



HAL
open science

Spectroscopie Raman et étude des propriétés
électrooptiques du Tétraborate de Lithium
Li₂B₄O₇(LTB)

Abdelbaki Elbelrhiti Elalaoui

► **To cite this version:**

Abdelbaki Elbelrhiti Elalaoui. Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques du Tétraborate de Lithium Li₂B₄O₇(LTB). Chimie. Université Paul Verlaine - Metz, 2002. Français. NNT : 2002METZ015S . tel-01749684

HAL Id: tel-01749684

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749684v1>

Submitted on 29 Mar 2018

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

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



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

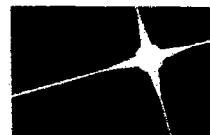
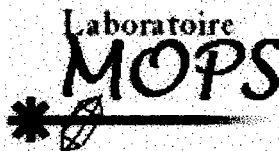
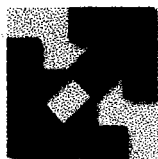
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

74586408



UNIVERSITE DE METZ

Supélec

MATERIAUX OPTIQUES PHOTONIQUE ET SYSTEMES
CNRS - FRE 2304

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	20020475
Cote	S/M7 02/15
Loc	

Ecole doctorale EMMA

THESE

*Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Metz en physique
Spécialité : Optoélectronique*

Présenté par :

Abdelbaki ELBELRHITI ELALAOUI

*Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques
du Tétraborate de Lithium $Li_2B_4O_7$ (LTB)*

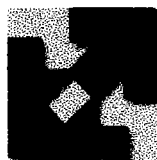
Soutenue le 27 novembre 2002 devant la commission d'examen :

- M. MAGLIONE** Directeur de Recherches CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Rapporteur)
- J. MUGNIER** Professeur à l'Université de Lyon 1 (Rapporteur)
- J. BOUILLOT** Professeur à l'Université de Savoie (Président)
- K. ROLEDER** Professeur à l'Université de Silésie Pologne (Examineur)
- A. MAILLARD** Maître de Conférences à l'Université de Metz (Co-Directeur de Thèse)
- M. D. FONTANA** Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

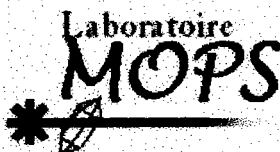
BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 465989 1



UNIVERSITE DE METZ



Supélec

MATERIAUX OPTIQUES PHOTONIQUE ET SYSTEMES
CNRS - FRE 2304

Ecole doctorale EMMA

THÈSE

*Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Metz en physique
Spécialité : Optoélectronique*

Présenté par :

Abdelbaki ELBELRHITI ELALAOUI

*Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques
du Tétraborate de Lithium $Li_2B_4O_7$ (LTB)*

Soutenu le 27 novembre 2002 devant la commission d'examen :

- | | |
|----------------------|--|
| M. MAGLIONE | Directeur de Recherches CNRS à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (Rapporteur) |
| J. MUGNIER | Professeur à l'Université de Lyon 1 (Rapporteur) |
| J. BOUILLOT | Professeur à l'Université de Savoie (Président) |
| K. ROLEDER | Professeur à l'Université de Silésie Pologne (Examineur) |
| A. MAILLARD | Maître de Conférences à l'Université de Metz (Co-Directeur de Thèse) |
| M. D. FONTANA | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse) |

Je dédie ce travail à *Mes Parents, Ma Soeur et Mes Frères* pour leur amour, leur soutien et pour tous les sacrifices qu'ils ont fait pour moi.

Remerciements

Le présent travail a été préparé sous la direction de Messieurs Marc FONTANA et Alain MAILLARD au sein du laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (MOPS CNRS FRE 2304), laboratoire commun à l'Université de Metz et à l'École Supérieure d'Electricité (Supelec).

Je les prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour l'esprit avec lequel ils m'ont conseillé et guidé au cours de ce travail. Je leur suis reconnaissant d'avoir bien voulu me faire profiter de leurs compétences scientifiques et pour les conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je les remercie pour les encouragements qu'ils m'ont prodigués pendant ces années.

J'adresse mes sincères remerciements à Messieurs M. MAGLIONE et J. MUGNIER qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail et d'en avoir accepté la tâche de rapporteur.

J'adresse également mes vifs remerciements à Messieurs J. BOUILLOT et K. ROLEDER qui ont bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également tous les permanents du laboratoire qui ont contribué à une ambiance amicale et chaleureuse tout au long de la période de préparation de cette thèse, en particulier, mesdames Jeannine ZAYER et Frédérique VOLTZ ainsi que Mademoiselle Evelyne DORIATH et Monsieur Jean Claude PETIT qui contribuent pleinement au bon fonctionnement du laboratoire.

Je ne saurais oublier de remercier mes collègues et amis du laboratoire qui m'ont entouré de leur sympathie et m'ont permis d'effectuer cette thèse dans une ambiance conviviale.

Enfin, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

AVANT PROPOS	1
---------------------	----------

Chapitre A : CROISSANCE ET PRESENTATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU LTB.

A.I. Croissance.	4
A.I.1. Généralités.	4
A.I.2. Les différentes méthodes de synthèse du LTB.	5
A.I.3. Croissance du LTB par la technique Czochralski.	6
A.I.4. Description du four	6
A.I.5. Préparation du bain	7
A.I.6. Le tirage du cristal.	8
A.II. Préparation des échantillons.	9
A.II.1. Cristaux obtenus	9
A.II.2. Echantillons	10
A.III. Les propriétés structurales.	12
A.IV. Les propriétés électriques	14
A.IV.1. Conductivité ionique du lithium	14
A.IV.2. La piézoélectricité	15
A.V. Propriétés optiques	16
A.V.1. Généralités	16
A.V.2. Propriétés de Génération de Seconde Harmonique (GSH).	18
A.VI. Propriétés acoustiques	19
A.VII. Propriétés photoélastiques.	20
A.VIII. Etude spectroscopique	21
A.IX. Ferroélectricité.	22
A.X. Conclusion.	24

Chapitre B : MESURES ELECTROOPTIQUES ET DIELECTRIQUES.

B.I.	Etude Electrooptique.	29
B.I.1.	Introduction à l'effet EO.	29
B.I.2.	Montage et principes de mesure des coefficients EO.	30
B.I.2.1.	Montage.	30
B.I.2.2.	Principe de mesure électrooptique en statique.	34
B.I.3.	Application au LTB.	36
B.I.4.	Mesures électrooptiques en statique.	39
B.I.4.1.	Etude des coefficients EO en fonction du champ DC appliqué.	43
B.I.5.	Conclusion.	46
B.II.	Etude Diélectrique.	47
B.II.1.	Dispositifs et principes de mesure diélectrique.	47
B.II.2.	Mesures diélectriques à basse fréquence et influence du choix des électrodes.	49
B.II.3.	Influence sur les constantes diélectriques de l'état de réduction du cristal.	50
B.II.4.	Comportement des constantes diélectriques du LTB en fonction de la fréquence.	53
B.II.5.	Analyse du comportement des constantes diélectriques en fonction du champ DC appliqué.	56
B.II.6.	Conclusion.	58
B.III.	Conclusion.	59

Chapitre C : ORIGINE DES PROPRIETES EO ET ONL.

C.I.	Aspects généraux.	62
C.I.1.	Modèle reliant les contributions EO aux modes Raman.	62
C.II.	Etude Raman.	63
C.II.1.	Principe de l'effet Raman.	63
C.II.2.	Les modes de vibration dans un cristal de LTB dans le système d'axes cristallographiques.	64

C.II.3. Les modes de vibration dans un cristal de LTB dans le système d'axes à 45° des axes cristallographiques.	67
C.II.3.1. Validation des spectres du cristal taillé à 45° des axes cristallographiques.	68
C.II.4. Les méthodes de traitement des spectres Raman.	69
C.II.4.1. Détermination des contaminations.	69
C.II.4.2. Les éclatements des fréquences TO-LO.	71
C.II.5. Les énumérations des modes de vibration dans LTB.	73
C.II.5.1. Extraction des modes $A_1(a)$.	73
C.II.5.2. Extraction des modes $A_{1TO}(b)$.	75
C.II.5.3. Modes E.	78
C.II.5.4. Extraction des modes B_2 .	80
C.II.5.5. Extraction des modes B_1 .	82
C.III. Attributions des raies aux mouvements ioniques.	83
C.IV. Relation entre la diffusion Raman et les propriétés E-O et ONL dans LTB.	87
C.IV.1. Correspondance de symétrie des configurations Raman avec les coefficients EO.	87
C.IV.2. Calcul de la force d'oscillateur des modes de vibrations Raman.	88
C.IV.3. Calcul des rapports des contributions ioniques et électroniques.	90
C.V. Origine des propriétés EO et ONL dans LTB.	93
C.VI. Evaluation des différentes contributions aux coefficients EO.	96
C.VI.1. Quelques éléments montrent que les contributions acoustiques ne sont pas négligeables.	96
C.VI.1.1. Diélectrique.	96
C.VI.1.2. Contributions acoustiques aux coefficients EO.	97
C.VI.2. Les relations entre les différentes contributions aux coefficients EO.	97
C.VI.3. Evaluations des contributions r^S et r^{ac} à partir des résultats Raman.	99
C.VII. Conclusion	101
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES	105

Annexe I : COMPLEMENTS EO.

I.1.	Expressions des différences de marche optique.	108
I.2.	Calcul des incertitudes.	111
I.3.	Mesures électrooptiques en dynamique.	112
I.3.1.	Principe.	112
I.3.2.	Mesures.	114

Annexe II : MODELE RELIANT LES COEFFICIENTS EO ET ONL AUX MODES RAMAN.

II.1.	Comportement en fréquence des coefficients EO linéaires.	117
II.2.	Relations entre les contributions ionique et électronique du coefficient EO et la susceptibilité linéaire.	119
II.3.	Relations entre la susceptibilité linéaire et les polarisabilités différentielles Raman	120
II.3.1.	Modèle reliant les contributions EO aux modes Raman.	121

Annexe III : LES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

III.1.	Dispositifs expérimentaux Raman.	124
III.2.	Description de la machine de rodage et polissage des échantillons.	126

Annexe IV : PROBLEMES DE CROISSANCE DU LTB.

IV.1.	Zones opaques.	127
IV.2.	Fissures.	127
IV.3.	Jumelage.	129

AVANT PROPOS.

Les borates constituent une famille de matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) présentant les multiples avantages suivants : Coefficients piézo-électriques élevés, seuil de dommage optique élevé, large domaine de transparence, coefficients de génération de seconde harmonique (GSH) élevés, grande biréfringence, bonne stabilité chimique et mécanique et disponibilité sous forme monocristalline.

Le lithium tétraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: LTB) a été découvert en 1962, et est avant tout destiné à des applications électromécaniques comme filtre utilisant des ondes acoustiques de surface. Plus récemment LTB s'avère intéressant pour la conversion de fréquences en cascade : seconde (532nm), quatrième (266nm) et cinquième (213nm) génération harmonique du laser de Nd :YAG [1].

Le but de notre étude est de comprendre les mécanismes physiques à l'origine des effets électrooptique (EO) et d'optique non linéaire (ONL) de LTB, et leurs liens avec les propriétés structurales. Le travail que nous allons présenter s'articule autour des axes suivants :

- Croissance de LTB.
- Mesures électrooptiques.
- Caractérisation par les spectroscopies Raman et d'impédance.
- Détermination des origines vibratoires des effets EO et ONL dans LTB.
- Evaluation des différentes contributions aux coefficients EO de LTB.

Notre étude commence par la présentation de la méthode utilisée pour la fabrication du LTB dans notre laboratoire, ainsi que les étapes de préparation des échantillons. Puis nous présentons les résultats antérieurs à notre travail réalisés sur LTB.

Dans le chapitre B, nous exposons les résultats de l'étude des coefficients EO, obtenus dans un interféromètre de type Michelson. Ces résultats ont montré une dépendance non attendue au champ DC appliqué. Pour la lisibilité de ce mémoire, on trouvera dans l'Annexe I

¹ R. Komatsu, T. Sugaawara, K. Sassa : Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of the fourth and fifth of Nd:Y₃A₁₅O₁₂ Lasers, Appl. Phy. Lett. 70-26 (1997) 3492-3494.

une description du protocole de mesure et les équations permettant le calcul des coefficients EO en régime statique, ainsi qu'un nouveau protocole de mesure de ces coefficients en régime dynamique et ses résultats préliminaires.

Pour mieux comprendre les propriétés EO du LTB et caractériser le cristal, nous avons réalisé des études diélectriques présentées dans la deuxième partie du chapitre B. Ainsi, nous avons étudié la dépendance des propriétés diélectriques du LTB en fonction du champ DC, de la fréquence du champ AC et de l'état de réduction du cristal.

L'objectif du chapitre C est, d'une part, de déterminer les origines vibratoires des effets électrooptiques (EO) et de l'ONL dans LTB et d'autre part, d'estimer les différentes contributions aux coefficients EO du LTB. Pour cela, on a fait appel à un modèle, décrit dans l'Annexe II, qui relie les propriétés EO et d'ONL aux résultats de la spectroscopie Raman. Ainsi, les spectres de diffusion Raman du LTB feront l'objet d'une analyse complète pour déterminer les fréquences et les intensités des modes de vibrations et pour pouvoir les attribuer aux groupements structuraux.

Nous achèverons notre manuscrit par une conclusion générale dans laquelle nous récapitulerons les différents résultats et présenterons les perspectives de travaux futurs.

CHAPITRE A

A – CROISSANCE ET PRESENTATION DES PROPRIETES PHYSIQUES DU LTB.

L'homogénéité et la qualité optique pour un usage tel que le mélange d'ondes par exemple sont beaucoup plus importantes que pour un usage pour générer des ondes acoustiques de surface. Ceci est obtenu seulement si le cristal transparent, s'il contient une quantité très faible de défauts (bulles, impuretés) et une très petite variation de composition qui permet de minimiser la fluctuation d'indice de réfraction.

Un rappel des différentes méthodes utilisées pour la fabrication du LTB sera donné dans ce chapitre. Nous mettrons l'accent sur la technique Czochralski utilisée dans notre laboratoire, ainsi que sur les étapes de préparation des différents échantillons utilisés dans ce mémoire.

Nous proposerons, dans la deuxième partie, une synthèse des principaux travaux réalisés par d'autres auteurs sur LTB. Dans un premier temps, nous rappellerons les propriétés structurales, électriques, optiques et acoustiques ; ensuite nous introduisons les propriétés photoélastiques abordées aux chapitres suivants ; puis nous donnerons un aperçu sur des études spectroscopiques réalisées sur LTB et nous terminerons par une série de résultats concernant l'état ferroélectrique, sujet controversé pour ce cristal.

A.I. Croissance.

A.I.1. Généralités.

Le diagramme d'équilibre de phase liquide-solide de la figure A-1, rapporté par Sastry et Hummel dès 1959 [1], représente le système pseudo binaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ autour du LTB. Il montre l'existence de deux compositions congruentes : LiBO_2 monoclinique à 849°C et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ quadratique à 917°C .

La phase liquide et solide du LTB ont la même composition ; de 20% de moles à 43% de moles de Li_2O pour une température entre 856°C et 917°C .

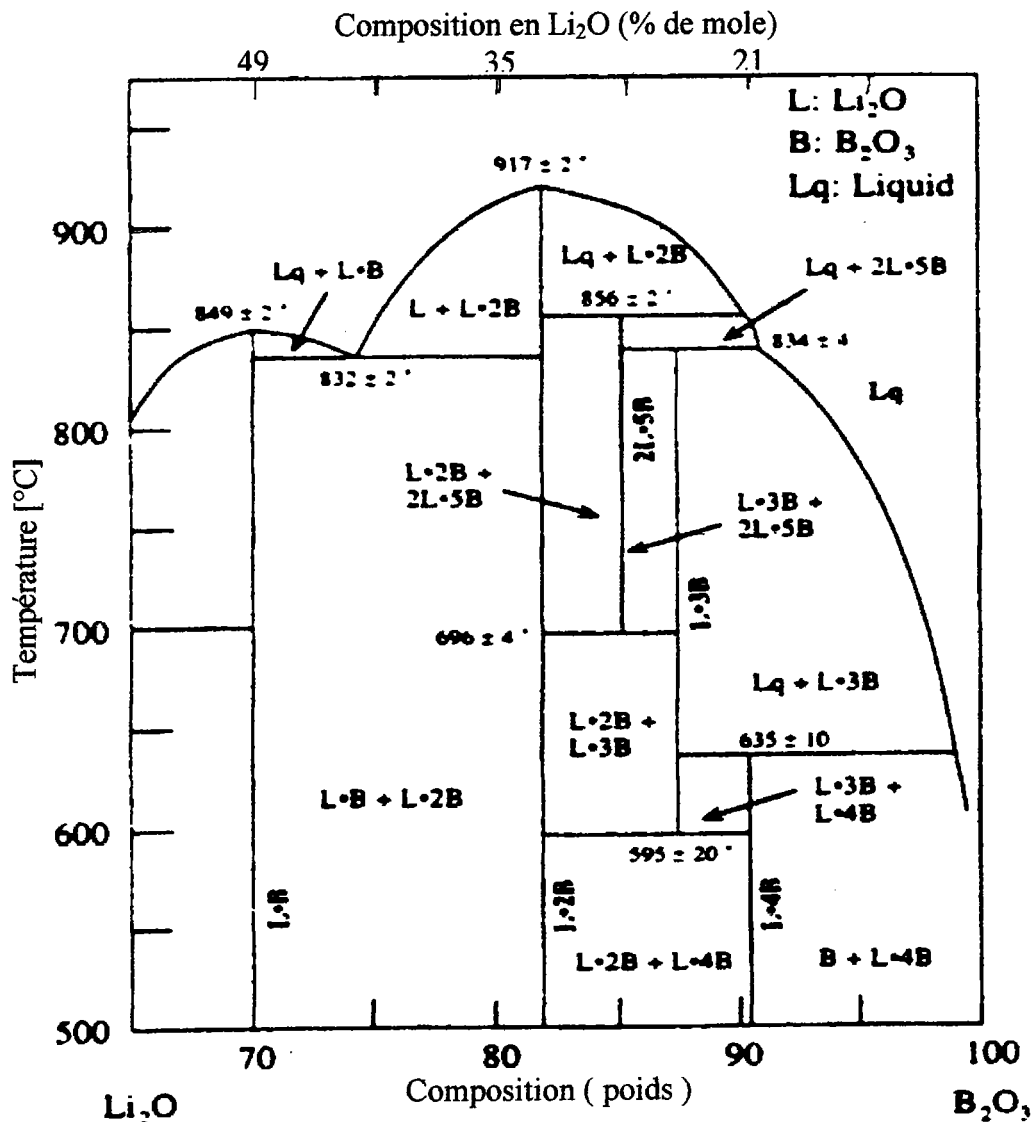


Figure A-1 : Diagramme d'équilibre de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$. On peut distinguer les phases : $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ($L*2B$), LiBO_2 ($L*B$), $\text{Li}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ ($2L*5B$) et $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ($L*3B$), d'après Sastry et Hummel [1].

La composition de la solution congruente pour la croissance de LTB a été étudiée [2] en examinant le bain résiduel obtenu après la croissance rapide des polycristaux de LTB ($\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$, $\text{Li}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ et $\text{Li}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$). L'analyse des produits résiduels a limité la composition congruente dans la marge de 33.2 - 33.5 mol% de Li_2O et la composition stœchiométrique à 33.3 mol% de Li_2O ; par conséquent la composition de la solution congruente est très proche de la composition stœchiométrique.

A.I.2. Les différentes méthodes de synthèse du LTB.

En raison des excellentes propriétés physiques du LTB, de nombreux efforts de recherche ont porté sur la maîtrise de sa croissance cristalline. En effet, LTB peut être obtenu par plusieurs méthodes, parmi lesquelles on peut citer :

La méthode hydrothermale

Bayrappa et al. [3] ont utilisé la technique hydrothermale pour développer des cristaux de LTB dont les dimensions varient entre 5 et 12 mm. La morphologie de LTB développé par cette méthode change, et elle dépend largement des conditions expérimentales, en particulier des produits de départ et du pourcentage de remplissage de l'autoclave. Ainsi, la morphologie extérieure des cristaux montre des dendrites et les couches de croissance.

La méthode de Bridgmann

Le principe de cette méthode est de déplacer le front de solidification en déplaçant le creuset ou la zone de chauffage.

Des cristaux de LTB de haute qualité avec une bonne reproductibilité ont été obtenus par la méthode de Bridgman. Ainsi, des cristaux de LTB de grande taille, jusqu' à 82mm de diamètre et 200mm dans la longueur [4], ont été fabriqués en atmosphère d'azote en utilisant des germes de même diamètre.

La méthode Czochralski

C'est la méthode utilisée dans notre laboratoire ; celle-ci sera développée en détail au paragraphe suivant.

A.I.3. Croissance du LTB par la technique Czochralski.

La technique Czochralski consiste à faire pousser le cristal à partir d'un germe en contact avec un bain d'un composé à fusion congruente dans un creuset à haute température. La technique Czochralski a été utilisée pour élaborer une centaine de cristaux ; la méthode est décrite ci-après :

- 1) Le bain est porté à une température un peu supérieure à la température de fusion.
- 2) Le germe animé d'une faible vitesse de rotation, est amené lentement en contact avec la surface fondue. La température est ajustée de façon à maintenir le germe et le liquide en équilibre.
- 3) La température est alors diminuée et le tirage commence à vitesse réduite. La vitesse de tirage et la vitesse de rotation sont ajustées pour permettre une croissance régulière du cristal. La régularité de la croissance est contrôlée par l'observation du diamètre du cristal, celui-ci doit rester constant toute la durée de la croissance.
- 4) Après la fin de la croissance, le système est refroidi doucement.

Deux monocristaux de borates, le tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) et le métaborate de baryum BaB_2O_4 (BBO), sont cristallisés au laboratoire par la technique Czochralski. Cette technique donne des monocristaux de LTB de très bonne qualité pour une exploitation optique ; elle est aussi la plus aisée pour contrôler la pureté chimique et l'homogénéité.

A.I.4. Description du four

Le four de croissance (Figure B-2) est composé d'un creuset placé sur une base en céramique dans une enceinte qui permet de choisir l'atmosphère de travail (oxygène, argon, vide...) ; le creuset conducteur est chauffé à l'aide des spires radiofréquences.

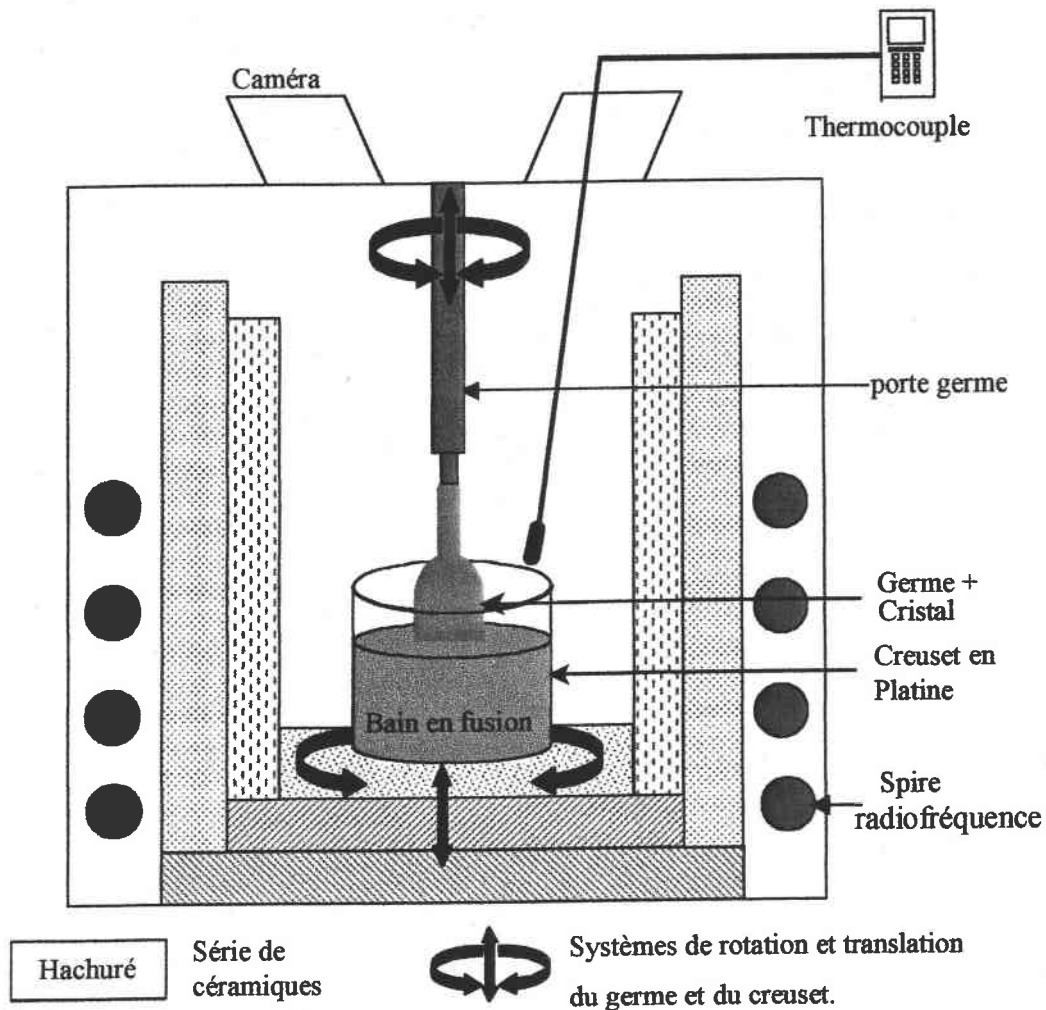


Figure A-2 : Dessin schématique du four à induction utilisé au cours de nos expériences.

Ce four peut être chauffé jusqu'à 1600°C. Il est relié à un ordinateur à partir duquel, via un système de régulation, on programme la variation de la température du four. Un thermocouple au-dessus du bain nous permet de contrôler la température du bain. Les mécanismes de translation et de rotation nous permettent de changer les vitesses de tirage du cristal et du creuset de 0,1 à 18mm/h avec des rotations de quelques tr/mn à 45 tr/mn.

A.I.5. Préparation du bain

En tant que produit de départ pour faire croître du LTB, nous utilisons des poudres de LTB commerciales, et des poudres de LTB stœchiométrique synthétisées dans le Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides d'Amiens.

Le remplissage du creuset se fait en plusieurs cycles : remplissage, fusion et refroidissement. Le creuset est pesé au début et à la fin de ces opérations pour connaître la quantité de matière exacte dans le bain. Une fois rempli, le creuset doit être bien centré entre les éléments chauffants pour assurer une bonne distribution de la température dans le bain.

Afin d'homogénéiser le bain avant d'entamer le tirage, le bain est laissé se stabiliser pendant plus de 15h à 950°C [5] avant de commencer le tirage du cristal.

Pour éliminer les bulles qui apparaissent dans le bain fondu, nous faisons dégazer le bain en réalisant plusieurs cycles de vide et de mise à pression atmosphérique.

A.I.6. Le tirage du cristal.

L'utilisation d'un germe ayant l'orientation voulue induit la croissance d'un cristal orienté dans la même direction. Nos germes sont obtenus à partir d'un cristal tiré sur un fil de platine, puis ils sont orientés et taillés suivant les axes [100] et [001].

Le germe en rotation est amené lentement au contact avec le liquide afin de lui éviter un choc thermique, tout en le gardant centré à l'intérieur du creuset. Le four est alors refroidi à un taux ajusté de telle sorte que l'équilibre thermodynamique soit maintenu au cours de la croissance. La figure ci-dessous montre un cristal de LTB durant la croissance.

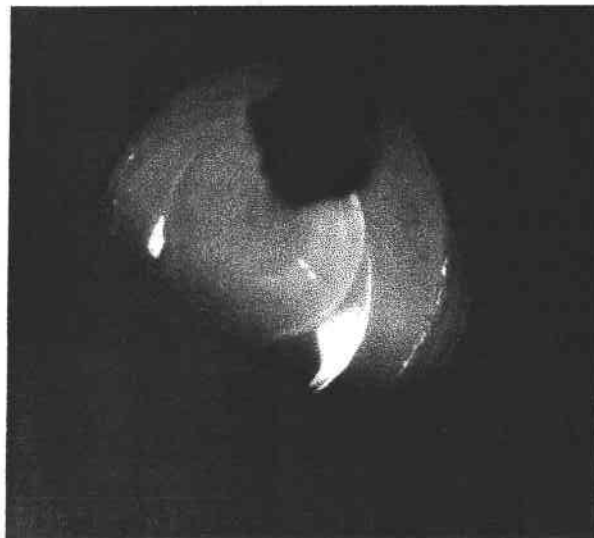


Figure A-3 : Photographie d'un cristal de LTB durant la croissance.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une rotation de germe de 4 tr/mn et une vitesse de tirage de 0,5 mm/h, une vitesse plus élevée cause la formation de zones opaques.

Le même effet est observé quand la température du bain est diminuée trop rapidement [6]. Les conditions de croissance sont résumées dans le tableau A-1.

Germe	Direction de tirage	[001]
Paramètres de contrôle	Vitesse de rotation	4tr/mn
	Vitesse de tirage	0,5mm/h
Creuset	Platine	Diamètre : 4,9cm Hauteur : 4,7cm
Atmosphère		Air

Tableau A-1 : conditions de croissance du LTB.

A.II. Préparation des échantillons.

A.II.1. Cristaux obtenus

L'optimisation des facteurs précédents (vitesses de tirage et de rotation, préparation du bain...) est nécessaire pour établir une technologie de croissance reproductible et des grands cristaux sans défaut de croissance. Ainsi, la figure A-4 montre des cristaux de 3,5 cm de diamètre et de 5 cm de long, de bonne qualité : transparent, sans couleur et avec une bonne homogénéité optique observée entre polariseur et analyseur croisés.

A partir des boules brutes, nos échantillons sont taillés dans des dimensions et des orientations adaptées aux différentes études : spectroscopie Raman, mesures électrooptiques et diélectriques.

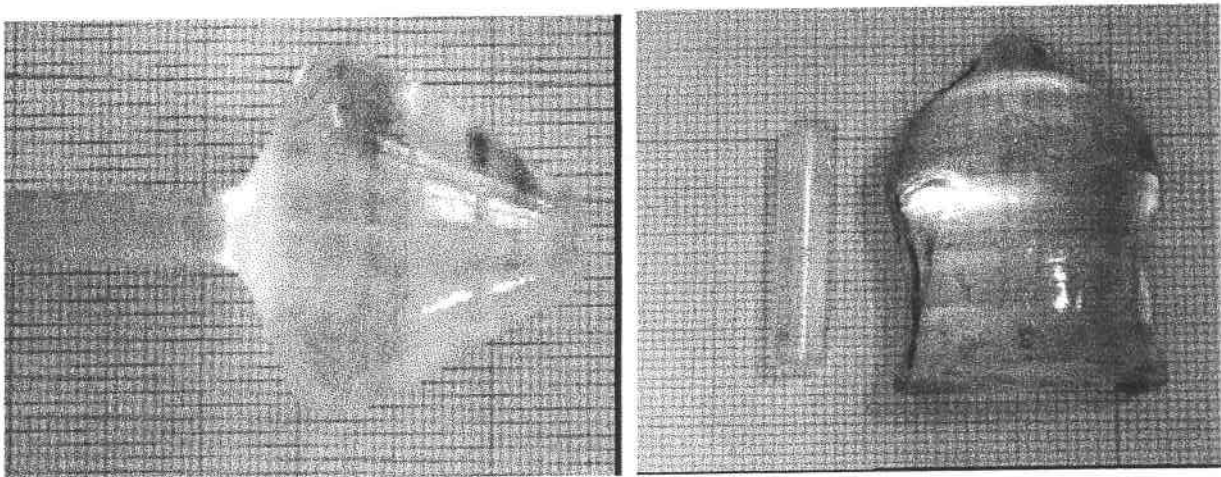


Figure A-4 : Des cristaux et germes obtenus avec des paramètres de croissance différents.

A.II.2. Echantillons

Pour préparer les surfaces des échantillons de bonne qualité optique, la connaissance des propriétés chimiques du cristal est essentielle. L'une de ces propriétés est la solubilité ; ainsi LTB est soluble dans les acides (HNO_3 , H_2SO_4 , HF : utile pour le nettoyage des creusets...) et les solutions alcalines (KOH ...). Par contre il ne se dissocie pas dans l'acétone (pratique pour nettoyer les surfaces des échantillons) et les alcools [7]. LTB absorbe l'humidité : sa solubilité dans l'eau est de 13.1 g/l [8]. Ainsi, un poli optique après quelques mois d'utilisation à l'air ambiant se dégrade légèrement.

La préparation des échantillons est essentielle et très minutieuse ; elle se fait en trois étapes très longues (LTB est un cristal très robuste : Tableau A-2) découpage, rodage et polissage :

- Découpage. Les échantillons sont coupés à l'aide d'une scie à fil de diamant humidifiée à l'eau distillée. La précision des dimensions et l'orientation des échantillons sont assurées par les mouvements (rotation et translation) micrométriques sur le support d'échantillon.
- Rodage. Il permet d'avoir des surfaces planes ; il est réalisé avec une poudre d'oxyde d'aluminium fusé de taille de grains de $3\mu\text{m}$, en suspension dans l'eau distillée, sur un disque de rodage.
- Le polissage optique, est l'étape la plus longue. Elle nécessite de travailler dans des conditions de propreté très strictes. Elle permet de supprimer les rayures et d'avoir des surfaces parfaitement transparentes. Pour le polissage optique, on utilise la silice colloïdale aqueuse à grains de moins de $1\mu\text{m}$, de type SF1.

Pour les deux dernières opérations, on a utilisé la machine 'Logitech PM4' qui nous a permis de surmonter plusieurs problèmes existants liés au rodage et au polissage de cristaux à la main (surface bombée...). Une description de cette machine est donnée dans l'Annexe III.

Cristaux	LTB	LiNbO ₃	Quartz
Dureté [Mohs]	6	5	7
Références	[2]	[9]	[10]

Tableau A-2 : Comparaison de la dureté du LTB avec d'autres cristaux.

Le tableau A-3 résume les différents échantillons utilisés dans ce mémoire.

Nom	Dimensions [mm]	Remarques
Echantillon 1	a = 0,66 b = 7,17 c = 5,14	Echantillons pour les mesures diélectriques.
Echantillon 2	a = 0,65 b = 7,45 c = 7,10	
Echantillon 3	a = 4,97 b = 7,81 c = 0,65	
Echantillon 4	a = 4,23 b = 12,4 c = 0,65	
Echantillon 5	a = 2,55 b = 25,9 c = 4,18	Echantillon pour les mesures E-O.
Echantillon 6	a = 3,13 b = 3,81 c = 3,84	Echantillon Raman.
Echantillon 7	a' = 3,51 b' = 4,72 c = 5,81	Echantillon Raman, taillé 45° des axes cristallographiques a et b.

Tableau A-3 : Les échantillons utilisés dans ce mémoire.

A.III. Les propriétés structurales.

La structure du tétraborate de lithium (LTB) est quadratique de groupe ponctuel $4mm$. Il a été découvert par KROGH-MOE [11] en 1962.

LTB cristallise sous forme de couches maillées le long de l'axe 'C'. La figure A-5 présente une projection de la structure du LTB sur le plan (001).

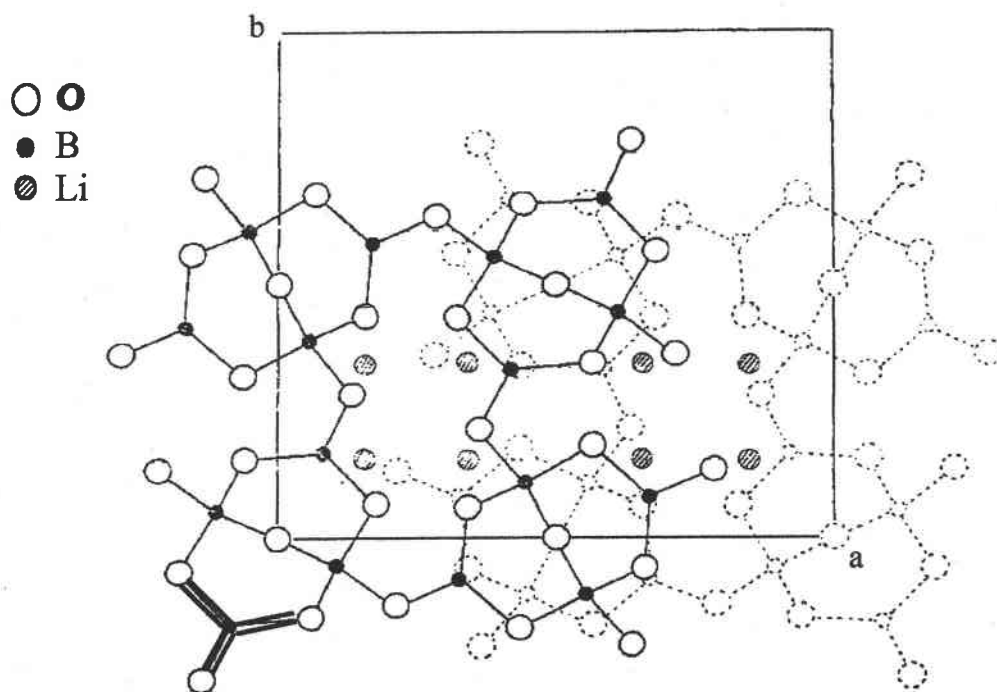


Figure A-5 : Projection de la structure du LTB dans le plan 'C' montrant la structure maillée du LTB et les positions du lithium [11]. Le carré indique la maille élémentaire. Les régions ombrées montrent les liaisons covalentes dans les groupes BO_3 [12]. Les lignes pointillées indiquent une partie d'un deuxième plan.

La structure de base du LTB est formée par le groupe rigide B_4O_7 (Figure A-6). Ce groupe est constitué par deux tétraèdres BO_4 liés entre eux par un atome d'oxygène, formant ainsi le groupe B_2O_7 . Ce groupe rejoint les deux triangles planaire BO_3 à l'aide des atomes d'oxygène communs.

L'atome de lithium est localisé dans un tétraèdre fortement distordu, formé par les atomes d'oxygène (O_1, O_2, O_5 et O_7) les plus proches (Figures A-7).

La structure du LTB, proprement dite, est constituée par la liaison de ces réseaux (B_4O_7) via les atomes d'oxygène (O_9 ; O_4) et (O_1 ; O_3).

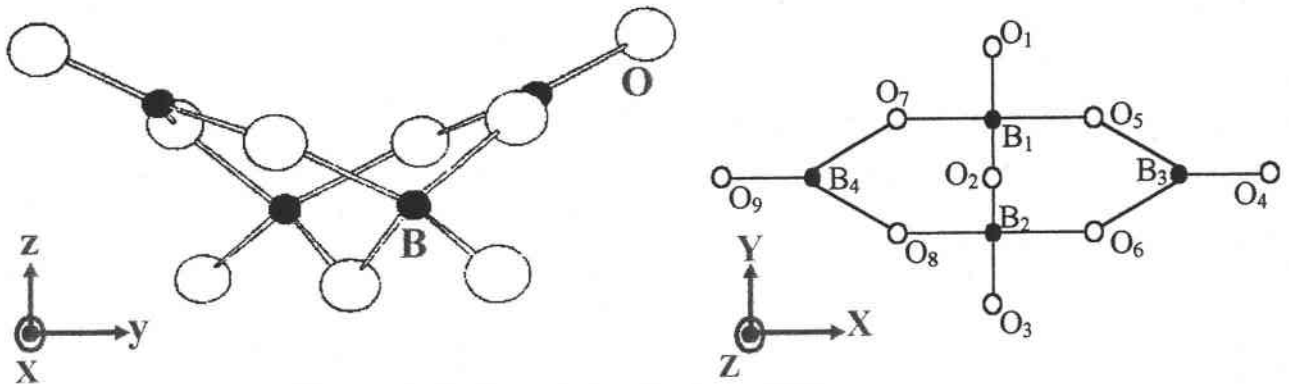


Figure A-6 : Description du réseau B_4O_7 .

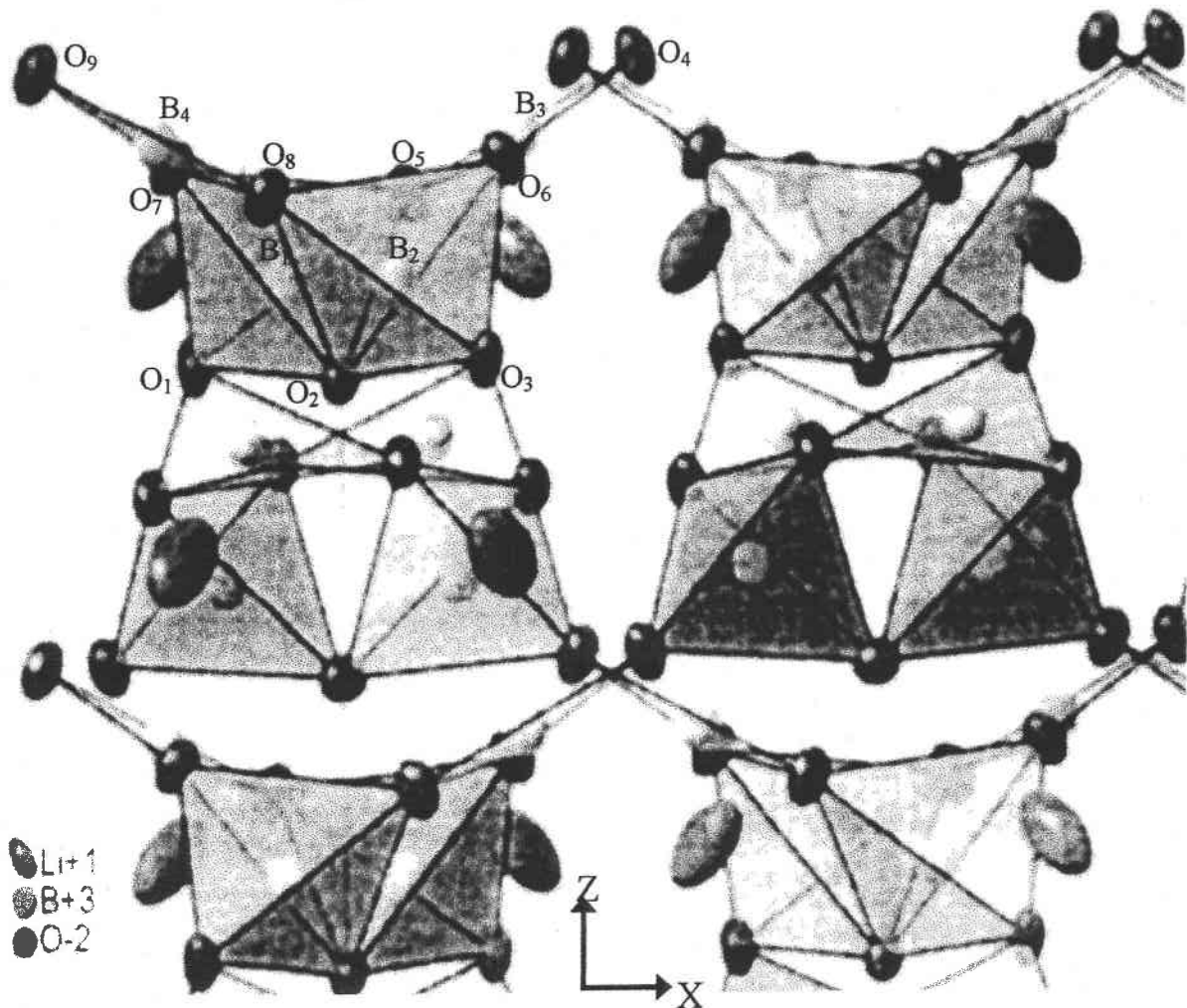


Figure A-7 : La structure du cristal LTB montrant la position des atomes du lithium dans les tétraèdres distordus [13].

Le tableau ci-après regroupe les principales propriétés structurales du LTB.

Propriétés		Références
Structure Groupe ponctuel	Quadratique 4mm, C_{4v}^{12}	[11]
Multiplicité de la maille Maille élémentaire [Å]	Z = 8 a = 9,477 ; c = 10,286	[14]
Distance moyenne entre les atomes [Å]	Li-O : 2,06 B-O : 1,4 Li-Li : 2,86 O-O : 2,38	[11, 15 et 16]
Point de fusion	917°C	[11]
Densité au point de fusion	1951 Kg/cm ³	[5]
Densité	2430 Kg/m ³	[17]
Coefficients de dilatation thermique à 20<T<30°C	$\alpha_{11} = 11,1 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ $\alpha_{33} = -3,7 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	[7]

Tableau A-4 : Propriétés structurales du LTB.

A.IV. Les propriétés électriques

A.IV.1. Conductibilité ionique du lithium

Les ions lithium ont plusieurs positions énergétiques non équivalentes causées par l'emplacement non centrosymétrique de Li^+ dans la liaison O-Li-O [16], constituant ainsi un système à deux niveaux de potentiel. A température ambiante, les ions de lithium peuvent sauter d'une position à l'autre le long de l'axe 'c'. La présence de ces lacunes crée un canal de conductibilité unidirectionnelle parallèle à l'axe 'c', et un mouvement en chaîne de plusieurs ions.

Par ailleurs, le mouvement du lithium le long de [100] et [010] est interdit par les charges positives du bore (B^{+3}).

La conductibilité ionique du lithium quasi unidirectionnelle le long de l'axe 'c' est de $3 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}/m$ [18] permettant ainsi au LTB d'être un bon matériau pour les applications dans les batteries à l'état solide [16].

A.IV.2. La piézoélectricité

LTB est connu comme un cristal piézoélectrique [19, 20, 21, 22, 23]. Cette propriété représente la capacité des cristaux non centrosymétriques de se polariser lorsqu'ils sont soumis à une contrainte mécanique (effet direct : d_{ij}) ou de se déformer lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique (effet inverse : e_{ij}), ces deux effets sont liés via les éléments du tenseur de rigidité à champ constant C_{ij}^E , par la relation :

$$e_{ij} = \sum_m^6 d_{im} C_{mj}^E$$

Remarque

Lors des développements suivants nous utilisons la notation de Voigt : $ij, k \mapsto m, k$ où m varie de 1 à 6 et est relié à ij ($ij = ji$ la symétrie cristalline) de la manière suivante :

$$\begin{array}{ll} 1 \mapsto 11 & 4 \mapsto 23 = 32 \\ 2 \mapsto 11 & 5 \mapsto 13 = 31 \\ 3 \mapsto 33 & 6 \mapsto 12 = 21 \end{array}$$

En raison des symétries du groupe ponctuel ($4mm$), auquel appartient LTB, les éléments d_{ij} (ou e_{ij}) non nuls et indépendants du tenseur piézoélectrique [24] s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot & \cdot \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs des coefficients d_{ij} et e_{ij} :

Indices (ij)	31	33	15
d_{ij} [pC/N \equiv pm/V]	-2,58	19,4	8,07
e_{ij} [C/m ²]	0,290	0,928	0,472

Tableau A-5 : Coefficients piézoélectriques directs (d_{ij}) et inverses (e_{ij}) [25].

A.V. Propriétés optiques

Dans cette section nous allons rappeler brièvement les propriétés optiques les plus importantes du LTB. L'effet électrooptique sera discuté ultérieurement dans le chapitre D.

A.V.1. Généralités

LTB est un cristal uniaxe négatif (Figure A-8) dont l'axe optique correspond à l'axe cristallographique 'C' et à l'axe 'Z'. Les deux autres axes 'a' et 'b' correspondent aux directions 'X' et 'Y'.

Le domaine de transparence de LTB est très large car il s'étend de 150 nm à 3500 nm. Cette propriété peut être attribuée, comme pour la plupart des borates (LBO [26]), à la grande différence d'électronégativité entre les atomes de bore (2,04) et d'oxygène (3,44) dans la liaison B—O.

L'excellente résistance aux rayonnements laser et le seuil du dommage optique très élevé du LTB sont attribués à sa grande largeur de gap et au fait qu'il y a relativement peu de défauts dans le cristal [27].

Dans le tableau ci-dessous, le domaine de transparence et le seuil du dommage optique du LTB sont comparés avec ceux d'autres cristaux optiques. La supériorité du LTB lui permet d'être un bon candidat pour les applications en optique non linéaire.

	Domaine de Transparence [nm]	Seuil de dommage optique [GW/cm ²]	REFERENCES
Li₂B₄O₇ (LTB)	150 – 3500	40	[28]
β-BaB₂O₄ (BBO)	189 – 3500	5	
KTiOPO₄ (KTP)	350 – 4500	0.9-1	
KH₂PO₄ (KDP)	175 – 1700	0.25	
LiIO₃	300 – 6000	0.12	
LiNbO₃	330 – 5500	0.3	[24]
LiB₃O₅ (LBO)	155 – 3200	>0.9	[26]

Tableau A-6 : Domaine de transparence et seuil de dommage optique, à $\lambda = 1064$ nm et de durée d'impulsion $\tau_p = 10$ ns, du LTB comparés à ceux d'autres cristaux optiques.

Sugawara et al [29] ont étudié la transmission optique du LTB sur un échantillon de 1 millimètre d'épaisseur, et aussi l'évolution des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire en fonction de la longueur d'onde (Figure A-8) ; l'ajustement de ces deux courbes leur ont permis de déterminer les constantes de la relation de Sellmeier (Tableau A-7, Equation A-1).

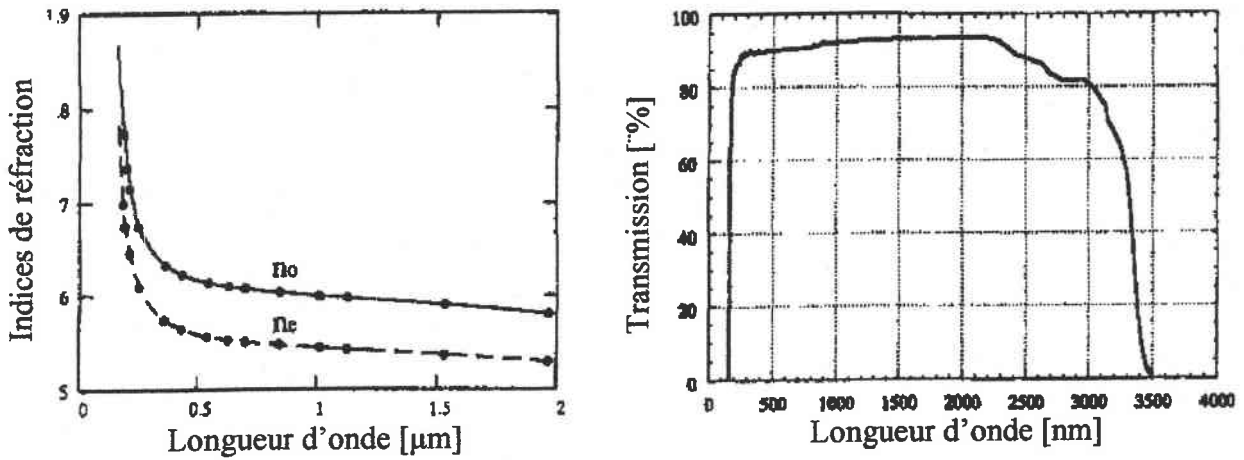


Figure A-8 : Indices de réfraction et transmission en fonction de la longueur d'onde, d'après Sugawara [29].

$$n^2 = A_1 + \frac{A_2}{\lambda^2 - A_3^2} + A_4 \lambda^2 \quad \text{Equation A-1}$$

	n_o	n_e
A_1	2,564310	2,386510
A_2	0,012337	0,010664
A_3	0,114467	0,113486
A_4	-0,019075	-0,012813

Tableau A-7 : Les constantes de l'équation du Sellmeier

La différence entre les valeurs théoriques (relation de Sellmeier) et expérimentales des indices de réfraction est estimée à 10^{-4} .

A.V.2. Propriétés de Génération de Seconde Harmonique (GSH).

La combinaison optimale des différentes propriétés optiques non linéaires du LTB :

- large domaine de transparence,
- seuil de dommage optique très élevé,
- la conversion de fréquences comprenant la seconde (532nm), la quatrième (266nm) et la cinquième (213nm) génération harmonique du laser de Nd :YAG [30, 31],

permet la conversion efficace de fréquence pour obtenir des nouvelles longueurs d'ondes. Il est donc important de bien connaître le tenseur de susceptibilité de second ordre (χ_{ijk}). Etant donné la symétrie cristalline de LTB, le tenseur de génération de seconde harmonique ($2d_{ijk} = \chi_{ijk}$) s'écrit en notation de Voigt :

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & d_{15} & \cdot & \cdot \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Il existe donc trois coefficients indépendants qui se réduisent à deux puisque d_{15} et d_{31} sont égaux d'après les relations de symétrie de Kleinman [24] (les susceptibilités non linéaires sont invariantes par permutation quelconque des indices des coordonnées cartésiennes, sans changer les fréquences).

Les deux coefficients indépendants de GSH de LTB à $\lambda = 1064$ nm sont rapportés ci-dessous [28] :

$$d_{33} = 0,55 \text{ pm/V} \qquad d_{31} = 0,073 \text{ pm/V}$$

Remarque :

Les performances de la GSH d'un cristal ONL sont caractérisées par : le coefficient non linéaire effectif (d_{eff}), l'acceptance angulaire ($\Delta\theta L$) et l'acceptance thermique ($\Delta T L$).

Dans le cas de la GSH de type I, et en tenant compte de l'angle de l'accord de phase du LTB ($\theta = 32^\circ$ à $\lambda = 1064$ nm) [31], d_{eff} peut se mettre sous la forme suivante :

$$d_{\text{eff}} = d_{31} \cos(\theta) = 0.062 \text{ pm/V}$$

et les acceptances angulaire et thermique sont données par :

$$\Delta\theta L = 0,05 \text{ [degré cm]} \qquad \Delta T L = 21 \text{ [}^\circ\text{C cm]}$$

A.VI. Propriétés acoustiques

LTB trouve son principal intérêt actuel dans les applications acoustiques. En effet, la demande des dispositifs de communication, tels que des filtres et des résonateurs, a augmenté avec la diffusion rapide des systèmes de communication sans fil utilisant la gamme de fréquence entre 10MHz et 1GHz. Parmi de tels dispositifs de communication, les dispositifs d'onde acoustique de surface et de volume (SAW et BAW) sont les plus prometteurs. Les matériaux, pour les dispositifs SAW et BAW, doivent avoir une stabilité thermique élevée, des vitesses acoustiques de surface et de volume (SAW et BAW), un TCD (Temperature Coefficient of Delay) petit et un facteur de couplage électromécanique (K) élevé. Ses propriétés peuvent être comparées à celles que l'on trouve dans les cristaux de niobate de lithium, tantalate de lithium et quartz.

LTB est un matériau acoustique très prometteur : il a un TCD inférieure à celui du quartz, le plus grand facteur de couplage électromécanique comparé au tantalate de lithium, et une stabilité thermique des vitesses acoustiques supérieures à celles du niobate de lithium et du tantalate de lithium. Ainsi, on peut fabriquer à partir de LTB des filtres de SAW à 250MHz, des résonateurs à 200MHz, des transducteurs... [20-22, 25, 32].

Le tableau ci-dessous résume quelques propriétés acoustiques du LTB. La différence entre les vitesses du son, selon les directions de propagation dans le volume, est due à la structure des couches maillées le long de l'axe 'c'.

Direction	SAW [33]		BAW [25]	
	V [m/s]	K_s^2	V [m/s]	K
X	3873	0,009	7440	$K_{15} = 0,21$
Z	3510	0,012	5310	$K_{33} = 0,42$ $K_{31} = 0,093$

Tableau A-8 : Les vitesses longitudinales de propagation du son et le facteur de couplage du LTB.

A.VII. Propriétés photoélastiques.

Cette propriété n'a pas été étudiée dans la littérature pour LTB, mais elle est nécessaire à la compréhension du modèle utilisé dans le chapitre : Relation entre la diffusion Raman et les propriétés EO et d'ONL dans LTB.

Sous l'effet d'une contrainte élastique ou d'une déformation mécanique (e), un matériau caractérisé par le tenseur photoélastique $[P]$, voit son indice de réfraction varier de manière analogue à l'effet électrooptique, on peut écrire :

$$\delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = P_{ijkl} e_{kl}$$

Les éléments du tenseur photoélastique (ou élasto-optique), d'ordre quatre, sont sans dimension et leur ordre de grandeur est typiquement 10^{-1} . Ces éléments sont reliés aux éléments du tenseur piezo-optique et ceux du tenseur de rigidité par la relation matricielle :

$$[p] = [\pi] [C]$$

où $\pi_{ij,kl}$ sont les éléments du tenseur piezo-optique dont l'ordre de grandeur est de $10^{-12} \text{ m}^2/\text{N}$, et $C_{ij,kl}$ sont les éléments du tenseur de rigidité reliés aux éléments du tenseur d'élasticité $S_{ij,kl}$ par l'équation :

$$S_{ij} C_{jk} = \delta_{ik}$$

dans laquelle δ_{ik} est le symbole de Kronecker.

Remarque :

Dans les tenseurs d'ordre quatre, la notation de Voigt est utilisée pour les deux indices, ainsi : $P_{1,2} = P_{11,22}$.

Le tableau I-6 donne les formes [34] de ces tenseurs ainsi que les valeurs de la littérature de leurs éléments dans le cas de LTB (groupe ponctuel 4mm). Les tenseurs sont représentés dans le système d'axes principaux (X, Y, Z) qui coïncide avec le système d'axes cristallographiques (a, b, c).

Tenseur	Forme	Valeurs des éléments
Rigidité	$\begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ C_{31} & C_{31} & C_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & C_{66} \end{pmatrix}$	$[10^{10} \text{ N/m}^2]$ [25] $C_{11} = 13,5$ $C_{12} = 0,36$ $C_{13} = 3,35$ $C_{33} = 5,68$ $C_{44} = 5,85$ $C_{66} = 4,67$
Photo-élastique	$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & \cdot & \cdot & \cdot \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & p_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & p_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & p_{66} \end{pmatrix}$	Inconnus
Piezo-optique	Même forme que le précédent	Inconnus

Tableau A-9 : Les formes des tenseurs physiques du LTB et les valeurs de leurs éléments

A.VIII. Etude spectroscopique

Burak et al. [15] ont étudié la réflexion des rayons IR sur LTB pour les deux polarisations de la lumière (parallèle et perpendiculaire à l'axe optique). Leur étude s'est focalisée sur l'identification des fréquences de vibration des groupes $[\text{LiO}_6]$, $[\text{LiO}_4]$ et $[\text{BO}_4]$. Un résumé de leurs résultats est donné dans le tableau A-10.

Région [cm^{-1}]	Groupe
200 – 350	[LiO ₆]
400 – 600	[LiO ₄] et [BO ₄].
650 – 750	[BO ₄].
780–800 904-936 984-1164 1352-1450:	[LiO ₄]

Tableau A-10 : Les plages des fréquences des réponses des groupements moléculaires de LTB.

A.IX. Ferroélectricité.

LTB est un cristal polaire [35] dont l'axe polaire est suivant l'axe 'c'. Cependant, à ce jour, la ferroélectricité du cristal reste un point de discussion.

Ainsi, Dovghii [36] a exclu la phase ferroélectrique à cause de la polarisation spontanée du LTB, qui est inférieure à $2 \cdot 10^{-4} \mu\text{C}/\text{cm}^2$.

Furusawa [37] a expliqué la diminution du signal de GSH et ses oscillations anormales dans les hautes températures (Figure A-9) par une transition de phase non polaire : il suppose que LTB passe de la phase ferroélectrique à la phase paraélectrique à la température 590°C.

Par ailleurs, Cha [38] et son équipe ont observé (en analysant le diagramme de la capacité-tension (C-V) la boucle d'hystérésis, caractéristique d'un comportement ferroélectrique (Figure A-10), à des températures au-dessous de 440°C et à une fréquence de 15MHz. Par contre, ils n'ont pas réussi à observer ce comportement à des fréquences inférieures à 10MHz, parce que pour les fréquences inférieures à 10MHz les susceptibilités diélectriques des charges d'espace par l'accumulation d'ions mobiles, apportent une contribution plus grande à la capacité que la polarisation ferroélectrique intrinsèque. Autrement dit, les ions ou les charges ioniques mobiles ne peuvent pas contribuer à la conduction au-delà de 10MHz.

En utilisant la dépendance en température des paramètres de la maille élémentaire, CHA et al. ont supposé que la température de transition de phase du LTB est proche de 500°C.

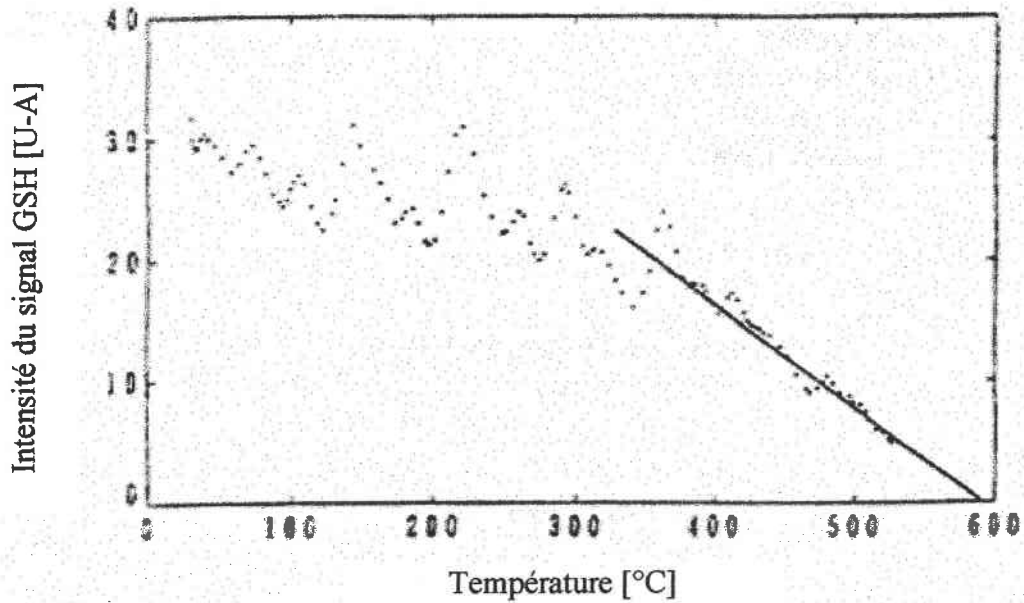


Figure A-9 : Dépendance en température de la puissance du signal GSH du coefficient d_{33} , d'après Furusawa [37].

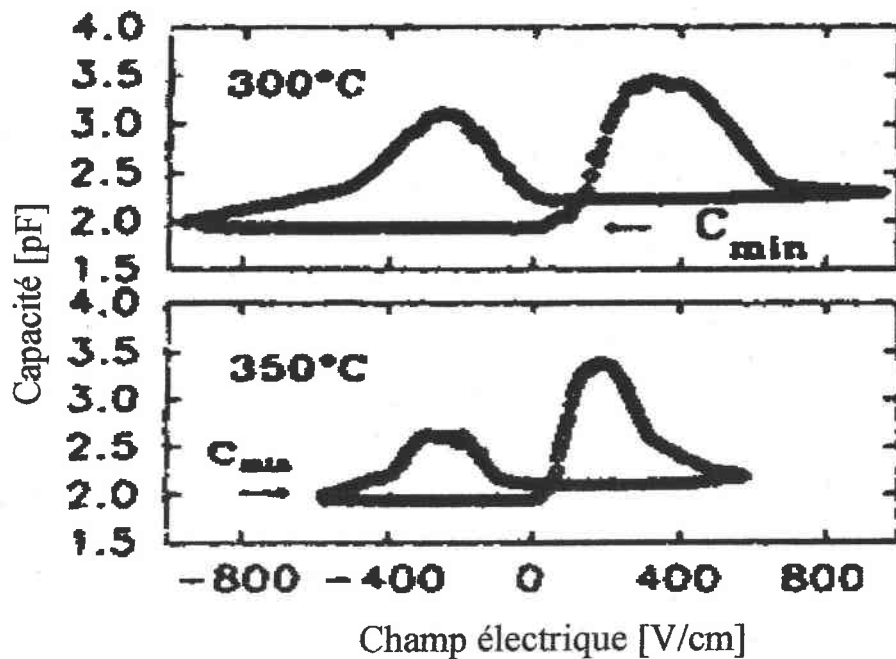


Figure A-10 : La boucle d'hystérésis C-V a 15 MHz, d'après Cha [38].

Ainsi, En raison, des problèmes de conductibilité et la faible valeur de la polarisation spontanée, le comportement ferroélectrique du LTB est masqué aux basses fréquences et à la température ambiante. Signalons aussi que la méthode utilisée par Cha, pour montrer le caractère ferroélectrique, est très indirecte.

A.X. Conclusion.

LTB est tiré par la méthode de Czochralski dans notre laboratoire. Ainsi, des cristaux de 3,5 centimètres de diamètre et 5 centimètres de longueur, de bonne qualité, sont tirés dans les directions (001) et (100), ce qui nous a permis d'avoir des échantillons taillés et polis selon nos besoins.

La plupart des études effectuées sur LTB ont été consacrées principalement aux propriétés piézoélectriques, acoustiques et de conversion de fréquence en raison de nombreuses applications. Par contre, d'autres aspects, comme les propriétés électrooptiques, vibratoires ou photoélastiques n'ont pas été suffisamment étudiés.

- ¹ B. S. R. Sastry and F. A. Hummel, *J Am. Ceram. Soc.* **42** (1959) 216.
- ² S. Uda, R. Komatsu, K. Takayama : Congruent composition and solid solution range of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal, *J. of Crystals Growth* **171** (1997) 458-462.
- ³ K. Bayrappa, K. V. K Shekar and R. Rodriguez-Clemente : Hydrothermal synthesis and morphology of Lithium Tetraborate crystal, *Mat. Res. Bull.* **28** (1993) 709-718.
- ⁴ N. Tsutsui, Y. Ino, K. Imai, and al. : Growth of large size LBO ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) single crystals by modified Bridgman technique, *J. of Crystals Growth* **211** (2000) 271-275.
- ⁵ Y. Anzai, K. Terashima, S. Kimura : Physical proprieties of molten Lithium Tetraborate, *J. of Crystals Growth* **134** (1993) 235-239.
- ⁶ T. Lukasiewicz, A. Majchrowski : Czochralski growth of Lithium Tetraborate single crystals, *Materials Letters*, **11-8-9** (1991) 281-283.
- ⁷ T. Shiosaki, M. Adachi AND al : Elastic, piezoelectric, acousto-optic and E.O properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Jap. J. App. Phy.* **24-24-1** (1985) 25-27.
- ⁸ M. D. Mathews, A. K. Tyagi, P.N. Moorthy : High-temperature behaviour of Lithium Borates : part I : Characterization and thermal stability, *Thermochimica Acta* **320** (1998) 89-95.
- ⁹ Almaz Optics : <http://www.almazoptiqcs.com/homepage/LiNbO3.htm>.
- ¹⁰ *HandBook of chemistry and physics*, 61st, 1980-1981, CRC PRESS.
- ¹¹ J. Krogh-Moe : The crystal structure of the Lithium Diborate, $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$, *Acta crystal* **15** (1962) 190-193.
- ¹² T. Matsuo, T. Yagami, T. Katsumata : Electric conduction of single crystal. and glass of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Jap. J. App. Phy.* **74-12** (1993) 7264-7268.
- ¹³ N. D. Zhigadlo, M. Zhang and E. K. H. Salje : An infrared spectroscopic study of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Journal of Physics : Condensed Matter* **13** (2001) 6551-6561.
- ¹⁴ V. Zaretskii, R. Melzer : An X-ray investigation on incommensurate crystal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *Ferroelectrics* **125** (1992) 221-225.
- ¹⁵ Y. V. Burak, Ya. O. Dovgii, I. V. Kityk : Longitudinal-Transverse splitting of phonon modes in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals, *Hurnal Prikladnoi Spektroskopii* **52-1** (1990) 126-129.
- ¹⁶ A. E. Aliev, I. N. Kholmanov, P. K. Khabibullaev : Study of the thermoelectric power in amorphous and single crystalline Lithium Tetraborate- $\text{Li}_2\text{O} + 2\text{B}_2\text{O}_3$, *Solid State Ionics* **118** (1999) 111-116.

- 17 A. Sehery, D. Somerford : Low-temperature elastic anomalies in Lithium Tetraborate, *J. Phys.: Condens.Matter* **1** (1989) 2279-2281.
- 18 S. F. Radev, N. I. Sorokin, A. I. Simonov : Atomic structure and one-dimensional ionic conductivity of Lithium Triborate LiB_3O_5 , *Sov. Phys. Solid State* **33** (1991) 2024-2025.
- 19 A. S. BHALLA, L. E. CROSS, R. W. WHATMORE : Pyroelectric and piezoelectric properties of Lithium Tetraborate single crystal, *Jap. J. App. Phy.*, **24-22** (1985) 727-729.
- 20 M. Takeuchi, H. Odagawa, M. Tanaka, K. Yamanouchi : Low-loss surface acoustic wave filter on natural-single phase unidirectional transducer orientations of a $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ substrate, *Jap. J. App. Phy.* **36** (1997) 3091-3095.
- 21 V. Vezin, S. Inui, K. Yamaguchi : Factors influencing the variation of surface acoustic wave velocity in Lithium Tetraborate, *Jap. J. App. Phy.* **36** (1997) 3074-3075.
- 22 K. Otsuka, M. Funami and al. : Design and evaluation of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ surface acoustic wave filter, *Jap. J. App. Phy.* **34** (1995) 2646-2649.
- 23 M. Maeda, H. Tachi, K. Honda, I. Suzuki : Dielectric, elastic and piezoelectric properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal in the temperature range 4K to 900K, *Jap. J. App. Phy.* **33** (1994) 1965-1969.
- 24 V. G. Dmirtriev, G. G. Gurzadyan and D. N. Nikogosyan : Handbook of nonlinear optical crystals, Springer Series in Optical Sciences (1991).
- 25 T. Shiosaki, M. Adachi and al. : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, *IEEE* (1986) 455-464.
- 26 S. P. Velsko, M. WEBB, L. Davis, C.Huang : Phase-matched harmonic generation in Triborate Lithium (LBO), *IEEE J. Quant. EL.* **27-9** (1991) 2182-2192.
- 27 T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda : Surface damage and radiation resistance of Lithium Tetraborate single crystal, *Optical Materials* **13** (1999) 225-229.
- 28 P. Becker : Borate materials in nonlinear optics, *Adv. Mater* **10-13** (1998) 979-992.
- 29 T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda : Linear and nonlinear optical properties of Lithium Tetraborate, *Solid State Communications* **107-5** (1998) 233-237.
- 30 R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa : Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: generation of the fourth and fifth harmonic of $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Lasers, *Appl. Phy. Lett.* **70-26** (1997) 3492-3494.
- 31 T.Y. Kwon, J. J. Ju, J. W. Cha, J. N. Kim, S. I. Yun : Characteristics of critically phase-matched second-harmonic generation of a $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal grown by the Czochralski method, *Materials Letters* **20** (1994) 211-215.

- ³² K. Hikita, T. Suetsugu, H. Iizuka and al. : Tuning of a surface acoustic wave resonator formed of Lithium Tetraborate substrate combined with piezoelectric ceramic element, *Jap. J. App. Phy.* **32-6A** (1993) 2762-2767.
- ³³ R. W. Whatmore, N. M. Shorrocks And al : Lithium Tetraborate : A new temperature compensated saw substrate material, *Electronics Letters* **17-1** (1981) 11-12.
- ³⁴ J. F. NYE : *Physical properties of crystals* (Oxford, THE CLARENDON PRESS) (1961).
- ³⁵ N. D. Zhigadlo : Unusual behaviour of Lithium Tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ at low temperatures an X-ray diffraction study, *Phys. Stat. Sol. (a)* **152** (1995) 329-339.
- ³⁶ Y. Dovghii, Y. Burak, I. Kityk : Phase transitions in defective $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal, *Ph. Status Sol. (b)* **180** (1993) K57-K59.
- ³⁷ S. I. Furusawa, S. Tange and al. : Second harmonic generation in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, *J. of the Phy. Society of Japan* **60-8** (1991) 2691-2693.
- ³⁸ J. Cha and J. Kim : The study of ferroelectricity and phase transition in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, *Ferroelectrics* **197** (1997) 93-96.

CHAPITRE B

B - Mesures Electrooptiques et Diélectriques.

Dans ce chapitre nous exposerons les mesures des propriétés électrooptiques (EO) de LTB. Nous présentons aussi les résultats des mesures diélectriques qui peuvent être associées aux propriétés EO.

Ainsi, dans le premier paragraphe de la partie EO, on présentera une description de cet effet et les connaissances nécessaires au calcul des coefficients EO et à l'interprétation des résultats. Nous présenterons dans le second paragraphe le montage à deux ondes et la méthode de mesure utilisée dans nos expériences. Le troisième paragraphe est consacré à l'application de cette méthode sur LTB et à la détermination des configurations exploitables. Enfin, nous terminerons la première partie, par l'analyse du comportement des coefficients EO du LTB en statique.

Les mesures diélectriques que nous avons réalisées viennent à l'appui de la compréhension des propriétés EO. Elles permettent aussi de mieux caractériser le cristal, relativement peu étudié. C'est ainsi que nous avons étudié la dépendance des constantes diélectriques pour différentes électrodes et en fonction de l'état de réduction du cristal. Nous avons ensuite déterminé la dispersion diélectrique jusqu'à 1 GHz. Nous terminons, cette partie, par l'étude de la réponse diélectrique du cristal à un champ D.C. appliqué.

B.I. Etude Electrooptique.

B.I.1. Introduction à l'effet EO.

Dans les cristaux uniaxes ($n_o = n_x = n_y$ et $n_e = n_z$), si le champ électrique est nul, l'ellipsoïde des indices est défini dans le système d'axe principal du cristal (X, Y, Z) en fonction des composantes du tenseur d'imperméabilité $\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$ par :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} = 1 \quad \text{Equation B - 1}$$

La présence d'un champ électrique peut modifier à la fois les dimensions et l'orientation de l'ellipsoïde des indices : c'est l'effet électrooptique. Ce dernier est généralement défini comme la variation des indices de réfraction ou de la biréfringence, sous l'effet du champ électrique. Il se décompose en deux effets :

- Un effet linéaire ou Pockels qui traduit la dépendance de la biréfringence linéaire au champ : il est présent uniquement dans les cristaux dépourvus de centre de symétrie
- Un effet quadratique ou effet Kerr qui traduit la dépendance de la biréfringence quadratique au champ : il est présent quelle que soit la symétrie du cristal. Néanmoins, cet effet est faible et souvent négligé lorsque l'effet EO linéaire est présent dans un cristal.

Ainsi, sous l'effet d'un champ électrique E, le cristal voit ses composantes du tenseur d'imperméabilité varier suivant l'équation [1] :

$$\delta B_{ij} = \delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = r_{ijp} E_p + R_{ijpq} E_p E_q \quad \text{Equation B - 2}$$

où r et R sont respectivement les coefficients EO linéaire et quadratique. Par la suite, on négligera l'effet Kerr (quadratique). En présence d'un champ électrique E de composantes E_1 , E_2 et E_3 , l'ellipsoïde des indices s'écrit, en utilisant la notation de Voigt :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{1k} E_K\right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{2k} E_K\right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{3k} E_K\right) z^2 + 2yzr_{4k} E_K + 2xzr_{5k} E_K + 2yxr_{6k} E_K = 1 \quad \text{Equation B - 3}$$

la sommation sur K est implicite.

Donc, la forme de l'ellipsoïde des indices sous champ électrique dépend à la fois de la direction du champ appliqué et de la symétrie cristalline du cristal étudié via les coefficients EO.

B.I.2. Montage et principes de mesure des coefficients EO.

L'étude des propriétés électrooptiques des cristaux passe par le développement de montages optiques et par la mise au point de méthodes de mesures fiables, précises et adaptées aux cristaux étudiés. Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter le montage et le principe de mesure utilisés dans les mesures EO en statique.

B.I.2.1. Montage.

Dans le montage interférométrique à deux ondes (figure B-1), un retard de phase Γ est induit entre le faisceau traversant le cristal EO, inséré dans le premier bras et le faisceau provenant du modulateur EO, inséré dans le deuxième bras. La recombinaison des deux faisceaux en sortie du montage optique donne naissance à des interférences traduisant la différence des chemins optiques. Le montage interférométrique de base est l'interféromètre de Michelson réglé en coin d'air* : les franges sont rectilignes, parallèles et équidistantes.

* L'interféromètre de Michelson peut être réglé de deux façons:

- Coin d'air : dans ce cas, les franges sont rectilignes et le système de détection est une fente.
- lame à faces parallèles : dans ce cas, les franges sont des anneaux concentriques et le système de détection est un trou circulaire.

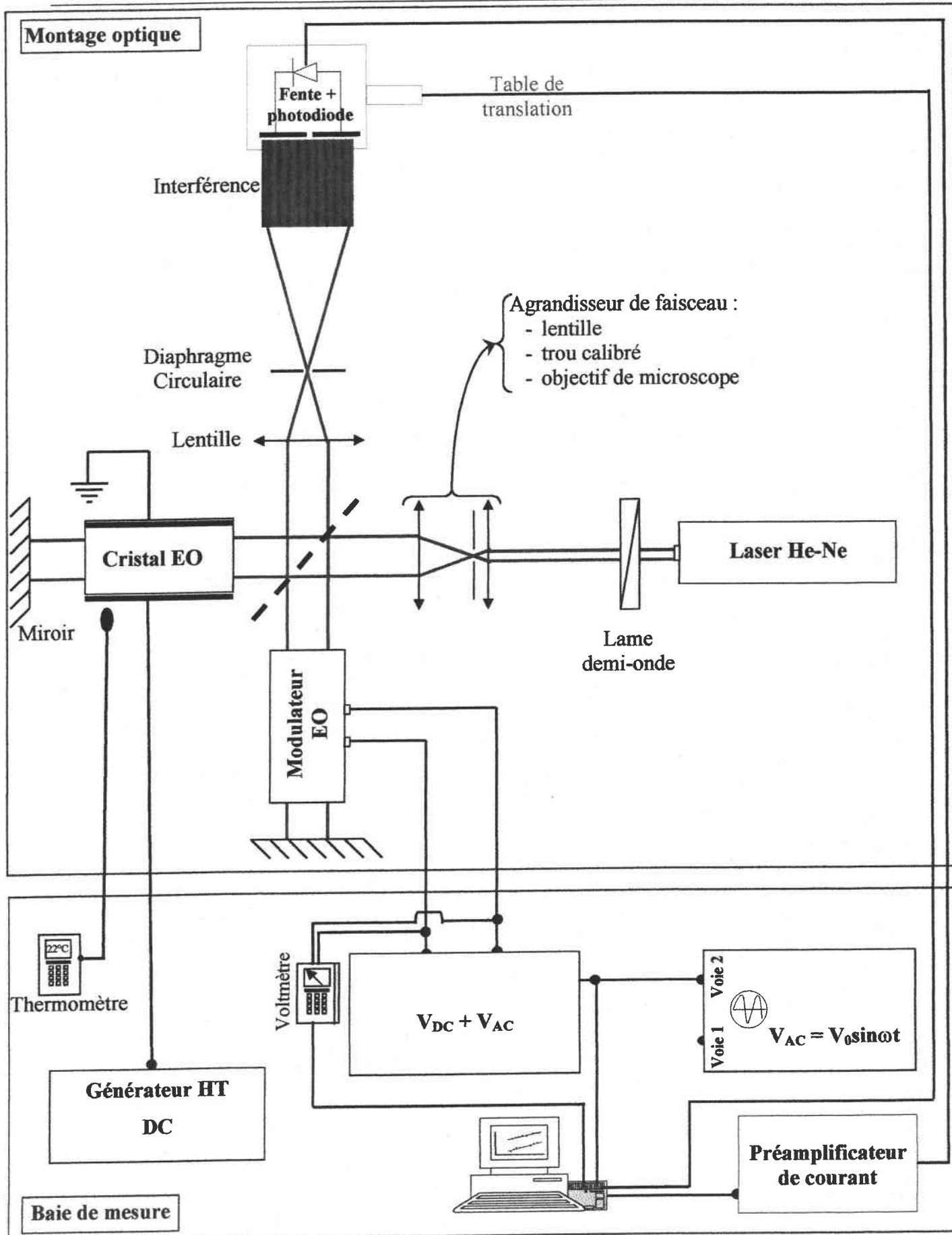


Figure B-1 : Montage interférométrique de Michelson utilisé pour les mesures électrooptiques.

La source laser utilisée est un He-Ne ($\lambda = 632,8\text{nm}$) d'une puissance de 15 mW, polarisé rectilignement. Grâce à la lame demi-onde, la direction de polarisation est choisie afin de mesurer le coefficient électrooptique souhaité.

Les deux miroirs sont légèrement inclinés en coin d'air. Les deux bras de l'interféromètre comprennent deux cristaux électrooptiques :

- Un cristal de référence, un modulateur EO : constitué de deux cristaux d'ADP, de mêmes dimensions et orientés à 90° l'un par rapport à l'autre pour compenser la biréfringence naturelle
- Le cristal EO à caractériser.

La fente de largeur réglable est placée sur une table de translation qui la fait se déplacer parallèlement au vecteur d'onde du réseau de franges, permettant ainsi de balayer ce système d'interférences et de se déplacer sur la courbe de transmission (Figure B-2). Une photo-diode envoie à la carte d'acquisition, via un amplificateur, un signal électrique proportionnel à l'intensité lumineuse traversant la fente. Le banc est entièrement automatisé via des programmes d'acquisition et de traitement sous LabView.

La courbe caractéristique (dans le cas de l'effet EO linéaire) de la fonction de transfert de ce type de montage optique à deux ondes, représentée en fonction de la tension électrique appliquée au cristal (V_{DC}), est rappelée dans la figure B-2. Cette figure montre qu'on peut envisager différents points de fonctionnement :

- Aux points de transmission minimale (F_0) ou maximale (F_2), la fréquence du signal modulé est égale à $2f$. C'est le point de doublement de la fréquence de modulation.
- Au point de transmission linéaire, F_1 , la fréquence du signal modulé est la fréquence fondamentale f . C'est le point de fonctionnement utilisé dans les dispositifs pour la transmission d'information.

Un champ électrique AC appliqué sur le modulateur induit, par effet EO, une modulation du signal transmis. La localisation du point de fonctionnement est assurée par le champ électrique DC appliqués sur le cristal EO ou celui superposé au champ AC sur le modulateur et aussi par la position de la fente sur le système de franges.

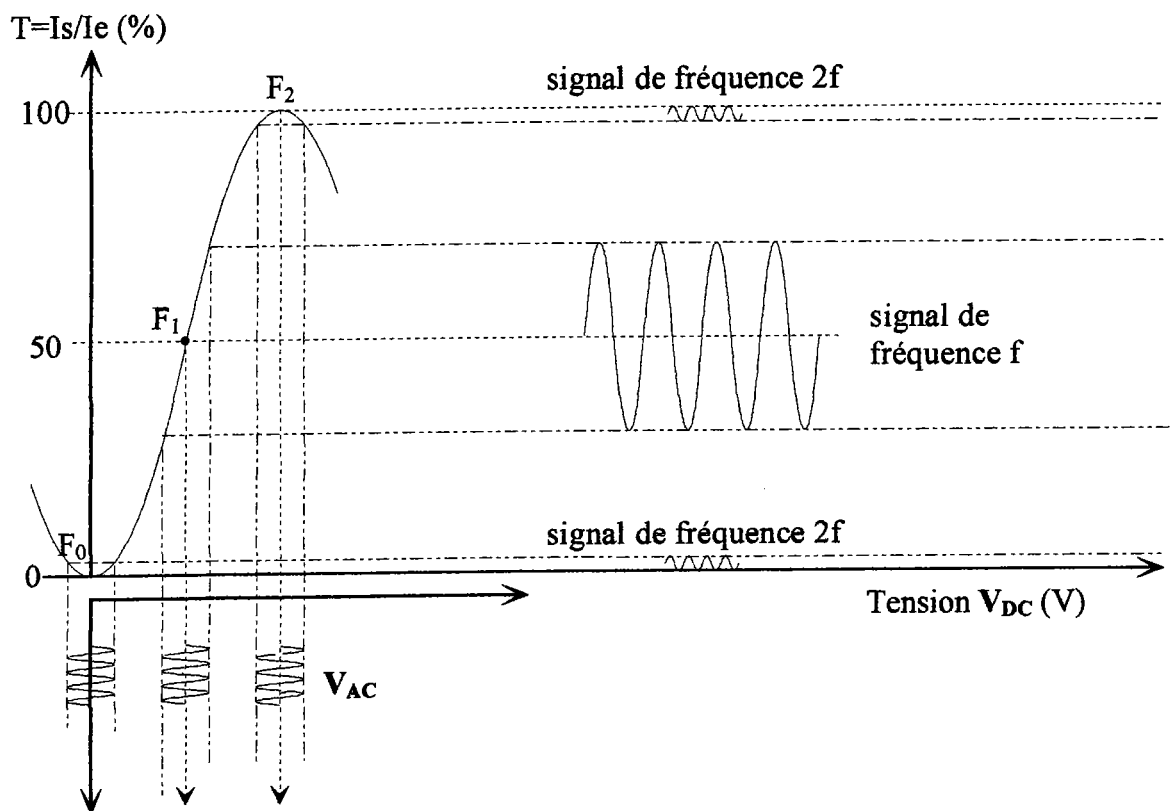


Figure B - 2 : La courbe de transmission du montage à deux ondes en fonction de la tension V_{DC} appliquée sur le cristal. La tension V_{DC} peut être soit la tension appliquée au cristal, elle sera notée V_{cr} , ou celle appliquée au modulateur, elle sera notée V_m .

Remarques :

- 1) La fonction de transfert d'un tel montage est donnée par :

$$T = \frac{I_s}{I_e} = 4 \cos^2\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right)$$

avec : I_e : Intensité incidente du faisceau laser.

I_s : Intensité du faisceau à la sortie du montage.

λ : Longueur d'onde du laser.

δ : La différence de marche entre les deux bras de l'interféromètre.

- 2) Une grandeur importante pour les mesures des coefficients EO est la tension quart-onde $V_{\pi/2}$, définie comme la tension nécessaire pour passer d'un minimum (frange sombre F_0) à un maximum d'intensité (frange brillante F_2). La différence de marche entre ces deux franges est égale à $\frac{\lambda}{2}$.

B.1.2.2. Principe de mesure électrooptique en statique.

Au point de transmission minimum F_0 , lorsque le modulateur EO est soumis à un champ dynamique AC de fréquence f , le signal lumineux transmis est modulé à la fréquence double $2f$. La moindre déviation du point de transmission minimum, par modification de biréfringence, fait disparaître le doublement de fréquence.

Un champ électrique DC appliqué sur le cristal EO à caractériser induit un déplacement du point de fonctionnement sur la courbe de la fonction de transfert. La mesure du nouvel ajustement de la tension DC sur le modulateur, pour obtenir le signal modulé à la fréquence double, permet d'obtenir directement le coefficient EO statique.

A l'aide des expressions des différences de marches optiques, nous pouvons exprimer le coefficient EO à mesurer en fonction des tensions DC appliquées sur le cristal (V_{cr}) et sur le modulateur avec l'équation :

$$r_{ijk} = -\frac{e_{cr}}{L_{cr}} \left(\frac{1}{n_{cr}} \right)^3 C_{mod} \frac{V_{mf} - V_{mi}}{V_{cr}} + 2 \frac{n_{cr} - 1}{n_{cr}^3} d_{cr} \quad \text{Equation B - 4}$$

Avec : V_{mi} : Tension continue appliquée au modulateur pour se positionner sur une frange sombre.

V_{mf} : Tension continue appliquée au modulateur pour revenir à la position initiale.

C_{mod} : Constante du modulateur.

L_{cr} : Longueur du cristal

n_{cr} : Indice de réfraction du cristal.

d_{cr} : Coefficient piézoélectrique du cristal.

e_{cr} : Epaisseur entre les électrodes du cristal.

Remarques :

- Les détails du calcul et du protocole de mesure sont donnés à l'Annexe I.
- Expérimentalement :
 - 1) Avec l'utilisation d'un filtre passe-bande accordé sur la fréquence $2f$, la localisation du point de fonctionnement est très précise.
 - 2) La constante du modulateur, C_{mod} , est déterminée à l'aide de l'équation :

$$C_{\text{mod}} = \frac{\lambda}{2V_m} \quad \text{Equation B - 5}$$

Où λ la longueur d'onde du laser. V_m la tension appliquée sur le modulateur permettant de passer d'une frange sombre à une frange brillante et appelée la tension quart d'onde $V_{\pi/2}$.

Dans cette méthode on ne mesure ni l'amplitude du signal, ni la variation d'intensité entre une frange sombre et brillante, mais on essaye de contrôler l'apparition et la symétrie de la forme de modulation du doublement de fréquence ($2f$) au maxima d'intensité des interférences (constructives ou destructives). Ceci permet de mesurer, avec une grande précision et une grande stabilité des valeurs des coefficients EO. Cela nous a permis d'obtenir avec une grande précision les valeurs des coefficients EO statiques de nombreux cristaux étudiés au laboratoire (Bi_2TeO_5 [2], $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ [3], LiNbO_3 , GdCOB ...). De par sa grande sensibilité, cette méthode nous permet d'obtenir des valeurs extrêmement faibles des coefficients EO.

Vu la sensibilité de l'interféromètre, le montage optique est, d'une part, placé sur une table suspendue pour stopper les vibrations parasites. D'autre part, il est placé dans une pièce séparée de la baie de mesure (figure B-1), ce qui permet, en plus de l'élimination des perturbations dues aux appareils électroniques, de minimiser les fluctuations de température, cette dernière étant contrôlée à l'aide d'un thermomètre placé près du cristal. En pratique, on laisse passer 15 min après le réglage du montage, avant de commencer les mesures.

Notons que cette méthode de mesure des coefficients EO par interférométrie a été étendue aux mesures dynamiques. Des résultats préliminaires sont reportés en Annexe I.

B.I.3. Application au LTB.

Dans le groupe ponctuel 4mm, auquel appartient LTB, le tenseur des coefficients EO linéaires s'écrit selon la notation contractée de Voigt [4] :

$$\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{33} \\ \cdot & r_{51} & \cdot \\ r_{51} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$$

Ce tenseur présente trois coefficients EO non nuls et indépendants. Dans ce cas, l'équation B-3 de l'ellipsoïde des indices sous champ électrique appliqué E de composantes E_1, E_2 et E_3 s'écrit :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_3 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_3 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right) z^2 + 2yzr_{51}E_2 + 2xzr_{51}E_1 = 1$$

Equation B - 6

Ainsi, puisque $X \equiv Y$, deux cas de figure se présentent selon la direction du champ appliqué :

- Le champ électrique est appliqué suivant l'axe Z : le nouveau système d'axes principaux de l'ellipsoïde sous champ correspond à celui sans champ, et on peut montrer que les variations des indices de réfraction sont données par :

$$\begin{cases} n'_z = n_e - \frac{1}{2}n_e^3 r_{33} E_3 \\ n'_y = n_o - \frac{1}{2}n_o^3 r_{13} E_3 \end{cases} \quad \text{Equation B - 7}$$

- Le champ électrique est appliqué suivant l'axe X : l'axe Y reste l'un des axes du nouvel ellipsoïde ; les deux autres axes (X' et Z') sont déduits par une rotation d'angle α autour de l'axe Y du plan (XZ) tel que [5] :

$$\text{tg}(2\alpha) = \frac{2r_{51}E_1 n_e^2 n_o^2}{n_e^2 - n_o^2} \quad \text{Equation B - 8}$$

et les variations des indices s'écrivent :

$$\begin{cases} n'_z = n_e - \frac{1}{2} n_e^3 r_{51} E_1 \operatorname{tg}(\alpha) \\ n'_y = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{51} E_1 \operatorname{tg}(\alpha) \end{cases}$$

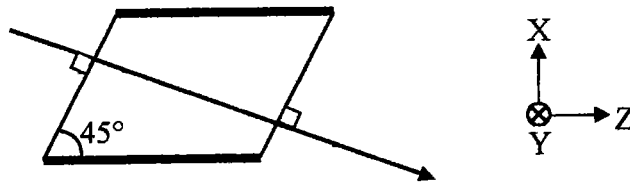
Equation B - 9

Remarques :

- En raisonnant de façon similaire au point précédent, on peut remonter aux variations des indices dans le cas d'un champ parallèle à l'axe Y.
- Dans les équations donnant les expressions des variations des indices principaux sous champ, on néglige les produits rE devant 1.

Dans notre étude nous allons étudier les configurations dans lesquelles le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe optique Z, ce qui correspond à la mesure de r_{13} et r_{33} .

Pour déterminer r_{51} , il est nécessaire d'utiliser un cristal ayant une coupe particulière :



Dans ce cas, le champ appliqué est suivant X, la propagation est à 45° des axes X et Z, et la polarisation est perpendiculaire à la propagation et dans le plan (XZ). Cette configuration pose le problème des lignes de champ dans le cristal : elles ne sont ni rectilignes, ni parallèles à l'axe X.

Un exemple de configuration, utilisé dans nos expériences pour mesurer r_{33} , est donné ci-après.

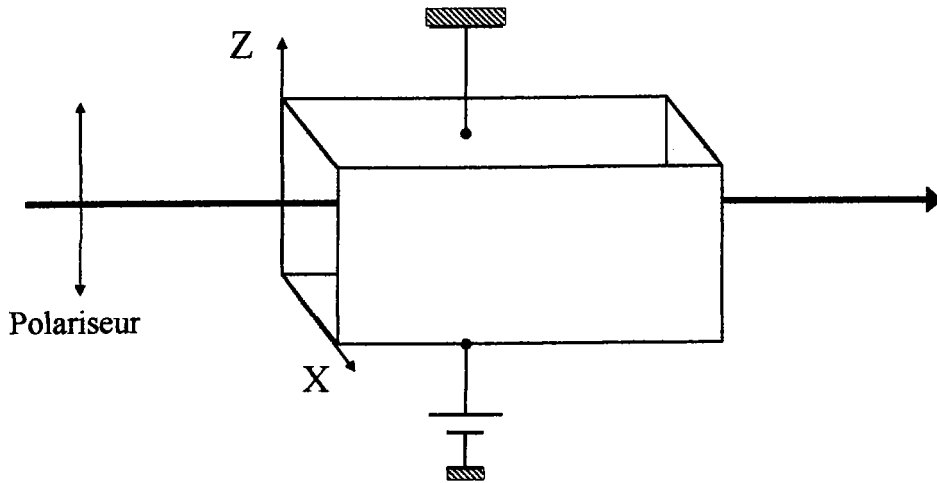


Figure B-3 : Exemple de configuration utilisée dans nos expériences (coefficient r_{33}).

Dans cet exemple, le champ électrique est suivant Z, le faisceau laser se propage suivant Y et est polarisé parallèlement à l'axe Z. L'application des équations (Annexe I) permet de remonter aux variations d'indice (Δn) et de longueur (ΔL) dues à l'application du champ électrique, respectivement, par effet électrooptique et par effet piézo-électrique, ainsi qu'au déphasage induit (Γ) :

$$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_3^3 r_{33} E_3$$

$$\Delta L_2 = d_{31} L_2 E_3$$

$$\Gamma(E_3) = \left(-\frac{1}{2} n_3^3 r_{33} + n_3 d_{31} \right) \frac{2\pi L_2}{L_3} V_3$$

Remarque

Le champ électrique appliqué sur le cristal engendre d'une part un effet E-O, et d'autre part un effet piézoélectrique. Le déphasage total Γ induit sera la somme des déphasages apportés par chaque variation. Celui-ci peut être exprimé de la façon suivante :

$$\Gamma(E_k) = \frac{2\pi}{\lambda} [\Delta n_i L_j + n_i \Delta L_j]$$

Dans le tableau B-1 suivant, nous trouvons les expressions de : la variation d'indice Δn_i , la variation de la longueur ΔL_j et le déphasage $\Gamma(E_k)$ pour les différentes configurations : directions du champ électrique appliqué E_k , propagation K_j et la polarisation P_i du faisceau.

E_k	K_j	P_i	Δn_i	ΔL_j	$\Gamma(E_k)$
X	Z	X	0	0	0
	Y	Z	0	0	0
		X	0	0	0
Z	X	Z	$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_3^3 r_{33} E_3$	$\Delta L_1 = d_{31} L_1 E_3$	$\Gamma(E_3) = \left(-\frac{1}{2} n_3^3 r_{33} + n_3 d_{31} \right) \frac{2\pi L_2}{L_3} V_3$
		Y	$\Delta n_2 = -\frac{1}{2} n_1^3 r_{13} E_3$	$\Delta L_1 = d_{31} L_1 E_3$	$\Gamma(E_3) = \left(-\frac{1}{2} n_1^3 r_{13} + n_1 d_{31} \right) \frac{2\pi L_1}{L_3} V_3$

Tableau B-1 : Tableau récapitulatif des configurations interférométriques. Rappelons que les axes X et Y sont équivalents.

B.I.4. Mesures électrooptiques en statique.

Connaissant le coefficient piézoélectrique d_{31} (-2,58 [pm/V] [6]), le tableau B-1 montre qu'on peut remonter aux coefficients EO r_{13} et r_{33} séparément. Ainsi, pour les mesures des coefficients r_{13} et r_{33} , nous avons préparé (orientation et polissage) un échantillon taillé suivant les axes cristallographiques avec des électrodes perpendiculaires à l'axe 'Z' (échantillon 5). Les coefficients r_{13} et r_{33} sont calculés à partir des équations :

$$r_{13} = -\frac{e_{cr}}{L_{cr}} \left(\frac{1}{n_o} \right)^3 C_{mod} \frac{V_{mf} - V_{mi}}{V_{cr}} + 2 \frac{n_e - 1}{n_e^3} d_{31} \quad \text{Equation B - 10}$$

$$r_{33} = -\frac{e_{cr}}{L_{cr}} \left(\frac{1}{n_e} \right)^3 C_{mod} \frac{V'_{mf} - V'_{mi}}{V'_{cr}} + 2 \frac{n_e - 1}{n_e^3} d_{31} \quad \text{Equation B - 11}$$

Deux exemples de résultats, obtenus par la méthode décrite précédemment avec une tension sur l'échantillon de 1500V pour r_{33} et 1200 V pour r_{13} , sont donnés dans les figures B-4 et B-5 ci-après. Dans ces deux figures, l'écart entre les deux droites permet de mesurer la tension appliquée au modulateur ($\Delta V_m = V_m^f - V_m^i$) pour compenser la variation de chemin optique produite par l'application d'une tension électrique au cristal (V_{cr}).

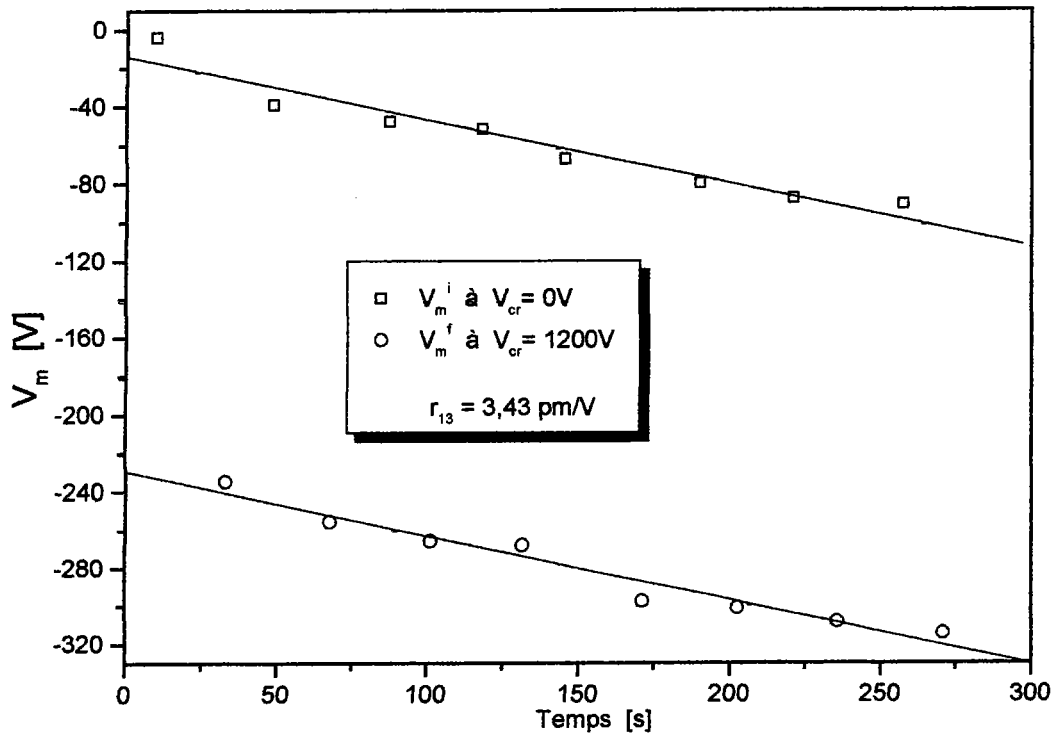


Figure B-4 : Exemple de courbe obtenue dans les mesures de coefficients EO r_{13} : Les carrés (respectivement cercles) représentent la tension appliquée au modulateur, V_m^i , (respectivement V_m^f) quand il n'y a aucune tension (respectivement quand on applique une tension V_{cr}) sur l'échantillon. Les deux droites sont obtenues par régression linéaire.

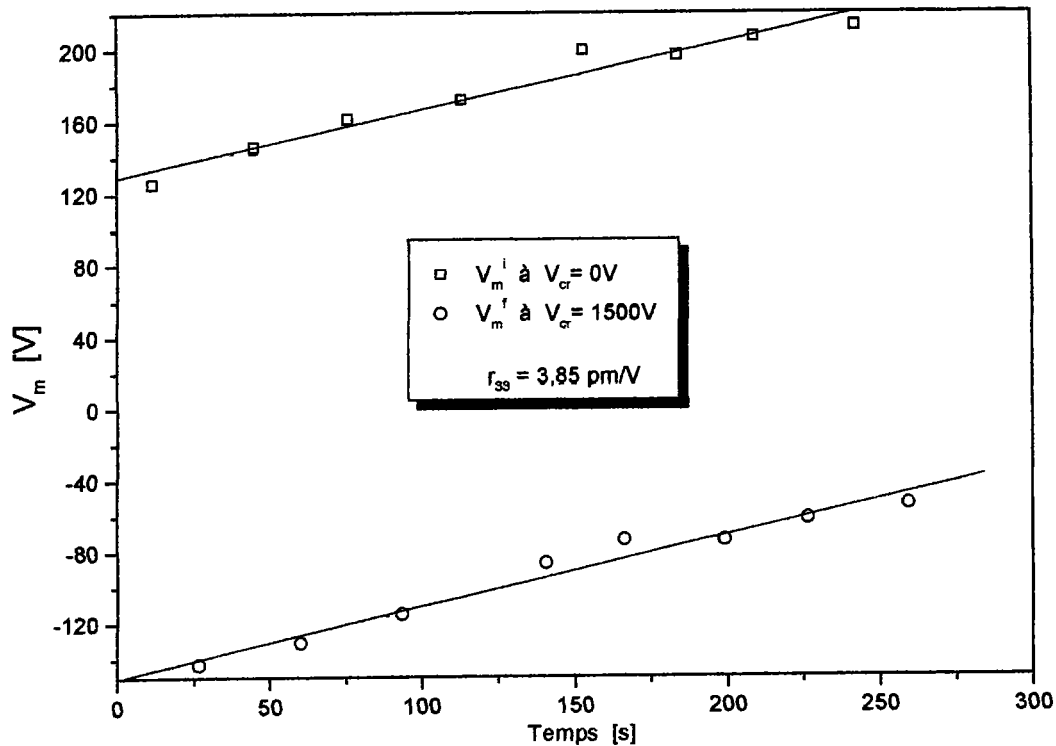


Figure B - 5 : Exemple de courbe obtenue dans les mesures de coefficients EO r_{33}

La détermination du coefficient EO présenté dans ces deux figures s'effectue par les mesures différentielles des tensions et il est toujours nécessaire d'effectuer au minimum deux mesures, par la méthode expliquée précédemment.

A cause de la sensibilité de l'interféromètre, la moindre perturbation (vibration des composants optiques, mécaniques, dilatation,...) peut entraîner une erreur aléatoire difficilement maîtrisable. La minimisation de cette erreur est recherchée en faisant la moyenne de différentes mesures. Ainsi, dans ces deux exemples ΔV_m varie entre le début et la fin de chaque expérience de :

- $-219V \leq \Delta V_m \leq -215 \text{ V}$ pour r_{13} , et par la suite $3,40 \text{ pm/V} \leq r_{13} \leq 3,46 \text{ pm/V}$, la valeur moyenne est $3,43 \text{ pm/V}$ avec une incertitude de mesure de $\pm 0,03 \text{ pm/V}$.
- $-279V \leq \Delta V_m \leq -268 \text{ V}$ pour r_{33} , et par la suite $3,77 \text{ pm/V} \leq r_{33} \leq 3,92 \text{ pm/V}$, la valeur moyenne est $3,85 \text{ pm/V}$ avec une incertitude de mesure de $\pm 0,08 \text{ pm/V}$.

Ces incertitudes sont liées à la statistique des mesures et non à l'incertitude instrumentale sur chaque mesure, le calcul de cette dernière étant détaillé dans l'annexe I.

L'incertitude instrumentale (inférieure à 2 %) est négligeable devant l'incertitude statistique, qui par conséquent, sont les seules considérées ici.

Par ailleurs, les mesures EO ne sont pas instantanées et des variations de température même infimes peuvent apparaître lors des mesures : c'est l'origine de la dérive des points expérimentaux (les pentes des droites). En effet, le suivi du doublement de fréquence (Figure B-6), sans échantillon, sur 8 heures avec une variation de température ambiante de 0,6 °C, a nécessité une variation de la tension continue totale de 2450V sur le modulateur, qui correspond à une modification du chemin optique de 3,3 μm par degré Celsius.

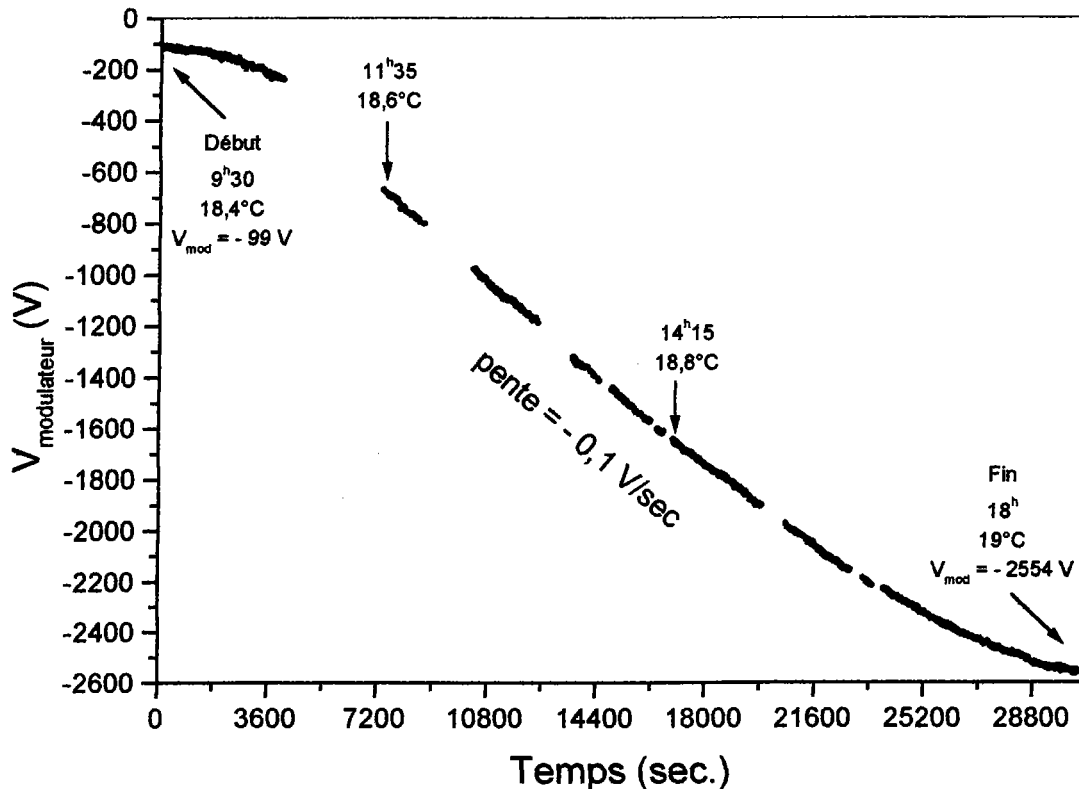


Figure B-6 : Suivi du doublement de fréquence en fonction du temps.

Le tableau suivant regroupe quelques résultats obtenus sur notre échantillon et un autre échantillon fabriqué au Laboratoire de l'Académie des Sciences de Budapest (échantillon 8), taillé suivant les axes cristallographiques avec des électrodes perpendiculaires à l'axe Z et dont les dimensions sont $x = 3,44 \text{ mm}$, $y = 10 \text{ mm}$ et $z = 3 \text{ mm}$, pour différentes valeurs du champ électrique statique appliqué.

		Valeur moyenne [pm/V]	Incertitude [pm/V]	Tension [kV/m]
r_{13}	Echantillon 6	1,17	$\pm 0,14$	173
		2,98	$\pm 0,03$	392
		3,67	$\pm 0,02$	627
	Echantillon 9	2,79	$\pm 0,23$	237
		3,7	$\pm 0,24$	333
		3,78	$\pm 0,21$	500
r_{33}	Echantillon 6	2,28	$\pm 0,02$	157
		3,2	$\pm 0,09$	314
		3,95	$\pm 0,05$	627
	Echantillon 9	1,52	$\pm 0,14$	124
		2,83	$\pm 0,13$	270
		3,67	$\pm 0,27$	500

Tableau B-2 : Quelques valeurs des coefficients EO r_{33} et r_{13} du LTB obtenues dans deux échantillons fabriqués dans deux bains de croissance différents, et pour des tensions appliquées différentes.

Ces mesures montrent une variation des coefficients EO r_{33} et r_{13} selon le champ électrique appliqué sur le cristal.

B.1.4.1. Etude des coefficients EO en fonction du champ DC appliqué.

Pour étudier de façon approfondie ce comportement on a suivi l'évolution de ces coefficients dans des cycles de tensions. Le protocole de mesure est composé de 5 étapes :

- 1) on se place à la tension minimum $V_{DC}(\min)$: c'est la tension minimum nécessaire au déplacement des franges,
- 2) on mesure le coefficient EO r : un ensemble de points est enregistré pour tracer les deux droites décrites dans le paragraphe B.I.4.
- 3) on augmente V_{DC} et pour chaque valeur discrète on relève r , et ce jusqu'à $V_{DC}(\max)$ délivrée par le générateur,
- 4) on fait décroître V_{DC} de $V_{DC}(\max)$ à $V_{DC}(\min)$,
- 5) on change la polarité et on effectue de nouveau les étapes 1 à 4.

La figure B-7 illustre les résultats obtenus. Dans ces mesures, l'utilisation de l'échantillon 5 nous a permis, grâce à ses dimensions ($x = 2,55$; $y = 25,9$; $z = 4,18$ en mm), de balayer une plage de champ électrique plus importante que celle de l'échantillon 8.

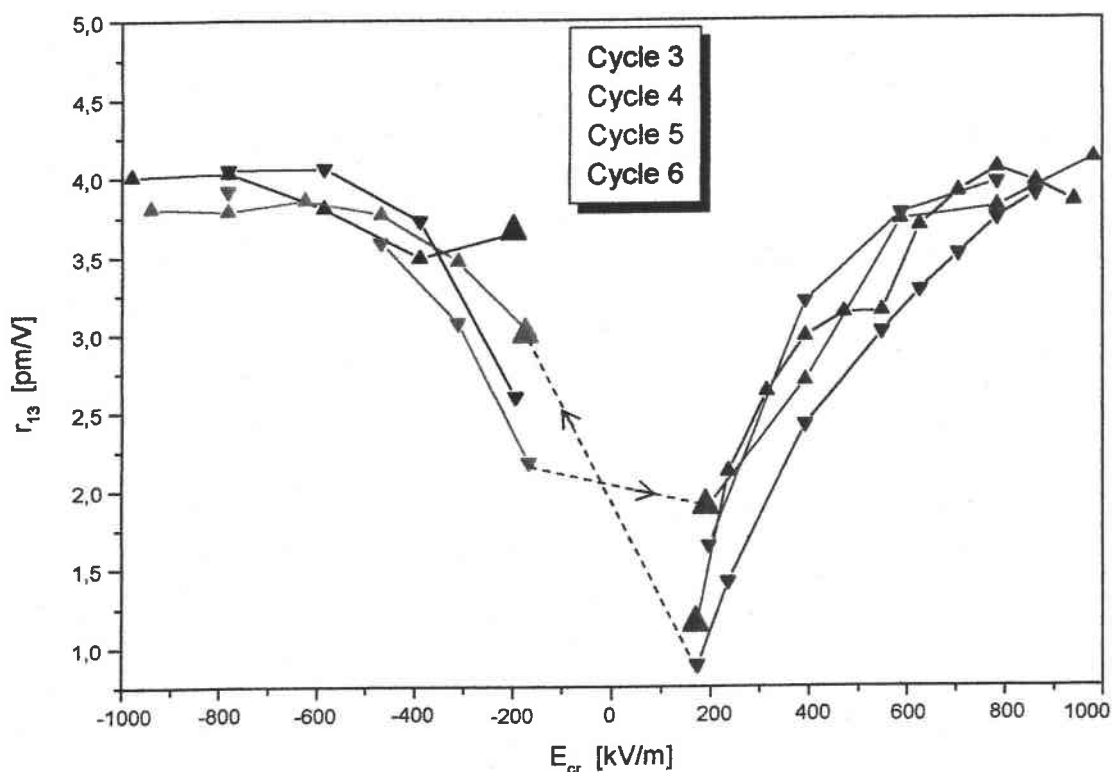


Figure B-7 : Dépendance des coefficients EO r_{13} en fonction du champ appliqué sur le cristal. Le départ de chaque cycle est indiqué par \blacktriangle . La montée et la descente sont indiquées respectivement par \blacktriangle et \blacktriangledown .

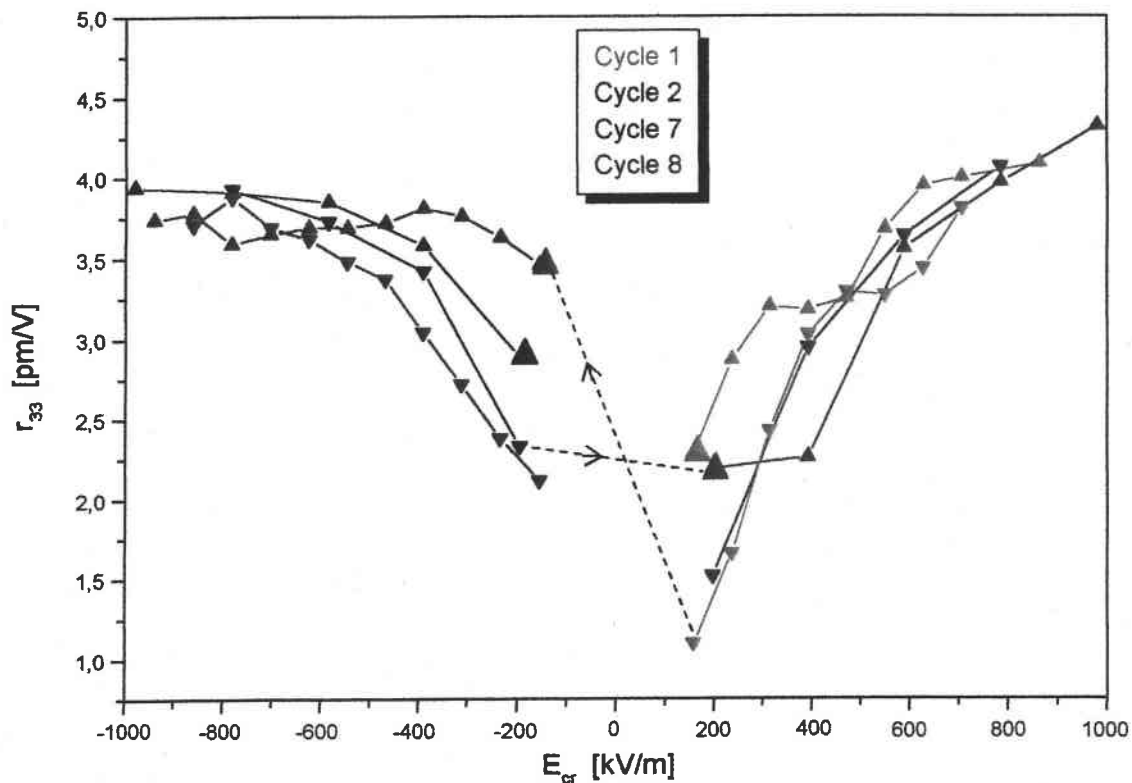


Figure B – 7 (suite) : Dépendance des coefficients EO r_{33} au champ appliqué sur le cristal.

Dans les différents cycles, on note les points suivants :

- les deux coefficients r_{13} et le r_{33} (différents par changement de la polarisation de l'onde) ont le même comportement.
- les coefficients augmentent avec le champ électrique appliqué jusqu'à une valeur de saturation ($\cong 600\text{kV/m}$) ; les valeurs des coefficients EO sont alors proches de celles données par la littérature [7] : $r_{13} = 3,74 \text{ pm/V}$ et $r_{33} = 3,67 \text{ pm/V}$.
- un hystérésis apparaît dans chaque cycle : $r_{\text{final}} < r_{\text{initial}}$.
- les cycles sont pratiquement symétriques entre les tensions négatives et les tensions positives (cycle4-cycle5 par exemple), excepté dans la partie basse tension (200 kV/m) pour laquelle le coefficient EO initial à tension négative est supérieur aux coefficients initiaux à tension positive.

Cette dépendance des coefficients EO r_{13} et r_{33} à la tension appliquée sur le cristal peut être liée à plusieurs hypothèses :

- 1) Le caractère polaire du cristal.
- 2) L'existence d'un champ de charge d'espace qui écranle le champ appliqué avec des constantes de temps différentes liées à la conductibilité des ions du lithium.
- 3) L'existence d'un champ de dépolarisation.

Ceci expliquerait la nécessité d'appliquer un champ DC suffisant pour polariser le cristal et obtenir ainsi le coefficient EO 'vrai'.

B.I.5. Conclusion.

Notre étude a montré une dépendance des coefficients EO r_{13} et r_{33} en fonction de la tension appliquée sur le cristal. A partir du champ de saturation 600 KV/m, les valeurs de ces coefficients restent stables à $3,91 \pm 0,07$ pm/V pour r_{13} et $3,84 \pm 0,17$ pm/V pour r_{33} , ces valeurs sont proches de celles données par la littérature ($r_{13} = 3,74$ pm/V et $r_{33} = 3,67$ pm/V [7]).

L'origine de cette dépendance peut être expliquée par l'existence d'un champ de charge d'espace qui écranle le champ appliqué.

B.II. Etude Diélectrique.

Cette partie a pour but d'étudier, d'un point de vue diélectrique, les propriétés de LTB abordées dans la section précédente : dépendance des coefficients EO au champ continu, aux conditions de croissance et d'étudier le comportement fréquentiel de ces coefficients.

B.II.1. Dispositifs et principes de mesure diélectrique.

Les mesures diélectriques présentées dans ce mémoire ont été faites sur des analyseurs d'impédance. Pour déterminer l'impédance complexe Z^* de l'échantillon à caractériser, les analyseurs d'impédance utilisent un pont auto-équilibré (figure B-8). L'échantillon est excité par la source de courant alternatif. Connaissant V_2 , R_2 et V_1 , on déduit le courant I_2 traversant l'échantillon et par la suite son impédance $Z^* = V_1 / I_2$.

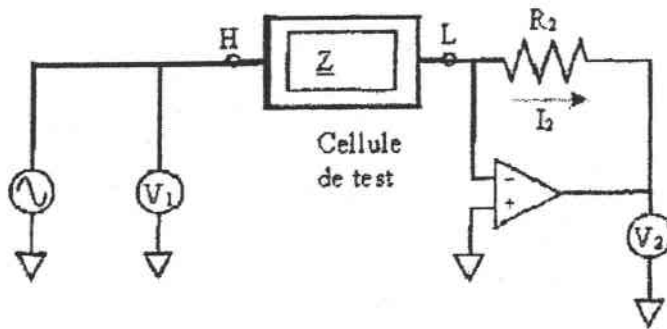


Figure B-8 : Principe de fonctionnement d'un analyseur d'impédance [8].

L'analyseur d'impédance fournit la partie réelle et la partie imaginaire de l'impédance de l'échantillon. Pour remonter à la permittivité complexe, il est nécessaire de faire appel à un modèle : si on néglige les phénomènes d'interfaces, l'échantillon peut être présenté par le circuit électrique équivalent :

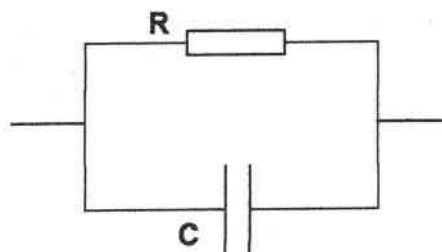


Figure B-9 : Circuit équivalent de l'échantillon.

Où C et R sont respectivement la partie capacitive et conductible, l'impédance équivalente de ce circuit est donnée par :

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + iC\omega \quad \text{Equation B - 12}$$

que l'on peut encore écrire en faisant intervenir une capacité complexe :

$$\frac{1}{Z^*} = iC^* \omega \quad \text{avec} \quad C^* = \frac{s \epsilon_0}{e} (\epsilon' - i\epsilon'')$$

$$\frac{1}{Z^*} = \omega \frac{s \epsilon_0}{e} (i\epsilon' + \epsilon'') \quad \text{Equation B - 13}$$

e et s sont respectivement l'épaisseur et la surface de l'échantillon, ϵ_0 est la permittivité du vide et $\omega = 2\pi \cdot f$ où f est la fréquence du champ appliqué.

Sachant que pour les échantillons dont la conductibilité est négligeable, le facteur de dissipation D (D = courant de perte / courant de charge = $1/RC\omega$) est défini par :

$$D = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)} \quad \text{Equation B - 14}$$

Ainsi, en mesurant simultanément la capacité C et le facteur de dissipation D, on peut remonter aux constantes diélectriques ϵ' et ϵ'' via :

1) L'identification des parties imaginaires des équations B-12 et B-13 donne :

$$\epsilon' = \frac{eC}{s\epsilon_0} \quad \text{Equation B - 15}$$

2) L'équation B-14 donne la partie imaginaire :

$$\epsilon'' = D\epsilon' \quad \text{Equation B - 16}$$

Nos mesures diélectriques ont été effectuées à la température ambiante en utilisant trois analyseurs d'impédance différents : le premier est un HP LCRmeter 428A qui permet la mesure précise de ϵ' et ϵ'' entre 20 Hz et 1 MHz, le deuxième est LCRmeter 4129A LF utilisé entre 15 KHz à 13 MHz et le troisième est l'analyseur d'impédance HP 4191A pour la mesure de ϵ' entre 15 MHz et 1 GHz. L'acquisition des données est complètement automatisée en utilisant des programmes développés sous HP VEE qui permettent le suivi et la sauvegarde des données en temps réel.

B.II.2. Mesures diélectriques à basse fréquence et influence du choix des électrodes.

Les mesures des constantes diélectriques, en fonction des types d'électrode, permettent de déterminer les électrodes les plus adaptées à l'étude de la réponse diélectrique des cristaux de LTB.

Deux types d'électrodes étaient utilisés dans cette étude : 1) la laque d'argent, 2) l'or. Les électrodes en or ont été déposées sous la forme d'une couche dont l'épaisseur est de 165nm.

Les parties réelle et imaginaire de la permittivité relative sont représentées sur les figures B-10.

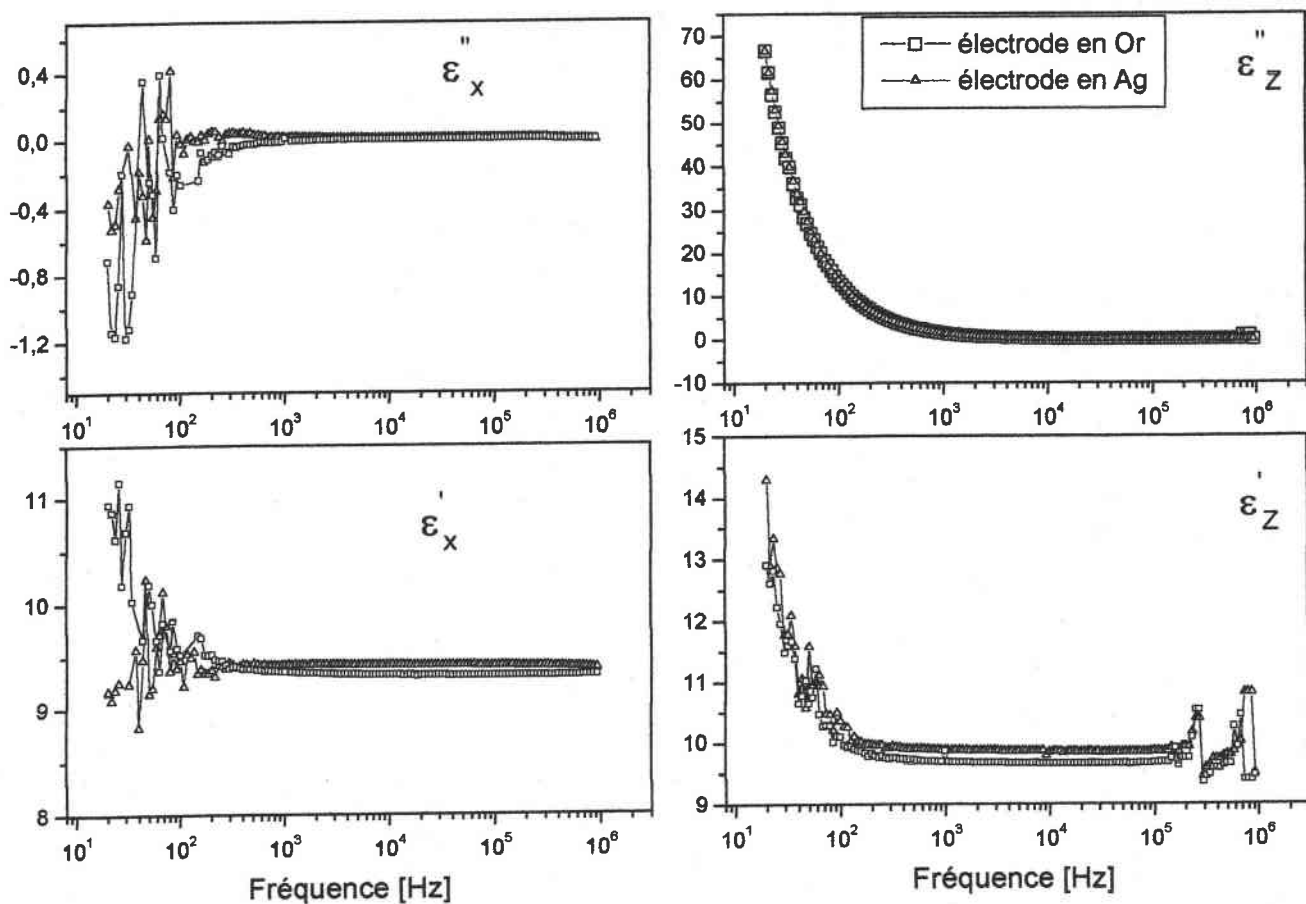


Figure B-10 : Evolution des constantes diélectriques entre 20 Hz et 1MHz du même échantillon avec des électrodes différentes (Ag et Or). La série d'oscillations observée à basses fréquences peut être due aux limites de résolution du LCRmètre.

On note que les propriétés diélectriques de LTB sont peu anisotropes ($\epsilon_x' = 9,4$ et $\epsilon_z' = 9,7$ à 1 kHz).

On remarque aussi que les propriétés diélectriques selon x, uniquement, dépendent fortement à basse fréquence du type d'électrodes. Ainsi, la laque d'argent cache la faible décroissance visible avec les électrodes en or jusqu'à 1KHz.

Par ailleurs, les pertes diélectriques ϵ_x'' sont pratiquement nulles et ne montrent pas de dépendance en fonction de la fréquence. Par contre, ϵ_z'' montre une augmentation très forte à basse fréquence jusqu'à 10kHz. On retrouve cette décroissance dans ϵ_z' . Cela indique l'existence d'une conductibilité importante du matériau le long de l'axe Z.

Ceci peut être relié au fait que les atomes du lithium mobiles possèdent un canal selon l'axe z possible pour la conductibilité ionique [9].

B.II.3. Influence sur les constantes diélectriques de l'état de réduction du cristal.

Les cristaux de LTB sont tirés par la technique Czochralski sous une atmosphère gazeuse, modifiant ainsi la concentration en lacunes d'oxygène dans le cristal. La conductibilité mise en évidence dans les propriétés diélectriques à basse fréquence peut varier selon le traitement du cristal.

Ainsi, pour agir sur la concentration des lacunes d'oxygène, on a procédé à un recuit de nos échantillons dans une atmosphère réductrice.

La réduction des échantillons 2 et 4 (Tableau A-3) est faite dans une atmosphère d'azote qui contient 5% d'hydrogène dans un four programmable : l'échantillon est placé dans un tube en quartz, placé à l'intérieur d'un four à résistance (Figure B-11); ensuite, le tube en quartz est relié au gaz de traitement. On envoie alors le gaz avec un débit très faible et on démarre le chauffage. La montée en température se fait lentement (la montée dure 2h) jusqu'à 600°C. On stabilise la régulation à cette température pendant 4h. Le chauffage étant coupé, le refroidissement se fait très lentement pour ne pas endommager le cristal grâce à l'inertie du four. Une fois la température ambiante atteinte, on arrête le débit du gaz.

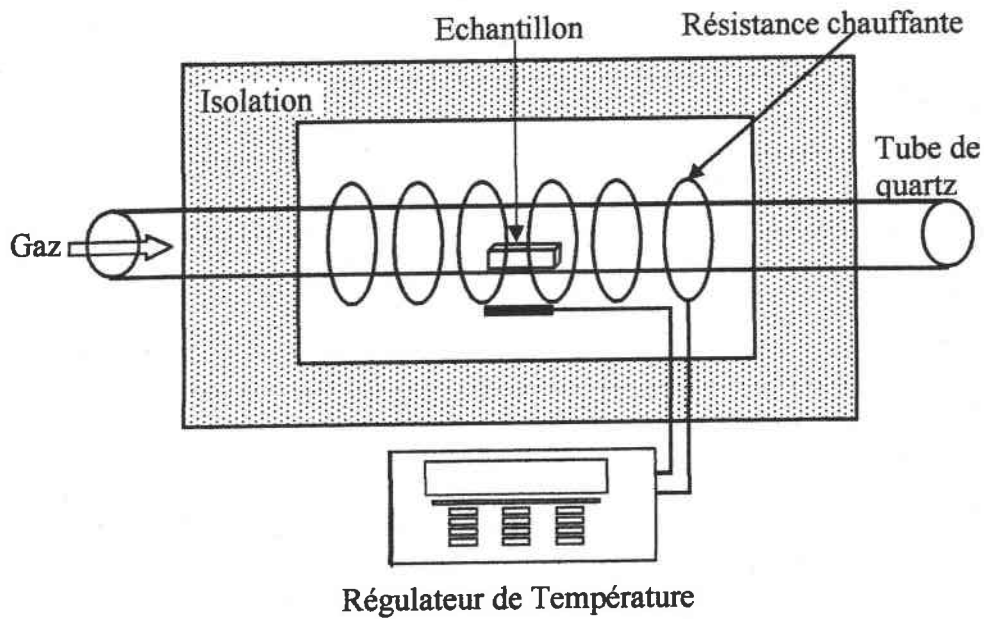


Figure B-11 : Four de traitement.

Les dépendances des parties réelles et imaginaires de la constante diélectrique relative ϵ' et ϵ'' sont données dans les Figures B-12. Les échantillons réduits sont caractérisés avant (brut) et après le traitement (réduit).

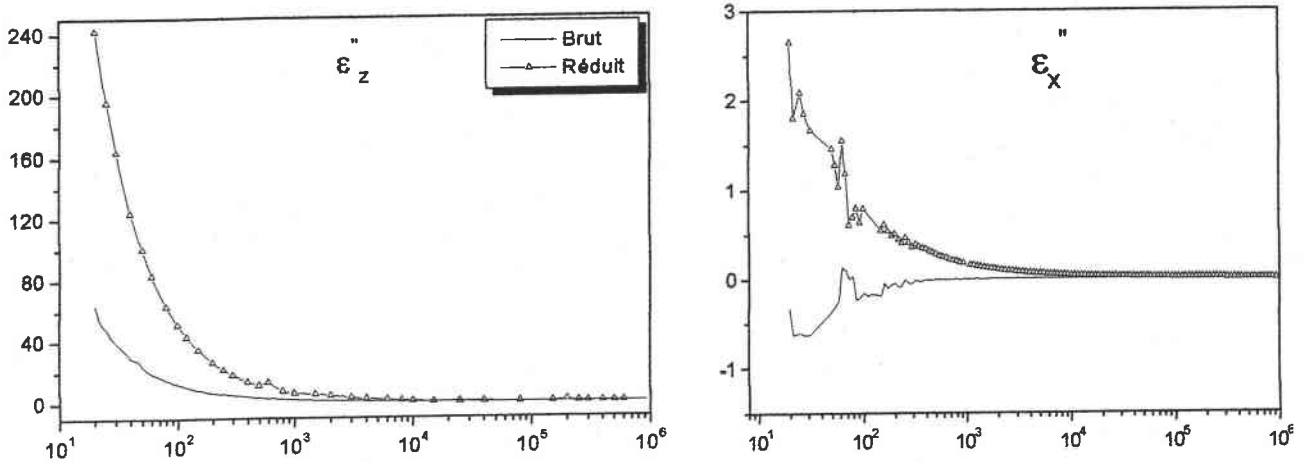


Figure B-12 : La dépendance des constantes diélectriques à l'état de réduction de cristal.

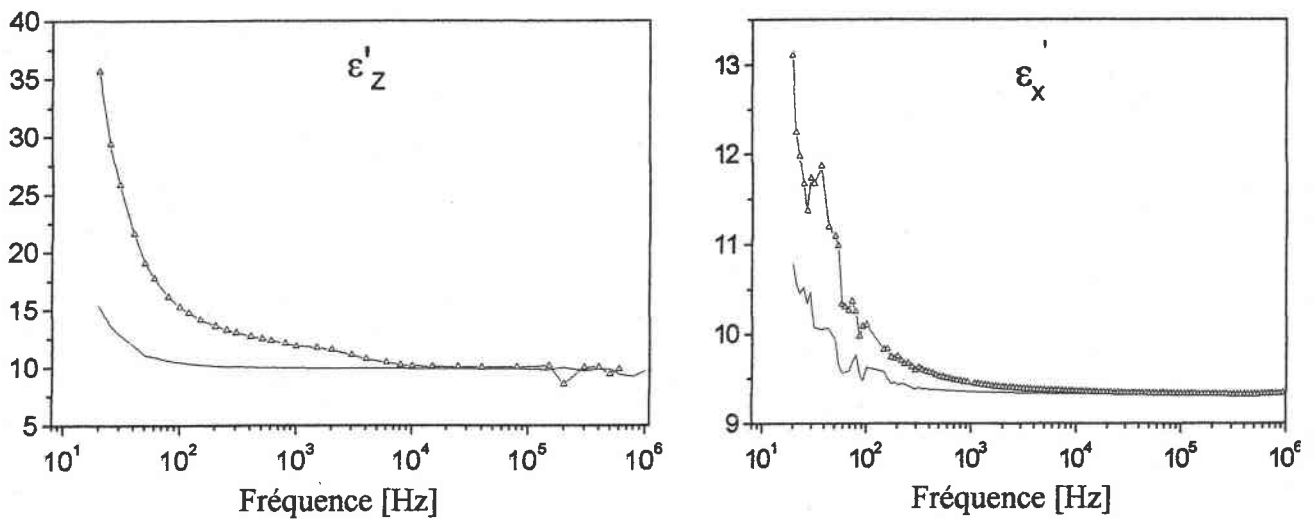


Figure B-12 (suite) : La dépendance des constantes diélectriques à l'état de réduction de cristal.

On remarque que, d'une part, dans l'intervalle de la fréquence 20 Hz à 10kHz ϵ'_z , ϵ'_x , ϵ''_x et ϵ''_z augmentent quand les échantillons sont réduits. Au-delà de 10KHz le traitement de réduction n'a plus d'effet sur ces constantes.

D'autre part, lorsqu'on réduit les échantillons, on remarque l'apparition de décroissance dans la partie imaginaire de ϵ_x et une augmentation de décroissances pour les deux composantes imaginaire et réelle de ϵ_z et dans la partie réelle de ϵ_x . Cela montre l'apparition d'un nouveau mécanisme de conductibilité dans les deux directions x et z autre que celui du lithium. Ceci peut provenir des électrons II de la liaison B-O des groupes BO_3 ou des lacunes d'oxygènes.

En effet, lors de la croissance cristalline à haute température, les oxygènes du cristal se trouvent en équilibre avec ceux de l'atmosphère. Le départ des atomes d'oxygène et des électrons des liaisons conduit à des lacunes. Lorsqu'on chauffe notre cristal dans une atmosphère plus ou moins riche en oxygène, on modifie la concentration de ces lacunes.

Nos résultats confirment l'existence d'une conductibilité importante, principalement selon l'axe Z, qui dépend de la concentration de lacunes d'oxygène. Ils montrent que pour les mesures électrooptiques, et les applications éventuelles, il s'agit de travailler à des fréquences élevées, supérieures à 1kHz pour éviter les problèmes liés à la conductibilité. Par ailleurs, on choisit d'étudier les cristaux bruts de croissance seulement, puisque leur conductibilité est plus faible que celle des cristaux réduits.

B.II.4. Comportement des constantes diélectriques du LTB en fonction de la fréquence.

On a également étudié la dispersion en fréquence des constantes diélectriques ϵ'_x et ϵ'_z à plus haute fréquence jusqu'à 1GHz.

Les échantillons 2 et 4 sont utilisés dans les mesures diélectriques basses fréquences, et les échantillons 1 et 3 nous sont utiles pour l'étude de ϵ'_x et ϵ'_z aux hautes fréquences (banc HP4191A). En effet, la capacité minimum que le banc peut mesurer et le porte échantillon imposent des conditions de dimensions supplémentaires. Les figures B-13 et B-14 montrent les variations de ϵ'_x et ϵ'_z dans l'intervalle de fréquence 20 Hz à 1 GHz.

La discontinuité entre 1 MHz et 15 MHz est due aux limites fréquentielles des deux bancs HP428A et 4191A. Pour avoir une idée sur ce qui passe dans cette région, on a étudié ϵ'_z et ϵ'_x dans l'intervalle de fréquence 15 KHz à 13 MHz sur le banc 4129A LF (Figures B-13-a et B-14-a).

On peut constater le bon accord entre les mesures effectuées dans les trois bancs. Par ailleurs, on a mis en évidence les résonances piézoélectriques : la première fréquence de résonance de ϵ'_z est à 3,4MHz et celle de ϵ'_x est à 3,7MHz.

La première fréquence de résonance (f_r) peut aussi être calculée théoriquement via le coefficient de couplage électromécanique (K) et la fréquence d'anti-résonance (f_a) [10] par :

$$K^2 = \frac{\pi}{2} \times \frac{f_r}{f_a} \times \tan \left[\frac{\pi}{2} \times \frac{f_a - f_r}{f_a} \right] \cong \frac{\pi^2}{4} \times \frac{f_a - f_r}{f_a} \quad \text{Equation B - 17}$$

où $V_a = 2f_a d$ est la vitesse acoustique, 'd' est l'épaisseur d'échantillon. D'après le tableau A-8 : $V_z = 5310$ m/s, $K_{33} = 0,42$, $V_x = 7440$ m/s et $K_{15} = 0,21$.

Ainsi, la première fréquence de résonance calculée se situe au voisinage de 3,8 MHz pour ϵ'_z et au voisinage de 5,7 MHz pour ϵ'_x . L'écart entre les valeurs théoriques et expérimentales est dû au modèle appliqué. En effet, dans le modèle la puissance élastique fournie au milieu de propagation est effectué dans le cas où une seule onde (transverse ou longitudinal) est créée. Or lorsque on applique un champ suivant Z (K_{31} et K_{33}) deux ondes sont créés dans notre cristal : une transversale et l'autre longitudinale. Dans le cas d'un champ suivant X (K_{15}) c'est une onde cisaillement qui est créée dans le cristal.

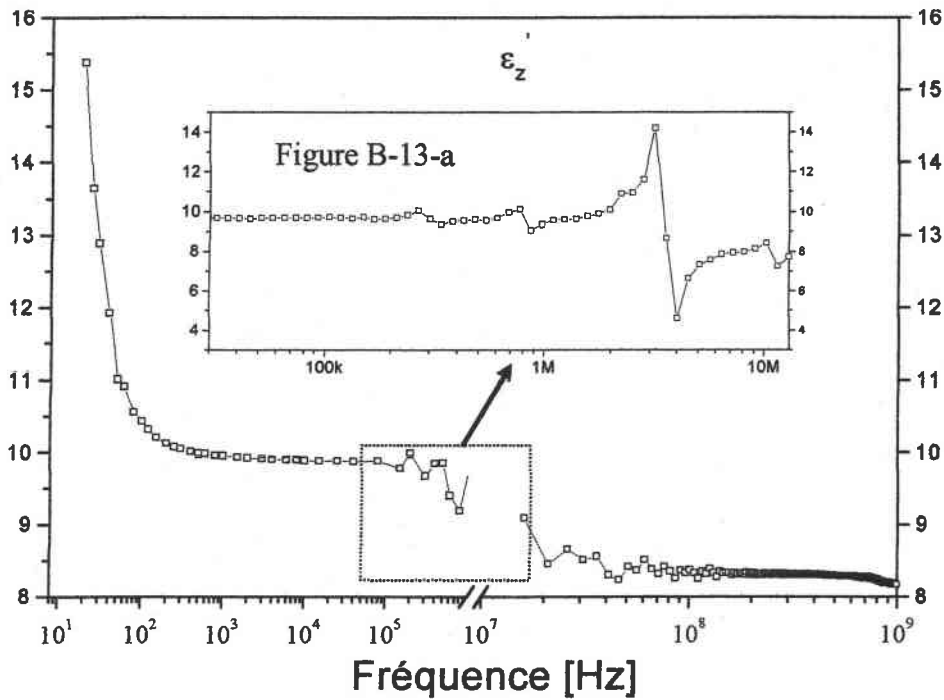


Figure B-13 : La réponse fréquentielle de ϵ'_z entre 20 Hz et 1 GHz.

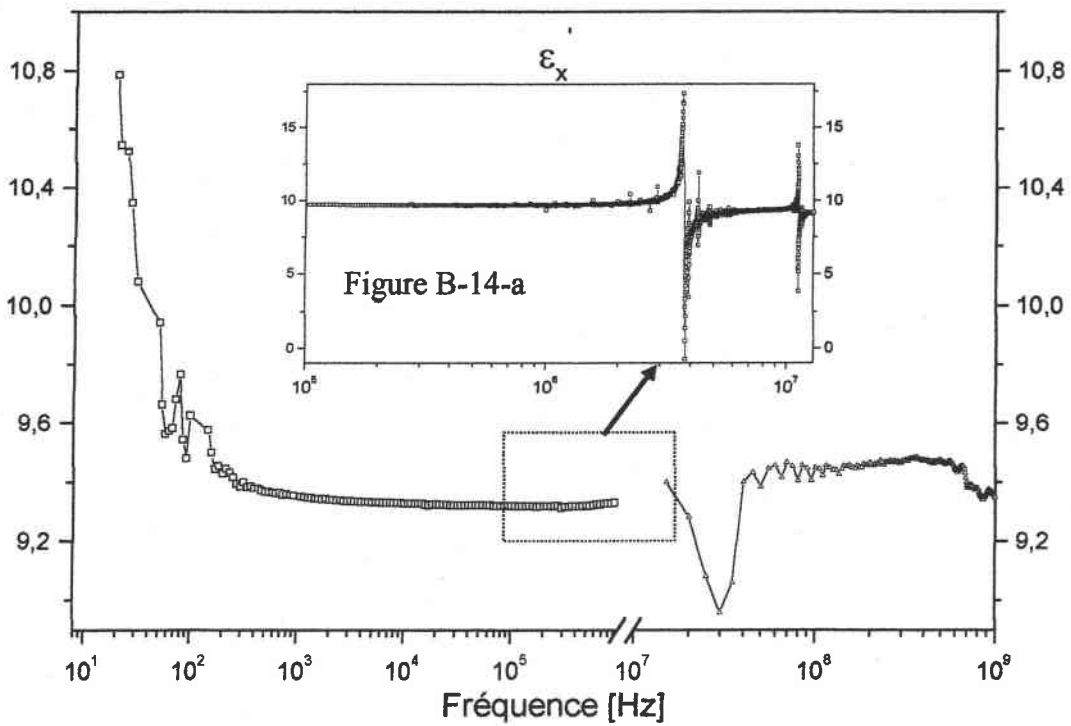


Figure B-14 : La réponse fréquentielle de ϵ'_x entre 20 Hz et 1 GHz.

Chapitre B : Mesures Electrooptiques et Diélectriques.

ϵ'_z présente une décroissance entre 20 Hz et 10kHz, plus forte que celle du ϵ'_x . Au-dessus de 10kHz, ϵ'_z reste constant avec une valeur proche de 9,8 jusqu'à la fréquence de 200 KHz où de petites oscillations apparaissent dues à la fréquence de résonance. Puis, il se stabilise après la fréquence 100MHz à la valeur 8,3. En effectuant la différence entre les valeurs obtenues de part et d'autre de cette fréquence de résonance, on trouve 1,5. Cette valeur montre que pour cette configuration, le couplage électro-mécanique (contribution acoustique) est très présent.

La contribution acoustique reste très faible pour ϵ'_x où l'on constate que, de part et d'autre des pics correspondant aux fréquences de résonances de l'échantillon, ϵ'_x est pratiquement constant et égal à 9,4.

Le tableau B-3 montre la comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature. ϵ^S sont les constantes diélectriques aux hautes fréquences. La différence constatée aux basses fréquences est due probablement aux conditions de croissance.

		1 [kHz]	10 [kHz]	100 [kHz]	
ϵ'_z	[11]	12			
	[12]	9,68			
	[7]		10,25	9,97	
	[6]		9,93		$\epsilon^S_z = 8,07$
	[12]				$\epsilon^S_z = 8,15$
	Nos mesures	9,25	9,88	9,86	8,17 (1GHz)
ϵ'_x	[11]	12			
	[12]	9			
	[7]		7,81	7,46	
	[6]		9,33		$\epsilon^S_x = 8,9$
	[12]				$\epsilon^S_x = 8,97$
	Nos mesures	9,35	9,33	9,32	9,35 (1GHz)

Tableau B - 3 : Comparaison de nos valeurs de la permittivité réelle avec celles de la littérature.

B.II.5. Analyse du comportement des constantes diélectriques en fonction du champ DC appliqué.

Lors de l'étude EO, on a constaté une dépendance des coefficients électrooptiques selon le champ DC appliqué sur le cristal. Cela nous a poussés à étudier la permittivité en fonction du champ DC appliqué.

Les figures B-15 et B-16 montrent l'évolution de ϵ'_x et ϵ'_z en fonction du champ électrique DC appliqué au cristal à des fréquences données. On remarque que :

- 1) Les deux constantes ϵ'_x et ϵ'_z ont le même comportement (comme pour les coefficients EO).
- 2) La dépendance est symétrique (comme pour les coefficients EO).
- 3) A basse fréquences, les deux constantes ϵ'_x et ϵ'_z augmentent avec la tension jusqu'à une valeur maximale, puis elles diminuent jusqu'à une valeur minimale.
- 4) A hautes fréquences, ϵ'_x et ϵ'_z apparaissent constantes.

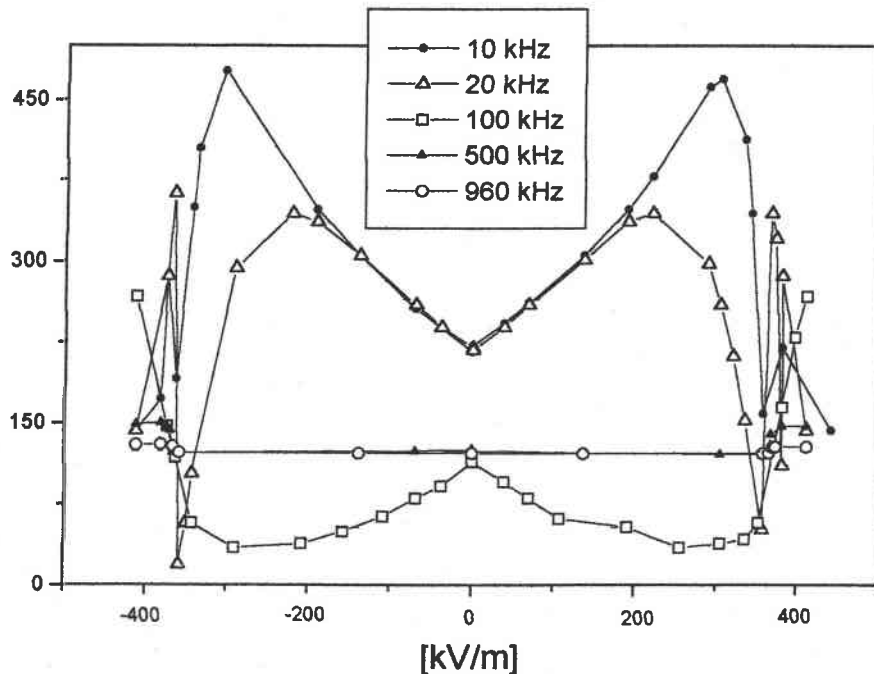


Figure B - 15 : La dépendance de ϵ'_z en fonction du champ électrique DC, à une fréquence donnée.

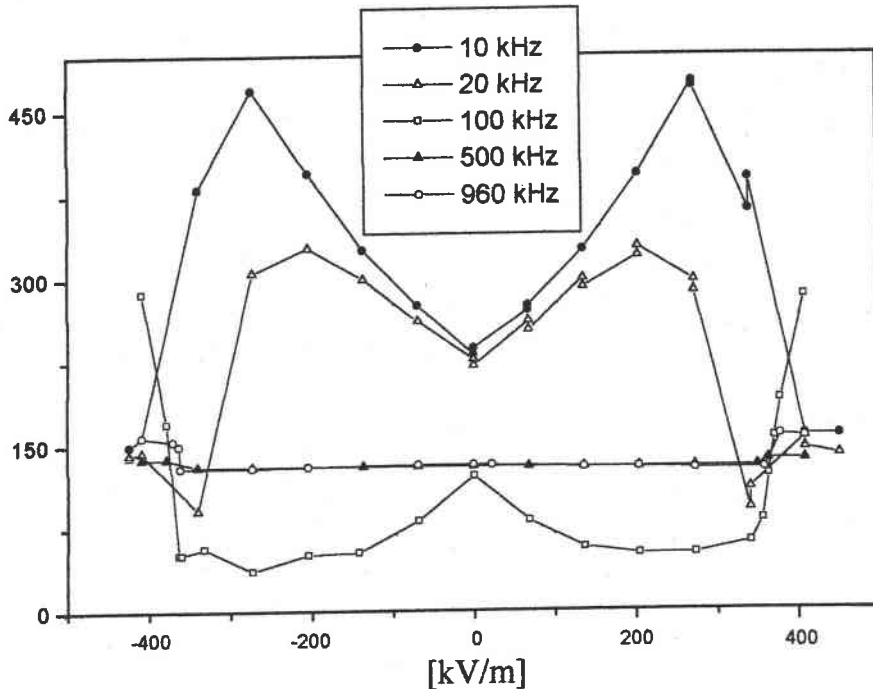


Figure B - 16 : La dépendance de ϵ'_x au champ électrique DC, à une fréquence donnée.

A hautes fréquences, ϵ_x et ϵ_z sont insensibles à la tension appliquée. A basses fréquences, elles en dépendent fortement, ce qui est à rapprocher de la conductivité ionique élevée du matériau. Les valeurs des permittivités sont alors sensibles à la polarisation du cristal et elles mêmes à la fréquence du champ de mesure puisque les mobilités ioniques en dépendent. Cette variation (à basses fréquences) de ϵ_x et ϵ_z , en fonction du champ électrique DC appliqué, est à rapprocher de la dépendance correspondante des coefficients EO statiques r_{13} et r_{33} .

On pense que LTB est un cristal ferroélectrique et que la conduction ionique fait écran au comportement ferroélectrique du LTB. Autrement dit, les susceptibilités diélectriques des charges d'espace par l'accumulation des ions mobiles de lithium apportent une contribution plus grande à la capacité que la polarisation ferroélectrique. Pour observer le comportement ferroélectrique du LTB, il faut travailler à des fréquences supérieures, là où les ions de lithium ne contribuent plus à la conduction. En effet, J. Cha et J. Kim [13] ont montré que LTB a un comportement ferroélectrique en mesurant C-V à des fréquences supérieures à 10 MHz.

B.II.6. Conclusion.

L'étude diélectrique aux basses fréquences a montré une dépendance des constantes diélectriques selon les électrodes utilisées : l'utilisation de laque d'argent écrante la réponse diélectrique du cristal (ϵ'_x).

Parallèlement à l'axe optique et à basse fréquence, la polarisation induite dans le LTB provient de la formation d'une zone de charge d'espace due à la conductibilité ionique du lithium. Cette conductibilité est mise en évidence par les décroissances de ϵ' et ϵ'' suivant l'axe Z.

Le grand écart entre les valeurs basses et hautes fréquences de ϵ'_z , confirme la présence de la contribution acoustique suivant l'axe Z. Par contre, cette contribution est négligeable dans les deux autres directions.

Les mesures diélectriques, effectuées sur les échantillons bruts et réduits, ont montré l'influence du bain de croissance sur les propriétés diélectriques.

L'étude en fonction du champ électrique DC appliqué a montré, d'une part, la variation des propriétés diélectriques en fonction du champ DC, comme pour les propriétés EO. D'autre part, elle montre la présence de deux types de polarisation dans le LTB : la première liée aux charges d'espace créées par les ions de lithium, la deuxième d'origine ferroélectrique. (sachant qu'aux basses fréquences, c'est la première polarisation qui domine).

B.III. Conclusion générale.

Les mesures des propriétés EO et diélectriques, que nous avons réalisées sur LTB, mettent en évidence l'extrême sensibilité des propriétés de ce matériau, à la fois au champ DC et à la fréquence du champ AC appliqué.

Ces paramètres physiques ne peuvent être indiquées sans préciser les conditions de mesure. Ceci explique la dispersion (apparente) des résultats.

Enfin, ceci indique que les propriétés de LTB n'apparaissent stables que sous polarisation et à haute fréquence du champ de mesure. Ceci découle des propriétés de conductibilité ionique importante et du caractère polaire de ce composé.

- ¹ A. YARIV & P. YEH : Optical wave in crystals, Wiley Intersciences, J. WILEY, New York (1984).
- ² A. ELBELRHITI ELALAOUI : Etude de l'évolution des coefficients EO de Bi_2TeO_5 en fonction de l'état d'oxydation. Rapport de stage de D.E.A. Plasmas, Optique et Electronique (1998).
- ³ P. NEY : Etude de l'origine des propriétés EO et Optiques non Linéaires d'un composé de la famille des borates : Le Métaborate de Baryum, Thèse de l'Université de Metz (1998).
- ⁴ J. F. NYE: Physical properties of crystals, Oxford, THE CLARENDON PRESS (1961).
- ⁵ S. HUARD : Polarisation de la lumière, Paris : Masson (1994).
- ⁶ T. SHIOSAKI, M. ADACHI AND al. : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, IEEE (1986) 455-464.
- ⁷ L. BOHATY, S. HAUSSUHL, J. LIEBERTZ : Electrooptical coefficients and temperature and pressure Derivatives of the Elastic constants of tetragonal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Crystal Research. Technology **24** (1989) 1159-1163.
- ⁸ Y. MUGNIER : Caractérisation des phénomènes de transport dans les cristaux d'iodate de lithium pour la modification de leurs propriétés optiques, Thèse de l'université de SAVOIE (2000).
- ⁹ G. PAUL et W. TAYLOR : Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, J. PHYS. C : solid state phy. **15** (1982) 1753-1764.
- ¹⁰ D. ROYER et E. DIEULESAINT : Ondes élastiques dans les solides (Tome 2), MASSON (1999).
- ¹¹ M. MAEDA, H. TACHI, K. HONDA, I. SUZUKI : Dielectric, Elastic and piezoelectric properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal In the temperature range 4K to 900K, Jap. J. App. Phy. **33** (1994) 1965-1969.
- ¹² J. A. KOSISKI, Y. LU, A. BALLATO : Pure-mode measurements of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ material properties, IEEE transactions on ultrasonics ferroelectrics and frequency control **41-4** (1994) 473-478.
- ¹³ J. CHA and J.KIM : The study of ferroelectricity and phase transition in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, ferroelectrics, **197** (1997) 93-96

CHAPITRE C

C - Origine des propriétés EO et ONL.

Ce chapitre a pour but de déterminer, à partir des résultats Raman, les origines des propriétés EO et ONL de LTB et d'évaluer les différentes contributions à l'effet EO de LTB. Il est donc nécessaire de faire une étude complète pour, d'une part, déterminer les fréquences et les intensités des modes Raman de LTB et d'autre part, pour attribuer tous les modes de vibration.

La structure du chapitre se compose de trois parties. Nous commencerons par une brève description du modèle qui relie les propriétés EO et les résultats de spectroscopie Raman.

La deuxième partie reporte les données expérimentales des modes de vibration Raman de LTB et l'attribution des raies Raman apparaissant dans ces différents modes.

L'application du modèle à LTB, troisième section, permettra d'évaluer les rapports des coefficients EO ioniques et électroniques. Puis, nous essaierons de comprendre l'origine microscopique des mécanismes de l'effet EO en nous basant sur les résultats d'attribution des modes Raman. Nous terminerons par une évaluation des différentes contributions aux coefficients EO.

C.I. Aspects généraux.

Dans les cristaux non-centrosymétriques, les vibrations polaires des réseaux cristallins modifient la polarisabilité du milieu ; ce dernier phénomène est à l'origine de l'effet Raman. Ces mêmes vibrations affectent les propriétés optiques du cristal correspondant à l'effet EO et la Génération de Seconde Harmonique (GSH.)

La relation entre la diffusion Raman et les effets optiques NL a été établie par plusieurs auteurs [1, 2, 3], et appliquée à plusieurs cristaux : KH_2PO_4 (KDP) [4], $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ ($\beta\text{-BBO}$) [5], LiNbO_3 [6].

Nous proposons d'étendre ces études au matériau LTB.

C.I.1. Modèle reliant les contributions EO aux modes Raman.

Afin d'expliquer l'origine des contributions au coefficient EO, un modèle a été établi (décrit en détail dans l'Annexe 2). Il relie les grandeurs macroscopiques ($r_{ij,k}$) aux caractéristiques microscopiques accessibles à partir de la diffusion Raman.

On montre que la contribution ionique au coefficient EO est associée aux modes TO alors que la contribution électronique est reliée aux modes TO et LO. Ainsi, les contributions ioniques et électroniques des coefficients EO pour chaque mode de vibration m s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij,k}^{\text{io}} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_k^m}}{\omega_{\text{To}}^m} \alpha_{ij,k}^m \\ r_{ij,k}^{\text{el}} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_k^m}}{\omega_{\text{To}}^m} \left[\epsilon_k(\infty) \beta_{ij,k}^m - \alpha_{ij,k}^m \right] \end{array} \right. \quad \text{Equation C-1}$$

où ϵ_0 : la permittivité du vide [8,854 pF/m].

$\epsilon_k(\infty)$: constante diélectrique optique ou à haute fréquence reliée à l'indice de réfraction n_k .

$\Delta\epsilon_k^m$: la force d'oscillateur du mode m (polarisé selon k), traduit l'importance de l'éclatement d'un mode polaire en deux branches TO et LO..

ϵ_{ii} , ϵ_{jj} : les permittivités aux fréquences optiques.

α et β sont les polarisabilités différentielles Raman exprimées par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{TO}}{n(\omega_{TO}) + 1}} \frac{I_{ij,k}^{TO}}{g_{ij,k}^{TO}} \\ \beta_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{LO}}{n(\omega_{LO}) + 1}} \frac{I_{ij,k}^{LO}}{g_{ij,k}^{LO}} \end{array} \right.$$

Equation C-2

Où ω_{TO} et ω_{LO} sont les fréquences des phonons TO et LO, $n(\omega)$ est le facteur de population de Bose Einstein, g est un facteur de proportionnalité (voir Annexe II) qui dépend des conditions expérimentales (dont la géométrie de diffusion Raman, l'intensité du laser, le spectromètre utilisé : Raman ou μ -Raman, le cristal ...).

D'après ces équations, on peut facilement conclure que seuls les modes Raman de grande section efficace et de force d'oscillateur non négligeable contribuent au coefficient EO. Ceci explique certaines approximations utilisées plus bas.

C.II. Etude Raman.

L'équation C-1 montre que la détermination des contributions ionique et électronique à l'effet EO nécessite la connaissance de deux paramètres : la force de l'oscillateur $\Delta\epsilon$ et les polarisabilités différentielles α et β , ces deux derniers paramètres dépendent des intensités Raman et du paramètre géométrique g (C-2), lui-même fonction des conditions expérimentales.

Ainsi, l'évaluation des contributions ionique et électronique aux coefficients EO passe par l'étude complète des spectres Raman, cela afin de déterminer les fréquences et les intensités des modes Raman.

C.II.1. Principe de l'effet Raman.

La spectroscopie Raman est un outil important et non destructif pour étudier les propriétés dynamiques de la matière. Elle consiste à analyser les spectres diffusés par le cristal à caractériser lors de son interaction avec une lumière monochromatique. Les résultats de cette interaction sont des vibrations moléculaires (phonons optiques observés en diffusion Raman).

En effet, lorsqu'on excite le cristal par une onde lumineuse de fréquence f_i , celui-ci diffuse dans toutes les directions. L'étude de la lumière diffusée montre qu'elle n'est plus monochromatique et qu'elle comporte un certain nombre de raies symétriques par rapport à une raie centrale (Rayleigh) qui correspond à la diffusion élastique. Dans le voisinage immédiat de la Rayleigh ($0,05\text{cm}^{-1} < \Delta f < 1\text{cm}^{-1}$) se trouvent des raies très fines dues à l'effet Brillouin, plus loin ($1\text{cm}^{-1} < \Delta f < 3000\text{cm}^{-1}$) on trouve des raies plus larges constituant l'effet Raman. Ces deux diffusions sont inélastiques et résultent d'un échange d'énergie et de moment entre le faisceau laser et le cristal. Cet échange peut créer un phonon (diffusion Stokes) ou annihiler un autre (diffusion anti-Stokes). Cependant, cet échange d'énergie reste trop faible pour modifier un état stationnaire électronique de la matière, mais assez suffisant pour faire vibrer les atomes et les molécules.

C.II.2. Les modes de vibration dans un cristal de LTB dans le système d'axes cristallographiques.

Pour LTB, les représentations irréductibles pour les modes de vibration en centre de zone de Brillouin ($q \sim 0$), prévue par la théorie des groupes, est donnée par :

$$\Gamma = 19A_1 + 19A_2 + 19B_1 + 19B_2 + 40E$$

Les modes associés aux représentations de symétrie A_1 , B_1 et B_2 sont actifs en Raman, les modes E sont simultanément actifs en diffusion Raman et Infra Rouge, alors que ceux associés au A_2 sont actifs uniquement en IR. En excluant les modes acoustiques A_1 et E , les modes actifs en Raman et leurs tenseurs de polarisabilité associés sont :

$$\Gamma = 18A_1 + 19B_1 + 19B_2 + 39E$$

$$A_{1z} = \begin{bmatrix} a & . & . \\ . & a & . \\ . & . & b \end{bmatrix} \quad B_1 = \begin{bmatrix} c & . & . \\ . & -c & . \\ . & . & . \end{bmatrix} \quad B_2 = \begin{bmatrix} . & d & . \\ d & . & . \\ . & . & . \end{bmatrix}$$

$$E_x = \begin{bmatrix} . & . & e \\ . & . & . \\ e & . & . \end{bmatrix} \quad E_y = \begin{bmatrix} . & . & . \\ . & . & e \\ . & e & . \end{bmatrix}$$

Les lettres en indice inférieur (x , y et z) sont les directions de polarisation des modes. Sachant que les phonons B ne sont pas polarisés, l'axe ' z ' correspond à la direction de l'axe optique et les directions ' x ' et ' y ' sont équivalentes.

Pour observer un mode donnant un élément de l'un des tenseurs, l'élément zy du mode $E_y(e)$ par exemple, il est nécessaire que le faisceau incident soit polarisé suivant ' Z ' et le faisceau analysé à une polarisation suivant ' Y ' ou inversement. Plusieurs types de configuration sont possibles. On peut citer (Figure C-1) :

- $X(zy)Z$ (Figure C-1, droite) configuration à angle droit, le faisceau incident (K_i) se propage suivant ' X ' et la détection est suivant (K_f) ' Z '.
- $X(zy)\bar{X}$ (Figure C-1, gauche) configuration en retro-diffusion, le faisceau incident se propage suivant ' X ' et la détection est suivant ' X '.

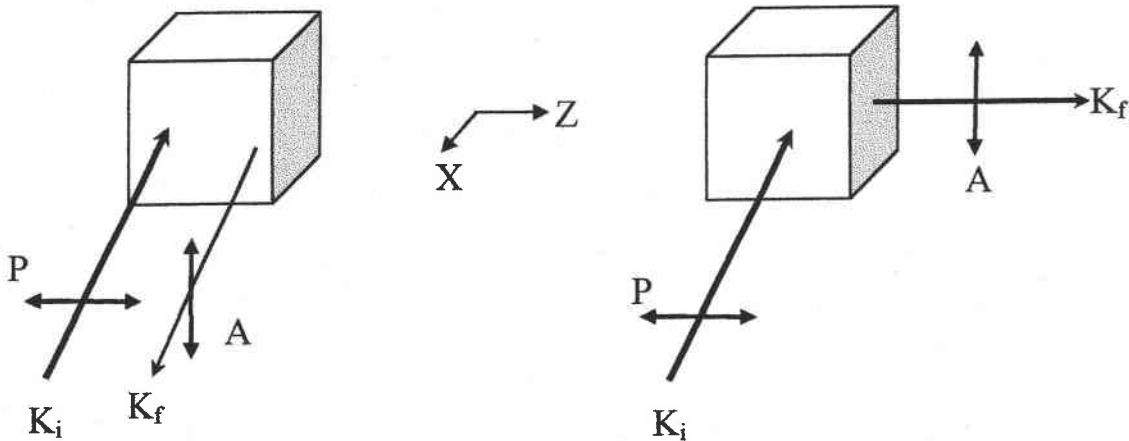


Figure C-1 : Exemple de configurations permettant d'observer les modes $E_x(e)$: $X(zy)Z$ diffusion à angle droit (à droite) et $X(zy)\bar{X}$ la rétro-diffusion (à gauche).

Lorsque la propagation des phonons est parallèle à la direction de polarisation des modes activés (respectivement perpendiculairement), les phonons observés sont purement LO (respectivement TO). Dans le cas d'une propagation quelconque, si les phonons se propagent dans le plan ne contenant pas l'axe optique, les phonons observés sont purement TO et LO. Dans le cas contraire, les modes activés sont des modes non normaux appelés quasi-modes (q), et leurs fréquences de vibration sont comprises entre la fréquence du mode TO et celle du mode LO.

L'indexation des raies Raman permet de choisir les configurations nécessaires pour accéder aux modes prédits par la théorie. Pour cela, on va utiliser les deux types de diffusion : à angle droit et la rétro-diffusion.

Le tableau C-1 donne les configurations utilisées pour observer les modes accessibles dans un cristal taillé suivant les axes cristallographiques.

		Configurations	Mode attendus	
Diffusion à angle droit (90°)	Plan XY	X(zz)Y	$A_{1TO(z)}(b)$	
		X(zx)Y	$E_{TO(e)_x} + E_{LO(e)_x}$	
		X(yx)Y	$B_2(d)$	
	Plan XZ	X(zx)Z	$E_{q(x)}(e)$	
		X(zy)Z	$E_{TO(e)_y}$	
		X(yy)Z	$A_{1q(z)}(a) + B_1(c)$	
		X(yx)Z	$B_2(d)$	
Rétro - diffusion		X(zy) \bar{X}	$E_{TO(y)}(e)$	
		X(zz) \bar{X}	$A_{1TO(z)}(b)$	
		X(yy) \bar{X}	$A_{1TO(z)}(a)+B_1(-c)$	
		Z(xx) \bar{Z}	$A_{1LO(z)}(a)+B_1(+c)$	
		Z(yy) \bar{Z}	$A_{1LO(z)}(a)+B_1(-c)$	
		Z(xy) \bar{Z}	$B_2(d)$	

Tableau C-1 : Quelques configurations Raman, dans le système d'axes principaux (X,Y,Z), et leurs modes attendus.

C.II.3. Les modes de vibration dans un cristal de LTB dans le système d'axes à 45° des axes cristallographiques.

Les phonons de symétrie $A_1(a)$ sont toujours présents avec les modes B_1 , et comme le montre le tableau C-1, aucune configuration ne permet de mesurer les modes B_1 seuls. En fait, dans les deux études Raman antérieures, menées par les équipes de PAUL [7] et FURUSAWA [8], seules les fréquences de vibrations des modes B_1 ont été déterminées par une comparaison des deux configurations :

- $X(YY)Z : A_{1q(Z)}(a) + B_1(c)$.
- $X(ZZ)Y : A_{1TO(Z)}(b)$.

Pour accéder aux modes B_1 seuls, il est nécessaire d'utiliser une configuration particulière permettant une propagation suivant les axes X' et Y' définie par :

$$\text{Ang}(X', X) = \text{Ang}(Y', Y) = 45^\circ.$$

Les expressions des tenseurs de polarisabilité Raman dans le nouveau système d'axes (X', Y', Z) , calculés par une méthode matricielle, sont données par :

$$A_{1z} = \begin{bmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & a & \cdot \\ \cdot & \cdot & b \end{bmatrix} \quad B_2 = \begin{bmatrix} d & \cdot & \cdot \\ \cdot & -d & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix} \quad B_1 = \begin{bmatrix} \cdot & -c & \cdot \\ -c & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

$$E_x = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \frac{e\sqrt{2}}{2} \\ \cdot & \cdot & \frac{e\sqrt{2}}{2} \\ \frac{e\sqrt{2}}{2} & \frac{e\sqrt{2}}{2} & \cdot \end{pmatrix} \quad E_y = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \frac{e\sqrt{2}}{2} \\ \cdot & \cdot & -\frac{e\sqrt{2}}{2} \\ \frac{e\sqrt{2}}{2} & -\frac{e\sqrt{2}}{2} & \cdot \end{pmatrix}$$

Trois configurations sont possibles : $Z(x'y')\bar{Z}$, $X'(y'x')Y'$, $X'(y'x')Z$ permettent l'activation de l'élément du tenseur de diffusion Raman 'c', correspondant aux modes B_1 . Le tableau suivant donne quelques configurations Raman dans le nouveau système d'axes (X', Y', Z) .

Configurations	Modes attendus
$Z(x'y')\bar{Z}$	$B_1(-c)$
$X'(y'x')Y'$	$B_1(-c)$
$X'(y'x')Z$	$B_1(-c)$
$X'(zz)Y'$	$A_{1TO(Z)}(b)$
$X'(zz)\bar{X}'$	$A_{1TO(Z)}(b)$
$X'(y'y')\bar{X}'$	$A_{1TO(Z)}(a)+B_2(-d)$

Tableau C-2 : Quelques configurations Raman, dans le système d'axes (X', Y', Z) et leurs modes attendus.

C.II.3.1. Validation des spectres du cristal taillé à 45° des axes cristallographiques.

Les tableaux C-1 et C-2 montrent qu'on peut accéder aux modes $A_{1TO(Z)}(b)$ dans les deux systèmes d'axes (X, Y, Z) et (X', Y', Z) par les deux configurations $X'(zz)\bar{X}'$ et $X'(zz)\bar{X}'$. La figure C-2 montre la comparaison des spectres correspondant à ces deux configurations.

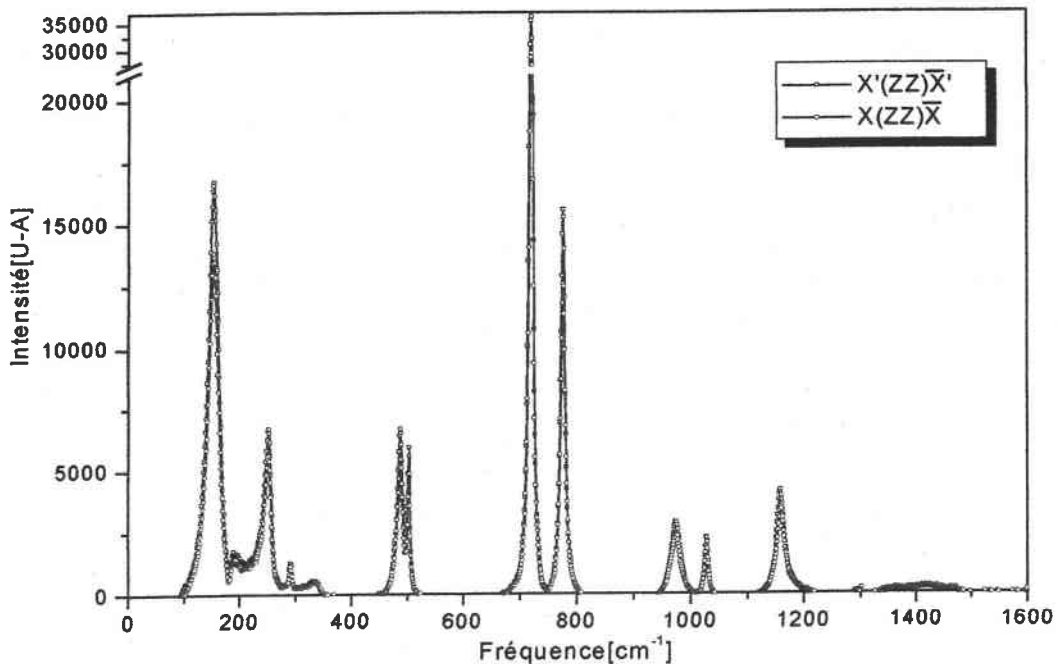


Figure C-2 : Comparaison du spectre $A_{1TO(Z)}(b)$ de LTB dans les configurations $X'(zz)\bar{X}'$ (échantillon '6') et $X'(zz)\bar{X}'$ (échantillon '7').

Les deux spectres $X(zz)\bar{X}$ et $X'(zz)\bar{X}'$ ont exactement le même aspect, ce qui valide les spectres Raman du cristal taillé à 45° des axes cristallographiques.

C.II.4. Les méthodes de traitement des spectres Raman.

Les équations C-1 et C-2 mettent en jeu, d'une part, les intensités Raman, ce qui nécessite de déterminer toutes les contaminations possibles dans les spectres pouvant nuire aux calculs. D'autre part, il faut déterminer les forces des oscillateurs. Ces derniers directement liées aux éclatements des fréquences TO-LO

C.II.4.1. Détermination des contaminations.

Ce terme traduit la présence, dans une configuration donnée, des modes interdits par les conditions de symétrie (les tenseurs Raman). Plusieurs facteurs peuvent être responsables de cet effet : une légère désorientation du cristal relativement au polariseur ou à l'analyseur...

La méthode utilisée dans ce mémoire pour déterminer les contaminations dans les spectres Raman étudiés, est le calcul des rapports d'intensités des modes du spectre étudié sur l'intensité d'un mode de référence de ce spectre (le mode de référence est un mode isolé et intense). Dans le cas d'une contamination dans un mode, ce rapport varie d'une configuration, d'une mesure ou d'un cristal à l'autre.

La figure C-3 donne un exemple de cette méthode dans le cas des modes $A_{1TO}(b)$ enregistrés dans deux échantillons différents. L'accord parfait des deux rapports montre l'absence des contaminations dans les modes $A_{1TO}(b)$.

Un exemple, où ces rapports présentent des différences, est donné dans la figure C-4. La variation des rapports dans cette figure montre la contamination des spectres E par les modes A_1 . Ainsi, les modes aux voisinages de 165, 260, 722, 781 et 1030 cm^{-1} sont contaminés par les modes A_1

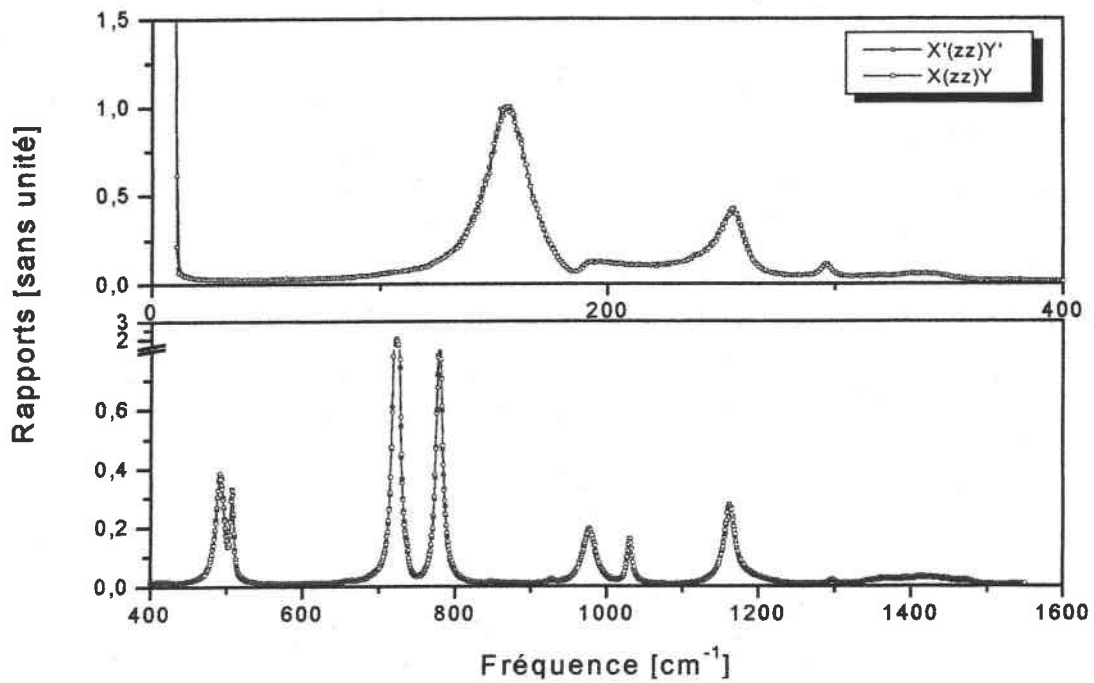


Figure C-3 : Rappports des intensités de deux spectres de même symétrie $A_{1TO}(b)$ dans deux cristaux différents : le cristal taillé suivant les axes optiques et le cristal taillé à 45° , sur l'intensité du mode de référence à 156 cm^{-1} .

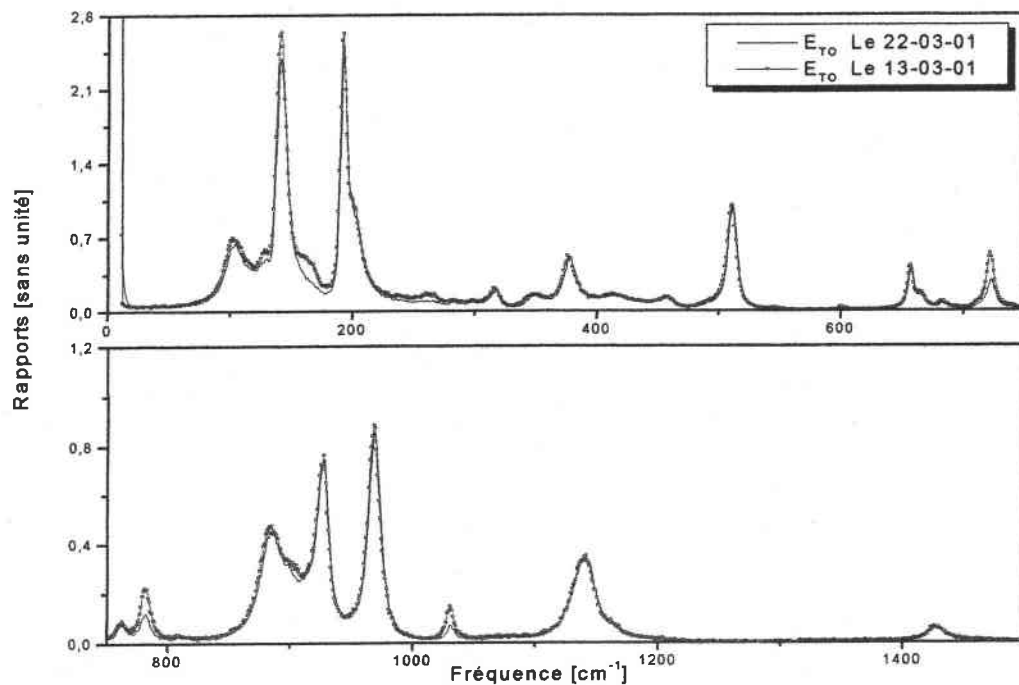


Figure C-4 : Rappports des intensités des spectres Raman, des modes E_{TO} mesurés dans des conditions expérimentales différentes. Le mode de référence utilisé est le mode situé à 511 cm^{-1} .

C.II.4.2. Les éclatements des fréquences TO-LO.

Les fréquences des modes TO et LO sont soit directement déterminées par les spectres purement TO ou purement LO, soit à partir de la différence entre le spectre (TO + LO) et le spectre (TO). Et on appellera éclatement des fréquences TO-LO, la différence de fréquence entre un mode TO et le mode LO qui lui correspond.

Pour déterminer les éclatements des fréquences TO-LO, on a comparé les rapports relatifs des intensités des modes TO avec celles des modes LO, sachant que le mode de référence est un mode non polaire identique pour les deux symétries (TO, LO). On différenciera deux types d'éclatement :

- Eclatement sans présence à proximité d'un mode non polaire : dans ce cas, le rapport d'intensité du mode LO est égale à celui du mode TO. C'est le cas de l'exemple ci-dessous :

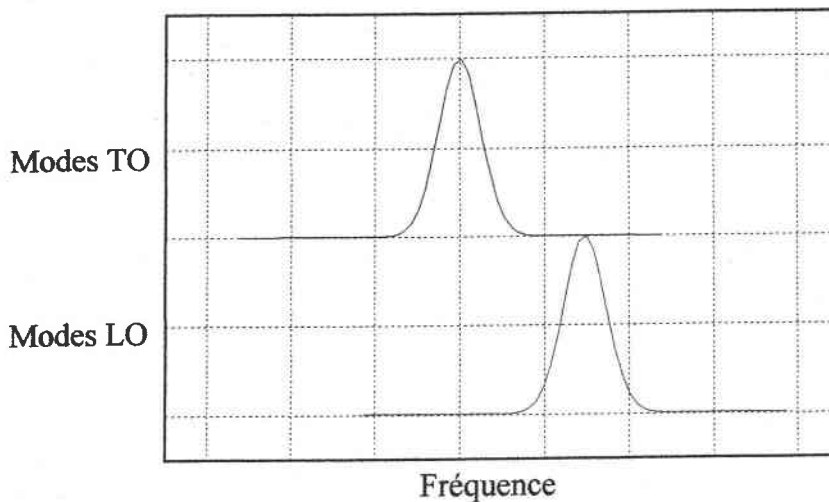


Figure C-5 : Exemple d'un éclatement simple.

- Eclatement à proximité d'un mode non polaire : c'est le cas de la figure C-6, où le mode LO observé (rouge + symbole) n'est que l'addition du mode polaire en rouge et du mode non polaire en vert. Dans ce cas, le rapport d'intensité du mode LO est plus grand que celui du mode TO. Connaissant le rapport d'intensité du mode non polaire du spectre TO, on peut remonter à l'intensité du mode non polaire LO (vert) et, par une soustraction, l'intensité du mode LO (rouge).

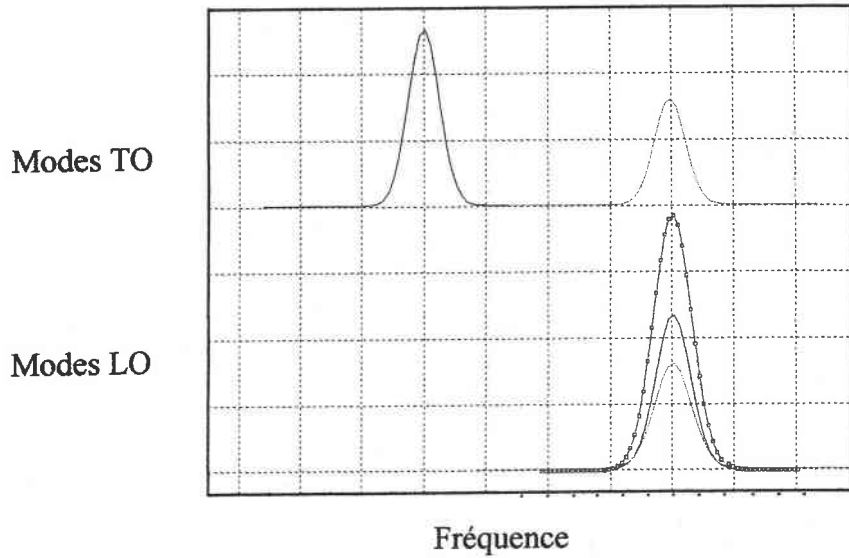


Figure C-6 : Exemple d'un éclatement en présence d'un mode non polaire : Le mode LO observé (rouge + symbole) n'est que l'addition du mode polaire en rouge et du mode non polaire en vert.

La figure suivante donne un exemple de cette méthode dans le cas de la symétrie $A_1(a)$, le mode de référence utilisé est le mode situé à 722cm^{-1}

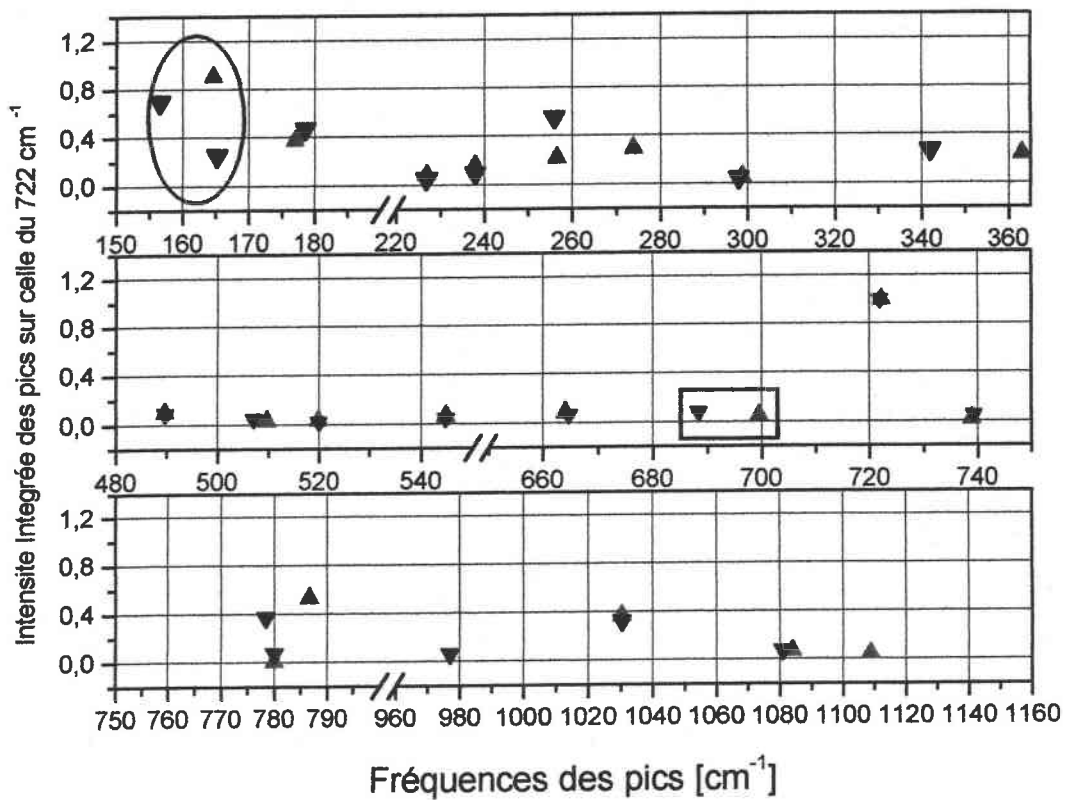


Figure C-7 : Rapports des intensités intégrées des modes $A_{TO}(a) + B_1$ (en noir) et $A_{LO}(a) + B_1$ (en rouge). Le mode de référence est le mode situé à 722cm^{-1} .

On peut distinguer les deux types d'éclatement :

- 1) Eclatement TO-LO (687cm^{-1} - 697cm^{-1} , le rectangle) sans présence d'un mode non polaire à proximité.
- 2) Eclatement TO-LO (156cm^{-1} - 165cm^{-1} , l'ellipse) en présence d'un mode non polaire à proximité. Le mode non polaire est le mode situé à 165cm^{-1} . Dans ce cas, la raie observée à 165cm^{-1} pour la symétrie A_{LO} est une addition effective de deux raies : la composante associée au mode polaire (à 156cm^{-1} pour la symétrie A_{TO}), et le mode non polaire.

C.II.5. Les énumérations des modes de vibration dans LTB.

Toutes les configurations possibles dans les deux cristaux ont été enregistrées aussi bien en diffusion Raman à angle droit, qu'en rétro diffusion. Nous présenterons dans la suite les configurations nécessaires à l'établissement du lien entre les propriétés électrooptiques et Raman.

Pour déterminer les intensités et les fréquences des modes, les spectres expérimentaux sont ajustés à l'aide d'un 'fit' par la méthode des moindres carrés des fonctions d'un oscillateur harmonique amorti, après avoir extrait les contaminations possibles.

C.II.5.1. Extraction des modes $A_1(a)$.

Les spectres des modes $A_1(TO)$ et $A_1(LO)$ sont donnés dans la figure C-8. Les modes $A_1(a)$ sont toujours mélangés avec les modes B_1 .

Les résultats de l'indexation des raies Raman obtenus dans ces deux configurations, après avoir extrait les raies de symétrie B_1 , sont résumés dans le tableau C-3. Les fréquences et les intensités intégrées sont les résultats des ajustements des spectres expérimentaux par une somme d'oscillateurs harmoniques.

Soulignons que les fréquences des modes $A_1(a)$ ne sont pas données directement par la littérature. Par ailleurs, la théorie des groupes prévoit 18 modes normaux A_1 et nous avons dénombré 17 modes $A_1(a)$. Pour retrouver le mode manquant, il faut tenir compte des résultats des modes $A_1(b)$.

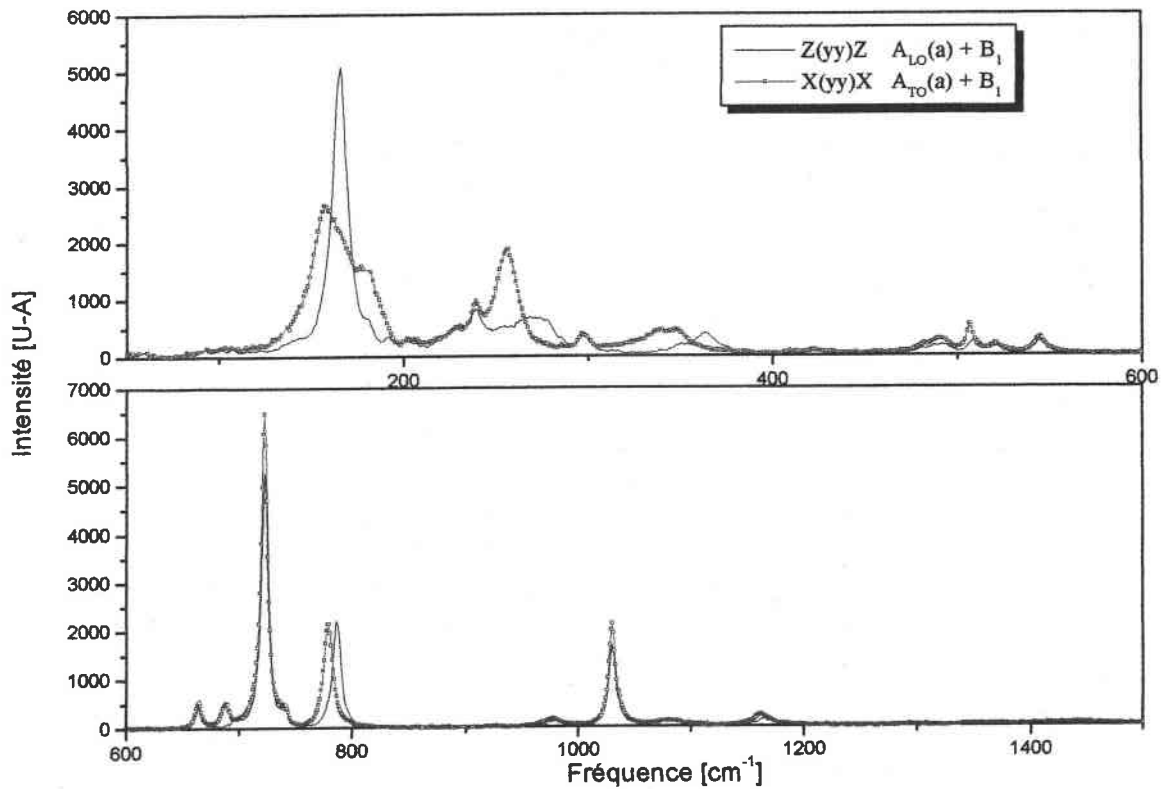


Figure C-8 : Les spectres des modes $A_{1TO}(a) + B_1$ et $A_{1LO}(a) + B_1$.

Modes $A_{1TO}(a)$		Modes $A_{1LO}(a)$	
Fréquence	Intensité intégrée [U-A]	Fréquence	Intensité intégrée [U-A]
156	287390	165	43984
165	295440	165	40559
180	135270	180	14308
255	133172	256	18282
255	143358	274	20453
297	21960	298	3336
341	150040	362	13101
489	58394	489	6278
506	20638	509	2883
520	13506	520	1376
687	35355	697	1721
722	539790	722	74104
740	9048	740	1623
778	205250	785	34874
976	28636		
1030	161780	1030	20668
1161	45690	1166	4676

Tableau C-3 : Les caractéristiques des modes $A_{TO}(a)$ et $A_{LO}(a)$. Les intensités intégrées sont données en unité arbitraire [U-A].

C.II.5.2. Extraction des modes $A_{1TO}(b)$.

La figure suivante montre le spectre des modes $A_{1TO}(b)$ obtenu dans la configuration $X(zz)Y$.

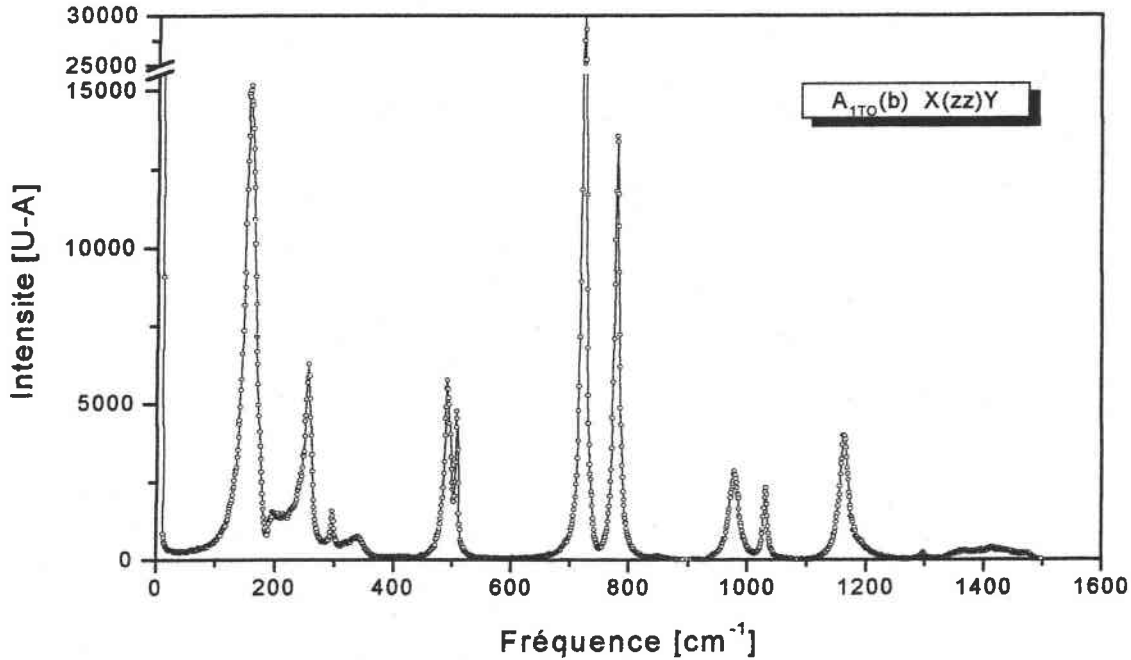


Figure C-9 : Le spectre des modes $A_{1TO}(b)$.

Dans le tableau C-4, on montre les résultats de l'ajustement des modes $A_{1TO}(b)$ et on les compare avec ceux de la littérature.

Les fréquences 197, 213 et 240 cm^{-1} sont les résultats de l'ajustement du spectre expérimental par une somme d'oscillateurs harmoniques dans la zone 180 à 240 cm^{-1} . Or, PAUL et al. [7] parlent, pour cette zone, de pics de résonance à 153 et 193 cm^{-1} , et des interférences entre le pic à 196 et le large bruit de fond du second ordre. Donc, l'ajustement du spectre entre 180 et 240 cm^{-1} , figure C-10, par trois pics n'est pas réelle physiquement.

Nos résultats		Les fréquences de vibration de la littérature [cm ⁻¹]	
Fréquence [cm ⁻¹]	Intensité intégrée [U-A]	FURUSAWA [8]	PAUL [10]
156	475060	156	153
197	2886	194	196
213	29324		
240	42543		
255	108370	255	262
296	13423	295	299
335	41232	340	351
			425
491	103550	490	495
507	29798	506	508
		706	
722	339310	720	724
779	193540	777	781
			849
976	77494	976	980
1030	26231	1028	1034
1162	77643	1161	1166
1176	32959		
1297	887		
Bande 1327-1497	43775		Bande 1350-1550

Tableau C-4 : Les fréquences et les intensités intégrées des modes A_{1TO}(b). Les fréquences de vibration sont comparées avec ceux de la littérature. Les pics à 197, 213 et 240cm⁻¹ ne sont pas réels.

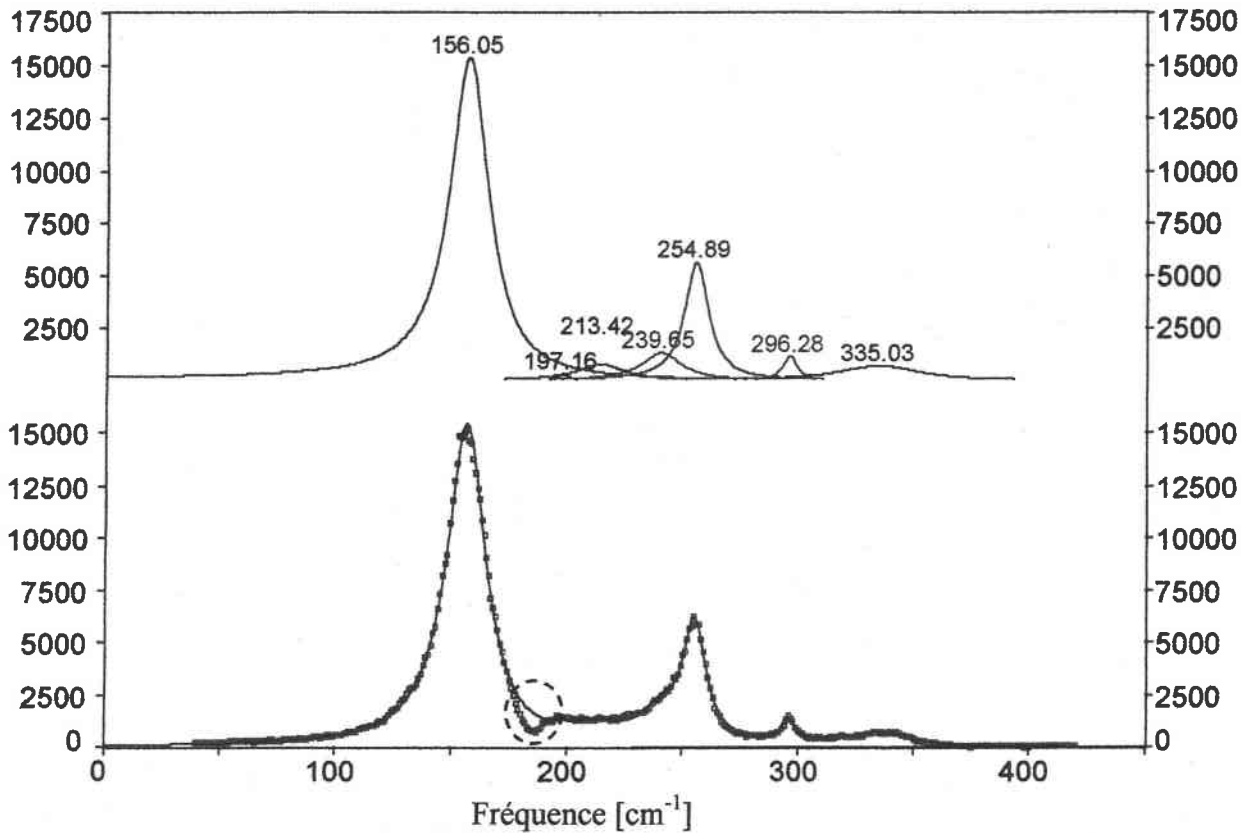


Figure C-10 : Le résultat d'ajustement de la zone 25 cm^{-1} à 450 cm^{-1} du $A_{TO}(b)$. La première partie montre les modes utilisés dans l'ajustement. La deuxième partie montre les points expérimentaux ; le résultat de l'ajustement est représenté par la ligne continue.

De ce fait, pour trouver l'ensemble des modes de vibration $A_{1TO}(b)$, il faut tenir compte des résultats d'indexations des modes $A_{1TO}(a)$. La comparaison montre que les modes trouvés à 213 et 240 cm^{-1} ne sont pas réels. De plus, on s'aperçoit qu'il manque deux modes dans la symétrie $A_{1TO}(b)$:

- 1) le pic à 165 cm^{-1} , ce pic est aussi important que le pic à 156 cm^{-1} ,
- 2) le pic à 180 cm^{-1} .

Ces pics sont probablement cachés par le processus d'interférence avec le bruit de fond contenu dans cette configuration. Par ailleurs, nous supposons que les deux pics 1162 cm^{-1} et 1176 cm^{-1} ne font qu'un seul pic scindé en deux sous l'effet isotopique du bore (^{10}B et ^{11}B), comme on va l'expliquer dans le paragraphe C-III.

Ainsi, on peut dénombrer les 18 modes A_{1TO} suivants :

156, 165, 180, 255, 274, 296, 335, 491, 507, 520,
687, 722, 740, 779, 976, 1030, 1162, 1297 cm^{-1} .

Le pic à 1297 cm^{-1} n'avait pas été détecté dans la configuration $A_{1TO}(a)$.

C.II.5.3. Modes E.

Dans la figure C-11, on compare les spectres X(z_y)Z et Z(zx)Y correspondant, respectivement, d'après les règles de sélection aux modes E_{TO} et aux modes E_{TO+LO}.

Après ajustement des différents modes des spectres dans les deux configurations et en utilisant la méthode décrite précédemment, on peut extraire les modes de vibrations E_{LO} et E_{TO}. Le tableau C-5 regroupe les résultats de l'indexation des raies Raman de ces deux modes.

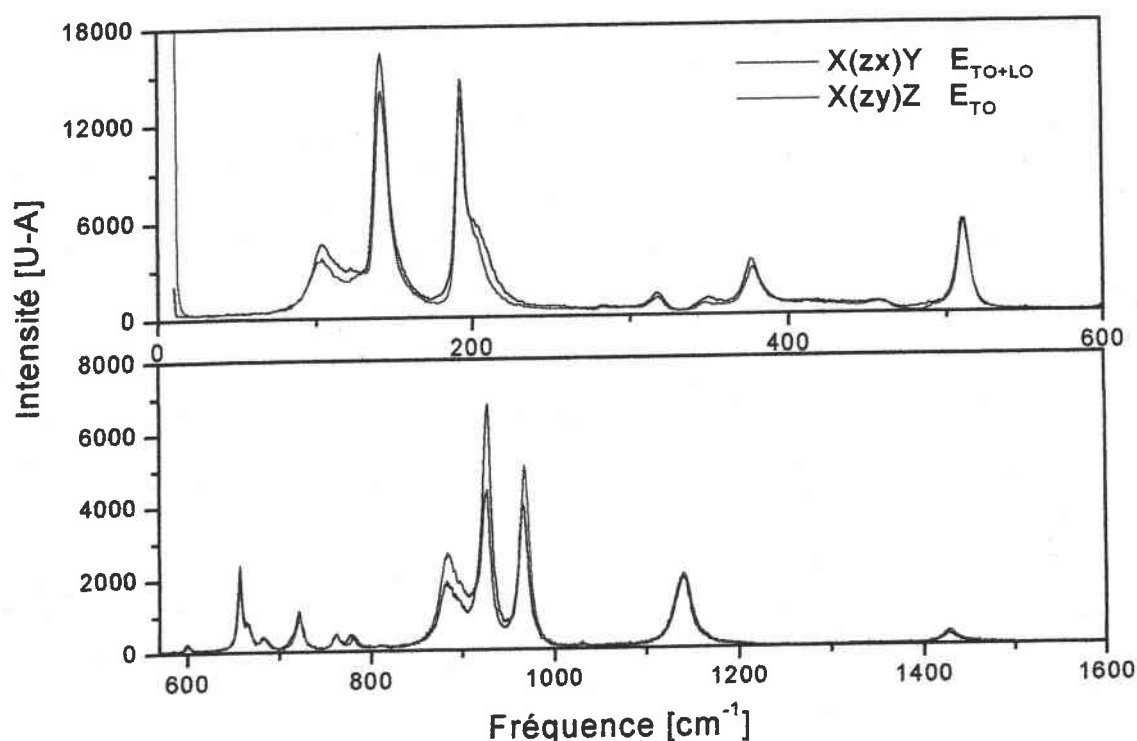


Figure C-11 : Spectres Raman mesurés dans les configurations X(zx)Y et X(zy)Z fournissant les modes de phonons E_{TO+LO} et E_{TO}.

E _{TO}		E _{LO}	
Fréquence [cm ⁻¹]	Intensité intégrée [U-A]	Fréquence [cm ⁻¹]	Intensité intégrée [U-A]
103	83083	111	4879
117	27283	123	2590
126	11183	126	1565
139	38941	139	23229
142	125150	142	79553
148	32842	148	17856
161	22509	161	13015
191	20754	191	17796
193	75974	193	43774
201	111300	209	17447
222	17992	222	7723
253	14842	253	11123
290	21320	290	7877
316	12540	316	9546
349	10658	349	9358
377	47917	377	34539
412	63566	412	38790
457	10998	457	8953
483	414	483	2923
511	78324	511	54346
600	2760	600	1580
657	20204	657	11140
666	8037	666	4629
684	5120	684	4025
722	22475	722	17417
762	4332	762	3225
780	10263	780	7925
813	1198		
884	68672	884	34898
899	26568	899	8794
916	17715	917	9237
927	61267	928	75922
968	85166	968	51905
1030	2980	1031	1181
1132	15301	1132	2486
1142	49443	1142	42612
1166	2050	1166	314
1428	9972	1428	7292

 Tableau C-5 : Résultats de l'indexation des raies Raman obtenus pour les modes E_{TO} et E_{LO}.

C.II.5.4. Extraction des modes B_2 .

Trois plans de diffusion différents permettent d'accéder aux modes B_2 : XY, XZ et ZZ. Ceci explique l'importance des raies B_2 dans la normalisation des spectres nécessaires pour le calcul des rapports des coefficients EO. Il s'agit, en effet, de s'affranchir au maximum des conditions expérimentales différentes d'un spectre à un autre. Deux spectres mis en jeu dans un rapport entre coefficient EO doivent donc être normalisés.

Les spectres B_2 obtenus dans le même plan de diffusion sont identiques : $Z(xy)\bar{Z}$ et $Z(yx)\bar{Z}$ par exemple. Par contre, la comparaison des spectres obtenus dans des plans de diffusion différents (plans XY et XZ par exemple) révèlent quelques différences, comme le montre la figure suivante.

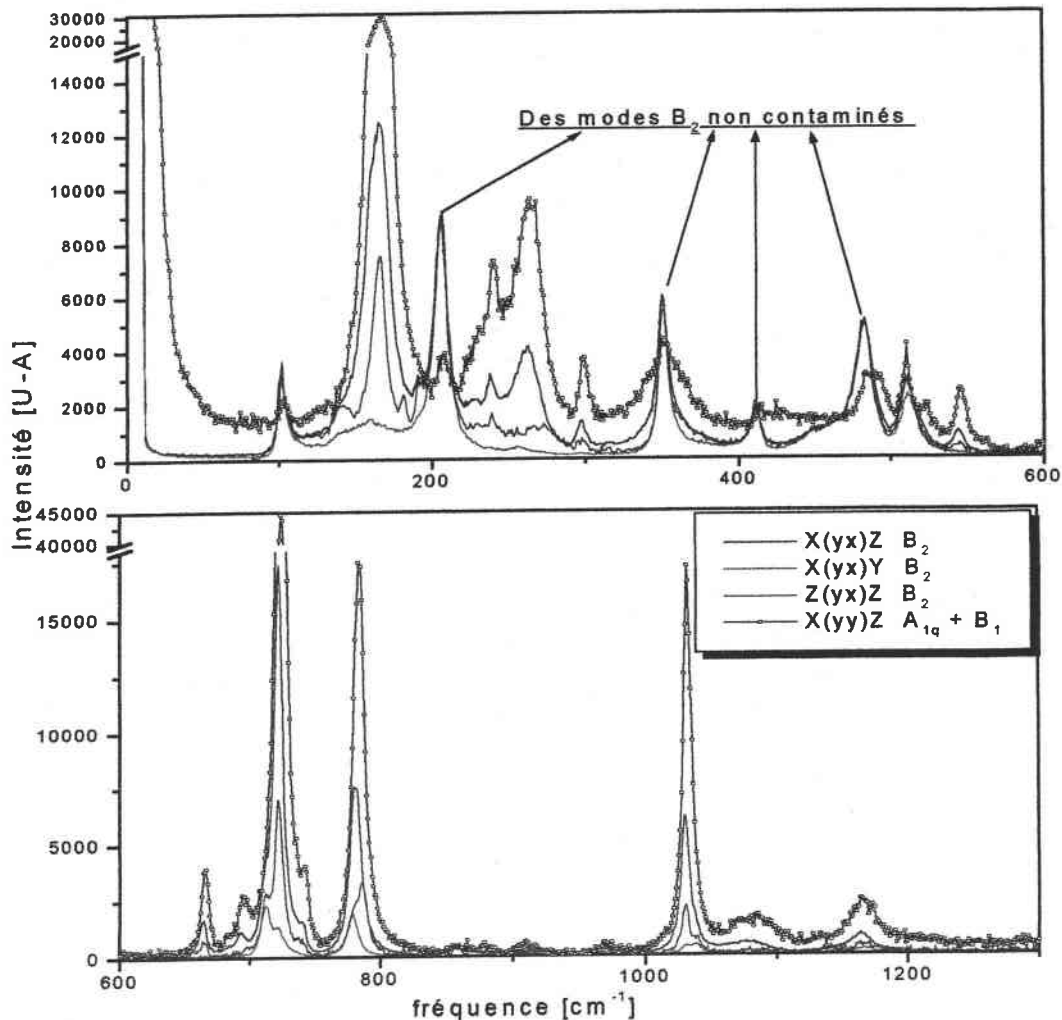


Figure C-12 : En couleur, les spectres B_2 dans les trois plans de diffusion : XY, XZ et ZZ. En noir, le spectre $A_{1q} + B_1$ responsable de la forte contamination du spectre B_2 dans le plan de diffusion XZ.

La figure C-12 montre que les spectres B_2 sont fortement contaminés par des modes interdits par la théorie des groupes. Cette contamination dépend du plan de diffusion où sont enregistrés les modes. Ces contaminations proviennent essentiellement des modes A_1 et sont beaucoup plus importantes dans le plan (XZ). Ceci peut être expliqué par le fait que les modes A_1 sont des modes très intenses, et donc peuvent être activés par une légère désorientation du polariseur ou de l'analyseur.

Le tableau C-6 présente les modes de vibration de type B_2 de LTB. Les fréquences obtenues par ajustement des spectres expérimentaux sont comparées avec les résultats de la littérature.

nos résultats X(yx)Y [cm⁻¹]	PAUL X(yx)Y [cm⁻¹]	FURUSAWA X(yx)Y [cm⁻¹]
102	100	102
110		144
	162	164
184		188
206	213	205
350	351	351
361	358	
392		
411	413	412
460	447	
482	488	482
512	515	510
689		
713	715	711
730		730
779	782	778
857	858	856
		932
1039	1042	1036
1167	1171	
	1309	

Tableau C-6 : Les fréquences des vibrations des modes B_2 , en excluant les contaminations. Nos résultats sont comparés avec ceux de la littérature.

Les modes localisés au voisinage de 164cm^{-1} (respectivement les modes 144cm^{-1} et 932cm^{-1}), donnés par la littérature, ne sont à notre avis que des contaminations par le mode 165cm^{-1} des modes $A_{1LO}(a)$ (respectivement les modes 142cm^{-1} et 928cm^{-1} des modes E).

Remarque :

Du fait de la forte contamination des modes B_2 par d'autres raies, nous allons utiliser, lors de la normalisation des spectres, via les modes B_2 , uniquement les intensités intégrées des modes situés à 206cm^{-1} , 350cm^{-1} , 411cm^{-1} et 482cm^{-1} (ces modes ne présentent pas de contamination à proximité).

C.II.5.5. Extraction des modes B_1 .

La connaissance des fréquences et des intensités des modes de B_1 est nécessaire pour la déduction de celles des modes $A_1(a)$.

L'utilisation de la méthode d'extraction des contaminations dans les spectres B_1 a révélé l'existence de plusieurs contaminations dans la symétrie B_1 . Ces contaminations proviennent des modes A et E. Ainsi, la raie à 722cm^{-1} par exemple provient d'un mode A. Cette facilité de contamination dans le spectre B_1 est aussi constatée dans le spectre B_2 . Cela peut être expliqué par le fait que les modes B sont non polaires et ont de faibles sections efficaces de diffusion Raman. On a compté, après élimination des contaminations possibles, 18 modes B_1 . La figure C-13 et le tableau C-7 présentent les résultats concernant la symétrie B_1 .

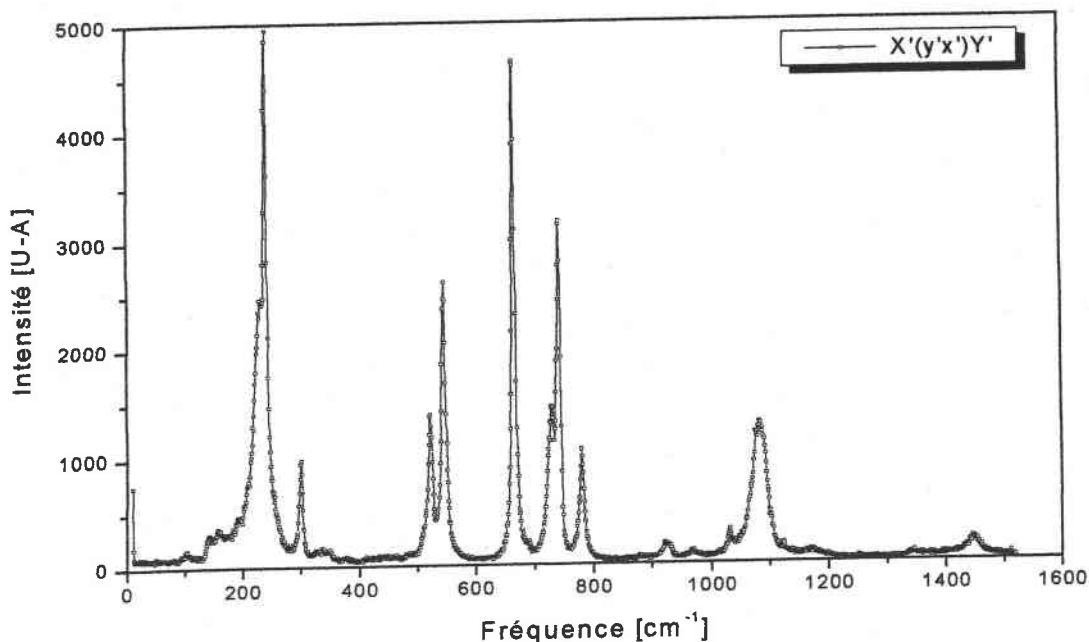


Figure C-13 : Spectre des modes B_1 .

Nos résultats :X'(y'x')Y'		Résultats de la littérature	
Fréquence [cm ⁻¹]	Intensité intégrée [U-A]	PAUL [7] [cm ⁻¹]	FURUSAWA [8] [cm ⁻¹]
100	5640	100	102
191	7400	132	194
227	94445	194	205
239	67087	236	238
299	15957	241	264
521	29026	319	348
545	53710	372	544
665	79204	523	644
729	19619	547	691
739	23765	668	762
742	25672	685	794
924	11365	695	740
1052	10724	743	
1074	22245	886	
1084	47992	914	
1091	9287	1070	
1124	273	1089	
1447	13463		

Tableau C-7 : Résultats du fit des modes B₁ et comparaison avec ceux de la littérature.

Rappelons que les résultats de la littérature sont déduits de la comparaison des spectres A_{1q}(a) + B₁ et A_{1TO}(b).

C.III. Attributions des raies aux mouvements ioniques.

L'attribution des modes internes, présentés par la suite (tableau C-8), consiste à identifier les raies Raman, qui apparaissent dans les différents spectres correspondant aux différentes symétries A₁, E ou B, en les associant aux fréquences vibratoires connues des groupes formulaires constituant la structure de base du LTB. Nous nous basons dans notre étude sur les fréquences de modes normaux des groupes BO₄ et BO₃ et, par analogie, aux études faites sur des composés de la famille des borates (CsLiB₆O₁₀, LiB₃O₅...).

Les modes normaux des tétraèdres libres BO_4 , du groupe de symétrie T_d ($\bar{4} 3m$), s'écrivent : $A_1 + E_1 + 2F_2$. Les fréquences de ces modes normaux sont aux proximité de 400 cm^{-1} pour A_1 , 200 cm^{-1} pour E et 260 et 1100 cm^{-1} pour F_2 [7].

Le triangle planaire BO_3 libre appartient au groupe de symétrie D_{3h} ($\bar{6} m2$). Les fréquences de ces modes normaux, $A_1 + A_2 + 2E$, sont données par Ilczyszyn [9]. On s'attend à une extension symétrique A_1 à 1060 cm^{-1} , une déformation symétrique A_2 entre 720 cm^{-1} et 750 cm^{-1} , une extension asymétrique du mode E entre 1428 cm^{-1} et 1490 cm^{-1} et une déformation asymétrique du mode E entre 520 cm^{-1} et 550 cm^{-1} .

L'attribution des vibrations des modes internes* est difficile pour deux raisons : d'abord, le manque d'études Raman sur LTB et deuxièmement, la complexité de la structure. Ainsi, même si la structure rigide est constituée du tétraèdre BO_4 et du triangle plan BO_3 . L'analyse cristallographique de la structure montre l'existence de quatre groupements formulaires : BO_3 , BO_4 , LiO_4 et LiO_6 [10]. Ces groupes n'ont pas les mêmes oscillateurs et ne réagissent pas indépendamment dans le cristal. Il ne faut pas oublier l'effet isotopique sur la variation des masses des oscillateurs. L'effet de la variation de masse isotopique sur les fréquences des modes doit, en effet, être pris en considération. Pour les vibrations internes, les groupes qui peuvent être considérés comme libres dans la maille élémentaire auront des fréquences différentes pour le même mode. Ceci n'est pas vrai pour les modes externes.

Ces isotopes entraînent l'apparition de plusieurs raies de fréquences différentes ; de ce fait, on constate l'élargissement de certains modes. Cet effet est discernable aux hautes fréquences, on assiste ainsi à l'élargissement des modes : $1162, 1176 \text{ cm}^{-1}$ dans la symétrie A , 857 cm^{-1} dans la symétrie B_2 , 1091 cm^{-1} dans la symétrie B_2 et 1141 cm^{-1} dans la symétrie E . Cet effet peut être aussi la cause de l'élargissement des bandes de diffusion dans les spectres A_1 et B_1 .

Remarque :

L'abondance isotopique du Li est : Li^6 7,4% et Li^7 92,6%, celle du bore est : B^{10} 20% et B^{11} 80%, ce qui influe sur la fréquence des modes. Ainsi, les vibrations des atomes de lithium, qui sont susceptibles d'être libres, se produisent à des fréquences différentes de 4% selon les masses isotopiques [7].

* Les liaisons intermoléculaires sont faibles par rapport aux liaisons intramoléculaires. Ceci permet de séparer les modes de vibrations externes (rotations, translations du réseaux), des internes (flexions, élongations...) [32].

Le tableau C-8 donne les résultats d'attribution des vibrations des modes Raman dans le LTB :

B₂	B₁	A_{TO} (b)	A_{LO}(a)	A_{TO} (a)	E_{TO}	E_{LO}	Attribution
102	100				103	111	Modes Externes
110					117	123	
					126	126	
					139	139	
					142	142	
		156		157	148	148	
			165	165	161	161	
184			180	180			
	191				191	191	Flexion des liaisons de tétraèdre BO ₄ [7]
					193	193	
206					201	209	
	227				222	222	Vibration de LiO ₆ [11]
	239						
		255	256	255	253	253	
			274		290	290	
	299	296	298	297			
					316	316	
350		335	362	341	349	349	L'élongation symétrique de BO ₄ [7, 12]
361					377	377	
392							Vibration de LiO ₄ [11, 13]
411					412	412	
460					457	457	
482		491	489	489	483	483	
512		507	509	506	511	511	L'élongation symétrique de BO ₄ [14]

Tableau C-8 : Attribution des modes de vibrations de LTB.

B ₂	B ₁	A _{TO} (b)	A _{LO} (a)	A _{TO} (a)	E _{TO}	E _{LO}	Attribution
	521		520	520			Déformation de BO ₃ [9]
	545						
					600	600	Déformation asymétrique de BO ₃ [7,12]
					657	657	
	665				666	666	
689			698	687	684	684	
713		722	722	722	722	722	
730	729						Déformation symétrique de BO ₃ [12]
	739		740	740			
	742				762	762	
				776			L'élongation asymétrique de BO ₄ [12,13]
779		779	785	778	780	780	
					813		
857					884	884	
					899	899	
	924				916	917	
					927	928	
	1052	976		976	968	968	L'élongation symétrique de BO ₃ [7,12]
1039		1030	1030	1030	1030	1031	Distorsion de tétraèdre BO ₄ [7,12]
	1074						
	1084				1132	1132	
	1091				1142	1142	
1167	1124	1162	1166	1161	1166	1166	
		1297					L'élongation asymétrique de BO ₃ [12]
	1447	Bde 1412			1428	1428	

Tableau C-8 (Suite) : Attribution des modes de vibrations de LTB.

C.IV. Relation entre la diffusion Raman et les propriétés E-O et ONL dans LTB.

C.IV.1. Correspondance de symétrie des configurations Raman avec les coefficients EO.

Le coefficient EO provient d'une variation d'indice due à l'application d'un champ électrique qui correspond à une variation de la susceptibilité non linéaire χ (Annexe II - Equation 3). Dans le cadre de la diffusion Raman, la variation de la susceptibilité est assurée par les vibrations du réseau.

Par exemple, le mode $A_1(a)$ vibre suivant l'axe 'Z'. La direction du champ induit est donc suivant 'Z'. Pour l'activer, il faut que les champs électriques incident et diffusé soient selon l'axe 'Y' ; donc, l'élément de susceptibilité activé est χ_{22} . En conséquence, le coefficient EO correspondant au mode $A_1(a)$ est $r_{22,3} = r_{11,3} = r_{13}$.

Le tableau suivant donne les coefficients EO, le mode Raman correspondant et les configurations de diffusion Raman qui permettent d'accéder aux modes TO et LO.

Coefficient E-O	Mode Raman	Configurations	
		TO	(LO) ou (TO+LO)
r_{13}	$A_1(a)_z$	$X(YY)X \Rightarrow A_{1TO}(a) + B_1(c)$	$Z(YY)Z \Rightarrow A_{1LO}(a) + B_1(-c)$
r_{33}	$A_1(b)_z$	$X(ZZ)Y \Rightarrow A_{1TO}(b)$ $X(ZZ)X \Rightarrow A_{1TO}(b)$ $Y(ZZ)Y \Rightarrow A_{1TO}(b)$	
r_{51}	$E(e)$	$X(ZY)Z \Rightarrow E_{TO}(e)_y$	$X(ZX)Y \Rightarrow E_{TO}(e)_x + E_{LO}(e)_x$

Tableau C-9 : Correspondance de symétrie entre les modes Raman et les coefficients EO, ainsi que les configurations expérimentales utilisées pour déterminer les caractéristiques des modes TO et LO du LTB.

On peut noter que seuls les modes Raman actifs A_1 et E interviennent dans les mécanismes à l'origine des propriétés EO et ONL. L'étude des spectres B_1 et B_2 a néanmoins été utile pour des normalisations d'intensité des raies lors du passage d'une configuration à une autre.

On peut aussi remarquer que les coefficients r_{13} et r_{33} , bien que faisant appel aux mêmes phonons A_1 , se distinguent par la polarisabilité différentielle associée à a et b respectivement.

Enfin, on peut constater qu'il n'est pas possible d'accéder à la contribution électronique du coefficient r_{33} , puisque les phonons $A_{1LO}(b)$ ne peuvent être mesurés.

C.IV.2. Calcul de la force d'oscillateur des modes de vibrations Raman.

Comme nous avons vu au paragraphe C-I-1, la force d'oscillateur $\Delta\epsilon_k$ caractérise l'importance de l'éclatement d'un mode polaire en deux branches TO et LO. Cette force peut se calculer, pour une direction de polarisation k d'un mode 'm', à partir des écarts entre les fréquences TO (ω_{TO}) et LO (ω_{LO}) de ce mode, par l'équation [15] :

$$\Delta\epsilon_k^m = \epsilon_k(\infty) \left(\frac{\omega_{LO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} - 1 \right) \prod_{j \neq 1} \left[\frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,j}^2 - \omega_{TO,m}^2} \right] \quad \text{Equation C-3}$$

La constante diélectrique haute fréquence est reliée à l'indice de réfraction par l'équation $\epsilon_k(\infty) = n_k^2$. Elle est donnée à la longueur d'onde du laser utilisé ; sachant que la longueur d'onde utilisée pour le Raman à 90° est 514,5 nm (vert), et celle du μ -Raman est 632,8 nm (rouge). Le calcul des indices de réfraction aux longueurs d'ondes désirées est obtenu à l'aide de l'équation de Sellmeier (Equation A-1).

λ \ Direction	$\epsilon_1(\infty) = \epsilon_2(\infty)$	$\epsilon_3(\infty)$
Raman $\lambda = 514,5$ nm	2,6080	2,4255
μ -Raman $\lambda = 632,8$ nm	2,5820	2,4211

Tableau C-10 : Les constantes diélectriques aux hautes fréquences en fonction de la longueur d'onde.

Lors des calculs des forces d'oscillateur $\Delta\epsilon$, on ne tient compte que des modes dont l'éclatement TO-LO est supérieur à 1cm^{-1} . $\Delta\epsilon_3$ sera déterminé via le mode $A_1(a)$. $\Delta\epsilon_1$ sera déterminé via le mode E.

D'après les résultats des indexations de la partie Raman, la force d'oscillateur des modes $A_1(a)$ dépend de 6 pics, alors que pour les mode E, elle n'est fonction que de 3 pics :

ω_{TO}	ω_{LO}	$\Delta\epsilon_3^m$
156	165	0,4426
255	274	0,4799
341	363	0,2597
506	509	0,0264
687	697	0,0703
778	785	0,0438

Tableau C-11 : Force d'oscillateur des modes A_1 (calculée).

ω_{TO}	ω_{LO}	$\Delta\epsilon_1^i$
103	111	0,6856
117	123	0,1368
201	209	0,2117

Tableau C-12 : Force d'oscillateur des modes E (calculée).

On peut comparer ces valeurs calculées des permittivités ϵ_1 et ϵ_3 déterminées à haute fréquence à celles directement mesurées.

$$\epsilon_1(\text{calc}) = \epsilon_1(\infty) + \sum_i \Delta\epsilon_1^i \approx 3,63$$

$$\epsilon_3(\text{calc}) = \epsilon_3(\infty) + \sum_m \Delta\epsilon_3^m \approx 3,74$$

Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles mesurées à 1GHz ($\epsilon_1 = 9,35$ et $\epsilon_3 = 8,17$). Ceci montre l'existence d'une relaxation supplémentaire à haute fréquence (diélectrique).

C.IV.3. Calcul des rapports des contributions ioniques et électroniques.

Le calcul direct des coefficients EO via les équations C-1 et C-2 nécessite la connaissance du facteur g et la mesure des sections efficaces absolues de diffusion Raman. Ceci entraînerait des calculs très laborieux. Nous faisons le choix de déterminer des rapports des contributions afin de nous affranchir de g .

Par ailleurs, l'intensité dépend de plusieurs paramètres expérimentaux comme le spectromètre utilisé (Raman ou μ -Raman), la focalisation du faisceau laser dans le cristal, la température... Afin que les intensités soient 'apparemment' mesurées dans les mêmes conditions, les spectres sont normalisés en les rapportant au même plan de diffusion.

Par exemple, le rapport r_{13}^{el}/r_{13}^{io} fait appel aux deux spectres $X(yy)\bar{X}$ et $Z(yy)\bar{Z}$ enregistrés dans des plans de diffusion différents ($X\bar{X}$ et $Z\bar{Z}$), donc dans des conditions expérimentales différentes. Pour s'affranchir de ce problème, ces spectres sont normalisés au même plan XY :

- Le passage du plan $X\bar{X}$ au plan XY est fait via le mode $A_{1TO}(b)$ visible dans ces deux plans (Tableau C-1). Ainsi, la normalisation du mode $A_{1TO}(b)$ ($X(zz)\bar{X}$) du plan $X\bar{X}$ au mode $A_{1TO}(b)$ ($X(zz)Y$) du plan XY, permet d'avoir le facteur de passage entre ces deux plans (7,14). Et par la suite, pour normaliser le spectre $X(yy)\bar{X}$ au plan XY il faut multiplier ce spectre par 7,14.
- Le passage du plan $Z\bar{Z}$ au plan XY est fait via le mode $B_2(d)$ visible dans ces deux plans (Tableau C-1). En procédant de la même façon que précédemment, pour normaliser le spectre $Z(yy)\bar{Z}$ au plan XY il faut multiplier ce spectre par 1,24.

Remarque :

Pour comparer les différentes contributions aux coefficients EO, tous les spectres utilisés sont normalisés au plan (XY).

Connaissant les fréquences, les forces d'oscillateurs et les intensités intégrées normalisées au même plan (XY) des différents modes, on peut évaluer les contributions ioniques et électroniques à un facteur près g (le facteur géométrique). Les résultats des calculs des forces d'oscillateurs (F_O), les polarisabilités différentielles Raman (α et β) et les contributions ioniques et électroniques (r_{io} et r_{el}), sont reportés aux tableaux C-13, 14 et 15 suivants. Evidemment, seuls les modes présentant une section efficace et une force d'oscillateur importantes sont considérés dans les calculs de r .

r_{13}						
ω_{TO}^i	ω_{LO}^i	F_O	α^i	β^i	r_{el}^*	r_{io}^*
156	165	0,4426	0,0118	0,0049	$-1,38 \cdot 10^{-8}$	$-7,57 \cdot 10^{-6}$
255	274	0,4799	0,0137	0,0055	$9,66 \cdot 10^{-8}$	$-5,56 \cdot 10^{-6}$
341	363	0,2597	0,0180	0,0054	$1,01 \cdot 10^{-6}$	$-4,19 \cdot 10^{-6}$
506	509	0,0264	0,0103	0,0039	$4,45 \cdot 10^{-8}$	$-4,96 \cdot 10^{-7}$
687	697	0,0703	0,0183	0,0041	$4,85 \cdot 10^{-7}$	$-1,06 \cdot 10^{-6}$
778	785	0,0438	0,0499	0,0207	$-1,40 \cdot 10^{-8}$	$-2,01 \cdot 10^{-6}$
Sommes :					$1,61 \cdot 10^{-6}$	$-2,09 \cdot 10^{-5}$

Tableau C-13 : Résultats des calculs pour les modes $A_1(a)$ et le coefficient r_{13} associé.

L'astérisque (*) placé après les coefficients électronique et ionique, rappelle que ces coefficients sont donnés à un facteur près (g).

r_{51}						
ω_{TO}^i	ω_{LO}^i	F_O	α^i	β^i	r_{el}^*	r_{io}^*
103	111	0,6856	0,00387	0,00101	$1,57 \cdot 10^{-6}$	$-4,91 \cdot 10^{-6}$
117	123	0,1368	0,00252	0,00081	$1,95 \cdot 10^{-7}$	$-1,26 \cdot 10^{-6}$
201	209	0,2117	0,00873	0,00359	$-2,33 \cdot 10^{-7}$	$-3,16 \cdot 10^{-6}$
Sommes :					$1,53 \cdot 10^{-6}$	$-9,33 \cdot 10^{-6}$

Tableau C-14 : Résultats des calculs pour les modes $E(e)$ et le coefficient r_{51} associé.

r_{33}			
ω_{TO}^i	F_O	α^i	r_{io}^*
156	0,4426	0,01521	$-1,08 \cdot 10^{-5}$
255	0,4799	0,01187	$-5,35 \cdot 10^{-6}$
335	0,2597	0,00962	$-2,43 \cdot 10^{-6}$
507	0,0264	0,01238	$-6,59 \cdot 10^{-7}$
779	0,0438	0,04847	$-2,16 \cdot 10^{-6}$
Somme :			$-2,14 \cdot 10^{-5}$

Tableau C-15 : Résultats des calculs pour les modes $A_{1TO}(b)$ et le coefficient r_{33} associé. Rappelons qu'il n'est pas possible d'accéder à la contribution électronique puisque les phonons $A_{1LO}(b)$ ne peuvent pas être mesurés.

Les valeurs des contributions électronique et ionique données ci-dessus sont obtenues à un facteur géométrique près, identique pour tous les coefficients.

Pour surmonter le problème des conditions expérimentales qui interviennent dans les calculs des valeurs des contributions électronique et ionique au coefficient EO, on utilise les rapports des contributions. Les valeurs de ces ratios sont données dans le tableau suivant :

$\frac{r^{io}}{r^{el}}$	$\frac{\Gamma_{51}^{io}}{\Gamma_{51}^{el}} \approx -6,10$	$\frac{\Gamma_{51}^{io}}{\Gamma_{13}^{el}} \approx -5,79$	$\frac{\Gamma_{13}^{io}}{\Gamma_{13}^{el}} \approx -12,98$
	$\frac{\Gamma_{13}^{io}}{\Gamma_{51}^{el}} \approx -13,66$	$\frac{\Gamma_{33}^{io}}{\Gamma_{51}^{el}} \approx -13,99$	$\frac{\Gamma_{33}^{io}}{\Gamma_{13}^{el}} \approx -13,29$
$\frac{r^{el}}{r^{el}} \& \frac{r^{io}}{r^{io}}$	$\frac{\Gamma_{13}^{el}}{\Gamma_{51}^{el}} \approx 1,05$	$\frac{\Gamma_{13}^{io}}{\Gamma_{33}^{io}} \approx 0,98$	$\frac{\Gamma_{13}^{io}}{\Gamma_{51}^{io}} \approx 2,24$

Tableau C-16 : Résultats du calcul des rapports des contributions EO.

On constate que :

- les contributions ioniques sont plus grandes que les contributions électroniques :

$$\left| r_{51}^{io} \right| \approx 6 * r_{51}^{el} \qquad \left| r_{13}^{io} \right| \approx 13 * r_{13}^{el}$$

- les contributions ioniques des coefficients EO r_{13} et r_{33} sont du même ordre de grandeur, et sont plus grandes que celle du coefficient r_{51} :

$$r_{33}^{io} \approx r_{13}^{io} \approx 2,24 * r_{51}^{io}$$

- les contributions électroniques des coefficients EO r_{13} et r_{51} sont équivalentes :

$$r_{51}^{el} \approx r_{13}^{el}$$

Les deux lignes $\frac{r^{io}}{r^{el}}$ seront utilisées plus bas pour évaluer les contributions ioniques des coefficients EO.

C.V. Origine des propriétés EO et optique NL dans LTB.

On peut tirer un certain nombre de conclusions et interpréter les propriétés EO et ONL dans LTB à partir des informations déduites de la diffusion Raman. En effet, en identifiant les différents types de mouvements responsables des raies Raman, il est possible de déterminer la contribution vibratoire des coefficients EO ioniques et par la suite de remonter aux mécanismes responsables des effets EO et ONL dans LTB.

Les tableaux suivants résument les résultats du calcul des pourcentages des modes dans les différentes contributions aux coefficients EO :

Participations au coefficient r_{13} (modes $A_1(a)$)			
ω_{TO}^i	ω_{LO}^i	$r_{el} (\%)$	$r_{io} (\%)$
156	165	1	36
255	274	5	27
341	363	61	20
506	509	3	2
687	697	29	5
778	785	1	10

Participations au coefficient r_{33} (modes $A_1(b)$)	
ω_{TO}^i	$r_{io} (\%)$
156	50,4
255	25,1
335	11,3
507	3,1
779	10,1

Participations au coefficient r_{51} (modes E)			
ω_{TO}^i	ω_{LO}^i	$r_{el} (\%)$	$r_{io} (\%)$
103	111	79	53
117	123	10	13
201	209	11	34

Tableaux C-17 : Participations de chaque mode aux contributions ionique et électronique des coefficients EO. Rappelons que les contributions ioniques ne dépendent que des modes TO, alors que les contributions électroniques dépendent à la fois des modes TO et LO.

On peut remarquer que la raie A_{1TO} à 156cm^{-1} est essentielle dans la valeur de r_{33} , mais moins importante dans la valeur r_{13} , pour laquelle la contribution du deuxième mode à 255cm^{-1} lui est équivalente. Logiquement, seules les raies, donc les mouvements à 'basse fréquence' inférieur à 10THz , sont prépondérantes dans les valeurs des coefficients EO.

Les différentes raies Raman étant caractérisées dans la partie consacrée à l'attribution des raies aux mouvements ioniques (C-III), il est donc possible d'évaluer l'origine vibratoire des contributions à l'effet EO.

	ORIGINE DU COEFFICIENT EO ELECTRONIQUE	ORIGINE DU COEFFICIENT EO IONIQUE
r_{33}		50% Rotation et translation du réseau. 25% Vibration de LiO_6 . 25% Les élongations de BO_4 (symétrique et asymétrique)
r_{13}	64% l'élongation symétrique de BO_4 . 29% Déformation asymétrique de BO_3 .	36% Rotation et translation du réseau. 27% Vibration de LiO_6 . 32% Les élongations de BO_4 (symétrique et asymétrique)
r_{51}	89% Rotation et translation du réseau. 11% Flexion des liaisons de tétraèdre BO_4 .	66% Rotation et translation du réseau. 34% Flexion des liaisons de tétraèdre BO_4 .

Tableaux C-18 : Relations entre les mouvements vibratoires et les contributions ionique et électronique aux coefficients EO.

Le calcul des pourcentages indique que :

- Les mouvements de rotation et translation du réseau correspondent au mécanisme principal dans les contributions ioniques aux coefficients EO.
- La contribution électronique au coefficient r_{13} peut être attribuée à la distorsion des nuages électroniques due aux mouvements des groupes BO_4 et BO_3 .
- La contribution électronique au coefficient r_{51} est essentiellement due aux mouvements de rotation et translation du réseau.

En se basant sur les résultats du tableau C-18, la contribution ionique aux coefficients EO est essentiellement due au groupement BO_4 , LiO_6 et à la rotation et translation du réseau. Ceci peut être rapproché des résultats de l'étude des bandes d'énergie électronique dans LTB[10], qui montre que les liaisons dans le groupement BO_3 sont principalement covalentes, alors que dans les groupements de LiO_4 et LiO_6 sont principalement ioniques.

Les liaisons covalentes, peu déformables, participent peu aux propriétés EO ioniques mais contribuent aux propriétés EO électroniques. Par contre, les liaisons ioniques déformables sont associées aux coefficients EO ioniques.

Le fait que r_{13} et r_{33} soient bien plus élevés expérimentalement que r_{51} montre que les mouvements selon l'axe Z sont plus importants que les mouvements dans le plan normal à Z.

C.VI. Evaluation des différentes contributions aux coefficients EO.

Ce paragraphe est composé de deux parties. D'abord, on va présenter plusieurs éléments permettant de montrer que les contributions acoustiques ne sont pas négligeables, contrairement à certains borates (β -BBO). Puis, on va trouver dans la deuxième partie, une évaluation de cette contribution, ainsi que les contributions hautes fréquences.

C.VI.1. Quelques éléments montrent que les contributions acoustiques ne sont pas négligeables.

C.VI.1.1. Diélectrique.

La différence entre les contributions basses fréquences (ϵ_{ij}^T) et hautes fréquences (ϵ_{ij}^S) peut être exprimée en fonction des constantes piézo-électriques à contrainte constante (e_{im}) et à déformation constante (d_{jm}), par la relation :

$$\epsilon_{ij}^T - \epsilon_{ij}^S = \sum_m e_{im} d_{jm} \quad \text{Equation C-4}$$

Connaissant les formes des tenseurs et les valeurs des éléments des tenseurs e_{im} (effet PE inverse) et d_{ij} (effet PE direct) pour LTB, données dans le Chapitre A, le développement de cette relation donne :

$$\begin{cases} \epsilon_1^T - \epsilon_1^S = e_{15} d_{15} = 0,43 \\ \epsilon_3^T - \epsilon_3^S = 2 e_{31} d_{31} + e_{33} d_{33} = 2,03 \end{cases} \quad \text{Equation C-5}$$

Ces deux différences ne sont pas négligeables, surtout pour $\epsilon_3^T - \epsilon_3^S$, on peut imaginer qu'il en est de même pour les différences des contributions basses et hautes fréquences des coefficients EO, et par la suite, que les contributions acoustiques ne sont pas négligeables.

C.VI.1.2. Contributions acoustiques aux coefficients EO.

Le développement de l'équation C-6, en tenant compte des expressions des éléments du tenseur photoélastique (p_{ij}) et piézoélectrique (d_{ij}) du LTB, définies dans le chapitre A, permet d'écrire les contributions acoustiques (r^{ac}) en fonction des coefficients p_{ij} et d_{ij} :

$$r_{ij,K}^{ac} = \sum_{l,m=1}^3 p_{ij,lm} d_{K,lm} \quad \text{Equation C-6}$$

$$\begin{cases} r_{13}^{ac} = d_{31}(p_{11} + p_{12}) + d_{33}p_{13} \\ r_{33}^{ac} = 2d_{31}p_{31} + d_{33}p_{33} \\ r_{15}^{ac} = 2d_{15}p_{44} \end{cases} \quad \text{Equation C-7}$$

Les valeurs des coefficients piézoélectriques sont données dans la littérature ; cependant, les coefficients photoélastiques sont inconnus. On ne peut qu'exprimer les contributions acoustiques en fonction des coefficients photoélastiques :

$$\begin{cases} r_{13}^{ac} = -2,58(p_{11} + p_{12}) + 19,4p_{13} \\ r_{33}^{ac} = -5,16p_{31} + 19,4p_{33} \\ r_{15}^{ac} = 16,4p_{44} \end{cases} \quad \text{Equation C-8}$$

En raison des grandes valeurs des coefficients piézo-électriques, les contributions acoustiques aux coefficients EO ne peuvent pas être négligeables. En effet, des coefficients photoélastiques, même de l'ordre de 0,1 (paragraphe A-VII), vont engendrer les contributions acoustiques suivantes :

$$r_{13}^{ac} = r_{33}^{ac} = 1,42 \text{ pm/V} \quad r_{15}^{ac} = 1.64 \text{ pm/V}$$

Ces contributions sont comparables aux contributions basses fréquences r^T .

C.VI.2. Les relations entre les différentes contributions aux coefficients EO.

L'équation C-9 permet de remonter à la contribution ionique si on connaît le coefficient EO haute fréquence r^S (à déformation constante) et la contribution électronique r^{el} .

$$r_{ij,k}^s = r_{ij,k}^{io} + r_{ij,k}^e$$

Equation C-9

Les contributions électroniques aux coefficients EO, reliées à la fois aux modes TO et LO de la diffusion Raman, sont aussi obtenues à partir de la relation [16] :

$$r_{ij,k}^{el} = -\frac{4}{n_i^2 n_j^2} d_{k,ij}^{GSH}$$

Equation C-10

Où : d^{GSH} , les coefficients de génération de seconde harmonique, et n_i , les indices de réfraction à la fréquence du laser.

L'application de l'équation C-10 permet de calculer les contributions électroniques à partir des résultats bibliographiques présentés dans le chapitre A :

$d_{15}^{GSH} = d_{31}^{GSH} = 0,073$		$d_{33}^{GSH} = 0,55$	[pm/V]
$r_{51}^{el} = -0,05$	$r_{13}^{el} = -0,04$	$r_{33}^{el} = -0,37$	[pm/V]

Tableau C-19 : Les contributions électroniques aux coefficients EO du LTB.

Les contributions électroniques r_{13} et r_{51} sont très proches. Ce résultat est à rapprocher des calculs déduits des spectres Raman, qui prédisent un rapport proche de 1 entre ces deux contributions.

Les contributions hautes fréquences r^s peuvent être calculées par deux méthodes :

- Par la mesure des coefficients EO du cristal bloqué mécaniquement ou par l'application d'un champ de modulation de fréquence supérieure à celle des résonances acoustiques.
- Par le calcul de la contribution acoustique. En effet, l'équation C-11 permet de calculer les coefficient EO r^s , connaissant les coefficients EO à basse fréquence r^T et la contribution acoustique r^{ac} (C-12):

$$r_{ij,k}^s = r_{ij,k}^T - r_{ij,k}^{ac} \quad \text{Equation C-11}$$

$$r_{ij,k}^{ac} = \sum_{l,m=1}^3 p_{ij,lm} d_{k,lm} \quad \text{Equation C-12}$$

Ainsi, le calcul de la contribution ionique nécessite soit la connaissance de r^s , soit la connaissance de r^T et r^{ac} ; ce dernier peut être exprimé en fonction des coefficients photoélastiques 'p_{ij,lm}' et les coefficients piézo-électriques 'd_{k,lm}' (Equation C-12).

Or, les données concernant LTB dans la littérature sont limitées. En effet, seules les valeurs des r^T et celles des coefficients piézo-électriques sont reportées dans la littérature [17, 18].

C.VI.3. Evaluations des contributions r^s et r^{ac} à partir des résultats Raman.

A partir des valeurs des ratios des contributions ionique et électronique de la diffusion Raman (Tableau C-16) et des valeurs des contributions électroniques calculées précédemment (Tableau C-19), il est possible de remonter aux contributions ioniques, puis, via les équations C-9 et C-11, d'évaluer les contributions r^s et par la suite, les contributions r^{ac} (le protocole de calcul est résumé dans le graphe ci-dessous). Les évaluations des contributions ioniques, électroniques et acoustiques sont données dans le tableau C-20.

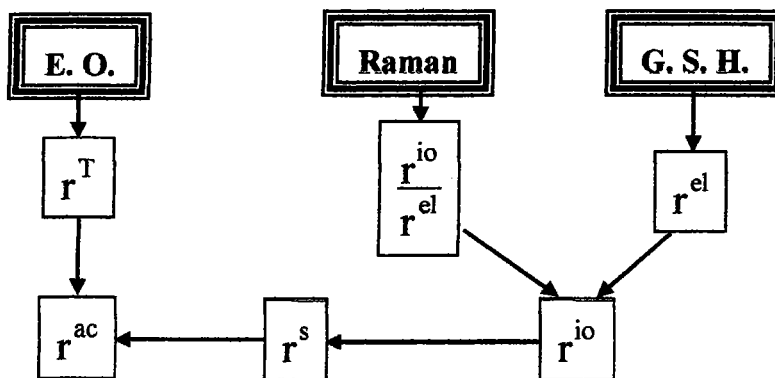


Figure C-14 : Protocole de calcul des différentes contributions aux coefficients EO.

Coefficients [pm/V]	r_{51}	r_{33}	r_{13}
Ratios	$\frac{r_{51}^{io}}{r_{13}^{el}} \& \frac{r_{51}^{io}}{r_{51}^{el}}$	$\frac{r_{33}^{io}}{r_{51}^{el}} \& \frac{r_{33}^{io}}{r_{13}^{el}}$	$\frac{r_{13}^{io}}{r_{51}^{el}} \& \frac{r_{13}^{io}}{r_{13}^{el}}$
Coefficient EO total r^T	-0,11 [18]	3,84	3,91
Contribution électronique r^{el}	-0,05	-0,37	-0,04
Contribution ionique r^{io}	0,26	0,61	0,6
Contribution haute fréquence r^s	0,21	0,24	0,56
Contribution acoustique r^a	-0,32	3,6	3,35

Tableaux C-20 : Evaluations des différentes contributions aux coefficients EO.

Les résultats des calculs des contributions aux coefficients EO dans LTB montrent, d'une part, que les coefficients EO r_{33} et r_{13} sont essentiellement d'origine acoustique. D'autre part, ils révèlent que la contribution acoustique suivant l'axe optique 'z' est dix fois plus grande que celle suivant les deux autres axes 'x' et 'y'. Cela concorde avec les résultats de la dispersion des constantes diélectriques en fonction de la fréquence, où on a montré le grand écart entre les valeurs basses et hautes fréquences de ϵ'_z et le caractère négligeable de ce écart dans les deux autres directions.

C.VII. Conclusion

Les spectres Raman enregistrés dans les différentes configurations possibles, aussi bien en diffusion à angle droit qu'en rétro diffusion, nous ont permis d'obtenir les résultats principaux suivants :

On a enregistré, à température ambiante et dans la plage de fréquence 0-1600 cm^{-1} , les spectres des modes actifs en Raman correspondant aux différents éléments des tenseurs de polarisabilité. Ainsi, on a détecté, pour la première fois, les modes B_1 et $A(a)$.

Alors que la théorie des groupes prévoit $18A_1 + 19B_1 + 19B_2 + 39E$ modes normaux, nous avons observé la quasi-totalité des raies : 18 A_1 , 18 B_1 , 18 B_2 et 38 E. Les modes manquants peuvent être cachés par des modes plus intenses, ou ceux-ci sont de trop faibles intensités.

L'attribution des modes de vibration de LTB, apparaissant dans les différents spectres, a été effectuée en décomposant la structure en quatre groupements BO_3 , BO_4 , LiO_4 et LiO_6 . Les spectres présentent deux zones distinctes :

- 0 à 190 cm^{-1} correspond aux vibrations externes dues aux rotations et aux translations du réseau.
- 190 à 1600 cm^{-1} correspond aux vibrations internes dues aux mouvements des quatre groupes ci-dessus.

Le calcul des contributions ionique et électronique aux coefficients EO, à partir des propriétés dynamiques déduites des résultats de la diffusion Raman dans LTB, a permis d'évaluer l'origine des mouvements associés aux contributions à l'effet EO :

- Les mouvements de rotation et translation du réseau correspondent au mécanisme principal dans les contributions ioniques aux coefficients EO.
- La contribution électronique au coefficient r_{13} peut être attribuée à la distorsion des nuages électroniques due aux mouvements des groupes BO_4 et BO_3 .
- La contribution électronique au coefficient r_{51} est essentiellement due aux mouvements de rotation et translation du réseau.



Les contributions ioniques des coefficients EO r_{13} et r_{33} sont du même ordre de grandeur, et sont plus grandes que celles du coefficient r_{51} . Cette différence est due au groupement LiO_6 qui est actif dans les deux premiers coefficients et inactif dans le troisième.

Enfin, on a estimé les contributions ionique, haute fréquence et acoustique aux coefficients EO. On a ainsi montré que les coefficients EO r_{33} et r_{13} sont essentiellement d'origine acoustique.

- ¹ I. P. KAMINOV and W. D. JOHNSON, Phys. Rev. **160-3** (1969) 519.
- ² R. LOUDON : ADV. Phys. **13-52** (1964) 423-482.
- ³ W. D. JOHNSON : Phys. Rev. B. **4-8** (1967) 3494.
- ⁴ B. MOHAMADO : Contribution a l'étude des propriétés dynamiques et optiques non linéaire des ferroélectriques de la famille KTiOPO_4 par spectroscopie optique, Thèse de l'Université de Metz (1993).
- ⁵ P. NEY : Etudes de l'origine des propriétés électrooptique et optique non linéaire d'un composé de la famille des borates : Le Metaborate de Baryum (β -BBO), Thèse de l'Université de Metz 1998.
- ⁶ R. MOURAS : Etude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, photoréfractives et électrooptiques des cristaux de Niobate de Lithium purs et dopés, Thèse de l'Université de Metz 2002.
- ⁷ G. PAUL et W. TAYLOR : Raman spectrum of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, J. PHYS. C : Solid state phy. **15** (1982) 1753-1764.
- ⁸ S. I. FURUSAWA, S. TANGE, Y. ISHIBASHI and al. : Raman scattering study of Lithium Diborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) single crystal, J. of the Phy. Society of japan **59-5** (1990) 1825-1830.
- ⁹ M. M. ILCZYSZYN : Vibrational studies of the ferroelastic crystal-betaine borate. Part I. Vibrational investigation of the paraelastic phase. Journal of Molecular Structure, **519** (2000) 257-274.
- ¹⁰ V. ADAMIV, Y. BURAK, I. KITYK, J. KASPERCZYK and al : Nonlinear optical properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal doped with potassium and silver, Optical materials, **8** (1997) 207-213.
- ¹¹ Y. BURAK, Y. DOVGIL, I. KITYK : Longitudinal-transverse splitting of phonon modes in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals, Zhurnal prikladnoi spektroskopii, **52-1** (1990) 126-129.
- ¹² Y. LIN, G. XIONG and al. : High-pressure Raman spectra of lithium tetraborate crystals and pressure induced phase translations, J. Phys. Solids, **55-1** (1994) 113-117.
- ¹³ Y. JIANG, Y. WANG and L. ZENG : Analysis of Raman spectra of LiB_3O_5 single crystals, journal of Raman spectroscopy, **27** (1996) 601-607.
- ¹⁴ W. YUFANG, L. JIANJUN, H. SHIFEN and al. : Raman and infrared reflectance spectra study of $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$, Spectrochimica acta, part A **55** (1999) 2565-2571.
- ¹⁵ M.D. FONTANA : Mode mou et fluctuations critiques dans les transitions de phase successives de KNbO_3 , Thèse (1985).
- ¹⁶ S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO : Electrooptical and nonlinear optical properties of crystals, Appl. Solid State Science, R. Wolfe ed., 3, Academic Press (1972).
- ¹⁷ T. SHIOSAKI, M. ADACHI AND al. : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, IEEE p(1986) 455-464.
- ¹⁸ L. BOHATY, S. HAUSSUHL, J. LIEBERTZ: Electrooptical coefficients and temperature and pressure derivatives of the elastic constants of tetragonal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, CRYT. RES. TECHNOL. **24** (1989) 1159-1163.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Conclusions générales

La présence d'une croissance de cristaux tirés par la méthode Czochralski dans notre laboratoire, nous a permis de disposer de cristaux de LTB de bonne qualité optique taillés et polis selon nos besoins.

Les mesures des coefficients électrooptiques de LTB ont été effectuées à l'aide d'une méthode basée sur la compensation d'un déphasage induit par l'application d'un champ électrique sur le cristal. Cette méthode nous a permis de mesurer les coefficients EO avec une grande précision.

L'étude des coefficients EO r_{33} et r_{13} en fonction du champ DC, a montré une augmentation de ces coefficients avec le champ électrique appliqué jusqu'à une valeur de saturation à 600KV/m, les valeurs des coefficients EO sont alors :

$$r_{13} = 3,91 \pm 0,07 \text{ pm/V} \qquad r_{33} = 3,84 \pm 0,17 \text{ pm/V.}$$

Cette dépendance des coefficients EO r_{13} et r_{33} à la tension appliquée sur le cristal est due à l'existence d'un champ de charge d'espace qui écran le champ appliqué. Ce champ est engendré par la conductibilité des ions lithium le long de l'axe 'Z'.

Pour une meilleure caractérisation du cristal, nous avons fait une étude des propriétés diélectriques en fonction du champ électrique appliqué, de la fréquence et de l'état de réduction des échantillons. Les résultats les plus marquants sont :

- L'étude en fonction du champ électrique DC appliqué a montré la dépendance des propriétés diélectriques au champ DC, cette dépendance est similaire au comportement des coefficients EO en fonction du champ DC appliqué.

- Nous avons montré que parallèlement à l'axe optique et à basses fréquences (jusqu'à 10KHz), la polarisation induite dans le LTB provient de la formation d'une zone de charge d'espace due à la conductibilité ionique du lithium.
- La réponse diélectrique dépend des conditions de traitement du matériau.

Les mesures basses fréquences des coefficients électrooptiques permettent d'accéder au coefficient électrooptique total r , qui comprend un terme acoustique et une composante haute fréquence r^S mettant en jeu des contributions ionique et électronique. L'étude complète des spectres Raman a permis de remonter aux différentes contributions dans les coefficients EO total.

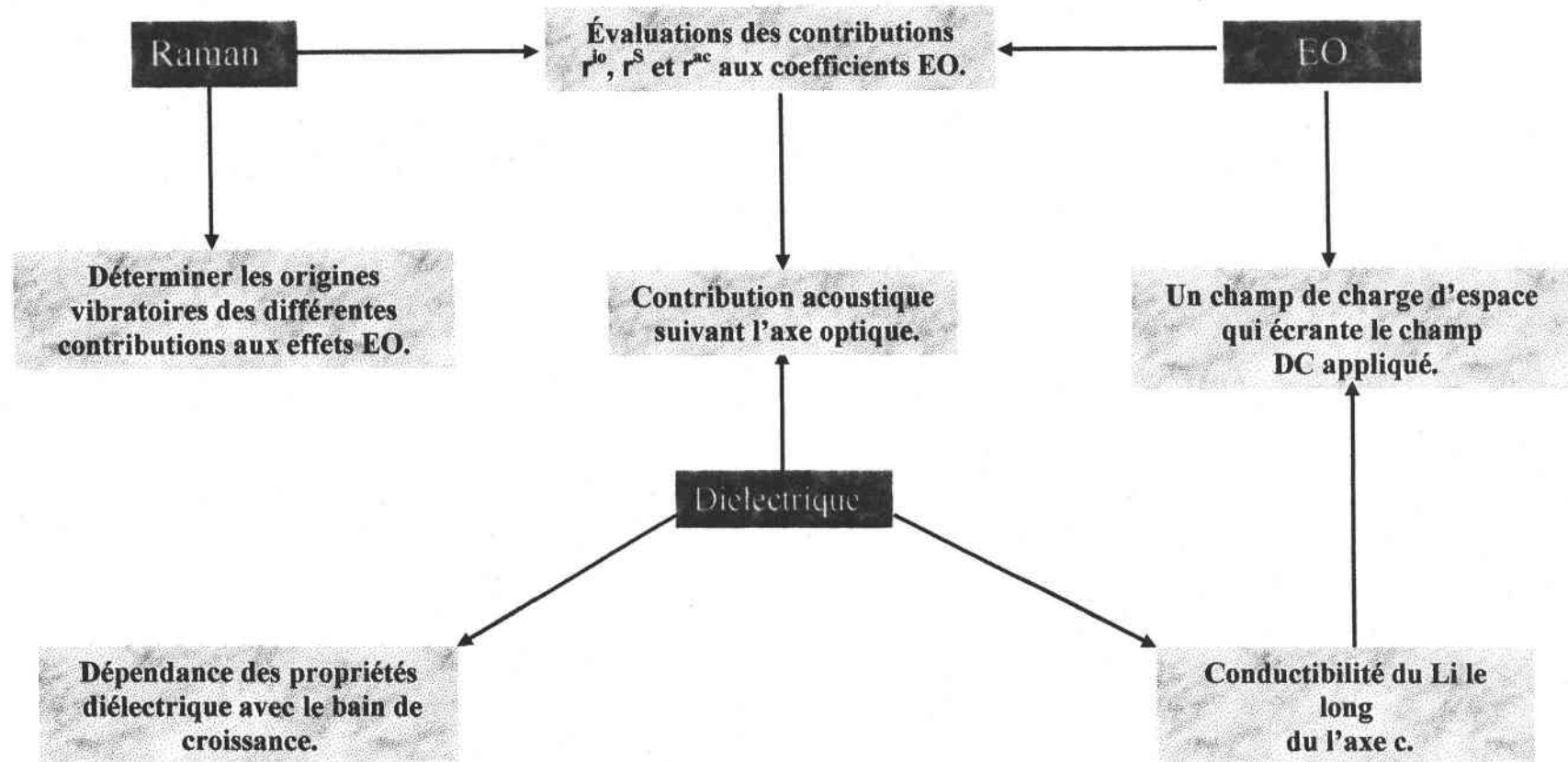
Les résultats obtenus ont montré que :

- les contributions ioniques des coefficients EO r_{13} et r_{33} sont de même ordre de grandeur, et elles sont plus grandes que celle du coefficient r_{51} .
- Les coefficients EO r_{33} et r_{13} sont essentiellement d'origine acoustique.

Nous avons aussi relié ces contributions aux vibrations et aux déformations du réseau cristallin de LTB. Ainsi nous avons montré que :

- Les mouvements de rotation et translation du réseau correspondent au mécanisme principal dans les contributions ioniques aux coefficients EO.
- La contribution électronique au coefficient r_{13} peut être attribuée à la distorsion des nuages électroniques due aux mouvements des groupes BO_4 et BO_3 ,
- La contribution électronique au coefficient r_{51} est essentiellement due aux mouvements de rotation et de translation du réseau.
- La différence entre les contributions ioniques des coefficients EO r_{13} et r_{33} et celle du coefficient r_{51} est due au groupement LiO_6 qui est actif dans les deux premiers coefficients et inactif dans le troisième.

Les différentes parties de l'étude sont résumées par l'organigramme ci-dessous :



Perspectives.

Ce travail devra être poursuivi afin de :

- Déterminer les contributions acoustiques par mesure directe, en continuant l'étude en fonction de la fréquence dans le montage interférométrique.
- Etudier les coefficients piézo-électrique (PE) de LTB, afin de vérifier s'il existe une dépendance de ces coefficients au champ DC appliqué sur le cristal. L'utilisation de la face arrière du cristal, au lieu du miroir dans le montage interférométrique, permet d'accéder aux coefficients PE.
- Etudier la dépendance des coefficients EO de LTB en fonction de la température. En effet, la littérature rapporte une dépendance des constantes diélectriques avec la température. Pour cela, un four régulé (de 0°C à 50°C, avec une précision de 0,1°C) et déjà mis en place sur le montage interférométrique.
- Déterminer les signes des coefficients EO de LTB et leurs relations avec le signe des pentes des droites de la dérive des points expérimentaux. En effet, on a remarqué que le signe des pentes ne change pas pour le même coefficient et que deux coefficients de signes différents ont des signes de pentes différents.
- Accéder aux contributions ionique et électronique dans d'autres borates, en utilisant ce modèle. Afin de déterminer des règles de famille.

Annexe I : Compléments EO.

I.1. Expressions des différences de marche optique.

Les méthodes donnant les expressions des coefficients EO, décrites dans ce mémoire, reposent sur le calcul des variations du chemin optique dues à l'application d'un champ électrique sur l'échantillon à caractériser. En effet, l'application d'un champ électrique sur un cristal modifie l'indice de réfraction par effet EO et une variation de la longueur par effet piézoélectrique. Cela se traduit par un déplacement des franges d'interférence. Dans ce qui suit, on va détailler le protocole de mesure et les équations nécessaires au calcul des coefficients EO.

Dans cette partie on va utiliser les notations suivantes :

n : Indice de réfraction.

d : Coefficient P-E du cristal.

r : Coefficient E-O.

L : Longueur du cristal dans la direction de la propagation du faisceau laser.

e : Distance entre les électrodes.

ε : La différence des distances des miroirs placé derrière le modulateur et le cristal par rapport à la séparatrice.

δ : Différence de marche optique.

sachant que l'indice 'm' se réfère au modulateur et l'indice 'E' se réfère à l'échantillon à caractériser.

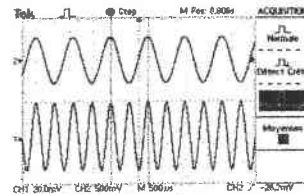
L'interféromètre de Michelson est réglé en coin d'air à l'aide des deux miroirs. Lorsque aucune tension n'est appliquée sur le modulateur et l'échantillon, la différence de marche est :

$$\delta_0 = 2[\varepsilon + L_m (n_m - 1) - L_E (n_E - 1)]$$

L'application d'une tension alternative sur le modulateur à une fréquence f déplace les franges alternativement autour de la position précédente (sans tension). Cela permet d'observer un signal modulé dont la fréquence et la forme dépendent de la position de la fente par rapport aux franges, autrement dit, le point de fonctionnement. Le protocole de mesure se compose de trois étapes :

1) On se positionne sur un point du doublement de fréquence (F_0 ou F_2 sur la courbe de transmission du montage : figure B-2) à l'aide du moteur et/ou la tension continue sur le modulateur E_{mi} . Cela engendra un signal à la fréquence $2f$ et une différence de marche (δ_i) entre les deux bras de l'interféromètre :

Signal à la fréquence $2f$ vu sur l'oscilloscope quand la fente est placée sur une frange sombre ou brillante



$$\delta_i = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) + L_m \Delta n_m(E_{mi}) + \Delta L_m(E_{mi})(n_m - 1) - L_E(n_E - 1)]$$

Δn et ΔL correspondent respectivement aux variations d'indice (effet électrooptique) et de longueur (effet piézo-électrique) du cristal modulateur sous l'action d'un champ électrique [1]. Elles s'expriment par :

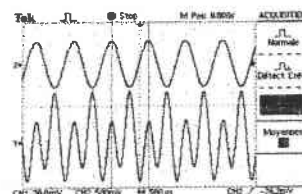
$$\Delta n_{ij} = -\frac{1}{2} n_{ij}^3 \sum_{k=1}^3 \pi_{j,k} E_k \tag{Equation 1}$$

$$\Delta L_{mn} = \sum_{k=1}^3 d_{k,mn} E_k L_{mn} \tag{Equation 2}$$

avec L_{mn} , la longueur de propagation dans la direction mn .

2) L'application d'une tension continue E_E sur l'échantillon, aura pour conséquence une variation de la différence de marche optique δ dans l'échantillon due aux effets électrooptique et piézoélectrique, et par la suite, un déplacement des franges et la perte du doublement de fréquence choisi :

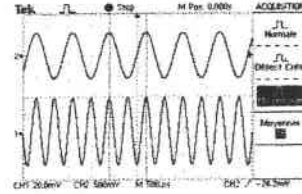
Déplacement des franges : Disparition du signal à $2f$.



$$\delta = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) + L_m \Delta n_m(E_{mi}) + \Delta L_m(E_{mi})(n_m - 1) - L_E(n_E - 1) - L_E \Delta n_E(E_E) - \Delta L_E(E_E)(n_E - 1)]$$

3) Pour rétablir le doublement de fréquence, on fait varier la différence de marche optique dans le modulateur en ajustant le champ continu sur le modulateur 'E_{mf}' de façon à retourner à la position initiale, la différence de marche δ_f est alors :

Repositionnement sur le point de fonctionnement de départ : signal à la fréquence 2f



$$\delta_f = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) + L_m \Delta n_m(E_{mf}) + \Delta L_m(E_{mf})(n_m - 1) - L_E(n_E - 1) - L_E \Delta n_E(E_E) - \Delta L_E(E_E)(n_E - 1)]$$

Le système de frange initial (caractérisé par δ_i) est identique à celui de l'état final (caractériser par δ_f) donc δ_i = δ_f :

$$L_E \Delta n_E(E_E) + \Delta L_E(E_E)(n_E - 1) = L_m [\Delta n_m(E_{mf}) - \Delta n_m(E_{mi})] + [\Delta L_m(E_{mf}) - \Delta L_m(E_{mi})](n_m - 1)$$

En remplaçant Δn et ΔL par leurs expressions (Equations 1 et 2), l'égalité précédente devient alors :

$$-\frac{1}{2} n_E^3 r_E L_E \frac{V_E}{e_E} + (n_E - 1) d_E L_E \frac{V_E}{e_E} = \underbrace{\frac{-\frac{1}{2} n_m^3 r_m L_m + (n_m - 1) d_m L_m}{I}}_{I} (V_{mf} - V_{mi})$$

Equation 3

La fraction I dépend uniquement des caractéristiques du modulateur. Il est possible d'évaluer ce terme en mesurant la tension 'V_m', qu'il faut appliquer sur le modulateur pour passer d'une frange sombre à une frange brillante. Sachant que ce passage correspond à une différence de marche optique de $\frac{\lambda}{2}$, il est alors possible de montrer que :

$$2 \left[-\frac{1}{2} n_m^3 r_m L_m + (n_m - 1) d_m L_m \right] \frac{V_m}{e_m} = \frac{\lambda}{2}$$

Ainsi, en introduisant la constante du modulateur C_m définie par :

$$C_m = \frac{\lambda}{2V_m} = \frac{-n_m^3 r_m L_m + 2(n_m - 1)d_m L_m}{e_m}$$

l'équation I-3 devient :

$$-\frac{1}{2} n_E^3 r_E L_E \frac{V_E}{e_E} + (n_E - 1)d_E L_E \frac{V_E}{e_E} = C_m (V_{mf} - V_{mi})$$

et le coefficient EO de l'échantillon r_E est obtenu par l'équation :

$$r_E = \underbrace{-\frac{e_E}{L_E} \left(\frac{1}{n_E}\right)^3 C_{mod} \frac{V_{mf} - V_{mi}}{V_E}}_{r^*} + \underbrace{2 \frac{n_E - 1}{n_E^3} d_E}_{r_p} \quad \text{Equation 4}$$

r^* et r_p sont respectivement les coefficients EO apparent et piézoélectrique.

I.2. Calcul des incertitudes.

L'incertitude relative sur le coefficient EO s'exprime :

$$\Delta r = \Delta r^* + \Delta r_p$$

Avec :

$$\frac{\Delta r_p}{r_p} = 3 \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta n}{n-1} + \frac{\Delta d}{d}$$

$$\frac{\Delta r^*}{r^*} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta L}{L} + 3 \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta C_m}{C_m} + \frac{\Delta V_E}{V_E} + 2 \frac{\Delta V_m}{V_{mf} - V_{mi}}$$

Sachant que :

- $\frac{\Delta C_m}{C_m} \equiv 2 \frac{\Delta V_m}{V_{mf} - V_{mi}}$
- $\Delta V \approx 1V$ (Voltmètres)
- $\Delta e = \Delta L \approx 0,005$ mm (Palmer)
- $\Delta n \approx 10^{-6}$ [2]
- $\Delta d \approx 0,01$ pm/V [3]

Alors :

$$\Delta r_p \approx 0,004$$

$$\frac{\Delta r^*}{r^*} = 0,002 + \frac{1}{V_E} + 3 \frac{1}{V_{mf} - V_{mi}}$$

Ainsi, par exemple, pour les deux premiers points de chaque courbe des figures B-4 et B-5, et qui sont caractérisés par les données ci-dessous, il est possible d'évaluer l'incertitude relative par :

- $r_{13} = 3,4 \text{ pm/V}$, $V_E = 1200\text{V}$ et $V_{mf} - V_{mi} = 219\text{V}$ alors $\Delta r_{13}^* \cong 0,04$ et par la suite $\Delta r_{13}/r_{13} \cong 1,3 \%$
- $r_{33} = 3,77 \text{ pm/V}$, $V_E = 1500\text{V}$ et $V_{mf} - V_{mi} = 279\text{V}$ alors $\Delta r_{33}^* \cong 0,04$ et par la suite $\Delta r_{33}/r_{33} \cong 1,1 \%$

On doit aussi tenir compte d'une autre source d'erreur due à la variation de la température entre deux points d'un enregistrement : $V_m(\text{à } V_E = 0\text{V})$ et $V_m(\text{à } V_E \neq 0\text{V})$. En effet, une fluctuation de température (ΔT) de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$ entraînera :

- 1) Une dilatation thermique du cristal (ΔL). Cette dilatation produira une différence de marche optique, δ_d , qui est liée au coefficient de dilatation thermique α (les valeurs de ce coefficient sont données dans le tableau A - 4), par :

$$\delta_d = n \cdot \Delta L = n \cdot L \cdot \alpha \cdot \Delta T \approx 42 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

- 2) Une variation de l'indice de réfraction : $\Delta n = 2,8 \cdot 10^{-6}$ [2], qui induit une différence de marche optique δ_n , donnée par :

$$\delta_n = L \cdot \Delta n \approx 7 \cdot 10^{-9} \text{ m}$$

La différence de marche optique total, $\delta_{\Delta T}$, due à une variation de température dans le cristal de $0,1 \text{ }^\circ\text{C}$, est égale : $\delta_{\Delta T} = \delta_n + \delta_d \approx 49 \cdot 10^{-9} \text{ m}$.

Par ailleurs, la différence de marche optique, δ_E , due à l'application d'une tension de 1500V au cristal et pour un coefficient EO d'ordre $3,8 \text{ pm/V}$, est égale : $\delta_E \approx 1,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

La comparaison de ces deux valeurs montre que $\delta_E \approx 2 \cdot \delta_{\Delta T}$. Pour minimiser les fluctuations du signal dues aux variations de température on utilise, d'une part, un filtre passe bande accordé sur le doublement de fréquence, et d'autre part, on fait un moyenne des courbes enregistrées sur l'oscilloscope. Ainsi, les fréquences de la fluctuation de la température sont filtrées, et elles n'interviennent plus dans les mesures.

I.3. Mesures électrooptiques en dynamique.

I.3.1. Principe.

La valeur des coefficients EO dépend de la fréquence de modulation ; cette dépendance est due aux différentes contributions (acoustiques, ioniques et électroniques).

L'application d'un champ électrique DC au cristal induit un retard optique par diminution ou augmentation du trajet du faisceau. Lorsqu'un champ dynamique sinusoïdal (AC) est superposé à ce champ, il induit un retard de phase dynamique supplémentaire centré au point précédent. Dans ce cas, l'effet EO comprend une composante statique et dynamique.

Nous avons choisi le point de doublement de fréquence, F_0 , comme point de fonctionnement lors des mesures en dynamique. Le protocole de mesure est le suivant :

- 1) Par déplacement de la fente sur le système de franges, on se positionne au milieu d'une frange sombre : point de fonctionnement F_0 .
- 2) L'application des tensions continues et alternative sur le cristal et le modulateur induit un retard de phase Γ_{cr} dans le bras du cristal et un autre Γ_m dans le bras du modulateur. Les deux tensions alternatives ont la même fréquence f .
- 3) Par ajustement des tensions continues et du déphasage entre les deux tensions alternatives, les deux ondes vibrent avec la même fréquence, la même amplitude et en opposition de phase. Ainsi, les interférences sont destructives et le signal observé est constant. Dans ce cas, les différences de marche optique dans le cristal et le modulateur sont égales ($\Gamma_{cr} = \Gamma_m$), et par la suite, on peut exprimer le coefficient EO par :

$$r_{ij,k} = \frac{d_{cr}}{L_{cr}} \left(\frac{1}{n_{cr}} \right)^3 C_{mod} \frac{V_m}{V_{cr}}$$

Avec V_m et V_{cr} , les tensions crête à crête appliquées respectivement sur le modulateur et le cristal.

Ceci est bien évidemment valable quelle que soit la fréquence du champ électrique appliqué. Néanmoins, en pratique, il s'avère nécessaire de distinguer les mesures effectuées en dynamique aux basses fréquences et aux hautes fréquences, car les bandes passantes des sources et des détecteurs optoélectroniques limitent l'utilisation de cette méthode en fréquence. Ainsi, pour obtenir avec une bonne précision la valeur du coefficient EO, plusieurs facteurs sont mis en jeu :

- Système de photo-détection : gain, rapport signal/bruit...
- Echantillon : valeurs des coefficients EO, rapport de longueur du cristal dans la direction de propagation du faisceau sur la distance entre les électrodes (d/L)...
- Performances de l'amplificateur haute tension : cette méthode nécessite deux amplificateurs permettant d'avoir en série, avec la tension AC, une tension d'offset DC. Cette dernière doit être élevée, surtout si l'effet EO dans le cristal à caractériser est faible.

1.3.2. Mesures.

L'étude diélectrique a montré l'existence d'une conductibilité basse fréquence attribuée à la conductibilité ionique du lithium dans LTB ; celle-ci perturbe le champ électrique appliqué au cristal et, par la suite, influe sur les mesures EO. Ainsi, pour avoir une valeur de coefficient électrooptique, il faut s'affranchir de la conductibilité des ions du lithium et donc travailler à une fréquence supérieure à la fréquence d'excitation de ces ions.

Pour mesurer les coefficients EO en fonction de la fréquence, nous avons utilisé la méthode de mesure en dynamique décrite précédemment. Cette méthode est basée sur l'application d'un signal sinusoïdal à l'échantillon. Nous avons fait un balayage de fréquence du signal de modulation de 2kHz à 30kHz. Cette limitation en fréquence est due principalement au rapport signal/bruit, relatif au signal détecté par la photo-diode. Ce rapport se dégrade au-delà de 30 kHz.

Les graphes de la figure I-1 montrent les résultats des mesures obtenues sur l'échantillon 5.

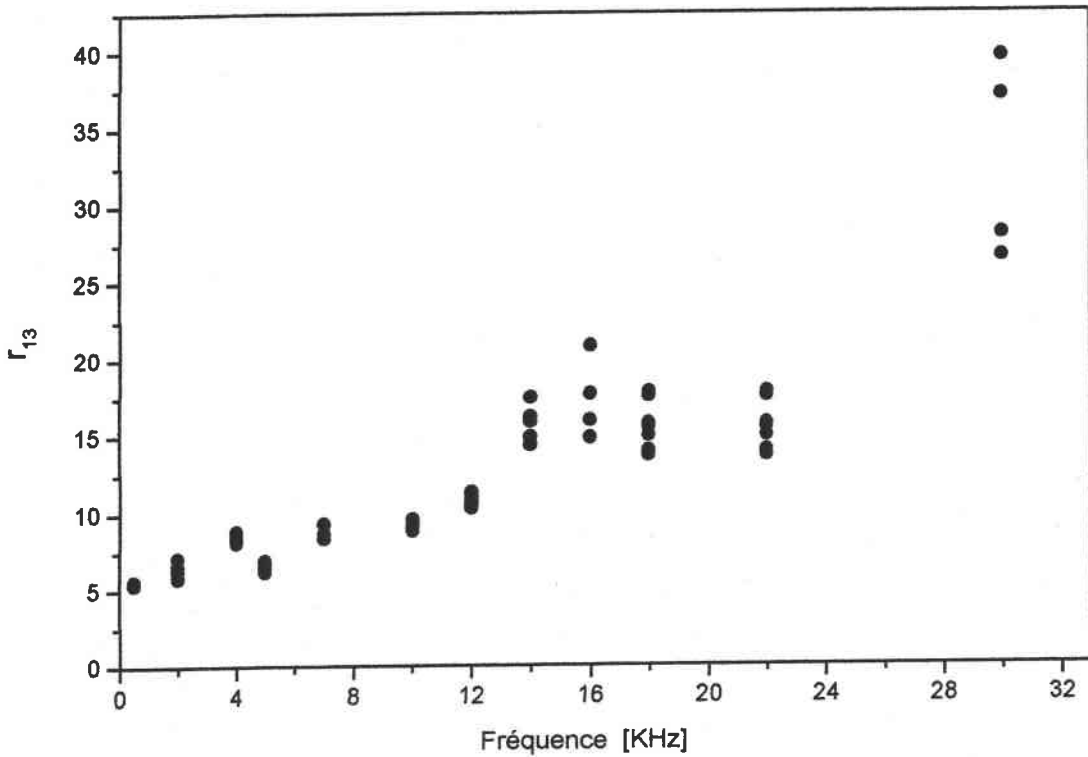
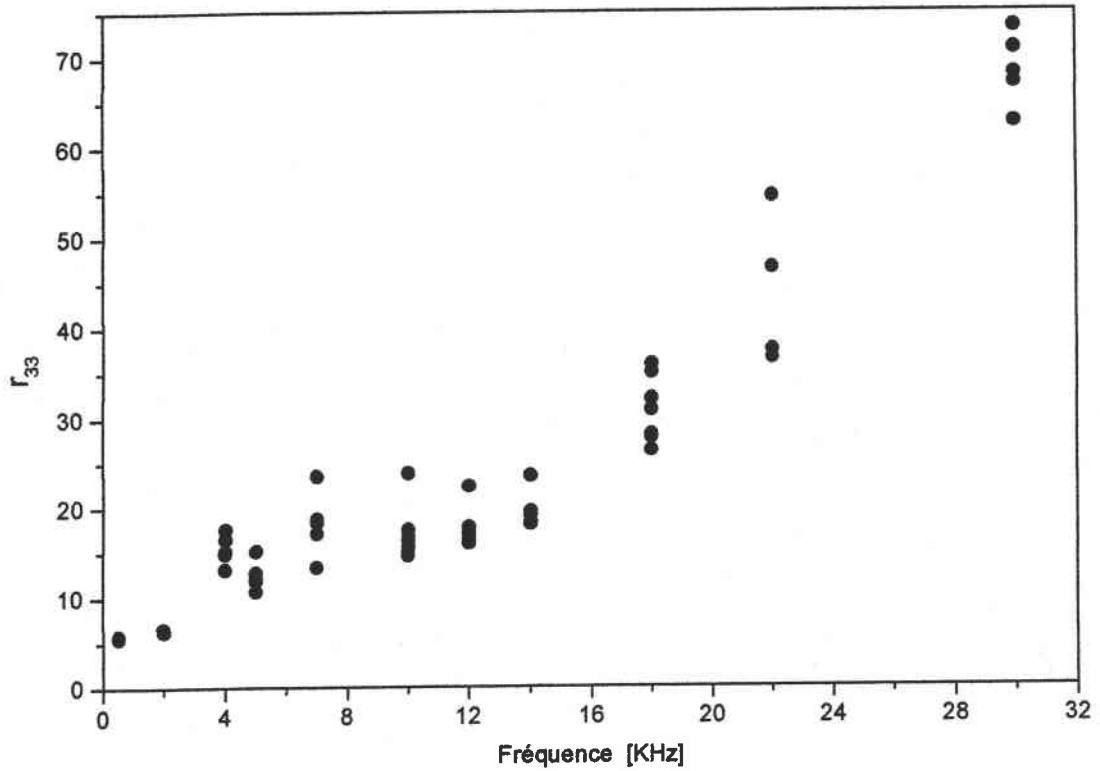


Figure 1 : Les coefficients électrooptiques r_{13} et r_{33} en fonction de la fréquence du champ électrique appliqué sur le cristal.

On remarque, d'une part, qu'aux basses fréquences (2KHz), on tend vers les valeurs des coefficients EO en statique, ainsi $r_{13} = 5,1 \text{ pm/V}$ et $r_{33} = 5,6 \text{ pm/V}$.

D'autre part, ces valeurs augmentent avec la fréquence. Ces augmentations ne peuvent pas être dues aux résonances acoustiques, puisque pour le même échantillon ces résonances sont situées au dessus de 700 KHz (Equation B-17).

Les résultats reportés dans les graphes ci-dessus sont obtenus sur le même échantillon. Néanmoins, ils fournissent des valeurs très dispersées ; cette dispersion augmente avec la fréquence. Cela est dû au rapport signal/bruit qui se dégrade en augmentant la fréquence. L'utilisation des outils de traitement de signal peut aider à minimiser cette dispersion.

D'autres paramètres peuvent augmenter la précision de cette méthode :

- 1) les performances du système de détection (utilisation d'un photomultiplicateur)
- 2) les performances de l'amplificateur haute tension. En effet, pour avoir plus de précision avec cette méthode, il faut que le déphasage induit dans le cristal par le champ électrique DC soit important. L'amplificateur doit donc permettre d'avoir, en série avec la tension AC, une tension DC élevée.

¹ J.F. NYE^o: Physical properties of crystals, Oxford Univ. Press, London and New York, (1957).

² T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda : Linear and nonlinear optical properties of Lithium Tetraborate, Solid State Communications. 107-5 (1998) 233-237.

³ T. SHIOSAKI, M. ADACHI AND al. : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, IEEE (1986) 455-464.

Annexe II : Modèle reliant les coefficients EO et ONL aux modes Raman.

Cette annexe décrit le modèle utilisé dans le chapitre C. Il relie les coefficients EO aux propriétés dynamiques déduites des résultats de la diffusion Raman. Les liens entre les propriétés EO et la diffusion Raman ont été établis par plusieurs auteurs [1-5] pour les cristaux non centro-symétriques.

L'effet EO désigne une variation d'indice produite par un champ électrique appliqué sur un cristal non centro-symétrique. Cette propriété peut être exprimée par l'équation :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = dB_{ij} = \sum_{k=1}^3 r_{ij,k}^T E_k \quad \text{Equation 1}$$

avec n et B_{ij} sont respectivement l'indice de réfraction et l'élément du tenseur d'imperméabilité, et r^T est le coefficient EO basse fréquence ou à contrainte constante.

La susceptibilité χ_{ij} , la permittivité (ϵ_{ij}) et la permittivité relative (ϵ_{ij}^r) sont reliées par :

$$n_{ij}^2 = \epsilon_{ij}^r = \frac{\epsilon_{ij}}{\epsilon_0} = 1 + \chi_{ij} \quad \text{Equation 2}$$

En combinant les équations 1 et 2, on peut exprimer l'effet EO en fonction de la susceptibilité :

$$dB_{ij} = d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = -\frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} d\chi_{ij} \quad \text{Equation 3}$$

où ϵ_{ii} et ϵ_{jj} sont les permittivités aux fréquences optiques.

II.1. Comportement en fréquence des coefficients EO linéaires.

L'effet EO peut être considéré comme la réponse d'un cristal non linéaire à l'interaction de deux ondes : le rayonnement laser de fréquence ω_L et le signal électrique de

modulation appliqué sur le cristal de fréquence ω_m . Selon le domaine de fréquence du champ modulant par rapport aux fréquences de résonances acoustique ω_a et optique ω_o , on distinguera plusieurs cas :

a) $\omega_m < \omega_a$

Aux basses fréquences, le cristal est libre de se déformer macroscopiquement. Le champ électrique appliqué induit des déformations piézoélectriques S_{lm} dans la direction lm . Et l'équation 1 peut s'écrire sous la forme :

$$r_{ij,k}^T = \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} = \underbrace{\frac{\delta B_{ij}(\omega_L)}{\delta S_{lm}} \Big|_{E_k}}_1 \underbrace{\frac{\delta S_{lm}}{\delta E_k(\omega_m)}}_2 + \underbrace{\frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Big|_{S_{lm}}}_3 \quad \text{Equation 4}$$

Le premier facteur du premier terme (1) caractérise l'effet photo-élastique à champ constant ($P_{ij,lm}$), qui décrit la variation de l'indice de réfraction sous l'effet d'une déformation.

Le deuxième facteur (2) caractérise l'effet piézo-électrique inverse mesuré à basse fréquence ($d_{k,lm}$).

Le deuxième terme (3) correspond à l'effet EO aux fréquences optiques $r_{ij,k}^S$, appelé aussi l'effet EO du cristal bloqué ou à déformation constante.

D'après ce qui précède l'équation 4 peut s'écrire sous la forme :

$$r_{ij,k}^T = \sum_{l,m=1}^3 p_{ij,lm} d_{k,lm} + r_{ij,k}^S \quad \text{Equation 5}$$

La contribution piézo-optique, appelée aussi contribution acoustique, donnée par le produit p et d , est dans certains matériaux du même ordre de grandeur que la contribution EO haute fréquence r^S .

b) $\omega_a < \omega_m < \omega_o$

Dans cette plage de fréquence, le cristal est considéré comme bloqué et le coefficient EO à déformation constante peut s'exprimer en fonction des coordonnées généralisées Q_k , associée à la vibration ionique dans la direction k :

$$r_{ij,k}^s = \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Bigg|_{S_{lm}} = \underbrace{\frac{\delta B_{ij}(\omega_L)}{\delta Q_k} \Bigg|_{E_k}}_1 \frac{\delta Q_k}{\delta E_k(\omega_m)} + \underbrace{\frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Bigg|_{Q_k}}_2 \quad \text{Equation 6}$$

Le premier terme (1) correspond à la contribution ionique le long de la direction k, noté $r_{ij,k}^{io}$.

Le seconde terme (2) correspond à la contribution électronique au coefficient EO noté $r_{ij,k}^e$; on peut avoir accès à ce dernier par des mesures de GSH du faisceau laser de fréquence ω_L . L'équation 1 peut alors s'écrire :

$$\Gamma_{ij,k}^s = \Gamma_{ij,k}^{io} + \Gamma_{ij,k}^e \quad \text{Equation 7}$$

c) $\omega_o < \omega_m$

Pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques, seule la contribution électronique subsiste ($r_{ij,k}^e$).

II.2. Relations entre les contributions ionique et électronique du coefficient EO et la susceptibilité linéaire.

L'application d'un champ électrique externe à un cristal induit la variation de sa susceptibilité linéaire :

$$\frac{d\chi_{ij}}{dE_k} = \frac{\delta\chi_{ij}}{\delta Q_k} \Bigg|_{E_k} \frac{\delta Q_k}{\delta E_k} + \frac{d\chi_{ij}}{dE_k(\omega_m)} \Bigg|_{Q_k} \quad \text{Equation 8}$$

Notons, d'une part, que les équations 6, 7 et 8 sont équivalentes, et d'autre part, en tenant compte de l'équation 3, que les contributions ionique et électronique au coefficient EO peuvent s'écrire sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij,k}^{el} = -\frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_k} \Big|_{E_k} \\ r_{ij,k}^{io} = -\frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{d\chi_{ij}}{dE_k(\omega_m)} \Big|_{Q_k} \end{array} \right.$$

Equation 9

II.3. Relations entre la susceptibilité linéaire et les polarisabilités différentielles Raman

Les polarisabilités différentielles Raman ($\alpha_{ij,k}$ et $\beta_{ij,k}$) sont définies par la variation de la susceptibilité $d\chi_{ij}$ due à des déplacements dQ_k . Pour des ondes incidentes et diffusées polarisées respectivement selon les directions i et j , ces polarisabilités s'expriment par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha_{ij,k} = \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k^{TO}} = \frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_k^{TO}} \Big|_{E_k} \\ \beta_{ij,k} = \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k^{LO}} = \frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_k^{LO}} \Big|_{E_k} + \frac{\delta \chi_{ij}}{\delta E_k} \Big|_{Q_k} \frac{\delta E_k}{\delta Q_k^{LO}} \end{array} \right.$$

Equation 10

Ces polarisabilités sont liées à l'intensité Raman par unité d'angle solide, appelée section efficace de diffusion Raman et noté $S_{ij,k}$. Elle est donnée dans le cas d'une diffusion Stokes pour les modes TO et LO par :

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{ij,k}^{TO} \approx I_{ij,k}^{TO} = \frac{g_{ij,k}^{TO} \hbar [n(\omega_{TO}) + 1] (\omega_L - \omega_{TO})^4}{2 \omega_{TO}^2 c^4} \alpha_{ij,k}^2 \\ S_{ij,k}^{LO} \approx I_{ij,k}^{LO} = \frac{g_{ij,k}^{LO} \hbar [n(\omega_{LO}) + 1] (\omega_L - \omega_{LO})^4}{2 \omega_{LO}^2 c^4} \beta_{ij,k}^2 \end{array} \right.$$

Equation 11

Où $n(\omega)$ est le facteur de population de Bose-Einstein, g est un facteur qui dépendant des conditions géométriques de l'expérience, \hbar la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s) et c est la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s).

Et comme la fréquence de laser ω_L est très grande devant les fréquences relatives des phonons TO et LO (ω_{TO} et ω_{LO}), les polarisabilités différentielles peuvent s'exprimer par :

$$\begin{cases} \alpha_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{TO}}{n(\omega_{TO}) + 1} \frac{I_{ij,k}^{TO}}{g_{ij,k}^{TO}}} \\ \beta_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{LO}}{n(\omega_{LO}) + 1} \frac{I_{ij,k}^{LO}}{g_{ij,k}^{LO}}} \end{cases} \quad \text{Equation 12}$$

II.3.1. Modèle reliant les contributions EO aux modes Raman.

On peut décrire l'effet des variations des indices de réfraction en fonction de la polarisation par la relation suivante :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k f_{ij,k} p_k \quad \text{Equation 13}$$

Où :

$f_{ij,k}$ est le coefficient de polarisation optique exprimé en m^2C^{-1} . Pour un mode m polarisé dans la direction k , et à partir de l'équation 2, ce coefficient peut s'exprimer par :

$$f_{ij,k} = \frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \left. \frac{\delta \chi_{ij}}{\delta Q_k} \right|_{E_k} \frac{\delta Q_k}{\delta P_k} \quad \text{Equation 14}$$

P_k est la polarisation induite par un champ électrique E_k :

$$P_k = \epsilon_0 \chi_k E_k \quad \text{Equation 15}$$

Avec ϵ_0 est la permittivité du vide.

Cette polarisation peut s'exprimer en fonction de la charge effective Z_k et des coordonnées normales Q_k des mouvements des particules du réseau par :

$$P_k = Z_k Q_k \quad \text{Equation 16}$$

A partir de ces deux expressions de la polarisation, il est possible d'obtenir :

$$\frac{\delta Q_k}{\delta E_k} = \frac{\epsilon_0 \chi_k}{Z_k} \quad \text{Equation 17}$$

L'équation 16 est valable aussi bien pour les modes TO que LO, donc :

$$\frac{\delta Q_{k,TO}}{\delta Q_{k,LO}} = \frac{Z_{k,LO}}{Z_{k,TO}} \quad \text{Equation 18}$$

Sous l'effet d'un champ électrique macroscopique, le phonon optique polaire est séparé en deux branches TO et LO à des fréquences plus ou moins différentes. L'écart est lié à la force d'oscillateur $\Delta \epsilon_k$, dépendant de la polarisation induite et la charge effective du mode m par la formule suivante :

$$\Delta \epsilon_k = \frac{Z_{k,TO}^2}{\omega_{k,TO}^2} \quad \text{Equation 19}$$

Sachant que : $Z_{k,TO} = \epsilon_k^{(\infty)} Z_{k,LO}$

A partir des équations 9, 10 et 16 à 19, il est possible d'écrire d'abord :

$$\begin{aligned} \alpha_{ij,k} &= -Z_{k,TO} \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} f_{ij,k} \\ \Gamma_{ij,k}^{io} &= \epsilon_0 \chi_k f_{ij,k} = \epsilon_0 \Delta \epsilon_k f_{ij,k} \\ \beta_{ij,k} &= \frac{\alpha_{ij,k}}{\epsilon_k(\infty)} \left(1 + \frac{\Gamma_{ij,k}^{el}}{\Gamma_{ij,k}^{iol}} \right) \end{aligned}$$

Par la suite, on déduit les expressions des coefficients ionique et électronique pour un mode m :

$$\left\{ \begin{array}{l} I_{ij,k}^{io} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_K^m}}{\omega_{To}^m} \alpha_{ij,k}^m \\ I_{ij,k}^{el} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_k^m}}{\omega_{To}^m} \left[\epsilon_k(\infty) \beta_{ij,k}^m - \alpha_{ij,k}^m \right] \end{array} \right. \quad \text{Equation 20}$$

avec ϵ_0 : la permittivité du vide [8.854 pF/m].

$\epsilon_k(\infty)$: constante diélectrique optique ou à haute fréquence reliée à n_k^2 .

$\Delta\epsilon_k^m$: la force d'oscillateur du mode m.

Ainsi, la contribution ionique au coefficient EO est associée aux modes TO seulement ; par contre, la contribution électronique est reliée à la fois aux modes TO et LO.

- ¹ M. D. Fontana, K. Laabidi, B. Jannot, M. Maglione, P. Jullien : Relationship between electro-optic, vibrational and dielectric properties in BaTiO₃, Sol. State Com. **92-10** (1994) 827-830.
- ² M. D. Fontana, K. Laabidi, C. Carabatos-Nedelec : Correspondence between electro-optic properties and the Raman scattering in oxydic perovskites, Ferroelectrics, **94** (1989) 97-101.
- ³ W. D. Johnston : Nonlinear optical coefficients and the Raman scattering efficiency of LO and TO phonons in acentric insulating crystals, Phys. Rev. B, **1-8** (1967) 3494-3503.
- ⁴ P. Kaminow, W. D. Johnston : Quantitative determination of sources of the electro-optic effect in LiNbO₃ and LiTaO₃, Phys. Rev. **160-3** (1967) 519-522.
- ⁵ S. H. Wemple, M. Didomenico : Electrooptical and nonlinear optical properties of crystals, Appl. Solid State Science, R. Wolfe ed. 3, Academic Press (1972).

Annexe III : Les dispositifs expérimentaux

III.1. Dispositifs expérimentaux Raman.

Notre laboratoire est doté de deux spectromètres complémentaires :

- Le premier est un spectromètre à double monochromateur Spex (modèle 1401) équipé de deux réseaux holographiques (Figure 1), la lumière diffusée est collectée par l'objectif d'entrée, passe par trois fentes couplées puis, dans le photomultiplicateur (PM). Le pilotage de ce spectromètre et l'acquisition des données sont assurés au moyen du système SPEX DATAMATE. Ce spectromètre sera utilisé pour enregistrer les spectres dans la géométrie de diffusion à 90° . Un laser Argon ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$) est utilisé pour exciter les échantillons.

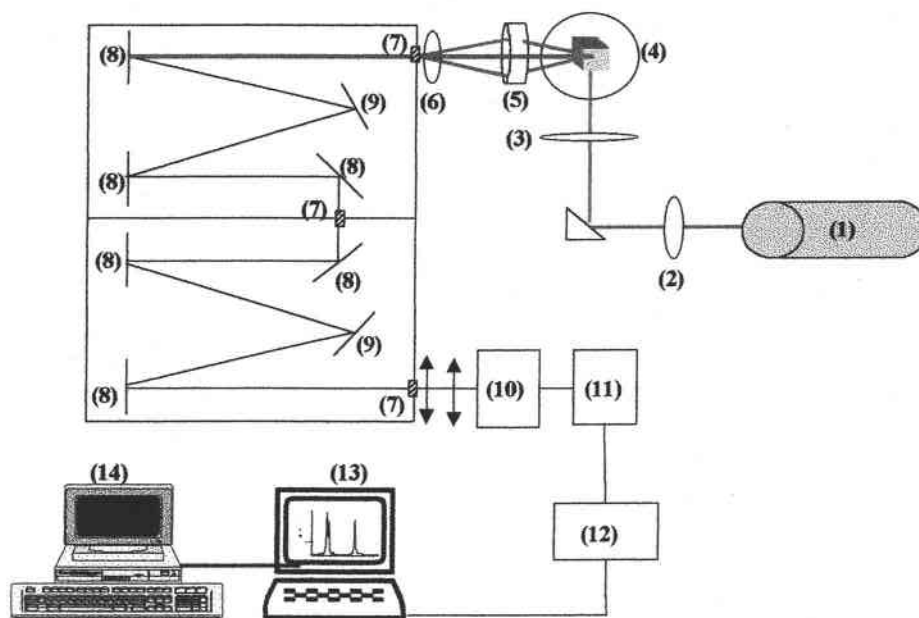


Figure 1 : Dispositif expérimental de la diffusion Raman à angle droit (90°) :

- (1) Laser, (2) Rotateur de polarisation $\lambda/2$, (3) Lentille, (4) Porte échantillon + cristal, (5) Objectif, (6) Polariseur, (7) Fentes, (8) Miroirs, (9) Réseaux, (10) Photomultiplicateur, (11) Préamplificateur, (12) Amplificateur, (13) Enregistreur de données, (14) Ordinateur PC.

- Le deuxième spectromètre est un LABRAM 1B (Figure 2). Ce spectromètre est utilisé en micro spectrométrie Raman confocale pour les configurations rétro-Raman. Il est muni d'un monochromateur monté avec deux réseaux commutables par translation, d'un laser He-Ne intégré et il peut aussi être accouplé à un laser extérieur, grâce à une optique de transfert. Il est associé à une table à micro-déplacement contrôlé et à un détecteur CCD, 1024 x 256 pixels. Enfin, il dispose d'un logiciel de pilotage, d'acquisition et de traitement de données sous WindowsTM : LabSpec Version 3.01C.



Figure 2 : Dispositif expérimental de la retro-diffusion (μ -Raman)

III.2. Description de la machine de rodage et polissage des échantillons.

Pour les opérations de rodage et polissage des échantillons, nous utilisons la machine 'Logitech PM4'. Cette machine (figure 3) est composée de trois parties :

- Plateau tournant. En réalité, il y a plusieurs plateaux de natures de surface différentes, utilisés selon les opérations (polissage ou rodage) et la taille des grains utilisés.
- Piston : c'est un support d'échantillon. Pour coller les échantillons sur le piston, on utilise la cire. Parfois, on est obligé d'utiliser des cales pour maintenir les échantillons sur le piston (échantillon 5).
- Des cylindres contenant des abrasifs produits permettent de contrôler la quantité de produit versé par tour de plateau.

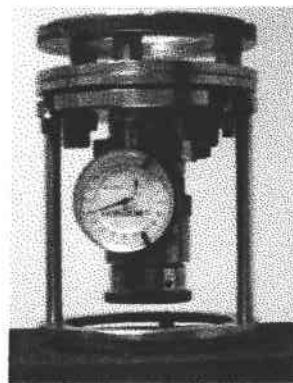


Figure 3 : à gauche : Logitech PM4, à droite : Piston.

Annexe IV : PROBLEMES DE CROISSANCE DU LTB.

L'aspect des défauts macroscopiques tels que les inclusions, les fissures, les zones opaques et le jumelage 'twinning' sont les problèmes principaux à éviter pendant la croissance des cristaux de LTB par la méthode Czochralski. Ces problèmes sont causés essentiellement par le sous-refroidissement induit par la fluctuation de la température à l'interface [1]. Cette fluctuation est inévitable dans la méthode de Czochralski. On a affronté certains de ces problèmes (zones opaques par exemple) et d'autres non (jumelage).

IV.1. Zones opaques.

De l'observation, SHIOSAKI et al.[2] ont constaté que les zones opaques se composent de vides entourés par une frontière d'inclusions sphériques. Ces zones sont fréquentes et elles sont présentes dans le cristal quand le diamètre de celui-ci change rapidement pendant la croissance ou lorsque la croissance est faite avec une vitesse de tirage de plus de 1 mm/h. Les zones opaques sont causées par l'incorporation de vides à l'interface solide-liquide, et par l'accumulation des impuretés, comme H₂O, pendant la croissance.

IV.2. Fissures.

L'étude de Komatsu et al.[3] a lié l'apparition des fissures dans le cristal tiré aux trois points suivantes :

- Ils ont observé une diminution brusque du poids du cristal quand les fissures ont eu lieu, probablement parce que le secteur de contact entre le liquide et le cristal est devenu petit et la tension superficielle entre eux n'a pu soutenir le liquide autant qu'avant.
- Ils ont aussi constaté que les fissures se produisent à une température particulière du fond de creuset (852°C) : Figure 1.

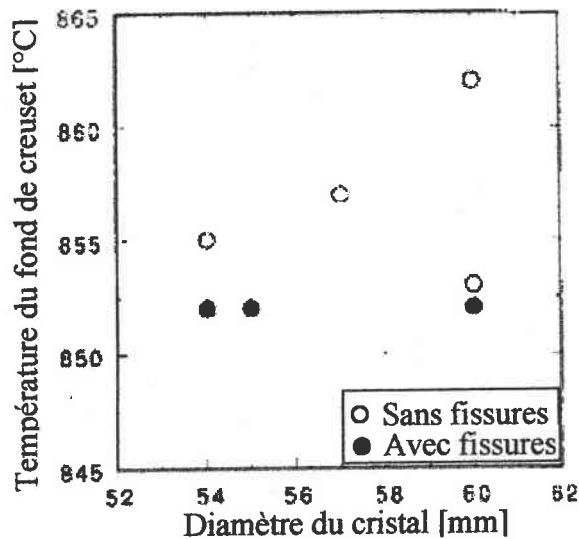


Figure 1 : Le rapport entre le diamètre du cristal, la température du fond de creuset et l'apparition des fissures, d'après Komatsu [3].

- Ils ont enfin remarqué que le changement de l'enthalpie d'activation ΔH à 870°C peut être associé à un changement de la structure du LTB liquide à cette température. Ce changement peut mener à un déséquilibre de la chaleur entre le bain et le cristal en croissance, causant ainsi les fissures.

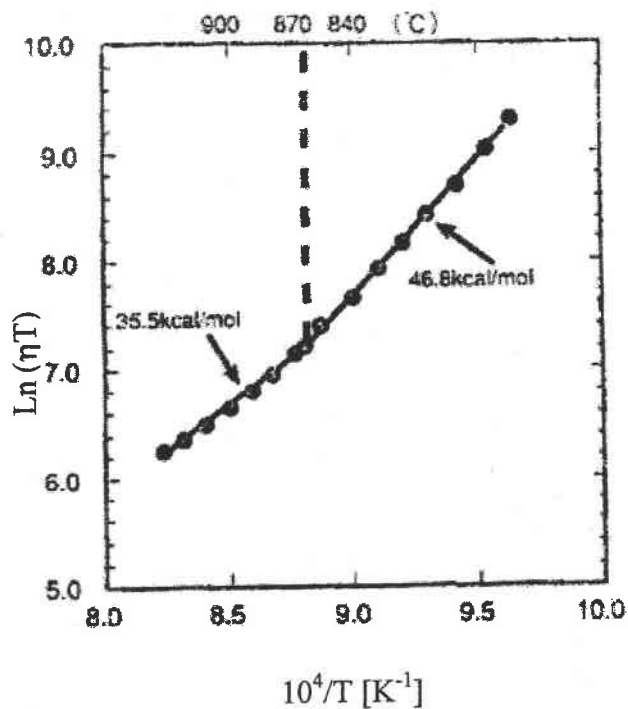


Figure 2 : La courbe de $\ln(\eta T)$ en fonction de $1/T$, $\eta = \frac{C}{T} \exp\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)$ est la viscosité du LTB liquide, avec R , la constante des gaz parfaits et C , une constante. La variation de la pente, près de 870°C , prouve un changement de ΔH , près de 870°C , d'après Komatsu [3].

IV.3. Jumelage.

Des régions jumelles (Twinning) de différentes tailles ont été observées dans des cristaux de LTB tirés suivant les axes $[110]$ et $[001]$ [4]. Les surfaces jumelles absorbent l'humidité de façon différente, ce qui permet de les observer à l'œil nu après une attaque à l'eau.

KOMATSU et al. [5] ont remarqué que les zones jumelles sont l'inverse l'une de l'autre par rapport à l'axe 'C', et la frontière des zones jumelles (Figure 3) est parallèle au plan (112) .

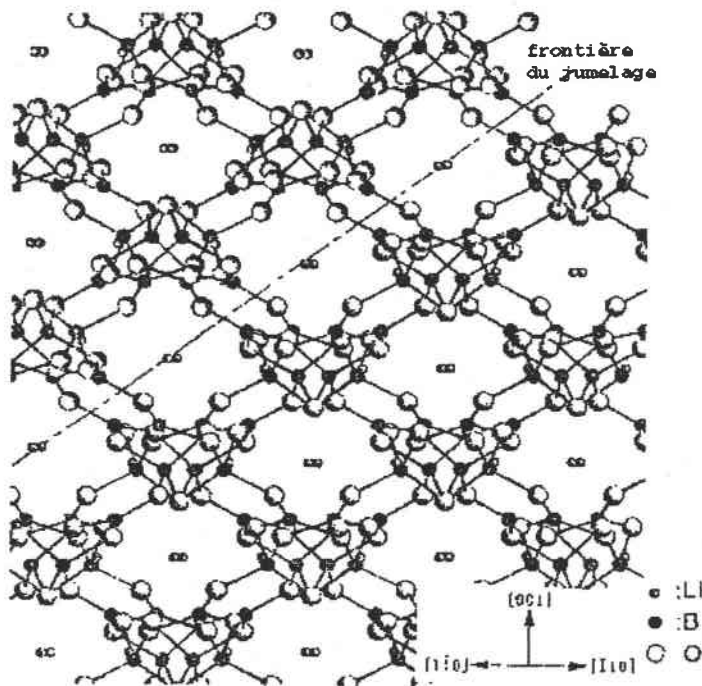


Figure 3 : projection le long de $[110]$ montrant la frontière de jumelage [5].

Beaucoup de facteurs peuvent être responsables de ce jumelage [6] :

- La pureté de B_2O_3 . La quantité d'eau dans B_2O_3 change d'un lot à l'autre. Il est recommandé d'utiliser les lots dont la quantité en eau est petite.
- La distribution et la fluctuation de la température. Il est préférable d'augmenter le gradient de la température pour empêcher le jumelage.

- La composition du bain. Si la composition initiale dévie de la stœchiométrie, la déviation devient de plus en plus grande pendant la croissance, et le jumelage et/ou la polycristallisation a lieu facilement en raison du sur refroidissement.

Selon BURAK et al. [4], le twinning a un effet sur les propriétés piézoélectrique et acoustique du LTB. Par contre, il est sans effet sur ses propriétés optiques, puisque les jumeaux n'ont pas été découverts en lumière polarisée (microscope de polarisation).

-
- ¹ N. Tsutsui, Y. Ino, K. Imai, and al. : Growth of large size LBO ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) single crystals by modified Bridgman technique, *J. of crystals growth* **211** (2000) 271-275.
 - ² T. Shiosaki, M. Adachi and al. : Growth and properties of piezoelectric Lithium Tetraborate crystal for BAW and SAW devices, *IEEE* (1986) 455-464.
 - ³ R. Komatsu, S. Uda, K. Hikita : Mode of occurrence and cause of cracking of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystal during growth by Czochralski method, *Jap. J. App. Phy.* **32** (1993) 4364-4366.
 - ⁴ Y. V. Burak : The peculiarity of twinning in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, *J. Crystal Growth* **186** (1998) 302-304.
 - ⁵ R. Komatsu, T. Sugawara, T. Sugihara and al. : Mode of occurrence and cause of twinning in Lithium Tetraborate grown by Czocharalski method, *Jap. J. App. Phy.* **32** (1993) 4364-4366.
 - ⁶ R. K. WILLARDSON and A.C. BEER : Indium Phosphide : Crystal growth and characterisation. *Semiconductors and semimetals*, ACADEMIC PRESS, INC. (1990).

Spectroscopie Raman et étude des propriétés électrooptiques du tétraborate de lithium $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)

Résumé :

Pour comprendre l'origine physique des propriétés EO et ONL de LTB, on a fait appel à un modèle qui relie les propriétés EO et d'ONL aux résultats de la spectroscopie Raman. Ainsi, les spectres de diffusion Raman du LTB ont fait l'objet d'une analyse complète pour déterminer les fréquences et les intensités des modes de vibrations et les attribuer aux groupements structuraux. Ceci nous a permis de remonter aux différentes contributions (électronique, ionique et acoustique) des coefficients EO, et de relier ces contributions aux vibrations et aux déformations du réseau cristallin.

Par ailleurs, nous avons réalisé des mesures directes des coefficients EO ; ces mesures ont montré la sensibilité de ces coefficients à l'amplitude du champ DC et à la fréquence du champ AC appliqué. L'étude diélectrique a confirmé cette sensibilité, et mis en évidence l'existence d'un champ de charge d'espace engendré par la conductibilité des ions de lithium, qui perturbe les mesures EO.

Mots clés :

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Coefficients électrooptiques
Optique non linéaire, Diélectrique

Conductibilité, Champ de charges d'espaces
Spectroscopie Raman, Phonons

Raman spectroscopy and study of the electro-optical properties of the lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB)

Abstract :

To understand the physical origin of the electro-optical and nonlinear optical properties of the LTB, we used a model which links EO and ONL properties with the results of the Raman spectroscopy. Thus, the Raman scattering spectra of LTB were the object of a complete analysis to determine the frequencies and the intensities of the vibrational modes and to assign them to the structural ionic groups. This makes possible to deduce the various EO coefficients contributions (electronic, ionic and acoustic), and to connect these contributions to the crystal lattice vibrations and deformations.

Furthermore, we carried out direct measurements of EO coefficients; these measurements showed the sensitivity of these coefficients to the DC field and the frequency of the AC field applied. The dielectric study confirmed this sensitivity, and it underlined the existence of a space charge field generated by the lithium ions conductivity, which influences EO measurements.

Key words :

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Electro-optic coefficients
Nonlinear optics, Dielectrics

Conductivity, Space charges field,
Raman spectroscopy, Phonons