Drude étendu signant la mobilité des polarons. La présence de polarons dans ces systèmes diélectriques n'est pas bien connue, les matériaux que nous avons étudiés n'étant pas des matériaux polaroniques « conventionnels ». Des interrogations subsistent cependant et afin de valider l'hypothèse de polarons dans nos systèmes, il serait intéressant de compléter les mesures sur d'autres oxydes diélectriques. Les méthodes classiques pour mettre en évidence la formation de polarons dans les solides sont des expériences de résonance du cyclotron, ou encore des expériences de résonance de spin électronique. La difficulté qui se pose ici est que la formation de polarons dans ces systèmes semble apparaître uniquement à très haute température. Des expériences de conductivité électrique, avec un dispositif opérant à plus haute température, où les phénomènes

électroniques prédominant par rapport à la conductivité ionique, pourraient apporter des informations sur la mobilité des polarons (par saut). Nous soupçonnons la présence de petits polarons dans la majorité des systèmes étudiés, notamment ceux possédant une contribution relaxationnelle élevée dans la simulation de la remontée de l'émission, cependant la comparaison de simulation via le modèle d'Holstein et le modèle de Frölich des systèmes possédant une composante localisée, pourrait étayer cette hypothèse. Le lien entre structure et phénomène d'opacification n'est pas complètement compris. Nous avons effectivement observé que le phénomène d'opacification est présent (ou détectable) dans les systèmes qui présentent une structure contenant des octaèdres mais l'explication de ce lien n'est pas claire : deux hypothèses peuvent être privilégiées : i) la géométrie du tétraèdre est moins favorable à une distorsion que la géométrie d'un octaèdre. ii) en admettant que le type de polaron formé dans nos systèmes est piégé près d'un défaut (lacune cationique, comme nous le supposons dans beaucoup de nos échantillons étudiés), on peut supposer une formation de défaut moins favorable dans un système tétraédrique que dans un système octaédrique ou à 12 oxygènes équivalents. Afin de vérifier ce dernier cas, la formation de défauts, par dopage chimique par exemple, dans des systèmes contenant uniquement des tétraèdres, pourrait avoir une influence sur la formation de polarons et apporter des informations supplémentaires quant à la compréhension du phénomène d'opacification.

VII. Bibliographie

- Ahcene A.** (2007). « Elaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi₂O₃ ».
- Alessandrini F, Alvani C, Casadio S, Mancini MR, et Nannetti CA.** (1995). « In-situ tritium release (CORELLI-2 experiment) and ex-reactor ionic conductivity of substoichiometric LiAlO₂ breeder ceramics ». *Journal of Nuclear Materials* 224 (3): 236-244.
- Alexandrov AS, Alexandre S.** (2007). *Polarons in Advanced Materials*. Springer.
- Alexandrov AS et Kornilovitch.** (1999). *Physical Review Letters* 60: 6215.
- Andersson K, Borchardt G, Scherrer S, et Weber S.** (1989). « Self-diffusion in Mg₂SiO₄ (forsterite) at high temperature ». *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 333 (4): 383-385.
- Austin IG, Clay BD, et Turner CE.** (1968). « Optical absorption of small polarons in semiconducting NiO and CoO in the near and far infra-red ». *Journal of Physics C: Solid State Physics* 1 (5): 1418-1434.
- Austin IG, et Mott NF.** (2001). « Polarons in crystalline and non-crystalline materials ». *Advances in Physics* 50 (7): 757-812.
- Baeraky, Thoria A.** (2007). « Microwave measurements of dielectrics properties of zinc oxide at high temperature ». *Egyptian journal of Solids* 30 (1): 13.
- Basov DN, Richard DA, Van der Marel D, Dressel M, et Haule K.** (2011). « Electrodynamics of correlated electron materials ». *Reviews of Modern Physics* 83 (2): 471-541.
- Basov DN, et Timusk T.** (2005). « Electrodynamics of high-T_c superconductors ». *Reviews of Modern Physics* 77: 721-779.
- Beyer O, Maxein D, Woike T, et Buse K.** (2006). « Generation of small bound polarons in lithium niobate crystals on the subpicosecond time scale ». *Applied Physics B: Lasers and Optics* 83 (4): 527-530.
- Bouhifd MA, Andraut D, Fiquet G, et Richet P.** (1996). « Thermal expansion of forsterite up to the melting point ». *Geophysical Research Letters* 23 (10): 1143-1146.
- Brodholt J** (1997). « Ab initio calculations on point defects in forsterite (Mg₂SiO₄) and implications for diffusion and creep ». *American Mineralogist* 82 (11): 1049-1053.
- Brun JF.** (2003). « Mesure et analyse de l'émittance spectrales d'oxydes diélectriques à haute température. Une approche des phénomènes préfusionnels. »
- Brun JF.** (2001). "dispersion relations and phase retrieval in infrared reflection spectra analysis". *Appl. Opt.* 55: 774-780.
- Calvani P, Dore P, Lupi S, Paolone A, Maselli P, Giura P, Ruzicka B, Cheong S-W, et Sadowski W.** (1997). « Small and large polarons in nickelates, manganites, and cuprates ». *arXiv:cond-mat/9702194*
- Catlow CR, James AR, Mackrodt WC, et Stewart RF.** (1982). « Defect energetics in α -Al₂O₃ and rutile TiO₂ ». *Physical Review B* 25 (2): 1006-1026.
- Chakraborty, Sumit, JohnR. Farver, RichardA. Yund, et DavidC. Rubie.** (1994). « Mg tracer diffusion in synthetic forsterite and San Carlos olivine as a function of P, T and fO₂ ». *Physics and Chemistry of Minerals* 21 (8).
- Chen J, Zhao G, Cao D, Dong Q, Ding Y, et Shengming Zhou.** (2009). « Computer simulation of intrinsic defects in YAlO₃ single crystal ». *Physica B: Condensed Matter* 404 (20): 3405-3409.

- Cynn H, Carnes JD, et Anderson OL** (1996). « Thermal properties of forsterite, including CV, calculated from αKT through the entropy ». *The Journal of physics and chemistry of solids* 57 (11): 1593-1599.
- Deskins NA, et Dupuis M.**, (2007). « Electron transport via polaron hopping in bulk TiO_2 : A density functional theory characterization ». *Physical Review B* 75 (19): 195212.
- Devreese J, et Alexandrov S.** (2009). « Froehlich Polaron and Bipolaron: Recent Developments ». *Rep. Prog. Phys.* 72: 066501.
- Devreese JT** (2000). « Polarons ». *arXiv:cond-mat/0004497*.
- Devreese JT.** (2007). « Optical properties of few and many fröhlich polraons from 3D to 0D ». In *Polarons in Advaced materials*. Springer series in materials science.
- Devreese JT., Klimin SN, Van Mechelen JLM, et Van der Marel D.** (2010). « Many-body Large Polaron Optical Conductivity in $\text{SrTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ ». In *APS Meeting Abstracts*, - 1:24015.
- Dhar A et Mansingh A.** (1990). « Optical properties of reduced lithium niobate single crystals ». *Journal of Applied Physics* 68 : 5804 -5809.
- Dienes, GJ., Welch DO, Fischer CR, Hatcher RD, Lazareth O, et Samberg M.** (1975). « Shell-model calculation of some point-defect properties in $\alpha\text{-Al}_{\{2\}}\text{O}_{\{3\}}$ ». *Physical Review B* 11 (8) (avril 15): 3060-3070.
- Dordevic, SV, et Basov DN.** (2006). « Electrodynamics of correlated electron matter ». *Ann. Phys.* 15 (7-8): 545-570.
- Eagles, David M., Lobo RPSM, et Gervais F.** (1995). « Infrared absorption in oxides in the presence of both large and small polarons ». *Physical Review B* 52 (9) (septembre 1): 6440-6450.
- Eglitis RI, Kotomin EA, et Borstel G.** (1998). « Semi-empirical calculations of hole polarons in MgO and KNbO_3 crystals ». *Physica status solidi. B. Basic research* 208 (1): 15-20.
- Emelie P., Phillips J, Buller B, et Venkateswaran U.** (2006). « Free carrier absorption and lattice vibrational modes in bulk ZnO ». *Journal of Electronic Materials* 35 (4): 525-529.
- Emin D.** (1993). « Optical properties of large and small polarons and bipolarons ». *Physical review. B, Condensed matter* 48 (18): 13691-13702.
- Fan HY, Spitzer W, et Collins RJ.** (1956). « Infrared Absorption in n-Type Germanium ». *Physical Review* 101 (2): 566-572.
- Fonseca, JV.**(1999) « Evolution de la liaison chimique dans la phase ferroélectrique de LiNbO_3 déterminée par spectrométrie d'émission infrarouge jusqu'à 1550 K ».
- Fratini S, et Ciuchi S.** (2006). « Optical properties of small polarons from dynamical mean-field theory ». *Physical Review B* 74 (7): 075101.
- French RH, Kasowski, Fumio S. Ohuchi, Jones DJ, Song H, et Coble RL.** (1990). « Band Structure Calculations of the High-Temperature Electronic Structure of Magnesium Oxide ». *Journal of the American Ceramic Society* 73 (11): 3195–3199.
- Fröhlich, H.** (1954). « Electrons in lattice fields ». *Advances in Physics* 3 (11): 325-361.)
- Gavryushin V, Kadys A, Aleksiejunas R, et Jarasiunas K.** (2008). « Correlation between the free carrier lifetime and total amount of deep centers in ZnO single crystals ». *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 19 (0): 311-315.
- Gervais F** (2002). « Optical conductivity of oxides ». *Materials Science and Engineering: R: Reports* 39 (2–3): 29-92.
- Gervais F et Lobo R.** (1997). « Infrared reflectivity spectroscopy of electron-phonon interactions ». *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 104 (4): 681-686.
- Gillet P, Richet P, Guyot F, et Fiquet G.** (1991). « High-temperature thermodynamic properties of forsterite ». *Journal of Geophysical Research* 96 (B7): 11805-11,816.

- Guse W., et Saalfeld H.** (1990) « X-ray characterization and structure refinement of a new cubic alumina phase (σ -Al₂O₃) with spinel-type structure ». *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte* (5): 217-226.
- Guyot F, Wang Y, Gillet P, et Ricard Y.** (1996). « Quasi-harmonic computations of thermodynamic parameters of olivines at high-pressure and high-temperature. A comparison with experiment data ». *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 98 (1–2): 17-29..
- Harhira A.** (2007). « Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium: Approche expérimentale et modélisation ». Université de Metz.
- Herth P, Granzow T, Schaniel D, Woike Th, Imlau M, et Krätzig E.** (2005). « Evidence for Light-Induced Hole Polarons in LiNbO₃ ». *Physical Review Letters* 95 (6): 067404.
- Hofmeister AM.** (1997). « Infrared reflectance spectra of fayalite, and absorption data from assorted olivines, including pressure and isotope effects ». *Physics and Chemistry of Minerals* 24 (7): 535-546.
- Howard AJ, Christopher J, Kennedy BJ, et Chakoumakos BC.** (2000). « Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 12 (4): 349-365.
- Iishi K.** (1978). « Lattice Dynamics of Forsterite ». *American Mineralogist* 63 (11-12): 1198-1208.
- Indris S, Heitjans P, Uecker R, et Bredow T.** (2006). « Local electronic structure in a LiAlO₂ single crystal studied with ⁷Li NMR spectroscopy and comparison with quantum chemical calculations ». *Physical Review B* 74 (24): 245120.
- Jacobs JP San Miguel MA, Alvarez LJ, et Bosch Giral P.** (1996). « Lithium diffusion in γ -LiAlO₂, a molecular dynamics simulation ». *Journal of Nuclear Materials* 232 (2–3): 131-137.
- Jorgensen P J., et Bartlett. RW** (1969). « High temperature transport processes in lithium niobate ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 30 (12): 2639-2648.
- Kasap, Capper, Safa, P.** (2006). *Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer.
- Kitazawa K., et Coble RL.** (1974). « Electrical Conduction in Single-Crystal and Polycrystalline Al₂O₃ at High Temperatures ». *Journal of the American Ceramic Society* 57 (6): 245–250.
- Kolesov, B A., et. Geiger CA.** (2004). « A Raman spectroscopic study of Fe–Mg olivines ». *Physics and Chemistry of Minerals* 31 (3): 142-154.
- Kramers, HA.** 1926. *Nature* 117: 775.
- Kroger F, et Vink H.** (1956). « Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids ». In *Solid State Physics*, 3:307-435.
- Kronig, R.** 1926 . *Opt. Soc. Am.* 12: 547.
- Lagerlöf, K.P.D., et Grimes RW.** (1998). « The defect chemistry of sapphire (α -Al₂O₃) ». *Acta Materialia* 46 (16) (octobre 9): 5689-5700.
- Laguta, VV., Nikl M, Vedda A, Mihokova E, Rosa J, et Blazek K.** (2009). « Hole and electron traps in the YAlO₃ single crystal scintillator ». *Physical Review B* 80 (4): 045114.
- Lei L, He D, Zou Y, Zhang W, Wang Z, Jiang M, et Du M.** (2008). « Phase transitions of LiAlO₂ at high pressure and high temperature ». *Journal of Solid State Chemistry* 181 (8): 1810-1815.
- Lin B, Fu Z, et Jia Y.** 2001. *Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates*.
- Luo X, Wang B, et Zheng Y.** (2009). « First-principles study on energetics of intrinsic point defects in LaAlO₃ ». *Physical Review B* 80 (10) : 104115.
- Lyddane RH, Sachs RG, et Teller E.** (1941) . *Phys. Rev* 59: 673.

- Marezio, M.** (1965). « The crystal structure of LiGaO_2 ». *Acta Crystallographica* 18 (3): 481-484.
- Massiot D, Fayon F, Capron M, King I, Le Calvé S, Alonso B, Jean-Olivier Durand, Bruno Bujoli, Zhehong Gan, et Gina Hoatson.** 2002. « Modelling One- and Two-dimensional Solid-state NMR Spectra ». *Magnetic Resonance in Chemistry* 40 (1): 70–76.
- Van Mechelen, J. L. M., D. van der Marel, C. Grimaldi, A. B. Kuzmenko, N. P. Armitage, N. Reyren, H. Hagemann, et I. I. Mazin.** 2007. « Electron-phonon interaction and charge carrier mass enhancement in SrTiO_3 ». *arXiv:0712.1607*.
- Morin, F. J., J. R. Oliver, et R. M. Housley.** 1977. « Electrical properties of forsterite, Mg_2SiO_4 ». *Physical Review B* 16 (10): 4434-4445.
- Morozov, Mikhail, Christian Brinkmann, Michael Grodzicki, Werner Lottermoser, Gerold Tippelt, Georg Amthauer, et Herbert Kroll.** 2007. « Octahedral cation partitioning in $\text{Mg}_2\text{Fe}(\text{SiO}_4)$ ». In *ICAME 2005*, éd par. P. -E. Lippens, J. -C. Jumas, et J. -M. R. Génin, 573-578. Springer Berlin Heidelberg.
- Noel, Y., M. Catti, Ph. D'Arco, et R. Dovesi.** 2006. « The vibrational frequencies of forsterite: an all-electron ab initio study with the CRYSTAL code ». *Physics and Chemistry of Minerals* 33 (6): 383-393.
- Quijada, M., J. Černe, J. R. Simpson, H. D. Drew, K. H. Ahn, A. J. Millis, R. Shreekala, R. Ramesh, M. Rajeswari, et T. Venkatesan.** 1998. « Optical conductivity of manganites: Crossover from Jahn-Teller small polaron to coherent transport in the ferromagnetic state ». *Physical Review B* 58 (24): 16093-16102.
- Rao, K. R., S. L. Chaplot, Narayani Choudhury, Subrata Ghose, J. M. Hastings, L. M. Corliss, et D. L. Price.** (1988). « Lattice dynamics and inelastic neutron scattering from forsterite, Mg_2SiO_4 : Phonon dispersion relation, density of states and specific heat ». *Physics and Chemistry of Minerals* 16 (1): 83-97.
- Rawn, C. J, et J. Chaudhurib.**(2001) « High temperature X-ray diffraction study of LiGaO_2 ». In *Journal of crystal growth*, 225:214-220. Elsevier.
- Rozenbaum, Olivier.** (1999) « Etude de l'influence de la texture sur l'émissivité spectrale de matériaux poreux semi-transparents à haute température ». Text.
- Schirmer, O F.** 2006. « O^- bound small polarons in oxide materials ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (43): R667-R704.
- Schirmer, O F, M Imlau, C Merschjann, et B Shoke.** 2009. « Electron small polarons and bipolarons in LiNbO_3 ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (12): 123201.
- Schirmer, O. F., P. Koidl, et H. G. Reik.** 1974. « Bound Small Polaron Optical Absorption in V^- -Type Centres in MgO ». *Physica Status Solidi (b)* 62 (2): 385–391.
- Schock RN., Alfred G. Duba, et Thomas J. Shankland.** 1989. « Electrical conduction in olivine ». *Journal of Geophysical Research* 94 (B5): 5829-5839.
- Servoin J L., et B. Piriou.** 1973. « Infrared Reflectivity and Raman Scattering of Mg_2SiO_4 Single Crystal ». *Physica Status Solidi (b)* 55 (2): 677–686. d
- Siegel, R, et JR Howell.** 1992. *Thermal radiation heat transfer*. Taylor & Francis.
- Sogawa, H., C. Koike, H. Chihara, H. Suto, S. Tachibana, A. Tsuchiyama, et T. Kozasa.** 2006. « Infrared reflection spectra of forsterite crystal ». *Astronomy and Astrophysics* 451 (1): 357-361.
- Solieman, A., et M.A. Aegerter.** 2006. « Modeling of optical and electrical properties of In_2O_3 : Sn coatings made by various techniques ». *Thin Solid Films* 502 (1–2): 205-211.
- De Sousa Meneses, D, J-F Brun, B Rousseau, et P Echegut.** 2006. « Polar lattice dynamics of the $\text{MgAl}_2\text{AlO}_4$ spinel up to the liquid state ». *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (24): 5669-5686.

- Sun, Li-Jie, Dong-Kai He, Xiao-Qiu Xu, Ze Zhong, Xiao-Peng Wu, Bi-Xia Lin, et Zhu-Xi Fu.** 2010. « Effect of High Temperature Annealing on Conduction-Type ZnO Films Prepared by Direct-Current Magnetron Sputtering ». *Chinese Physics Letters* 27 (12): 126802.
- Takeuchi, Y, T Yamanaka, N Haga, et M Hirano.** 1984. . *Mater. Sci. Earth's inter*: 191-231.
- Tarte, P.** 1967. « Infrared spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of AlO_4 tetrahedra and AlO_6 octahedra ». *Spectrochimica Acta* 23A: 2127.
- Wen, Zhaoyin, Zhonghua Gu, Xiaohe Xu, et Xiujian Zhu.** 2004. « Research on the preparation, electrical and mechanical properties of $\gamma\text{-LiAlO}_2$ ceramics ». *Journal of Nuclear Materials* 329–333, Part B (0): 1283-1286.
- Xiong, K., J. Robertson, et S. J. Clark.** 2006. « Defect states in the high-dielectric-constant gate oxide LaAlO_3 ». *Applied Physics Letters* 89 (2) (juillet 13): 022907-022907-3.
- Yamamoto, Takashi, et Teruyasu Mizoguchi.** 2012. « Defect energetics in LaAlO_3 polymorphs: A first-principles study ». *Physical Review B* 86 (9) (septembre 28): 094117.
- Zotov, N., H. Boysen, F. Frey, T. Metzger, et E. Born.** 1994. « Cation substitution models of congruent LiNbO_3 investigated by X-ray and neutron powder diffraction ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (2) (février): 145-152.

VIII. Annexes 1

Energies de formation de défauts

Les défauts ont une importance capitale pour expliquer les propriétés des cristaux et leurs variabilités. Un cristal est parfait lorsqu'il ne reçoit aucune énergie (à 0K). A température plus élevée, des défauts se développent dans la structure du cristal car les atomes sont susceptibles de se déplacer et de quitter leur position d'équilibre. Il existe deux types de défauts : les défauts intrinsèques et les défauts extrinsèques (impuretés). Nous nous intéresserons exclusivement à la première catégorie car le niveau d'impuretés de nos échantillons est suffisamment faible pour ne pas être à l'origine des phénomènes observés dans le cadre de ce travail.

Dans les défauts intrinsèques, nous pouvons différencier les défauts localisés (défauts ponctuels) et les défauts non localisés (défauts électroniques).

I. Défauts intrinsèques

La notation de Kröger-Vink est utilisée dans la suite.

Défauts de Schottky (Lacunes)

Ces défauts correspondent à des sites qui, normalement occupés par un atome dans un cristal parfait, sont vides dans un cristal réel. Ces défauts se notent V. Dans un cristal M^+X^- , V'_M et V_X signifient une lacune respectivement de l'atome M et de l'atome X.

Défauts de Frenkel (Interstitials)

Ce type de défaut correspond à des sites habituellement inoccupés dans un cristal parfait, occupés par un ion dans un cristal réel et sont notés M_i (ion M dans un site interstitiel). La réaction de passage d'un ion dans son site sur un site interstitiel vide (noté V_i) s'accompagne de la formation d'une lacune, dans un cristal MX :



Défauts d'anti-site

Ce type de défauts correspond d'un échange de deux atomes dans leur site, sur deux sites voisins. La réaction de formation de ce type de défauts dans un cristal MX s'écrit :



Mobilité

La présence de défauts ponctuels permet le déplacement des atomes ou des ions dans la structure. En effet, les atomes peuvent se déplacer par diffusion dans le réseau.

II. Défauts électroniques

Dans un isolant parfait (à 0K), les bandes de conduction et bandes de valence, séparées par la bande interdite sont respectivement complètement vides et remplies. L'agitation thermique, ou une excitation optique, conduit à une excitation des électrons pour leur permettre d'atteindre des états énergétiques plus élevés. Un grand nombre d'états vides dans la bande de conduction peuvent alors accueillir ces électrons, qui soumis à un champ électrique, participent à la conduction. Les états de la bande de valence participent également à la conduction en tant que trous. La réaction de formation de ces paires électrons trous est écrite :



Le gain d'énergie fourni aux électrons pour leur faire accéder à la bande de conduction doit être supérieur à la largeur de bande interdite (E_g). On appelle niveau de Fermi, le niveau où la concentration en électrons libres (n) est égale à la concentration en trous (p) :

$$\mathbf{n = p \Leftrightarrow [e^-] = [h^+]} \quad (97)$$

Lorsque, dans le cas d'un oxyde, il y a une déficience en oxygène (formation de lacunes d'oxygène), la réaction suivante se produit:



La constante d'équilibre $K(T)$ vaut alors :

$$\mathbf{K(T) = [pO_2]^{1/2}[V_{\bar{O}}][e^-]^2} \quad (99)$$

On est dans le cas d'un dopage n .

Dans le cas inverse, lorsqu'il y a un excès en oxygène (défauts d'oxygènes interstitiels), la réaction suivante se produit :



et la constante K vaut

$$K(T) = \frac{[\text{O}_i''] [\text{h}^+]^2}{(\text{pO}_2)^{1/2}} \quad (101)$$

On est dans le cas d'un dopage de type *p*. Ainsi lorsque la pression partielle diminue, on crée un excès en électrons et lorsqu'elle augmente, on crée un déficit en électrons (apparition de trous).

Lorsque la température augmente, l'entropie du système augmente et le désordre qu'elle caractérise se traduit par la formation de défauts. Il y a ainsi une diminution de l'énergie libre de Gibbs *G* dans le système.

Pour un corps pur, la variation s'écrit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (102)$$

où ΔG désigne la variation d'énergie libre, ΔH représente la variation d'enthalpie et ΔS constitue la variation d'entropie. A l'équilibre, $\Delta G = RT \ln(\text{P}_{\text{O}_2})$

Le diagramme d'Ellingham renseigne sur les propriétés redox des solides oxydes. Il représente la variation de l'énergie libre en fonction de la température et permet ainsi de connaître la pression partielle d'oxygène nécessaire à la stoechiométrie des solides et sépare ainsi les régions où les états d'oxydation dominant avec les régions où les états réducteurs dominant.

Les défauts ponctuels de certains échantillons étudiés dans le cadre de ce travail sont présentés ci-dessous.

Forstérite (Mg_2SiO_4)

Le tableau 9 montre les énergies de formation de défauts ponctuels dans la forstérite (Béjina et al. 2008).

défauts	Energie de formation (eV)
V_{Mg1}	24.47
V_{Mg2}	26.39
V_{Si}	100.7
V_{O1}	27.99
V_{O2}	24.85
V_{O3}	24.46
Mg_i	-17.76
Si_i	-76.6

Tableau 9 : énergies de formation de défauts dans la forstérite (Béjina et al.2008)

L'énergie de formation de lacunes des sites Mg1 sont favorables énergétiquement par rapport aux lacunes dans le site Mg2.

Le tableau 10 montre les énergies de migration des atomes de magnésium suivant certaines directions cristallographiques. L'énergie de migration des atomes Mg1 suivant l'axe c est largement inférieure aux énergies de migration des atomes Mg1 et Mg2 suivant l'axe a.

	Energies de migration (eV)
Entre 2 Mg1 suivant l'axe a	5.89
Entre 2 Mg2 suivant l'axe a	9.10
Entre 2 Mg1 suivant l'axe c	0.72

Tableau 10 : énergies de migration des ions Mg dans la forstérite (Walker et al. 2008)

Aluminate d'Yttrium ($YAlO_3$)

Le tableau 11 reporte les énergies de formation des défauts ponctuels pour l'aluminate d'yttrium.

défauts	Energie de formation (eV)
V_{O}	18.87
V_{Al}'''	65.84
V_{Y}'''	52.01
Y_{Al}	16.71
O_{I}''	-44.34
Al_{I}	-53.67
Y_{I}	-31.42
Al_{Y}	-9.34

Tableau 11 : énergies de formation de défauts dans $YAlO_3$ (Chen et al.2009)

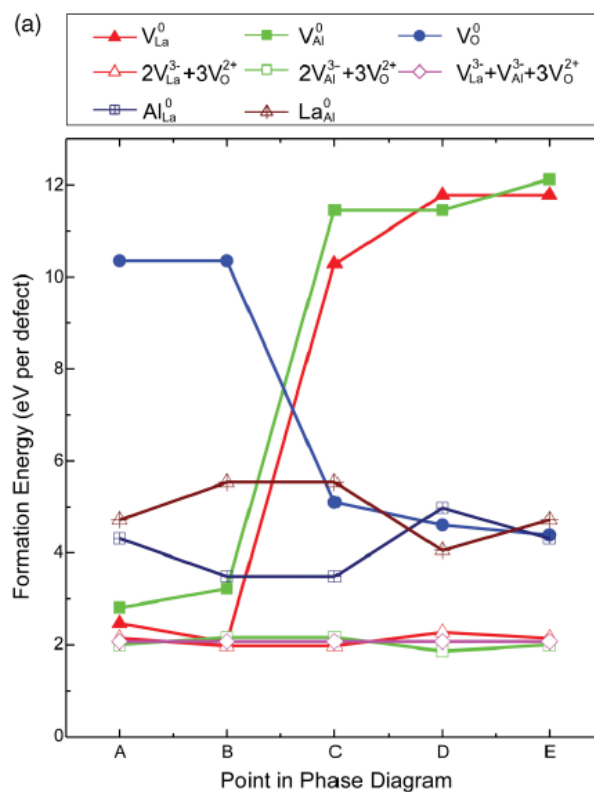
Dans l'aluminate d'Yttrium, des trous créés par irradiation X ou UV, à température ambiante ont été identifiés par Laguta et al. (2009). Ces trous sont piégés près d'un oxygène formant ainsi des centres $O^{\cdot}$. Six types de défauts ont été identifiés ($O_{\text{I}}^{\text{A}}, O_{\text{II}}^{\text{A}}, O_{\text{II}}^{\text{B}}, O_{\text{I}}^{\text{B}}, O_{\text{I}}^{\text{C}}, O_{\text{II}}^{\text{C}}$). O_{I}^{A} est créé par auto-piégeage et O_{I}^{C} et O_{II}^{C} sont liés à des impuretés. $O_{\text{II}}^{\text{A}}, O_{\text{II}}^{\text{B}}$ et O_{I}^{B} sont créés près d'oxygènes équivalents autour d'un défaut d'antisite Al_{Y} . Les énergies d'ionisations thermiques sont montrées dans le tableau 12.

Type de défauts	Energie d'ionisation thermique (eV)
O_{I}^{A}	0.024±0.004
$O_{\text{II}}^{\text{A}},$	0.40±0.02
O_{II}^{B}	0.49±0.04
O_{I}^{B}	0.48±0.05
O_{I}^{C}	/
O_{II}^{C}	/

Tableau 12 : énergies de ionisation thermique pour la formation de différents types de trous (Laguta et al, 2009).

Aluminate de lanthane (LaAlO_3)

La figure 93 montre les énergies de formation de défauts suivant les conditions atmosphériques (A et B en conditions oxydantes et D et E en conditions réductrices) dans le cas de l'aluminate de lanthane rhomboédrique (a) et cubique (b).



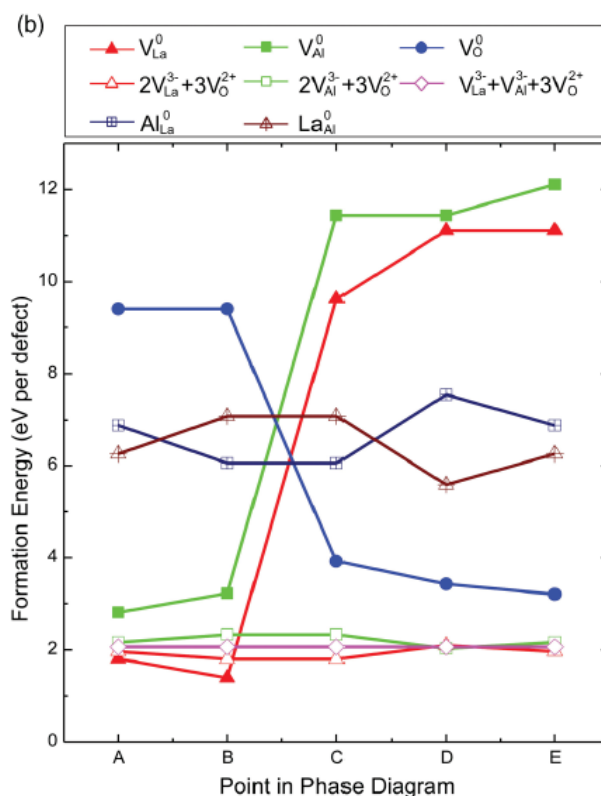


Figure 93 : énergies de formation de défauts dans l'aluminate de lanthane rhomboédrique (a) et cubique (b) en fonction des conditions atmosphériques avec A en atmosphère oxydante et D en atmosphère réductrice (Yamamoto et al. 2012)

Dans le cas de l'aluminate de lanthane, les défauts les plus favorables pour les deux structures rhomboédrique et cubique en conditions oxydantes sont les lacunes en lanthane.

Oxyde de zinc (ZnO)

La figure 94 montre les énergies de formation des défauts ponctuels dans ZnO en fonction du niveau de Fermi (le niveau 0 correspond au maximum de la bande de valence) selon que le solide soit en conditions riches en zinc ou riche en oxygène. Cette figure permet d'étudier la formation de défauts suivant la stoechiométrie de ZnO.

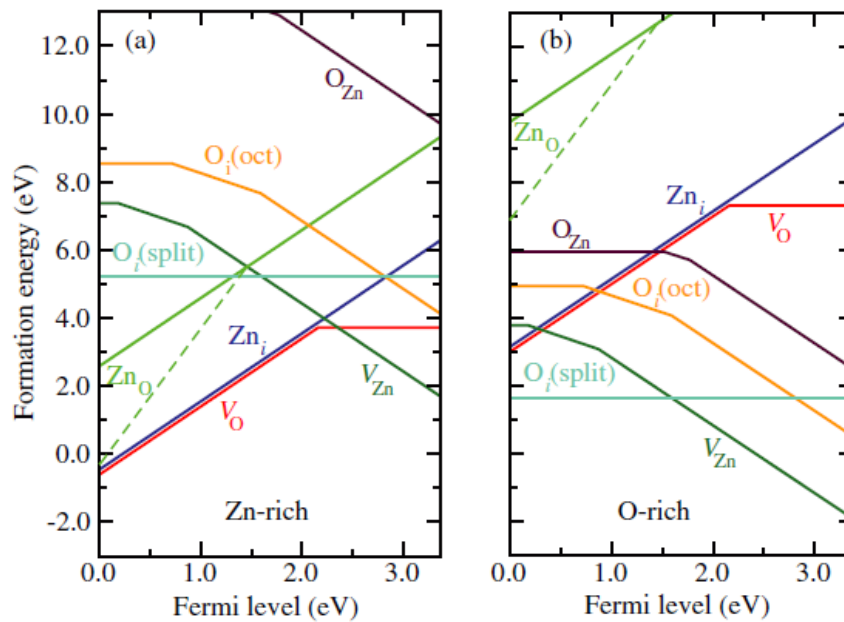


Figure 94 : énergies de formations des défauts intrinsèques dans ZnO en fonction du niveau de Fermi dans des conditions riches en Zn (a) et riches en O (Janotti et al, 2007)

Il est très difficile d'obtenir du ZnO stoechiométrique. La plupart des techniques de croissance de ZnO produisent un matériau possédant une conductivité de type *n* (riche en Zn). c'est à dire un écart à la stoechiométrie, avec une quantité de zinc légèrement supérieure à la quantité d'oxygène (Ahcene, 2007). Dans ce cas, comme on peut le voir sur la figure 94, les défauts les plus favorables sont les lacunes en oxygène et les atomes de zinc interstitiels. Dans le cas d'un matériau possédant une conductivité de type *p* (riche en O), les défauts les plus favorables sont les lacunes en Zn et les oxygènes interstitiels.

La figure 95 montre le diagramme d'Ellingham de certains oxydes dont ZnO.

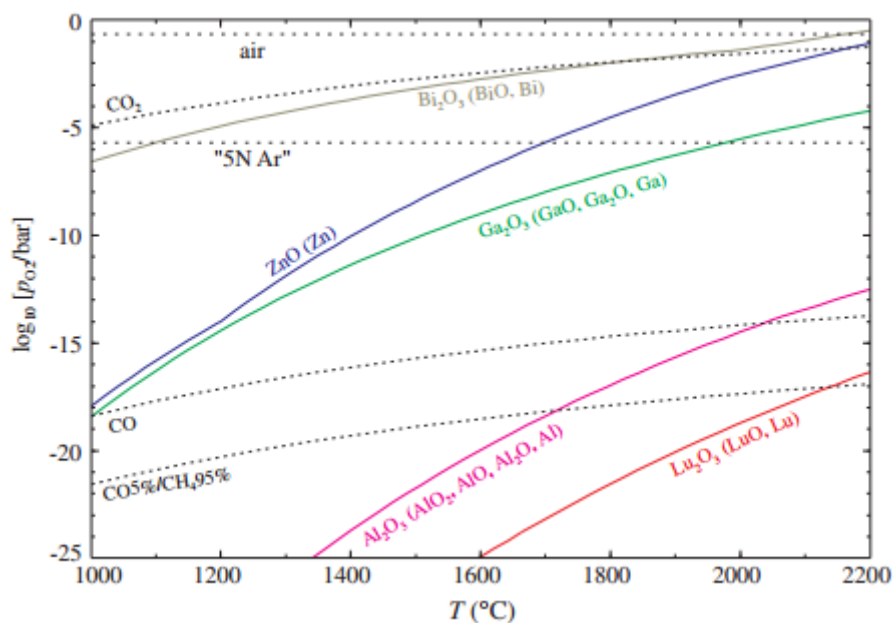


Figure 95 :Diagramme d'Ellingham de ZnO (en bleu) (Klimm et al. 2008)

Le diagramme d'Ellingham montre que, pour ZnO, la pression partielle d'oxygène nécessaire pour que l'échantillon reste stable thermodynamiquement augmente avec la température. Nous pouvons également observer une rupture de pente 1473 K. Au-delà de cette température la variation de pression partielle d'oxygène en fonction de la température est plus importante.

IX. Annexes 2

Recueil de paramètres des modèles de fonction diélectrique utilisés pour ajuster les spectres d'émission de composés étudiés au cours de ce travail.

Une description complète des expressions utilisées pour les ajustements est donnée dans le chapitre 2.

Aluminate de lithium (LiAlO₂)

Paramètres du modèle SQ à 300K :

Phonon 1	$\Delta\epsilon$	ω		
	0.27	273		
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur	
Gaussienne	10	300	110	
Phonon 2	$\Delta\epsilon$	ω		
	0.38	277		
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur	
Gaussienne	2	300	117	
Phonon 3	$\Delta\epsilon$	ω		
	0.54	326.5		
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur	
Gaussienne	7.5	350	160	
Phonon 4	$\Delta\epsilon$	ω		
	0.31	370		
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur	

Gaussienne	10	386	49
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.09	385.7	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	8.66	415	69
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.109	430	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5.67	436	33
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.55	450	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	8.58	453	118
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.16	473	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	8.97	472	30
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.52	515	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	2.8	539	86
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.2	561	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	18	580	100

Phonon 11	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.1	592.5	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	15.5	600	120
Phonon 12	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.23	639	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	16	624	68
Phonon 13	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.025	671	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5.36	700	100
Phonon 14	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.55	789	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	3	794	20
Gaussienne 2	7.15	841	5
Gaussienne 3	9.5	900	390
Gaussienne 4	28	1241	250
Gaussienne 5	67	1456	120
Gaussienne 6	30	1550	30
Gaussienne 7	26	1610	200
Gaussienne 8	6	1744	50
Gaussienne 9	8	2100	500

Paramètres du modèle SQ à 1212K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.12	246	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	25	240	100
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.14	272	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	7	300	220
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.33	319	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	25	350	250
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.14	378	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	23	400	110
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.35	442	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	22	452	174
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.4	510	

Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	15.3	532	165
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.1	554	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	22	580	180
Phonon 11	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.03	587	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	20	600	130
Phonon 12	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.164	637	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	14.4	647	86
Phonon 14	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.62	816	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 2	3.09	820	21
Gaussienne 3	18.6	900	415
Gaussienne 4	50	1241	379
Gaussienne 5	55	1456	220
Gaussienne 7	32	1604	305
Gaussienne 9	13.9	1940	432

Paramètres du modèle SQ à 1846K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω
-----------------	---------------------	----------

0.1		201	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	90	97	372
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.09		291	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	12	300	500
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.01		308	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	10	350	400
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.25		384	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	23	384	170
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.3		450	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	38	452	192
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.65		479	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	40	532	600
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
0.08		528	
Fonction	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur

d'amortissement			
Gaussienne	35	580	466
Phonon 12	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.18	600	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	35	604	300
Phonon 14	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.38	788	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 2	4.62	753	87
Gaussienne 3	82	900	1424
Gaussienne 4	56	1241	452
Gaussienne 5	38.5	1456	316
Gaussienne 7	6.9	1609	558
Gaussienne 9	9.6	1935	544
Phonon 15	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.68	353	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	35	400	700
Phonon 16	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.09	540	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	55	547	800

Paramètres du modèle de Drude étendu :

γ_p	γ_0	Ω_p
7000.17	7000.02	13.48

Aluminate de lanthane (LaAlO₃)

Exemple détaillé de l'analyse à 300K (SQ)

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	14.3	182.8	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	3.2	200	150
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	3.65	426	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	4.5	450	300
Gaussienne 2	1	497	10
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.005	496	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	2.7	520	30
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.28	678	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	13	692	70
Gaussienne 2	30	1030	155
Gaussienne 3	22.9	1236	18
Gaussienne 4	8	1334	31
Gaussienne 5	10	1365	1000

Exemple détaillé de l'analyse à 1179K (SQ) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	11.9	181	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	7.8	198	385
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	3.7	421	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	13	450	350
Gaussienne 2	2	510	75
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.23	726	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	18	646	81
Gaussienne 2	67	1030	498
Gaussienne 3	12	1256	141
Gaussienne 5	32	1370	980

Exemple détaillé de l'analyse à 2308K (SQ) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	8.9	191.7	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	31	187	793
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	3.2	408.7	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	30	450	570

Gaussienne 2	7.2	465	97
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.17	765	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	10	610	80
Gaussienne 2	62	1015	850
Gaussienne 3	2	1255	130
Gaussienne 5	75	1370	1225

Paramètres du modèle de Drude étendu :

Température (K)	γ_p	γ_0	Ω_p
1179	9000.9	9000	33
1315	9001.25	8999.99	42
1394	9102.4	9100.85	47
1478	8401.5	8399.8	51.5
1525	8401.88	8399.98	53
1585	8202.02	8200	53
1763	8402.5	8400	62
1918	9003	9000	68
2013	8502.85	8500	68.72
2064	8202.95	8199.9	70
2089	9504	9500.2	79
2176	10204.5	10200	90
2240	10304.7	10300	88
2308	10505.5	10500	98
2371	10607	10600	103
2388	10608	10600	110

Gallate de lithium (LiGaO₂)

Exemple détaillé de l'analyse à 300K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.2	208	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	3	210	100
Gaussienne 2	1	100	500
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.05	255	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5	260	200
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.4	315	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	3	320	100
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.13	365	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	3	360	115
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.91	421	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	10	426	33
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.44	460	
Fonction	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur

d'amortissement			
Gaussienne	10	466	250
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.74	509	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5.5	518	41
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.4	565	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	27	588	300
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.02	711	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5	720	40
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.38	668	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	8.57	763	21
Gaussienne 2	16	1186	217
Gaussienne 3	37	1201	85
Gaussienne 4	5.4	1292	1182
Gaussienne 5	45	1316	140
Gaussienne 7	12	1471	38
Gaussienne 9	3.87	1695	677

Exemple détaillé de l'analyse à 1218K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.1	200	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	7	250	130
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.05	250	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	14	300	250
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.45	315	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	25	350	150
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.35	349	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	16	374	182
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.82	392	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	24	403	150
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.28	422	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	21	404	320
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.65	492	

Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	20	520	150
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.32	560	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	45	587	400
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.015	699	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	9.7	720	100
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.42	687	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	7	728	61
Gaussienne 2	24	1124	123
Gaussienne 3	88	1263	169
Gaussienne 5	44	1280	910
Gaussienne 7	7.75	1441	165

Exemple détaillé de l'analyse à 1772K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.05	200	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	30	250	200
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	

	0.27	243	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	31.4	300	497
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.35	312	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	37	350	320
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.157	338	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	24	374	370
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.2	385	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	30.5	400	213
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.035	438	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	28	460	155
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.38	500	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	45	520	300
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.2	555	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur

Gaussienne	48	547	450
Phonon 10	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.38	745	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	79	799	600
Gaussienne 2	31	1141	446
Gaussienne 3	37	1260	263
Gaussienne 5	45	1417	724

Paramètres du modèle de Drude étendu :

Température (K)	γ_p	γ_0	Ω_p
1674	9000.02	9000	37
1752	6770.25	6770.21	57
1761	6001.9	6001.54	102
1772	6001.79	6001.54	107

Oxyde de magnésium (MgO)

Exemple détaillé de l'analyse à 300K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	6.6	400	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	4	466	935
Gaussienne 2	2	550	80
Gaussienne 3	3.5	645	20

Gaussienne 4	17	655	110
Gaussienne 5	2	1000	550
Gaussienne 6	1.5	1050	150
Gaussienne 7	0.5	1220	100
Gaussienne 8	1	1435	175
Gaussienne 9	0.6	1529	65

Exemple détaillé de l'analyse à 1014K :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	5.95	410	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	8.5	466	800
Gaussienne 2	13	555	140
Gaussienne 4	26.5	660	175
Gaussienne 5	50	940	80
Gaussienne 6	4.65	1060	1401
Gaussienne 7	2.61	1210	196
Gaussienne 8	1.6	1400	250

Exemple détaillé de l'analyse à 2020 K:

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	5.65	400	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	22.5	466	821
Gaussienne 2	13	555	140
Gaussienne 4	5	650	230
Gaussienne 5	13	1035	270
Gaussienne 6	10.5	1060	1450
Gaussienne 7	6	1210	340

Gaussienne 8	5	1400	480
--------------	---	------	-----

Paramètres du modèle de Drude étendu :

Température (K)	γ_p	γ_0	Ω_p
1884	10000.7	10000	7
2020	9500.12	9499.95	13
2108	9800.38	9800	18
2178	9800.22	9799.7	24
2212	9801.42	9800.72	28
2263	9800.92	9799.99	33
2294	9801.75	9800.55	34
2326	10002.1	10000.5	36
2397	10002.4	10000.4	49
2431	9002.28	9000.2	51
2473	9003.24	9000.65	57
2502	9803.2	9800.1	72

Forstérite (Mg_2SiO_4) h

Exemple détaillé de l'analyse à 300 K (suivant l'axe a) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1.4	288	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	3.8	300	250
Gaussienne 2	5	100	120
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1.3	410.182	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	5.5	440	250

	1	432	10
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.14	477	1
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	8	500	125
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0..38	512	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	19.4	580	126
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.58	907	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	12.7	979	64
Gaussienne 2	86	1219	198
Gaussienne 3	8.84	1272	781
Gaussienne 4	5.53	1426	67
Gaussienne 5	2.8	1522	150
Gaussienne 7	39	1700	57
Gaussienne 9	54	1750	171
Gaussienne 10	20	1890	85
Gaussienne 11	8.36	1950	186
Gaussienne 12	5.38	2150	300
Gaussienne 13	4.16	2599	400
Gaussienne 14	2.21	2555	96
Gaussienne 15	0.5	2710	60

Exemple détaillé de l'analyse à 1124K (suivant l'axe a) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω
	1.43	276

Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	10	290	375
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1.11	398	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	14.2	442	330
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.04	462	1
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	13	500	170
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.43	505	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	23	580	220
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.57	891	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	7	979	80
Gaussienne 3	23	1272	810
Gaussienne 5	4	1520	320
Gaussienne 9	58	1728	170
Gaussienne 10	24	1883	110
Gaussienne 11	9	1950	240
Gaussienne 12	5.6	2150	316
Gaussienne 13	5.4	2560	450
Gaussienne 14	2.43	2533	143
Gaussienne 15	0.5	2700	100

Exemple détaillé de l'analyse à 1809K (suivant l'axe a) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1.45	268	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	17	290	480
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1.16	392	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	25.2	442	430
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.47	497	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	28	582	310
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.53	889	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	1	979	105
Gaussienne 3	39	1272	870
Gaussienne 9	64	1696	306
Gaussienne 10	6.28	1860	130
Gaussienne 11	8.74	1950	300
Gaussienne 12	8.5	2150	395
Gaussienne 13	6.79	2540	600
Gaussienne 14	3.91	2501	230

Niobate de lithium (LiNbO₃)

Exemple détaillé de l'analyse à 570K (perpendiculaire à l'axe FE) :

Phonon 1	$\Delta\varepsilon$	ω	
	6	92	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	4.5	100	100
Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	18	154	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	7	170	100
Gaussienne 2	2	135	100
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	4	218	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	1	240	100
Gaussienne 2	18	190	100
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	6.8	265	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	17	300	100
Phonon 5	$\Delta\varepsilon$	ω	
	2.3	322	
Fonction	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur

d'amortissement			
Gaussienne 1	12	360	100
Gaussienne 2	5	295	100
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	2	367	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	19	400	200
Phonon 7	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.35	432	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	16.5	450	150
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	3.5	605	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	12	493	100
Gaussienne 2	35	750	500
Gaussienne 3	25	1450	500
Gaussienne 4	14	1752	65
Gaussienne 5	4	1800	300
Gaussienne 6	3.5	2125	250
Gaussienne 7	2	2365	200
Phonon 9	$\Delta\varepsilon$	ω	
	0.1	675	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	18	680	200

Exemple détaillé de l'analyse à 1545K (perpendiculaire à l'axe FE)

Phonon 2	$\Delta\varepsilon$	ω	
	3	200	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	40	170	400
Phonon 3	$\Delta\varepsilon$	ω	
	1	200	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	53	240	200
Phonon 4	$\Delta\varepsilon$	ω	
	2.8	255	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	40	300	262
Phonon 6	$\Delta\varepsilon$	ω	
	2	374	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne	45	410	300
Phonon 8	$\Delta\varepsilon$	ω	
	2.78	674	
Fonction d'amortissement	Amplitude	Fréquence	Largeur à mi-hauteur
Gaussienne 1	9	490	100
Gaussienne 2	68	750	540
Gaussienne 3	31	1490	611
Gaussienne 4	2.2	1707	162
Gaussienne 5	2.8	1954	318
Gaussienne 6	6.29	2000	860

Myriam ECKES

Opacification de matériaux oxydes au passage solide-liquide

Résumé :

Avec l'augmentation de la température, certains composés oxydes, transparents dans le proche infrarouge, deviennent progressivement opaques à l'approche de la fusion. Un tel comportement est inhabituel et impacte profondément leurs propriétés radiatives. Afin de comprendre ce phénomène, des mesures par spectroscopie d'émission infrarouge ont été effectuées depuis la température ambiante jusqu'à la fusion sur plusieurs oxydes cristallins (Mg_2SiO_4 , LiAlO_2 , LiGaO_2 , ZnO , YAlO_3 , LaAlO_3 , LiNbO_3 , MgO). Ces données ont été complétées ponctuellement par des mesures de conductivité électriques, de RMN et de diffraction des rayons X en température. L'analyse des données expérimentales du facteur d'émission menée à l'aide d'un modèle de fonction diélectrique semi-quantique et incluant un terme de Drude étendu, a permis de caractériser finement la réponse de ces matériaux et de proposer une origine physique pour le mécanisme responsable de l'opacification. Le phénomène est thermiquement activé et peut être expliqué par la formation et la mobilité de polarons. Ce travail a également montré l'existence d'un lien étroit entre la microstructure des composés et les caractéristiques de l'opacification.

Mots clés : Spectroscopie infrarouge, Emission spectrale, Oxyde diélectrique, Modèle de fonction diélectrique semi-quantique, Polarons

Opacification of dielectric oxides near the melting point

Abstract :

With increasing temperature, some oxide compounds that are transparent in the near infrared range become progressively opaque when approaching the liquid phase. Such a behavior is unusual and deeply impacts their thermal radiative properties. To understand this phenomenon, infrared emittance spectra were acquired from room temperature up to the liquid state on several crystalline oxides (Mg_2SiO_4 , LiAlO_2 , LiGaO_2 , ZnO , YAlO_3 , LaAlO_3 , LiNbO_3 , MgO). These data have been selectively completed by electrical conductivity measurements, NMR and X-ray diffraction experiments versus temperature. The analysis of the experimental emittance data with a semi-quantum dielectric function model including an extended Drude term, allowed to characterize finely the material responses and to suggest a physical origin for the opacification mechanism. The phenomenon is thermally activated and can be explained by the formation and the mobility of polarons. This work also showed the existence of a close link between the material microstructure and the characteristics of the opacification.

Keywords : Infrared spectroscopy, Spectral emittance, Dielectric oxide, Semi-quantum dielectric function model, Polarons



**CNRS-Conditions extrêmes et
Matériaux : Haute Température et
Irradiation**
**1 D Avenue de la Recherche
Scientifique-45071 Orléans cedex 2**

