



HAL
open science

**Étude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur
les propriétés vibrationnelles, phototéfractives et
électro-optiques des cristaux de niobate de lithium
(LiNbO₃) purs et dopés**

Rabah Mouras

► **To cite this version:**

Rabah Mouras. Étude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, phototéfractives et électro-optiques des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés. Autre [cond-mat.other]. Université Paul Verlaine - Metz, 2002. Français. NNT : 2002METZ003S . tel-01749786

HAL Id: tel-01749786

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749786>

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

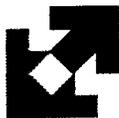
LIENS

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>



UNIVERSITE DE METZ
U.F.R. Sci F.A.



Supélec

Laboratoire
Matériaux Optiques Photonique et Systèmes
Unité de recherche commune à l'Université de Metz et Supélec
CNRS FRE 2304



Ecole doctorale EMMA

THESE

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

Discipline : Physique (Option Optoélectronique)

Présentée par :

Rabah MOURAS

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	2002 0085
Cote	S/M7 02/03
Loc	Magasin

Etude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, photoréfractives et électro-optiques des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés

Soutenue le 06 mars 2002 devant la commission d'examen :

Brahim ELOUADI	Professeur à l'Université de La Rochelle (Président)
Guy LUCAZEAU	Professeur à l'institut National Polytechnique de Grenoble)
Joël SCHAMPS	Professeur à l'Université de Lille (Rapporteur)
Andreï POSTNIKOV	Chercheur (HDR) à University of Duisburg, Allemagne (Examineur)
Sergeï KOSTRITSKII	Chercheur (HDR) à Kemerovo State University, Russie (Examineur)
Patrice BOURSON	Professeur à l'Université de Metz (Co-directeur de Thèse)
Marc FONTANA	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

إهداء

إلى أبوي

الذين تعبوا وسهروا من أجلي ،

إلى إخوتي وأخواتي ،

أهدي هذا العمل .

A mes parents.

A mes frères et sœurs.

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au laboratoire MOPS « **Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes** » CNRS FRE 2304, unité de recherche commune à l'Université de Metz et Supélec.

Je tiens à remercier ici:

- Pr Marc Fontana qui a dirigé ce travail et pour sa disponibilité malgré les diverses tâches administratives. Sa rigueur, sa qualité scientifique et ses critiques constructives font du travail avec lui une chance et un privilège que je souhaite à d'autres étudiants.
- Pr. P. Bourson d'avoir co-dirigé cette thèse et pour sa disponibilité (même pendant les vacances). C'est grâce à lui que j'ai fait les premiers pas dans l'enseignement. Ses qualités humaines et son humour font du travail avec lui un vrai plaisir. Ceci n'enlève rien de ses qualités de chercheur.
- Guy LUCAZEAU Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, et Joël SCHAMPS professeur à l'université de Lille1, d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail.
- Pr. Brahim ELOUADI (Université de La Rochelle), Andreï POSTNIKOV (University of Duisburg) et Sergeï KOSTRITSKI (Kemerovo State University) d'avoir accepté de participer au jury.
- Katalin Polgar et Galina Malovichko, qui nous ont fournis les cristaux de LiNbO_3 .
- Jeanine Zayer, Frédérique Voltz, Jean-Claude Petit et Eveline Doriath.
- Tous les membres laboratoire Michel Aillerie, Jean-Paul Salvestrini, Laurent Guilbert, Azeddine Boudrioua, Régis Kremer...Je ne citerai pas tout le monde, mais j'adresse une mention particulière à ceux qui l'on quitté Patrice Kolata, Philippe Bindner Pascal Ney et Mohamed Oussaïd.

Je voudrais remercier également:

- Miss Chrome Karima Chah, Farid Abdi et Fred Lhommé pour les discussions intéressantes sur les mystères du niobate et surtout les problèmes des défauts.
 - Je pense également à Wassila Aggoune pour ses encouragements, et ma petite frangine Magali Deloge pour sa gentillesse. Et je n'oublierai pas mon compagnon de bureau Stephane Gilles et mon voisin de bureau Brice Vincent.
 - Et bien sûr, un grand merci à tous mes amis, dont leur rencontre est une vraie chance, et que je citerai en ordre alphabétique : Mustapha Abarkan, Aziz Ahaitouf, Aziz Almanfalouti, Saïda Bahsine, Chakir Bakhouya, Mohamed Bensalah, M'Hamed Mostefa, Ali Soltani, et la bande des quatre **Abde** (Abdelbaki Elbelrhiti-Elalaoui, Abderrazak Elyadouni, Abdelwahed Essahlaoui, Abderrahman Sifi). A tous je dis, merci pour les quatre agréables années que j'ai passé avec vous, et je souhaite de tout mon cœur que cette amitié durera pour toujours.
-

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE 1

CHAPITRE I :

RAPPELS DES PROPRIETES

STRUCTURALES ET VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX DE LiNbO_3

A. Structure de LiNbO_3

INTRODUCTION:	7
A.1. STRUCTURE ET SYMETRIE DES CRISTAUX DE LiNbO_3	7
A.2. ÉLABORATION DES CRISTAUX DE LN	10
A.2.1. DEFINITION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX	10
A.2.2. TECHNIQUES DE CROISSANCE	11
A.2.2.1. La technique de la préparation VTE : (Vapeur Transport Equilibrium).	11
A.2.2.2. La technique de croissance Czochralski	11
A.2.2.3. Tirage Czochralski par double creuset :	12
A.2.2.4. Croissance Czochralski avec ajout du potassium :	12
A.2.2.5. La technique TSSG : « Top Seeded Solution Growth »	13
A.2.3. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX DE LN	13
A.2.3.1. Méthode utilisée	13
A.2.3.2. Techniques de caractérisation	14
A.3. ORIGINE ET STRUCTURE DES DEFAUTS DANS LN	19
A.3.1. DEFAUTS INTRINSEQUES	19
A.3.2. STRUCTURES DES DEFAUTS ET MODELES :	19
A.3.2.1. Modèle de lacunes d'oxygènes :	19
A.3.2.2. Modèle des lacunes de lithium :	20
A.3.2.3. Modèle des lacunes de niobium :	20
A.3.2.4. La structure ilménite :	20
A.3.3. DEFAUTS EXTRINSEQUES	21

B. Généralités et rappels sur les spectres Raman de LiNbO_3

B.1. RAPPELS THEORIQUES DE LA DIFFUSION RAMAN	24
B.2. APPLICATION A LiNbO_3	26
B.2.1. SYMETRIE DE VIBRATIONS	26
B.2.2. ATTRIBUTION DES RAIES RAMAN DANS LN	27
B.2.3. ATTRIBUTION DES MODES DE PHONON AUX VIBRATIONS CORRESPONDANTES	29
B.2.3.1. Analyse des modes $A_1(\text{TO})$	30
B.2.3.2. Analyse des modes $E(\text{TO})$	32
B.3. ETUDE DES SPECTRES RAMAN DANS LES CRISTAUX DE LN PURS :	35
B.3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	35
B.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX :	36
B.4. CONCLUSION	37

CHAPITRE II :

LA SPECTROSCOPIE RAMAN

COMME SONDE DES DEFAUTS INTRINSEQUES ET DES DOPANTS

INTRODUCTION	40
<u>A. Etudes des défauts intrinsèques</u>	
INTRODUCTION	41
A.1. CARACTERISATION DES CRISTAUX ETUDIES	41
A.2. ÉTUDE EN FONCTION DE LA COMPOSITION	44
A.2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	44
A.2.2. INTERPRETATION DES RESULTATS	45
<u>B. Etudes des cristaux dopés Mg, Zn et Fe</u>	
INTRODUCTION	48
B.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DOPES:	49
B.2. DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX DOPES	50
B.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES	51
B.3. ETUDES DES CRISTAUX DOPES MAGNESIUM	51
B.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX:	53
B.3.1.1. Interprétation des résultats	56
B.3.1.2. Intervalles de concentrations et dynamique de substitution de l'ion Mg^{2+}	57
B.3.1.3. Conclusion	58
B.4. ÉTUDE DES CRISTAUX DOPES ZINC	59
B.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	59
B.4.2. INTERPRETATION DES RESULTATS	61
B.4.3. CONCLUSION	63
B.5. ETUDES DES CRISTAUX DOPES FER	64
B.5.1.1. Substitution de l'ion Fe dans LN : (point de la littérature)	64
B.5.1.2. Échantillons étudiés	64
B.5.1.3. Effet de la composition	65
B.6. CONCLUSION :	66
<u>C. Etude des cristaux dopés terres rares</u>	
INTRODUCTION: (INTERET DE L'ETUDE)	69
C.1. RESULTATS ANTERIEURS	69
C.2. ÉTUDES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	70
C.2.1. CRISTAUX UTILISES	70
C.2.2. RESULTATS ET INTERPRETATION	71
C.2.2.1. Analyse des fréquences :	72
C.2.2.2. Analyse de la largeur à mi-hauteur	74
C.3. CONCLUSION	75

CHAPITRE III

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF ET PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CRISTAUX DE LN PURS ET DOPES

INTRODUCTION	78
<u>A. Etude des cristaux dopés Fer</u>	
INTRODUCTION :	82
A.1. RAPPEL THEORIQUE	82
A.2. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN A ANGLE DROIT (90°)	83
A.2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	83
A.2.1.1. Configurations X(zz)Y et X(yz)Y	85
A.2.1.2. Configurations X(zx)Y et X(yx)Y	86
A.2.2. ORIGINE DE L'ACTIVATION	89
A.2.2.1. La taille (la coupe) des cristaux :	89
A.2.2.2. La position des polariseurs :	89
A.2.2.3. L'effet photoréfractif :	89
A.2.3. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE ET PHOTOREFRACTIF DANS LN :Fe	90
A.2.3.1. Mécanismes de diffusion de la lumière	91
A.2.4. APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE RAMAN	92
A.2.4.1. E est polarisé selon Z	93
A.2.4.2. E est polarisé selon Y	95
A.2.5. VERIFICATION DE LA CONVERSION DE POLARISATION OU D'ENERGIE	97
A.2.6. ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE :	97
A.2.6.1. Configurations X(yz)Z et X(zz)Y	97
A.2.6.2. Interprétation des résultats	100
A.3. CONCLUSION	101
A.4. ETUDE DES CRISTAUX DOPES FER PAR MICROSONDE RAMAN	102
A.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX	102
A.4.1.1. Configurations Z(xy)Z et X(zy)X	102
A.4.2. EFFET DE LA PUISSANCE	104
A.4.3. ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:	105
A.4.3.1. Echauffement du cristal:	106
A.4.3.2. Effet photoréfractif	106
A.4.4. ETUDE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR	108
A.4.5. REGENERATION DES CRISTAUX DE LN (ECLAIREMENT HOMOGENE) :	111
<u>B. Etude des cristaux purs. Résistance à l'endommagement optique</u>	
INTRODUCTION	115
B.1. MONTAGE ESPERIMENTAL :	116
B.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	116
B.2.1. INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION	116
B.2.1.1. Première étape :	117
B.2.1.2. Deuxième étape :	118
B.2.2. VERIFICATION DE L'ETAT DE POLARISATION DE L'ONDE TRANSMISE	120
B.2.3. ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:	121

B.3.	INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT OPTIQUE SUR LES SPECTRES RAMAN	124
B.3.1.	EFFET DE LA PUISSANCE :	124
B.3.2.	INTERVALLES DE PRE-ENDOMMAGEMENT	125
B.3.3.	EFFET DE LA FATIGUE :	126
B.3.4.	EFFET DE LA LONGUEUR DE LA DISTANCE DE PROPAGATION	128
B.3.5.	EFFET DE LA TRAJECTOIRE DE PROPAGATION	129
B.4.	RESISTANCE A L'ENDOMMAGEMENT OPTIQUE	130
B.5.	CONCLUSION	131

CHAPITRE IV

CALCUL RELATIF DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES

INTRODUCTION	134
1. DESCRIPTION DE L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE	134
1.1	EFFET ELECTRO-OPTIQUE LINEAIRE : 134
1.2	DIFFERENTES CONTRIBUTIONS A L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE 135
1.2.1	Contribution piézoélectrique ($m < a$) 136
1.2.2	Contribution ionique et électronique ($a < m < o$) 137
2. MODELE RELIANT L'EFFET EO ET LA DIFFUSION RAMAN	137
2.1	CONTRIBUTION A L'EFFET EO ASSOCIEE AUX MODES TO 139
2.2	CONTRIBUTION A L'EFFET EO ASSOCIEE AUX MODES LO 140
2.3	RAPPORT DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS A L'EFFET EO 140
3. APPLICATION A LINBO₃ PUR	141
3.1	CORRESPONDANCE ENTRE LE TENSEURS EO ET LE TENSEUR RAMAN 141
3.2	DETERMINATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS DANS R ₂₂ ET R ₅₁ 142
3.2.1	Calcul du rapport des contribution ioniques et électroniques 143
3.2.2	Interprétation des résultats : 144
CONCLUSION GENERALE	146
PERSPECTIVES	148

ANNEXE A

MODES ET QUASI MODES DANS LN

A.1.	MODES ET QUASI MODES DE PHONONS :	A-1
A.1.1.	MODES NORMAUX	A-2
A.1.2.	QUASIS MODES	A-2
A.1.3.	LES FORCES ELECTROSTATIQUES DOMINENT	A-3
A.1.4.	LES FORCES D'ANISOTROPIE DOMINENT	A-3
A.2.	INDEXATION DES RAIES RAMAN:	A-4
A.3.	ETUDE DES SPECTRES RAMAN DANS LES CRISTAUX DE LN PURS :	A-5
A.3.1.	INDEXATION DES MODES NORMAUX DANS LN	A-5
A.3.1.1.	Modes de symétrie A ₁	A-5
A.3.1.2.	Modes de symétrie E	A-6
A.3.2.	INDEXATION DES QUASI-MODES DANS LN	A-10

A.3.2.1.	Quasi-modes de phonons à symétrie mixte (QSM)	A-10
A.3.2.2.	Quasi-modes de phonons à caractère mixte	A-12
A.3.2.3.	Interprétation des résultats	A-14
A.3.3.	ANALYSE DES SPECTRES, ET ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:	A-15
A.3.3.1.	La désorientation du cristal	A-16
A.3.3.2.	L'effet photoréfractif	A-17

ANNEXE B

MECANISMES DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF ET PHOTOVOLTAÏQUE

B.1.	GENERATIONS DES PORTEURS DE CHARGE	B-1
B.1.1.	DIFFUSION :	B-1
B.1.2.	DRIFT (DERIVE, ENTRAINEMENT)	B-1
B.1.3.	EFFET PHOTOVOLTAÏQUE (PV)	B-2
B.2.	EFFET PV LINEAIRE ET EFFET PV CIRCULAIRE :	B-2
B.3.	COUPLAGE A DEUX ONDES (ONDE ORDINAIRE - ONDE EXTRAORDINAIRE)	B-3
B.4.	ROLE DES DEFAUTS DANS LES CRISTAUX PHOTOREFRACTIFS	B-5
B.4.1.	MODELES DE TRANSPORT DE CHARGE	B-6
B.4.1.1.	Modèle à un centre :	B-6
B.4.1.2.	Modèle de transport à deux centres	B-7

ANNEXE C

INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION SUR LES SPECTRES RAMAN

C.1.	ETUDE DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	C-1
C.1.1.1	cristaux purs :	C-1
C.1.2	COEFFICIENT D'ASYMETRIE :	C-1
C.1.3	CRISTAUX DOPES FE :	C-2
C.1.4	EFFET DE L'ORIENTATION DU CRISTAL :	C-3
C.2.	COURANT PHOTOVOLTAÏQUE	C-3
C.3.	RESULTATS EXPERIMENTAUX :	C-4
C.3.1	CRISTAUX DOPES FER:	C-5
C.3.2	CRISTAUX PURS	C-9
C.3.2.1	Influence de la direction de propagation :	C-9
C.3.2.2	Influence de l'orientation de l'axe optique	C-9

Introduction

Contexte de l'étude

En raison de ses propriétés piézo-électriques, électro-optiques et optiques non linéaires intéressantes, le niobate de lithium LiNbO_3 (LN) est devenu un des matériaux ferroélectriques les plus utilisés dans des applications acousto-optiques et opto-electroniques ^{1,2}.

Mais son utilisation dans certaines applications est limitée par sa faible résistance à l'endommagement optique en comparaison avec d'autres cristaux non linéaires. Cet endommagement est généralement attribué aux propriétés photoréfractives du matériau, même dans les composés nominale pur. Pour résoudre ce problème, deux méthodes sont proposées, *i*) faire croître des cristaux de composition stœchiométrique contenant moins de défauts intrinsèques, ce qui est relativement difficile, *ii*) faire croître des cristaux dopés ou co-dopés de façon sélective.

Des études antérieures ont montré qu'un cristal de composition stœchiométrique résiste mieux au dommage optique qu'un cristal congruent. D'ailleurs, l'amélioration de la faisabilité des cristaux de LN par le contrôle de la stœchiométrie ou par un dopage approprié, fait l'objet d'études intenses. Un dopage approprié par Mg, Zn, In, ou Sc diminue considérablement la photo-réfraction du cristal ³⁻⁶. L'introduction de ces dopants augmente le seuil du dommage optique en augmentant la photoconductivité du matériau. Par exemple le dopage d'un cristal de LN avec 5 mol% de Mg augmente de 100 fois sa résistance au dommage optique par rapport au cristal non dopé ⁶.

Si l'effet photoréfractif est gênant dans quelques dispositifs utilisant directement les propriétés électro-optiques tels les guides d'ondes et les modulateurs électro-optiques, il est très convoité dans les dispositifs de stockage de l'information et l'holographie. Pour améliorer les propriétés photoréfractives de LN, on utilise le dopage avec des métaux tels que Fe, Mn, Cu... Les cristaux LN dopés avec du Fer sont d'excellents cristaux photoréfractifs avec des coefficients électro-optiques très élevés, une grande sensibilité photoréfractive, et une efficacité de diffraction élevée sans application d'un champ électrique. Ces cristaux peuvent être utilisés dans l'enregistrement holographique et la conjugaison de phase...

Pour comprendre le rôle des impuretés (dopants) dans les effets photoréfractifs, il est nécessaire d'identifier les sites des ions dopants dans la matrice de LN.

Plusieurs coefficients non linéaires des matériaux tels que les coefficients EO, SHG... peuvent être déterminés à partir des données de la spectroscopie Raman avec une précision comparable aux mesures directes. Ainsi, cette technique peut être une alternative pour les mesures de ces coefficients, en particulier pour les nouveaux matériaux dont les échantillons disponibles sont souvent de taille ou de qualité insatisfaisante pour effectuer ces mesures. La détermination de ces coefficients par spectroscopie Raman, exige en particulier des mesures précises des intensités des modes activés. Cette tâche est rendue difficile si les échantillons étudiés présentent un effet photoréfractif, comme c'est le cas pour LiNbO₃. En effet, la présence d'un effet photoréfractif engendre une dépolarisation et/ou une défocalisation de la lumière se propageant le long de certaines directions cristallographiques. L'influence de ces déformations sur les spectres Raman est évidente dans les cristaux dopés, et atteint des grandeurs significatives dans les cristaux nominaleme nt purs pour des intensités laser supérieures ou égales à 10³ Wcm⁻². Par conséquent, des corrections des intensités Raman sont nécessaires pour déterminer les composantes du tenseur Raman correspondantes à chaque mode de phonon utilisé dans le calcul relatif des coefficients EO.

Objectifs :

A notre connaissance, les études concernant les propriétés structurales et les origines des effets photoréfractives et EO, ainsi que les modèles proposés, et les résultats rapportés par les différents auteurs sont souvent contradictoires. Afin d'éclaircir certains points et d'en donner une preuve expérimentale, nous nous proposons d'utiliser la spectroscopie Raman comme sonde des défauts intrinsèques et extrinsèques, et par la suite déterminer les sites d'incorporation des ions dopants et leur environnement, nécessaires pour comprendre l'origine microscopique et les processus des phénomènes induit dans les cristaux de LN. C'est dans ce cadre qu'est né notre travail ayant pour titre ***"Étude par spectroscopie Raman des effets des défauts sur les propriétés structurales, photoréfractives et électro-optiques dans les cristaux de LN purs et dopés"***.

Nous présentons notre travail, composé de quatre chapitres, selon le plan suivant:

Plan du manuscrit

La première partie du **premier chapitre** qui en contient deux, est consacrée à la présentation des cristaux de LN, en particulier la structure cristallographique, les méthodes d'élaboration et de la caractérisation de la composition. Après un rappel de la symétrie et la structure cristallographique de LiNbO_3 , nous abordons les différentes techniques utilisées pour l'élaboration des cristaux. Dans cette partie, une définition de la composition des cristaux de LN est donnée en insistant sur les notions de compositions congruente et stœchiométrique, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour caractériser cette composition dont la spectroscopie Raman fait partie.

Nous présentons ensuite les résultats antérieurs de la spectroscopie Raman et l'indexation des raies Raman.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de l'effet des défauts intrinsèques et des dopants sur les spectres Raman.

Dans la première partie, et dans le but d'analyser l'effet des défauts intrinsèques sur les spectres Raman, nous avons étudié des cristaux purs en fonction de la composition. Les résultats obtenus sont discutés sur la base des différents modèles de défauts intrinsèques dans LN.

La deuxième et la troisième partie sont consacrées à l'étude de l'effet du dopage. Plusieurs dopants sont utilisés tel que Mg, Zn, Fe et les terres rares (Nd, Dy, Er).

- *le magnésium et le zinc*: Ces dopants sont connus pour permettre l'augmentation de la résistance à l'endommagement optique des cristaux de LN en augmentant la photoconductivité. L'étude menée sur des cristaux de différentes concentrations nous a permis de déterminer les plages d'incorporation des ions dopants (Mg^{2+} , Zn^{2+}) ainsi que leurs sites de substitution.

- *le fer* : Cette impureté augmente la photoréfractivité des cristaux, et son site dans LN nous a permis de comprendre les mécanismes microscopiques de l'effet photoréfractif induit dans les cristaux.

- *les terres rares* : Les ions utilisés sont Nd^{3+} , Dy^{3+} , et Er^{3+} . Ces éléments servent à des applications lasers. Pour cela, il est très important de bien connaître les sites d'incorporation

de ces dopants dans la matrice LN, leurs symétries ainsi que leur environnement, ceci en particulier pour comprendre les processus microscopiques induits par ces impuretés ajoutées.

La spectroscopie Raman étant très sensible aux déformations du réseau cristallin, elle présente donc un moyen précis rapide, non destructif et beaucoup plus économique que d'autres techniques telles que la technique RBS pour connaître le site d'occupation de l'ion dopant dans la matrice LN.

Le troisième chapitre est composé de trois parties. Il est consacré à la mise en évidence de l'effet photoréfractif (**PR**) et photovoltaïque (**PV**) dans les cristaux de LN purs et dopés. Dans la première et la deuxième parties, nous avons étudié les cristaux dopés fer ou l'effet PR et PV est très prononcé. Les deux techniques de spectroscopie Raman à 90° et rétro-diffusée par micro-sonde Raman sont utilisées.

L'influence des déformations de faisceau sur les spectres Raman se traduit par l'activation de modes interdits par la théorie des groupes. Afin de comprendre les mécanismes de ces perturbations et de déterminer la nature du phénomène observé, nous avons effectué des mesures des spectres Raman en fonction de la puissance et du temps. Les résultats obtenus montrent que l'activation par effet PR de ces modes interdits, dépend de la puissance du laser et de la durée d'excitation.

Dans la troisième partie, notre étude porte sur des cristaux purs. Les résultats obtenus montrent que l'effet photoréfractif existe même dans les cristaux nominalemt purs, et atteint des grandeurs significatives pour des puissances élevées. Afin d'évaluer la résistance des cristaux de LN à l'endommagement optique nous avons effectué une étude en fonction de la puissance laser dans l'intervalle 5-400 mW. Cette dernière nous a permis de déterminer les zones de pré-endommagement des cristaux de LN.

Dans **le dernier chapitre**, nous nous intéressons au calcul relatif des différentes contributions ionique et électronique dans l'effet EO. Pour valider notre modèle, nous avons travaillé sur un cristal de composition congruente, et nous nous sommes limités à deux coefficients \mathbf{r}_{22} et \mathbf{r}_{51} . Les résultats obtenus sont en bon accord avec les mesures directes des coefficients électro-optiques.

En perspective, nous envisageons une étude plus complète en fonction de la composition allant de la congruence à la stœchiométrie, et en fonction de la concentration de dopants, en utilisant deux longueurs d'onde différentes (514.5 nm et 632.8 nm) à faible puissance, pour éliminer les effets photoréfractifs.

Références bibliographiques

- [1] Guided-Wave Optoelectronics, Ed. T. Tamir, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (1988)
- [2] L. Arizmendi and F. Agullo-Lopez, *Mat. Res. Soc. Bul.* **19** N°3 (1995) 32
- [3] T. R. Volk, N. M. Rubinina, M. Wöhleke, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, N°9 (1994) 1681
- [4] G. G. Zhong, J. Jian, Z. K. Wu, In *Proceeding of the Eleventh International Quantum Electronics Conference*, IEEE Cat 80 CH 1561-0, June 1980 p631.
- [5] D. A. Bryan, R. Gerson, H. E. Tomascheke, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 805
- [6] K. L. Sweeny, L. E. halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H. E. Tomascheke, *J. Appl. Phys.* **57** (1985) 1036

Chapitre I

RAPPELS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET VIBRATIONNELLES DES CRISTAUX DE LiNbO_3

La première partie de ce chapitre, est consacrée à la présentation des cristaux de LiNbO_3 (LN) en particulier leur structure, élaboration et caractérisation de la composition.

Dans la deuxième partie, après un rappel sur la théorie de diffusion Raman, nous présentons des résultats rapportés dans la littérature concernant l'indexation des raies Raman, et leur attribution à des déplacements particuliers des ions constitutifs de LN.

A. STRUCTURE DE LiNbO_3

INTRODUCTION:

Le niobate de lithium sous forme cristalline n'est pas complètement caractérisé par la formule LiNbO_3 . Sa composition réelle peut en effet présenter une déviation par rapport à la composition stœchiométrique pouvant atteindre 10 %. Le déficit de lithium (ou en proportion de Li par rapport au Nb) est à l'origine des défauts intrinsèques de la structure cristalline et de plus confère au cristal une grande acceptation en dopage.

La variation de la composition a une grande influence sur les propriétés physiques du matériau. Pour mieux comprendre les mécanismes de ces propriétés physiques, il est nécessaire de bien connaître la structure des défauts.

Cette partie du premier chapitre est consacrée à une revue des principaux résultats antérieurs concernant la structure cristalline de LiNbO_3 , les techniques de croissances, la caractérisation de la composition et les différents modèles proposés pour décrire la symétrie des défauts intrinsèques.

A.1. STRUCTURE ET SYMETRIE DES CRISTAUX DE LiNbO_3

A température ambiante LiNbO_3 (LN) est ferroélectrique et appartient au groupe d'espace $R3c$ et au groupe ponctuel $3m$. La structure cristallographique est rhomboédrique avec 10 atomes par cellule élémentaire [Fig.I-A-1-a]. Cette structure perovskite déformée est caractérisée par des plans parallèles d'atomes d'oxygène, dans un arrangement approximativement hexagonal compact [Fig.I-A-1-b]. Ce dernier correspond à un empilement d'octaèdres d'oxygènes, suivant l'axe ferroélectrique (trigonal), par la séquence suivante Nb LiNb Li Nb Li... (représente un site vacant). Les atomes de Li et de Nb sont déplacés du centre de l'octaèdre d'oxygène suivant la direction de l'axe polaire c [Fig.I-A-2-c et d].

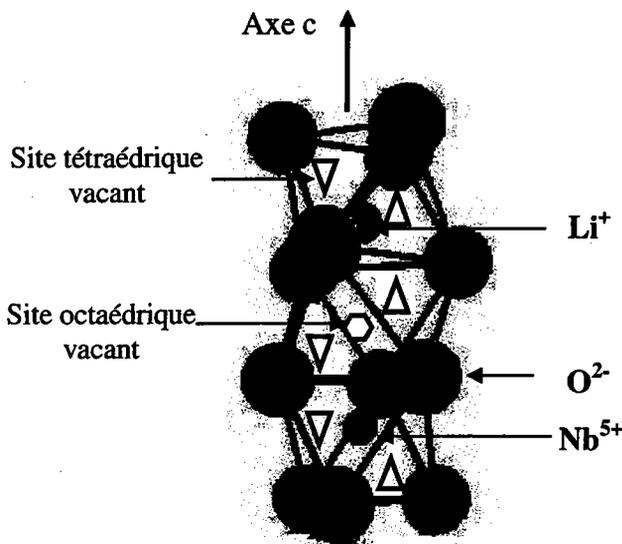


Fig.I-A-1-a : Cellule élémentaire de LN dans la phase FE

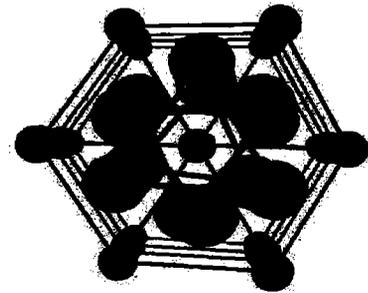


Fig.I-A-1-b : Structure hexagonale compacte

Dans la phase para-électrique, au dessus de la température de Curie $T_c \approx 1100-1200^\circ\text{C}$, LiNbO_3 appartient au groupe d'espace $R\bar{3}c$ et au groupe ponctuel $\bar{3}m$. Dans ce cas, les atomes de Nb viennent occuper les centres des octaèdres d'oxygène. Quant aux atomes de Li, ils se déplacent sur les faces de deux octaèdres d'oxygènes adjacents¹ en gardant toujours la séquence décrite précédemment Nb Li Nb Li Nb Li... [Fig.I-A-2-a et b].

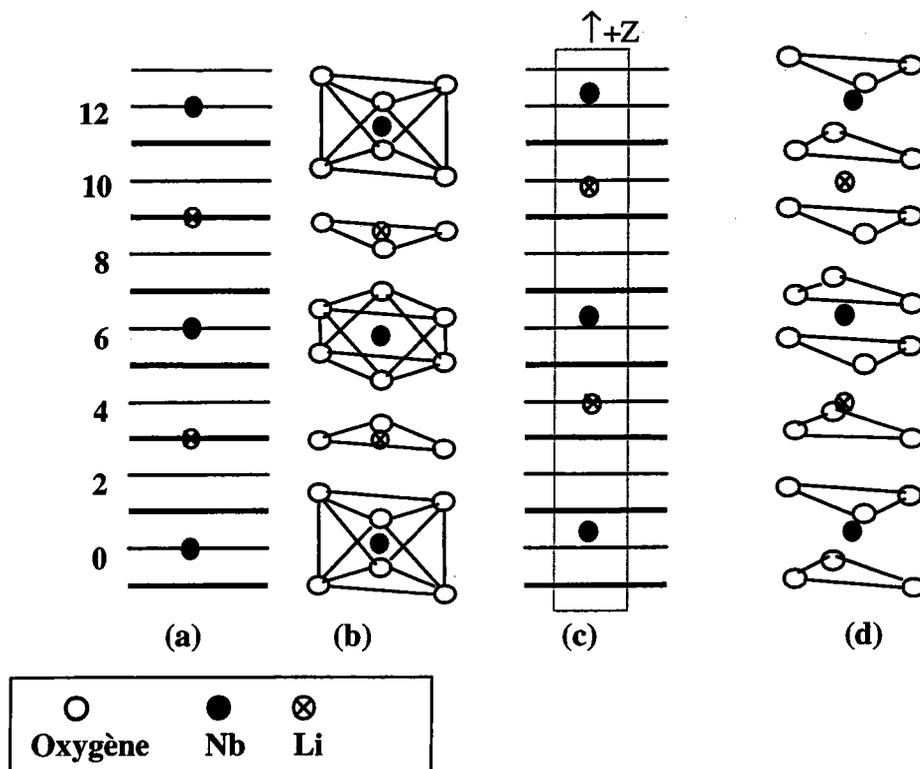


Fig.I-A-2 : Présentation structurale de LiNbO_3 dans la phase para-électrique (a) et (b) et dans la phase ferroélectrique (c) et (d)

Les paramètres de maille de LiNbO_3 ont été étudiés par plusieurs auteurs^{1,2}. Les tableaux (1 et 2) résument les résultats obtenus récemment par R. Hsu *et coll.*² par rayonnement synchrotron sur un cristal congruent. Notons que les paramètres de mailles varient avec la température³ et avec la composition du matériau⁴ (voir §§ 2.1).

Paramètres de maille			
$a = b = 5.148(3) \text{ \AA}$	$c = 13.863(3) \text{ \AA}$	$v = 318.2(4) \text{ \AA}^3$	
Positions des atomes dans la maille élémentaire avec Nb pris pour origine			
Nb	0	0	-0.02210(2)
O	0.0475(5)	0.34301(5)	0.0625(5)
Li	0	0	0.2086(4)

Tableau I-A-1 : Paramètres de maille et positions des atomes dans la cellule élémentaire à température ambiante²

Distances inter-atomiques en \AA	
Nb—Nb	3.765(5)
Nb—O	1.876(4)
	2.130(5)
Nb—Li	3.028(6)
	3.058(2)
	3.372(3)
	3.904(6)
Li—Li	3.765(5)
Li—O	2.063(3)
	2.245(3)
	3.291(2)
	3.449(8)

Tableau I-A-2 : Distances inter-atomiques pour un cristal de composition congruente.

A.2. ÉLABORATION DES CRISTAUX DE LN

A.2.1. DEFINITION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX

Comme le montre le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ présenté sur la figure [Fig.I-A-3-a], les cristaux de LN existent dans un large intervalle de composition entre 45% et 50% de Li_2O vers 1200°C . On constate que LN n'est donc pas complètement représentatif de la formule LiNbO_3 , mais qu'il existe une vaste gamme de compositions. En conséquence, les cristaux stœchiométriques correspondant au même taux de Nb et de Li sont difficilement accessibles expérimentalement. L'écart à la stœchiométrie peut être caractérisé par les taux suivants :

$$R_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]}, \text{ ou } X_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}]+[\text{Nb}]}$$

Où j correspond à « m » ($m = \text{« melt »}$) si le rapport est défini dans le bain de croissance, et à « c » s'il est défini dans le cristal.

On définit deux compositions particulières :

La composition congruente : c'est la seule composition où X_m et X_c sont égales. Cette composition est comprise entre 48.35 et 48.6% mole % Li_2O selon la méthode de croissance⁵⁻⁷.

La composition stœchiométrique : c'est la composition où le rapport des cations constitutifs de LN est égal à 1, c.à.d $X_c = 50$ mole% Li_2O .

La figure [Fig.I-A-3-b] illustre le lien entre X_c et X_m . On constate que pour obtenir des échantillons de composition stœchiométrique, il est nécessaire d'utiliser une composition de départ très riche en lithium⁸.

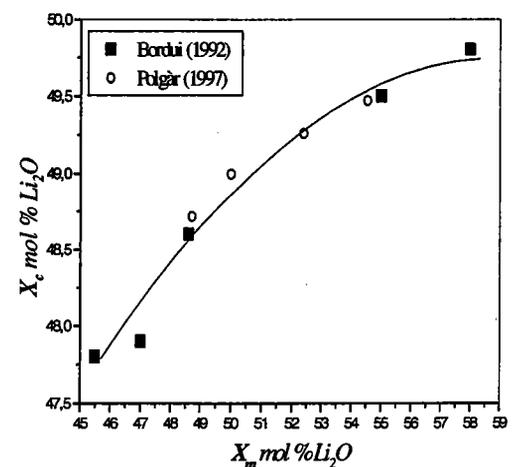
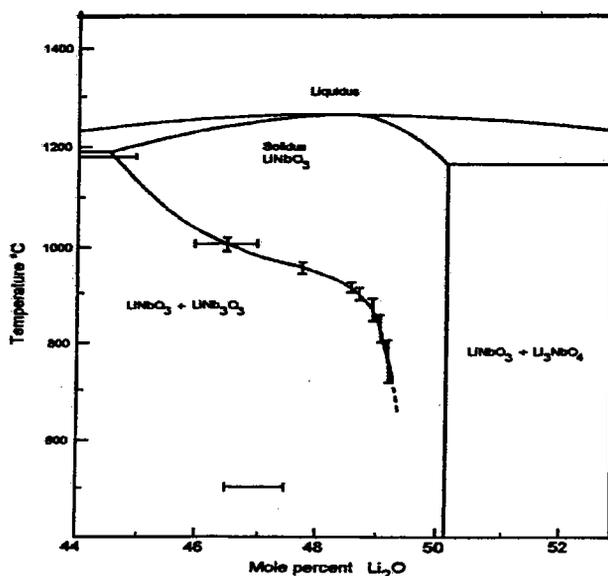


Fig.I-A-3-b : Correspondance entre X_c et X_m dans LiNbO_3

Fig.I-A-3-a : Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ⁸

Afin de surmonter les problèmes de la non stœchiométrie des monocristaux de niobate de lithium, plusieurs techniques ont été développées.

A.2.2. TECHNIQUES DE CROISSANCE

L'utilisation de LN dans des applications optiques et optoélectroniques a montré que les cristaux de composition congruente sont à priori moins performants que les cristaux stœchiométriques. Par exemple, dans le cas des doubleurs de fréquence dans les cavités laser, il est préférable d'utiliser des échantillons stœchiométriques car il a été prouvé qu'ils résistent mieux à l'endommagement optique. Cependant l'obtention des cristaux stœchiométriques reste toujours délicate. C'est pourquoi, ces dernières années plusieurs études se sont orientées vers le développement de nouvelles techniques pour surmonter le problème de la non-stœchiométrie.

A.2.2.1. La technique de la préparation VTE : (Vapeur Transport Equilibrium).

Cette technique consiste à placer un cristal de LN, généralement de composition congruente, à proximité d'une poudre de niobate de lithium d'une certaine composition, portée à une température suffisamment haute (1100 °C). Pour une durée de traitement suffisante, le rapport Li/Nb du cristal s'équilibre avec celui de la poudre par des mécanismes de transport sous forme de vapeur et de la diffusion à l'état solide. Elle permet d'obtenir des échantillons aux compositions désirées en passant par la stœchiométrie. Le processus utilisé a été décrit par Bordui *et coll.*⁹. Sa principale limitation est l'épaisseur des échantillons préparés qui est relativement faible (≈ 0.5 cm). Cependant elle est largement utilisée dans la préparation des cristaux dits stœchiométriques utilisés en optique intégrée en tant que guides d'ondes planaires.

A.2.2.2. La technique de croissance Czochralski

Cette technique consiste en un tirage d'un cristal à partir d'un germe mono-cristallin au contact d'un bain contenant une charge de poudre en fusion. Elle permet l'obtention des cristaux de bonne qualité et de taille importante. Le principe de tirage illustré sur la figure [Fig.I-A-4] est le suivant: la température du bain est augmentée jusqu'à quelques degrés au-dessus de la température de fusion. Le germe mono-cristallin et orienté, en tournant lentement, est amené au contact du bain. La cristallisation s'amorce à l'interface solide-liquide. Après une courte pause, le tirage est effectué avec une faible vitesse axiale. La cristallisation se poursuit au fur et à mesure que l'on translate le germe verticalement et lentement. Cette technique est utilisée dans les méthodes de croissance décrites dans la suite de ce contexte.

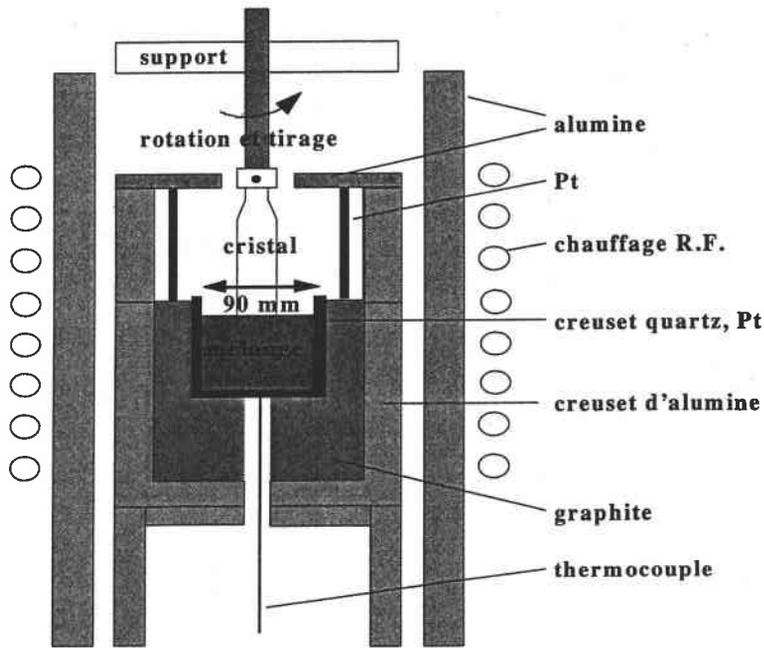


Fig.I-A-4: Schéma de principe du tirage Czochralski

A.2.2.3. Tirage Czochralski par double creuset :

Cette technique a été développée par Kitamura et coll.¹⁰ à partir de l'idée qu'on pourrait faire croître des cristaux stœchiométriques à partir d'un mélange riche en Li_2O . Cette technique consiste à utiliser deux creusets concentriques. Le creuset interne contient une poudre riche en Li_2O , est utilisé pour la croissance *Czochralski* en elle-même, alors que le creuset externe contient une poudre de LN de composition stœchiométrique. Durant le chauffage, le bain riche en Li_2O du creuset interne fond en premier puis le bain du creuset externe. Le germe coupé suivant l'axe *c*, tourne à environ 5-10 tours/min et la vitesse de tirage est de 1 mm/h. Selon la masse du cristal en croissance, la poudre de LN stœchiométrique est ajoutée au creuset externe à un taux de 6 g/h.

A.2.2.4. Croissance Czochralski avec ajout du potassium :

Le potassium est ajouté sous forme d'oxyde (11 wt % K_2O) à un bain congruent¹¹. Il joue le rôle de catalyseur puisqu'il ne pénètre pratiquement pas dans le cristal ($[\text{K}] \approx 10^{-2}$ wt %). Pour les cristaux de LN de composition non stœchiométrique, la méthode Czochralski classique a été appliquée pour des compositions dans le bain, variant de la composition congruente $R_m = 0.94$ jusqu'à $R_m = 1.5$, où la composition du cristal tiré est toujours inférieure à la composition stœchiométrique. Les cristaux de compositions stœchiométriques ont été élaborés en ajoutant 6% en poids de K_2O au bain congruent.

A.2.2.5. La technique TSSG : « Top Seeded Solution Growth »

Tout comme la précédente méthode, cette technique développée par K. Polgar¹² elle est aussi basée sur le tirage Czochralski mais peut être considérée comme une variante de la méthode de flux et l'ajout de potassium. Mais cette fois on ne fixe pas le rapport $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$ à celui correspondant à la composition. On mélange les composés dans un creuset de Pt ($0.95 < [\text{Li}]/[\text{Nb}] < 1.0$, $0.20 < [\text{K}]/[\text{Nb}] < 0.38$) que l'on place dans un four¹². Sur ce dernier, on applique un procédé de chauffage particulier. Là aussi, K. Polgar *et coll.*¹² rapportent que les ions de potassium ne pénètrent pratiquement pas dans le cristal.

Pour plus de détails sur les différentes techniques de croissance, le lecteur peut consulter la thèse de F. Lhomme¹³.

A.2.3. CARACTERISATION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX DE LN

Une détermination directe de la composition des échantillons de LN peut-être réalisée par analyse chimique¹⁴ mais en plus de la difficulté de dissoudre les cristaux de LN, la précision est médiocre. L'analyse thermique différentielle donne des valeurs semi-qualitatives qui permettent de situer approximativement la composition par rapport à la composition congruente. Ces méthodes d'analyse sont destructives pour l'échantillon et de ce fait peu favorables, surtout lorsqu'il s'agit de caractériser un même et seul échantillon utilisé pour plusieurs études.

A.2.3.1. Méthode utilisée

On peut par contre déterminer la composition des échantillons de manière précise et non destructive en mesurant certains propriétés physiques qui dépendent fortement du rapport Li/Nb dans le cristal. La caractérisation de la composition a fait l'objet de nombreuses études¹⁵ et nous nous référons plus particulièrement au travail fait par K. Chah¹⁶ dans son mémoire de thèse.

La méthodologie adoptée est la suivante. On appelle g la grandeur physique mesurée, servant à la détermination de X_c . A priori g peut dépendre d'autres paramètres que X_c . Pour qu'une méthode soit valable, il s'agit de s'assurer que les autres paramètres soient indépendants de X_c (relation univoque entre g et X_c). De plus pour des raisons de commodité et de précision d'exploitation des résultats, il est préférable que g dépende linéairement de X_c .

Dans ce cas, la sensibilité de la technique est une constante S définie par :

$$S = \frac{\delta g}{\delta X_c} = \frac{\Delta g}{\Delta X_c}$$

Avec δg la variation de la grandeur physique g dans la gamme de composition δX_c considérée, Δg l'incertitude absolue sur la détermination de g et ΔX_c l'incertitude absolue sur la détermination de X_c . Cette quantité S ne permet pas de comparer les différentes techniques entre elles. Aussi il a été choisi le facteur de résolution d'une technique donnée pour la détermination de la composition X_c qu'on définit par :

$$F = \frac{\delta g}{\Delta g} = \frac{|g_c - g_{st}|}{\Delta g}$$

Où g_c et g_{st} sont les valeurs de g pour les composés congruent et stœchiométrique respectivement. Plus F sera grand, plus la méthode sera fiable.

A.2.3.2. Techniques de caractérisation

1. Température de Curie (T_c).

En faisant varier x_c de 46 à 50%, la température de Curie peut varier de 150°C autour de la température 1200 °C. On peut donc envisager un échantillonnage à partir de cette technique. Une première relation entre T_c et x_m a été proposée par Bergman *et coll.*¹⁷. D'autres auteurs tel que Caruthers *et coll.*¹⁸ ont relié T_c à x_c .

Cette méthode n'est pas retenue car, étant donné l'ordre de grandeur des températures, on introduit une détérioration des échantillons ainsi que la création de lacunes.

2. Indices de Réfraction.

Bergman *et a*¹⁷ ainsi que Schlarb *et coll.*¹⁹ ont montré que l'indice extraordinaire (n_e) dépend fortement de la composition alors que l'indice ordinaire (n_o) reste pratiquement constant. Ainsi, la mesure de l'indice de réfraction n_e sert de méthode d'analyse indirecte et précise pour la détermination de la composition des échantillons. Une description de la dépendance des indices de réfraction en fonction de la composition du matériau, de la température et de la longueur d'onde de la mesure est fournie par l'équation de Sellmeier généralisée²⁰.

A température ambiante cette équation s'écrit:

$$n_i^2 = \frac{(50 + x_c)}{100} \frac{A_{0,i}}{\lambda_{0,i}^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{(50 - x_c)}{100} \frac{A_{1,i}}{\lambda_{1,i}^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV}$$

avec :

i : ordinaire (o) ou extraordinaire (e).

x_c : composition de l'échantillon en mole % Li_2O .

λ : longueur d'onde de mesure exprimée en nm.

$A_{0,i}$, $A_{1,i}$: forces des deux oscillateurs de Sellmeier.

$\lambda_{0,i}$, $\lambda_{1,i}$: positions moyennes des oscillateurs.

A_{IR} : contribution de la zone IR associée à l'absorption Reststrahl.

A_{UV} : contribution des plasmons à l'indice de réfraction.

3. Biréfringence

La biréfringence (différence entre les indices n_e et n_o notée Δn) est liée à la composition des échantillons du fait de la seule dépendance de n_e comme on l'a souligné ci-dessus.

Parmi les nombreux travaux qui ont tenté de relier la biréfringence à la composition du cristal on cite ceux de Jundt *et coll.*²¹. Schlarb et Betzler¹⁹ ont montré que pour une longueur d'onde donnée il est possible, par un ajustement des résultats obtenus sur une série d'échantillons de compositions différentes, d'établir une relation entre Δn et x_c . Ils donnent la relation suivante:

$$\Delta n = \frac{[x_c - a(\lambda)]}{b(\lambda)} \text{ soit } x_c = a(\lambda) + b(\lambda)\Delta n$$

avec $a(\lambda)$ et $b(\lambda)$ des paramètres qui dépendent de la composition du matériau.

4. Température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique.

L'accord de phase est réalisé si les indices extraordinaire et ordinaire des deux ondes de pulsation ω et 2ω respectivement sont égaux; c'est à dire $n_{2\omega}^e = n_{\omega}^o$. A raison des dépendances différentes en température des deux indices, cette relation peut être obtenue pour plusieurs longueurs d'ondes λ dans LN en adaptant la température du cristal; cette température est la température d'accord de phase (T_{pm}).

Puisque la biréfringence du cristal dépend fortement de la composition, il en est de même pour la T_{pm} . Bordui *et coll.*⁹ ont établi des relations reliant les T_{pm} aux compositions x_c des échantillons pour le doublage des fréquences correspondantes aux longueurs d'onde 1,064 μm et 1,32 μm . Pour le doublage d'une longueur d'onde donnée, ils ont montré que T_{pm} dépend linéairement de la composition des cristaux. Pour des compositions comprises entre 47,9 et 49,6 mole % Li_2O ils donnent les équations suivantes :

$$x_c = 48,345 + 8,1543 \cdot 10^{-3} T_{\text{pm}} \text{ pour le doublage de } 1,064 \mu\text{m}$$

$$x_c = 43,588 + 1,3225 \cdot 10^{-2} T_{\text{pm}} \text{ pour le doublage de } 1,32 \mu\text{m}$$

Pour un échantillon stœchiométrique, la température d'accord de phase T_{pm} mesurée pour le doublage de fréquence $1,064 \mu\text{m}$ vaut $240 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁹.

5. SNCFD ou doublage de fréquence spontané non colinéaire.

La technique SNCFD est une méthode de caractérisation relativement facile à réaliser à température ambiante. Elle permet une analyse à trois dimensions des échantillons.

Comme la technique SHG, la méthode SNCFD utilise le fait que les indices de réfraction et par suite les conditions d'accord de phase pour la génération du second harmonique sont influencés par la variation de la composition du cristal et par les dopants.

Dans un plan normal à l'axe optique l'angle du cône φ_{crist} entre l'onde de la seconde harmonique et l'onde incidente est défini par:

$$\cos\varphi_{\text{crist}} = \frac{n_e(\lambda_1/2)}{n_o(\lambda_1)}$$

En appliquant la loi de Descartes, on obtient l'angle φ_{air} à l'extérieur du cristal. Sachant que $n_e(\lambda_1/2)$ dépend de la composition du cristal, cet angle peut être considéré comme un moyen sensible pour déterminer la composition des échantillons. Pour une onde fondamentale de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (laser YAG:Nd:) Schlarb *et coll.*²² ont établi une relation qui relie x_c à φ_{air} :

$$x_c = 48,528 + 0,0013\varphi_{\text{air}} + 0,00625\varphi_{\text{air}}^2$$

6. Largeur des pics RPE de Fe^{3+} .

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un autre moyen sensible pour déterminer la composition des échantillons de LN. L'ion Fe^{3+} présent dans le matériau sous forme de traces d'impuretés (quelques ppm), présente une résonance très intense à détecter. Cette résonance est sensible aux changements dans le gradient du champ local ce qui entraîne un élargissement de la raie dans le matériau non stœchiométrique. La détermination de la largeur de la raie ΔB permet de vérifier la qualité du cristal.

Malovichko *et coll.*^{11,23} ont utilisé ce moyen pour déterminer la composition de leurs échantillons purs.

7. Absorption optique.

La position de l'absorption fondamentale UV (vers 300-320 nm) pour un coefficient d'absorption de 20 cm^{-1} est un moyen sensible pour déterminer la composition des cristaux de LN^{24} . Ainsi un déplacement prononcé vers le bleu apparaît quand la concentration en Li augmente dans le cristal.

8. Paramètres de maille.

Les paramètres de maille et la densité des échantillons du niobate de lithium dépendent fortement de la composition des échantillons^{25,26}. Ces deux grandeurs diminuent quand la composition de l'échantillon s'approche de la composition stœchiométrique.

Malovichko *et coll.*²⁵ ont effectué une série de mesures par la méthode de diffraction des rayons X sur des poudres de LN. Un ajustement de leurs résultats expérimentaux et des résultats reportés dans la littérature a permis d'établir des relations reliant les paramètres a et c de la maille hexagonale à la composition des échantillons:

$$\begin{cases} a(x_c) = 5,2276 - 0,0016x_c \\ c(x_c) = 14,156 - 0,006x_c \\ v(x_c) = 334,536 - 0,3315x_c \end{cases}$$

où $v = a^2c\sqrt{3}/2$ représente le volume élémentaire de la maille hexagonale.

A partir des relations linéaires ci-dessus, on peut déterminer facilement la composition du matériau par la mesure des paramètres de maille.

9. Constante diélectrique.

Une variation de la composition du matériau entraîne une variation de la polarisation ionique, plus généralement des éléments du tenseur diélectrique. Elle est visible dans les parties réelle et imaginaire de ϵ . Turner *et coll.*²⁷ ont montré que les valeurs des constantes diélectriques peuvent être réduites de 11 % pour ϵ_{33} et de 7,5 % pour ϵ_{11} en changeant la composition du bain de $x_m = 46$ à 52 mole %.

Dans son travail, K. Chah¹⁶ a montré que la constante diélectrique ϵ'_{33} montre une dépendance non monotone en fonction de la composition du bain de départ et donc du cristal, de plus l'incertitude absolue $\Delta\epsilon'_{33}$ est relativement grande (1,7) par rapport à la variation de la grandeur

mesurée entre les échantillons congruent et stœchiométrique. Cette méthode n'est donc pas précise et ne peut pas être retenue pour déterminer la composition des échantillons.

10. Largeur des pics Raman.

Une dépendance linéaire de la largeur à mi-hauteur (Γ) des raies Raman avec la composition a été observée²⁸. Le choix se porte généralement sur les raies E et A_1 à 153 cm^{-1} et 876 cm^{-1} ^{11,27}, car ces raies sont bien résolues et ne présentent pas de recouvrement avec d'autres raies.

Nous avons utilisé cette technique pour caractériser la composition de nos échantillons. Cette méthode est plus amplement détaillée par la suite.

Finalement on peut résumer ces différentes techniques dans le tableau suivant.

<i>Technique</i>	<i>g</i>	<i>g_{congruent}</i>	<i>g_{stoechiométrique}</i>	Δg	<i>F</i>	ΔX_c (mole %)
<i>T_{pm}</i>	T _{pm} (°C)	4.1	240	4	59	0.03
<i>Indice de réfraction</i>	n_e à 633 nm	2.2017	2.1869	10^{-3}	14.8	0.1
<i>Biréfringence</i>	Δn	0.0829	0.0669	$2 \cdot 10^{-3}$	8	0.3
<i>SNCFD</i>	φ_{air} (°)	$g_{\text{inf}} = 0$	15	15	30	0.09
<i>RPE</i>	B (mT)	45.8	3.8	0.5	84	0.02
<i>Absorption UV</i>	λ (nm), $\alpha=20 \text{ cm}^{-1}$	319.1	303.1	0.5	32	0.06
<i>Paramètre de maille (v)</i>	V (Å^3)	318.44	318.05	0.07	6.9	0.2
<i>Raman</i>	Γ (cm^{-1})	12	8.9	0.14	22.14	0.05

Tableau I-A-2 3 : Evaluation des différentes techniques de détermination de la composition d'après K. Chah¹⁶

De ce tableau, on constate que les techniques T_{pm}, RPE, Raman et absorption UV sont très sensibles et permettent d'évaluer la composition des échantillons avec une incertitude inférieure à 0.06 mole % Li_2O . Par contre, les évaluations de la composition par l'indice de réfraction, la biréfringence ou le paramètre de maille donnent une faible précision sur la composition et ne sont pas à retenir.

A.3. ORIGINE ET STRUCTURE DES DEFAUTS DANS LN

A.3.1. DEFAUTS INTRINSEQUES

Comme on vient de le voir précédemment, les cristaux de LN peuvent être synthétisés avec différentes compositions. Généralement, ils présentent un déficit en Li (ou excès de Nb) pouvant atteindre 6 % pour un cristal de composition congruente. Ce déficit est à l'origine de l'existence des défauts intrinsèques dans la structure de LN. Cependant leur création est nécessaire pour assurer la neutralité de charge électrique. La nature de ces défauts peut donc être des vacances structurales (vacances de Li ou vacances de Nb), ou des cations occupant des sites autres que leurs propres sites dans la structure idéale de LN. En conséquence le réseau de LN devient un milieu d'incorporation de plusieurs dopants tels que les métaux de transition, les terres rares...ce qui nous nommerons les défauts extrinsèques.

A.3.2. STRUCTURES DES DEFAUTS ET MODELES :

Le déficit en lithium dans LN peut être décrit en terme de lacunes des cations de Li^+ ou de Nb^{5+} et des lacunes d'oxygènes selon différents mécanismes de compensation de charge. Afin d'expliquer la structure des défauts intrinsèques dans les cristaux de LN nominativement purs, trois modèles ont été proposés :

A.3.2.1. Modèle de lacunes d'oxygènes :

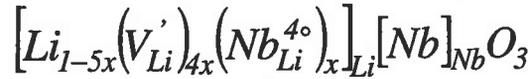
Dans ce modèle proposé par Fay²⁹, la structure des cristaux de LN est donnée par :



La neutralité de charge est assurée via des lacunes d'oxygène. Leur création engendre une diminution de la densité du matériau ainsi que des paramètres de maille. Ce modèle a été exclu suite aux mesures de paramètres de maille et de densité sur des échantillons de LN de différentes compositions²⁴. En effet, ce modèle prédit des paramètres de maille plus grands pour une composition proche de la stœchiométrie que pour une composition congruente, alors que Lerner et coll.²⁴ prouvèrent le contraire.

A.3.2.2. Modèle des lacunes de lithium :

Les résultats obtenus par Lerner *et coll.*²⁴ lors de mesures de densité en fonction de la composition des cristaux étaient en contradiction avec le modèle de Fay²⁹. Alors, ils proposèrent un autre modèle pour décrire la structure de LN basé sur les vacances de Li.



Dans ce modèle on peut expliquer la non-stœchiométrie de LN par un excès de cations de Nb se substituant dans des sites de Li^+ (Nb en antisite, Nb^*). La compensation de charge est assurée via des vacances de Li (V_{Li}').

A.3.2.3. Modèle des lacunes de niobium :

Des investigations structurales menées par Abrahams et March³⁰ sur des cristaux de compositions congruente et proche de la stœchiométrie, effectuées à l'aide de mesures de rayons X, ont montré que la structure non-stœchiométrique peut être décrite par :



On constate dans ce modèle la présence de Nb en antisites ainsi que des vacances de Nb créées pour assurer l'équilibre de charge électrique. Mais, la présence d'une lacune de Nb fortement chargée est énergiquement instable, comme l'ont montré Donnenberg *et coll.*³¹ avec leurs calculs basés sur un modèle dit de coquille. Pour ne pas être en contradiction avec le modèle d'Abrahams et March, ils suggérèrent l'existence d'une structure ilménite dans des régions localisées du LN.

A.3.2.4. La structure ilménite :

Dans cette structure proposée par Kumada *et coll.*³², l'arrangement des cations suivant l'axe ferroélectrique c, suit la séquence suivante : Li Nb Nb Li Li Nb Nb Li ... Ainsi, les Nb en antisites et les vacances de Nb sont perçues comme des vacances de Li. On note qu'au niveau de la stabilité énergétique, la structure ilménite est proche de la structure idéale de LN^[30]. Toutes les structures décrites précédemment sont résumées sur la figure [Fig.I-A-5] à l'exception de la structure décrite par le modèle des vacances d'oxygènes, exclu de manière évidente alors que controverse subsiste toujours pour les autres.

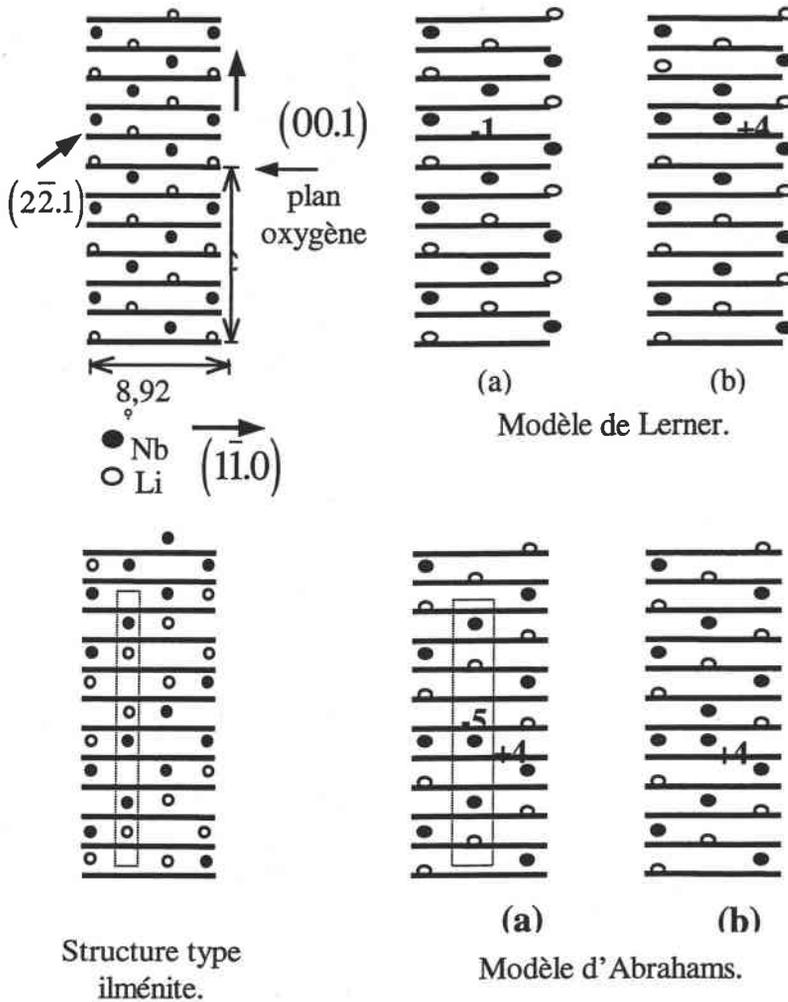


Fig.I-A- 5: Arrangement des cations dans le cas d'une structure idéale, dans le cas du modèle de Lerner et dans le cas du modèle de March, la structure ilménite idéale est donnée pour la comparaison.

A.3.3. DEFANTS EXTRINSEQUES

Les défauts extrinsèques sont dus à la présence dans la matrice LN d'autres éléments que ceux constitutifs de LN (Li, Nb et O). Ces éléments étrangers peuvent être naturellement présents dans LN et souvent indésirables dans ce cas on parle d'impuretés. En effet malgré toutes les précautions prises lors de l'élaboration des cristaux de LN, on ne peut pas empêcher la présence d'impuretés.

D'autre part certaines impuretés peuvent être intentionnellement ajoutées dans la matrice de LN afin d'améliorer certaines propriétés physiques; dans ce cas on parlera de dopage. Les dopants les plus répandus sont Mg, Zn, In... pour augmenter la résistance à l'endommagement optique, Fe, Mn, Cu... pour des applications photoréfractives et les terres rares Nd, Er, Dy... pour des applications laser.

L'influence du dopage sur les propriétés optiques des cristaux de LN fera l'objet du second chapitre.

Références bibliographiques

- [1] S. C. Abrahams, E. Buehler, W. C. Hamilton, S. J. Lapaca, *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973) 521
- [2] R. Hsu, E. N. Maslen, D. du Boulay, N. Ishizawa, *Acta. Cryst. B* **53** (1997) 191
- [3] S. C. Abrahams, H. J. Levinstein, J. M. Reddy, *J. Phys. Chem. Solids*, **27** (1966) 1019
- [4] O. Cerclier, V. Grachev, J. Estienne, G. Malovichko, *J. de Phys*, **6** (1996) C-49
- [5] P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird, G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* **113** ½ (1991) 61
- [6] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krab, R. Schalge, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 903
- [7] Yu. S. Kurminov, *Kristallografia* **40** (1995) 1034
- [8] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, V. T. Gabrielyan, et E. P. Kokanyan, *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 1453.
- [9] P. F. Bordui, R. G. Norwood, D. H. Jundt, M. MFejer, *J. Appl. Phys*, **71** 1992) 875
- [10] K. Kitamura, J. K. Tamamoto, N. Iyi, S. Kimura, T. Hayashi, *J. Cryst. Growth* **113** (1991) 327
- [11] G. I. Malovichko, V.G.Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, et M. Wöhlecke. *Appl. Phys. A* **56** (1993) 103.
- [12] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Szaller, *J. Cryst. Growth* **177** (1997) 211
- [13] F. Lhommé –Thèse- Université de Metz- 2000
- [14] B. Grabmaier et F. Otto, *J. Cryst. Growth* **79** (1986) 682
- [15] M. Wöhlecke, G. Corradi, K. Betzler, *Appl. Phys. B* (1996)
- [16] K. Chah –Thèse- Université de Metz- 1997
- [17] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein et R. G. Smith, *Appl. Phys. Letters* **12** (1968) 92
- [18] J. R. Carthers, G. E. Peterson, M. Grasso et P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 1846
- [19] U. Schlarb et K. Betzler, *J. Appl. Phys.* **73** 7 (1993) 3472
- [20] U. Schlarb et K. Betzler, *Phys. Rev. B* **48** 21 (1993) 15613
- [21] D H. Jundt, M. M. Feifjer et R. L. Byer, *IEE J. Quantum Electron.* **26** (1990) 135
- [22] U. Schlarb et K. Betzler, *Ferroelectrics* **156** (1994) 99
- [23] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, et S. N. Lukin, *Sov. Phys. Solid. State* **28** 4 (1986) 553.
- [24] I. Földvari, K. Polgár, R. Voszka et R. N. Balasanyang, *Crystal Res. Tech.* **19** (1984)1659
- [25] P. Lerner, C. Legras, P. J. Duman, *J. Cryst. Growth*, **34** (1968) 231
- [26] G. I. Malovichko, O. Cerclier, J Estienne, V. Grachev, E. Kokanyan and C. Boulesteix, *J. Phys. Chem. Solis*, **56**(9) (1995) 1285

- [27] E. H. Turner *App. Phys. Lett.* **8** 11 (1966) 303
- [28] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler et M. Wöhlecke, *Appl. Phys. A* **56** (1993) 311.
- [29] H. Fay, W. J. Alford, H. M. Dess, *Appl. Phys. Letters* **12** (1968) 89
- [30] S. C. Abrahams, P. March *Acta. Crystallogr. B* **2** (1986) 61
- [31] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Shirmer, *Phys. Rev. B* **44**(1991)10
- [32] N. Kumada, N. Ozawa, F. Mut, N. Kinomura, *J. Solid. Stat. Chem.* **57** (1985) 267

où

$$\tilde{\alpha} = \begin{bmatrix} P_1 & P_2 & P_3 \\ P_4 & P_5 & P_6 \\ P_7 & P_8 & P_9 \end{bmatrix} \text{ représente le tenseur de la polarisabilité du cristal}$$

$\tilde{\alpha}$ peut être développée et donnée par ses dérivés par rapport aux coordonnées normales Q des modes de vibrations dans le cristal :

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_i} Q_i + \frac{\partial^2 \tilde{\alpha}}{\partial Q_i \partial Q_j} Q_i Q_j + \dots$$

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \tilde{\alpha}_1 + \tilde{\alpha}_2 + \dots$$

$\tilde{\alpha}_1$ et $\tilde{\alpha}_2$ sont les dérivées de la polarisabilité $\tilde{\alpha}$ du premier et second ordre.

$$\bar{\mu} = \bar{\mu}_0 + \bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2 + \dots$$

$\bar{\mu}_0$: correspond à la diffusion élastique de Rayleigh.

$\bar{\mu}_1$: correspond à la diffusion inélastique de premier ordre.

$\bar{\mu}_2$: correspond à la diffusion inélastique de deuxième ordre.

Dans le cas de la diffusion du premier ordre, l'interaction photon-phonon avec conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement est caractérisée par :

$$\begin{cases} \bar{k}_d = \bar{k}_i \pm \bar{q}_k \\ \bar{v}_d = \bar{v}_i \pm \bar{v}_k \end{cases}$$

les signes (-) et (+) se réfèrent aux diffusions Stokes et anti-Stokes respectivement.

Il existe deux types de diffusions *i*) la diffusion à angle droit à 90° ($\bar{k}_i \perp \bar{k}_f$), *ii*) la diffusion en retour à 180° (retro-Raman) $\bar{k}_i \neq \bar{k}_f$. Pour cela plusieurs géométries sont possibles suivant le type de diffusion utilisé $A(\alpha\beta)B(\bar{A})$, où A et $B(\bar{A})$ correspondent aux directions de propagations de l'onde incidente et diffusée respectivement, tandis que α et β déterminent la polarisation des champs électriques incident et diffusé. On note que $A \neq \alpha$ et $B \neq \beta$ pour la même géométrie.

En conséquence, trois géométries et douze configurations sont possibles pour chaque type de diffusion. (AB) est appelé plan de diffusion, et le mode Raman activé est transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO) selon que sa polarisation est perpendiculaire ou parallèle à sa direction de propagation de l'onde.

B. GENERALITES ET RAPPELS SUR LES SPECTRES RAMAN DE LiNbO_3

B.1. RAPPELS THEORIQUES DE LA DIFFUSION RAMAN

Une onde lumineuse \vec{E}_i de fréquence ω_i et de vecteur d'onde \vec{k}_i , traversant un cristal, peut être diffusée dans toutes les directions. En conséquence, deux processus sont possibles : *i*) la fréquence de l'onde diffusée peut rester inchangée, c'est la diffusion Rayleigh (diffusion élastique) et $\omega_i = \omega_d$, *ii*) et elle peut être modifiée par des interactions avec des phonons optiques (diffusion inélastique), c'est la diffusion (effet) Raman, $\omega_i \neq \omega_d$. Dans ce cas, le processus d'échange d'énergie peut créer un phonon (diffusion Stokes) ou annihiler un autre (diffusion anti-Stokes).

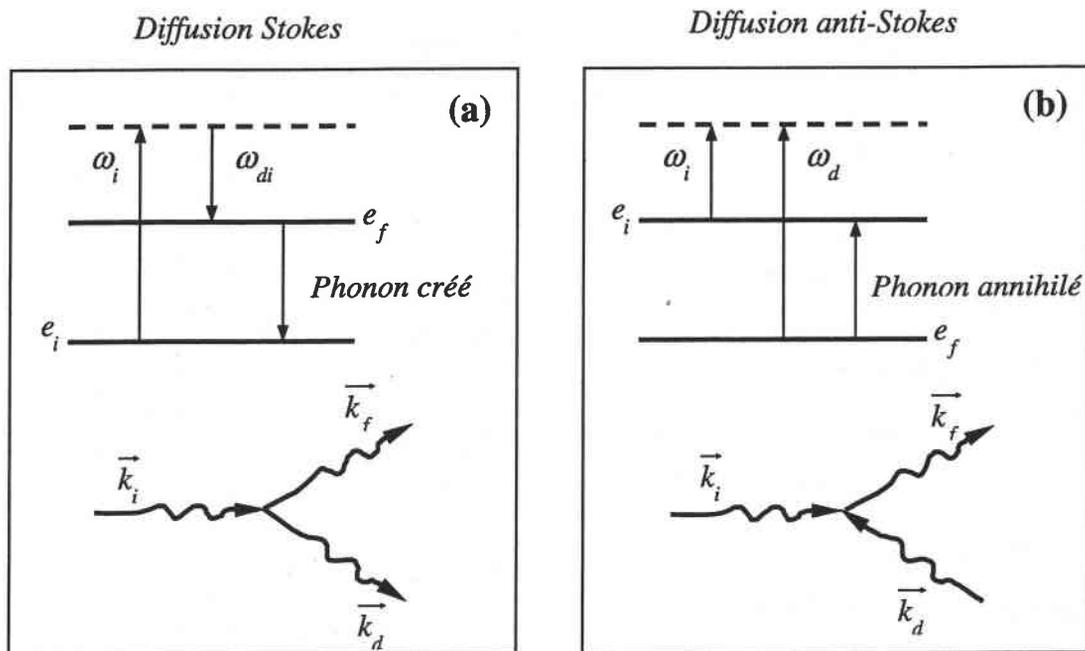


Fig.I-B-1 : Interaction photon- phonon : processus de diffusion

La spectroscopie de diffusion Raman est une technique permettant l'observation des états vibrationnels des réseaux cristallins (ions, molécules) provoquant des variations de la polarisabilité électronique.

L'onde incidente \vec{E}_i induit dans le cristal un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$ donné par :

$$\vec{\mu}_i = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}_i$$

B.2.2. ATTRIBUTION DES RAIES RAMAN DANS LN

De nombreuses études avaient préalablement été effectuées sur LN en utilisant plusieurs techniques dont la spectroscopie Raman et IR. Cependant l'indexation des différents modes de vibration effectués sur un cristal congruent n'a pu être établie conformément à la théorie des groupes, et les résultats reportés par différents auteurs¹⁻⁴ s'avéraient contradictoires.

Si l'ensemble d'auteurs sont d'accord sur les positions des quatre modes A_1 , un grand désaccord est observé sur l'indexation des modes $E(\text{TO})$ et (LO) .

En 1997, suite à une étude Raman complète sur des cristaux de grande qualité de compositions stœchiométrique et congruente, Ridah *et coll.*⁵ ont donné la meilleure indexation des modes E. Les spectres mesurés dans les configurations $X(\text{zy})Z$ et $X(\text{yz})Y$ fournissant les modes $E(\text{TO})$ et $E(\text{TO} + \text{LO})$ respectivement, sont présentés sur la figure suivante [Fig.I-B-3].

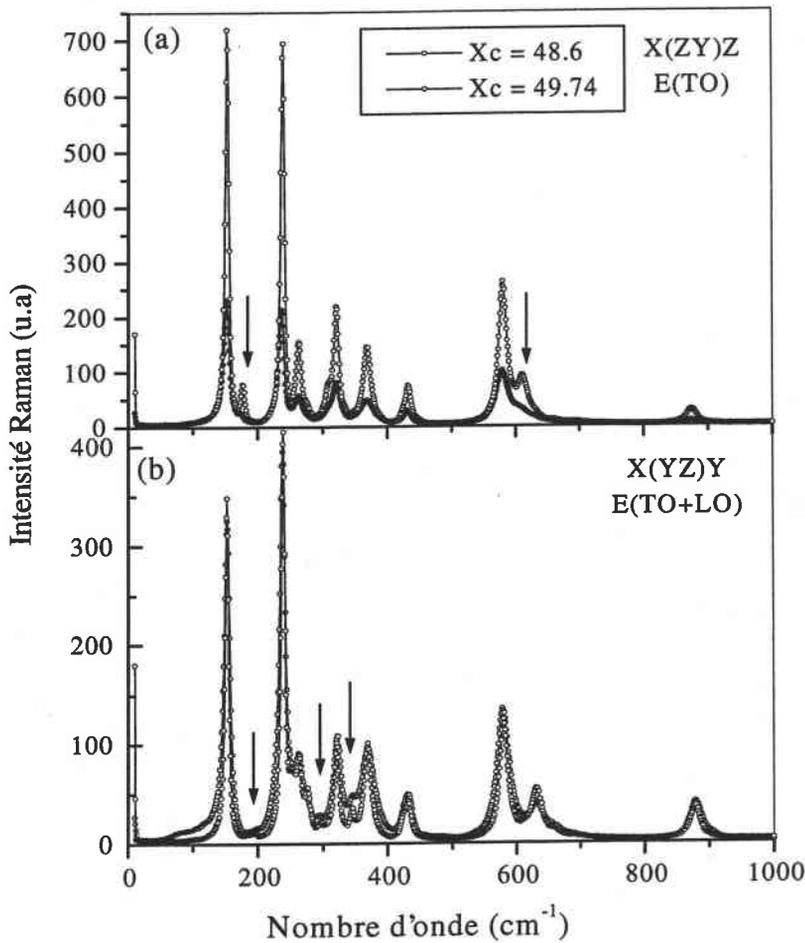


Fig.I-B-3: Spectres Raman $E(\text{TO})$ et $E(\text{TO} + \text{LO})$ de deux cristaux de compositions différentes à température ambiante. Les flèches désignent les régions où l'on observe clairement des nouvelles raies. D'après Ridah *et coll.*⁵

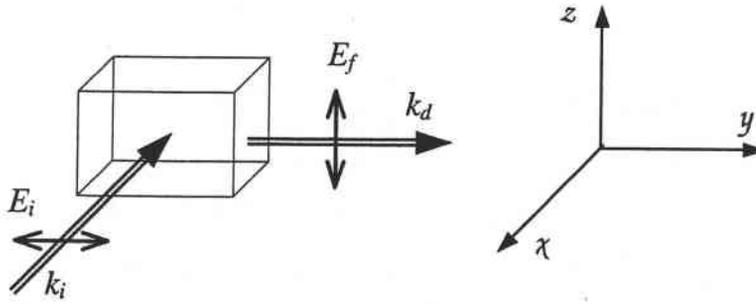


Fig.I-B-2 : Exemple d'une configuration $X(yz)Y$ fournissant les modes $E(TO + LO)$

B.2.APPLICATION A $LiNbO_3$

B.2.1. SYMETRIE DE VIBRATIONS

L'analyse des modes vibration du $LiNbO_3$ peut être simplifiée en tenant compte de ses propriétés de symétrie. En effet, à température ambiante LN est uniaxial appartenant au groupe d'espace $R3c$ et au groupe de symétrie $3m$. Sa maille élémentaire est rhomboédrique contenant 10 atomes ce qui implique 30 degrés de liberté. Les représentations irréductibles pour les modes de vibrations optiques au centre de la zone de Brillouin $q \approx 0$, sont données par :

$$\Gamma = 4A_1(Z) + 9E(X) + 9E(Y) + 5A_2$$

Les modes de symétries A_1 et E sont actifs en Raman et en infrarouge (IR), tandis que les modes de symétries A_2 sont inactifs en Raman et en IR. Les composantes non-nulles du tenseur Raman associé sont donnés par :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

Où les lettres X , Y et Z sont les directions de polarisations des modes se référant aux axes cristallographiques, tandis que les composantes du tenseur se réfèrent au système d'axes rectangulaires χ , y , et z .

L'unique axe $Z = z$ est la direction de l'axe ferroélectrique et cristallographique c , $Y = y$ est parallèle à la direction de l'axe cristallographique b , quant au troisième axe $X = a$ est à 30° de l'axe χ du système rectangulaire. On note que les directions X et Y sont équivalentes dans les cristaux uniaxiaux. Cette équivalence rend l'évaluation de la polarisation des modes de phonons E difficile, lorsqu'ils se propagent suivant des directions différentes de celles parallèles ou perpendiculaires à l'axe z .

Kaminov <i>et coll.</i> ²	Ridah <i>et coll.</i> ⁵		
	A ₁ (LO)	A ₁ (TO)	E(TO)
273	253.4	152.8	186.5
331	276.7	177.3	194.9
428	333.6	238.3	240.4
874	633.3	264.2	299.0
		321.9	345.0
		369.5	424.2
		432.4	456.0
		580.0	625.0
		609.8	878.0

Tableau I-B-1 : Indexation des raies Raman dans LiNbO₃ pur (Stœchiométrique)

B.2.3. ATTRIBUTION DES MODES DE PHONON AUX VIBRATIONS CORRESPONDANTES

Il est bien connu que la spectroscopie Raman peut être sensible aux petits changements dans la structure de LN dus aux déformations du réseau cristallin, causés par les défauts intrinsèques reliés aux lacunes et les défauts extrinsèques comme l'ajout d'impuretés. Ceci peut entraîner des changements de fréquence et des élargissements des raies de phonons optiques ou même l'apparition de nouvelles raies dans le spectre Raman et la disparition d'autres.

Afin d'obtenir plus d'informations à partir des changements observés sur les spectres Raman obtenus sur des cristaux de LN purs ou dopés et les interpréter correctement, il est primordial d'attribuer chaque mode Raman à un déplacement (vibration) particulier des ions.

Si l'indexation de tous les modes de phonons de symétries A₁ et E dans LN a été établie conformément à la théorie des groupes sur un cristal de composition proche de la stœchiométrie⁵ ainsi que l'on vient de le montrer, l'attribution de chaque mode à une vibration ionique particulière a été établie. Ce genre d'études est généralement basé sur l'une des trois méthodes suivantes : l'effet isotopique^{6,7} pour déduire les mouvements liés au ions Li⁺, la comparaison des spectres de LiNbO₃ et LiTaO₃⁶ pour déduire les vibrations pures des ions Nb⁵⁺, ou les calculs théoriques⁸⁻¹¹.

Une étude semi-quantitative sur des céramiques de LiNbO₃ et LiTaO₃ a été reportée par Repelin *et coll.*⁶. A partir du décalage des fréquences de quelques raies, observé sur les spectres Raman, la comparaison des spectres mesurés sur LiNbO₃ et LiTaO₃ ainsi que le calcul des vecteurs propres des déplacements des ions par la méthode FFC (Force Field Calculation), ils ont déterminé des plages de fréquences pour chaque type de vibration

On observe « l'activation » de deux nouveaux modes à 175 cm^{-1} et 610 cm^{-1} correspondant aux modes $E(\text{TO}_2)$ et $E(\text{TO}_9)$ respectivement. L'apparition de ces raies signifie que l'on s'approche de plus en plus de la composition stœchiométrique de LiNbO_3 et par conséquent de la structure « réelle » permettant l'observation de toutes les raies des phonons du premier ordre. L'effet de la stœchiométrie se manifeste par la diminution de la largeur des raies. On note par ailleurs dans le cristal stœchiométrique la disparition des bandes liées aux défauts intrinsèques observées dans le cristal congruent (voir figure en dessous [Fig.I-B-4]).

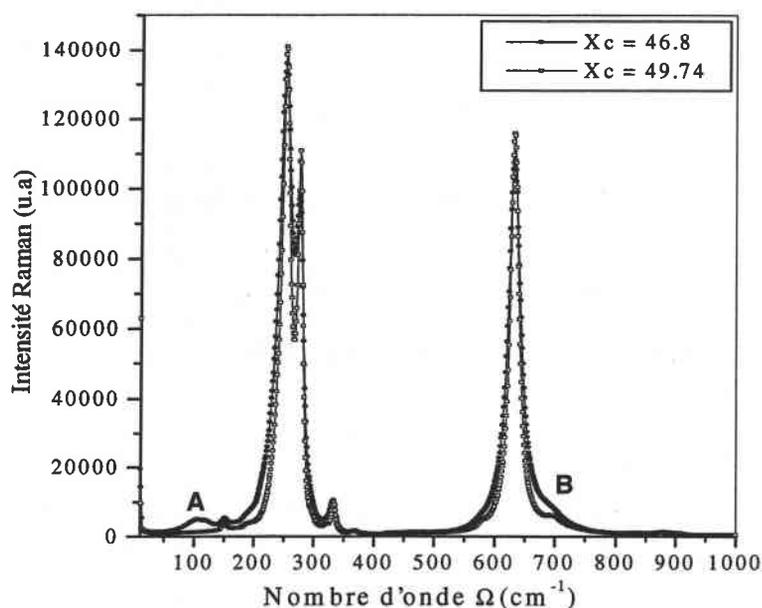


Fig.I-B-4: Spectres Raman $A_1(\text{TO})$ et de deux cristaux de compositions différentes. A et B désignent les bandes de densité d'état qui ont tendance à disparaître en s'approchant de la composition stœchiométrique. D'après Ridah et coll. ⁵

En effet, le spectre $A_1(\text{TO})$ montre la disparition des bandes au dessous de 100 cm^{-1} et au dessus de 660 cm^{-1} , présentes dans le cas d'un cristal de composition congruente. Grâce à une étude en température sur des cristaux de différentes compositions, Ridah *et coll.* ⁵ en fait ont prouvé que quelques raies (A et B) indexées comme des modes E propres, proviennent des densités d'états (processus de diffusion à deux phonons), puisque leurs intensités augmentent en fonction quadratique en fonction de la température et dépendent de la composition (en allant de la stœchiométrie vers une structure congruente). L'observation de ces bandes de densités d'état est probablement due à la rupture des règles de sélection de l'effet Raman, provoquée par la présence des défauts intrinsèques dans les cristaux congruents.

Cette étude sur un cristal stœchiométrique a permis à Ridah *et coll.* ⁵ d'établir une indexation complète de tous les modes attendus par le théorie des groupes. Leurs résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Une déviation entre expérience et calcul est observée sur les deux modes de phonon à plus basse et plus haute fréquence $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_4)$. Postnikov *et coll.*¹⁰ l'attribuent au fait négliger des effets anharmoniques dans leur modèle. On remarque aussi que trois modes parmi les quatre, restent insensibles à la substitution de l'ion ${}^7\text{Li}$ par ${}^6\text{Li}$, alors que le mode $A_1(TO_2)$ affiche un décalage vers les hautes fréquences. A partir de leur méthode, ils ont calculé les vecteurs propres des modes $A_1(TO)$. Les résultats sont présentés sur le tableau suivant.

Modes		Nb_1	Nb_2	Li_1	Li_2	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6
$A_1(TO_1)$	x	0	0	0	0	0.07	-0.04	-0.03	0.07	-0.03	-0.04
	y	0	0	0	0	-0.01	-0.06	0.07	0.01	-0.07	0.06
	z	0.39	0.39	0.09	0.09	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33
$A_1(TO_2)$	x	0	0	0	0	-0.01	0.01	-0.00	-0.00	-0.00	0.01
	y	0	0	0	0	0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
	z	0.18	0.18	-0.68	-0.68	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00
$A_1(TO_3)$	x	0	0	0	0	-0.14	-0.27	0.40	0.40	0.40	0.27
	y	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.08	0.08	0.08	-0.31
	z	0.2	0.2	-0.00	-0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
$A_1(TO_4)$	x	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.07	0.07	0.07	0.31
	y	0	0	0	0	0.14	0.26	-0.39	-0.39	-0.39	-0.26
	z	0.06	0.06	0.04	0.04	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06

Tableau I-B-4: Coordonnées des vecteurs propres des modes $A_1(TO)$. Nb_1 , Nb_2 et Li_1 , Li_2 désignent les cations dans deux cellules rhomboédriques adjacentes.

On observe que $A_1(TO_1)$ correspond aux mouvements des ions Nb^{5+} le long de l'axe ferroélectrique z en anti-phase contre les octaèdres d'oxygènes, tandis que les ions Li^+ sont presque au repos. $A_1(TO_2)$ est associé à un grand déplacement, le long de l'axe optique, des ions Li^+ en anti-phase avec les ions Nb^{5+} , tandis que les octaèdres d'oxygènes restent indéformables.

On note que $A_1(TO_2)$ est le seul mode impliquant un mouvement significatif des ions Li^+ , ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux qui ont montré que sa fréquence affiche un décalage sous l'effet isotopique (en changeant ${}^6\text{Li}$ par ${}^7\text{Li}$)⁷. Les deux modes à haute fréquence correspondent aux mouvements des octaèdres d'oxygènes dans le plan XY.

[Tableau I-B-2]. Sachant que les résultats obtenus sur les céramiques présentent un mélange compliqué des modes des deux symétries A_1 et E, leurs résultats peuvent prêter à discussion.

Domaine de fréquence	Type de vibration
$\omega < 270 \text{ cm}^{-1}$	Déformation des octaèdres Nb-O
$270 \text{ cm}^{-1} < \omega < 400 \text{ cm}^{-1}$	Elongation des Li-O et flexions des Li-O-Li
$\omega \leq 432 \text{ cm}^{-1}$	Flexions des Nb-O-Nb, couplées avec les elongations des Li-O
$550 \text{ cm}^{-1} < \omega < 670 \text{ cm}^{-1}$	Elongation des Nb-O

Tableau I-B-2: Résumé des résultats reportés par Repelin et coll. ⁶ sur des céramiques de LN

Une autre attribution a été accomplie récemment par Caciuc et coll. ¹¹, avec des calculs *ab-initio* utilisant la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave). Leurs calculs ont été effectués sur un cristal de structure idéale (composition stœchiométrique) dans la phase ferroélectrique. Leur modèle leur a permis de déduire les caractéristiques des modes de phonons (valeurs propres et vecteurs propres) à partir de l'énergie totale calculée le long des directions normales des déplacements. Les résultats reportés sur les fréquences des modes de phonons du centre de la première zone de Brillouin de symétrie A_1 et E, montrent un bon accord entre les valeurs prédites par les calculs *ab-initio* et les résultats expérimentaux obtenus par la spectroscopie de diffusion Raman.

B.2.3.1. Analyse des modes $A_1(TO)$

Les positions des modes $A_1(TO)$ calculées sont présentées sur le tableau suivant et comparées aux résultats expérimentaux.

Modes A_1	Caciuc et coll. ¹¹		Ridah et coll. ⁵
	Calcul, ⁷ LiNbO ₃	Calcul, ⁶ LiNbO ₃	Expérience
TO ₁	208	208	253
TO ₂	279	299	275
TO ₃	344	344	333
TO ₄	583	583	633

Tableau I-B-3: Comparaison entre les fréquences calculées et mesurées pour les quatre modes de phonons $A_1(TO)$

déplacement des seuls ions Nb dans la plan XY accompagné par une déformation des octaèdres d'oxygènes [Tableau I-B-7].

Modes E	Caciuc et coll. ¹¹		Ridah et coll. ⁵
	Calcul, ⁷ LiNbO ₃	Calcul, ⁶ LiNbO ₃	Expérience
TO ₁	151	151	153
TO ₂	167	168	177
TO ₃	236	237	238
–	–	–	364
TO ₄	307	319	322
TO ₅	334	334	–
TO ₆	352	371	370
TO ₇	432	448	432
TO ₈	526	532	580
TO ₉	617	617	610

Tableau I-B-5: Comparaison entre les fréquences calculées et mesurées pour les neuf modes E(TO)

Modes		Nb ₁	Nb ₂	Li ₁	Li ₂	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
E(TO ₁)	x	-0.20	0.49	-0.00	0.03	-0.00	-0.29	-0.13	-0.08	-0.24	0.04
	y	-0.44	-0.05	-0.03	-0.01	0.28	0.26	0.03	0.38	0.14	0.13
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.01	-0.09	0.01	-0.09	0.09

Tableau I-B-6: Coordonnées des vecteurs propres du mode E(TO₁).

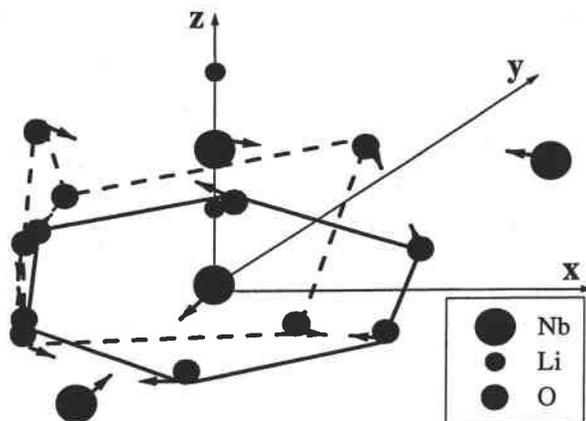


Fig.I-B-6 : Projection dans le plan XY des vecteurs propres des déplacements des ions impliquant le mode de vibration E(TO₁)

$A_1(TO_3)$ est une rotation rigide de l'octaèdre, tandis que $A_1(TO_4)$ est une élongation des différents octaèdres. Les déplacements des ions sont schématisés sur la figure suivante.

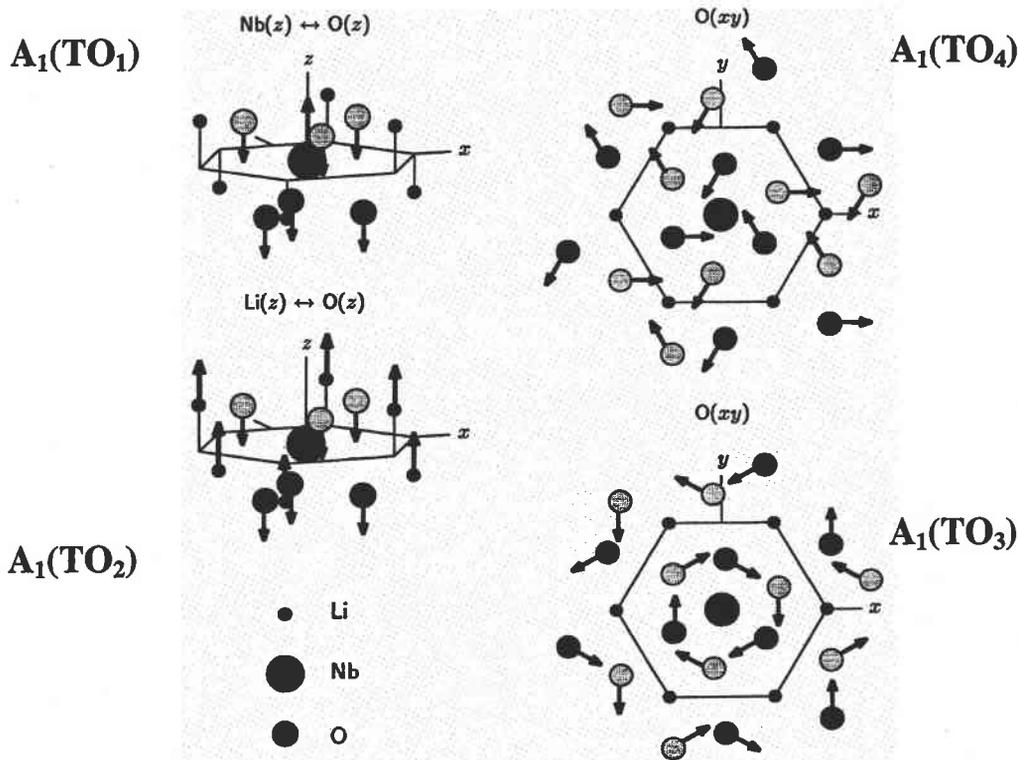


Fig.I-B-5: Projection des vecteurs propres des déplacements des ions impliquant les modes de vibration $A_1(TO)$

B.2.3.2. Analyse des modes $E(TO)$

Les fréquences des modes $E(TO)$ calculées et comparées aux résultats expérimentaux sont présentées dans le tableau [Tableau I-B-5].

Parmi les neuf modes de symétrie E calculés, $E(TO_8)$ est le seul mode indiquant un désaccord important par rapport à la valeur expérimentale. Ce décalage a été attribué à la grande anharmonicité de ce mode. On constate aussi un désaccord dans l'indexation des raies Raman dans l'intervalle des fréquences $238 \text{ cm}^{-1} < \omega < 370 \text{ cm}^{-1}$. Les résultats obtenus sur le calcul des vecteurs propres des déplacements ioniques constituent une bonne base pour comprendre la dynamique vibrationnelle de $LiNbO_3$.

Les mouvements des ions Li et Nb dans les modes $E(TO)$, sont confinés dans le plan XY , et le couplage des mouvements des ions rend le calcul des déplacements très difficile. A l'exception du mode $E(TO_1)$, les huit modes qui restent impliquent les vibrations de tous les ions constitutifs de LN (Li, Nb, O). En effet, $E(TO_1)$ est le seul mode qui montre un

B.3. ETUDE DES SPECTRES RAMAN DANS LES CRISTAUX DE LN PURS :

B.3.1. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Dans notre étude nous avons utilisé deux techniques de mesure, la diffusion Raman à angle droit (90°), et la rétro-diffusion à l'aide de la micro-sonde Raman. Les dispositifs correspondants sont présentés sur les figures suivantes :

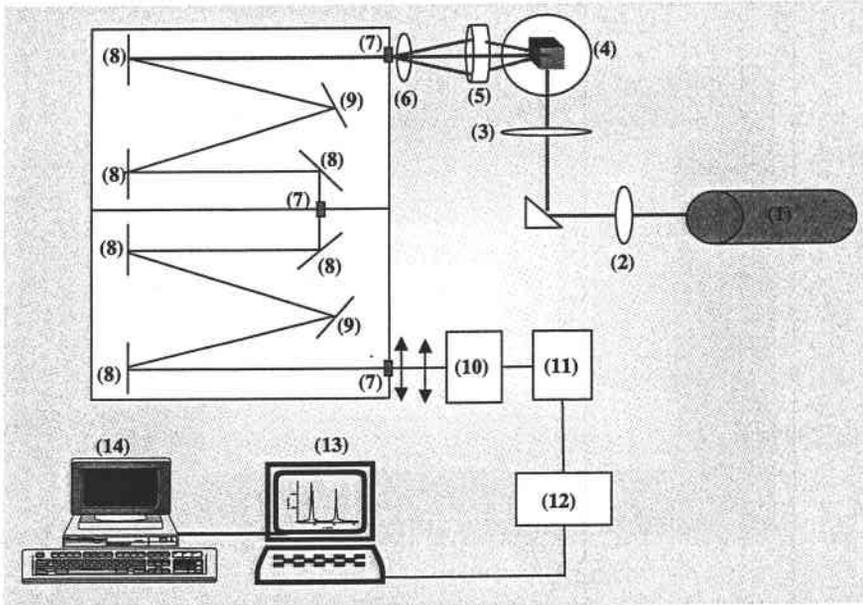


Fig.I-B-7 : Dispositif expérimental de la diffusion Raman à angle droit (90°)

(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.

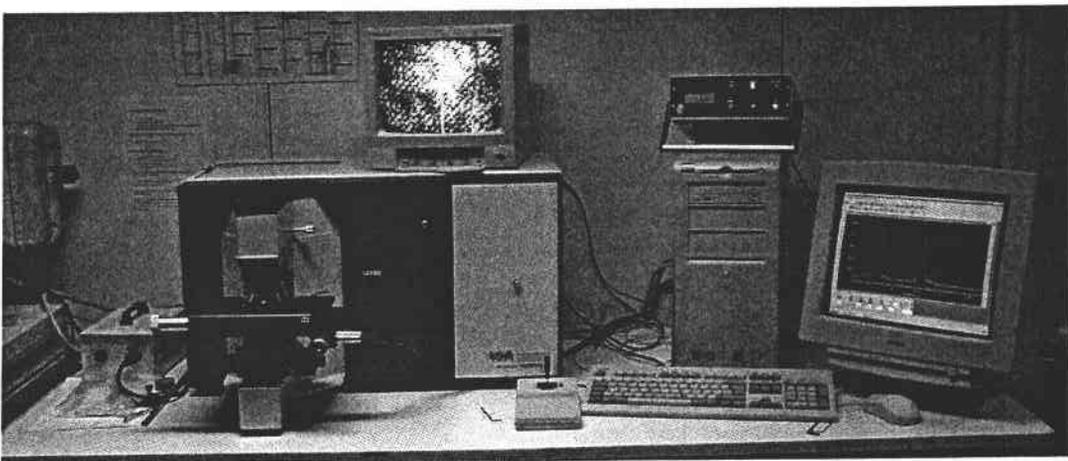


Fig.I-B-8 : Dispositif expérimental de la rétro-diffusion (μ -Raman)

En résumé, nous reportons les résultats essentiels des travaux de Postinkov *et coll.*¹⁰ et Caciuc *et coll.*¹¹ sur le tableau [Tableau I-B-7]. Nous nous appuyons sur ces résultats pour l'interprétation de nos spectres Raman obtenus sur les cristaux purs et dopés. Pour la suite nous utilisons les notations suivantes : dans la structure de LN décrite par ABO_3 , le site A est généralement occupé par l'ions Li^+ , alors que le site B est occupé par l'ion Nb^{5+} .

<i>Modes</i>	<i>Type de vibration</i>
$A_1(TO_1)$	Vibration des ions sur le site B en opposition de phase avec les oxygènes (B/O) selon l'axe Z
$A_1(TO_2)$	Vibration des ions sur le site A en opposition de phase avec les ions sur le site B (A/B) selon l'axe Z
$A_1(TO_3)$	Déformation des trièdres d'oxygènes en opposition de phase dans le plan XY
$A_1(TO_4)$	Rotation des octaèdres d'oxygènes dans le plan XY
$E(TO_1)$	Déformation des BO_6 dans le plan XY

Tableau I-B-7: Attribution des modes de phonons à des vibrations particulières des ions constitutifs de $LiNbO_3$.

B.4. CONCLUSION

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté dans un premier temps une description d'un cristal de LN de composition non-stœchiométrique. En considérant le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, les cristaux de LN ont tendance à la non-stœchiométrie et se trouvent dans une large intervalle de composition de 48.5- 52 mol% Li_2O en passant par une composition particulière dite congruente pour laquelle $X_c = X_m$.

Plusieurs applications utilisant les cristaux de LN dans des dispositifs optiques, ont montré qu'un cristal de composition stœchiométrique est plus performant qu'un cristal congruent, d'où le développement de plusieurs techniques de croissances adaptées pour l'obtention des cristaux stœchiométriques.

Lorsque l'on fait croître un cristal à partir d'un bain congruent, LN présente un déficit de Li. Ce dernier est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques. Cette structure de défauts est généralement décrite en terme de lacunes de Li (V_{Li}), de Nb (V_{Nb}) ou d'oxygène (V_{O}), selon différents mécanismes de compensation de charge. Les mesures de densité en fonction la composition du matériau sont en faveur des deux modèles proposés par Lerner (V_{Li}) et Abrahams-March (V_{Nb}) pour décrire la structure de LN et excluent le modèle de Fay (V_{O}).

Dans la deuxième partie, nous avons commencé par la présentation de la spectroscopie Raman. Cette technique de caractérisation rapide et non destructive est très sensible aux déformations du réseau cristallin, c'est pourquoi une étude en fonction de la composition des cristaux a permis une indexation des raies Raman conforme à la théorie des groupes.

B.3.2. RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet des défauts intrinsèques (la non-stoechiométrie) sur les spectres Raman. L'objectif de cette étude est l'indexation de tous les modes Raman activés dans les douze géométries possibles, et de les comparer avec les résultats prédits par la théorie des groupes. Il s'agit de choisir des configurations bien précises pour accéder à tous les modes prédits par la théorie. Pour cela, on combine les deux diffusions à 90° et à 180°. On regroupe sur le tableau suivant quelques configurations nécessaires pour observer tous les modes attendus par la théorie de groupe.

Diffusion à angle droit (90°)		Diffusion en retour (180°)	
Configuration	Modes attendus	Configuration	Modes attendus
$X(ZZ)Y$	$A_1(b)[TO]$	$X(Y\bar{Y})\bar{X}$	$A_1(a)[TO] + E(c)[TO]$
$X(ZX)Y$	$E(-d)[TO + LO]$	$X(ZY)\bar{X}$	$E(-d)[TO]$
$X(ZY)Z$	$E(d)[TO]$	$Y(XX)\bar{Y}$	$A_1(a)[TO] + E(c)[LO]$

Tableau I-B-9: Exemples de configurations nécessaires pour activer tous les modes prédits par la théorie des groupes.

Nous avons mesuré des spectres Raman à angle droit (90°) sur un cristal de composition congruente ($x_c = 48.6 \text{ Li}_2\text{O mol\%}$) dans les trois géométries possibles $X(\alpha\beta)Y$, $X(\alpha\beta)Z$, $Z(\alpha\beta)Y$ avec $\alpha, \beta = X, Y, Z$, où X, Y, Z se réfèrent au système d'axes rectangulaires. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une source laser à Ar ionisé ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $P_{in} = 400 \text{ mW}$). Les résultats obtenus montrent que les spectres sont souvent différents de ceux attendus par la théorie des groupes. En effet, nous avons constaté l'absence de certaines raies ainsi que l'activation d'autres dans des configurations où elles sont interdites. L'origine de l'activation de ces modes interdits par la théorie des groupes est liée à l'effet photoréfractif et sera détaillée dans le **chapitre 3**. La non-observation de certaines raies est certainement due à la non-stœchiométrie⁵. Afin de vérifier cette hypothèse, nous allons effectuer une étude approfondie en fonction de la composition du cristal.

Par ailleurs, une étude détaillée sur l'indexation des modes et des quasi-modes dans LN est présentée dans l'annexe A.

Références Bibliographiques

- [1] R. F. Schaufele, M. J. Weber, *Phys. Rev.* **152** (1966) 705
- [2] I. P. Kaminov, W. D. Johnston, *Phys. Rev.* **160** (1967) 519
- [3] R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L. Steffan, *Z. Naturforsch.* **27** a (1972) 1187
- [4] X. Yang, G. Lan, B. Li, H. Wang, *Phys. Stat. Sol. B* **141** (1987) 287
- [5] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana, G. I. Malovichko, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1997) 9687
- [6] Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust, *J. Phys. Chem. Solids*, **60** (1999) 819
- [7] S. Kojima, *Jpn. Appl. Phys.* **32** (1993) 4373
- [8] I. Inbar, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1193
- [9] K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 272
- [10] A. V. Postnikov, V. Caciuc, G. Borstel, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (1999) 295
- [11] V. Caciuc, A. V. Postnikov, G. Borstel, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8806

Chapitre II

LA SPECTROSCOPIE RAMAN COMME SONDE DES DEFAUTS INTRINSEQUES ET DES DOPANTS

Ce chapitre, consacré à l'utilisation de la technique de diffusion Raman comme spectroscopie de site, est composé de trois parties.

A. Etudes des défauts intrinsèques.

B. Etudes des cristaux dopés par Mg, Zn, Fe.

C. Etudes des cristaux dopés par des terres rares (Nd, Dy, Er).

La première partie concerne l'étude des défauts intrinsèques dans les cristaux purs, où nous montrons l'effet de la composition sur les spectres Raman, et par la suite déterminer le modèle de défauts décrivant la structure des cristaux de LN.

Après, nous présentons une étude en fonction de la concentration en dopage, menée sur des cristaux dopés par Mg, Zn et Fe dans la deuxième partie, et par des terres rares dans la troisième. Dans les deux cas, la dynamique de substitution de site, sera discutée à base du modèle de défauts déterminé dans la première partie.

A. ETUDE DES DÉFAUTS INTRINSEQUES

INTRODUCTION

Comme nous l'avons montré au chapitre 1, la structure de LN est décrite en termes de défauts intrinsèques, créés pendant la croissance des cristaux pour assurer la neutralité de charge. La quantité de ces défauts dépend fortement de la composition des cristaux.

La spectroscopie de diffusion Raman, étant une technique sensible aux déformations du réseau cristallin, une variation des caractéristiques des raies Raman (fréquence, largeur, intensité) en fonction de la composition du cristal est donc attendue. Les résultats seront discutés en terme de dynamique de site et des modèles des défauts intrinsèques.

A.1. CARACTERISATION DES CRISTAUX ETUDIÉS

Dans leurs travaux Schlarb *et coll.*¹ et Malovichko *et coll.*² ont montré que la largeur à mi-hauteur de certaines raies Raman varie linéairement avec la composition. Généralement le choix se porte sur des raies bien résolues, et ne recouvrant pas d'autres raies.

Nous avons choisi plus particulièrement cette technique disponible au sein du laboratoire pour déterminer la composition de nos cristaux. Dans notre laboratoire nous avons mis un protocole de mesure pour caractériser tous nos échantillons. Nous avons choisi la raie E(TO₁) centrée à 153 cm⁻¹ associée au vibration Nb/O dans le plan XY³.

Pour pouvoir utiliser cette technique de caractérisation sur nos échantillons, nous avons étudié en premier lieu des échantillons standards dont la composition semble assez bien connue selon plusieurs méthodes. Nous avons enregistré le spectre X(yz)Y sur ces échantillons. On présente sur la figure suivante un fragment du spectre obtenu sur deux échantillons standards V1 et V2 de composition 48.69 et 48.98 mole % Li₂O respectivement.

INTRODUCTION

La présence des défauts intrinsèques dans la structure de LN lui confère une grande capacité d'accepter un dopage. Le est utilisé pour améliorer le rendement de certains dispositifs utilisant les propriétés physiques de ces cristaux. En effet ces propriétés dépendent fortement du dopage, de sa nature et de sa concentration. Cependant, il est nécessaire de connaître l'environnement des ions dopants ainsi que les différents mécanismes de substitution pour comprendre les mécanismes microscopiques des effets induits dans les cristaux dopés.

L'incorporation des ions dopants se fait généralement sur un site de symétrie trigonale, c'est à dire Li ou Nb ou la lacune structurale. Le facteur de taille n'a pas d'importance dans le choix du site par l'impureté car Nb^{5+} et Li^+ ont pratiquement le même rayon ionique (0.69 Å et 0.68 Å respectivement). La différence de charge avec l'ion du site nous renseigne sur le site préféré par le dopant. Ainsi les ions dopants M^+ préfèrent le site Li^+ , tandis que les ions M^{4+} , M^{5+} iront plutôt sur le site Nb^{5+} . Par contre, il est difficile de prévoir le site d'incorporation du dopant dans le cas où la différence de charge avec Li^+ ou Nb^{5+} est +2, +3, tels que (Mg^{2+} , Zn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$, Cr^{3+} , $\text{In}^{2+/3+}$, ...) ou les terres rares (Er^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} ...). Le tableau suivant résume quelques données pour les éléments utilisés dans notre étude.

Ions	Li^+	Nb^{5+}	Mg^{2+}	Fe^{2+}	Zn^{2+}	Nd^{3+}	Dy^{3+}	Er^{3+}
Rayons ioniques (Å)	0.68	0.69	0.66	0.64	0.74	1	0.91	0.88
Electronégativités	0.98	1.60	1.31	1.6	1.65	1.14	1.22	1.1
Masses atomiques	6.94	92.91	24.30	55.85	65.39	144.24	162.50	167.26

Tableau II-1: quelques propriétés chimiques des cations constitutifs ou introduits comme impuretés dans la matrice de LiNbO_3 .

Les sites de substitution et leurs symétries peuvent être donner d'une façon quantitative ou qualitative directement ou indirectement à l'aide de plusieurs techniques tels que EPR, ESR, luminescence.... Cependant les résultats sont souvent contradictoires. L'objectif de notre étude, est de remonter aux différents mécanismes de substitutions des ions dopants et de déterminer les différents sites d'incorporation dans la matrice de LN, à partir des variations observées sur les spectre Raman (fréquence et largeur à mi-hauteur).

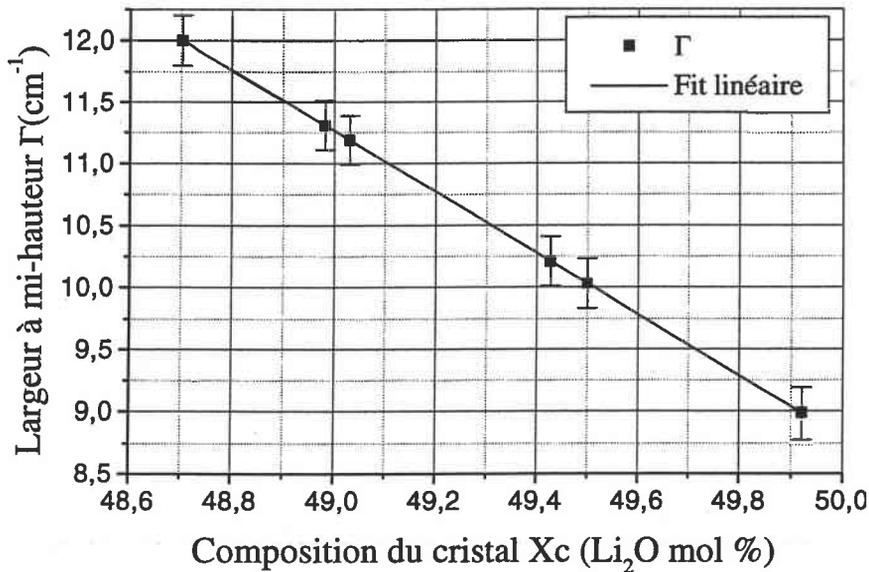


Fig.II-A-2 : Dépendance de la largeur à mi-hauteur de la raie E(TO₁) en fonction de composition du cristal

On constate que la dépendance en composition de Γ est linéaire. L'ajustement des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés nous a permis d'établir une relation entre Γ et x_c :

$$\Gamma = -2,60028x_c + 136,5504 \text{ soit } x_c = 52,51 - 0,3846\Gamma$$

On obtient alors une courbe d'étalonnage comme représentée dans la figure [Fig.II-A-2] qui nous permet de déterminer la composition de différents échantillons de LN entre la composition congruente et la composition stœchiométrique.

On reporte sur le tableau suivant les valeurs de la composition des cristaux étudiés, obtenues à partir de la variation de la largeur de la raie Raman E(TO₁) et comparées à celles obtenues par la technique d'absorption UV (pour un coefficient de 20 cm⁻¹)².

Composition déterminée à partir l'étalonnage du bord d'absorption (pour un coefficient 20 cm ⁻¹) (Xc %)	Composition déterminée à partir de la largeur de pic Raman (Xc %)
48.60	48.70
49.14	48.98
49.35	49.43
49.40	49.50
49.95	49.92

Tableau II-A-2 : Composition des cristaux étudiés

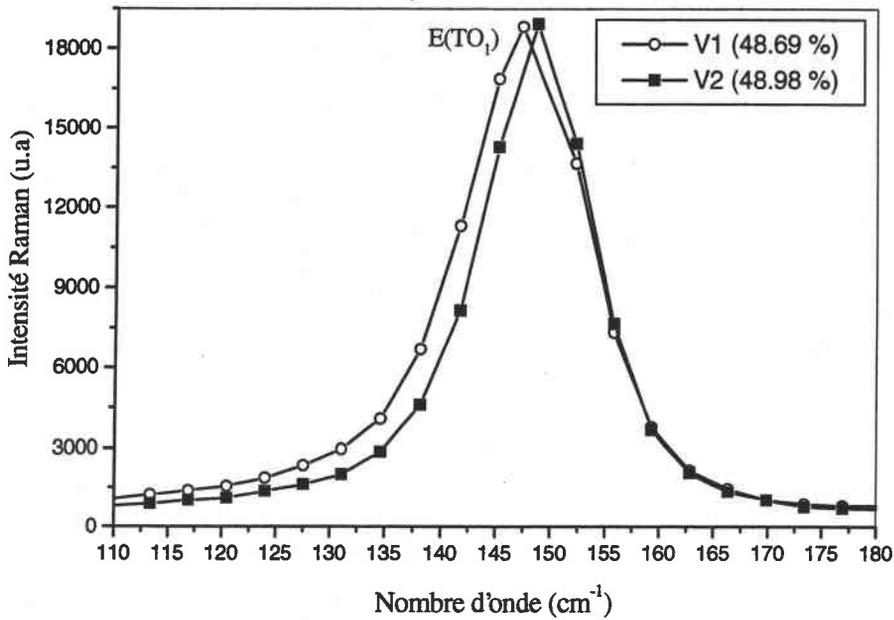


Fig. II-A-1 : Fragment du spectre Raman obtenu dans la configuration Z(yz)Y montrant la raie E(TO₁) pour deux échantillons de compositions différentes.

On constate que la raie E(TO₁) s'affine au fur et à mesure que l'on s'approche du cristal le plus stœchiométrique. Dans un cristal non stœchiométrique, le site Li vacant étant parfois occupé par un ion Nb (anti-site), la raie s'élargit reflétant des fréquences de vibration du phonon différentes. Lorsque la composition du cristal tend vers la composition stœchiométrique, le nombre d'anti-sites diminue. En conséquence, l'environnement du réseau cristallin devient plus ordonné. Ceci explique la diminution de la largeur à mi-hauteur la raie E(TO₁).

L'ajustement des courbes expérimentales par des fonctions d'oscillateurs permettent de déterminer à la fois la fréquence ω et l'amortissement (Γ) pour les différents échantillons étudiés.

Sur la figure suivante [Fig.II-A-2] on représente la largeur à mi-hauteur de la raie E(TO₁) en fonction de la composition des échantillons étalons.

monotone de la composition congruente à la composition quasi-stœchiométrique [Fig.II-A-3-b]. Le comportement des fréquences et des largeurs à mi-hauteur, est probablement lié au mécanisme d'incorporation des ions constitutifs sur les sites A occupés par Li, Nb ou V_{Li} , et les sites B occupés par Nb ou V_{Nb} .

A.2.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

Dans les cristaux congruents, décrits par le modèle d'Abrahams^{4,5}, l'excès des Nb^{5+} est localisé sur des anti-sites (Nb_{Li}). Ces emplacements sont particulièrement instables, en raison de la différence de charge (valence) et d'électronégativité entre les ions Li^+ et Nb^{5+} . La compensation de charge est assurée via les lacunes de Nb (V_{Nb}).

A partir des variations de la fréquence présentées sur la figure au-dessus [Fig.II-A-3-a], on définit clairement deux plages de composition: $X_c < X_{c0}$ et $X_c > X_{c0}$.

1. $X_c < X_{c0}$:

En augmentant la composition du cristal, les ions Li^+ ajoutés commencent par remplacer des ions Nb_{Li} , énergiquement instables, en repoussant les ions Nb^{5+} vers leurs propres sites B. Ces derniers comblent les lacunes de Nb (V_{Nb}). Ceci est accompagné par une augmentation de la quantité des ions Li_{Li} et Nb_{Nb} sur leurs sites A et B. En conséquence les défauts intrinsèques présents au départ (dans le cristal congruent) diminuent avec l'ajout du Li_2O , et toutes les V_{Nb} sont éliminés pour $X_c < X_{c0}$. La neutralité de charge est assurée via la création d'un autre type de défauts (lacune de Li, V_{Li}).

Le remplacement d'un ion lourd Nb_{Li}^{4+} par un ion léger Li^+ diminue la masse réduite sur le site considéré (μ_A). Sachant que μ est inversement proportionnelle à la fréquence ω , le déplacement de la fréquence du mode $A_1(TO_2)$ impliquant le mouvement des ions Li^+ dans le site A vers les hautes fréquences est en bon accord avec l'effet de l'approximation de masse. L'excès de Nb remplacé par les ions Li^+ ajoutés, comble les lacunes V_{Nb} , ce qui augmente la constante de force f . Ceci provoque l'augmentation de la fréquence des modes de phonon $A_1(TO_1)$ et $E(TO_1)$ liés directement aux vibrations des ions localisés sur le site B, (généralement des ions Nb^{5+}). Ceci est en bon accord avec les travaux de Caciuc *et coll.*³ sur les cristaux de $LiNbO_3$ et $LiTaO_3$.

A.2. ÉTUDE EN FONCTION DE LA COMPOSITION

A.2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Pour réaliser cette étude, nous avons procédé à l'étude des cristaux de compositions différentes allant de la composition congruente à la stœchiométrie. Nous avons enregistré des spectres Raman dans les configurations X(zz)X et X(zy)X fournissant respectivement les modes $A_1(TO)$ et E(TO). Pour déduire les paramètres des modes de phonons (fréquence et largeur), nous avons ajusté les spectres obtenus à l'aide d'une fonction d'un oscillateur anharmonique. On reporte sur les figures [Fig. II-A-3-a et b] les variations des fréquences et des largeurs à mi-hauteur des raies $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_2)$ et E(TO_1) déduites du fit.

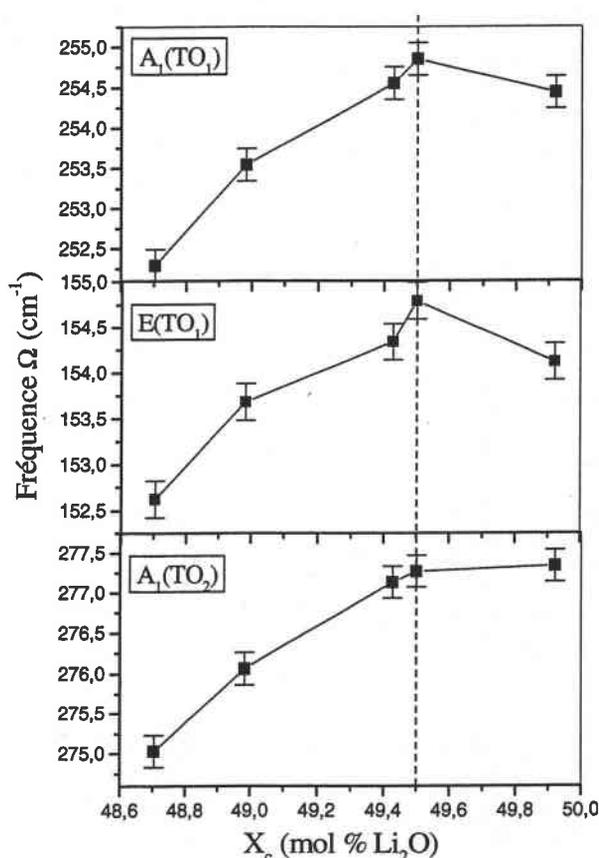


Fig.II-A-3-a : Variation de la fréquence des modes Raman en fonction de composition du cristal

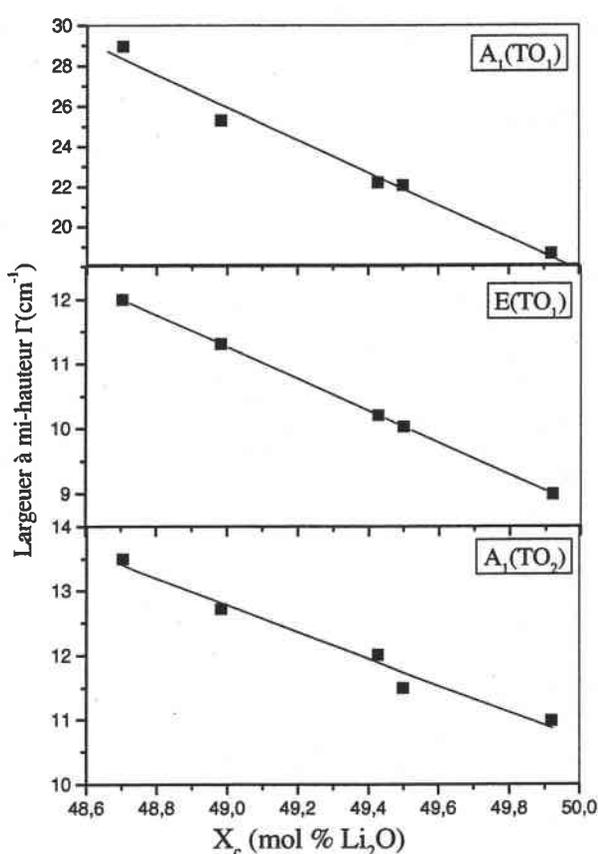


Fig.II-A-3-b : Variation de la largeur à mi-hauteur des raies Raman en fonction de composition du cristal

La figure [Fig.II-A-3-a] montre que la fréquence des modes $A_1(TO_1)$, E(TO_1) et $A_1(TO_2)$ augmente avec l'augmentation du taux de Li₂O dans le cristal jusqu'à $X_{c0} = 49.5$ mol%. Au delà de cette concentration une saturation est observée sur la fréquence de toutes les raies qu'elles soient liées aux mouvements des ions Nb c.à.d $A_1(TO_1)$, E(TO_1), ou aux mouvements des ions Li⁺ c.à.d $A_1(TO_2)$. Cependant les largeurs à mi-hauteur montrent une décroissance

Références bibliographiques:

- [1] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselman, K. Betzlzr, M. Wöhlecke, *Appl. Phys. A* **56** (1993) 311
- [2] G. I. Malovichko, V.G.Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, et M. Wöhlecke. *Appl. Phys. A* **56** (1993) 103.
- [3] V. Caciuc, A. V. Postnikov, G. Borstel, *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (1999) 295
- [4] S. C. Abrahams, P. March *Acta. Crystallogr. B* **2** (1986) 61
- [5] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer *Phys. Rev. B* **40** N° 17 (1989) 11909

Leurs résultats montrent que la substitution de la masse de Ta par la masse de Nb, affecte peu la fréquence de $A_1(\text{TO}_1)$, où on observe un décalage de 3cm^{-1} vers les hautes fréquences. Cependant la fréquence de $A_1(\text{TO}_2)$ augmente de 19cm^{-1} . Ceci prouve que l'effet de masse est prépondérant dans le cas du mode $A_1(\text{TO}_2)$, mais pas dans $A_1(\text{TO}_1)$, où l'effet de la constante de force est plus importante.

2. $X_c > X_{c0}$

Au-delà de X_{c0} , le taux des ions Li_{Li} continue à augmenter, alors que le taux des Nb_{Nb} reste constant en raison de la disparition des défauts V_{Nb} et Nb_{Li} . Ceci est en bon accord avec la saturation observée sur la fréquence des modes $A_1(\text{TO}_1)$ et $E(\text{TO}_1)$. Cependant le nombre de défauts intrinsèques Nb_{Li} et V_{Li} continue à diminuer puis ils disparaissent pour la composition stœchiométrique. En effet, les ions Li^+ ajoutés continuent à remplacer les ions Nb_{Li} , ce qui entraîne l'élimination de quatre V_{Li} pour le remplacement de chaque ion en anti-site. Ce mécanisme de substitution subsiste jusqu'à la composition stœchiométrique où tous les défauts sont éliminés et $[\text{Li}] = [\text{Nb}]$. La saturation de la fréquence du mode $A_1(\text{TO}_2)$ lié aux vibrations de Li^+ n'est pas en contradiction avec l'augmentation du taux de Li sur le site A(Li). Ceci peut être expliqué par la compensation de l'effet de masse par l'effet de la constante de force qui augmente avec le remplissage des lacunes V_{Li} , car les liaisons Li-O deviennent plus fortes.

En allant de la composition congruente vers la composition stœchiométrique, la largeur à mi-hauteur Γ de toutes les raies Raman diminue. Ceci est le signe de l'arrangement de l'environnement des sites A et B. La disparition des défauts intrinsèques liés à la non-stœchiométrie rend le réseau cristallin moins perturbé, ce qui explique la diminution de l'amortissement des raies en fonction de la composition X_c . Cette importante grandeur, peut être utilisée pour contrôler la composition des cristaux de LN, comme nous l'avons montré précédemment.

B.1. PREPARATION DES ECHANTILLONS DOPES:

Le dopage s'effectue en ajoutant à la solution de départ les dopants sous forme d'oxydes (ex: MgO, ZnO, FeO). Dans le système ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MO}$ (M: métal), les compositions en pourcentage de Li_2O et MO sont donnés par les taux x et y respectivement:

$$x = \frac{100n_{\text{MO}}}{n_{\text{Li}_2\text{O}} + n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + n_{\text{MO}}} \qquad y = \frac{100n_{\text{Li}_2\text{O}}}{n_{\text{Li}_2\text{O}} + n_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + n_{\text{MO}}}$$

On peut ainsi obtenir des cristaux pour différentes concentrations en dopant à différentes compositions. A titre d'exemple, on présente le diagramme de phase du système ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ sur la figure suivante [Fig.II-B-1].

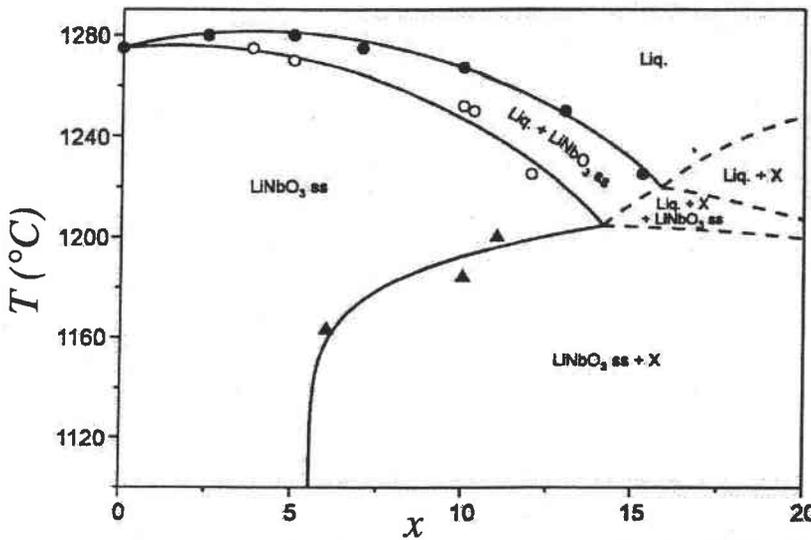


Fig.II-B-1 : Diagramme de phase du système ternaire $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{MgO}$ ¹³

La concentration du dopant dans le bain n'est pas toujours égale à celle dans le cristal. Certains auteurs¹⁴ ont montré que le rapport entre ces deux concentrations est constant, au moins dans un certain intervalle de concentration. Ce rapport dit coefficient de distribution effectif (coefficient de ségrégation) k_{eff} , dépend de la nature du dopant. Sur le tableau suivant [Tableau II-B-1], nous reportons quelques valeurs de k_{eff} pour quelques dopants données par Nassau¹⁴:

Dopant C(%)	Mg^{2+}		Zn^{2+}	Zn^{4+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Ta^{5+}
	$0 \leq C \leq 1$	$C \geq 1$								
k_{eff}	1.2	0.9	1.2	1	1.3	0.2	0.7	0.7	0.2	1.6

Tableau II-B-1 : Quelques valeurs de k_{eff} pour quelques éléments¹⁴

B. ETUDES DES CRISTAUX DOPES Mg, Zn ET Fe

INTRODUCTION

Si les propriétés physiques de LN dépendent de la stœchiométrie du cristal, elles dépendent aussi du dopage, de sa nature et de sa concentration. Par exemple, le dopage par des métaux tels que Fe, Mn, Cu, Cr... améliorent les propriétés photoréfractives en augmentant considérablement la photosensibilité de LN¹. L'effet photoréfractif est très convoité dans les dispositifs de stockage de l'information et dans l'holographie. Cependant il peut être gênant pour des dispositifs utilisant directement les propriétés électro-optiques tels que les guides d'ondes et les modulateurs électro-optiques.

Plusieurs études²⁻⁵ ont montré que le dopage avec du Mg diminue la photoréfraction dans LN et augmente sa résistance à l'endommagement optique. D'autres études⁶⁻¹¹ ont montré que le dopage de LN avec du Zn affecte, d'une façon similaire que le dopage avec du Mg, les propriétés optiques du matériau. Les différentes études montrent l'existence d'une concentration critique ($C_{Mg} = 5 \text{ mol\%}$ et $C_{Zn} = 7 \text{ mol\%}$, dans le bain) pour laquelle certaines propriétés changent considérablement.

Le dopage avec des terres rares (Nd, Dy, Er, Ho...) est utilisé pour des applications laser et pour le doublage de fréquence. Le co-dopage du LN par du Nd et du MgO a permis l'utilisation du matériau dans un laser auto-déclenché (Q-switch) : le Nd joue le rôle du centre actif, alors que le magnésium diminue l'effet photorefractif.

Bien que de nombreuses études aient été effectuées sur des cristaux dopés de LN, la structure des défauts reste toujours une question non résolue, et généralement elle a été discutée sur la base d'un modèle de défauts dans le cristal non dopé, qui est toujours un sujet de polémique.

Nous proposons dans ce travail d'utiliser la spectroscopie Raman comme spectroscopie de site d'incorporation des dopants sur une série de cristaux dopés Mg, Zn et Fe. Nos résultats seront interprétés sur la base du modèle des lacunes de Nb (V_{Nb}), confirmé par nos résultats obtenus sur les cristaux purs, ainsi que les travaux théoriques de Caciuc *et coll.*¹².

Dans le cas du Zn, Schlarb *et coll.*¹¹ ont montré, à partir des analyses de micro-sonde électronique, que la relation entre la concentration du Zn dans le cristal ($C_{Zn,c}$) et la concentration de l'oxyde de zinc (ZnO) dans le bain ($C_{Zn,b}$) est donnée par la forme suivante :

$$C_{Zn,c} = 1.649C_{Zn,b} - 0.082C_{Zn,b}^2 \text{ avec une erreur de } 0.5 \text{ mol\% en Zn.}$$

Nous avons utilisé cette relation pour déterminer la concentration du Zn dans nos cristaux. A l'aide de cette relation nous avons dressé le tableau suivant :

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration dans le bain (mol% de ZnO)</i>	<i>Concentration dans le cristal (mol% de Zn)</i>
LNZ1	1.95	2.9
LNZ3	2.64	3.78
LNZ7	5.3	6.4
LNZ17	7.5	7.75
LNZ9	8.8	8.16

Tableau II-B-3 : Comparaison de la concentration de Zn dans le bain et dans le cristal

B.2.1. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour tous les cristaux, les spectres Raman ont été enregistrés avec les mêmes conditions expérimentales (300 K, 514.5 nm, 400mW) dans une configuration X($\alpha\beta$)Y fournissant les modes de phonons $A_1(\text{TO})$ et $E(\text{TO} + \text{LO})$. Nous avons focalisé notre étude sur les quatre modes $A_1(\text{TO})$. Ces modes sont bien indexés et ne montrent aucune contradiction dans les résultats reportés par différents auteurs.

B.3. ETUDES DES CRISTAUX DOPES MAGNESIUM

Les cristaux de niobate de lithium dopés MgO ont été largement étudiés, mais seulement quelques études ont concerné l'analyse de la structure des défauts. Un modèle a été suggéré par Donnenberg *et coll.*¹⁶⁻¹⁸ basé sur des simulations de la minimisation d'énergie des structures possibles des défauts dans LN. D'autres investigations ont été consacrées à la mesures des paramètres de maille¹⁹⁻²³ et de la densité^{24,25}. Les interprétations des défauts de structures de $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$ et les différents mécanismes de substitution de l'ion Mg proposés étaient fondés sur les deux modèles décrits dans le premier chapitre (lacunes de Li ou lacunes de Nb), suggérés pour les cristaux non dopés. Récemment, Donnenberg¹⁸ a reporté

Pour Mg par exemple, Tan *et coll.*¹⁵ ont montré que k_{eff} n'est pas constant et varie en fonction de la concentration de MgO ajouté dans le bain de départ. Il varie de 1.3 pour les faibles concentrations et est de 0.93 pour les concentrations supérieures à 6 mol%. Comme le montre le tableau au-dessus, LN peut être dopé par un grand nombre d'éléments, et plusieurs dispositifs sont réalisés avec du LN dopé. Toutefois une question subsiste sur la "dynamique" du site d'occupation du dopant selon la concentration de celui-ci.

Dans notre étude nous utilisons l'attribution des modes de phonon $A_1(\text{TO})$ donné récemment par Caciuc *et coll.*¹², pour interpréter les variations observées sur les spectres Raman obtenus sur des cristaux dopés Mg, Zn et Fe, en fonction la concentration des dopants. La dynamique de site sera discutée en terme du modèle des lacunes de Nb (V_{Nb}).

B.2.DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES CRISTAUX DOPES

Les cristaux étudiés sont obtenus en rajoutant à la solution du départ, de composition congruente, le dopant sous forme d'oxyde (MgO, ZnO, Fe_2O_3). Afin d'éviter l'influence involontaire d'autres genres d'impuretés, les cristaux ont été préparés dans les mêmes conditions et appartiennent ainsi à la même série. La concentration du dopant dans le bain n'est pas toujours égale à celle dans le cristal.

Pour Mg, cette dernière est déterminée par le coefficient de distribution effectif K_{eff} (voir **Tableau II-B-1**). Les différentes concentrations des cristaux étudiés sont présentées sur le tableau suivant:

<i>Echantillon</i>	<i>Concentration dans le bain (mol% de MgO)</i>	<i>Concentration dans le cristal (mol% de Mg)</i>
Mg-1	0.10	0.12
Mg-2	1.15	1.04
Mg-3	3.08	2.77
Mg-4	5.12	4.61

Tableau II-B-2 : Comparaison de la concentration de Mg dans le bain et dans le cristal

LN:MgO ont montré qu'on peut introduire jusqu'à 13% de Mg dans LN, mais il est impossible d'élaborer des cristaux mono-domaines au delà de 6% de MgO dans le cristal¹³. La figure suivante [Fig.II-B-3] montre les variations des paramètres de mailles a et c et du volume en fonction de la concentration du Mg dans le cristal.

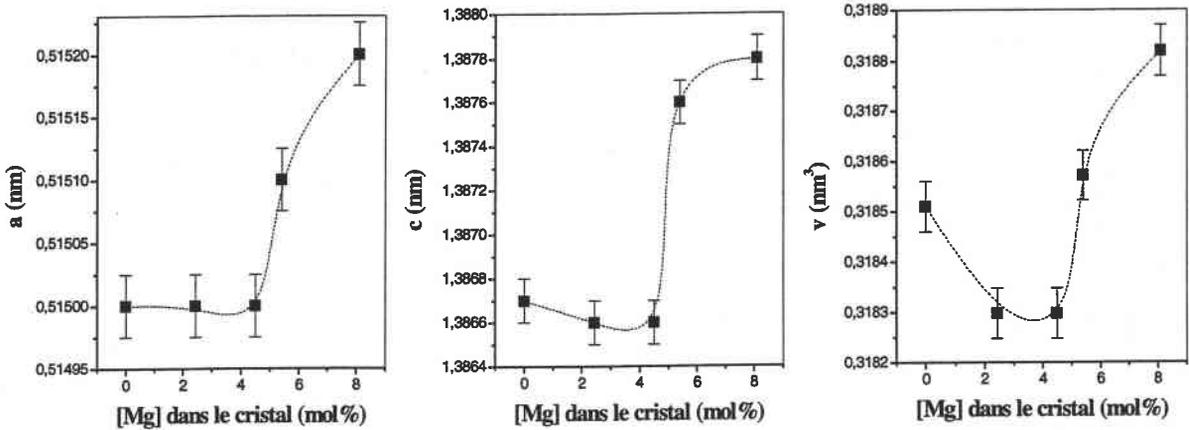


Fig.II-B-3: Variation des paramètres et du volume de maille en fonction de la concentration de Mg dans le cristal. D'après Q. Zhang et coll.²⁵.

On observe que la variation des différents paramètres passe par un minimum puis par un maximum en augmentant la concentration de Mg. La première concentration critique (le minimum) localisée entre 4 et 5 mol% de Mg dans le cristal (5-6 mol% dans le bain) peut être expliquée par un changement de processus de substitution des ions Mg^{2+} dans la matrice LN²⁵. Cependant la deuxième (le maximum) correspond à la quantité maximale qu'on peut introduire dans $LiNbO_3$, qui permet l'élaboration des cristaux homogènes. Au delà de cette concentration, il est difficile de synthétiser des cristaux mono-domaines²⁶.

B.3.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Les spectres obtenus sur les différents cristaux sont présentés sur la figure [Fig.II-B-4]. Du fait que le mode $A_1(TO_3)$ corresponde au pic le moins intense, où il est en partie recouvert par le mode $A_1(TO_2)$ et le bruit de fond, son analyse a été écartée. La variation des autres modes restants [$A_1(TO_{1, 2, 4})$] en fonction de la concentration du Mg dans le cristal est présentée sur la figure suivante [Fig.II-B-4].

une description plus réaliste indépendante des modèles décrivant les défauts intrinsèques. Cependant aucune investigation expérimentale n'a concerné l'étude des sites d'incorporations et les différents mécanismes de substitution des ions Mg^{2+} dans la matrice de LN.

Plusieurs études²⁻⁵ consacrées aux cristaux de LN dopés MgO, ont montré l'existence d'une concentration critique (un seuil) ($C_{Mg} = 5-6 \text{ mol\%}$ dans le bain). Cette dernière est déterminée à partir des anomalies (changements brusques) observées sur la variation de certaines propriétés physiques de LN : MgO en fonction de la concentration de MgO, telles que les paramètres de maille, la température d'accord de phase T_{pm} , la photo-conductivité, la photoréfractivité, les coefficients électro-optiques...

A titre d'exemple nous reportant sur la figure suivante [Fig.II-B-2] la variation de la photoréfraction ($\delta\Delta n = \delta|n_e - n_o|$) en fonction de la concentration de Mg dans le cristal².

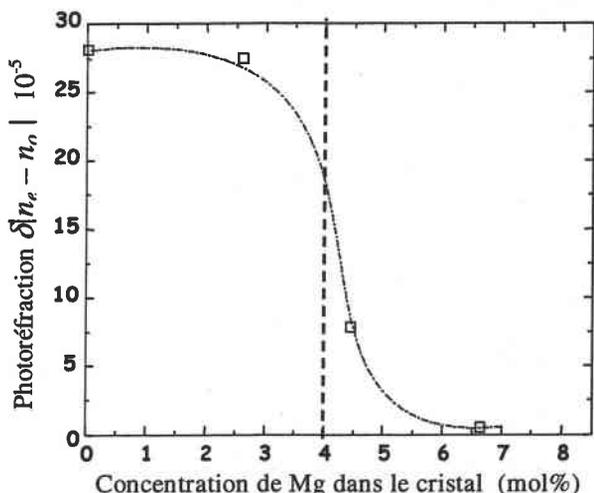


Fig.II-B-2 : Variation de la photoréfraction $\Delta|n_e - n_o|$ en fonction de la concentration de Mg dans le cristal D'après T. Volk et coll.²

On constate que $\delta\Delta n$ chute brusquement lorsque la concentration de Mg^{2+} atteint le seuil. La diminution de $\delta\Delta n$ (synonyme de l'augmentation de la résistance à l'endommagement optique) est due à l'élimination des défauts intrinsèques entraînant une augmentation de la photo-conductivité.

Au dessous de cette concentration les ions de Mg préfèrent s'incorporer sur des sites de la structure de LN (Li, Nb, V). Pour les concentrations élevées ($C_{Mg} > 6 \text{ mol\%}$), les ions Mg^{+2} s'incorporent dans le cristal avec le même coefficient de ségrégation $K_{eff} = 0.9$, où le taux de Li_2O reste constant, mais donnent lieu à des solutions solides $LiNbO_3-Mg_4Nb_2O_9$ ¹⁴. Cette structure mixte est stable, et identique à celle de LN. Les différentes investigations sur

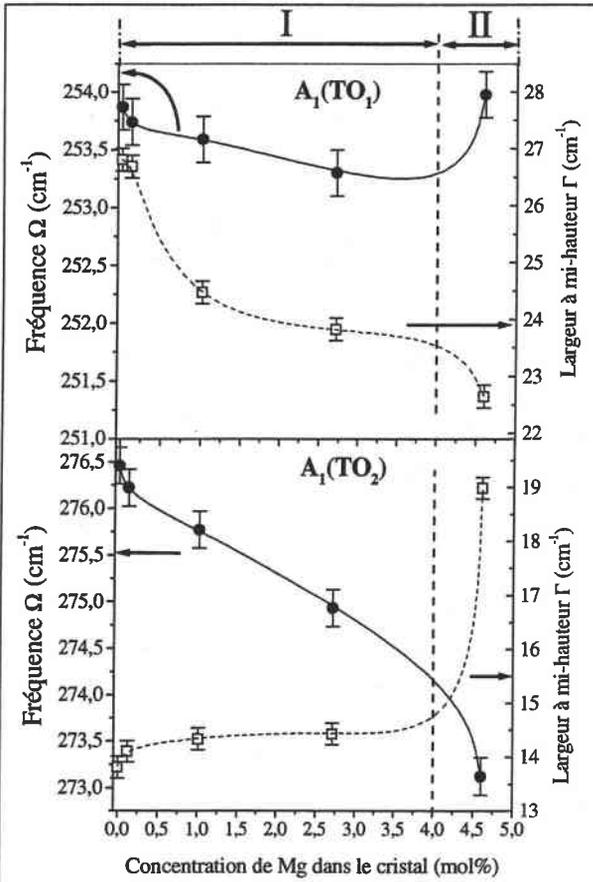


Fig.II-B-5: Résultats du fit. Dépendance de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ en fonction de la concentration du magnésium dans le cristal.

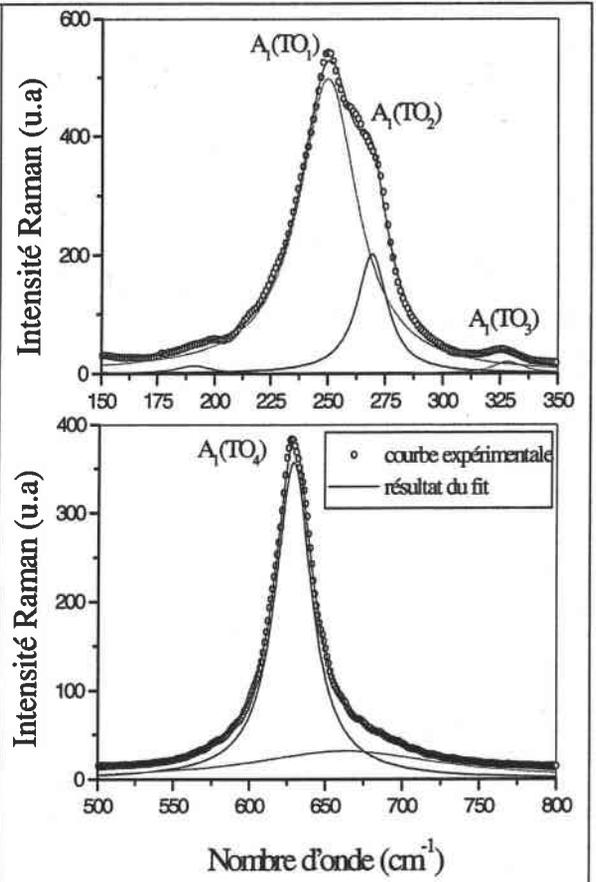


Fig.II-B-6: Exemple du fit avec une fonction d'un oscillateur anharmonique, utilisé pour déduire les fréquences et la largeur à mi-hauteur de chaque mode A_1 .

Le mode $A_1(TO_2)$ montre une diminution de sa fréquence monotone avec l'augmentation de la concentration du Mg, tandis que sa largeur à mi-hauteur $\Gamma(TO_2)$ reste quasi-constante jusqu'à 4 mol% de Mg, et augmente rapidement au delà de cette concentration. De l'autre côté, la fréquence du mode $A_1(TO_1)$, affiche une faible diminution aux faibles concentrations, et passe par un minimum pour $C_{Mg} = 4$ mol%, puis augmente pour les concentrations supérieures. Cependant $\Gamma(TO_1)$ diminue quelle que soit la quantité du magnésium introduite dans le cristal. On définit clairement deux intervalles de concentration pour la substitution des ions Mg^{2+} . Ceci est en bon accord avec les résultats reportés dans la littérature (voir les figures **Fig.II-B-2** et **Fig.II-B-3**).

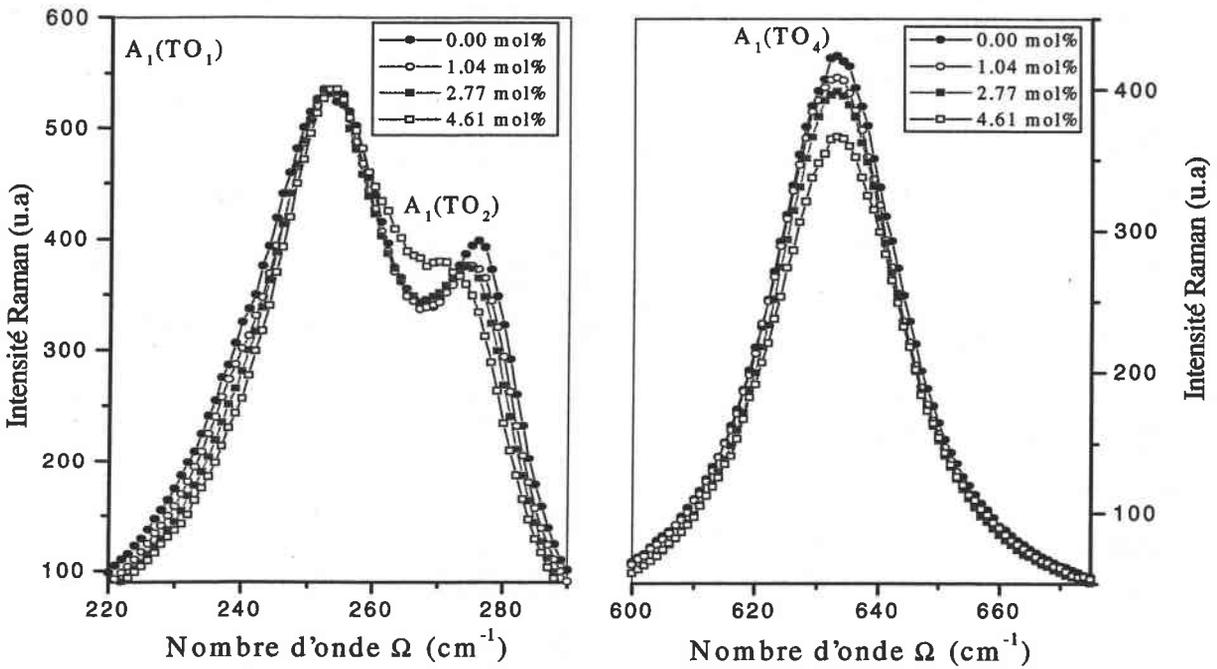


Fig.II-B-4: Spectres Raman $A_1(TO)$ obtenus sur différents cristaux $LiNbO_3: MgO$ dans la configuration $X(ZZ)Y$. $A_1(TO_3)$ n'est pas présenté à cause de sa faible intensité par rapport aux autres modes.

On constate que l'effet du dopage sur la raie $A_1(TO_4)$ est minime. Sa fréquence ne bouge pratiquement pas, tandis que son intensité intégrée diminue. Le calcul des vecteurs propres dans LN pur correspondant aux déplacements des ions associés à ce mode¹², montre que ce dernier implique des déformations des octaèdres d'oxygènes. Il est donc clair que les ions Mg^{2+} ne se substituent pas aux oxygènes.

La partie des basses fréquences du spectre Raman A_1 , contenant les deux modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$, centrés autour de 253 cm^{-1} et 276 cm^{-1} respectivement dans un cristal congruent pur, est fortement affectée par le dopage. Le fit de ces deux pics à l'aide d'une fonction d'un oscillateur amorti, nous a permis de déduire les caractéristiques correspondantes (fréquence, amortissement) pour chaque échantillon. Pour chaque ajustement, les valeurs de départ utilisées sont Ω_0 et Γ_0 obtenues sur le cristal pur, et les résultats reportés sont les seules valeurs montrant une bonne reproduction du spectre.

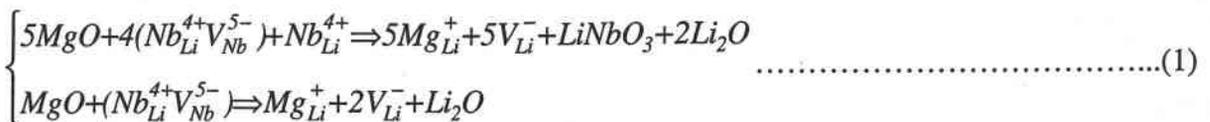
Les variations des fréquences $\Omega(TO_1)$, $\Omega(TO_2)$, et des amortissements $\Gamma(TO_1)$, $\Gamma(TO_2)$ déduites d'un tel ajustement, ainsi qu'un exemple du fit sont présentés sur les figures [Fig.II-B-5 et 6]

Pour les concentrations supérieures à 4 mol%, $\Omega(\text{TO}_2)$ continue à chuter quand on augmente la concentration du magnésium, ce qui concorde avec le modèle d'approximation de masse ($m_{\text{Mg}^{2+}} > m_{\text{Li}^+}$). La forte augmentation de $\Gamma(\text{TO}_2)$ indique le changement de processus de substitution de l'ion Mg^{2+} dans le site A pour des concentrations > 4 mol%. Une partie des Mg^{2+} comble les lacunes de Li (V_{Li}) créées avant 4 mol%, et l'autre partie remplace les ions Li^+ dans leurs propres sites Li_{Li} . La substitution partielle des ions Li_{Li} , introduit un grand désordre dans le réseau cristallin, ce qui explique l'augmentation brusque de $\Gamma(\text{TO}_2)$. Ce changement dans le mécanisme ou la dynamique de site de substitution de l'ion Mg^{2+} , est observée aussi sur le comportement de $\Omega(\text{TO}_1)$ et $\Gamma(\text{TO}_1)$. Au-delà de 4 mol%, $\Omega(\text{TO}_1)$ affiche un décalage vers les hautes fréquences. Puisque $m_{\text{Mg}^{2+}} < m_{\text{Nb}^{5+}}$, on peut déduire que Mg^{2+} entrent dans les sites B et remplace Nb_{Nb} . En plus, on observe que le décalage en fréquence du mode impliquant les mouvements des ions du site A ($\Delta\Omega_A$) est supérieur au décalage induit par le remplacement des ions du site B ($\Delta\Omega_B$). On pourrait en conclure que le nombre d'ions Mg^{2+} introduits sur les sites A est supérieur à celui des ions Mg^{2+} localisés sur les sites B. En effet, Liu *et coll.*²⁴ ont montré que pour l'introduction d'un Mg^{2+} sur un site B, trois ions Mg^{2+} doivent être sur les sites A en raison des conditions de la neutralité de charge (auto compensation). Ce changement de processus d'incorporation est accompagné par un changement brusque dans les paramètres de maille a et c (voir figure **Fig.II-B-3**). En conséquence, on peut distinguer clairement deux régimes (plages) de substitution de l'ion Mg^{2+} dans la matrice de LN :

B.3.1.2. INTERVALLES DE CONCENTRATIONS ET DYNAMIQUE DE SUBSTITUTION DE L'ION Mg^{2+}

1- 0 mol% < C_{Mg} < 4 mol% :

Dans cette plage de concentration, les Nb_{Li} en anti-sites sont préférablement consommés par les ions Mg^{2+} . La neutralité de charge est assurée via la création des lacunes de Li (V_{Li}). La réaction chimique d'une telle dynamique de substitution est donnée par la formule chimique suivante¹⁶:



B.3.1.1. INTERPRÉTATION DES RESULTATS

Comme il a été décrit précédemment (chapitre 1), le calcul des vecteurs propres donne le type de vibrations des ions associées à des modes particuliers, mais sans tenir compte si le site est occupé ou vacant. De ce fait, les résultats reportés par Caciuc *et coll.*¹² peuvent être utilisés dans le cas d'un cristal pur ou dopé.

Le mode $A_1(TO_1)$ implique les vibrations des ions des sites B (principalement occupés par des ions Nb^{5+}) en opposition avec les ions d'oxygènes des octaèdres, tandis que $A_1(TO_2)$ correspond aux mouvements en anti-phase des ions des sites A (principalement occupés par des ions Li^+) et des ions des sites B (principalement Nb^{5+}). $A_1(TO_2)$ est le seul mode impliquant les vibrations de l'ion Li^+ . La forte chute de sa fréquence $\Omega(TO_2)$ en augmentant la concentration du magnésium, peut être ainsi reliée à l'incorporation des ions Mg^{2+} sur le site A. Ce dernier peut être occupé par Li^+ , Nb^{4+} (Nb en anti-site noté Nb^* ou Nb_{Li}) ou vacant (V_{Li}). Donc, la variation de $\Omega(TO_2)$ en fonction de la concentration du dopage, peut être interprétée par différents processus consécutifs de substitution des ions Mg^{2+} dans les sites A.

Dans les cristaux congruents purs, l'excès des Nb^{5+} est localisé sur des anti-sites (Nb_{Li}). Ces emplacements sont particulièrement instables, en raison de la différence de charge (valence) et d'électronégativité entre les ions Li^+ et Nb^{5+} . Sous l'effet du dopage, Mg^{2+} préfèrent remplacer les Nb_{Li} en poussant les ions Nb^{5+} vers leurs propres sites (les sites B). Les ions Mg^{2+} et Nb^{5+} ont pratiquement les mêmes rayons ioniques (0.66 Å et 0.69 Å respectivement), donc le remplacement des Nb_{Li} par des Mg_{Li} ne perturbe pas l'environnement du site A, comme le montre la variation de l'amortissement $\Gamma(TO_2)$ qui reste constant pour les concentrations ≤ 4 mol%. Pour la concentration de 4 mol%, tous les défauts intrinsèques Nb_{Li} sont éliminés ($[Nb_{Li}] \approx 0$), et la neutralité de charge est assurée via la création des lacunes de Li (V_{Li}). De l'autre côté $\Omega(TO_1)$ diminue légèrement. Puisque la masse atomique du Mg^{2+} est inférieure à celle du Nb^{5+} , ceci confirme que les ions Mg^{2+} n'entrent pratiquement pas dans le site B (Nb_{Nb}). Dans le cas contraire $\Omega(TO_1)$ devrait augmenter. En poussant les Nb_{Li} hors anti-sites, le maximum des sites B est rempli par des Nb^{5+} , et par conséquent l'environnement du site B devient plus ordonné, d'où la diminution de $\Gamma(TO_1)$ en introduisant plus de magnésium. Ceci est confirmé par la légère chute de $\Omega(TO_1)$.

B.4.ÉTUDE DES CRISTAUX DOPES ZINC

L'introduction du Zn dans les cristaux de LN affecte les propriétés optiques de LN, essentiellement sa résistance à l'endommagement optique. T. Volk *et coll.*⁹ ont montré l'existence d'un seuil de concentration vers 6-7 mol% dans le bain, pour lequel la photoréfraction du matériau diminue d'un facteur de 10^2 comparé au cristal pur, en raison de l'augmentation considérable de sa photoconductivité. Cette augmentation est due à la substitution directe des défauts intrinsèques Nb_{Li} par les ions de Zn^{2+} . La présence d'une concentration critique peut être expliquée par le changement de site de substitution des ions dopants Zn^{2+} . Sachant que la spectroscopie Raman est très sensible aux déformations du réseau cristallin, nous allons utiliser cette technique (comme dans le cas du Mg) afin de déterminer les différents sites d'incorporation des ions Zn^{2+} . La dynamique du site et les différents mécanismes de substitution seront discutés à base du modèle des lacunes de Nb.

B.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

De la même manière, et dans les mêmes conditions expérimentales utilisées pour étudier les cristaux dopés Mg, nous avons procédé aux mesures des spectres Raman sur une série de cristaux dopés Zn. Nous présentons sur la figure suivante [Fig.II-B-7] un fragment des spectres obtenus, montrant l'effet du Zinc sur les deux modes à basse fréquence $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ liés aux déplacements des ions Nb^{5+} et Li^+ respectivement.

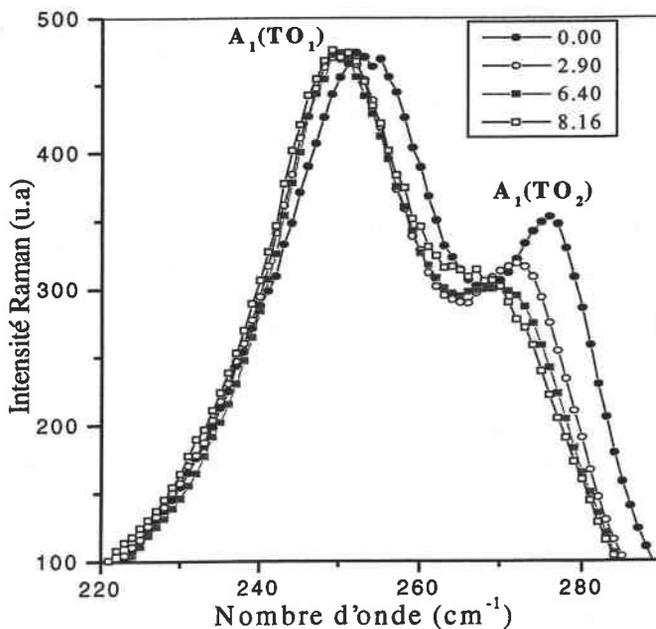
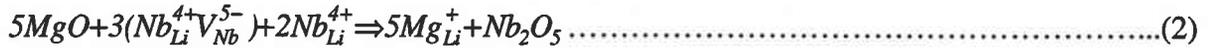


Fig.II-B-7 : Spectres Raman $A_1(TO)$ obtenus sur différents cristaux $LiNbO_3: ZnO$ dans la configuration $X(ZZ)Y$.

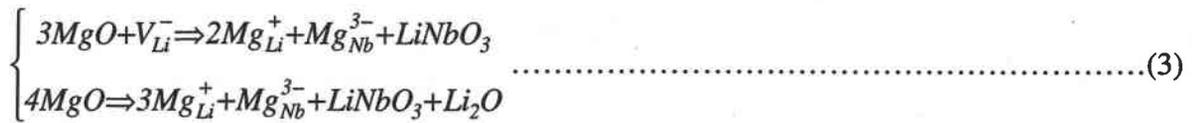
Dans leur modèle, *Donnenberg et coll.*¹⁶ prévoient l'existence, d'un deuxième intervalle de substitution pour les faibles concentrations $0 \text{ mol\%} < C_{\text{Mg}} \leq 1.5 \text{ mol\%}$, et proposent le schéma suivant :



Dans cette plage de concentration 3/5 de Mg^{2+} occupent les V_{Nb} et seulement 2/5 des ions sont capables de remplacer les Nb_{Li} .

2- $C_{\text{Mg}} > 4 \text{ mol\%}$: ($C_{\text{Mg}} > 5 \text{ mol\%}$ selon *Donnenberg et coll.*¹⁶)

Dans cette plage de concentration, les ions Mg^{2+} commencent dans un premier temps de combler les lacunes de Li (V_{Li}) créées dans le premier régime, et remplacent simultanément les ions Li^+ et Nb^{5+} dans leurs propres sites. La formule suivante donne la réaction chimique correspondante :



B.3.1.3. CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons montré que la spectroscopie Raman peut être utilisée comme spectroscopie de site de l'ion Mg dans les cristaux de LN. Nos résultats, montrant l'existence de différents mécanismes de substitution des ions Mg selon leur concentration, et constituent la première preuve expérimentale de la validité du modèle proposé par *Donnenberg et coll.*¹⁶.

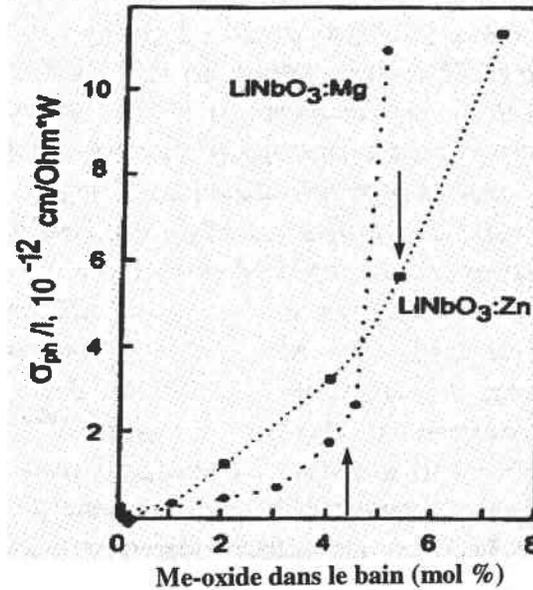


Fig.II-B-9 : Variation de la photo-sensibilité en fonction de la concentration de MgO et ZnO dans le bain. Les flèches indiquent la concentration critique pour chaque dopant. D'après Volk et coll.⁷

B.4.2. INTERPRETATION DES RESULTATS

En regardant l'évolution de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur des raies Raman on définit clairement trois intervalles de substitution des ions Zn^{2+} dans la matrice LN selon le domaine de concentration [Fig.II-B-8].

1. $C_{\text{Zn}} < 3.5 \text{ mol } \%$

Pour les faibles concentrations $C_{\text{Zn}} < 3.5 \text{ mol } \%$, les ions Zn^{2+} occupent les sites A, en remplaçant les Nb en anti-sites (Nb_{Li}). Cependant les ions Nb sont poussés vers leurs propres sites (B) en comblant les lacunes de Nb (V_{Nb}), ce qui provoque la chute de la fréquence Ω_1 du mode de phonon $\text{A}_1(\text{TO}_1)$, en raison de l'augmentation de la masse réduite localisée sur le site B. En comblant tous les lacunes sur le site B (V_{Nb}), l'environnement devient plus ordonné. Ceci est en parfait accord avec la chute de l'amortissement Γ_1 du mode de phonon $\text{A}_1(\text{TO}_1)$. L'ion Zn^{2+} est plus lourd que l'ion Li^+ , et par conséquent selon l'approximation de masse, son incorporation sur le site A induit un décalage vers les basse fréquence de Ω_2 (fréquence de $\text{A}_1(\text{TO}_2)$). Ayant un rayon ionique plus important que Nb^{5+} (voir **Tableau II-1**), l'ion Zn^{2+} perturbe plus l'environnement du site A. Ceci explique à la fois la chute de la fréquence et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur Γ_2 de la raie $\text{A}_1(\text{TO}_2)$. Cette déformation est

L'analyse des deux modes de phonon à haute fréquence est écartée. $A_1(TO)_3$ est faible intensité, alors que l'effet du dopage sur $A_1(TO_4)$, comme dans le cas du dopage avec du Mg, est minime.

L'évolution des caractéristiques des raies Raman (fréquence et amortissement) en fonction de la concentration du zinc dans le cristal, déduites d'un ajustement à l'aide d'une fonction d'un oscillateur amorti, est présentée sur la figure [Fig.II-B-8].

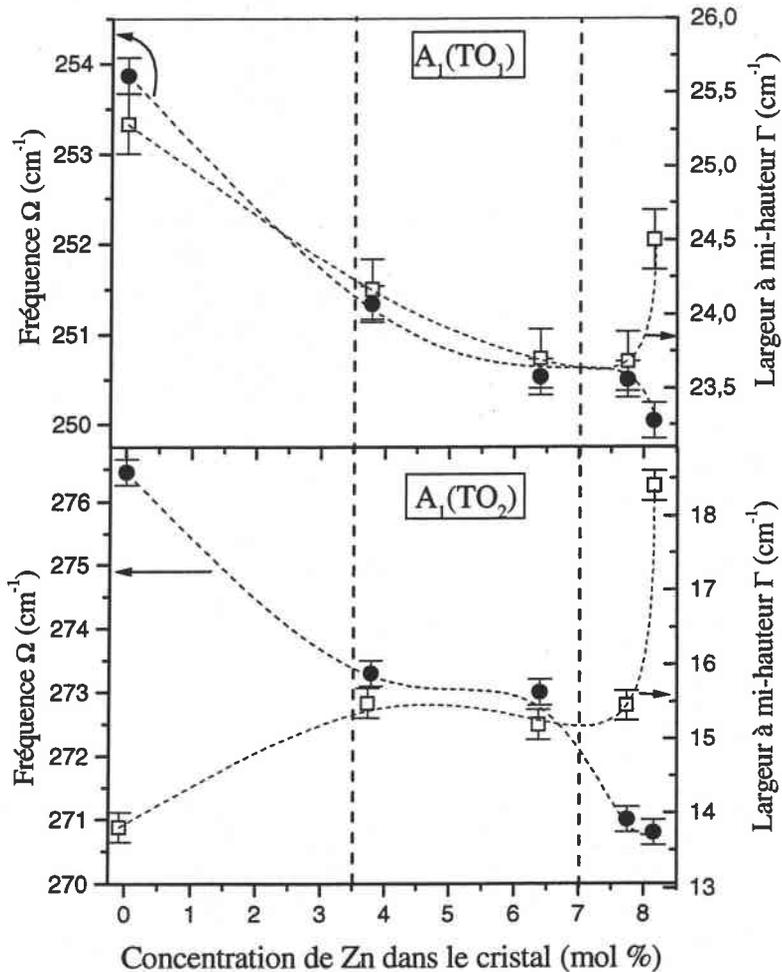


Fig.II-B-8: Résultats du fit. Dépendance de la fréquence et de la largeur à mi- hauteur des modes de phonon $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ en fonction de la concentration du zinc dans le cristal

On constate que les résultats sont similaires à ceux obtenus sur les cristaux dopés Mg, ce qui est en bon accord avec certains résultats antérieurs qui préconisent que le Zn affecte de la même manière que Mg les propriétés optiques du matériau⁶⁻¹¹, telle que la photosensibilité [Fig.II-B-9]. On constate que la photosensibilité de LN augmente brusquement lorsque la concentration du dopant (Mg ou Zn) atteint le seuil (4 mol% pour Mg et 6 mol % pour Zn dans le cristal).

Ces résultats est en bon accord avec d'autres résultats antérieurs^{7,26}. En effet, dans leur étude, F. Abdi *et coll.*²⁶ ont montré que certains coefficients EO, ainsi que les paramètres de maille de LN montrent une forte dépendance en concentration de Zn [Fig.II-B-10].

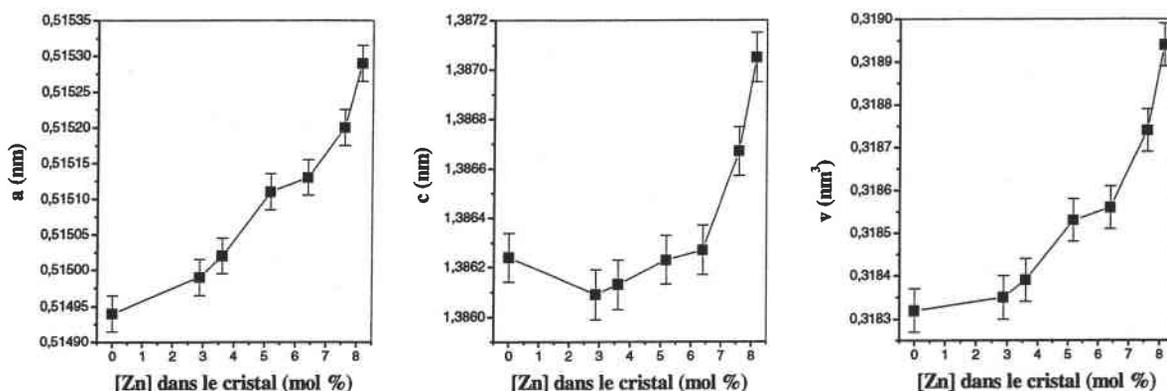


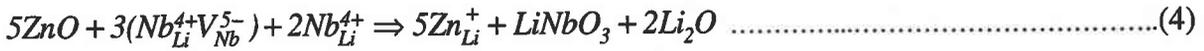
Fig.II-B-10 : Variation des paramètre cristallins de la maille élémentaire de LN en fonction de la concentration du zinc dan le cristal. D'après Abdi *et coll.*²⁶

Cette dépendance, non monotone reflète les particularités de l'incorporation des ions Zn^{2+} dans LN. Leurs résultats de structure montrent que les ions Zn^{2+} substituent le site A(Li) pour des faibles concentrations inférieures à 6.4 mol%. Au delà de cette concentration dite critique, les ions Zn^{2+} remplacent simultanément Li^+ et Nb^{5+} sur leurs propres sites A et B.

B.4.3. CONCLUSION

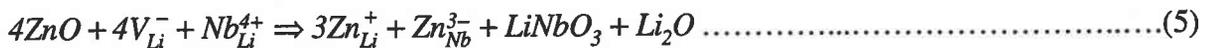
Nous avons utilisé la spectroscopie Raman comme sonde directe pour localiser les sites de substitutions des ions Mg^{2+} et Zn^{2+} . Nos résultats montrent que ces deux ions ont les mêmes mécanismes de substitution. L'étude en fonction de la concentration, montre l'existence d'un seuil de concentration C_s dépendant de la nature du dopant, où les ions changent le processus de substitution. C_s est égale à 4 mol% pour Mg et 6.4 mol% en cas du Zn, dans le cristal. Cette différence provient du fait que pour substituer deux niobium en anti-site (Nb_{Li}), il faut 5 moles de Mg [eq.1] et 4 moles de Zn [eq.5], d'où une concentration critique supérieure dans le cas du dopage en zinc. A faibles concentrations, ils occupent le site A en remplaçant des ions Nb^{4+} , Li^+ ou la lacune. Pour les fortes concentrations ils remplacent simultanément les ions Li^+ et Nb^{5+} sur leurs propres sites A et B respectivement, à des concentrations différentes. Ces résultats corroborent avec d'autres résultats qui montrent que le magnésium et le zinc affectent d'une manière similaire les propriétés physiques de LN.

accompagnée par une augmentation du paramètre cristallin « a »²⁷. L'incorporation de l'ion Zn^{2+} dans cette plage de concentration s'effectue selon la réaction chimique suivante :



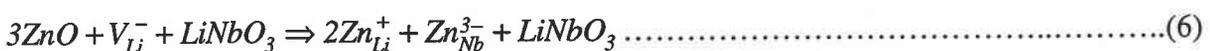
2. 3.5 mol % < C_{Zn} < 6.5 mol %

Pour les concentrations intermédiaires $3.5 \text{ mol } \% < C_{Zn} < 6.5 \text{ mol } \%$, la fréquence des deux modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ continue à chuter en augmentant la concentration du zinc. Les ions Zn^{2+} continuent à occuper le site A, mais cette fois en remplaçant simultanément les Nb_{Li} et Li_{Li} , et la compensation de charges s'effectue via les lacunes de Li. Le désordre créé par la consommation des Nb_{Li} est compensé par des vacances de Li (V_{Li}). En conséquence l'amortissement Γ_2 reste constant, alors que Γ_1 continue à diminuer jusqu'à $C_{Zn} = 6,5 \text{ mol } \%$. Après cette concentration, Γ_1 reste constant jusqu'à une concentration dite critique $C_{Zn} = 7 \text{ mol } \%$. Ceci peut être l'indication que tous les Nb_{Li} ont disparu. Ceci est en bon accord avec des résultats antérieurs qui montrent que lorsque C_{Zn} est comprise entre $6 \text{ et } 7 \text{ mol } \%$ dans le cristal, plusieurs paramètres physiques changent considérablement. Avant d'atteindre la concentration critique, ayant une grande électro-négativité, les ions Zn^{2+} commencent déjà à remplacer le Nb_{Nb} même à faible concentration, comme le montre par la réaction chimique suivante :



3. C_{Zn} > 6.5 mol %,

Au delà du seuil $C_{Zn} > 6.5 \text{ mol } \%$, les ions Zn^{2+} continuent à consommer des V_{Li} , et remplacent simultanément les ions Li^{+} et les ions Nb^{5+} . A partir des mesures de structure sur un cristal de Ln dopé par 8.16 mol%, Abdi *et coll.*²⁶ estiment que 60 % des ions Zn^{2+} (5.9 mol%) sont localisés sur le site A et le reste (40%) est sur les site B. Tandis que la taille du Zn^{2+} est supérieure à celles des ions Li^{+} et Nb^{5+} , la déformation du réseau cristallin est plus importante et localement l'environnement est plus perturbé. Ceci explique l'augmentation de Γ_1 , en fonction de la concentration du dopant. L'équation suivante traduit la dynamique de substitution des ions Zn^{2+} dans cette plage de concentration :



B.5.1.3. EFFET DE LA COMPOSITION

La figure [Fig.II-B-11] montre l'influence de la composition et l'ajout du fer sur les modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$.

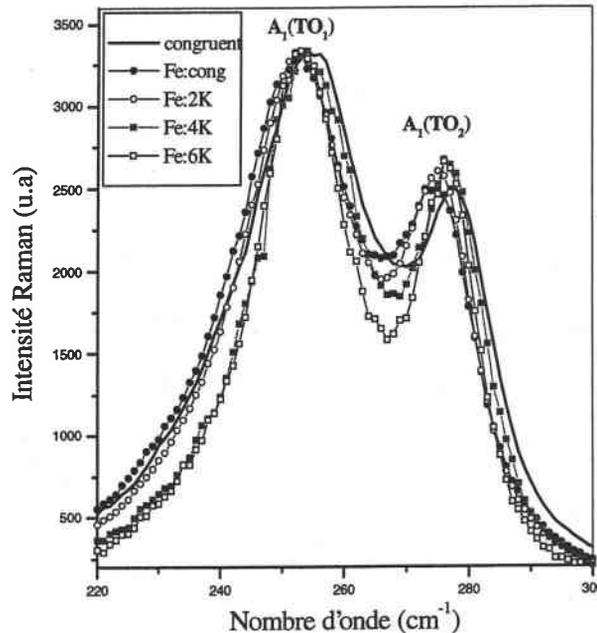


Fig.II-B-11: Segments du spectre Raman A_1 obtenu sur les différents cristaux, montrant l'effet de la composition ainsi que la présence du Fer sur les raies Raman

L'effet de la composition est remarquable sur tous les modes. Il se manifeste par la diminution de la largeur à mi-hauteur des raies, révélateur de l'ordre (l'ordonnement) dans le cristal, on s'approchant de la composition stœchiométrique sous l'effet de l'ajout du potassium dans le bain. De l'autre côté, les variations sur les fréquences sont négligeables. Donc, on ne peut pas différencier les variations dues au fer de celles provoquées par les défauts intrinsèques.

Pour déterminer l'influence propre du fer sur les raies Raman, on regarde la différence entre les des spectres obtenus sur les deux cristaux de composition congruente LNC et LNCFe. On s'intéresse aux deux modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$ qui sont dus aux vibrations Nb-O et Li-Nb respectivement. On constate que $\Gamma(TO_2)$ dû essentiellement aux vibrations des ions Li, diminue. Ceci peut être expliqué par la substitution des ions Li (ions légers) par les ions de Fer (ions lourds) dans leur propre site A, ce qui est en bon accord avec l'effet de masse. Cependant le décalage vers les basses fréquences de $\Omega(TO_1)$ est dû au remplacement des ions Nb en anti-sites (Nb_{Li}^{4+}). Les ions de fer repoussent les ions Nb vers leurs propres sites B. En

B.5. ETUDES DES CRISTAUX DOPES FER

Nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Raman sur des cristaux dopés Fe, pour déterminer l'influence du Fe sur les raies Raman et déduire par la suite leur sites de substitution à partir des variations attendues sur les fréquences et les largeurs à mi-hauteur des modes impliquant directement des vibrations des ions Li^+ et Nb^{5+} comme $A_1(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_2)$. La localisation des ions de fer dans la matrice de LN est toujours un sujet de polémique, et les résultats reportés dans la littérature sur le site d'incorporation de l'ion fer sont souvent contradictoires (voir paragraphe suivant).

B.5.1.1. SUBSTITUTION DE L'ION FE DANS LN : (point de la littérature)

La présence et la caractérisation du fer dans LN a fait l'objet de plusieurs études avec différentes techniques. L'étude par spectroscopie Mössbauer a montré que le fer existe dans LN sous la forme Fe^{2+} et Fe^{3+} , et il n'occupe sous ces deux degrés d'oxydation qu'un seul et même type de site de la matrice LN²⁷. Ceci est en bon accord avec les résultats EPR donnés par Zhao *et coll.*²⁸ qui montrent que les ions Fe remplacent les ions Nb plutôt que les ions Li. D'autres études²⁹ ont montré l'existence de trois centres différents notés S0, S1 et S2 pour l'ion Fe^{3+} dans LiNbO_3 : S0 dit site privilégié correspond au site $A(\text{Li}^+)$, S1 et S2 correspondent aux sites $B(\text{Nb}^{5+})$ et la lacune structurale respectivement. Ces résultats sont confirmés deux ans après par Corradi *et coll.*³⁰, grâce à leur étude EXAFS sur des cristaux dopés fer ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$) et co-dopés fer et magnésium ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}:\text{Mg}$). Ils montrent que les ions Fe occupent les deux sites Li (Fe_{Li}) et Nb (Fe_{Nb}). La stœchiométrie et/ou le co-dopage avec du magnésium n'affecte pas le nombre des Fe_{Li} mais augmente le nombre des Fe_{Nb} .

B.5.1.2. ÉCHANTILLONS ETUDIÉS

Nous avons utilisé une série de cristaux de compositions différentes contenant la même quantité de fer (0.05 wt%). Ces cristaux ont été obtenus en variant la proportion de la composition du bain congruent au départ, en ajoutant du potassium sous forme d'oxyde (K_2O). Un cristal non dopé (nominalement pur) de composition congruente est utilisé comme référence pour la comparaison des spectres.

K%	0	0	2	4	6
Fe%	0	0.05	0.05	0.05	0.05
$X_c\%$	48.5 (congruent)	48.5 (congruent)	49.2	49.4	49.55
Echantillon	LNC	LNCFe	LNK2Fe	LNK4Fe	LNK6Fe

Tableau II-B-4: Composition des différents cristaux dopés Fer.

Références bibliographiques:

- [1] D. Von Derlinde and A. M. Glass, *Appl. Phys.* **8** (1975) 85
- [2] T. R. Volk, N. M. Rubinina, M. Wöhleke, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, N°9 (1994) 1681
- [3] G. G. Zhong, J. Jian and Z. K. Wu, dans "Proceeding of the Eleventh International Quantum Electronics Conference", IEEE Cat N° 80 CH 1561-0, June 1980 pp631
- [4] D. A. Bryan, R. Gerson and H. E. Tamaschke, *Appl. Phys. Lett.* **45** (1984) 805
- [5] K. L. Sweeny, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson and H. E. Tamaschke *Appl. Phys.* **57** (1985) 1036
- [6] M. Simon, F. Jerman, T. R. Volk and E. Krätzig, *Phys. Stat. Sol. (a)* **149** (1995) 723
- [7] T. R. Volk, N. M. Rubinina, *Opt. Lett.* **15** (1990) 996
- [8] T. R. Volk, N. M. Rubinina and V. I. Pryalkin, *Sov. J. Quantum Electron.* **17** (1990) 262
- [9] T. R. Volk, V. I. Pryalkin and N. M. Rubinina, *Opt. Lett.* **15** N° 18 (1990) 996
- [10] T. R. Volk, N. M. Rubinina, V. I. Pryalkin, V. V. Krasnikov and V. V. Volkov, *Ferroelectrics* **109** (1990) 345
- [11] U. Schlarb, M. Wöhlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk and N. Rubinina, *Optical Material* **4** (1995) 791
- [12] V. Caciuc, A. V. Postnikov, G. Borstel, *J. Phys. Chem. Solids*, **61** (1999) 295
- [13] A. Dakki, M. Ferriol, M. T. Cohen-Adad, *Eur. J. Solid. Inorg. Chem.* t. **33** (1996) 19
- [14] K. Nassau, « Lithium Niobate - a new type of ferroelectrics: growth, structure and properties », *Ferroelectricity*, E. F. Weller ed. (Elsevier Amsterdam 1967).
- [15] H. R. Tan, Y. X. Ma, Q. B. Zhu, W. X. Hua, Y. A. Wu, Y. X. Zhang, *J. Cryst. Growth.* **142** (1994) 111
- [16] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Schirmer *Phys. Rev. B* **44** N° 10 (1991) 4877
- [17] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson and C. R. A. Catlow, *J. Phys. Chem. Solids* **52** N° 1 (1991) 201.
- [18] H. Donnerberg, *J. Solid State Chem.* **123** (1996) 208
- [19] T. Katsumata, K. Shibata and H. Imagawa, *Materials Research Bulletin* **29** N° 5 (1994) 559
- [20] N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, S. Kimura, Y. Furukawa, M. Sato, *J. Solid State Chem.* **118** (1995) 148
- [21] G. Malovichko, O. Cerclier, J. Estienne, V. Grachev, E. Kokanyan, C. Boulesteix, *J. Phys. Chem. Solids*, **56** (1995) 1285

conséquence la masse réduite de l'octaèdre B-O augmente, ce qui entraîne la chute en fréquence de $\Omega(\text{TO}_1)$. A partir de là, on peut dire que pour une concentration de 0.05 wt%, le fer entre sur le site A en remplaçant les ions Li^+ et $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$.

Les résultats obtenus nous ne permettent pas de déterminer l'influence de la concentration de Fer sur les propriétés dynamiques de LN, car on ne dispose que d'une seule concentration en fer pour tous les cristaux. Une étude en fonction de la concentration est nécessaire pour déterminer d'une manière exacte les sites d'incorporation du fer dans la matrice LN et les mécanismes de substitution selon les concentrations.

B.6. CONCLUSION :

En se basant sur les résultats théoriques reportés par Caciuc *et coll.*¹², obtenus sur un cristal pur de structure idéale, et en utilisant l'effet de la composition et du dopage sur les raies $A_1(\text{TO})$, nous avons pu :

1. Donner la preuve expérimentale qui confirme l'attribution théorique des modes $A_1(\text{TO})$ à des vibrations particulières des ions.
2. Montrer que la spectroscopie Raman en tant que technique de caractérisation et de contrôle rapide et non destructive, peut être utilisée comme sonde directe pour localiser les sites d'incorporation des ions dopants dans LN.
3. Déterminer les différents processus (mécanismes) de substitution dans différents intervalles de concentration du dopant, et déduire ainsi la concentration critique pour laquelle la fréquence et l'amortissement des raies montrent des variations brusques.

En validant notre méthode sur une série de cristaux dopés Mg et Zn, cette technique peut être utilisée pour déterminer les différents sites d'incorporation d'autres dopants directement utilisés dans des applications optiques, tels que les terres rares qui jouent le rôle des centres émetteurs dans la matrice LN pour des applications laser. Ceci est l'objectif de la deuxième partie de ce chapitre.

- [22] B. C. Grabmaier and F. Otto, *J. Crystal Growth* **79** (1986) 682
- [23] L. J. Hu, Y. H. Chang, I. N. Lin and S. J. Yang, *J. Crystal Growth* **114** (1991) 191
- [24] J. Liu, W. Zhang and G. Zhang, *Phys. Stat. Sol. (a)* **156** (1996) 285
- [25] Q. Zhang and X. Feng, *Phys. Stat. Sol. (a)* **121** (1990) 429
- [26] F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wöhlecke, *Appl. Phys. B* **68** (1999) 795
- [27] W. Keune, S. K. Date, I. Deszi, U. Gonser, *J. Appl. Phys.* **46** (1975) 3914
- [28] M. G. Zhao, M. Chiu, *Phys. Rev. B.* **49** (1994) 12556
- [29] Il-Woo Park, S. H. Choh, K. J. Song, T. H. Yeom, C. Rudwicz, *J. Kor. Phys. Soc.* **26** (1993) 168
- [30] G. Corradi, A. V. Chadwick, A. R. West, K. Cruickshank, M. Puel, *Radiation effect and defects in solids*, **134** (1995) 219

C. ETUDES DES CRISTAUX DOPES TERRES RARES

INTRODUCTION: (intérêt de l'étude)

Les matériaux laser dopés par des terres rares et pompés par des diodes permettent la réalisation de systèmes performants à des longueurs d'ondes où les diodes elles mêmes n'existent pas ou ont des performances médiocres. Ces sources, compactes en général peuvent être accordables, déclenchées ou peuvent émettre dans le vert ou le bleu si l'on ajoute un élément adéquat. La combinaison, dans un même matériau, des propriétés d'émission d'un ion terre rare et caractéristiques spécifiques liées à la matrice peut conduire à la réalisation de systèmes encore plus performants.

De nombreux travaux ont été publiés sur les applications de LN dopé par les terres rares^{1,2}, par exemple des lasers dans des guides d'ondes canaux pompés par diode ont été réalisés dans LN dopé néodyme (Nd^{3+})³ ou erbium (Er^{3+})⁴.

Cependant, il est important de connaître les sites d'incorporation des dopants dans la matrice LN, leurs symétries ainsi que leur environnement, pour mieux comprendre les processus microscopiques induits par les impuretés ajoutées.

Comme dans la première partie de ce chapitre, nous allons utiliser la même méthode pour essayer de déduire les différents sites de substitutions des ions Nd^{3+} , Er^{3+} , et Dy^{3+} à partir des expériences de spectroscopie Raman.

C.1. RESULTATS ANTERIEURS

Les ions terres rares introduits dans LN peuvent substituer à un Li^+ , un Nb^{5+} ou se placer dans une lacune structurale ou dans un site tétraédrique (voir la structure de la maille élémentaire de LN chapitre 1). De nombreux travaux ont été publiés sur la structure multi-sites de LN pour plusieurs terres rares, mais les résultats sont souvent contradictoires.

La technique de Rutherford Back Scattering (RBS) permet la localisation des sites occupés par les ions terres rares. Les études de Garcia Solé *et coll.*⁵ sur LN dopé Nd^{3+} font état de la présence de trois centres différents. Les ions Nd^{3+} se placeraient sur les sites Li^+ , mais légèrement décalés par rapport au site normal. Pour l'ion Er^{3+} , les travaux reportés par Milori *et coll.*⁶ montrent que le signal ESR correspond à un seul site de location de l'ion Er^{3+} . Ils en ont conclu que Er^{3+} se place sur un site trigonal, mais sont incapables de déterminer exactement le site. Récemment, Rebouta *et coll.*⁷ à partir des résultats RBS, situent l'ion Er^{3+} sur le site Li^+ , mais décalé de 0.2 Å de la position habituelle de Li^+ . Ceci est en partie en contradiction avec les résultats publiés par D. M. Gill *et coll.*⁸ qui combinent une spectroscopie laser complète « Total Site Selective Spectroscopy » et un modèle de défauts. Le modèle donne les concentrations en Er^{3+} , Li^+ et Nb^{5+} dans chacun des sites. Selon eux, six centres sont détectables. Deux sont des sites Li^+ , deux des sites Nb^{5+} et il y aurait également deux sites de type agrégat. La répartition de chacun des sites dépend malgré tout de la concentration en dopant, ce qui peut expliquer la discordance de résultats entre les auteurs.

Dopants	Site d'occupation	Référence
Nd^{3+}	Li^+	Garcia sole ⁵
Dy^{3+}	?	?
Er^{3+}	Li^+	Rebouta ⁷
	Li^+ , Nb^{5+} , agrégat	D.M. Gill ⁸

Tableau II-C-1 : Quelques résultats reportés dans la littérature sur les sites d'occupation des dopants utilisés

C.2. ÉTUDES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

C.2.1 CRISTAUX UTILISÉS

Nous avons effectué nos mesures Raman sur trois échantillons dopés terres rares (TR) : LN : $\text{Nd}_{0.7}$ %, LN : $\text{Dy}_{1.7}$ %, LN : Er_1 %, et un cristal dopé Mg (LN : $\text{Mg}_{5.2}$ %), à titre de comparaison. Les valeurs en indices donnent la quantité en mol % du dopant ajouté dans le bain congruent de départ. Les spectres Raman sont obtenus dans la configuration $X(\alpha\beta)Y$ fournissant les modes $A_1(\text{TO})$ et $E(\text{TO} + \text{LO})$. Notre intérêt se porte uniquement sur les trois modes de phonon $A_1(\text{TO}_{1,2})$ et le mode $E(\text{TO}_1)$. On rappelle que ce dernier, au contraire des autres modes E, est bien résolu et ne présente pas de recouvrement avec d'autres raies.

C.2.2 RESULTATS ET INTERPRETATION

La figure suivante [Fig.II-C-1] montre l'influence des terres rares sur les deux modes $A_1(TO_1)$ à basse fréquence et $E(TO_1)$ obtenus sur les différents échantillons utilisés dans notre étude.

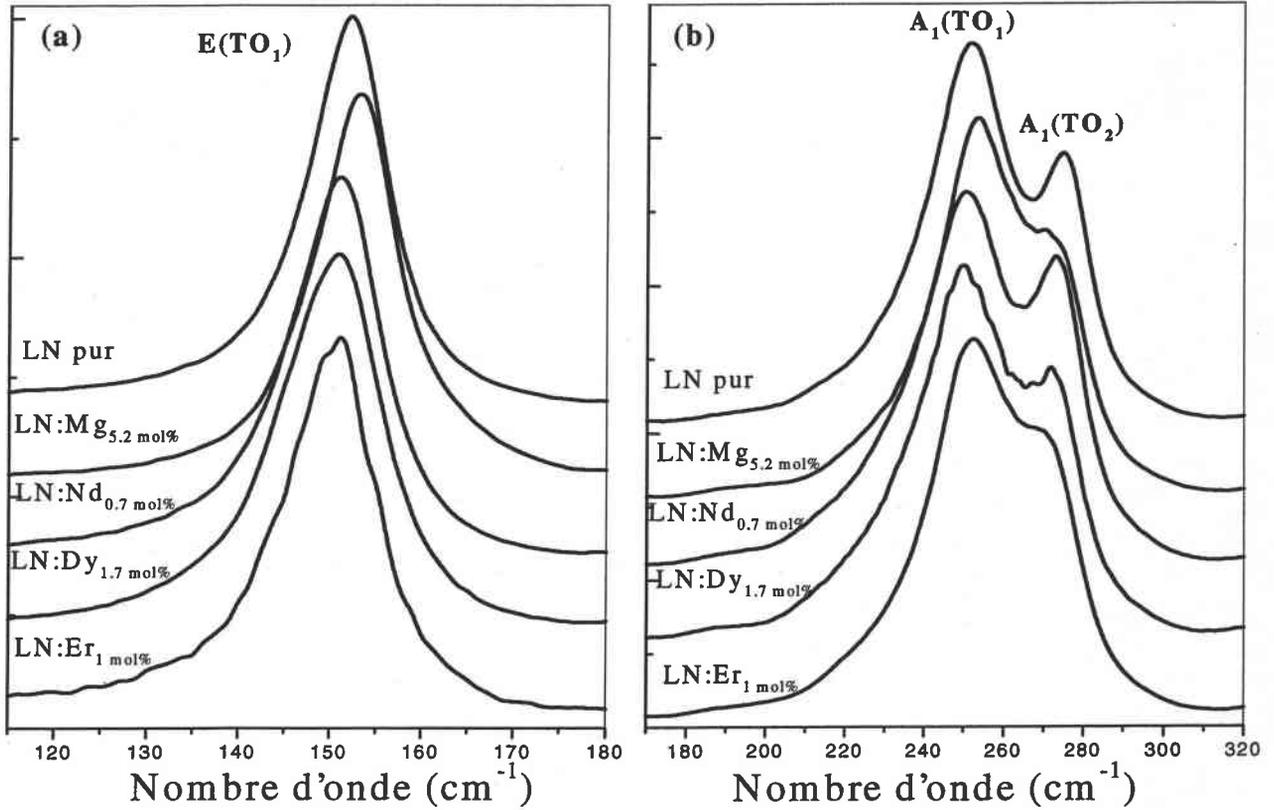


Fig.II-C-1 : Spectres Raman obtenus sur les différents cristaux dopés de $LiNbO_3$ dans les configurations (a) $X(yz)Y$ et (b) $X(zz)Y$.

On constate que l'effet du dopage est remarquable sur les autres modes à basse fréquences $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_2)$ et $E(TO_1)$. Pour déduire la fréquence Ω et la largeur à mi-hauteur Γ pour chaque raie, nous avons ajusté les courbes en utilisant une fonction d'un oscillateur amorti. Des exemples de tel ajustement sont présentés sur la figure [Fig.II-C-2].

Les deux modes à haute fréquence $A_1(TO_3)$ et $A_1(TO_4)$ liés aux vibration des oxygènes sont légèrement affectés par l'introduction des dopants dans LN. Leur analyse est écarté dans ce qui suit.

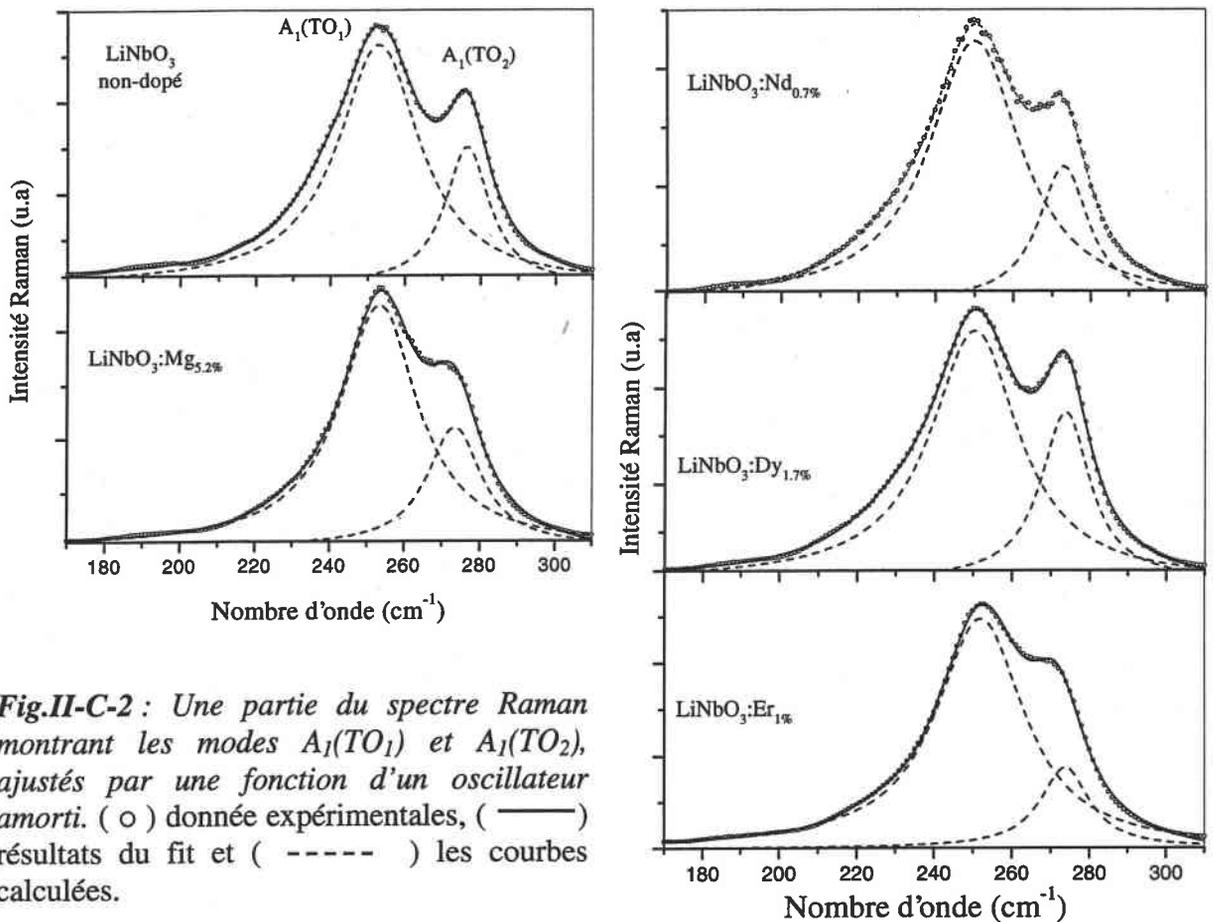


Fig.II-C-2 : Une partie du spectre Raman montrant les modes $A_1(TO_1)$ et $A_1(TO_2)$, ajustés par une fonction d'un oscillateur amorti. (\circ) donnée expérimentales, (—) résultats du fit et (- - - -) les courbes calculées.

C.2.2.1 ANALYSE DES FREQUENCES :

Les variations de Ω et Γ déduites d'un tel ajustement sont présentées sur la figure [Fig.II-C-3]. $A_1(TO_1)$ et $E(TO_1)$ montrent le même comportement sous l'influence du dopage. Par conséquent leur fréquence Ω augmente dans $\text{LiNbO}_3 : \text{MgO}$, tandis que leur amortissement Γ diminue. Pour les différents cristaux dopés TR, Ω chute et Γ augmente considérablement par rapport à Ω dans le congruent pur ou dopé MgO ; en revanche, les fréquences $\Omega[A_1(TO_1)]$ et $\Omega[E(TO_1)]$ sont presque constantes. Ceci peut être relié aux masses atomiques des ions terres rares introduits qui sont proches l'une de l'autre. Par contre $\Omega[A_1(TO_2)]$ chute dans tous les différents échantillons par rapport au congruent pur, tandis que son amortissement $\Gamma[A_1(TO_2)]$ varie seulement pour le cristal dopé Mg et ne bouge pratiquement pas pour les TR. Nous rappelons que $A_1(TO_1)$ correspond aux vibrations en anti-phase des ions du site B (Nb^{5+}) par rapport aux oxygènes des octaèdres, tandis que $A_1(TO_2)$ est le seul mode impliquant directement les déplacements des ions du site A (Li^+). Il correspond aux

mouvements des ions du sites A (Li^+) le long de l'axe z en opposition de phase des ions du site B (Nb^{5+}). $E(\text{TO}_1)$ implique les rotation des BO_6 (NbO_6) dans le plan XY.

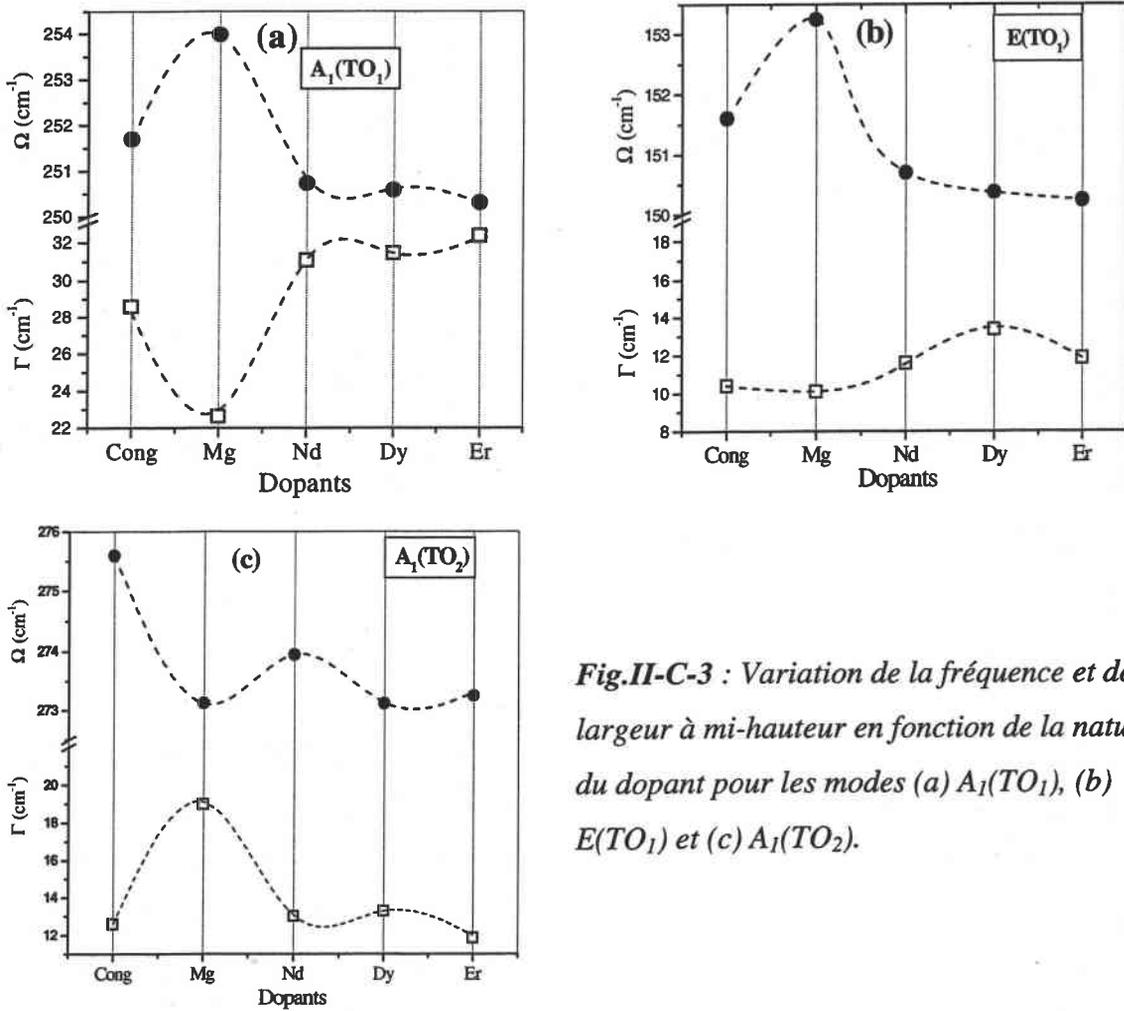


Fig.II-C-3 : Variation de la fréquence et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la nature du dopant pour les modes (a) $A_1(\text{TO}_1)$, (b) $E(\text{TO}_1)$ et (c) $A_1(\text{TO}_2)$.

En comparant les résultats obtenus sur le congruent pur et les différents cristaux dopés, on observe que $\Omega[A_1(\text{TO}_1)]$ et $\Omega[E(\text{TO}_1)]$ ont le même comportement sous l'effet du dopage, et que l'introduction d'ions TR^{3+} fait chuter leur fréquence, tandis que la présence de Mg^{2+} dans LN induit un effet inverse sur tout les modes ($A_1(\text{TO}_1)$, $E(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_2)$). Ceci est en bon accord avec l'effet de masses des impuretés introduites dans LN. Ainsi, la variation des fréquences -des modes impliquant des vibrations Nb/O ou Li/Nb- dans les cristaux dopés en fonction de la nature des dopants par rapport au congruent pur, montre que les ions TR^{3+} et Mg^{2+} remplacent simultanément Li^+ et Nb^{5+} dans leurs propres sites A et B. Le décalage en fréquence observé, est positif ou négatif, selon la différence de masse entre les ions substituant et les ions substitués.

L'élimination d'un défaut intrinsèque, nécessite la présence d'un défaut extrinsèque. A faibles concentrations –comme dans le cas des TR^{3+} - les défauts intrinsèques sont toujours présents même à faible quantité. De l'autre côté, l'évolution de la fréquence des raies Raman en fonction de la nature du dopant, est en bon accord avec l'approximation de masse, affichant un comportement opposé à celui induit par les défauts intrinsèques (voir **Fig.II-A-3-a**). De ce fait, on peut déduire que les effets observés sur les paramètres fréquence et largeur, sont principalement dus à la présence des ions dopants, et non pas à une meilleure stœchiométrie.

A partir du changement important observé sur la fréquence $\Omega[A_1(TO_2)]$, causé par le dopage, on peut conclure que les TR^{3+} s'incorporent sur les sites A (Li^+). Ceci est en bon accord avec les résultats RBS de Rebouta *et coll.*⁷, qui situent l'ion Nd^{3+} sur les site A (Li^+). Malheureusement, on ne dispose pas des échantillons dopés TR^{3+} à très fortes concentrations, pour conclure si les ions Tr^{3+} remplacent aussi les Nb^{5+} , et déduire les différents mécanismes de substitution.

C.2.2.2 ANALYSE DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR

L'analyse des variations de la largeur à mi-hauteur des modes de phonons, fournit des informations supplémentaires sur les lacunes présentes dans le réseau cristallin et l'environnement des sites. La substitution des cations constitutifs de LN par des défauts est accompagnée par une création de lacunes due à la compensation de charge, et par conséquent un changement local est induit autour du site substitué. Ceci peut mener à une perturbation ou un désordre dans le réseau régulier de LN causant une augmentation dans l'amortissement des modes de phonons. Par conséquent, il est possible de déduire à partir des variations de la largeur à mi-hauteur des informations sur l'environnement des ions TR^{3+} (et Mg^{2+}) incorporés sur les deux sites A et B.

Le dopage par les ions TR^{3+} introduit une légère perturbation sur le site B occupé généralement par les ions Nb^{5+} , mais l'occupation du site A (Li^+) est non affecté. Un comportement opposé peut être observé dans le cas du dopage par des ions Mg^{2+} . Donc, la diminution de l'amortissement du mode $A_1(TO_1)$ par rapport à sa valeur dans le cristal non dopé peut être interprété par un réarrangement du réseau cristallin de LN.

Dans le cristal congruent non dopé, le site B est occupé par des ions Nb^{5+} ou vacant (V_{Nb}). Le taux des lacunes de Nb (V_{Nb}) diminue en s'approchant de la composition stœchiométrique, et

disparaît complètement pour un cristal stœchiométrique, d'où la diminution de la largeur à mi-hauteur du mode E (TO_1). Les ions Mg^{2+} contribuent également au réarrangement du réseau cristallin et à la baisse de l'anharmonicité des modes vibrationnels.

C.3. CONCLUSION

Nous avons montré que la spectroscopie de diffusion Raman peut être un moyen pour déterminer les sites d'incorporations des ions terres rares dans les cristaux de LN. Les informations peuvent être obtenues des variations de la fréquence et la largeur à mi-hauteur de quelques raies Raman associées aux déplacements des ions Li^+ et Nb^{5+} . C'est une technique simple, rapide et moins coûteuse et donne des résultats en bon accord avec les conclusions obtenus par d'autres techniques telle que RBS et la spectroscopie laser. Toutefois il est difficile d'obtenir une information fiable sur le déplacement (éventuel) de l'ion dopant par rapport au site substitué.

Références bibliographiques

- [1] G. Dominiak-Dzik, S. Golab, I. Pracka, W. Ryba-Romanowski, *Appl. Phys. A* **58** (1994) 551
- [2] M. Malinowski, P. Myziak, R. Piramidowicz, *Acta Physica Polonica A*, **90** N°1 (1996) 181
- [3] S. J. Field, D. C. Hanna, D. P. Schepard and A. C. Tropper, *Opt. Lett.* **16** (1991) 481
- [4] J. Sochting, R. Grob, I. Bauman, W. Sohler, H. Schutz, R. Widmer, *Electron. Lett.* **31** (1995) 551
- [5] J. Garcia-Solé, T. Petit, H. Jaffrezic and G. Boulon, *Europhys. Lett.* **24** N°9 (1993) 719
- [6] D. M. B. P. Milori, I. Moraes, A. C. Hernandez, R. R. Souza, M. Siu Li, M. C. Terrile and G. E. Barberis, *Phys. Rev. B*, **51** N°5 (1995) 3206
- [7] L. Rebouta, M. F. Da Silva, J. C. Soares, D. Serano, E. Diéguez, F. Agulló-López, J. Tornero, *Appl. Phys. Lett.* **70** N° 9 (1997) 1070
- [8] D. M. Gill, L. McCaughan, J. C. Wright, *Phys. Rev. B*, **53** N° 5 (1996) 2334

Chapitre III

MISE EN EVIDENCE DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF ET PHOTOVOLTAÏQUE DANS LES CRISTAUX DE LN PURS ET DOPES

Ce troisième chapitre, composé de trois parties, sera consacré à l'étude par spectroscopie Raman de l'effet photoréfractif (PR) et photovoltaïque (PV) dans les cristaux de LN purs et dopés. Deux configurations sont utilisées: la diffusion à angle droit (90°) avec un monochromateur classique, et la retro-diffusion (180°) avec une micro-sonde Raman. Après la mise en évidence de l'effet PR dans les cristaux dopés fer par les deux techniques, nous aborderons l'étude des cristaux non dopés, afin d'évaluer leur résistance au dommage optique. Nous présentons une étude en fonction de la puissance laser, dans le but de déterminer les zones de pré-endommagement des cristaux de LN. Ensuite, nous comparons des cristaux de compositions différentes afin de déterminer le rôle des défauts intrinsèques dans la résistance au dommage optique.

LiNbO_3 et LiIO_3 dopé fer, Kostritskii *et coll.*^{26,27} et Kolesov *et coll.*³⁰ ont montré que les spectres Raman présentent des anomalies dans certaines configurations particulières. En effet, leurs résultats montrent que les intensités de certaines raies changent en passant de la configuration $Z(xx)Y$ à $Z(xx)\underline{Y}$ en tournant le cristal de 180° autour de l'axe Z. Ces anomalies sont interprétées par la dépolarisation de la lumière causée par l'effet photoréfractif présent dans les cristaux de symétrie C_{3v} . L'étude par spectroscopie Raman des guides d'ondes $\text{LiNbO}_3:\text{Ti}$ présentée par Ramabdran *et coll.*^{31,32} met en évidence la conversion de polarisation $\text{TE} \Rightarrow \text{TM}$. Ce phénomène est une conséquence de l'effet PR associé avec le caractère du tenseur photovoltaïque³³.

INTRODUCTION

Dans certains matériaux, il est possible de modifier l'indice de réfraction par interaction optique. Cet effet photo-induit est appelé effet photoréfractif (*PR*). Cette modification d'indice s'interprète par un déplacement des charges photo-ionisées lié à l'intensité de la lumière incidente, entraînant l'apparition d'un champ électrique. Dans les cristaux noncentro-symétriques, ces porteurs de charge sont émis dans une direction préférentielle due à l'asymétrie des puits potentiels locaux¹, et un courant dit photovoltaïque (*PV*) peut apparaître. Ce dernier peut être exprimé en terme du champ électrique de l'onde lumineuse.

A sa découverte, l'effet *PR* a été considéré comme un endommagement optique non désiré dans des cristaux non linéaires et électro-optiques². Les variations d'indice de réfraction induites par l'effet *PR*³ limitent l'utilisation des cristaux non-linéaires dans des dispositifs optiques, comme par exemple le niobate de lithium.

Quand un cristal est exposé à une intense radiation laser, les variations inhomogènes de l'indice de réfraction entraînent une défocalisation ainsi qu'une diffusion du faisceau laser⁴ souvent observée dans les composants optiques tels que les modulateurs et les doubleurs de fréquences. Généralement ces variations restent présentes même après la coupure du laser³. Cependant les matériaux, présentant un effet photoréfractif, trouvent d'importantes applications dans le domaine de l'holographie et le stockage d'informations⁵⁻⁷.

Les effets *PR* et *PV* dans les cristaux de LN purs et dopés ont été largement étudiés⁸⁻¹⁴ à l'aide des mesures directes des propriétés photoréfractives telles que les variations d'indice de réfraction, la photoconductivité, le photo-courant...et leurs évolutions en fonction de la puissance et/ou du temps, ou les propriétés photovoltaïques¹⁵⁻¹⁸ telles que le courant photovoltaïque, les composantes du tenseur *PV* (β_{ijk})...

Les mécanismes et les processus de transport de charge ont été largement discutés, et les résultats montrent que les défauts extrinsèques (dopage par des éléments photoréfractifs) et intrinsèques (Nb_{Li}) sont à l'origine de ce phénomène¹⁹⁻²³. Ainsi plusieurs modèles ont été proposés^{24,25}: *i*) le modèle de transport à un centre photoréfractif (impuretés), *ii*) le modèle de transport à deux centres photoréfractifs (défauts intrinsèques).

Des études antérieures²⁶⁻³⁰ ont montré que les effets *PR* et *PV* peuvent être mis en évidence par la spectroscopie de diffusion Raman. Dans leurs travaux sur des cristaux de

- [25] E. Krätzig and K. Buse, *OSA TOPS Vol 27 "Advances in Photorefractive Materials. Effects and Devices"* (1999) pp 10-17
- [26] S. M. Kostritskii, A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Sov. Phys. Solid State* **23**(7) (1981) 1219
- [27] S. M. Kostritskii and A. E. Semenov, *Sov. Phys. Solid State* **27** (4) (1985) 586.
- [28] S. M. Kostritskii, *Ferroelectrics* **83** (1988) 75
- [29] S. Kostritskii, P. Moretti and J. Mugnier, *OSA TOPS 27 "Advances in Photorefractive Materials. Effects and Devices"* (1999) pp 361-367
- [30] B. A. Kolesov, A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Opt. Spectrosc. (USSR)* **50** (5) (1981) 551
- [31] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **58**, (1991) 672
- [32] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *J. Appl. Phys.* **73** N° 3 (1993) 1492
- [33] J. F. Lam and H. W. Yen, *Appl. Phys. Lett.* **45**, (1984) 1172

Références bibliographiques

- [1] A. M. Glass, *Optical Engineering* 17 N° 5 (1978) 470
- [2] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, A. A. Ballman, J. J. Levinstein and K. Nasseau, *Appl. Phys. Lett.* 9 (1966) 72
- [3] F. S. Chen, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 3389
- [4] M. Nippus and R. Claus, *Z. Naturforsch.* 33a, (1978) 924
- [5] F. H. Mock, *Opt. Lett.* 18 (1993) 915
- [6] I. McMichael, W. Christian, D. Pletcher, T. Y. Chang and J. H. Hong, *Appl. Opt.* 35 (1996) 2375
- [7] S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, L. Hesselink and R. R. Neurgaonkar, *OSA TOPS Vol 27 "Advances in Photorefractive Materials. Effects and Devices"* (1999) pp 500-507
- [8] W.D. Johnston, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 3494
- [9] G. E. Peterson, A. M. Glass and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.* 19 N° 5 (1971) 130
- [10] K.K. Shvarts, P. A. Augustov, A. O. Ozols and A. K. Popelis, *Ferroelectrics* 22 (1978) 655
- [11] I. F. Kanaev and V. K. Malinovskii, *Sov. Phys. Solid state* 24 (1982) 1223
- [12] S. G. Odoulov, B. I. Sturman, E. Shamonina and K. H. Ringhofer, *Opt. Lett.* 21 N° 12 (1996) 854
- [13] M. Carrascosa and L. Arizmendi, *J. Appl. Phys.* 73 N° 6 (1993) 2709
- [14] L. Arizmendi and F. Agullo-Lopez, *Mat. Res. Soc. Bul.* 19 N°3 (1995) 32
- [15] A. M. Glass, D. Von der Linde and T.J. Negran, *Appl. Phys. Lett.* 25 N° 4 (1974) 233
- [16] R. Grousson, M. Henry, S. Mallick and S. L. Xu, *J. Appl. Phys* 54 N°6 (1982) 3012
- [17] H. G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig and R. von Baltz, *Phys. Stat. Sol.* 113 (1982) 157
- [18] M. Simon, St Wevering, K. Buse and E. Krätzig, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 144
- [19] D. von der Linde, O. F. Shirmer and H. Kurz, *Appl. Phys.* 15 (1978) 153
- [20] Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima and M. Minakata, *J. Appl. Phys.* 72 N° 8 (1992)
- [21] K. Peithman, A. Wiebrock and K. Buse, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 777
- [22] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imalu and Th. Woike, *J. Appl. Phys.* 87 N° 3 (2000) 1034
- [23] M. Lee, S. Takakawa, Y. Furukawa and K. Kitamura, *J. Appl. Phys.* 87 N° 3 (2000) 1291
- [24] K. Buse, *Appl. Phys. B* 64 (1997) 273
- K. Buse, *Appl. Phys. B* 64 (1997) 391

Dans le cas général de direction de photons et direction de propagation et de polarisation de photon, la section efficace de la diffusion Raman en fonction de la polarisation est donnée par⁶ :

$$S_R^k \cong A \sum_{i,j=1}^3 [e_i^k \alpha_{ij}^k e_j^k]^2 \quad \alpha_{ij}^k = \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \dots\dots\dots (2)$$

$$S = A [e_i^x e_s^x (c \xi^y + a \xi^z) + e_i^y e_s^y (-c \xi^y + a \xi^z) + e_i^z e_s^z b \xi^z + (e_i^y e_s^z + e_i^z e_s^y) d \xi^y + (e_i^z e_s^x + e_i^x e_s^z) d \xi^x + (e_i^x e_s^y + e_i^y e_s^x) c \xi^y]^2 \dots\dots\dots (3)$$

Dans cette expression e_i et e_s sont les vecteurs de polarisation de la lumière incidente et diffusée, ξ est la polarisation des phonons, (a , b , c et d) sont des composantes du tenseur dérivée totale α_{ij}^k de la polarisabilité macroscopique α_{ij} .

Q_k est la coordonnée normale du mode Raman donné, et A une constante de proportionnalité.

Pour toute géométrie donnée, les règles de sélection pour les raies Raman qui peuvent apparaître dans un spectre sont implicitement contenues dans l'équation (2). Par exemple, les modes transverses optique A_1 ont la composante de polarisation ξ^z et ne peuvent pas contribuer ainsi aux spectres où, seulement les termes non-diagonaux e_i^x et e_s^y sont non-nuls.

A.2. ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN A ANGLE DROIT (90°)

Un laser à Ar ionisé ($\lambda = 514.5$ nm et $P = 400$ mW) est utilisé pour mesurer les spectres Raman dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ fournissant les modes $A_1(TO)$ et $E(TO + LO)$. Nous avons réalisé des mesures Raman sur deux cristaux de composition congruente, l'un non-dopé et l'autre dopé avec 0.05 wt %.

A.2.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les spectres des configurations $X(zz)Y$ et $X(yz)Y$ fournissant les modes $A_1(TO)$ et $E(TO + LO)$ respectivement, obtenus sur les échantillons LNC et LNCFe sont présentés sur les figures [Fig.III-A-1 et 2].

A. ETUDES DES CRISTAUX DOPES FER

INTRODUCTION :

Il est connu que les cristaux de LN démontrent un effet photoréfractif (P.R.), qui se manifeste par la conversion de polarisation et/ou la défocalisation du faisceau laser se propageant le long de certaines directions cristallographiques. L'influence de ces déformations de faisceau sur les spectres Raman, a été étudiée dans les cristaux massifs dopés fer $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}^1$ et dans des guides d'ondes²⁻⁵ montrant un effet photoréfractif élevé même à faibles puissances lasers.

De ce fait, nous pouvons nous attendre à une forte influence de l'effet PR sur les résultats de nos mesures Raman.

A.1. RAPPEL THEORIQUE

Les règles de sélection de l'effet Raman du premier ordre, en variant les polarisations et les directions de propagation de l'onde incidente et diffusée, sont déterminées par le tenseur de polarisabilité différentielle du troisième rang α_{ij}^k . Les composantes non-nulles du tenseur de polarisabilité sont présentées si dessous pour chaque type de modes de phonons. La direction de polarisation des phonons polaires k est indiqué entre parenthèses.

$$A_f(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad E(x) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad E(y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots(1)$$

On constate clairement l'activation de quatre modes interdits par la théorie des groupes dans la configuration $X(yz)Y$, pour le cristal LNCFe. Les positions de ces raies correspondent aux fréquences des quatre modes $A_1(TO)$. On remarque aussi que le spectre obtenu dans la configuration $X(yx)Y$ fournissant les modes $E_c(TO + LO)$, est différent de celui attendu par la théorie des groupes. En effet ces modes sont trois fois moins intenses que les modes $E_d(TO + LO)$ obtenus dans la configuration $X(zx)Y$, dans le cas des cristaux purs, comme le montrent les spectres de la figure [Fig.III-A-1].

Le tableau suivant résume le lien entre les configurations possibles de la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ et les modes Raman prédits par la théorie des groupes.

Configuration	$X(ZZ)Y$	$X(ZX)Y$	$X(YZ)Y$	$X(YX)Y$
Elément excité	$\alpha_{zz} = b$	$\alpha_{zx} = d$	$\alpha_{yz} = d$	$\alpha_{yx} = c$
Modes attendus	$A_1(TO)_b$	$E(TO + LO)_d$	$E(TO + LO)_d$	$E(TO + LO)_c$
Modes observés	$A_1(TO)_b$	$E(TO + LO)_d$	$A_1(TO)_b$	$E(TO + LO)_d$

Tableau III-A-1 : Comparaison entre les modes Raman attendus théoriquement et observés expérimentalement

Les indices b , c et d représentent l'élément excité du tenseur Raman.

A partir des tenseurs Raman on observe que les modes $E(TO + LO)$ obtenus dans les configuration $X(ZX)Y$ et $X(YZ)Y$ sont bien équivalents ($\alpha_{zx} = \alpha_{yz}$) contrairement aux résultats obtenus.

A.2.1.1. Configurations $X(zz)Y$ et $X(yz)Y$

Le spectre obtenu dans la configuration $X(zz)Y$, où on constate l'activation de quatre modes $A_1(TO)$, est équivalent à celui attendu par la théorie des groupes. Cependant dans le spectre obtenu dans la configuration $X(YZ)Y$ fournissant les modes $E_d(TO + LO)$ apparaissent des modes $\overline{A_1}(TO)$ interdits par la théorie des groupes. Ces raies sont beaucoup plus intenses que les modes E_d , et leur activation masque les modes E_d . Ainsi, le spectre obtenu résulte de la superposition des deux configurations $X(yz)Y$ et $X(zz)Y$. Les spectres obtenus sur toute la série des cristaux dopés fer, comparés aux spectres mesurés sur un cristal congruent non-dopé, pris comme référence, sont présentés sur la figure [Fig.III-A-3]

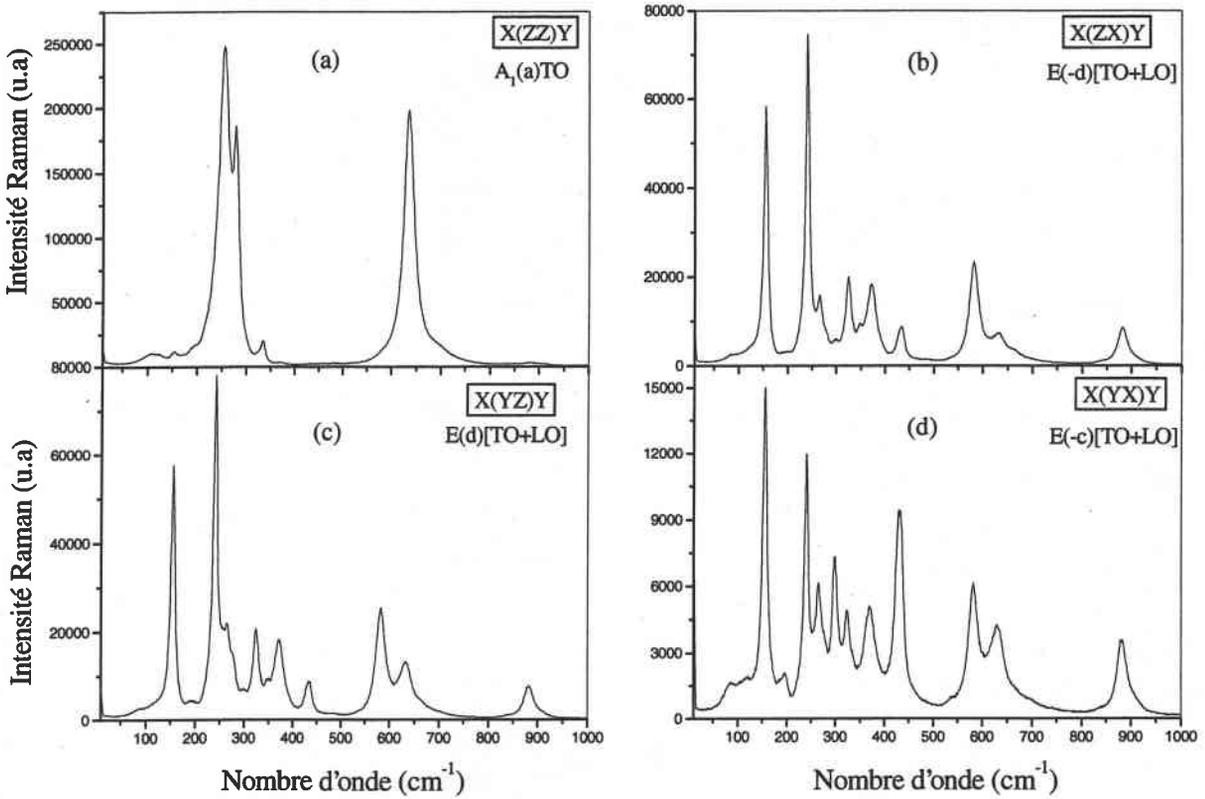


Fig.III-A-1 : spectres Raman possible obtenus sur un cristal congruent non-dopé dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ fournissant les modes $A_1(TO)$ et $E(TO + LO)$.

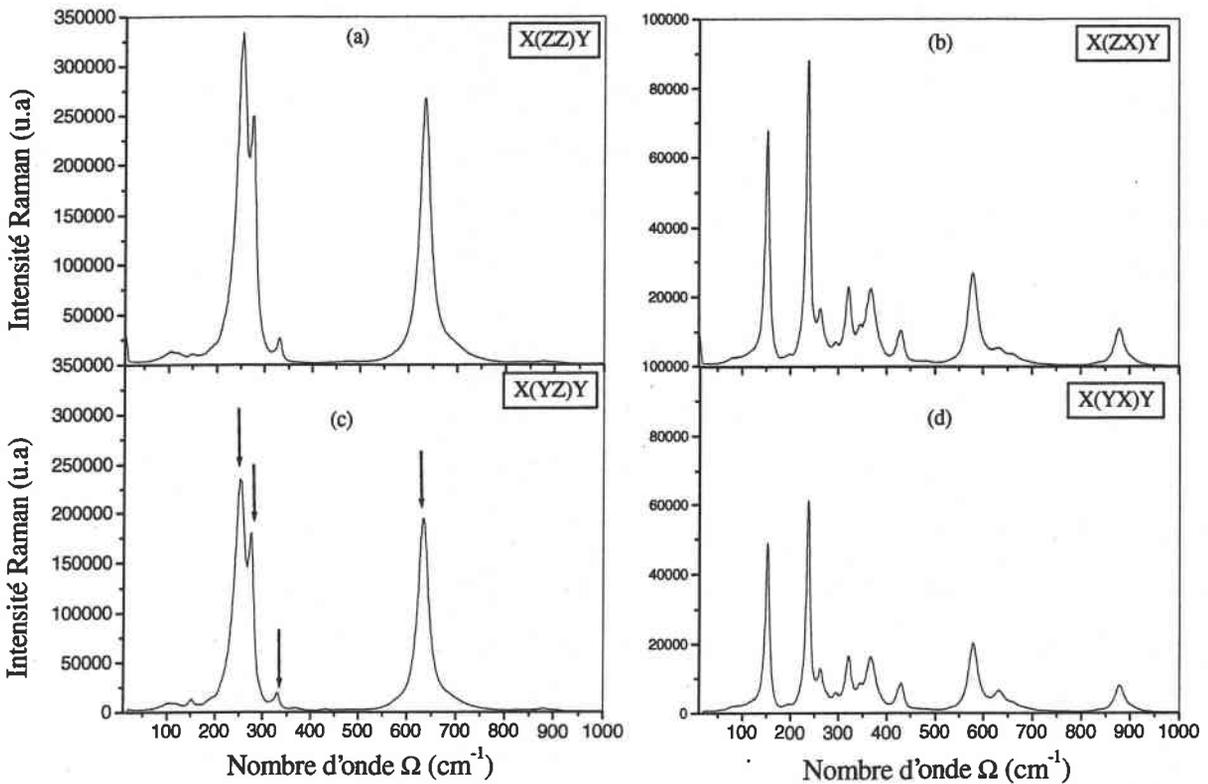


Fig.III-A-2 : spectre Raman obtenu sur l'échantillon LNCFe dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ montrant l'activation des modes $A_1(TO)$ et $E_d(TO + LO)$ interdits par la théorie des groupes dans les configurations $X(YZ)Y$ et $X(YX)Y$ respectivement.

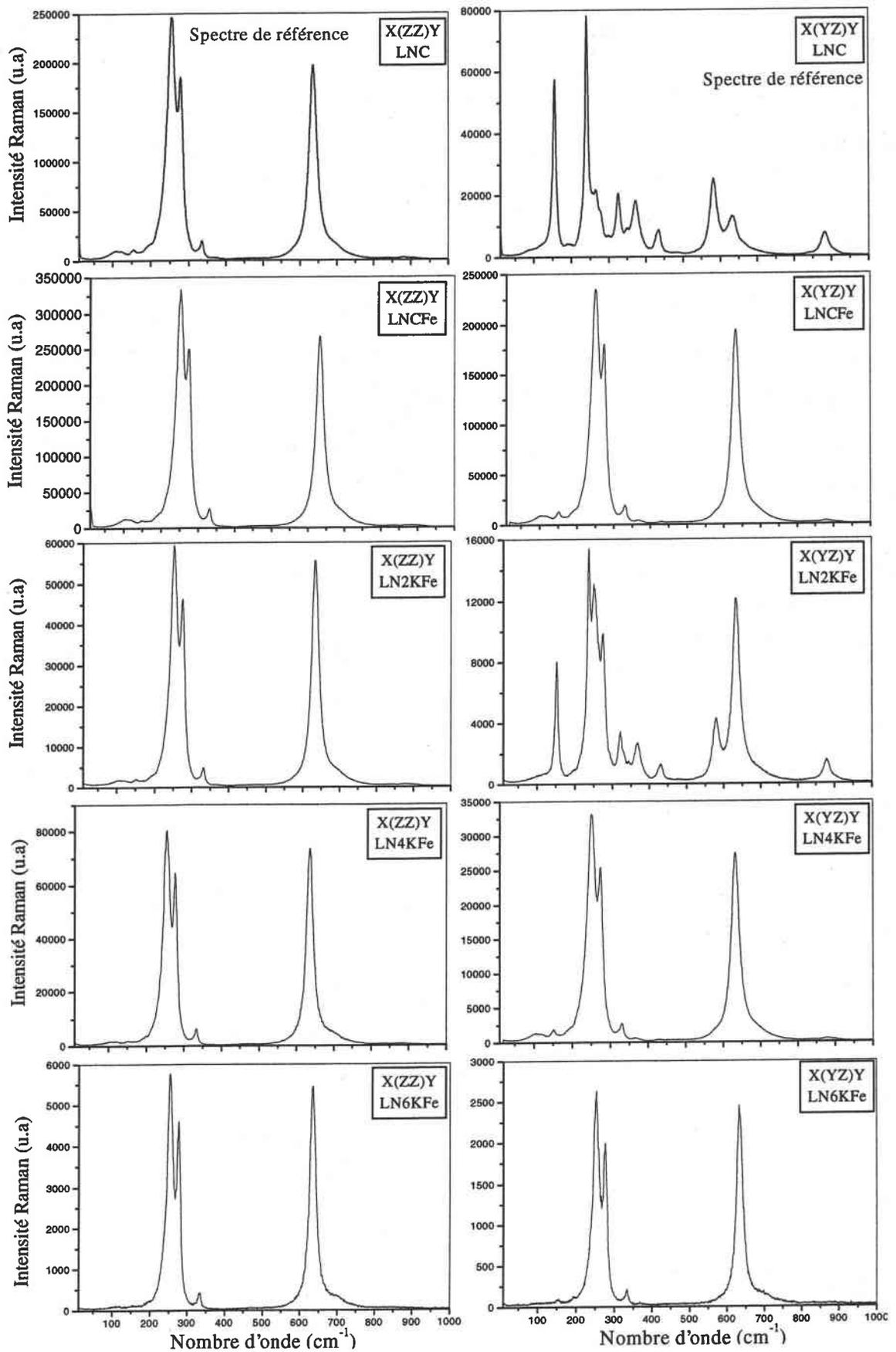


Fig.III-A-3 : Spectres Raman obtenus sur tous la série des cristaux dopés Fer, comparés aux spectres obtenus sur un cristal congruent non dopé, obtenus dans les configurations X(zz)Y et X(yz)Y.

A.2.1.2. Configurations $X(zx)Y$ et $X(yx)Y$

Théoriquement, ces deux configurations fournissent des modes de même symétrie E, mais avec des intensités différentes comme le montre le tableau au dessus [Tableau III-A-1]. En effet les modes attendus sont notés $E_d(TO + LO)$ et $E_c(TO + LO)$, respectivement dans les configurations $X(zx)Y$ et $X(yx)Y$.

Dans le cas du cristal pur, on observe que les modes E_c sont quatre fois moins intenses que les modes E_d , ainsi qu'une redistribution d'intensités entre les modes TO et LO en passant de la configuration $X(zx)Y$ à $X(yx)Y$, d'où la différence de l'allure générale du spectre. Dans le cas du cristal dopé Fer, le spectre obtenu dans la configuration $X(zx)Y$ est équivalent à celui attendu par la théorie des groupes. Cependant des variations sont observées sur le spectre de la configuration $X(yx)Y$, où on constate une grande ressemblance entre les deux spectres YX et ZX, et que le rapport d'intensité passe de 4 à 1.5. Le spectre obtenu dans cette configuration, en effet est une superposition de deux configurations $X(zx)Y$ et $X(yx)Y$.

Une similitude des résultats est constatée sur les spectres mesurés dans la même géométrie $X(\alpha\beta)Y$, pour toute la série des cristaux dopés Fer (voir Tableau II-B-4), comme le montre les figures présentés au dessous [Fig. III-A-3 et 4].

La partie qui suit sera consacrée à la recherche des différents paramètres qui peuvent être à l'origine de l'activation de ces modes interdits.

A.2.2. ORIGINE DE L'ACTIVATION

Trois paramètres peuvent intervenir dans l'activation des modes interdits par la théorie des groupes, entraînant l'obtention des spectres mélangés (modes A_1 + modes E).

A.2.2.1. La taille (la coupe) des cristaux :

Tous nos cristaux sont d'une qualité optique supérieure, coupés selon les axes cristallographiques, et bien polis. Dans le cas contraire, c.à.d, la moindre déviation (désorientation) d'un angle de quelques degrés engendre l'activation des modes interdits dans le plan de diffusion considéré, et par conséquent les modes interdits apparaissent dans toutes les configurations. Dans tous les cas, le résultat sera des spectres mélangés $A_1 + E$, ce qui n'est pas le cas dans les deux configurations X(ZZ)Y et X(ZX)Y.

A.2.2.2. La position des polariseurs :

Les positions verticale ou horizontale ($45^\circ - 0^\circ$) de la lame $\lambda/2$ et ($90^\circ - 0^\circ$) de l'analyseur sont toujours vérifiées optiquement à l'aide d'un polariseur croisé dont les axes sont bien connus. Le moindre décalage par rapport aux axes (pas d'extinction) aura une grande influence sur les spectres, et on obtiendra toujours des spectres mélangés $A_1 + E$, ce qui n'est pas le cas.

A.2.2.3. L'effet photoréfractif :

La troisième possibilité est l'apparition d'un phénomène physique ou optique non linéaire, responsable de la rupture des règles de sélection, et ainsi de l'activation des modes interdits par la théorie des groupes. On suppose que les effets photoréfractif et photovoltaïque sont à l'origine de cette activation.

Pour mieux comprendre ce phénomène, une étude en fonction de la puissance et du temps est nécessaire. Pour cela nous avons effectué une étude complète sur le cristal LNCFé. Avant de présenter nos résultats expérimentaux de cette étude, on présente une étude théorique des effets photovoltaïque et photoréfractif, formulée en équations et adaptée aux mesures Raman.

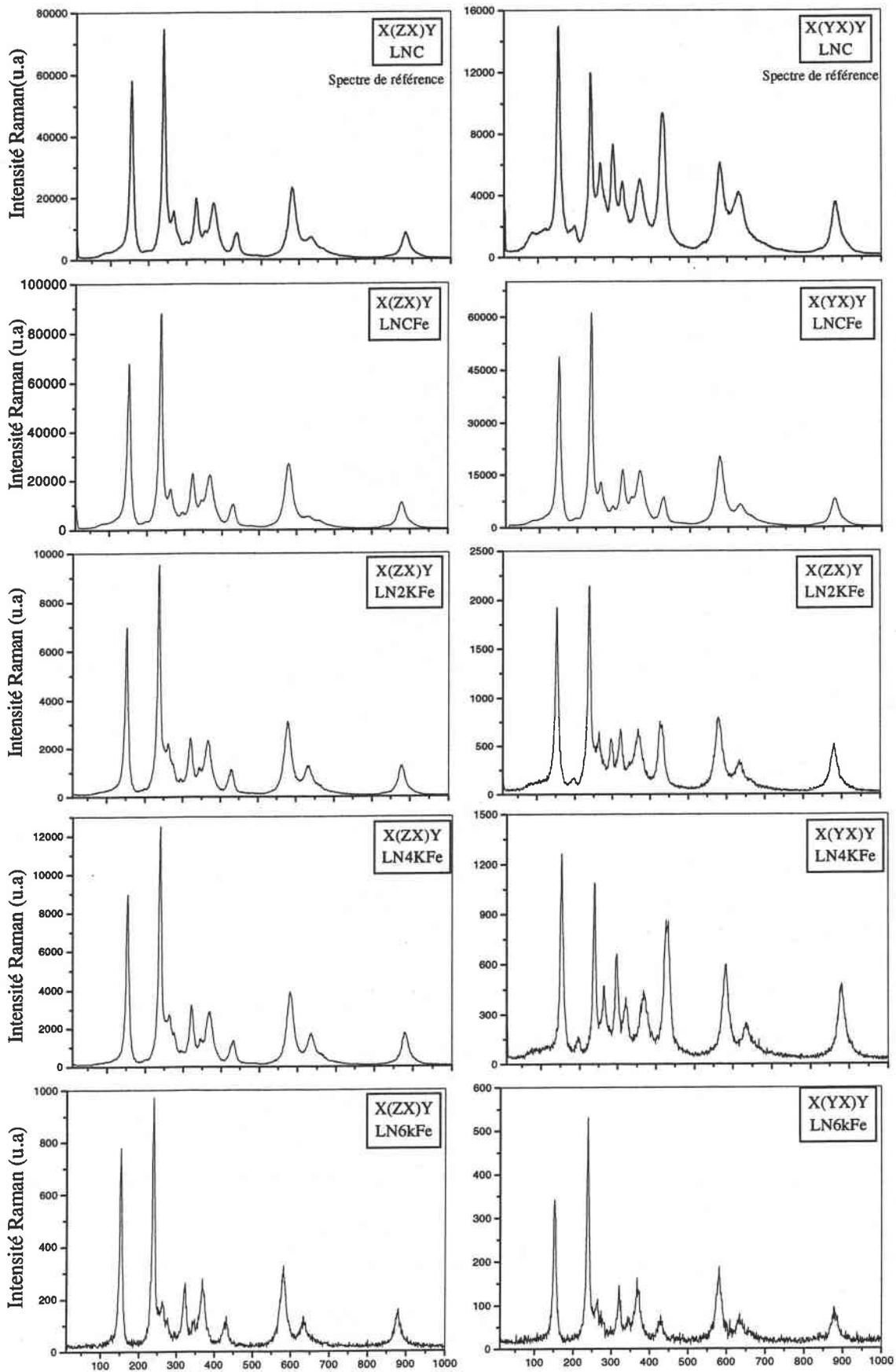
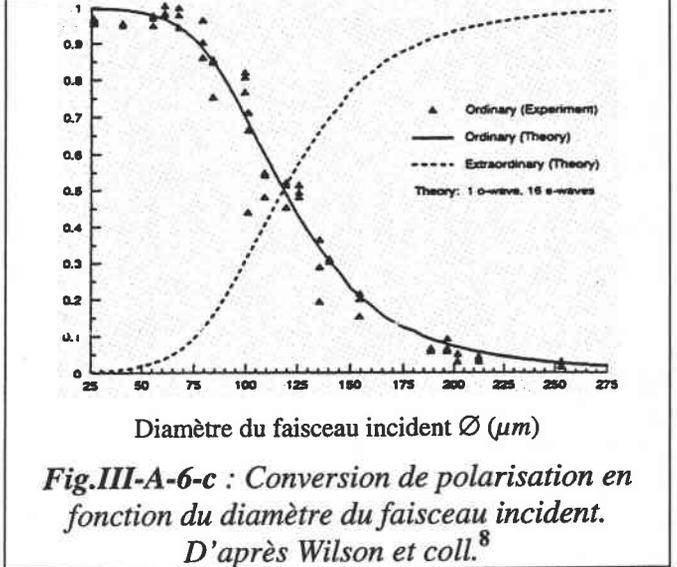
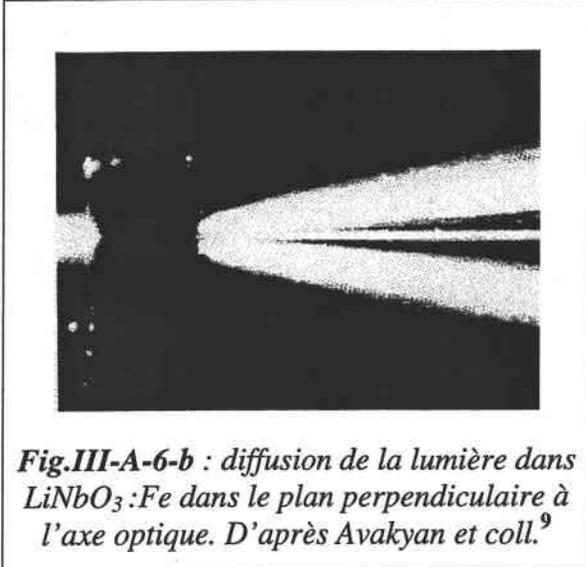
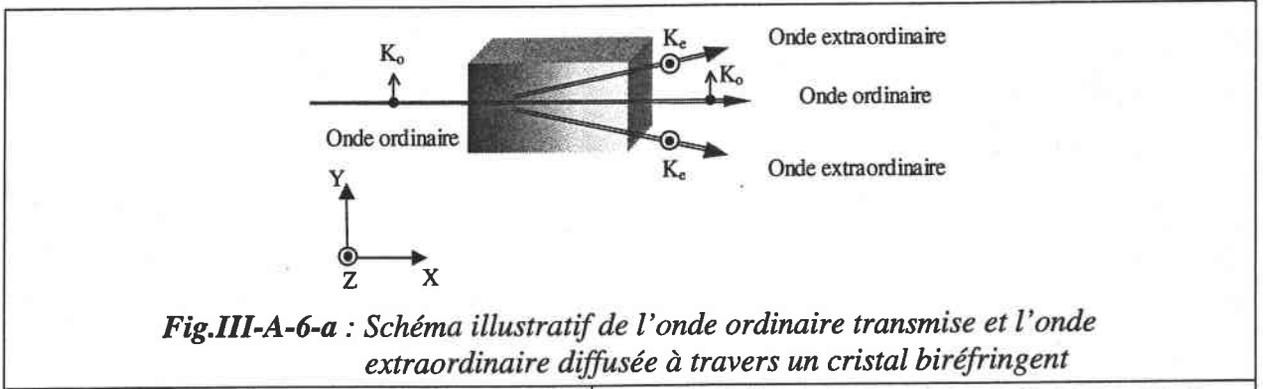


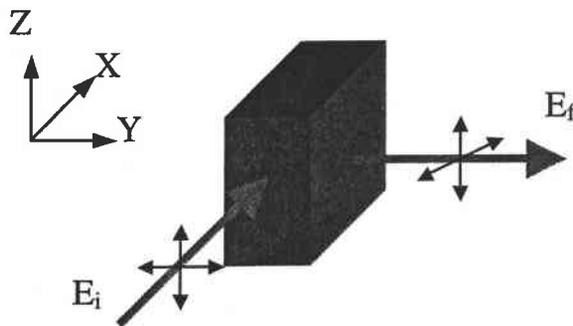
Fig.III-A-4 : Spectres Raman obtenus sur tous la série des cristaux dopés Fer, comparés aux spectres obtenus sur un cristal congruent non dopé, obtenus dans les configurations $X(zx)Y$ et $X(yx)Y$.

De leur côté, Wilson *et coll.*⁸ ont mesuré la conversion de polarisation $o \rightarrow e$ dans LN : Fe en fonction de la longueur du cristal l ainsi que le diamètre du faisceau ordinaire incident \varnothing . Leurs résultats montrent que la conversion est absente pour des diamètres inférieurs à 50 μm . Les schémas suivants illustrent le phénomène décrit au dessus.



A.2.4. APPLICATION A LA SPECTROSCOPIE RAMAN

Les spectres Raman sont obtenus dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$. Cette dernière est illustrée sur le schéma suivant.



A.2.3. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE ET PHOTOREFRACTIF DANS LN :Fe

A.2.3.1. Mécanismes de diffusion de la lumière

Lors d'une illumination inhomogène d'un cristal par un faisceau laser, des porteurs de charges sont créés. Ces porteurs migrent loin des zones éclairées, où ils ont été produits vers les zones sombres, où ils peuvent être recombines. Par conséquent une distribution inhomogène de charge d'espace apparaît. En conséquence un champ de charge d'espace interne est installé dans le cristal selon les phénomènes de diffusion décrits en annexe B. Ce dernier module localement l'indice de réfraction du cristal via l'effet électro-optique (effet Pockels). Les variations inhomogènes de l'indice de réfraction⁷ entraînent une diffusion du faisceau incident. L'onde diffusée diffère de l'onde incidente par son amplitude et/ou sa phase.

Des études antérieures⁸⁻¹¹ menées sur des cristaux de LN dopés Fer, ont montré que, lors d'une irradiation avec une onde ordinaire (o) (polarisée selon X ou Y), l'onde diffusée a une polarisation tournée de $\pi/2$ par rapport à l'onde incidente (polarisation extraordinaire e). Pendant le processus de diffusion, un transfert d'énergie ou une conversion partielle de polarisation ($o \rightarrow e$) est observée⁶⁻¹¹. Cette dernière n'est pas spontanée, mais elle évolue dans le temps, et atteint la saturation après quelques secondes⁸. Sturman¹⁰ rapporte que cette forme de diffusion est unidirectionnelle, et dépend fortement du dopage et de la longueur d'onde. La dépendance en longueur d'onde est appréciable, et en particulier absente pour un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm) en raison de l'absorption des cristaux dopés Fer (voir **Fig.III-A-5**). Ce phénomène est absent dans les cristaux purs, ou lorsque un cristal LN :Fe est irradié par une onde extraordinaire (e) pour la même longueur d'onde λ .

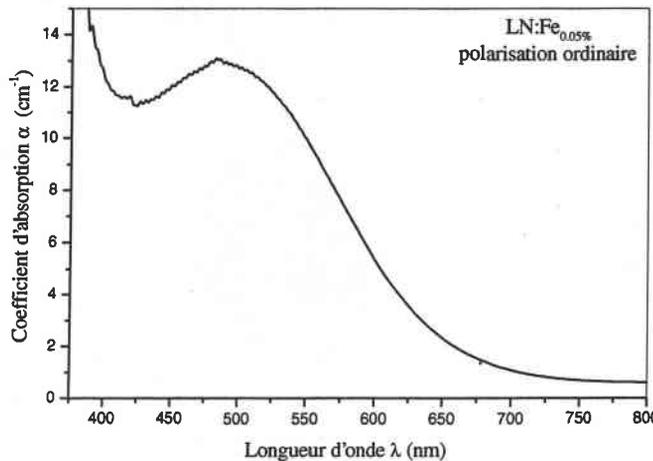


Fig.III-A-5 : Spectre d'absorption de LN des cristaux de LN dans l'UV et le visible.

$$\begin{cases} n_2 = n_o \left(1 - \frac{1}{2} n_o^2 r_{13} E_z^{sc} \right) \\ n_3 = n_e \left(1 - \frac{1}{2} n_e^2 r_{33} E_z^{sc} \right) \end{cases} \dots\dots\dots(9)$$

ce qui correspond à la biréfringence induite dans cette direction de propagation définie par :

$$\Delta n_{23} = (n_3 - n_2) = (n_e - n_o) - \frac{1}{2} (n_e^2 r_{33} - n_o^2 r_{13}) E_z^{sc} \dots\dots\dots(10)$$

En plus de la biréfringence induite, une polarisation non-linéaire est installée selon l'axe optique z. Elle est donnée par la formule suivante :

$$P_z^{NL} = n_{33}^4 E_z^{sc} E_z \dots\dots\dots(11)$$

La polarisation induite et le champ incident (polarisation à l'entrée) sont colinéaires. Donc, la polarisation résultante a une direction selon l'axe ferroélectrique, ce qui favorise l'excitation des modes polarisés selon z, ici les modes $A_1(z)$. Dans ce cas les spectres obtenus sont équivalents aux spectres attendus par la théorie de groupe [Fig.III-A-2-a et b]

A.2.4.2. E est polarisé selon Y

Deux configurations sont possibles : $X(yz)Y$ et $X(yx)Y$ donc : $E_x^0 = E_z^0 = 0$ et $E_y^0 \neq 0$

Une conversion de polarisation $o \rightarrow e$ est possible dans cette configuration. En pénétrant dans le cristal, l'onde ordinaire crée une onde extraordinaire. Par suite dans le cristal se propagent deux ondes, une ordinaire E_y et l'autre extraordinaire E_z , qui interagissent entre elles. Les densités de courant résultantes sont données par:

$$\begin{cases} J_y = \beta_{22}^S E_y E_y^* + 2 (\beta_{24}^S + i \beta_{24}^A) E_y E_z^* \\ J_z = \beta_{32}^S E_y E_y^* + \beta_{33}^S E_z E_z^* \end{cases} \dots\dots\dots(12)$$

on en déduit les composantes du champ de charge d'espace résultant :

$$\begin{cases} E_y^{sc} = \frac{1}{\sigma_2} [\beta_{22}^S E_y E_y^* + 2 (\beta_{24}^S + i \beta_{24}^A) E_y E_z^*] \\ E_z^{sc} = \frac{1}{\sigma_3} [\beta_{23}^S E_y E_y^* + \beta_{33}^S E_z E_z^*] \end{cases} \dots\dots\dots(13)$$

les variations des indices de réfraction sont données par :

Le faisceau incident est parallèle à l'axe x, deux polarisations sont possibles, ordinaire (dans la direction y) ou extraordinaire (dans la direction z)

$$E_i = E_y + E_z \dots\dots\dots(4)$$

A l'aide d'une lame ($\lambda/2$) on sélectionne la composante souhaitée.

A.2.4.1. E est polarisé selon Z

Deux configurations sont possibles : X(zz)Y et X(zx)Y , donc : $E_x = E_y = 0$.

Nous sommes dans le cas d'une configuration où la propagation est selon l'axe X et la polarisation est selon l'axe Z. La densité du courant photovoltaïque est donnée par :

$$J_z = \beta_{33}^S E_z E_z^* \dots\dots\dots(5)$$

Un champ de charge d'espace est installé dans le cristal selon l'axe z est donné par:

$$E_z^{sc} = \frac{\beta_{33}^S}{\sigma_3} E_z E_z^* \dots\dots\dots(6)$$

en présence de E_z^{sc} , l'indice de réfraction est modulé via l'effet électro-optique selon la relation :

$$\Delta \left(\frac{1}{n} \right)_{ij} = r_{ij,3} E_z^{sc} \dots\dots\dots(7)$$

d'où le tenseur d'indice suivant

$$\Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \begin{pmatrix} r_{13} E_z^{sc} & 0 & 0 \\ 0 & r_{23} E_z^{sc} & 0 \\ 0 & 0 & r_{33} E_z^{sc} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(8)$$

L'ellipsoïde des indices est déformé selon les trois directions principales x, y, z. Nous sommes dans le cas d'une configuration particulière où le champ électrique E_z^{sc} est parallèle à l'axe ferroélectrique z, et l'onde lumineuse se propage selon la direction de l'axe x, Les nouveaux indices sont donnés par :

des modes E(TO + LO) sont proportionnelles aux éléments du tenseur de la polarisabilité α_{yx} et α_{zx} , $I \propto (c+d)$

NB: On rappelle que $r_{42}=r_{51} \approx 5r_{22} \approx 3r_{23}=r_{13}$, ce qui nous donne une polarisation P_z^{NL} importante.

A.2.5. VERIFICATION DE LA CONVERSION DE POLARISATION OU D'ENERGIE

Pour vérifier cette conversion de polarisation ou d'énergie ($o \rightarrow e$) nous avons procédé aux mesures de la polarisation des ondes transmises et à l'aide d'un montage illustré par le schéma présenté sur la figure suivante :

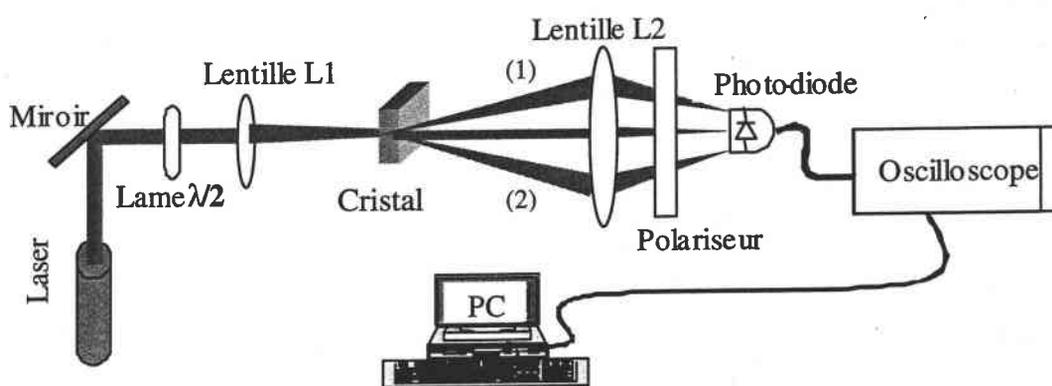


Fig.III-A-8: Montage utilisé pour les mesures de la conversion de polarisation. (1) et (2) représentent les ondes diffusées.

Le faisceau incident ($\lambda = 514.5$ nm) est focalisé sur un cristal de niobate de lithium dopé fer ($\text{LiNbO}_3:\text{Fe}_{0.05}$ wt%) à l'aide d'une lentille L1. Les faisceaux transmis et diffusés sont collectés par une photo-diode après avoir traversé un polariseur. Ayant une intensité faible et un diamètre large, loin du cristal, le faisceau diffusé est focalisé sur la photo-diode avec la lentille L2. Le signal collecté est visualisé sur l'oscilloscope, et les données sont transférées et stockées sur un ordinateur. La polarisation de l'onde incidente est sélectionnée à l'aide d'une lame $\lambda/2$.

Pour réaliser cette mesure, nous avons utilisé une configuration correspondante à celle utilisée dans les mesures Raman c.à.d que la propagation se fait dans la direction x et la polarisation de l'onde incidente est selon direction y. La puissance du laser utilisée est fixée à 10 mW. En jouant sur le diamètre du faisceau on observe la formation de trois taches alignées perpendiculairement à l'axe optique z [Fig.III-A-8]. Les ondes notées (1) et (2) désignent la diffusion symétrique de la lumière autour de l'onde transmise.

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ij,2}E_y^{sc} + r_{ij,3}E_z^{sc} \dots\dots\dots(14)$$

d'où l'ellipsoïde d'indice résultant

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \begin{pmatrix} r_{12}E_y^{sc} + r_{13}E_z^{sc} & 0 & 0 \\ 0 & r_{22}E_y^{sc} + r_{23}E_z^{sc} & r_{42}E_y^{sc} \\ 0 & r_{42}E_y^{sc} & r_{33}E_z^{sc} \end{pmatrix} \dots\dots\dots(15)$$

Nous sommes devant une configuration où l'onde lumineuse se propage selon x et le champ électrique a deux composantes E_y^{sc} et E_z^{sc} . Dans ce cas, l'ellipsoïde des indices est tourné via $r_{42} = r_{51}$ et s'écrit sous la forme :

$$\left(\frac{1}{n_0^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3\right)x_2^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3\right)x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 = 1 \dots\dots\dots(16)$$

En plus de la biréfringence induite (voir annexe), une polarisation non linéaire est installée dans le cristal. Cette dernière est donnée par la formule suivante :

$$\begin{cases} P_y^{NL} = -n_2^4 \left(r_{22}E_y^{sc} + r_{23}E_z^{sc} \right) E_y \\ P_z^{NL} = -n_4^4 \left(r_{42}E_y^{sc} \right) E_y \end{cases} \dots\dots\dots(17)$$

La polarisation induite a deux composantes P_y^{NL} et P_z^{NL} . La composante P_z^{NL} sera responsable de l'activation des modes $A_1(TO)$ interdits par la théorie des groupes. On rappelle que $r_{42} = r_{51} \approx 5r_{22}$ et $r_{42} = r_{51} \approx 3r_{23} = r_{13}$, ce qui nous donne une polarisation P_z^{NL} importante. Le spectre obtenu est un mélange de deux configurations X(YZ)Y et X(ZZ)Y ou X(YX)Y et X(ZX)Y selon la polarisation du champ incident, et les spectres obtenus sont différents des spectres attendus par la théorie de groupe [Fig.III-A-2-c et d].

◆ Dans la première configuration X(YZ)Y on obtient un mélange des modes $E_d(TO + LO) + A_1(TO)$. Les modes $A_1(TO)$ sont les plus intenses ils masquent les modes $E_d(TO + LO)$. Le résultat est le même sur tous les échantillons

◆ Dans la deuxième configuration X(YX)Y les modes E obtenus sont plus intenses que prévu. On a un mélange des modes $E_c(TO + LO) + E_d(TO + LO)$. Dans ce cas les intensités

l'onde diffusée est extraordinaire (polarisation selon l'axe z), et qu'il y a eu une conversion partielle de polarisation $o \rightarrow e$. Cette conversion est accompagnée par un transfert d'énergie entre les deux ondes o et e . En conséquence, une amplification de l'onde e a lieu. Ceci explique la chute de l'intensité de l'onde o .

Ce résultat est en bon accord avec les calculs théoriques mentionnés au dessus, et explique l'activation des modes Raman $A_1(TO)$ polarisés selon z et interdits par la théorie des groupes.

Comme il a été décrit précédemment, les modes $A_1(TO)$ sont beaucoup plus intenses que les modes E . Une petite dépolarisation de l'onde incidente, fait apparaître des modes \overline{A}_1 dans le spectre E . Une étude des spectres Raman en fonction de la puissance laser, nous permettra d'étudier l'évolution de la conversion de polarisation $o \rightarrow e$ en fonction de la puissance et déterminer par la suite la valeur de saturation correspondante.

A.2.6. ETUDE EN FONCTION DE LA PUISSANCE :

Nous avons mesuré des spectres Raman dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ sur un seul cristal LNCF pour différentes puissances P_{in} comprises entre $(0.5 \text{ et } 25) \pm 0.1 \text{ mW}$. Le but de travailler à faible puissance, est de déterminer le seuil de saturation, c.à.d la valeur minimale de P_{in} pour laquelle la conversion d'énergie (rotation de polarisation) $o \rightarrow e$ est maximale.

A.2.6.1. Configurations $X(yz)Z$ et $X(zz)Y$

Nous nous intéressons à deux configurations $X(zz)Y$ et $X(yz)Y$. Dans la première, on suit l'évolution des modes normaux A_1 . Dans la deuxième, on suit l'évolution des modes E ainsi que les modes interdits \overline{A}_1 afin de comparer leur comportement à celui des modes normaux. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures en dessous [**Fig-III-A-10**].

En effet, la propagation du faisceau laser dans le cristal est accompagnée par une diffusion photo-induite de la lumière. Sous l'action du champ lumineux incident, un champ de charge d'espace est installé dans le cristal. Ce dernier module l'indice de réfraction via l'effet électro-optique. En conséquence une biréfringence induite apparaît dans le cristal, qui sera responsable de la diffusion et la dépolarisation de l'onde incidente.

A l'instant $t = 0^+$, juste après que l'onde ordinaire pénètre dans le cristal, l'onde transmise est toujours ordinaire. Après une courte durée d'exposition, une diffusion de la lumière ordinaire apparaît dans le plan perpendiculaire à l'axe optique c , et atteint sa valeur de saturation après quelques secondes. Nous avons mesuré la polarisation des ondes transmise et diffusée après stabilisation. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure suivante.

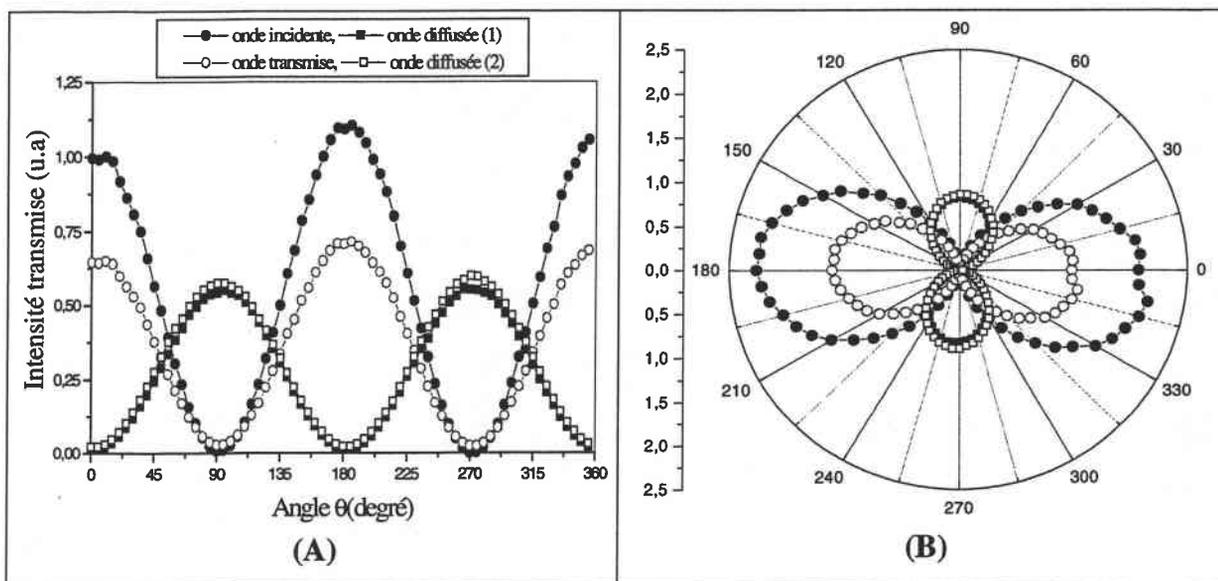


Fig.III-A-9 : Variation de l'intensité des faisceaux incidents, transmis et diffusés, (A) coordonnées cartésiennes et (B) coordonnées polaires

La polarisation ordinaire de l'onde incidente est fixée à l'aide de la lame $\lambda/2$ parallèlement à l'axe y . En faisant varier l'angle de l'analyseur de 0° à 360° , nous avons mesuré l'intensité transmise. Cette mesure est effectuée avec et sans cristal pour comparer l'état de polarisation dans les deux cas.

On constate que l'intensité du faisceau incident passe par un maximum et un minimum correspondant respectivement à des positions de l'analyseur perpendiculaire ($\theta = 0^\circ$) et parallèle à l'axe optique ($\theta = 90^\circ$). Ceci confirme que l'onde incidente est ordinaire.

L'onde transmise incidente sont en phase et diffèrent seulement de leurs intensités. Cependant l'onde diffusée est en quadrature avec l'onde incidente. Son intensité passe par un maximum et un minimum respectivement pour des positions $\theta = 90^\circ$ et $\theta = 0^\circ$. On peut conclure que

On constate que les modes interdits \overline{A}_j sont activés même à faibles puissances, et leurs intensités augmentent avec la puissance du laser. Au delà de 1.2 mW (112 W/cm^2), les modes E(TO) sont toujours présents et leurs intensités sont négligeables par rapport aux modes interdits \overline{A}_j . En augmentant la puissance du laser, les modes \overline{A}_j continuent à augmenter alors que les modes E sont pratiquement absents à partir de 5 mW. De l'autre coté, les intensités des modes normaux A_1 augmentent aussi avec la puissance.

Afin de comprendre l'origine des perturbations photo-induites des spectres Raman, nous nous sommes intéressés aux variations relatives des modes interdits \overline{A}_j par rapport au modes permis E(TO₁). L'évolution du ratio $R_{AE} = \frac{\overline{A}_j(\text{TO})_j}{E(\text{TO}_1)}$ avec $j=1\dots 4$, est présentée sur la figure suivante.

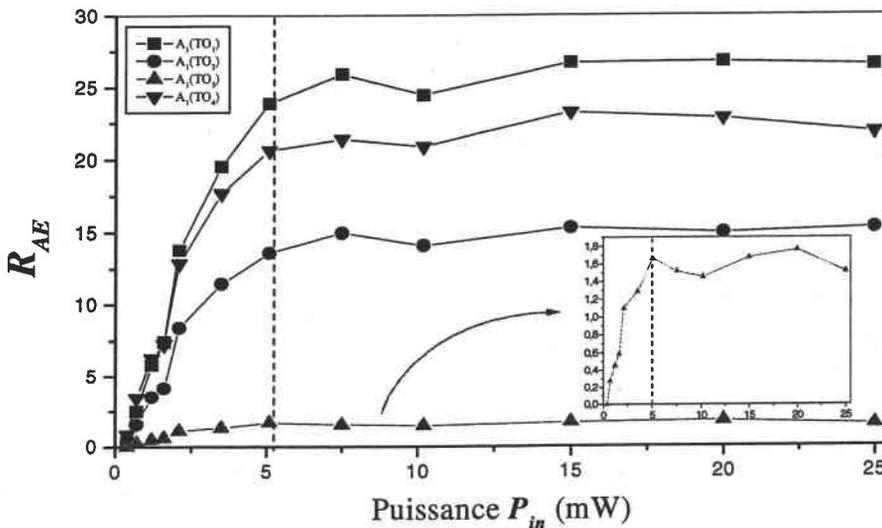


Fig.III-A-11 : Variation des intensités relatives des modes interdits \overline{A}_j (TO) par rapport à E(TO₁) obtenus dans la configuration X(YZ)Y en fonction de la puissance. Comportement relié aux effets PR

Le rapport R_{AE} augmente rapidement pour les faibles puissances, et atteint sa valeur de saturation pour $P_{in} = 5 \text{ mW}$ (75 W.cm^{-2}). Cette augmentation peut être expliquée par une conversion partielle de polarisation $o \rightarrow e$, et une amplification de l'onde extraordinaire par rapport à l'onde ordinaire. Au delà de 5 mW, la conversion de polarisation est complète (atteint sa valeur maximale), d'où la stabilisation de R_{AE} .

Après saturation, un comportement des modes interdits similaire à celui des modes normaux est attendu. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons tracé la variation du ratio $R_{AA} = \frac{\overline{A}_j(\text{TO})_j}{A_j(\text{TO})_j}$ avec $j = 1\dots 4$ en fonction de la puissance, en le comparant avec le rapport

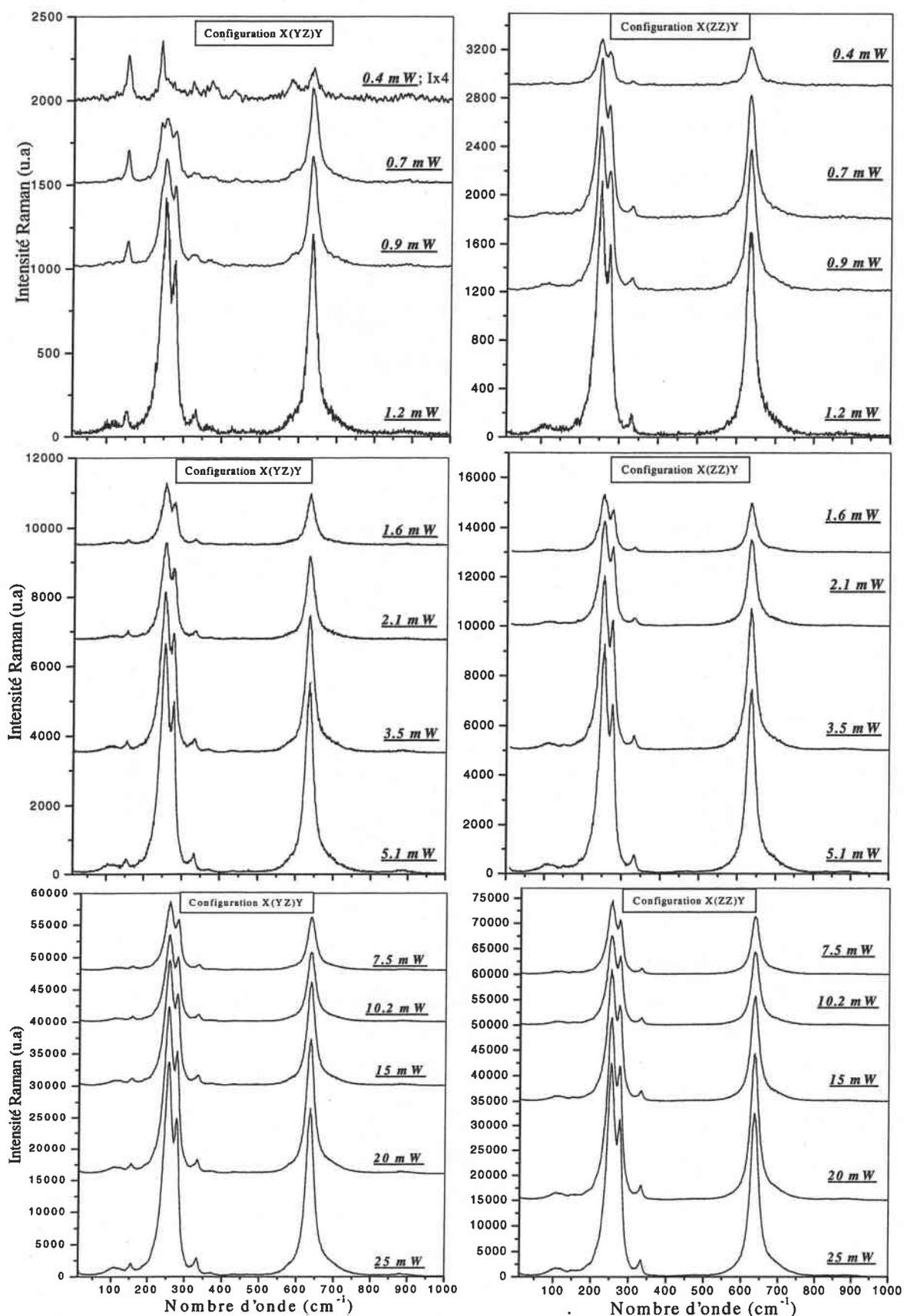


Fig.III-A-10 : Effet de la puissance laser sur les spectres Raman. Activation des modes $A_1(TO)$ interdits par la théorie des groupes dans la configuration X(yz)Y

Cependant, si le champ incident et le champ de charge espace E^{SC} sont perpendiculaires, ce qui est le cas dans la configuration X(yz)Z, le champ de charge d'espace a deux composantes, une selon Y et l'autre selon Z. Cette dernière induit une polarisation non-linéaire selon Z qui sera responsable de l'activation des modes \overline{A}_7 .

La figure [Fig. III-A-12-a] montre que $R_{\overline{AA}}$ décroît rapidement pour les faibles puissances et atteint sa valeur minimale (de saturation). Ces comportement peut être expliqué comme suit. La conversion de polarisation apparaît pour des faibles puissances. L'onde extraordinaire s'amplifie en augmentant la puissance et atteint sa valeur de saturation pour $P_{in} = P_{in}^S$. Dans ces conditions le champ de charge d'espace est maximal (saturation) ce qui correspond à des intensités minimales des modes Raman. Pour des puissances supérieures à P_{in}^S , le phénomène se stabilise, et le rapport $R_{\overline{AA}}$ reste constant, et s'approche de la valeur de R_{AA} . Ceci signifie que la conversion de polarisation a atteint sa valeur maximale.

Le tableau suivant résume les valeurs des intensités relatives dans le cas du cristal dopé fer après saturation pour les configurations X(yz)Y et X(zz)Y, comparées à celles obtenus dans un cristal congruent non dopé pris comme référence avec une puissance de 400 mW.

Cristal	Configuration	Ratio	$A_1(TO_1)$	$[A_1(TO_2)]$	$A_1(TO_3)$	$A_1(TO_4)$
LNCFer	X(yz)Y	$R_{\overline{AA}}$	1.00	0.57	0.06	0.86
	X(zz)Y	R_{AA}	1.00	0.55	0.06	0.84
LNC	X(zz)Y	R_{AA}	1.00	0.50	0.08	0.80

Tableau III-A-2: rapport d'intensité des modes $A_1(TO)$ par rapport à $A_1(TO_1)$ dans un cristal dopé fer (LNCFer). $P_{in} = 5$ mW, et un cristal non dopé avec $P_{in} = 400$ mW.

A.3. CONCLUSION

Dans cette partie du **chapitre III**, nous avons montré que la spectroscopie Raman peut être utilisée pour étudier les propriétés photoréfractives dans les cristaux de LN dopés Fer. La présence de l'effet photoréfractif dans LN:Fe se manifeste par l'activation des modes interdits par la théorie des groupes. Cette activation est due à la présence d'une diffusion de la lumière $o \rightarrow e$ due aux inhomogénéités de l'indice de réfraction causées par la présence d'un champ de charge d'espace. Nous avons vérifié expérimentalement cette conversion partielle de polarisation. L'étude en fonction de la puissance nous a permis de déterminer la valeur de saturation de conversion de polarisation, à partir des variations du rapport des intensités Raman.

des modes normaux $R_{AA} = \frac{A_j(TO)_j}{A_j(TO)_i}$ avec $j = 1 \dots 4$ dans la configuration X(ZZ)Y, pris comme référence. En effet, cette grandeur reste toujours constante est inférieure à 1 quelle que soit la puissance du laser utilisée. Mais la présence d'un facteur extérieur tel que l'application d'une contrainte, la présence d'un champ électrique... peut provoquer des changements dans cette grandeur. Les variations de R_{AA}^- et R_{AA} sont présentées sur les figures suivantes.

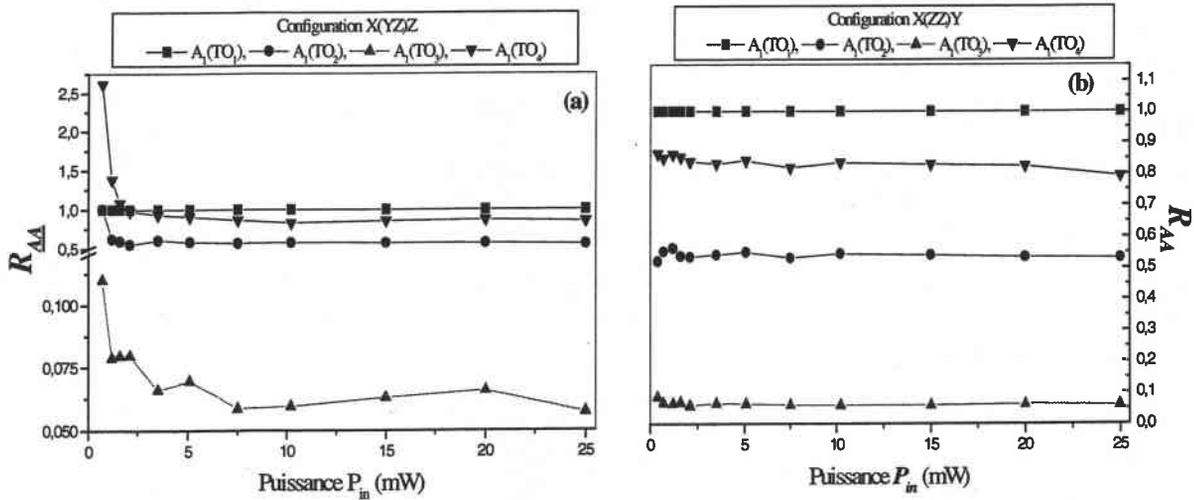


Fig.III-A-12: Variation des intensités relatives des modes $A_1(TO)$ par rapport à $A_1(TO_1)$ en fonction de la puissance : (a) configuration X(YZ)Y, (b) configuration X(ZZ)Y.

On constate que R_{AA}^- décroît rapidement en fonction de la puissance jusqu'à 5 mW. Au-delà de cette puissance R_{AA}^- reste constant et sa valeur est égale à celle de R_{AA} , et qui ne change pas en fonction de la puissance. Ce résultat montre clairement que la conversion de polarisation est complète pour 5 mW.

A.2.6.2. Interprétation des résultats

Selon les travaux de Nippus *et coll.*¹², la présence de l'effet photoréfractif est capable de provoquer quelques changements dans la diffusion Raman qui devront dépendre de la durée d'excitation.

En effet, en présence de l'effet photoréfractif ou plus exactement un champ de charge d'espace, le rapport des intensités varie selon la direction du champ de charge d'espace installé dans le cristal, qui dépend de la polarisation de l'onde incidente.

Si l'onde incidente est extraordinaire, le champ de charge d'espace induit est installé selon z [eq 3]. Dans ce cas E^{SC} et le champ incident sont colinéaires, et l'intensité des modes $A_1(TO)$ varie linéairement en fonction de la puissance, et le rapport R_{AA} est toujours constant et inférieur à 1, comme le montre la figure [Fig.III-A-12-b].

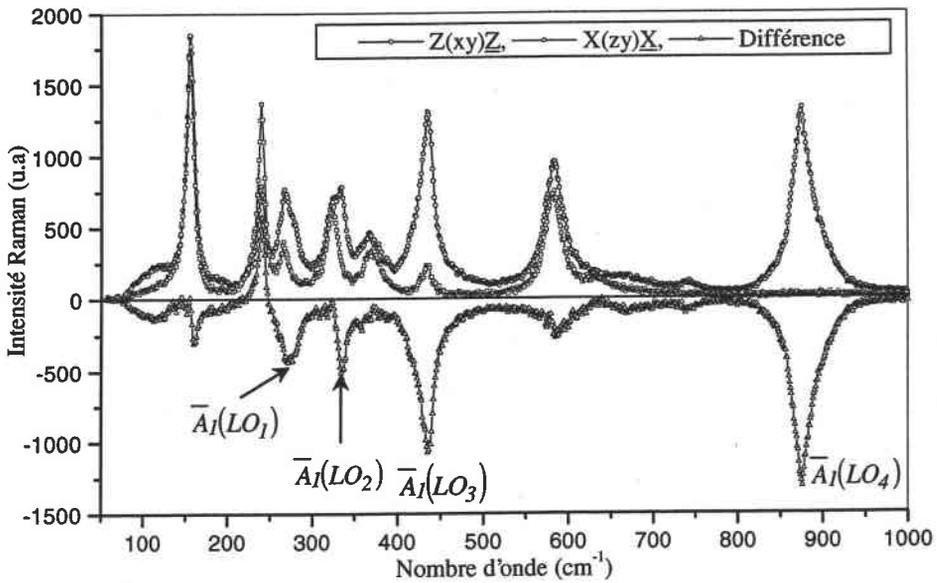


Fig.III-A-13 : Spectres Raman obtenus dans les configurations $X(z)\underline{X}$ et $Z(xy)\underline{Z}$. La différence des deux spectres montre l'activation des modes $\bar{A}_1(LO)$ interdits par la théorie des groupes

Ces modes noté par la suite $\bar{A}_1(LO)$ ne peuvent provenir que de la configuration $Z(yy)\underline{Z}$ à cause du plan de diffusion (\underline{ZZ}) et de la position de l'analyseur qui ne permet que le passage des ondes polarisés selon y. Le spectre résultant est une superposition de deux configurations $Z(xy)\underline{Z}$ et $Z(yy)\underline{Z}$. La dernière configuration $Z(yy)\underline{Z}$ permet l'observation des modes $E_c(TO) + A_1(LO)$ comme le montre le spectre suivant [Fig.III-A-14]:

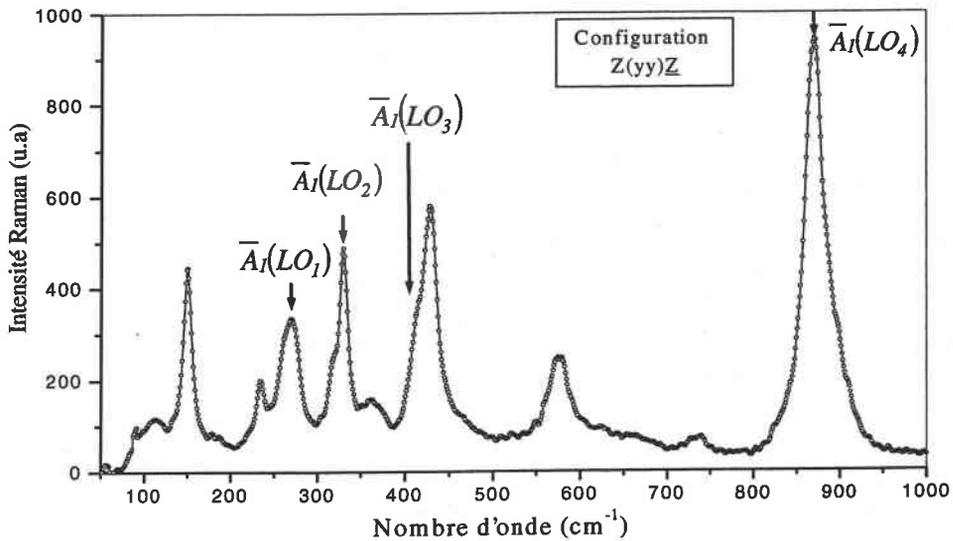


Fig.III-A-14 : Spectre Raman obtenu dans la configuration $Z(yy)\underline{Z}$ montrant l'activation des modes $E_c(TO) + A_1(LO)$. Les flèches indiquent les quatre modes $A_1(LO)$.

A.4. ETUDE DES CRISTAUX DOPES FER PAR MICROSONDE RAMAN

Pour compléter notre étude, nous avons réalisé des mesures de retro-diffusion par microsonde Raman sur le même cristal LNCFé. Les spectres Raman sont enregistrés à l'aide d'une source laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm, $P = 1$ mW) dans deux configurations: $X(YZ)\underline{X}$ et $Z(YX)\underline{Z}$.

Cette technique est rapide, car on peut mesurer des spectres Raman en temps réel, ce qui permet de mettre en évidence l'effet photoréfractif sans endommager les cristaux. Les différents objectifs (10x, 100x) ainsi que les différents filtres de densité ($P_{D0} = 2P_{D0.3} = 4P_{D0.6} = 10P_{D1}$) permettent le travail en fonction de la puissance (densité laser) sans changer la puissance de la source laser.

Le tableau suivant résume les valeurs de densité laser (irradiance) obtenues pour chaque objectif.

Filtres de densité	D_1	$D_{0.6}$	$D_{0.3}$	D_0
Densité laser (kW.cm^{-2}) Objectif *10, $\Phi = 3.1 \mu\text{m}$	1.4	3.5	7	14
Densité laser (kW.cm^{-2}) Objectif *100, $\Phi = 0.86 \mu\text{m}$	17.2	43	86	172

Tableau III-A-3: Densités laser obtenues en fonction des filtres et des objectifs utilisés

A.4.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

A.4.1.1. Configurations $Z(xy)\underline{Z}$ et $X(zy)\underline{X}$

Ces deux configurations permettent l'observation des modes de la même symétrie E. La configuration $Z(xy)\underline{Z}$ fournit les modes $E_c(\text{TO})$, alors que $X(zy)\underline{X}$ fournit les modes $E_d(\text{TO})$. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure suivante [Fig.III-A-13].

Le spectre obtenu dans la configuration $X(zy)\underline{X}$ montre l'activation des neuf modes $E_d(\text{TO})$, attendus par la théorie des groupes. Cependant le spectre obtenu dans la configuration $Z(xy)\underline{Z}$ montre l'activation de quatre nouveaux modes interdits par la théorie des groupes. Les positions des pics observés correspondent aux fréquences des modes $A_1(\text{LO})$.

Nous avons tracé les intensités relatives d'une raie interdite $\bar{A}_j(LO_4)$ par rapport à une raie permise $E(TO_1)$. L'évolution du rapport d'intensité $\bar{R}_{41} = \frac{I_{\bar{A}_j(LO_4)}}{I_{E(TO_1)}}$ est présentée sur la figure en dessous [Fig.III-A-16].

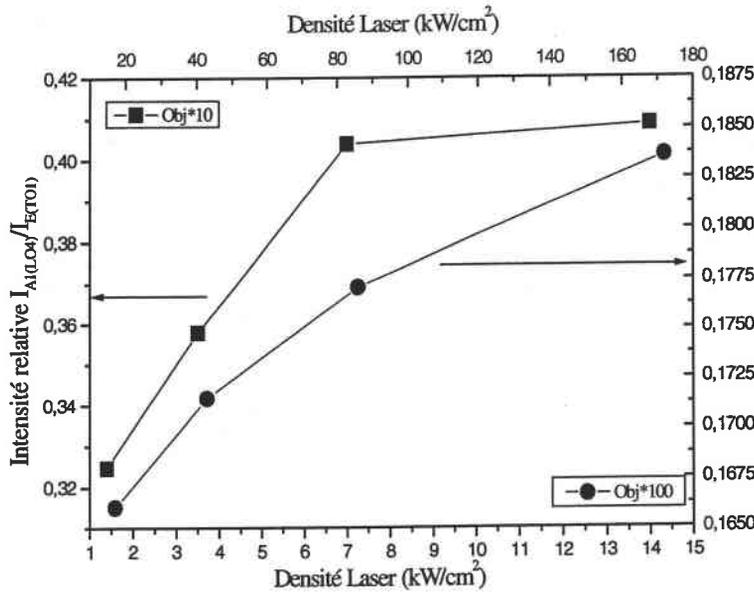


Fig. III-A-16: Variation du rapport R en fonction de la densité laser, obj10x (—■—), obj100x (—●—)

Pour les mesures faites avec l'objectif *obj10x*, \bar{R}_{41} augmente rapidement et atteint une valeur de saturation pour $J \approx 7 \text{ kWcm}^{-2}$. Pour les mesures avec l'objectif *obj100x*, R_{41} continue à augmenter même pour les densités les plus élevées.

La figure au-dessus montre que le rapport \bar{R}_{41} dépend fortement de la surface irradiée. On observe que \bar{R}_{41} est deux fois plus grand dans le cas de l'objectif *10x* que dans le cas de *100x*. Cette différence d'intensité montre l'existence d'autres facteurs supplémentaires qui crée une inhomogénéité dans la surface illuminée.

A.4.3. ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:

Deux paramètres peuvent être à l'origine des inhomogénéités dues à la variation d'indice de réfraction dans la zone illuminée, entraînant la violation des règles de sélection de la diffusion Raman, responsable de l'activation de certaines raies interdites par la théorie des groupes.

En effet, L'illumination des cristaux de LN :Fe change l'indice de réfraction, soit par effet photoréfractif, soit, indirectement pendant l'illumination par une lumière focalisée, par effet thermo-optique, à cause de l'échauffement du cristal via l'absorption¹³.

L'activation des modes interdits est due à la présence à une perturbation dans la diffusion Raman induite par la présence de certains facteurs supplémentaires induits par l'illumination du cristal avec le laser. Une évolution des intensités Raman des modes interdits $\bar{A}_1(LO)$ en fonction de la puissance laser est donc attendue.

A.4.2. EFFET DE LA PUISSANCE

Pour réaliser nos mesures nous avons utilisé deux objectifs différents *obj10x* et *obj100x*. Les diamètres de surfaces éclairées sont $3 \mu\text{m}$ et $0.86 \mu\text{m}$ respectivement. Les densités de puissance correspondantes sont 14 kW.cm^{-2} et 172 kW.cm^{-2} . Les spectres obtenus dans les configurations $X(\underline{zy})\underline{X}$ et $Z(\underline{xy})\underline{Z}$ sont présentés sur les figures suivantes.

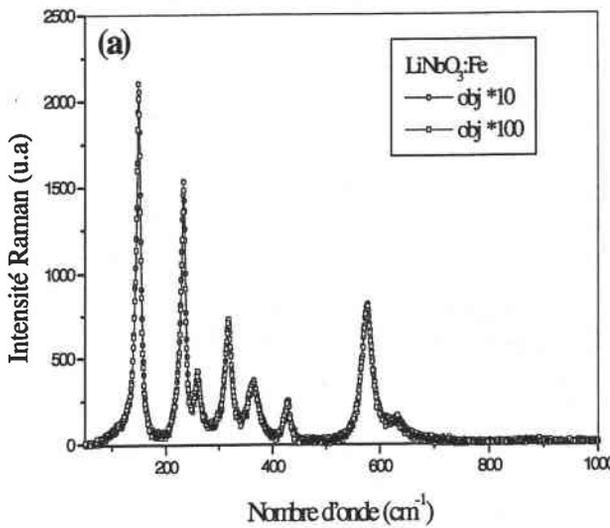


Fig.III-A-15-a : Spectres obtenus dans la configuration $X(\underline{zy})\underline{X}$ fournissant les modes $E(TO)$

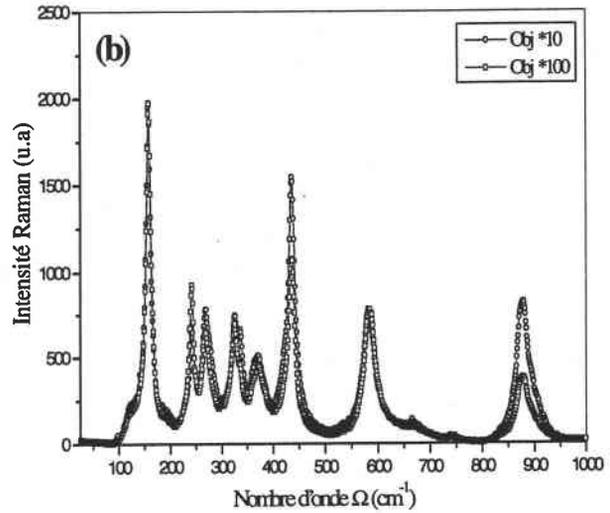


Fig.III-A-15-b : Spectres obtenus dans la configuration $Z(\underline{xy})\underline{Z}$ fournissant les modes $E(TO)$. Activation des modes interdits $\bar{A}_1(LO)$.

On constate qu'après normalisation par rapport à la raie $E(TO_1)$, les spectres obtenus dans la configuration $X(\underline{zy})\underline{X}$ pour les deux objectifs sont identiques et équivalents à ceux attendus par la théorie des groupes. Cependant une différence d'intensité des modes interdits $\bar{A}_1(LO)$ est observée sur les spectres obtenus dans la configuration $Z(\underline{xy})\underline{Z}$. On voit clairement que l'intensité des modes interdits dépend de la puissance laser. Afin d'étudier l'effet de la puissance sur les modes interdits, nous avons aussi réalisé des mesures en fonction de la densité laser \mathcal{J} . Les différentes \mathcal{J} sont obtenues en diminuant l'intensité laser d'entrée $P_{in} = I \text{ mW}$ en utilisant des filtres de densité (voir **tableau III-A-3**).

$$j_z = J\beta_{31}^S \dots\dots\dots(20)$$

De même, le courant transverse relié à la composante du tenseur photovoltaïque β_{22}^S est donné par :

$$\begin{cases} j_x = -J\beta_{22}^S \sin 2\theta \\ j_y = J\beta_{22}^S \cos 2\theta \end{cases} \dots\dots\dots(21)$$

où θ est l'angle entre la polarisation de l'onde incidente et l'axe y, et J la densité laser d'où :

$$j_y = J\beta_{22}^S \dots\dots\dots(22)$$

Un champ photo-induit par le courant photovoltaïque est installé dans le cristal. Par effet électro-optique, il module l'indice de réfraction ce qui donne une inhomogénéité dans la zone irradiée. E^{ph} est donné par la relation suivante :

$$E_i^{ph} = \frac{j_i}{\sigma_i} \rightarrow \begin{cases} E_y^{ph} = \frac{J\beta_{22}^S}{\sigma_y} \\ E_z^{ph} = -\frac{J\beta_{31}^S}{\sigma_z} \end{cases} \dots\dots\dots(23)$$

Nous sommes dans une configuration où l'onde incidente se propage dans la direction de l'axe optique z, et le champ électrique photo-induit a deux composantes selon z et y. La variation de l'ellipsoïde d'indice sous l'application d'un champ électrique est donnée par :

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{22}E_2 + r_{13}E_3\right)x_1^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3\right)x_2^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3\right)x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_2x_1x_3 - 2r_{22}E_1x_1x_2 = 1 \dots(24)$$

avec :

$$x_3 = z = 0, E_1 = E_x^{SC} = 0, E_y^{SC} = E_2, \text{ et } E_z^{SC} = E_3.$$

On trouve

$$\left(\frac{1}{n_0^2} - r_{22}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC}\right)x_1^2 + \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{22}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC}\right)x_2^2 = 1 \dots\dots\dots(25)$$

$$\frac{1}{n_1^2} = \left(\frac{1}{n_0^2} - r_{22}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC}\right) \text{ et } \frac{1}{n_2^2} = \left(\frac{1}{n_0^2} + r_{22}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC}\right) \dots\dots\dots(26)$$

sachant que les coefficients électro-optiques sont de l'ordre de $10^{-12} \ll 1$, on trouve

$$\Delta n_{12} = -n_0^2 r_{22} E_y^{SC} \dots\dots\dots(27)$$

Ceci montre que la variation de la biréfringence serait due à la présence d'un champ de charge d'espace, et non pas à l'échauffement de l'échantillon.

Cette variation sera responsable de la défocalisation de la lumière –déformation du faisceau laser- et/ou le changement de trajectoire des faisceaux incident et retro-diffusé, entraînant l'activation des modes interdits $\bar{A}_l(LO)$.

A.4.3.1. Echauffement du cristal:

En raison du son coefficient d'absorption de LN:Fe, relativement important, les puissances laser utilisées sont susceptibles de chauffer le cristal. En effet, M. Lax¹⁴ a montré que l'augmentation de la température maximale induite par un faisceau laser au centre de la zone éclairée ($r = 0$ et $z = 0$) est donnée par :

$$\Delta T_{max} = T_{max} \cdot N(0,0,W) \dots\dots\dots(18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{max} = \frac{P}{2\sqrt{\pi} K w} \\ N(0,0,W) \xrightarrow{w \rightarrow 0} \frac{W}{\sqrt{\pi}} \left(\ln \frac{2}{W} - \frac{\gamma}{2} \right) \end{array} \right. \dots\dots\dots(19)$$

où :

P : puissance laser

K : conductivité thermique ($K = 5.6 \text{ W/m}^\circ\text{K}$)

γ : constante d'Euler ($\gamma = 0.5772$)

$W = \alpha \cdot w$, ou w et le waist du faisceau laser et α le coefficient d'absorption du cristal ($\alpha = 388 \text{ m}^{-1}$)

Pour une puissance de 1 mW, nous avons calculé la variation de la température dans la zone éclairée pour chaque objectif, et nous avons trouvé:

Obj 10x	$\Delta T_{max} = 0.086 \text{ }^\circ\text{C}$
Obj 100x	$\Delta T_{max} = 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$

Ces variations de température, (faibles) peuvent induire une variation d'indice de réfraction par effet thermo-optique.

Dans la configuration utilisée, la lumière se propage selon l'axe optique z, et le plan de polarisation est le plan isotrope XY. Dans ce cas, la biréfringence naturelle est absente ($n_x = n_y = n_0$), d'où l'absence de variation de la biréfringence en fonction de la température ($d\Delta n_0/dT = 0$). De ce fait, on déduit que la variation de la température ne peut pas être à l'origine des inhomogénéités responsable de l'activation des modes interdits.

A.4.3.2. Effet photoréfractif

La présence d'un champ électrique dans le cristal, peut introduire une variation de biréfringence dans le plan XY via un effet électro-optique.

Dans les cristaux LN:Fe, le transport de charge est gouverné par l'effet photovoltaïque. Sous illumination le long de l'axe optique (notre cas), le courant longitudinal reste spatialement constant et a comme valeur :

Ce résultat montre clairement l'influence de la longueur de la propagation du faisceau sur les raies Raman. Nous avons suivi l'évolution des intensités des modes interdits sur une longueur de propagation de $250 \mu\text{m}$. Ainsi, nous avons réalisé des mesures en fonction de la profondeur dans le cristal sur deux zones différentes du cristal en deux étapes (a) et (b), illustrées sur le schéma suivant, où le faisceau laser suit deux chemins opposés.

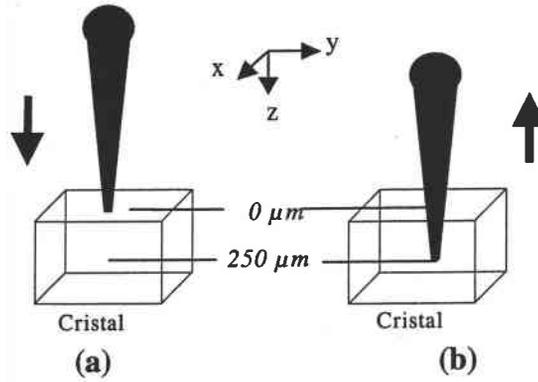


Fig.III-A-18 : Schéma illustrant les deux étapes de mesure (a) et (b).

Dans la première étape (a), on focalise le faisceau sur la surface ; il pénètre dans le cristal avec un pas de $50 \mu\text{m}$ sur une plage de $250 \mu\text{m}$ on enregistre le spectre Raman pour chaque point. Dans la deuxième étape (b), on focalise le laser dans volume du cristal (à $250 \mu\text{m}$), et on enregistre le signal diffusé avec un pas de $-50 \mu\text{m}$.

Nous avons tracé les variations des intensités des modes permis E (TO) et les modes interdits $\bar{A}_1(LO)$ ainsi que leurs rapports par rapport aux modes permis E. Les résultats sont présentés sur la figure au dessous.

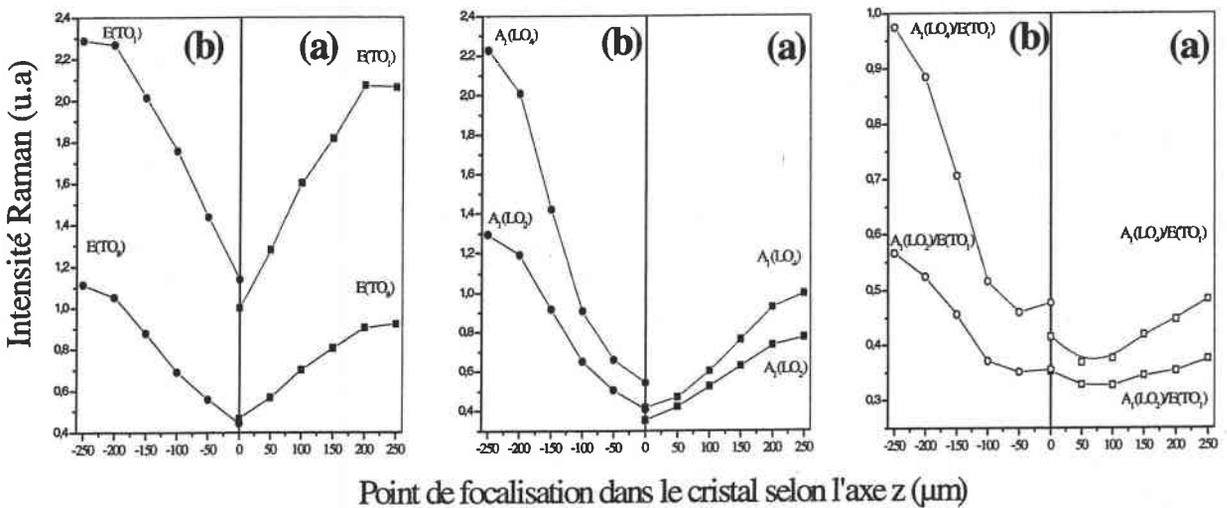


Fig.III-A-19: Variation des intensités Raman des modes interdits (a), et des intensités relatives (b) en fonction de la profondeur de focalisation dans le cristal. Les intensités sont normalisées par rapport à la raie $E(TO_1)$ obtenue à $|z| = 0 \mu\text{m}$.

L'équation (27) montre que la composante du champ de charge d'espace E_y^{sc} est seule responsable de la variation de la biréfringence, ce qui est en bon accord avec notre hypothèse précédente, dans laquelle nous expliquons que le spectre obtenu est une superposition de deux configurations $Z(xy)Z$ et $Z(yy)Z$

Des études antérieures¹² ont montré que les changements photo-induits dans les intensités Raman, dépendent fortement de la longueur de propagation de la lumière et des variations de l'indice de réfraction, d'où l'étude suivante.

A.4.4. ETUDE EN FONCTION DE LA PROFONDEUR

Nous avons procédé à des mesures en fonction de la distance de focalisation du laser dans le cristal le long de l'axe z. Nous avons enregistré deux spectres dans la configuration $Z(xy)Z$. Le premier spectre en surface et le deuxième à $250 \mu m$ dans le cristal. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure [Fig.III-A-17].

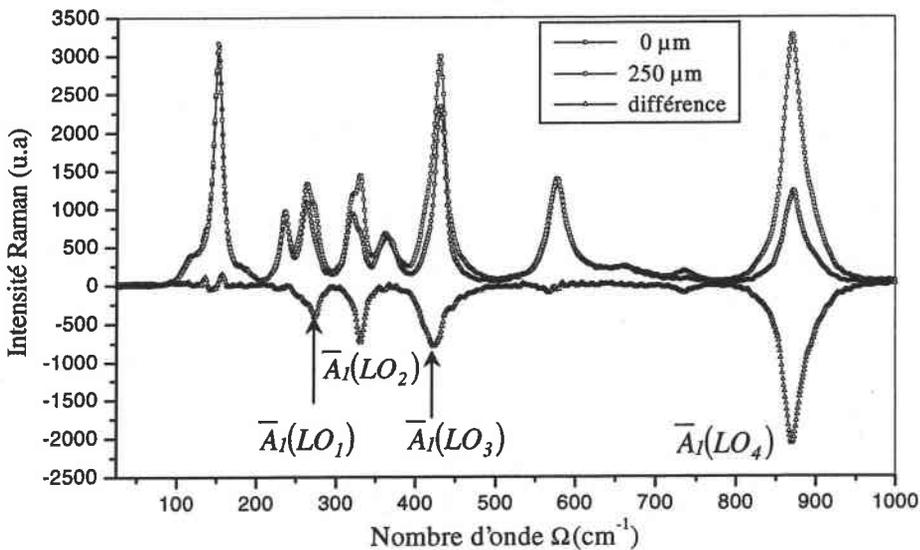


Fig.III-A-17: Spectre Raman obtenu dans la configuration $Z(xy)Z$ en focalisant dans deux lieux différents (surface et, volume à $250 \mu m$ de la surface du cristal). Obj10x, $P_{in} = 6.4 W.cm^{-2}$

On constate que les modes interdits $\bar{A}_I(LO)$ deviennent plus intenses, lorsque le faisceau laser pénètre d'avantage dans le cristal.

En effet, le faisceau retro-diffusé parcourt une zone endommagée plus grande, et par conséquent la diffusion du faisceau sera plus grande, ce qui provoque la dépolarisation de l'onde dans le plan de diffusion XY. Cette dépolarisation de la lumière est responsable de l'activation des modes interdits $\bar{A}_I(LO)$.

A partir des résultats présentés sur les figures [Fig.III-A-19 et Fig. III-A-20] on constate que l'influence de l'effet PR est plus importante sur les modes $\bar{A}_I(LO)$, d'où la différence dans la distribution des intensités des modes E(TO) et $\bar{A}_I(LO)$ polarisés respectivement dans les directions y et z. Cette différence provient essentiellement de l'inhomogénéité dans la distribution spatiale de la biréfringence Δn_s , dans les direction y et z. Ceci est en bon accord avec les travaux de F. S Chen¹⁵, qui montrent que Δn_s est plus importante dans la direction z, où elle change de signe aux bords du faisceau le long de l'axe c, alors qu'elle reste négative dans la direction y comme le montre la figure au dessous [Fig.III-A-21].

Pour un temps d'exposition laser suffisamment long, $\Delta n_s(z)$ est trois fois supérieure à $\Delta n_s(y)$ ce qui nous donne une variation d'intensité plus grande pour les modes interdits $\bar{A}_I(LO)$ que pour les modes E.

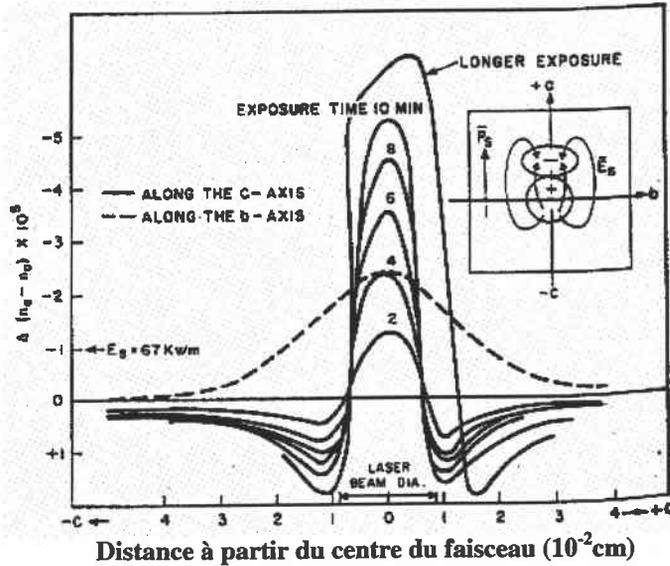


Fig.III-A-21: Variations de la biréfringence induite le long des axes y et z pour différents temps d'irradiation en fonction de la distance à partir du centre du faisceau pour un cristal de LiNbO_3 non dopé. $\lambda = 633 \text{ nm}$, $\phi = 0.2 \text{ mm}$ et $P_{in} = 20 \text{ mW}$. D'après Chen¹⁵

A.4.5. REGENERATION DES CRISTAUX DE LN (ECLAIREMENT HOMOGENE) :

F. S. Chen¹⁵ rapportait que les variations de la biréfringence induite, peuvent être effacées en chauffant le cristal à 170°C , ou par illumination du cristal par une lumière blanche (lampe de mercure). La dernière méthode est reliée aux observations d'Ashkin *et coll.*¹⁶, qui rapportaient que les variations d'indice de réfraction induites lors de l'illumination d'une petite région (un petit spot) sont effectivement effacées par un faisceau de diamètre plus grand que le spot illuminé, et qui crée son propre zone de biréfringence qui sera plus large.

La distribution de l'intensité des modes interdits $\bar{A}_I(LO)$ en fonction de la profondeur $|z|$ n'est pas symétrique. On observe qu'après avoir parcouru $250 \mu\text{m}$, *i)* on n'obtient pas la même intensité pour $|z| = 0$ (effet hystérésis). *ii)* les intensités des modes interdits $\bar{A}_I(LO)$ obtenues dans l'étape (b) sont pratiquement le double des intensités obtenues dans l'étape (a). Le rapport des intensités (interdits/permis) R_{AE} augmente dans les deux étapes, et est doublé dans l'étape (b). Dans cette étape, en partant du volume vers la surface, les zones de focalisation (zones de mesure) sont exposées plus longtemps à l'irradiation laser. Ainsi, la zone parcourue par le faisceau laser est beaucoup plus endommagée dans cette étape par rapport à la première étape.

Quant aux modes permis E, leurs intensités montrent une faible différence et une distribution symétrique. Ceci peut être expliqué par la faible influence de l'effet PR sur ces modes.

Nous avons tracé aussi le rapport des intensités de chaque mode obtenu dans les deux étapes.

On appelle I^+ l'intensité du i^{eme} mode obtenu dans l'étape (a), et I^- l'intensité du même mode obtenu dans l'étape (b). La courbe présentée sur la figure [Fig. III-A-20] montre les variations du rapport

$\frac{I^-}{I^+}$ en fonction de la valeur absolue de la distance de focalisation dans le cristal $|z|$.

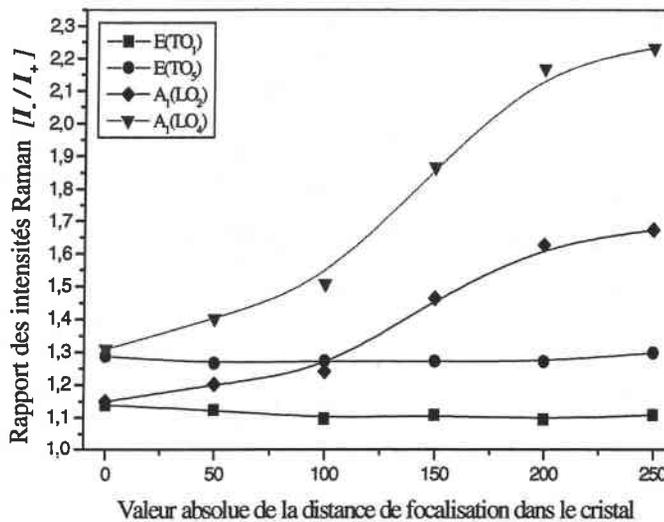


Fig.III-A-20: variation du rapport d'intensité des modes permis E et interdits $\bar{A}_I(LO)$ en fonction de la distance de focalisation dans le cristal $|z|$.

On observe que le rapport d'intensité des modes interdits $\bar{A}_I(LO)$ augmente en fonction de la distance parcourue par le faisceau laser. De l'autre côté, on observe que le rapport des intensités des modes permis E reste constant, mais toujours supérieur à 1. Cette différence décrit la contribution de l'effet photoréfractif dans l'intensité des modes E(TO).

On constate que les modes interdits ont tendance à disparaître et leurs intensités diminuent considérablement sous l'effet de l'Ar. La chute d'intensité est due à l'élimination du champ de charge d'espace (ou de la biréfringence) dans la zone illuminée. Ceci peut être expliqué comme suit. Sous illumination homogène du cristal avec un faisceau de diamètre plus large, les charges piégées en dehors des bords de la zone illuminée par la source sonde (He-Ne), aussi bien que les charges des centres non ionisés, sont photo-excitées.

Ces charges diffusent en dehors de la zone éclairée par l'Ar, et seront piégées aux bords du faisceau (Ar), et créent ainsi une zone de biréfringence (de variation d'indice) plus large. Par conséquent, la variation d'indice dans créée par He-Ne va disparaître, en raison de la migration des charges des zones éclairées vers les zones sombres. En conséquence, le champ de charge d'espace responsable sur l'activation des modes interdits diminue considérablement, d'où la chute d'intensité des modes interdits $\bar{A}_I(LO)$. Ce résultats montre clairement que l'effet photoréfractif peut être éliminé sous éclairage homogène, et que la spectroscopie μ -Raman peut être utilisée pour contrôler les cristaux photoréfractifs.

Notre étude consiste à éclairer le cristal par une lumière homogène, et de mesurer les spectres Raman sur des zones différentes de la surface éclairée. Dans notre expérience, nous avons utilisé deux faisceaux lasers à des longueurs d'ondes différentes He-Ne ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $\phi = 0.86 \mu\text{m}$) et Ar ionisé de diamètre plus grand ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $\phi = 1 \text{ mm}$). Le laser à Argon joue le rôle d'une onde excitatrice, et le laser à He-Ne est la sonde de lecture. Le schéma suivant montre le montage expérimental utilisé.

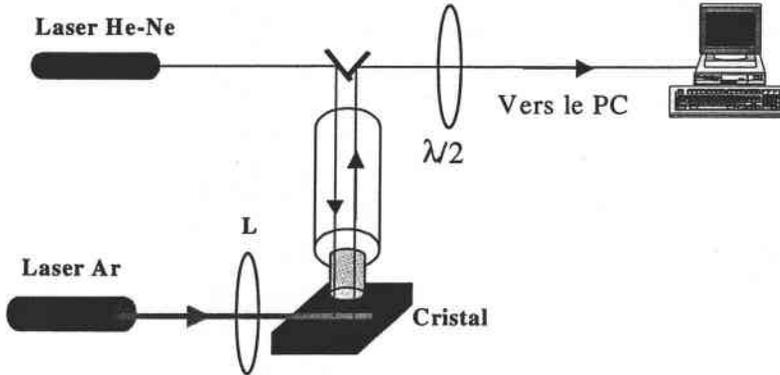


Fig.III-A-22: Montage expérimental illustrant les mesures μ -Raman sous éclairage homogène.

Le laser à Argon est focalisé sur le cristal avec une lentille (L). A l'aide d'un objectif *Obj100x*, le laser à He-Ne est focalisé sur la ligne illuminée par l'Argon. Le faisceau retro-diffusé est collecté sur un photo-multiplicateur. Les données sont transférées et stockés sur un ordinateur où ils sont traités. Nous avons effectué nos mesures avant et après irradiation par le laser Ar. Après irradiation avec l'Ar, nous avons effectué des mesures sur deux points différents. Le même point précédent de focalisation et sur un autre point plus éloigné. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure [Fig.III-A-23].

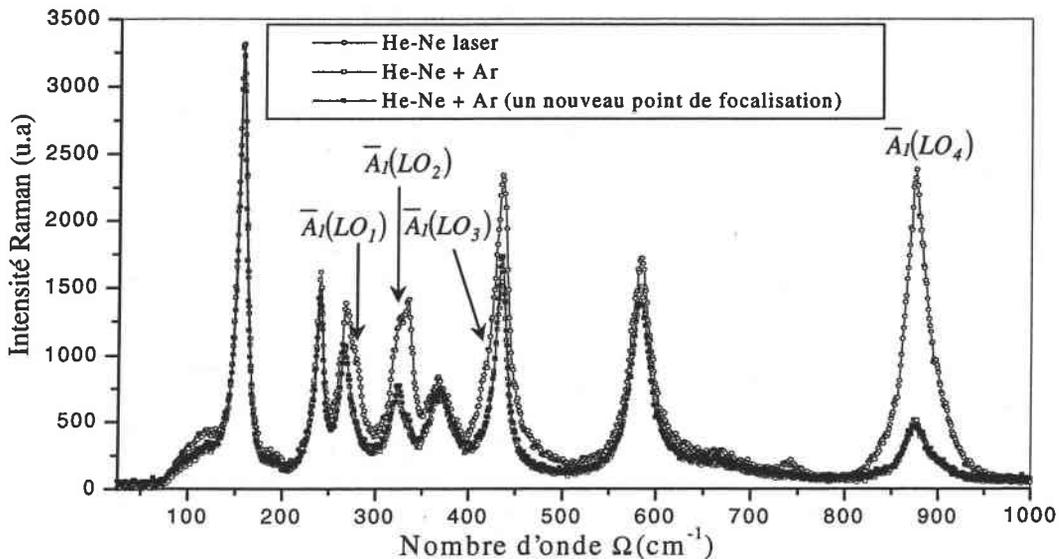


Fig.III-A-23: Spectre Raman obtenus dans la configuration $Z(xy)Z$ avec un laser He-Ne (ligne noire) avec deux lasers He-Ne + Ar (lignes rouge et bleu).

Références bibliographiques

- [1] S. M. Kostritskii, *Ferroelectrics* **83** (1988) 75
- [2] S. Kostritskii, *J. Nonlinear Optical Physics and Materials*, **6** N° 3 (1997) 321
- [3] S. Kostritskii, P. Moretti and J. Mugnier, *OSA TOPS Vol 27 "Advances in Photorefractive Materials. Effects and Devices"* (1999) pp 361-367
- [4] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 672
- [5] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *J. Appl. Phys.* **73** N° 3 (1993) 1492
- [6] A.S. Barker, Jr., and R. Loudon, *Phys. Rev.* **158**, 433 (1967).
- [7] S. G. Odoulov, B. I. Sturman, E. Shamonina and K. H. Ringhofer, *Opt. Lett.* **21** N° 12 (1996) 854
- [8] D. W. Wilson, E.N. Glytsis, N.F. Hartman, and T.K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am.* **B 9**, 1714 (1992).
- [9] E. M. Avakyan, K. G. Belabaev and S. G. Odoulov, *Sov. Phys. Solid state*, **25** (1987)
- [10] B.I. Sturman and V. M. Fridkin "The photovoltaic and photorefractive effects in noncentrosymmetric materials" Ed. Gordon and Breach Science Publishers (1992)
- [11] M. Fally, M. A. Ellaban, R. A. Rupp, M. Finck, J. Wolfsberger and E. Tillmanns, *Phys. Rev B*, **61** (2000) 15778
- [12] M. Nippus, and R. Claus, *Z. Naturforsch.* **33a**, 924 (1978).
- [13] K. Peithman, A. Wiebrock, K. Buse and E. Krätzig, *J. Opt. Soc. Am. B* **17** N° 4 (2000) 586
- [14] M. Lax, *J. Appl. Phys.* **48** N° 9 (1977) 3919
- [15] F. S. Chen, *J. Appl. Phys.* **40** (8) (1969) 3389
- [16] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, H. J. Levinstein and K. Nasseau, *Appl. Phys. Lett.* **9** (1966) 72

B. ETUDES DES CRISTAUX PURS. RESISTANCE A L'ENDOMMAGEMENT OPTIQUE

INTRODUCTION

Il est bien connu que les performances des cristaux de LN se dégradent en présence des effets photo-induits tel que les variations de l'indice de réfraction, la conversion de polarisation et la défocalisation et la déformation des faisceaux laser. Nous avons étudié l'influence de ces déformations de faisceau sur les spectres Raman dans les cristaux massifs dopés fer $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ montrant un effet photoréfractif élevé même à faibles puissances lasers, où nous avons observé l'activation de certaines raies Raman interdites par la théorie des groupes.

Dans des cristaux de LN nominale purs, l'effet PR atteint aussi une grandeur significative pour les puissances laser supérieures ou égale à $10^3 \text{ [Wcm}^{-2}\text{]}^1$. De ce fait, nous pouvons nous attendre à une forte influence de l'effet PR sur les résultats de nos mesures Raman.

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux des mesures effectuées sur un cristal de composition congruente. Cette étude a comme objectif, la mise en évidence de l'effet photoréfractif dans les cristaux nominale purs, et évaluer leur résistance à l'endommagement optique en travaillant avec différentes puissances laser allant de 5 mW à 400 mW. Enfin nous comparons deux cristaux de compositions différentes, congruente et stœchiométrique, obtenus avec des techniques différentes de croissance, afin de déterminer le rôle des défauts intrinsèques dans l'endommagement des cristaux de LN. Un cristal LiTaO_3 de composition congruente est utilisé pour comparer la performance de deux matériaux de la même famille.

B.1. MONTAGE EXPERIMENTAL :

Nous avons mesuré les spectres Raman en deux étapes, qu'on appelle étape d'écriture correspondante à la géométrie $Y(\alpha\beta)X$, et étape de lecture correspondante à la géométrie $\bar{Y}(\alpha\beta)\bar{X}$. Dans la deuxième étape, les directions de propagation et de diffusion sont inversées par rapport à la première géométrie.

Les mesures Raman sont effectuées sur un cristal commercial (Cristal Tech) de composition congruent, et une source laser Ar ionisé ($\lambda = 514.5$ nm et $P = 400$ mW). Le montage expérimental est illustré sur le schéma suivant

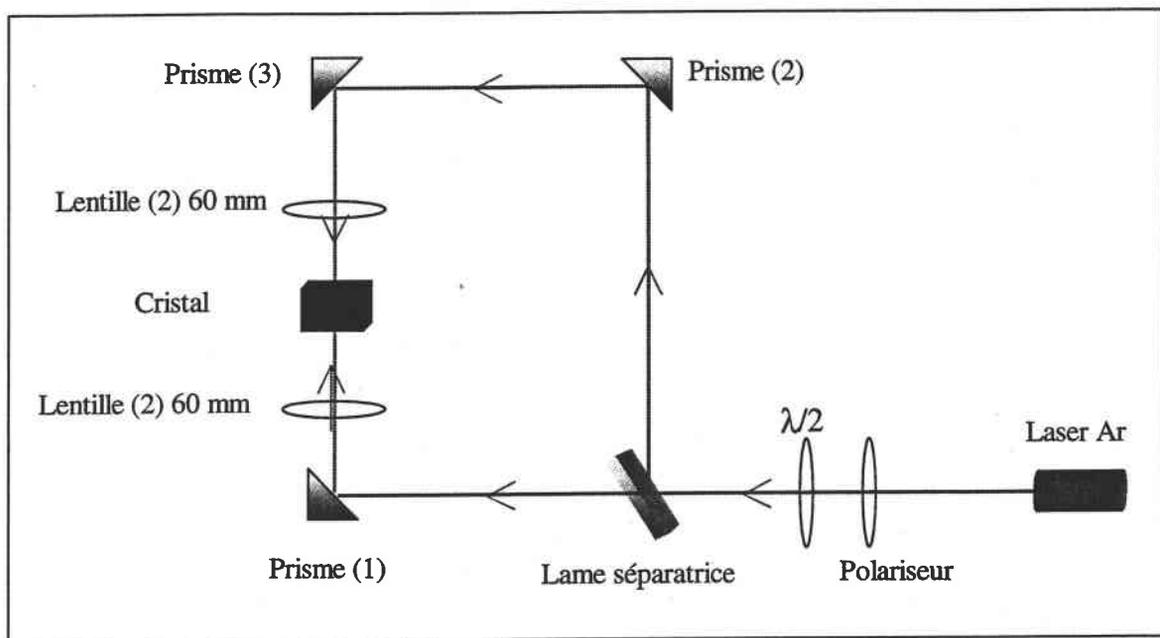


Fig.III-B-1 : Montage expérimental

B.2. RESULTATS ET DISCUSSIONS

B.2.1. INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION

Les axes cristallographiques X et Y dans LN sont équivalents et non-polaires, et le signe n'aura pas d'effet sur les propriétés physiques de base liées aux phénomènes d'équilibre thermodynamique. Le but de notre étude est de voir l'influence de la direction de propagation sur les spectres Raman en présence des facteurs supplémentaires tel que les effets photo-induits dans le cristal.

B.2.1.1. Première étape :

Nous avons enregistré les spectres Raman des quatre configurations possibles dans la géométrie $Y(\alpha\beta)X$ fournissant les modes $A_1(TO)$ et $E(TO + LO)$. La technique de mesure dans cette étape est présentée sur le schéma en dessous.

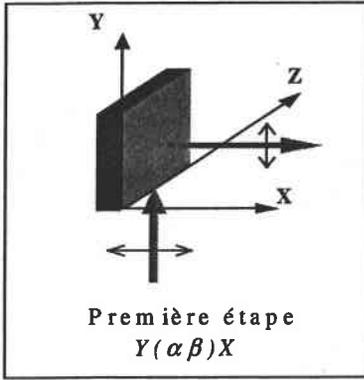


Fig.III-B-2 : schéma illustrant les deux étapes de mesure des spectres Raman

Les spectres mesurés dans les quatre configurations possibles sont présentés sur la figure suivante.

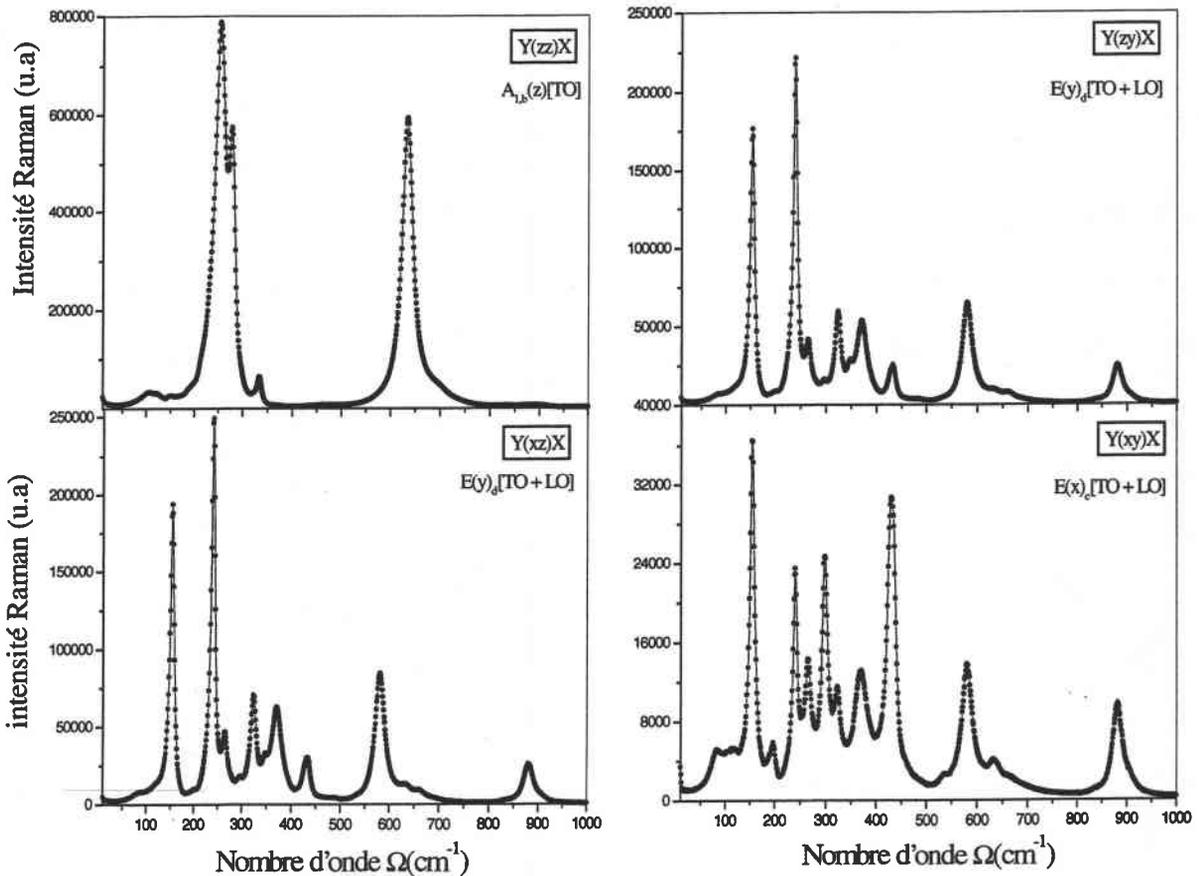


Fig.III-B-3: Spectres obtenus dans les quatre configurations possibles de la géométrie $Y(\alpha\beta)X$. Les modes observés $A_1(TO)$ et $E(TO + LO)$ sont en bon accord avec les règles de sélection.

On constate que les modes observés sont équivalents à ceux prédits par la théorie des groupes, et les spectres ne montrent aucune anomalie ou activation des modes interdits. Les modes $E_d(\text{TO} + \text{LO})$ obtenus dans les deux configurations $Y(xz)X$ et $Y(zx)X$ sont équivalents ($\alpha_{xz} = \alpha_{zx} = d$), et les modes $E_c(\text{TO} + \text{LO})$ sont moins intenses, comme prévus.

B.2.1.2. Deuxième étape :

La deuxième étape consiste à inverser les directions de propagation des faisceaux incident et diffusé, par rapport aux directions de propagation de la première étape, comme le montre le schéma en dessous. Dans ce cas la géométrie utilisée sera notée $\bar{Y}(\alpha\beta)\bar{X}$.

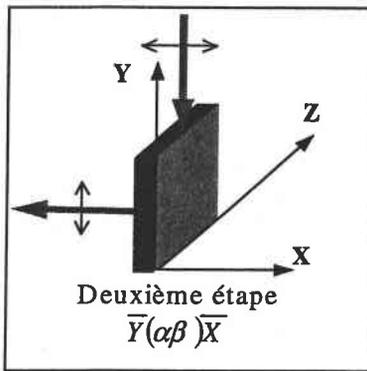


Fig.III-B-4 : schéma illustrant les deux étapes de mesure des spectres Raman

Les spectres mesurés dans les quatre configurations possibles dans cette étape sont présentés sur la figure [Fig.III-B-5].

En inversant la configuration de diffusion de $Y(\alpha\beta)X$ à $\bar{Y}(\alpha\beta)\bar{X}$, des variations importantes sont observées sur les spectres obtenus.

a. Configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$:

Cette configuration fournit les modes $E_c(\text{TO} + \text{LO})$. Sur la courbe correspondante on constate l'activation de quatre raies très intenses centrées à 255, 275, 334, et 634 cm^{-1} . Ces raies Raman correspondent aux modes de phonon $A_1(\text{TO})$, interdits par la théorie des groupes, sont clairement activées dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ et atténuées dans la configuration $Y(xy)X$. Les autres modes $E_c(\text{TO} + \text{LO})$ observés dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ sont en bon accord avec les règles de sélection.

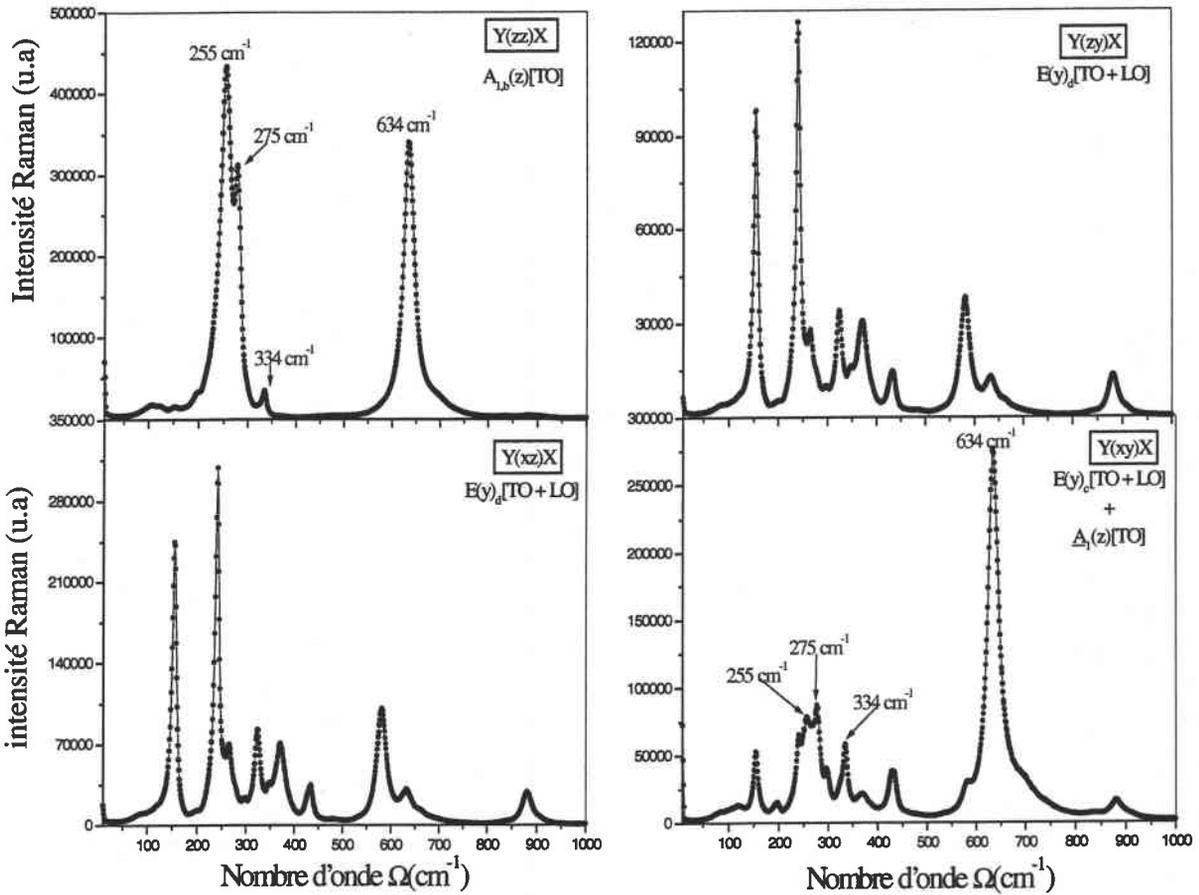


Fig.III-B-5: Spectres obtenus dans les quatre configurations possibles de la géométrie $\bar{Y}(\alpha\beta)\bar{X}$. Activation des modes $\bar{A}_1(TO)$ interdits par la théorie des groupes dans la configuration $\bar{Y}(\alpha\beta)\bar{X}$

b. Configuration $\bar{Y}(zy)\bar{X}$

Dans cette configuration, les modes attendus sont des modes $E_d(TO + LO)$ équivalents aux modes obtenus dans la configuration $\bar{Y}(xz)\bar{X}$. Cependant, on observe l'activation des modes \bar{E}_d , où leurs intensité \bar{I}_{yz} est beaucoup plus grande que l'intensité ($I_{yz} = I_{xz}$) des modes

normaux $\left(\frac{\bar{I}_{zy}}{I_{zy}} = \frac{\bar{I}_{zy}}{I_{xz}} \approx 2,5\right)$.

Les spectres obtenus dans les autres configurations dans le même plan de diffusion c.à.d $\bar{Y}(zz)\bar{X}$, $\bar{Y}(xz)\bar{X}$ restent insensibles à l'inversion des axes, et ne montrent aucune activation des modes interdits. Ceci montre que l'activation des modes interdits $\bar{A}_1(TO)$ et \bar{E}_d n'est pas provoquée par une mauvaise coupe et/ou par la désorientation du cristal par rapport au plan de diffusion. Dans le cas contraire, l'activation des modes $A_1(TO)$ est évidente, et ils peuvent

apparaître indépendamment des configurations utilisées à cause des projections supplémentaires des vecteurs de polarisation des phonons e_i et e_s sur les axes cristallographiques. D'ailleurs ce résultat confirme l'absence de dépolarisation sur le faisceau incident ainsi que la bonne qualité des optiques utilisée.

B.2.2. VERIFICATION DE L'ETAT DE POLARISATION DE L'ONDE TRANSMISE

Nous avons procédé aux mesures directes de l'état de polarisation de la lumière diffusée, et nous l'avons comparé avec les mesures sans cristal. Les résultats obtenus sont présentés sur les figure suivantes.

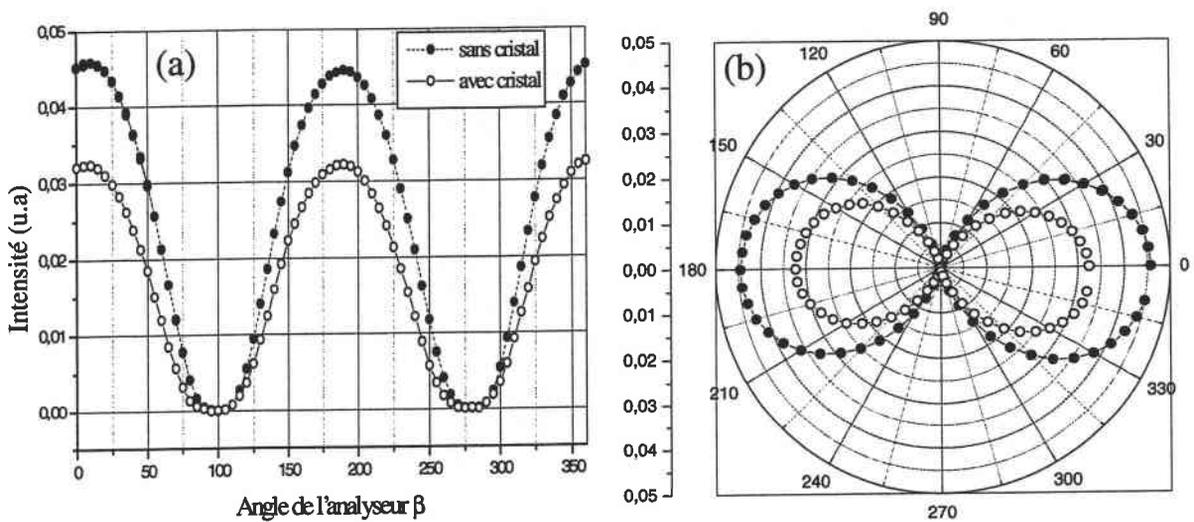


Fig.III-B-6 : Variation de l'intensité du faisceau transmis en fonction de l'angle de l'analyseur, montrant l'absence de la conversion partielle de polarisation. (a) coordonnées cartésiennes, (b) coordonnées polaires

A partir de ces résultats on déduit que l'état de polarisation de la lumière est conservé. L'onde transmise ne montre aucun signe de conversion partielle de polarisation, après avoir traversé le cristal.

Ceci est en bon accord avec les résultats Raman présentés précédemment. Comme le montrent les tenseurs Raman, et pour une diffusion dans le plan YX, les modes $A_1(TO)$ peuvent être observés seulement dans la configuration $Y(zz)X$. Puisque ces modes sont absents dans la configuration $Y(xz)X$, la conversion de polarisation *ordinaire- extraordinaire* ($o \rightarrow e$), établie comme un facteur dominant dans la déformation de la diffusion Raman mesurée dans les cristaux dopés $Fe^{2,3}$, comme nous l'avons démontré précédemment, ou dans les guides d'onde $LN:Ti^{4-6}$, ne peut pas être considérée comme un mécanisme probable pour la violation des règles de sélection dans les cristaux purs.

B.2.3. ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:

Afin de mieux comprendre le mécanisme de cette activation, nous avons calculé le rapport des intensités des modes $A_1(TO)$, $R = \frac{I[A_1(TO_i)]}{I[A_1(TO_1)]}$ et $i = 1...4$, dans les deux configurations $Y(zz)X$ et $\bar{Y}(xy)\bar{X}$. Il est très important de noter que ce rapport est un paramètre fondamental, et ne doit pas changer en variant les polarisations du faisceau incident et diffusé. Le tableau suivant montre la comparaison des intensités relatives des modes $A_1(TO)$ entre nos résultats et ceux rapportés par d'autres auteurs.

ω , (cm ⁻¹)	Composantes xx ou yy ^{7,8}	Composantes zz ^{7,8}	Composantes xx ou yy ⁹	Composante zz ⁹	Nos résultats	
					Y(zz)X	$\bar{Y}(xz)\bar{X}$
254	1	1	1	1	1	1
275	1.06	0.25	0.44	0.21	0.48	1.08
334	0.53	0.06	0.38	0.02	0.08	0.77
634	2.64	0.64	3.79	0.78	0.75	3.64

Tableau III-B-1: Comparaison des intensités relatives des modes $A_1(TO)$ obtenus dans différentes configurations et des modes interdits $\bar{A}_1(TO)$ activés dans la configurations $\bar{Y}(xy)\bar{X}$.

On constate que le rapport des intensités des différents modes $\bar{A}_1(TO)$ activés dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ ne coïncide avec aucun rapport d'intensités dans les spectres où leur activité est permise, par exemple le spectre de la configuration $Y(zz)X$. On remarque aussi que les résultats des différents auteurs⁵⁻⁷ sont contradictoires, et l'origine de la contradiction dans leurs résultats n'a jamais été clarifiée, bien que ce problème ait une grande importance dans l'application analytique de la spectroscopie de la diffusion Raman aux cristaux de LiNbO₃. D'ailleurs, nos valeurs obtenues pour l'élément $b = \alpha_{zz}$ du tenseur Raman [eq 1] sont en contradiction avec les autres résultats. Ceci nous mène à conclure qu'il existe d'autres facteurs supplémentaires tel que l'effet PR lié directement aux longueurs d'ondes et aux puissances lasers utilisées, et qui devront être pris en considération pour expliquer les contradictions mentionnées au-dessus.

L'activation des modes interdits $\bar{A}_1(TO)$ et \bar{E}_d , ainsi que les anomalies observées sur les intensités relatives dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ (voir tableau au dessus) montrent la présence d'une perturbation significative du tenseur de polarisabilité différentielle α_{ij}^k qui est

sélective pour chaque mode $A_1(z)$ et $E_d(x)$. Cette perturbation concerne la grandeur supplémentaire dans les composantes $e_i^x e_s^y = \alpha_{xy}$ (et/ou $e_i^y e_s^x = \alpha_{yx}$) et $e_i^z e_s^y = \alpha_{zy}$ (et/ou $e_i^y e_s^z = \alpha_{yz}$) [eq A-1 et A-2].

Selon Johnson⁷, nous pouvons considérer que la polarisabilité macroscopique α_{ij} est donnée par la somme des contributions des polarisabilités microscopiques de chaque atome selon sa position. Par conséquent une telle perturbation peut être attribuée aux déformations de la symétrie locale par des effets induits dans les cristaux par la présence de certains facteurs, qui peuvent être provoqués par la présence d'un facteur supplémentaire, par exemple, un courant électrique ou thermique, un champ électrique ou magnétique ou une contrainte mécanique non-axiale¹⁰.

Dans notre cas, le champ de charge d'espace installé dans le cristal $E^{sc}(y,z)$, est responsable de :

- i) la modulation de l'indice de réfraction via l'effet électro-optique, cette modulation provoque la déformation du faisceau diffusé, entraînant l'activation de certaines raies Raman interdites, appartenant à d'autres configurations. Le spectre obtenu, en présence de ce phénomène, correspond généralement à une superposition de deux configurations différentes. L'analyse des tous les spectres obtenus dans les douze configurations possible, montre clairement l'activation de certaines raies Raman interdites par la théorie des groupes. Ces raies sont des modes de symétrie pur (E ou A) ou encore des quasi-modes, selon la configuration utilisée. Une telle étude est présenté en annexe A.
- ii) la présence de $E^{sc}(y,z)$ est synonyme d'une contrainte non-axiale responsable de la baisse de symétrie locale, et le tenseur Raman perturbé résultant est donné par :

$$\overline{A}_1(z) = \begin{pmatrix} a & e & 0 \\ e & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \qquad \overline{E}(x) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & f \\ d & f & 0 \end{pmatrix}$$

La présence de la composante supplémentaire e est responsable sur l'activation des modes interdits $\overline{A}_1(TO)$ dan la configuration $\overline{Y}(xy)\overline{X}$, et la composante f des modes \overline{E}_d dans la configuration $\overline{Y}(zy)\overline{X}$. Le tenseur résultant correspond au tenseur Raman du groupe ponctuel $C_{1h}(m)$

$$A' = \begin{pmatrix} \alpha & \eta & 0 \\ \eta & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{pmatrix} \qquad A'' = \begin{pmatrix} 0 & 0 & \delta \\ 0 & 0 & \chi \\ \delta & \chi & 0 \end{pmatrix}$$

On note, que dans les phénomènes de transfert de non-équilibre tel que l'effet photovoltaïque, le signe de la direction des axes cristallographiques dans le plan $\perp c$ est important, car l'excitation des courants PV dans certaines directions de ce plan, est possible avec un choix approprié des polarisations de la lumière incidente². Dans le cas de LiNbO_3 , il est possible d'exciter un courant PV linéaire le long de l'axe Y et un courant PV circulaire oscillant spatialement dans la direction de l'axe X¹¹. Ainsi, nous pouvons supposer qu'une corrélation entre la symétrie de l'effet photovoltaïque et la violation photo-induite de la symétrie de la diffusion Raman (rupture des règles de sélection) pourra exister.

En effet, la rotation de l'échantillon étudié autour de l'axe Y ou X montre une similitude des spectres Raman en passant de la configuration $Y(xy)X$ à $Y(xy)\bar{X}$ et une forte augmentation des intensités des modes $\bar{A}_1(TO)$ en passant à la configuration $\bar{Y}(xy)X$ qui paraît équivalente à la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$.

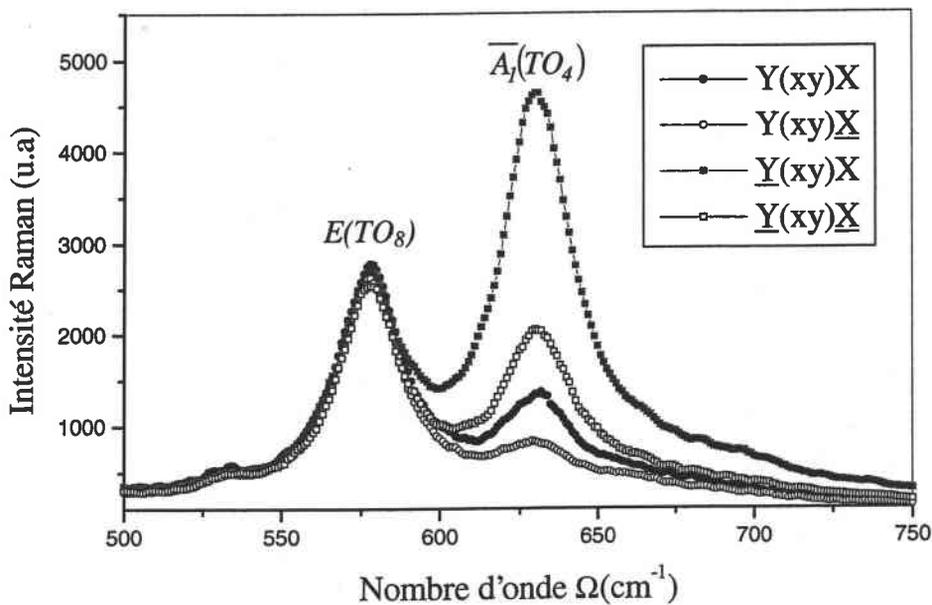


Fig.III-B-7 : Effet de la direction de propagation du faisceau incident sur les spectres Raman, $P_{in} = 40 \text{ mW}$

Dans cette partie de notre étude nous avons utilisé des puissance assez élevées, qui peuvent provoquer l'endommagement de la zone éclairée. Afin d'évaluer la résistance des cristaux de LN à l'endommagement optique, et déterminer les intervalles de pré-endommagement nous avons procédé à une étude en fonction de la puissance du faisceau incident.

B.3. INFLUENCE DE L'ENDOMMAGEMENT OPTIQUE SUR LES SPECTRES RAMAN

B.3.1. EFFET DE LA PUISSANCE :

Afin de contrôler les mécanismes de ces perturbations, et déterminer la nature des facteurs supplémentaires induits dans LN, nous avons effectué des mesures des spectres Raman en fonction de la puissance dans les configurations $Y(xy)X$ et $\overline{Y}(xy)\overline{X}$.

La figure [Fig.III-B-8] montre une partie des spectres Raman obtenus dans la configuration $\overline{Y}(xy)\overline{X}$ pour les faibles puissances laser [$P_{in} = 5, 10, 40$ mW].

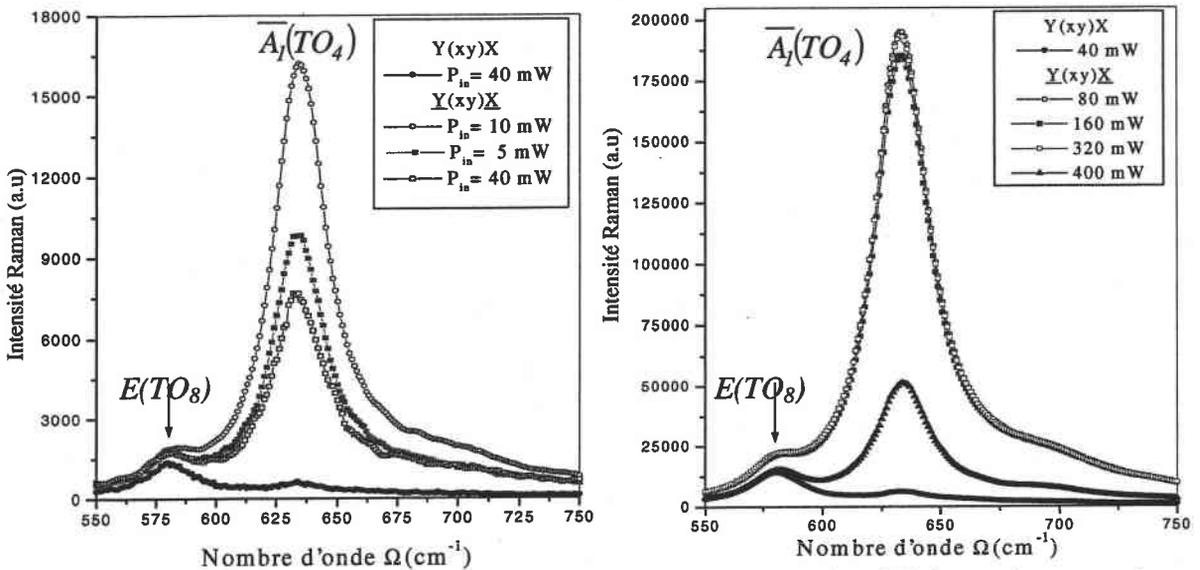


Fig.III-B-8: Fragment du spectre Raman obtenu pour : (a) les faibles puissances laser montrant l'augmentation linéaire des intensités des modes interdits $\overline{A}_1(TO_4)$, (b) les fortes puissances laser montrant la saturation et la dégradation des intensités des modes interdits $\overline{A}_1(TO_4)$. Le spectre de la configuration $Y(xy)X$ est le même pour toutes les valeurs de P_{in} . Les intensités de tous les spectres sont normalisées par rapport à la raie $E(TO_1)$.

On constate une dépendance en puissance de l'activation photo-induite des modes interdits $\overline{A}_1(TO_4)$. En même temps, les spectres de la configuration $Y(xy)X$ demeurent indépendants de la puissance P_{in} . Une telle non-équivalence entre les deux configurations ne concorde pas avec le groupe de symétrie C_{3v} . Cependant les études expérimentales et théoriques précédentes, ont démontré que la symétrie cristalline de $LiNbO_3$ peut être violée (brisée) dans des conditions de non-équilibre thermodynamique en raison de l'excitation électronique métastable (instable) pendant l'irradiation¹²⁻¹⁴, ou par un champ de charge d'espace photo-induit qui peut être conservé pour une longue durée (jours/semaines) après illumination¹⁵.

Ces effets montrent que les excitations photo-induites sont à l'origine des anomalies observées sur les spectres Raman. Ce type d'excitation s'est avéré suffisant pour induire une contribution dominante dans l'effet PV même dans les cristaux purs de LiNbO_3 ¹².

La valeur la plus basse de puissance que nous avons utilisé est de 5 mW, cette valeur est limitée par la sensibilité du matériel utilisé. Cependant même une si basse valeur correspond à une valeur élevée en terme de densité de puissance J ($5 \text{ mW} \rightarrow 75 \text{ Wcm}^{-2}$ à vérifier). Ce niveau de densité d'énergie est suffisant pour provoquer un effet photoréfractif via la génération d'un champ de charge d'espace¹. Selon les travaux de Nippus⁹ cet effet photoréfractif est capable de provoquer quelques changements dans la diffusion Raman qui devront dépendre de la durée d'excitation. Dans les conditions expérimentales de nos mesures, ces changements sont irréversibles en raison de la longue durée de relaxation du champ de charge d'espace dans LiNbO_3 due aux centres profonds de piégeage. Ces changements peuvent être établis par une analyse quantitative des intensités Raman.

B.3.2. INTERVALLES DE PRE-ENDOMMAGEMENT

Pour évaluer les perturbations photo-induites des spectres Raman nous avons tracé les variations du rapport $R_{AE} = \frac{I[A_i(TO_i)]}{I[E(TO_1)]}$ (et $i = 1..4$) d'intensités Raman des raies de phonons

$\overline{A}_i(TO)$ et $E(TO_1)$ en fonction de la puissance P_{in} [Fig.III-B-9].

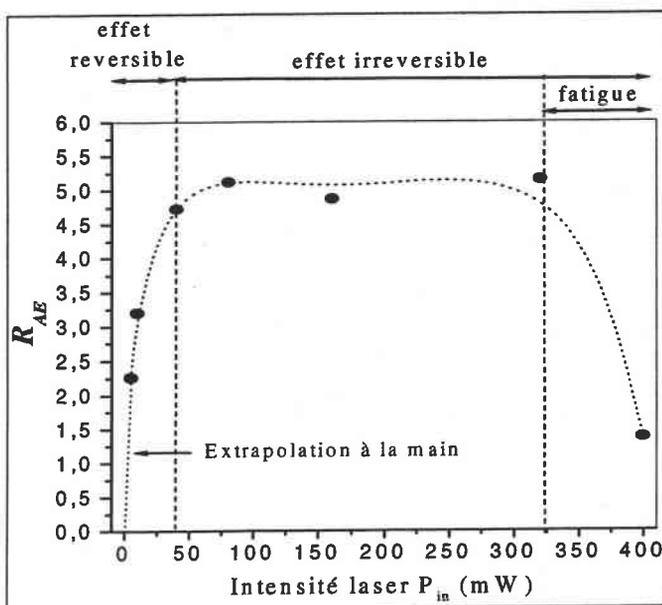


Fig.III-B-9 : Variation du rapport $R_{AE} = \frac{I[A_i(TO_i)]}{I[E(TO_1)]}$ en fonction de l'intensité laser P_{in} dans les spectres Raman enregistrés dans la configuration $\overline{Y}(xy)\overline{X}$.

L'extrapolation entre 0 et 5 mW est faite à la main. Le point rouge correspond à la première mesure avec $P_{in} = 400 \text{ mW}$. Les mesures en puissance sont effectuées sur un nouveau point de focalisation.

La figure [Fig.III-B-9] montre l'évolution des intensités relatives en fonction de la puissance. Pour les faibles puissances $P_{in} < 40$ mW, R_{AE} varie linéairement en fonction de P_{in} , tandis que pour les puissances intermédiaires 40 mW $< P_{in} < 320$ mW R montre une saturation. Au-delà de 320 mW une dégradation des intensités des modes $\overline{A}_j(TO)$ est observée. Les spectres Raman sont obtenus sur la même région du cristal, irradiée en augmentant successivement la puissance du laser de 5 à 400 mW. La durée d'excitation pour chaque puissance est de 1000s déterminée (imposée) par la durée d'enregistrement d'un spectre Raman 1000 coup/s. On distingue clairement trois intervalles de puissance :

1) $0 < P_{in} < 40$ mW :

Variation linéaire des intensités relatives " \longrightarrow *effet réversible*

Dans cet intervalle de puissances, les spectres Raman sont reproductibles lorsque l'on fait varier la puissance dans les deux sens croissant et décroissant.

2) $40 < P_{in} < 320$ mW :

Saturation des intensités relatives " \longrightarrow *effet irréversible comportement hystérésis.*

Pour les puissance intermédiaires, les spectres Raman obtenus dans les deux sens sont différents, néanmoins, les modes interdits sont toujours plus intenses que les modes permis E.

Régénération possible par un traitement approprié (traitement thermique ou éclairage homogène)

3) $P_{in} > 320$ mW :

Dégradation des intensités des modes interdits " \longrightarrow *effet irréversible, fatigue du cristal.*

Dans ce cas, la zone éclairée est complètement endommagée, ce qui entraîne une dégradation dans les intensités de toutes les raies Raman activées, interdites et permises.

B.3.3. EFFET DE LA FATIGUE :

En effet, l'exposition à l'irradiation laser induit une diminution des intensités des modes interdits. Une telle diminution dépend de la puissance P_{in} et devient très évidente pour des puissances supérieures à 320 mW. La valeur de saturation est autour de 0.55 après une longue durée d'exposition laser avec des puissances élevées ($P_{in}=400$ mW, $t > 3000$ s). Ce résultat correspond à la fatigue (l'endommagement irréversible) induite dans le cristal. Ce type d'effet (la fatigue) reste presque constant pendant des semaines ou des mois après une forte irradiation. La figure [Fig. III-B-10] montre la différence entre les spectres Raman enregistrés

sur deux zones différentes, une zone endommagée et une zone fraîche où les modes interdits $\overline{A}_j(TO)$ deviennent plus intenses. Le spectre obtenu correspond à celui obtenu à 40 mW au début des mesures, avant l'endommagement de la zone irradiée. On constate une similitude dans les modes E, alors que les modes interdits $\overline{A}_j(TO)$ deviennent plus intenses, et le spectre obtenu correspond à celui enregistré au début des mesures à faible puissance avant l'endommagement de la zone irradiée.

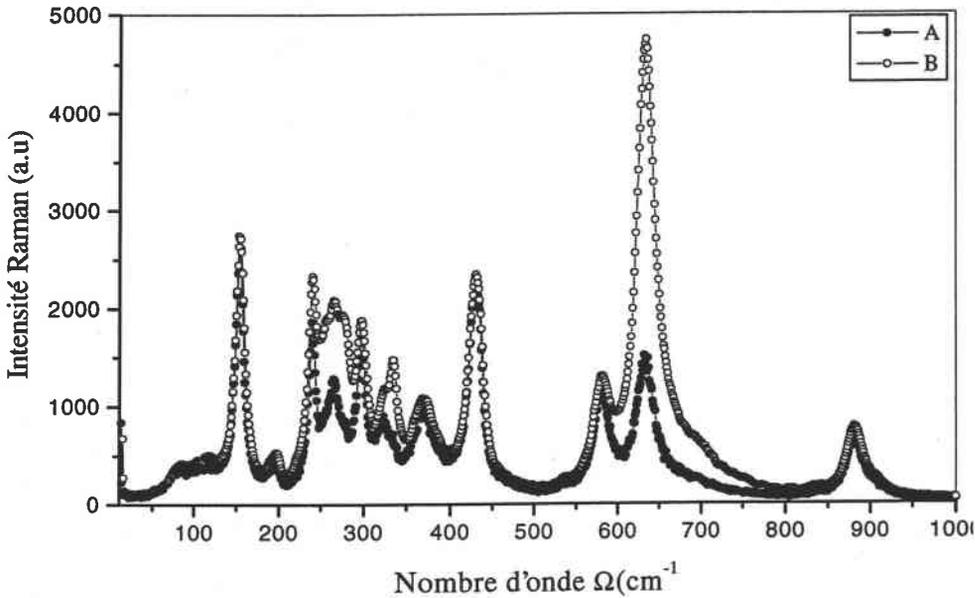


Fig. III-B-10: Spectre Raman obtenue dans la configuration $\overline{Y}(xy)\overline{X}$ avec $P_{in} = 40$ mW après la fatigue du cristal (l'endommagement de la zone irradiée après irradiation avec une puissance $P_{in} = 400$ mW). (A) spectre enregistré sur la zone endommagée, (B) spectre enregistré sur une zone fraîche loin de la zone endommagée.

En outre, il existe une très grande différence entre les basses et les fortes puissances : i) pour les faibles puissances les variations photo-induites observées sont réversibles, ii) après une forte irradiation il est impossible d'avoir les valeurs obtenues précédemment de R_{AE} spécifiques aux faibles puissances. Dans le dernier cas, le rapport R_{AE} a toujours des valeurs inférieures à celles observées avant l'irradiation avec les fortes puissances. L'aspect de ces changements irréversibles des intensités Raman des modes interdits coïncide avec la dynamique d'effet appelé « endommagement optique »^{2,16} se manifestant avec la défocalisation du faisceau laser à l'intérieur et après le cristal. On note que l'endommagement optique est la conséquence directe de l'effet photoréfractif, qui déforme le faisceau à l'intérieur du volume diffusant au cours des mesures Raman⁹.

B.3.4. EFFET DE LA LONGUEUR DE LA DISTANCE DE PROPAGATION

Pour examiner l'influence directe de la défocalisation du faisceau incident sur les spectres Raman obtenus, nous avons bloqué la lumière diffusée de la moitié supérieure de distance de propagation démontrant un signe de fatigue (endommagement optique) significatif après illumination avec des puissances élevées. Les intensités Raman de toutes les raies interdites chutent simultanément d'un facteur de 3 à 4, au lieu de la valeur prévue c.à.d. un facteur de 2 [Fig.III-B-11].

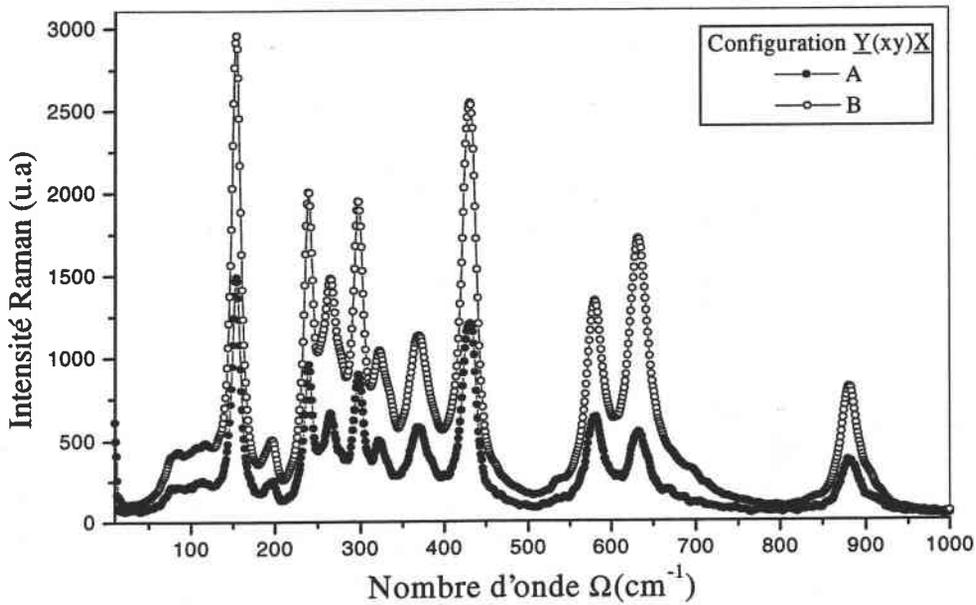


Fig.III-B-11 : spectres Raman obtenus dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ avec $P_{in} = 40$ mW. Après la fatigue du cristal causée par la longue durée d'irradiation avec des puissances élevées (320-400) mW, $t = 1$ h. (A) spectre obtenu avec un écran devant la fente du monochromateur qui bloque la moitié du volume diffusant, (B) spectre obtenu sans écran.

Cela signifie que l'intensité Raman n'est pas proportionnelle à la longueur de la zone irradiée en présence de l'endommagement optique. Une telle proportionnalité ainsi qu'une relation linéaire entre les intensités Raman et la puissance était considérée dans les travaux précédents³⁻⁵ pour les évaluations quantitatives des intensités Raman.

Le désaccord dans les résultats [Tableau III-B-1] est dû à la déformation géométrique du faisceau induite par l'endommagement optique aussi bien que les changements photo-induits dans les valeurs des composantes du tenseur de la polarisabilité.

B.3.5. EFFET DE LA TRAJECTOIRE DE PROPAGATION

Des études antérieures⁹ ont montré qu'un changement de la trajectoire du faisceau incident dans les cristaux dopé Fer dû à l'effet photoréfractif, résulte dans une diminution significative de l'intensité Raman qui dépend de la longueur de propagation du faisceau dans le cristal. D'ailleurs, il a été établi^{2,9} que l'amplitude de la variation de l'intensité est directement proportionnelle aux variations de l'indice de réfraction.

Nous avons mesuré des spectres Raman dans la configuration $\bar{Y}(xy)X$ sur différents points de la zone endommagée parcourue par le faisceau laser. Nos résultats expérimentaux présentés sur la figure [Fig.III-B-12], montrent que les modes interdits deviennent plus intenses lorsque l'on parcourt une zone endommagée plus grande.

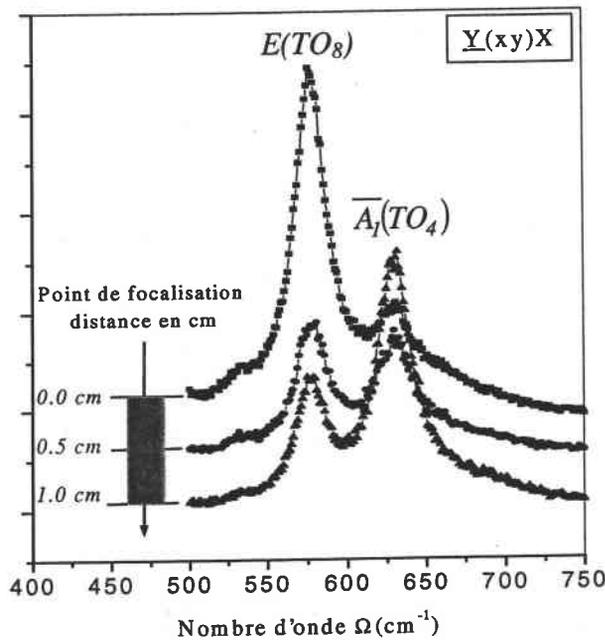


Fig.III-B-12 : Fragment du spectre Raman obtenu dans la configuration $\bar{Y}(xy)X$, avec une puissance $P_{in} = 40$ mW pour différents points de focalisation dans le cristal

Ce résultat montre l'existence d'une inhomogénéité spatiale significative de la perturbation de la diffusion Raman le long de la direction de propagation du faisceau laser endommagé dans les cristaux congruents. Cette inhomogénéité est spécifique à l'endommagement optique induit dans les cristaux de LiNbO₃.

B.4. RESISTANCE A L'ENDOMMAGEMENT OPTIQUE

Dans cette partie, nous avons comparé trois échantillons de LiNbO_3 de compositions différentes, un congruent et deux cristaux stœchiométriques obtenus avec deux techniques différentes : ajout du potassium K% (STK) et traitement VTE (STV), ainsi qu'un cristal LiTaO_3 de composition congruente, afin d'évaluer la résistance à l'endommagement optique de deux matériaux de la même famille. Les spectres Raman obtenus sur les trois cristaux de LN sont présentés sur la figure [Fig.III-B-13].

Les résultats montrent que les modes interdits sont plus intenses dans le cas du congruent. Par exemple, la raie $\bar{A}_1(\text{TO}_4)$ est 13 fois moins intense dans STK et 6 fois moins intense dans STV. Ce résultat est en bon accord avec la littérature, où toutes les études montrent que les cristaux de composition stœchiométrique résistent mieux à l'endommagement optique que les cristaux de composition congruente.

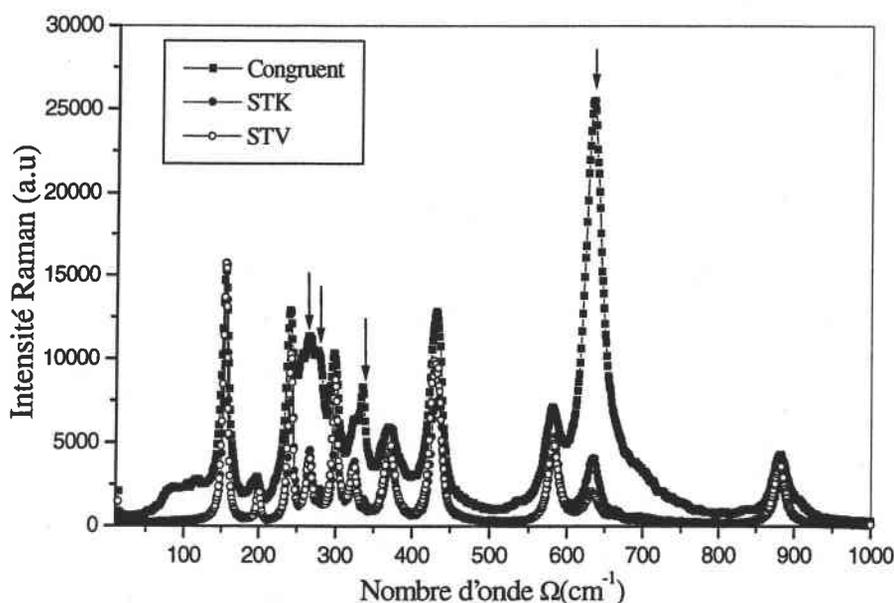


Fig.III-B-13: Spectres Raman de LN obtenus dans la configuration $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ avec $P_{in} = 40 \text{ mW}$ montrant l'influence de la stœchiométrie sur les intensités des modes interdits.

La comparaison des spectres obtenus sur les cristaux STK et STV, montre que les cristaux STV sont moins dommageables que les cristaux STK. Ceci est dû à : *i*) le nombre de défauts intrinsèques présents dans le cristal, *ii*) la présence des impuretés.

Dans les mêmes configurations utilisées précédemment, nous avons enregistré des spectres Raman sur un cristal LiTaO_3 [Fig.III-B-14].

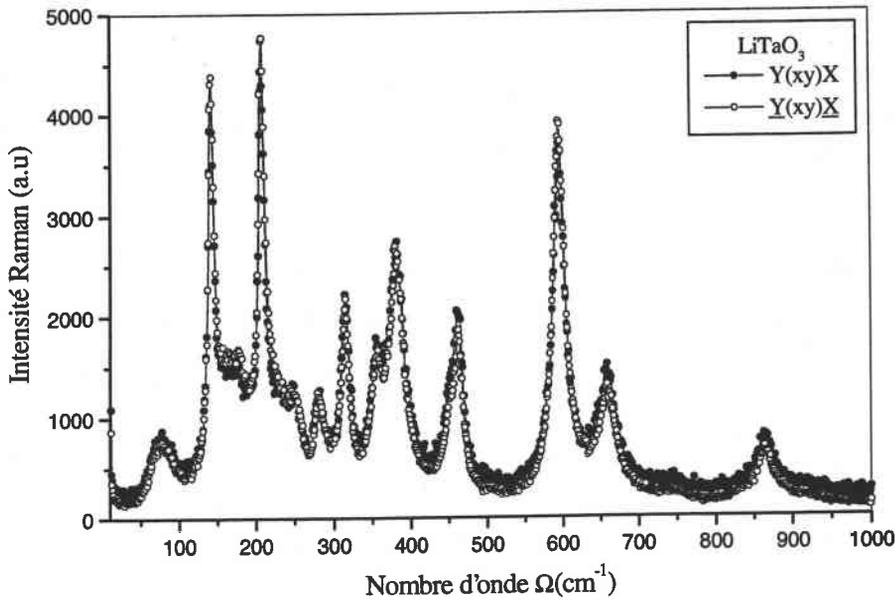


Fig.III-B-14 : Spectres Raman de LT obtenus dans la configuration avec $P_{in} = 16mW$ montrant l'équivalence des configurations $Y(xy)X$ et $\bar{Y}(xy)\bar{X}$

L'équivalence des deux configurations $Y(xy)X$ et $\bar{Y}(xy)\bar{X}$ montre l'absence d'un effet photoréfractif significatif, capable de provoquer l'endommagement du cristal, et par la suite des variations induites sur les spectres Raman. Ceci nous mène à conclure que $LiTaO_3$ résiste beaucoup mieux à l'endommagement optique que $LiNbO_3$.

B.5. CONCLUSION

Nous avons montré aussi que l'effet PR atteint des grandeurs significatives même dans les cristaux nominalemt purs. A partir de l'analyse des spectres Raman obtenus dans différentes configurations, nous avons montré que la présence d'un champ de charge d'espace et des courant PV dans certaines directions cristallographiques, sont à l'origine de la rupture des règles de sélection de la diffusion Raman. En effet la présence de ces phénomènes est à l'origine des déformations locales de la symétrie cristalline. A partir des variations des intensités relatives des modes interdits en fonction de la puissance, nous avons pu évaluer les intervalles de pré-endommagement du matériau.

La comparaison entre des cristaux de différentes compositions montre que le cristal stœchiométrique résiste mieux à l'endommagement optique qu'un cristal congruent. Ceci montre que les défauts intrinsèques influent sur les propriétés photoréfractives de LN.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES:

- [1] O. Althoff, and E. Kratzig, *Proc. SPIE* **1273**, 12 (1990).
- [2] D. W. Wilson, E.N. Glytsis, N.F. Hartman, and T.K. Gaylord, *J. Opt. Soc. Am. B* **9**, (1992) 1714
- [3] S.M. Kostritskii, *Ferroelectrics* **83** (1988) 75
- [4] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* **58** (1991) 672
- [5] U.B. Ramabadran, H.E. Jackson, and J.T. Boyd, *J. Appl. Phys.* **73** N° 3 (1993) 1492
- [6] J. C. Chon, W. Feng and A. R. Mickelson, *Applied Optics* **32** N° 36 (1993) 7572
- [7] W.D. Johnston, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 3494
- [8] I.P. Kaminow, and W.D. Johnston, *Phys. Rev.* **160** (1967) 519
- [9] M. Nippus, *Z. Naturforsch.* **31a**, (1976) 231
- [10] E.A. Anastassakis, Morphic effects in lattice dynamics in «*Dynamical Properties of Solids*», eds. G.K. Horton and A.A. Maradudin, v.4, (1980), pp.157-375, North-Holland
- [11] B.I. Sturman and V. M. Fridkin "The photovoltaic and photorefractive effects in noncentrosymmetric materials" volume 8 in the Ferroelectricity and related phenomena series, Ed. Gordon and Breach Science Publishers (1992)
- [12] G. Chanussot, and A.M. Glass, *Phys. Lett. A* **59** (1976) 405
- [13] M.I. Dyakonov, and A.S. Furman, *Comments Condens Mat. Phys.* **16** (1992) 19
- [14] A. Anikeev, L.G. Reznik, B.S. Umarov, and J.F. Scott, *Ferroelectrics Lett.* **3** (1985) 8
- [15] N. Ohnisi, *Jap. J. Appl. Phys.* **16**, (1977) 1451
- [16] J. Feinberg, *J. Opt. Soc. Am.* **72** (1982) 46

Chapitre IV

ESTIMATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES RELATIFS

Dans ce chapitre nous abordons les propriétés électro-optiques de LN. Dans cette étude préliminaire, effectuée sur un cristal de composition congruente, nous nous intéressons au rapport des différentes contributions (ionique et électronique) à l'effet EO. Nous nous limitons au calcul de deux coefficients r_{22} et r_{51} , obtenus dans la même configuration expérimentale.

INTRODUCTION

On considère un milieu transparent caractérisé par le tenseur réel d'indice $\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$. L'application d'un champ électrique E induit une variation dans les composantes du tenseur, et le matériau devient biréfringent. Cet effet est appelé l'effet électro-optique. Comme les variations attendues sont relativement faibles, on peut développer $\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij}$ en fonction de E en gardant les termes d'ordre inférieur. Les effets importants proviennent des deux termes linéaire et quadratique. Donc on peut écrire :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l \dots \dots \dots (1)$$

La partie linéaire détermine l'effet *Pockels* qui représente l'objet de notre étude, cependant la partie quadratique est connue sous le nom de l'effet *Kerr*.

1. DESCRIPTION DE L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE

1.1 EFFET ELECTRO-OPTIQUE LINEAIRE :

L'effet électro-optique linéaire dit l'effet *Pockels*, est présent dans les cristaux non centro-symétriques. Il est décrit par un tenseur d'ordre 3 des coefficients électro-optiques r_{ijk} , qui sont définis en terme de variation du tenseur d'imperméabilité B_{ij} . Ce dernier est donné en fonction de l'indice de réfraction n_{ij} et de la susceptibilité χ_{ij} du matériau aux fréquences laser ω_L par la formule suivante :

$$B_{ij} = \frac{1}{n_{ij}^2} = \frac{1}{1 + \chi_{ij}} \dots \dots \dots (2)$$

avec $n_{ij}^2 = 1 + \chi_{ij} \dots \dots \dots (3)$

La susceptibilité χ , la permittivité ϵ_{jk} et la permittivité relative ϵ'_{jk} sont reliées entre elles par :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0 [1 + \chi_{ij}] = \epsilon_0 \epsilon'_{ij} \dots \dots \dots (4)$$

où ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F / m$).

En combinant les équations (1) et (2), on peut déduire la définition de l'effet *Pockels* dans le cas d'un champ de modulation E_k de pulsation ω_m en interaction avec le champ laser E_L de pulsation ω_L ¹:

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = dB_{ij} = \sum_k r_{ijk} E_k \dots\dots\dots(5)$$

E_k : la $k^{ième}$ composante du champ électrique externe appliqué du cristal
avec :

$$dB_{ij} = \frac{d\chi_{ij}}{\epsilon_{ii}^2 \epsilon_{jj}^2} \dots\dots\dots(6)$$

Les indices i et j sont séparés de l'indice k , car ces indices peuvent être échangés sans affecter les résultats.

Il existe une autre définition de l'effet *Pockels* utilisant la polarisation induite dans le matériau. En effet, l'application d'un champ électrique dans la direction k induit une polarisation P_k donnée par la formule :

$$P_k = \epsilon_0 \sum_l (\epsilon_{kl} - \delta_{kl}) E_k \dots\dots\dots(7)$$

$\delta_{kl} = 1$ pour $k = l$, et $\delta_{kl} = 0$ pour $k \neq l$.

Dans ce cas la dépendance des indices de réfraction en fonction de la polarisation induite peut être traduite par la relation suivante :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = dB_{ij} = \sum_k f_{ijk} P_k \dots\dots\dots(8)$$

avec f_{ijk} le coefficient de polarisation optique, et P_k la composante de la polarisation suivant la direction k .

En reliant les équations (5), (6) et (7) on peut déterminer les coefficients électro-optiques $r_{ij,k}$:

$$r_{ij,k} = \epsilon_0 \sum_l f_{ijl} (\epsilon_{kl} - \delta_{kl}) \dots\dots\dots(9)$$

On note que $r_{ij,k}$, f_{ijk} , ϵ_{ij} dépendant de la fréquence du champ électrique ω_m (fréquence de modulation) et de la fréquence du champ du champ ω_L (fréquence optique).

1.2 DIFFERENTES CONTRIBUTIONS A L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE

Comme nous l'avons vu au paragraphe précédent, les coefficients EO dépendent à la fois de la fréquence champ laser et de celle de la modulation du champ électrique. Cette dernière est comprise entre les fréquence de résonances acoustiques ω_a et optiques ω_o . Selon

le domaine de fréquence de ω_m , on peut distinguer deux réponses électro-optiques différentes du matériau correspondantes aux basses et aux hautes fréquences respectivement.

Si $\omega_m < \omega_a$ le matériau se déforme librement, et dans ce cas on parle de coefficient EO libre ou à contrainte constante $r_{ij,k}^T$. Cependant, si $\omega_a < \omega_m < \omega_b$ le matériau est bloqué et le coefficient EO associé est dit coefficient à déformation constante $r_{ij,k}^S$.

1.2.1 Contribution piézoélectrique ($\omega_m < \omega_b$)

Soit S_{lm} la déformation du cristal dans la direction lm , on peut alors écrire l'équation (5) sous la forme suivante :

$$dB_{ij}(\omega_L) = \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial E_k(\omega_m)} dE_k(\omega_m) + \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial S_{lm}} dS_{lm} \dots\dots\dots(10)$$

On peut décomposer le premier terme en un effet direct dû au champ et à un effet indirect via la déformation provoquée par l'application du champ

$$\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right]_{S_{lm}=cst} = \left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right]_{E_k=cst} + \left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dS_{lm}} \right]_{E_k=cst} \frac{dS_{lm}}{dE_k(\omega_m)} \dots\dots\dots(11)$$

l'équation (10) définit les différentes contributions aux effets électro-optiques à basses fréquences.

$\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right]_{S_{lm}=cst}$ caractérise l'effet EO du cristal dit bloqué. Le coefficient EO associé à cette

contribution est noté $r_{ij,k}^S(\omega_L, \omega_m)$, et il est mesurable seulement pour les fréquence supérieures aux fréquences de résonances.

$\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dS_{lm}} \right]_{E_k=cst}$ décrit l'effet élasto-optique à champ constant correspond aux variation de

l'indice de réfraction due à la déformation du cristal. Cet effet est représenté par le tenseur de la constante élasto-optique $p_{ij,lm}$.

$\frac{dS_{lm}}{dE_k(\omega_m)}$ correspond à l'effet piézoélectrique décrivant la variation de la longueur du cristal sous l'action du champ électrique. Ce terme mesuré à basse fréquences est noté $d_{lm,k}$.

On peut donc écrire l'équation (10) sous la forme :

$$r_{ij,k}^T(\omega_L, \omega_m) = r_{ij,k}^S(\omega_L, \omega_m) + \sum_{l,m=1}^3 p_{ij,lm} d_{k,lm} \dots\dots\dots(12)$$

1.2.2 Contribution ionique et électronique ($\omega_b < \omega_m < \omega_b$)

Au-delà des fréquences acoustiques, le cristal ne répond plus aux déformations associées, et il est considéré comme bloqué. Dans ce cas seul le coefficient $r_{ij,k}^S$ contribue à l'effet EO. A partir de (11) et (10) on peut écrire :

$$r_{ij,k}^S = \underbrace{\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right]_{S_{lm}=cst}}_{(1)} = \underbrace{\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \right]_{E_k=cst}}_{(1)} \underbrace{\left. \frac{\partial Q_k}{\partial E_k(\omega_m)} \right]_{Q_k=cst}}_{(2)} + \underbrace{\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right]_{Q_k=cst}}_{(2)} \dots\dots\dots(13)$$

où Q_k est la coordonnée généralisée associée à la vibration ionique dans la direction k. Dans l'équation (12) le premier terme qu'on note $r_{ij,k}^{io}$ représente la contribution ionique du réseau, rattachée aux vibrations ioniques le long de la direction k. Le second terme noté $r_{ij,k}^{el}$ correspond à la contribution électronique due à l'interaction directe du champ électrique avec les électrons La formule (12) sera écrite comme suit

$$r_{ij,k}^S = r_{ij,k}^{io} + r_{ij,k}^{el} \dots\dots\dots(14)$$

en tenant compte des équations (6) et (12), on peut écrire

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij,k}^{io} = \left. \frac{-I}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \right]_{E_k=cst} \\ r_{ij,k}^{el} = \left. \frac{-I}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \right]_{Q_k=cst} \end{array} \right. \dots\dots\dots(15)$$

2. MODELE RELIANT L'EFFET EO ET LA DIFFUSION RAMAN

La séparation de l'effet EO en deux parties ionique et électronique (eq 14), nous aidera à comprendre l'origine microscopique des mécanismes physiques de l'effet EO. Pour illustrer les différents processus physiques associés aux vibrations du réseau, on considère la perturbation de la constante diélectrique par l'excitation thermique des modes de phonons optiques, exemple le processus de la diffusion Raman.

Pour un phonon optique polaire donné, sa fréquence est séparée en deux branches, une transversale (TO) et l'autre longitudinale (LO) sous l'effet d'un champ électrique macroscopique. Ce champ augmente la valeur de la constante de force et, par conséquent, la fréquence LO est supérieure à la fréquence TO associée. En conséquence, les deux modes TO et LO induisent des fluctuations dans la constante diélectrique aux fréquences optiques, dues aux mouvements nucléaires eux-mêmes, mais les modes LO apportent une contribution

purement électronique à l'effet EO via la dépolarisation du champ électrique agissant directement sur les électrons. Dans leurs travaux, Kaminov et Johnson² et Johnson³ ont montré comment séparer les r^s et r^{el} en utilisant les résultats de la diffusion Raman pour les modes TO et LO.

On considère l'influence des modes TO et LO sur le tenseur constante diélectrique ϵ_{ij} . Les fluctuations dans le tenseur ϵ_{ij} peuvent être écrites:

$$\Delta\epsilon_{ij}^{TO} = \sum_{TO} \sum_k \left. \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial Q_k^{TO}} \Delta Q_k^{TO} \right]_{E_k = cst} \dots\dots\dots(16)$$

pour les modes TO et

$$\Delta\epsilon_{ij}^{LO} = \sum_{LO} \sum_k \left[\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial Q_k^{LO}} \right]_{E_k = cst} + \left(\frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial E_k^{LO}} \right)_{Q_k = cst} \left(\frac{\partial E_k^{LO}}{\partial Q_k^{LO}} \right) \Delta Q_k^{LO} \dots\dots\dots(17)$$

pour les modes LO,

où Q_k est la coordonné normale associée aux modes TO et LO.

Les polarisabilités différentielles Raman α_{ij} et β_{ij} associées aux modes TO et LO respectivement ; sont définies par les variations de la susceptibilité $d\chi_{ij}$. Pour des ondes incidentes et diffusées polarisées respectivement selon les directions i et j, et en tenant compte des équations (4) et (17), ces polarisabilités s'expriment par :

$$\left\{ \begin{aligned} \alpha_{ij} &= \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k^{TO}} = \sum_{TO} \sum_k \left. \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k^{TO}} \right]_{E_k = cst} \dots\dots\dots(a) \\ \beta_{ij} &= \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k^{LO}} = \sum_{LO} \sum_k \left[\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k^{LO}} \right]_{E_k = cst} + \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k^{LO}} \right)_{Q_k = cst} \left(\frac{\partial E_k^{LO}}{\partial Q_k^{LO}} \right) \dots\dots\dots(b) \end{aligned} \right. \dots\dots\dots(18)$$

En effet, ces polarisabilités sont liées directement à l'intensité des modes Raman $I_{ij,k}$. Cette dernière appelé section efficace de diffusion Raman noté $S_{ij,k}$ est donnée pour le cas d'une diffusion Stokes pour les modes TO et LO par les expression suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} S_{ij,k}^{TO} &= I_{ij,k}^{TO} = \frac{g_{ij,k}^{TO} \hbar [n(\omega_{TO}) + 1] (\omega_L - \omega_{TO})^4}{2 \omega_{TO}^2 c^4} \alpha_{ij,k}^2 \dots\dots\dots(a) \\ S_{ij,k}^{LO} &= I_{ij,k}^{LO} = \frac{g_{ij,k}^{LO} \hbar [n(\omega_{LO}) + 1] (\omega_L - \omega_{LO})^4}{2 \omega_{LO}^2 c^4} \beta_{ij,k}^2 \dots\dots\dots(b) \end{aligned} \right. \dots\dots\dots(19)$$

$g^{ij,k}$ un facteur relatif aux conditions géométriques de l'expérience, \hbar la constante de Planck ($6.62 \cdot 10^{-34}$ J.s), $n(\omega)$ facteur de population de Bose -Einstein, $\omega_L - \omega_{TO, LO}$ les fréquences absolues diffusées et c la célérité de la lumière (3.10^8 m/s).

Etant donné que la fréquence laser ω_L est très grande devant ω_{TO} et ω_{LO} , l'approximation de l'équation (19) nous permettra d'écrire les polarisabilités sous la forme suivante :

$$\begin{cases} \alpha_{ij} = \sqrt{\frac{\omega_{TO}}{n(\omega_{TO})+1}} \frac{I_{ij,k}^{TO}}{g_{ij,k}^{TO}} & (a) \\ \beta_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{LO}}{n(\omega_{LO})+1}} \frac{I_{ij,k}^{LO}}{g_{ij,k}^{LO}} & (b) \end{cases} \dots\dots\dots(20)$$

2.1 CONTRIBUTION A L'EFFET EO ASSOCIEE AUX MODES TO

Pour un mode donné N polarisé dans la direction k , et à partir des équations (6), (7) et (8), le coefficient de polarisation optique peut être écrit sous la forme suivante :

$$f_{ij,k}^N = \left. \frac{-1}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_k}{\partial Q_k} \right]_{E_k=cst} \frac{\partial Q_k}{\partial P_k} \dots\dots\dots(21)$$

Sachant que la force d'oscillateur $\Delta\epsilon_k$ responsable de l'éclatement d'un mode polaire en deux composantes TO et LO, et la polarisation induite P_k sont reliées respectivement à la charge effective du mode N par les formules suivantes :

$$\Delta\epsilon_k = \frac{e_{k,TO}^*}{\omega_{k,TO}^2} \dots\dots\dots(22-a)$$

$$P_k = e_k^* Q_k \dots\dots\dots(22-b)$$

avec

$$e_{k,TO}^* = \epsilon_k(\infty) e_{k,LO}^* \dots\dots\dots(22-c)$$

et en tenant compte de l'équation (7) qui nous donne :

$$\frac{\partial Q_k}{\partial E_k} = \frac{\epsilon_0 \chi_k}{e_k^*} \dots\dots\dots(23)$$

on peut aboutir à

$$\begin{cases} \alpha_{ij,k} = -\epsilon_{ii}\epsilon_{jj} e_{k,TO}^* f_{ij,k} \\ r_{ij,k}^{io} = \epsilon_0 \chi_k f_{ij,k} = \epsilon_0 \Delta\epsilon_k f_{ij,k} \end{cases} \dots\dots\dots(24)$$

en combinant les équations (15-a), (22), et (25), la contribution ionique caractéristique du modes TO sera donnée par la formule suivante

$$r_{ij,k}^{io} = \frac{-\varepsilon_0 \sqrt{\Delta\varepsilon_k}}{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \frac{1}{\omega_{TO}} \alpha_{ij,k} \dots\dots\dots(25)$$

2.2 CONTRIBUTION A L'EFFET EO ASSOCIEE AUX MODES LO

En procédant de la même manière, on peut écrire facilement l'équation (18-b) sous la forme :

$$\beta_{ij,k} = \frac{e_{k,LO}^*}{e_{k,TO}^*} \left(\alpha_{ij,k} - \varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj} r_{ij,k}^{el} \frac{\partial E_k}{\partial Q_{k,TO}} \right) \dots\dots\dots(26)$$

en substituant (23) dans (26) on trouve

$$\beta_{ij,k} = \frac{\alpha_{ij,k}}{\varepsilon_k(\infty)} \left(1 + \frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} \right) \dots\dots\dots(27)$$

en remplaçant $r_{ij,k}^{io}$ par sa valeur donnée par l'équation (25), on peut déterminer la contribution électronique associée aux mode LO :

$$r_{ij,k}^{el} = \frac{-\varepsilon_0 \sqrt{\Delta\varepsilon_k}}{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \frac{1}{\omega_{TO}} \left[\varepsilon_k(\infty) \beta_{ij,k} - \alpha_{ij,k} \right] \dots\dots\dots(28)$$

2.3 RAPPORT DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS A L'EFFET EO

Pour un même coefficient EO, le rapport des contributions électroniques et ioniques peut être déterminé à partir de l'équation (27)

$$\frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} = \varepsilon_k(\infty) \frac{\beta_{ij,k}}{\alpha_{ij,k}} - 1 \dots\dots\dots(29)$$

Dans le cas de deux coefficients différents $r_{ij,k}$ et $r_{lm,n}$, les équations (25), (28) et (29) peuvent être généralisées, et les différents rapports des différentes contributions peuvent être déterminés facilement.

3. APPLICATION A LiNbO_3 PUR

3.1 CORRESPONDANCE ENTRE LE TENSEURS EO ET LE TENSEUR RAMAN

Le tenseur EO est présenté sous forme matricielle, en utilisant une notation contractée (dite notation de Voigt), où on contracte les indices $ij = m$ selon la convention suivante :

11 → 1		
21 = 12 → 6	22 → 2	
31 = 13 → 5	32 = 23 → 4	33 → 3

LiNbO_3 appartient au groupe de symétrie $C3v$. Le tenseur EO pour ce dernier est donnée par :

$$r_{ij,k} = r_{m,k} = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

et le tenseur Raman par :

$$A_f(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

Les coefficients EO peuvent s'exprimer en fonction des variations de la susceptibilité du milieu (eq.5 et 6).

$$r_{ij,k} \propto \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \dots\dots\dots(30)$$

Cependant les différents éléments du tenseur Raman (polarisabilité différentielle) sont obtenus à partir des variations de la susceptibilité du cristal. En effet, $\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k}$ correspond à un mode Raman polarisé selon k dû à l'activation de l'élément du tenseur Raman ij .

Ainsi le développement de l'équation (30) nous permettra d'établir une relation entre les différents coefficients EO et les différentes configurations de diffusion Raman expérimentales fournissant les modes TO et LO.

L'équation (20) montre l'existence d'un paramètre géométrique $g_{ij,k}$. Ce dernier n'est pas accessible expérimentalement, d'où l'intérêt de travailler dans le même plan de diffusion, car il est le même pour les modes TO et LO.

Si par exemple les modes TO et LO sont obtenus à partir des plans de diffusion différents, ou avec deux types de diffusion différentes (à 90° et à 180°), une normalisation est nécessaire pour le passage d'un plan à un autre pour éliminer le paramètre $g_{ij,k}$ lors du calcul relatif des différents coefficients EO.

Sur le tableau suivant nous reportons la correspondance entre les coefficients EO et les configurations de diffusion Raman.

Configurations	Modes activés	Variation de la susceptibilité χ_{ij}	Coefficient EO et ONL attendus	
			$r_{ij,k}$	$d_{i,jk}$
X(zz)Y	$A_{1,b}^{TO}(z)$	$\frac{\partial \chi_{33}}{\partial E_3}$	r_{33}	d_{33}
X(zx)Y	$E_d^{TO+LO}(x)$	$\frac{\partial \chi_{31}}{\partial E_1}$	r_{51}	d_{31}
X(yz)Y	$E_d^{TO+LO}(y)$	$\frac{\partial \chi_{23}}{\partial E_2}$	$r_{42}=r_{51}$	$d_{24}=d_{31}$
X(yx)Y	$E_c^{TO+LO}(x)$	$\frac{\partial \chi_{21}}{\partial E_1}$	$r_{61}=-r_{22}$	d_{22}

Tableau IV-1 : Correspondance entre les configurations Raman et les coefficients EO et ONL

Dans la géométrie utilisés X($\alpha\beta$)Y, seuls les modes E(TO et LO) sont activés ensemble. Les coefficients correspondant sont r_{51} et r_{22} . Dans le cas des modes A_1 , seule la partie ionique du coefficient EO correspondant r_{33} est accessible, en raison de l'absence des modes A_1 (LO). L'évaluation de la partie électronique dans ce cas, nécessite la détermination des modes A_1 (LO) à partir d'une autre configuration, par exemple X(yy)X.

Dans notre étude, nous nous contenterons de calculer les différentes contributions ionique et électronique dans les coefficients EO r_{22} et r_{51} .

3.2 DETERMINATION DES DIFFERENTES CONTRIBUTIONS DANS R_{22} ET R_{51}

Nous avons mesuré les spectres Raman dans la géométrie X($\alpha\beta$)Y à l'aide d'un laser Ar ionisé avec une puissance de 400 mW. Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés au dessous.

3.2.1 Calcul du rapport des contribution ioniques et électroniques

a. Cas du même coefficient

Comme le montrent les équations (20) et (29), le rapport $\frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}}$ peut être calculé à partir des intensités des modes $E_c(TO + LO)$ et $E_d(TO + LO)$ pour les coefficients r_{22} et r_{51} respectivement en utilisant la relation suivante :

$$\frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} = \epsilon_k(\infty) \frac{\sum_{m=1}^9 \beta_{ij,k}^{LOm}}{\sum_{n=1}^9 \alpha_{ij,k}^{TON}} - 1 \dots\dots\dots(31)$$

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau suivant

Configuration	Modes Raman	Polarisabilité différentielle	Calcul	Expérience ⁴
X(yx)Y	$E_c(TO)$	$\sum \alpha_{22} = 47943$	$\frac{r_{61}^{el}}{r_{61}^{io}} = \frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 3.48$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 0.32$
	$E_c(LO)$	$\sum \beta_{22} = 39891$		
X(zx)Y	$E_d(TO)$	$\sum \alpha_{51} = 83963$	$\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}} = 1.75$	-
	$E_d(LO)$	$\sum \beta_{51} = 42606$		

Tableau IV-2 : Comparaison entre les calculs des contribution électronique et ioniques dans le cas d'un même coefficient r_{22} avec les résultats expérimentaux

b. Cas de deux coefficients différents r_{22} et r_{51}

Le calcul des rapports des différentes contributions dans le cas de coefficients EO différents et possible [eq29]^{5,6}. Pour cela nous avons besoin de calculer la constante $\Delta\epsilon_k$ de force, et par la suite nous pouvons déduire la constante diélectrique ϵ_k . Sur le tableau [Tableau IV-2] nous présentons nos résultats pour $\Delta\epsilon_k$ et les rapports $\frac{r_{51}^{io}}{r_{22}^{io}}$, $\frac{r_{51}^{el}}{r_{22}^{el}}$ et $\frac{r_{51}^S}{r_{22}^S}$ obtenus dans les mêmes configurations précédentes.

Configuration	Notre calcul				Expérience ⁷
	$\Delta\epsilon_1$	$\frac{r_{51}^{io}}{r_{22}^{io}}$	$\frac{r_{51}^{el}}{r_{22}^{el}}$	$\frac{r_{51}^S}{r_{22}^S}$	$\frac{r_{51}^S}{r_{22}^S}$
X(yx)Y	55.00	2.00	0.54	0.85	0.82
X(zx)Y	56.00				

Tableau 2 : Comparaison entre les calculs des contribution électronique et ioniques dans le cas de deux coefficient différents r_{22} et r_{51} avec les résultats expérimentaux

3.2.2 Interprétation des résultats :

Nos résultats montrent que la contribution électronique est beaucoup plus grande que la contribution ionique dans le cas du coefficient r_{22} que r_{51} . La valeur de $\Delta\epsilon_l$ est la même pour les deux configurations choisies, ce qui est en bon accord avec la valeur attendue par le modèle. Cette valeur nous permettra de remonter à la constante diélectrique ϵ_l

$$\epsilon_l = \Delta\epsilon_l + \epsilon_l(\infty), \text{ avec } \epsilon_l(\infty) = n_o^2 = 5.4256$$

La différence entre nos calculs et l'expérience observée sur le rapport $\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}}$ est due à la contribution de l'effet photoréfractif présent dans la partie électronique. Cette contribution disparaît dans le cas des rapports des coefficients $\frac{r_{51}^s}{r_{22}^s}$, où nos résultats sont en bon accord avec l'expérience. Malheureusement, il n'y a pas d'autres résultats expérimentaux concernant r_{51} qui nous permettraient de comparer avec nos résultats.

Comme nous l'avons démontré au chapitre précédent, les intensités Raman sont trop influencées par la présence de l'effet photoréfractif dans les cristaux de LN. Ce paramètre est important dans le calcul relatif des coefficients EO, d'où l'intérêt de travailler avec des faibles puissances, et de choisir une longueur d'onde dans le rouge afin d'éliminer l'effet PR.

Ce résultat préliminaire montre qu'on peut utiliser la spectroscopie Raman pour évaluer les différentes contributions ioniques et électroniques à l'effet EO.

Une étude approfondie est nécessaire pour comprendre l'origine des coefficients EO. En perspective de ce travail, une étude complète en fonction de la composition et de la concentration du dopage, est prévue pour déterminer le rôle des défauts intrinsèques et extrinsèques dans les effets EO. Aussi, une étude en fonction de la longueur d'onde et de la puissance laser, est nécessaire pour évaluer la contribution des effets photoréfractifs dans les intensités Raman, et par suite dans les différentes contributions ioniques et électronique, ce qui nous permettra de s'approcher plus des valeurs des coefficients EO.

Références bibliographiques

- [1] I. P. Kaminov and E. H. Turne, *Proc. IEEE* **54** (1966) 1374
I. P. Kaminov and E. H. Turne, *Appl. Opt.* **5** (1966) 10
- [2] I. P. Kaminov and W. D. Johnson, *Phys. Rev.* **160** (3) (1969) 519
- [3] W. D. Johnson, *Phys. Rev. B.* **4** (8) (1967) 3494
- [4] F. Abdi, -Thèse- Université de Fes- Saïss 1998
- [5] P. Ney, -Thèse- Université de Metz 1998
- [6] P. Ney, A. Maillard, M. D. Fontana, K. Polgar, *JOSAB* **17** (7) (2000) 1158
- [7] K. F. Hulme, P. H. Davies, V. M. Cound, *J. Phys. C (Solid St. Phys)* **2** (1969) 855

CONCLUSION GENERALE

Nous nous sommes intéressés à l'étude par spectroscopie Raman de l'influence des défauts intrinsèques et extrinsèques sur les propriétés vibrationnelles, photoréfractives et électro-optiques des cristaux de LiNbO_3 purs et dopés. Cette technique est sensible aux déformations des réseaux cristallins, et la moindre perturbation se traduira par des variations des caractéristiques des raies Raman (intensité, fréquence et amortissement). Dans cette étude deux techniques de diffusion sont utilisées, la diffusion à angle droit (90°) et la retro-diffusion par microsonde Raman.

L'étude menée sur des cristaux purs de compositions différentes allant de la composition congruente (48.6%) à la composition quasi-stœchiométrie (49.9%), montre une importante influence des défauts intrinsèques sur les spectres Raman. L'interprétation de l'évolution des modes Raman en fonction de la composition en terme de modèle de défauts, montre que le modèle des lacunes de Nb (V_{Nb}) proposé par Marsch, est le plus probable.

Cette étude étendue à l'étude de l'effet des dopants (défauts extrinsèques) sur les propriétés vibrationnelles de LN, nous a permis de localiser les sites d'incorporation des différents dopants étudiés (Mg, Zn, Nd, Dy, Er). L'évolution de la largeur à mi-hauteur et la fréquence de certaines raies Raman en fonction de la concentration de Mg et Zn, interprétée sur la base du modèle des lacunes de Nb, a été utilisée pour déterminer les différents mécanismes de substitution de ces deux dopants dans LN. Nous avons montré l'existence d'un seuil ou concentration critique (4 mol%(Mg), 6 mol%(Zn)) pour laquelle l'ion dopant change de processus de substitution. En effet pour les faibles concentrations, inférieures au seuil, les ions Mg^{2+} (Zn^{2+}) s'incorporent sur le site A en repoussant les Nb_{Li} , énergétiquement instables, vers leurs propres sites B. Au-delà de cette concentration, les ions Mg^{2+} (Zn^{2+}) remplacent simultanément les ions Li^+ et Nb^{5+} . La similarité des résultats obtenus sur les deux dopants est en bon accord avec les résultats de la littérature qui montrent que Mg et Zn affectent de la même manière les propriétés physiques de LN. Cette étude confirme que la spectroscopie Raman peut être utilisée comme sonde de site de substitution des ions dopants.

Nous avons également montré que cette technique peut être utilisée pour étudier d'autres aspects, tel que l'effet photoréfractif et le calcul relatif des coefficients EO... Nous l'avons utilisé comme technique de caractérisation des effets photo-induits dans LN, en raison de la présence des centres photoréfractifs tel que le Fer et les Nb en anti-sites.

Les effets photo-induits se traduisent en général par des variations de l'indice de réfraction, la conversion partielle de polarisation et la défocalisation du faisceau laser.

L'effet PR se traduit en terme de diffusion du faisceau incident et de conversion partielle de polarisation (ordinaire- extraordinaire). L'étude de l'influence du faisceau laser sur les spectres Raman dans les cristaux dopés Fer, montrant un effet PR élevé, même à faibles puissances, montre que ce dernier se manifeste par l'activation des modes interdits par théorie des groupes. L'activation de ces modes dépend de la puissance du laser et de la durée de l'excitation.

L'étude en fonction de la puissance nous a permis de déterminer la puissance minimale pour laquelle la conversion de polarisation ($o \rightarrow e$) montre une saturation (conversion complète). Des mesures directes de l'état de polarisation de la lumière diffusée, confirment l'existence de ce type de conversion de polarisation.

La technique μ -Raman, étant rapide et permettant une acquisition de résultats en temps réel, est utilisée pour étudier les phénomènes photoréfractifs dans les cristaux dopés fer, sans les endommager. Une technique de régénération et de contrôle des cristaux photoréfractifs a été utilisée.

Après avoir mis en évidence un effet photoréfractif dans les cristaux dopés fer, nous avons procédé de la même manière pour étudier les cristaux purs, afin d'évaluer leur résistance à l'endommagement optique causé par la présence de l'effet PR. A partir de l'analyse des spectres Raman obtenus dans différentes configurations, nous avons montré que la présence d'un champ de charge d'espace et des courant PV dans certaines directions cristallographiques sont à l'origine de la rupture des règles de sélection de la diffusion Raman. La présence de ces phénomènes est à l'origine des déformations locales de la symétrie cristalline.

A partir des variations des intensités relatives des modes interdits en fonction de la puissance, nous avons pu évaluer les intervalles de pré-endommagement du matériau.

La comparaison entre des cristaux de différentes compositions montre que le cristal stœchiométrique résiste mieux au dommage optique qu'un cristal congruent. Ceci confirme le rôle que jouent les défauts intrinsèques (Nb_{Li}) dans les effets photoréfractifs, en plus de celui des défauts extrinsèques (impuretés) présents dans les cristaux de LN.

La mise en évidence de l'effet PR dans les cristaux purs, nous a permis d'expliquer l'écart entre les résultats expérimentaux et nos résultats du calcul théorique des coefficient électro-

optiques présenté au dernier chapitre. En effet, le calcul des coefficients EO et ONL est possible à partir des données Raman. Néanmoins, ceci exige des mesures précises des intensités des modes activés, qui peuvent être influencées par la présence des effets photo-induits dans le cristal. Afin d'éviter ce problème il est conseillé de travailler avec des puissances laser faible, et à différentes longueurs d'onde.

PERSPECTIVES

Plusieurs études restent à effectuer, notamment le calcul relatif des coefficients EO. Nous avons entamé une étude complète en fonction de la composition des cristaux purs, afin d'évaluer le rôle des défauts intrinsèques et des dopants dans les coefficients électro-optiques. Des faibles puissances et à des longueurs d'ondes différentes seront utilisées, dans le but d'éliminer la contribution de l'effet PR dans les intensités Raman.

Après avoir déterminé les sites de substitution des ions Mg^{2+} et Zn^{2+} , une étude en fonction de la concentration des ces deux dopants est prévue afin de :

- Déterminer l'effet de ces dopants sur les propriétés EO de LN
- Déterminer leur rôle dans la suppression de l'endommagement optique.

Annexe A

MODES ET QUASI MODES DANS LiNbO_3

A.1. MODES ET QUASI MODES DE PHONONS :

La fréquence d'un phonon optique polaire est composée en une composante transversale (TO) et une composante longitudinale (LO) sous l'effet du champ électrique macroscopique associé au mode longitudinal de vibration. Ce champ augmente la valeur de la constante de force et, par conséquent la fréquence LO est supérieure à la fréquence TO associée, dans le rapport donné par la relation de Lyddane-Sachs-Teller :

$$\left(\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}}\right)^2 = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty} \dots\dots\dots (1)$$

où ω_{TO} et ω_{LO} sont les pulsations des modes TO et LO respectivement et ϵ_0 et ϵ_∞ sont les valeurs des constantes diélectriques statique et optique respectivement.

Le problème de la séparation en modes TO et LO devient plus compliqué dans les cristaux uniaxes, où il faut tenir compte plus particulièrement de deux facteurs déterminants :

- 1) *Les forces électrostatiques à longue portée, responsables de la séparation TO-LO.*
- 2) *Les forces à courte portée, responsables de l'anisotropie et qui imposent des règles de sélection subordonnées à la symétrie cristalline.*

Dans le cas du groupe ponctuel de symétrie C_{3v} , le tenseur Raman est donné par:

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; E(x) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; E(y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

Le tableau suivant résume les types de modes possibles pour différentes directions de propagations et de polarisation.

Direction de propagation	Polarisation des phonons		
	E_x	E_y	E_z
X	LO^\perp	TO^\perp	TO^\parallel
Y	TO^\perp	LO^\perp	TO^\parallel
Z	TO^\perp	TO^\perp	LO^\parallel

Tableau A-1 : Types de modes pour différentes directions de propagation et de polarisation

Le symbole \perp indique un phonon polarisé dans un plan perpendiculaire à l'axe optique Z et \parallel un phonon polarisé dans un plan parallèle à Z .

On constate donc la séparation des phonons en deux groupes, l'un dont la polarisation est perpendiculaire à l'axe optique et l'autre parallèle. Il s'ensuit que la relation de Lyddane-Sachs-Teller s'applique maintenant séparément pour la direction ordinaire \perp et pour la direction extraordinaire \parallel .

A.1.1. MODES NORMAUX

Lorsque la propagation des phonons se fait le long ou perpendiculairement à l'axe optique, les modes activés sont des modes de symétrie A ou E, et la séparation TO-LO est relativement aisée et les phonons observés sont purement TO ou purement LO. On appelle les modes observés dans ce cas « *modes normaux* ».

A.1.2. QUASI-MODES

Lorsque la propagation se fait le long des directions différentes des axes principaux, la situation est bien plus compliquée. Pour une propagation arbitraire où $(\mathbf{k} \wedge \mathbf{c}) = \theta$, les modes activés sont des modes non purs appelés « *quasi-modes* », et leurs fréquences sont différentes des fréquences des modes normaux se propageant le long ou perpendiculairement à l'axe optique ($\theta = 0^\circ$ ou $\theta = 90^\circ$). Selon l'importance relative de la contribution des forces d'anisotropie (à courte portée) ou des forces électrostatiques (longue portée), dans la dynamique cristalline, les quasis modes:

1. N'ont pas de caractère (polarisation) défini (ni TO ni LO), et dans ce cas on parle des *quasi-modes à caractère mixte* et de fréquence intermédiaire entre celles des modes purement TO ou LO

2. Ne présentent pas une symétrie unique (ni A_1 ni E), et dans ce cas on parle des *quasi-modes à symétrie mixte* mais de caractère défini (TO ou LO)

Pour simplifier on peut considérer deux cas extrêmes : *i*) les forces d'anisotropie dominant, *ii*) les forces électrostatiques dominant.

A.1.3. LES FORCES ELECTROSTATIQUES DOMINENT

Dans ce cas la séparation électrostatique doit être plus grande que la séparation due à l'anisotropie, et on peut écrire les inégalités suivantes :

$$\left(\omega_{LO}'' - \omega_{TO}''\right) \text{ et } \left(\omega_{LO}^\perp - \omega_{TO}^\perp\right) \gg \left(\omega_{LO}'' - \omega_{LO}^\perp\right) \text{ et } \left(\omega_{TO}'' - \omega_{TO}^\perp\right) \dots\dots\dots (2)$$

Ces inégalités impliquent, indépendamment de la direction de propagation des phonons, que les modes seront toujours transverses ou longitudinaux. Les modes observés sont des *quasi-modes à symétrie mixte*, et leurs fréquences, situés entre les fréquences des modes purement A_1 et E , sont données par :

$$\begin{cases} \omega_{TO}^2 = \omega_{A_1(TO)}^2 \sin^2 \theta + \omega_{E(TO)}^2 \cos^2 \theta \\ \omega_{LO}^2 = \omega_{A_1(LO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(LO)}^2 \sin^2 \theta \end{cases} \dots\dots\dots (3)$$

où $\omega_{A_1(TO)}$, $\omega_{A_1(LO)}$, $\omega_{E(TO)}$ et $\omega_{E(LO)}$ représentent les fréquences des modes purs (modes normaux).

A.1.4. LES FORCES D'ANISOTROPIE DOMINENT

Si les forces d'anisotropie dominant par rapport aux forces électrostatiques, la séparation entre les modes A_1 et E est supérieure à la séparation TO-LO. Dans ce cas on peut écrire les inégalités comme suit :

$$\left(\omega_{LO}'' - \omega_{LO}^\perp\right) \text{ et } \left(\omega_{TO}'' - \omega_{TO}^\perp\right) \gg \left(\omega_{LO}'' - \omega_{TO}''\right) \text{ et } \left(\omega_{LO}^\perp - \omega_{TO}^\perp\right) \dots\dots\dots (4)$$

Les modes observés sont des *quasi-modes à caractère mixte*, et leurs fréquences seront données par :

$$\begin{cases} \omega_{qA_1}^2 = \omega_{A_1(TO)}^2 \sin^2 \theta + \omega_{A_1(LO)}^2 \cos^2 \theta \\ \omega_{qE}^2 = \omega_{E(TO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(LO)}^2 \sin^2 \theta \end{cases} \dots\dots\dots (5)$$

Les deux cas sont illustrés sur la figure suivante [Fig.A-1].

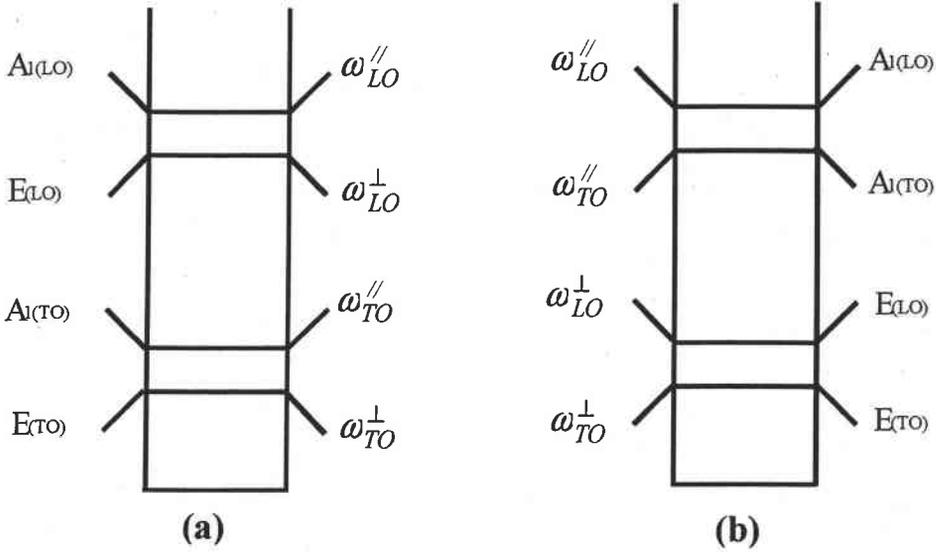


Fig.A-1: Diagramme schématique des niveaux d'énergie des phonons pour les deux cas extrêmes : (a) les forces électrostatiques dominant et (b) les forces d'anisotropie dominant.

A.2. INDEXATION DES RAIES RAMAN:

Il s'agit de choisir des configurations bien précises pour accéder à tous les modes prédits par la théorie. Pour cela, on combine les deux diffusions à 90° et à 180° . Les configurations possibles sont réunies sur le tableau suivant.

Diffusion à angle droit (90°)		Retro-diffusion	
Configuration	Modes attendus	Configuration	Modes attendus
$X(ZZ)Y$	$A_1(b)[TO]$	$X(Y\bar{Y})\bar{X}$	$A_1(a)[TO]+E(-c)[LO]$
$X(ZX)Y$	$E(d)[TO+LO]$	$X(YZ)\bar{X}$	$E(-d)[TO]$
$X(YZ)Y$	$E(d)[TO+LO]$	$X(ZY)\bar{X}$	$E(-d)[TO]$
$X(YX)Y$	$E(c)[TO+LO]$	$X(ZZ)\bar{X}$	$A_1(b)[TO]$
$X(ZY)Z$	$E(d)[TO]$	$Y(XX)\bar{Y}$	$A_1(a)[TO]+E(c)[LO]$
$X(ZX)Z$	Quasi-modes	$Y(XZ)\bar{Y}$	$E(d)[TO]$
$X(YY)Z$	$E(-c)[TO]+$ Quasi-modes	$Y(ZX)\bar{Y}$	$E(d)[TO]$
$X(YX)Z$	Quasi-modes	$Y(ZZ)\bar{Y}$	$A_1(b)[TO]$
$Z(XZ)Y$	$E(d)[TO]$	$Z(YX)\bar{Z}$	$E(c)[TO]$
$Z(YX)Y$	$E(c)[TO]$	$Z(XY)\bar{Z}$	$E(c)[TO]$
$Z(YZ)Y$	Quasi-modes	$Z(XX)\bar{Z}$	$A_1(a)[LO]+E(c)[TO]$
$Z(XX)Y$	Quasi-modes	$Z(YY)\bar{Z}$	$A_1(a)[LO]+E(-c)[TO]$

Tableau A-2: Différentes configurations possibles à angle droit et en rétro-diffusion.

Pour indexer tous les modes attendus par la théorie des groupes, il suffit de choisir quelques configurations parmi les configurations citées au-dessus. A titre d'exemple on cite les configurations suivantes :

- 1- $X(zz)Y$: fournit les modes $A_1^\perp(TO)$
- 2- $Y(xx)\underline{Y}$: fournit les modes $A_1^\perp(LO)$ + les modes $E^\perp(TO)$
- 3- $X(zx)Y$: fournit les modes $E^\perp(TO + LO)$
- 4- $X(zy)Z$: fournit les modes $E^\perp(TO)$

A.3. ETUDE DES SPECTRES RAMAN DANS LES CRISTAUX DE LN PURS :

Nous avons mesuré des spectres Raman à angle droit (90°) sur un cristal de composition congruente ($x_c = 48,6 \text{ Li}_2\text{O mol}\%$) dans les trois géométries possibles $X(\alpha\beta)Y$, $X(\alpha\beta)Z$ et $Z(\alpha\beta)Y$ avec $\alpha, \beta = X, Y, Z$, où X, Y, Z se réfèrent au système d'axes rectangulaires. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une source laser Ar ionisé ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$, $P_{in} = 400 \text{ mW}$).

A.3.1. INDEXATION DES MODES NORMAUX DANS LN

A.3.1.1. Modes de symétrie A_1

Les modes de symétrie A_1 sont au nombre de huit [$4A_1(TO) + 4A_1(LO)$] attendus par la théorie des groupes. Ce type de phonon correspond à l'excitation des éléments du tenseur Raman α_{xx} , α_{yy} , α_{zz} . On reporte sur le tableau suivant les différentes configurations fournissant ces modes.

Configurations	Polarisabilité différentielle	Type de phonon
$X(zz)Y, X(zz)\underline{X}, Y(zz)\underline{Y}$	α_{zz} .	$A_1(TO)$
$Z(x\ x)\underline{Z}$	α_{xx} ,	$A_1(LO)$
$Z(yy)\underline{Z}$	α_{yy}	$A_1(LO)$

Tableau A-3: configurations fournissant les modes de symétrie A_1

A titre d'exemple, nous présentons le spectre Raman obtenus dans la configuration $X(zz)Y$ fournissant les modes $A_1(z)[TO]$ qui sont au nombre de quatre attendus par la théorie des groupes, où z indique la direction de polarisation du phonon diffusé. Ce spectre [Fig.A-2] est caractérisé par quatre pics $A_1(TO_1)$, $A_1(TO_2)$, $A_1(TO_3)$, $A_1(TO_4)$ centrés autour de 255 cm^{-1} ,

275 cm^{-1} , 333 cm^{-1} et 633 cm^{-1} respectivement, où $A_1(\text{TO}_3)$ est bien résolu mais relativement moins intense par rapport aux autres pics.

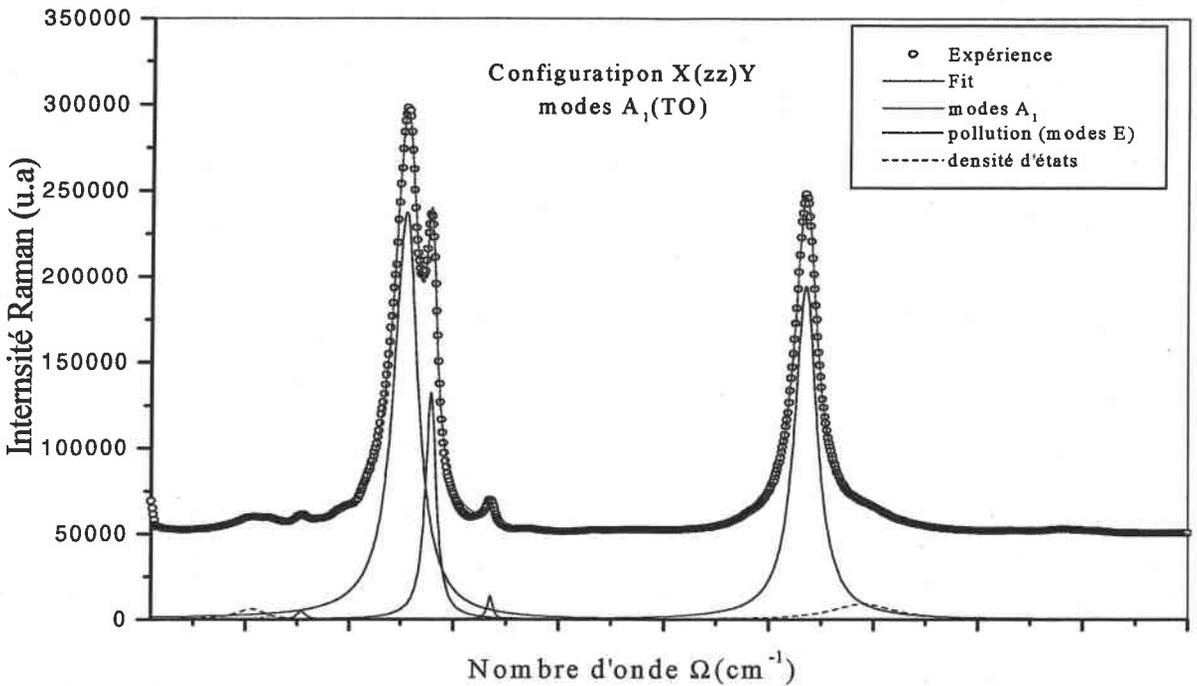


Fig.A-2: Spectre obtenu dans la configuration X(zz)Y montrant l'activation des modes $A_{1b}(\text{TO})$

En plus des quatre modes $A_1(\text{TO})$ attendus par la théorie des groupes on constate l'activation de deux larges bandes (pointillés) centrées autour de 100 cm^{-1} et 700 cm^{-1} . Ces deux bandes sont dues à l'activation de densités d'état provoquée par des défauts¹.

A.3.1.2. Modes de symétrie E

Les modes de symétrie E sont au nombre de dix-huit [$9E(\text{TO}) + 9E(\text{LO})$] attendus par la théorie des groupes. Selon la configuration utilisée, on observe un seul type de phonon TO, ou LO comme dans le cas des configuration X(zy)Z et Y(xx)Y, ou ensemble (TO + LO) dans la même configuration telle que X(yx)Y, X(yz)Y et X(zx)Y.

Les spectres mesurés dans les trois configurations suivantes X(yx)Y, X(yz)Y et X(zx)Y, fournissent les modes de phonons de symétrie E, transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO), qui sont au nombre de 18 attendus par la théories des groupes.

Les deux configurations X(ZX)Y et X(YZ)Y permettent l'activation des modes $E_d(x)(\text{TO} + \text{LO})$ et $E_d(y)(\text{TO} + \text{LO})$ respectivement, où d indique la valeur de l'élément de tenseur de

diffusion Raman activé ($\alpha_{xz} = \alpha_{yz} = d$), alors que x et y correspondent à la direction de polarisation du phonon diffusé. Les deux spectres obtenus sont présentés sur les figures en dessous [Fig.A-3-a et b].

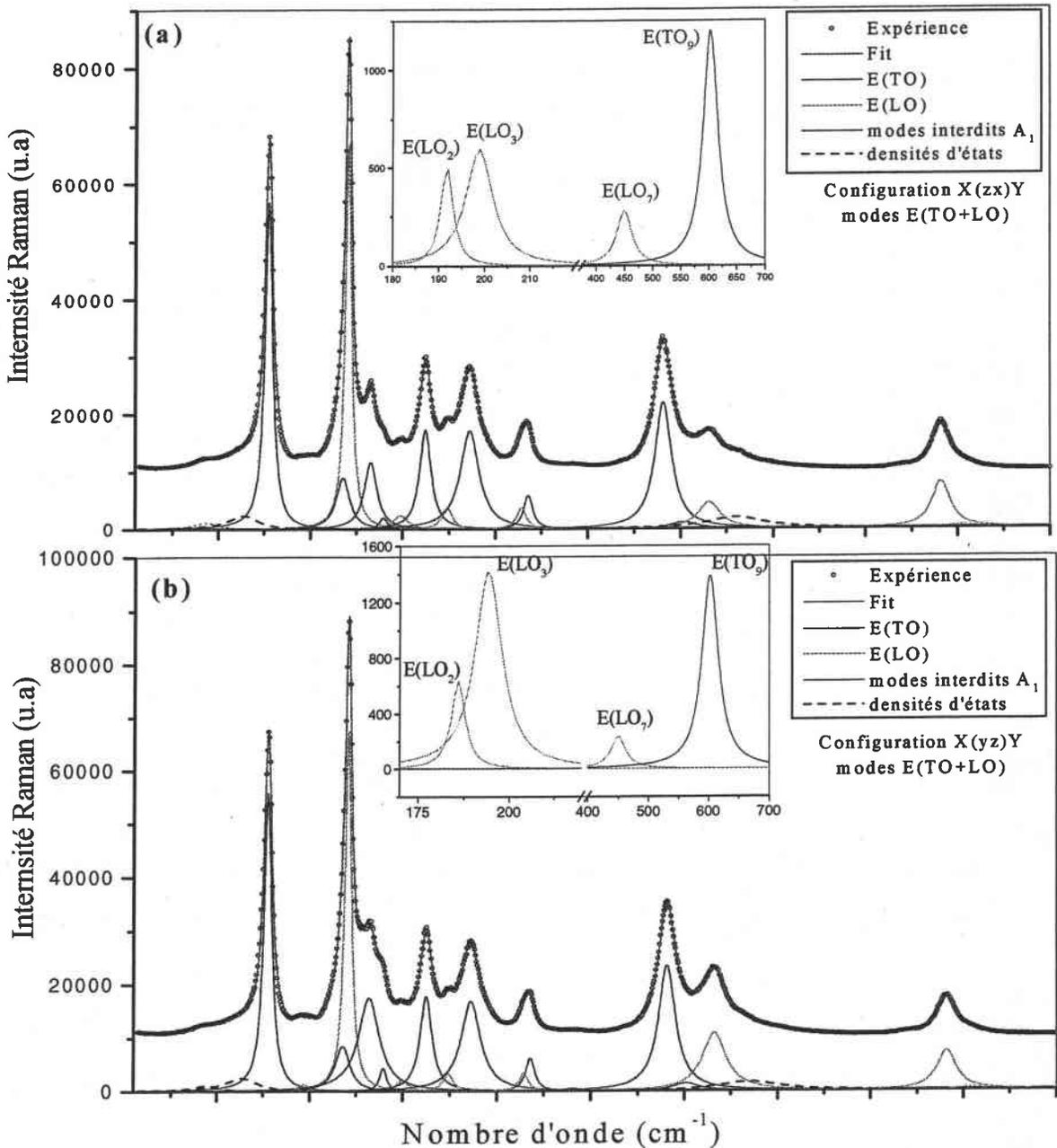


Fig.A-3: Spectre obtenu dans les configurations, (a) X(zx)Y et (b) X(yz)Y montrant l'activation des modes $E_d(TO + LO)$

Le fit des deux spectres avec une fonction d'un oscillateur amorti, nous a permis l'observation de 18 modes, ce qui correspond au nombre de modes prédits par la théorie. En plus, ces deux spectres sont identiques, ce qui prouve que notre échantillon est mono-domaine, et de bonne qualité optique. En plus des 18 modes E(TO + LO) attendus par la

théorie des groupes, on observe l'activation de quelques raies supplémentaires (noir continu), leurs fréquences correspondent aux positions des modes $A_1(TO)$. L'origine de l'activation de ces raies, interdites dans ces configurations, sera discutée plus loin. Les bandes larges (noir pointillé) correspondent aux densités d'états.

Les modes $E_c(x)(TO + LO)$ sont également observés dans la configuration $X(YX)Z$ où on active l'élément de tenseur $\alpha_{yx} = c$ [Fig.A-4].

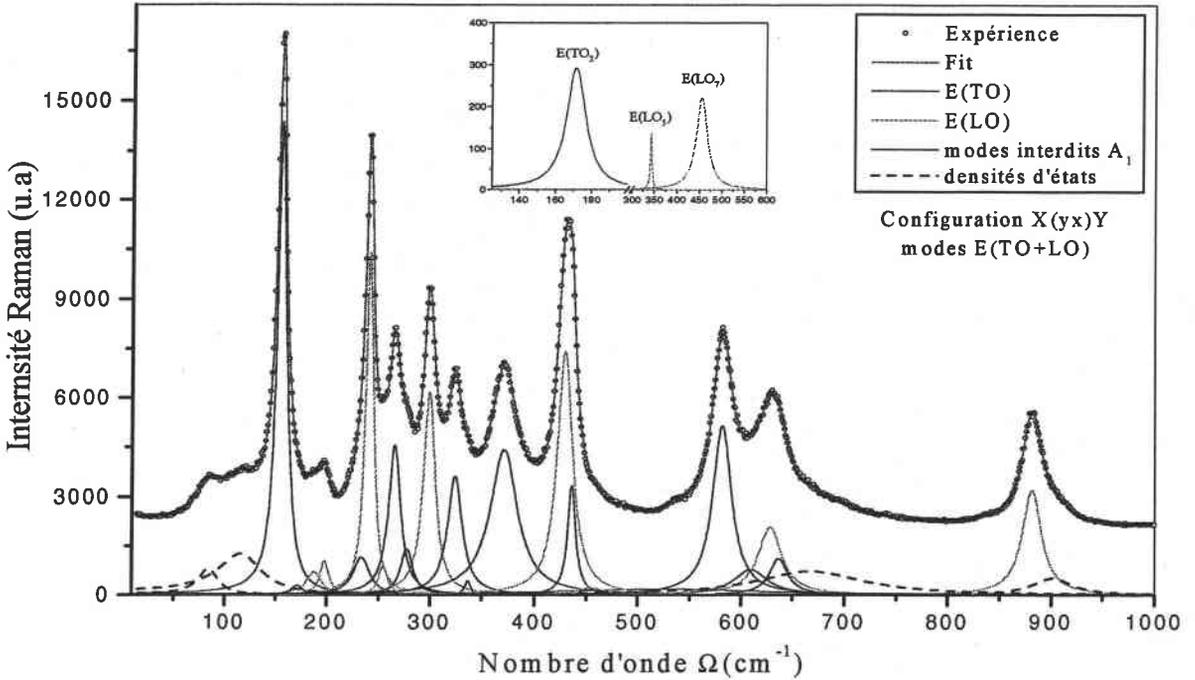


Fig.A-4: Spectre obtenu dans la configuration $X(yx)Y$ montrant l'activation des modes $E_c(TO + LO)$.

Le spectre obtenu est moins intense que les spectres $E_d(TO + LO)$ [Fig. A-3]. Ceci est dû à la valeur de l'élément de polarisabilité excitée ($d > c$), et la contribution relative des composantes transverses (TO) et longitudinales (LO), qui n'est pas la même dans les différentes configurations (redistribution des intensités entre les modes $E(TO)$ et $E(LO)$), ce qui nous donne une allure spectrale un peu différente. Ceci est dû seulement à des considérations géométriques de la polarisation du phonon et par suite c'est une conséquence de l'angle 30° entre l'axe cristallographique a et son correspondant x du système rectangulaire de référence.

Les modes $E(TO)$ sont attendus dans plusieurs configurations (voir **Tableau A-2**). Les deux configurations $X(zx)Z$ et $Z(xz)Y$ fournissent les modes E transverses optiques $E_d(TO)$ qui sont au nombre de 9 attendus par la théorie des groupes. Le spectre obtenu dans la configuration $Z(xz)Y$ est présenté comme exemple sur la figure [Fig.A-5].

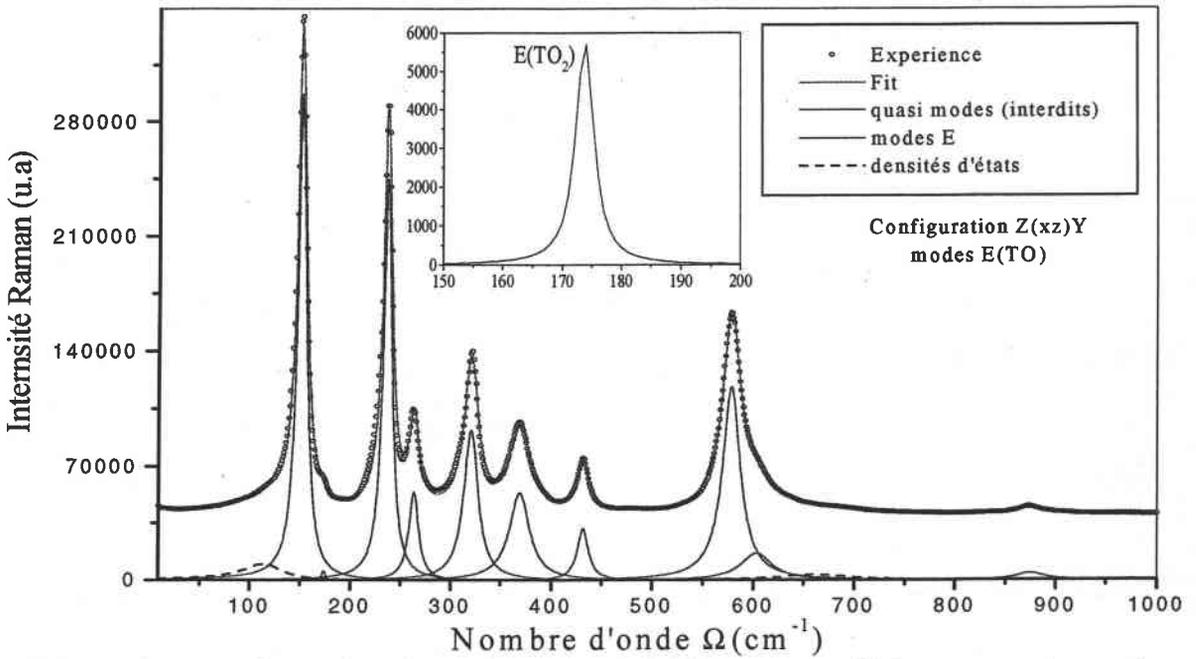


Fig.A-5: Spectre obtenu dans la configuration $Z(xz)Y$ permettant l'observation des modes $E_d(TO)$.

On constate que les neuf modes $E(TO)$ sont présents dans le spectre présenté au-dessus. La soustraction des spectres, obtenus dans les configurations $Z(YZ)Y$ et $X(yz)Y$ fournissant respectivement les modes $E_d(TO)$ et $[E_d(TO + LO)]$ [Fig.A-3 et 4], après normalisation, permet l'indexation des modes $E_d(LO)$.

Nous reportons sur le tableau suivant les fréquences des modes normaux prédits par la théorie des groupes et obtenus expérimentalement.

Modes normaux observés sur des cristaux de $LiNbO_3$ quasi stœchiométriques			
$A_1(TO)$	$A_1(LO)$	$E(TO)$	$E(LO)$
252	273	153	186
275	332	177	195
332	431	238	240
632	873	264	299
		322	345
		369	424
		432	456
		580	625
		610	878

Tableau A-4 : Fréquence des modes Raman observés expérimentalement sur un cristal.**A.3.2. INDEXATION DES QUASI-MODES DANS LN**

Dans le cas d'un cristal uniaxe comme LN, lorsque la direction de propagation du phonon est dans un plan contenant l'axe ferroélectrique Z, et que la polarisation n'est ni parallèle ni perpendiculaire à leur direction de propagation, les modes de symétrie mixte ou de caractère mixte peuvent apparaître². Dans ces conditions, les quasi-modes sont attendus dans les géométries $X(\alpha\beta)Z$ et $Z(\alpha\beta)Y$, et plus exactement dans les configurations $X(ZX)Z$, $X(YX)Z$, $X(YY)Z$, $Z(XZ)Y$, $Z(YY)Y$.

A.3.2.1. Quasi-modes de phonons à symétrie mixte (QSM)

Si les forces à longue portée dominent, on s'attend à des quasi-modes de symétrie mixte dont les fréquences sont situées entre les fréquences des modes purement A_1 et E. A partir des relations de l'inéquation [eq3] et des résultats obtenus pour les modes normaux, on peut calculer les fréquences attendues pour ces quasi-modes.

Ce type de quasi-modes peut être observé dans des géométries contenant l'axe optique, où on peut activer les deux types de modes E et A_1 , comme dans les configuration $X(yy)Z$ et $Z(xx)Y$. Un exemple de ces spectres est présenté sur la figure suivante [Fig.A-6].

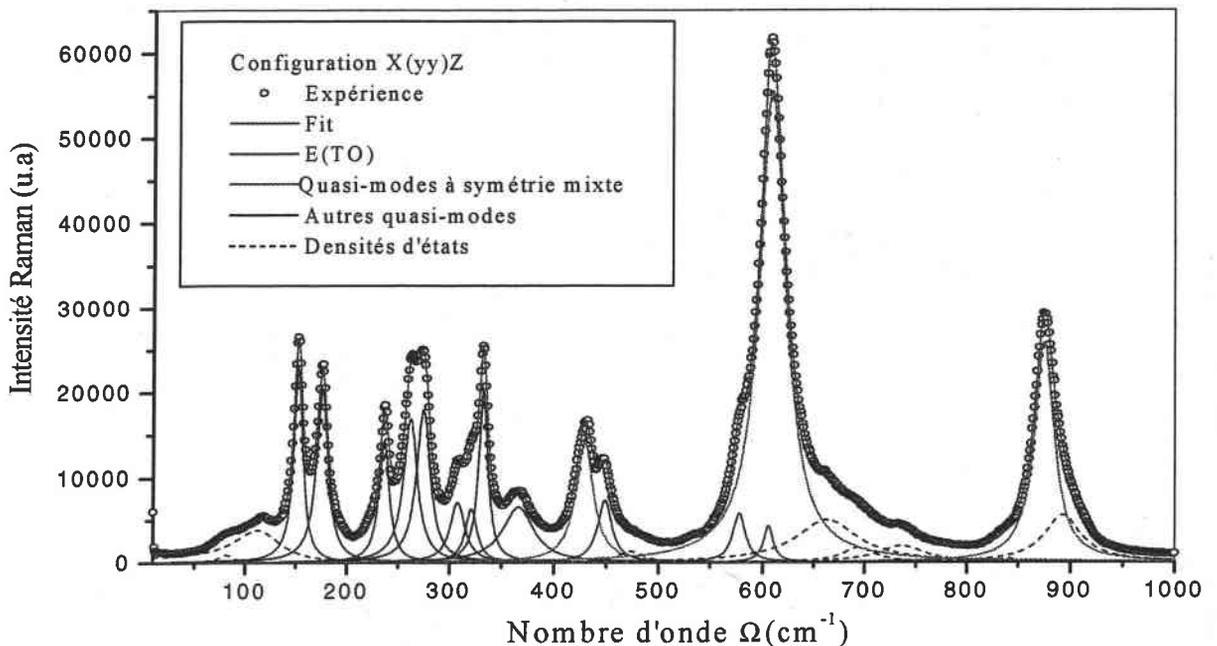


Fig.A-6: Spectre obtenu dans la configuration $X(yy)Z$ montrant l'activation des modes $E_c(TO)$ et des quasi-modes à symétrie mixte attendus.

On constate l'activation de 8 modes E(TO) parmi les neuf attendus par la théorie des groupes. Le mode E(TO₂) à 177 cm⁻¹ est le mode le moins intense de tous les modes E, et il peut être noyé dans le premier quasi-mode. Cependant on constate l'excitation, à haute fréquence, de trois *QSM* (violet continu) parmi les huit attendus. A basse fréquence, on observe l'activation d'autres raies (noir continu) dont les fréquences sont intermédiaires entre celles des modes TO et LO. Ceci peut être expliqué par la domination des forces électrostatique à haute fréquence. A basse fréquence, ces dernières sont moins importantes.

Les quasi-modes *QSM* peuvent être observés, aussi dans d'autres configurations telles que la configuration $Z(xx)Y$ dont le spectre correspondant est présenté sur la figure [Fig.A-7].

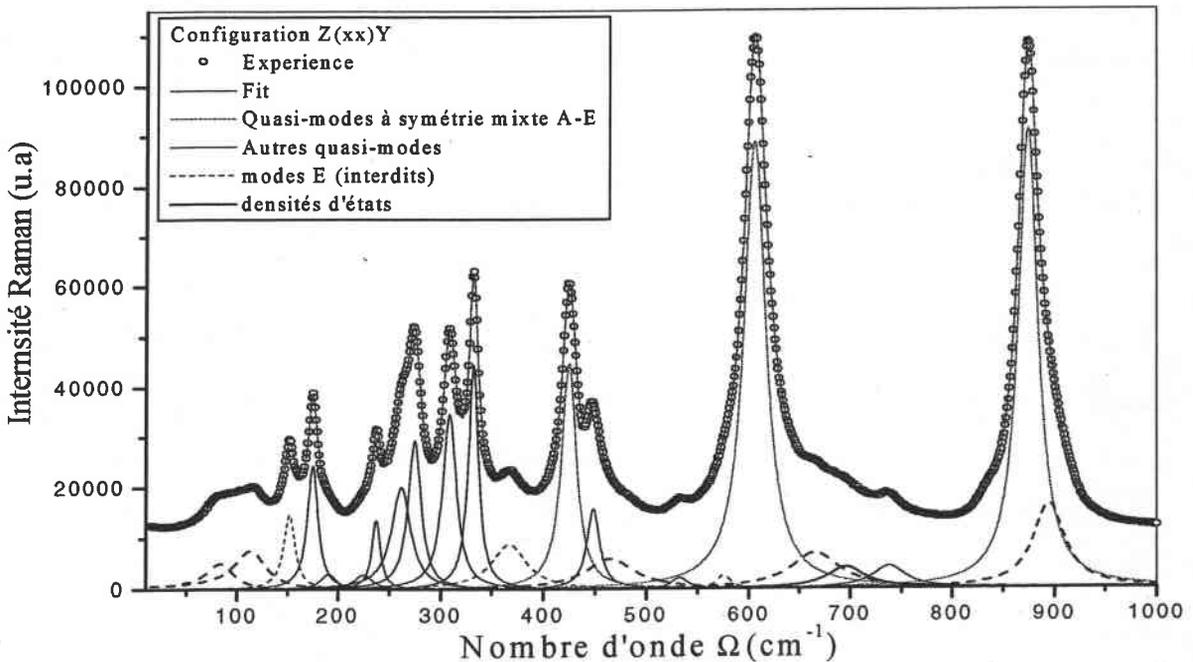


Fig.A-7: Spectre obtenu dans la configuration $Z(xx)Y$ montrant l'activation des quasi-modes de symétrie mixte.

En plus des modes attendus par la théorie, nous remarquons l'activation de certaines raies interdites par les règles de sélection, présentées en bleu pointillé. Leurs fréquences correspondent aux modes de symétrie pur E(TO). L'origine de cette activation sera discutée plus loin.

On regroupe sur le tableau suivant [Tableau A-5] les modes observés, comparés aux modes attendus par la théorie des groupes.

Origine du QSM _{TO,LO}	Fréquence attendues	Fréquence observées
E(TO ₃)→A ₁ (TO ₁)	245.1	-
E(LO ₃)→A ₁ (LO ₁)	257	-
E(TO ₄)→A ₁ (TO ₂)	269.6	-
E(LO ₄)→A ₁ (LO ₂)	316	-
E(TO ₅)→A ₁ (TO ₃)	327	-
E(LO ₆)→A ₁ (LO ₃)	427.5	429.3
E(TO ₈)→A ₁ (TO ₄)	607	606.6
E(LO ₉)→A ₁ (LO ₄)	875.5	874

Tableau A-5: Fréquences des quasi-modes à symétrie mixte attendues par la théorie des groupes, comparés aux modes observés expérimentalement.

A.3.2.2. Quasi-modes de phonons à caractère mixte

Si les forces à courte portée dominant par rapport aux forces électrostatiques, les quasi-modes de caractère mixte sont attendus. Leurs fréquences, situés entre les fréquences des modes purement TO et LO, sont données par les relations [eq4].

Les quasi-modes de symétrie E et de caractère mixte qE (en noir) sont attendus dans les configurations X(yx)Z, X(zx)Z, Z(yz)Y et Z(xx)Y. Cependant les qA₁ (en jaune foncé) sont attendus dans les configurations X(yy)Z et Z(xx)Y. Un exemple des spectres obtenus est présenté sur la figure suivante [Fig.A-8]. Le spectre présenté, montre l'activation, à basse fréquence, de sept quasi-modes de caractère mixte parmi les 13 attendus par la théorie des groupes. L'absence des autres quasi-modes, à haute fréquence, signifie que les forces d'anisotropie sont moins importantes dans cette gamme de fréquence, et que leur influence est remarquable à basse fréquence.

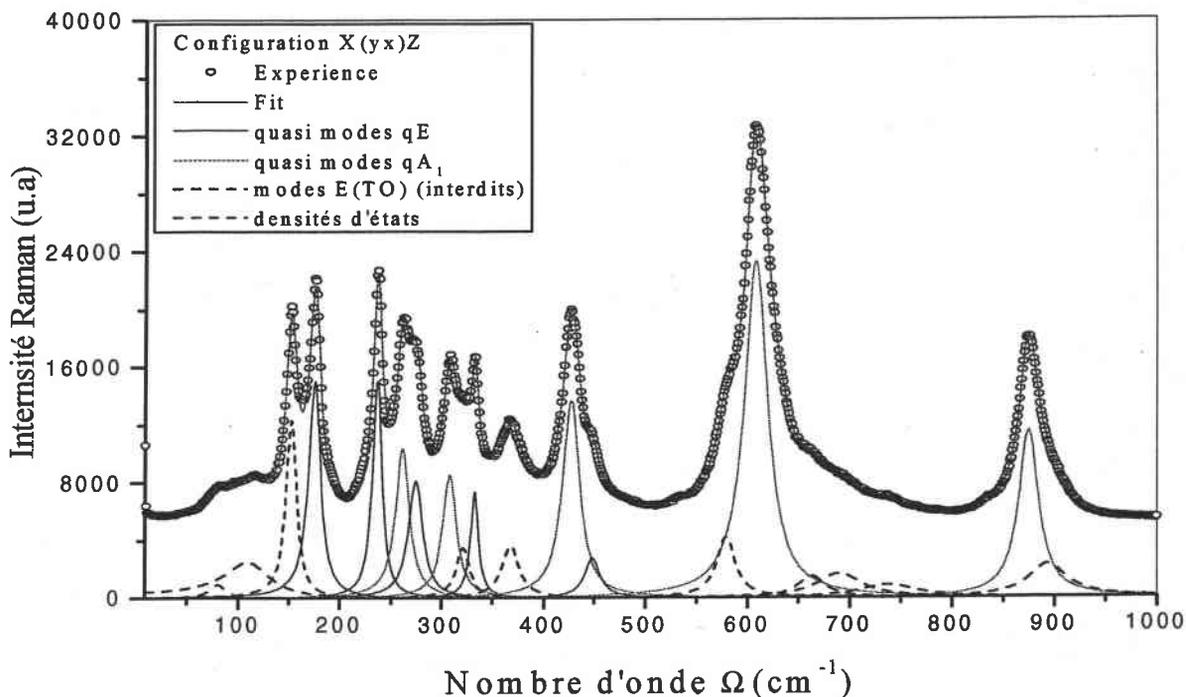


Fig.A-8: Spectre obtenu dans la configuration X(yx)Z montrant l'activation des quasi-modes à caractères mixte.

Comme dans le cas précédent, on constate l'activation de certaines raies interdites E(TO).
 Connaissant les positions des modes E(TO), E(LO), A₁(TO) et A₁(LO), on peu dresser les tableaux suivants:

	E(TO)	E(LO)	qE attendus	qE observés
1	153	186	170,3	174
2	177	195	186,2	186.3
3	238	240	239	237
4	264	299	282	-
5	322	345	333,6	332
6	369	424	397,5	-
7	432	456	444,1	441.8
8	580	625	602,8	-
9	610	878	755,8	-

Tableau A-6 : fréquences des quasi-modes à caractère mixte qE

	$A_1(\text{TO})$	$A_1(\text{LO})$	qA attendus	qA observés
1	252	274	263	261
2	275	332	305	308
3	333	431	385	-
4	633	873	762	-

Tableau A-7 : fréquences des quasi-modes à caractère mixte qA_1

A.3.2.3. Interprétation des résultats

Les résultats obtenus, montrent que les spectres obtenus expérimentalement dans des configurations où le plan de diffusion contient l'axe optique, sont souvent différents de ceux attendus par la théorie des groupes. Selon les fréquences présentées sur les tableaux au-dessus, on constate l'existence de deux intervalles de fréquence : i) les quasi-modes à symétrie mixte sont observés dans la gamme des hautes fréquences, ii) les quasi-modes à caractère mixte sont observés à basses fréquence. Ce phénomène peut être expliqué par une compétition entre les forces à longue et courte portée dans LN.

En effet, les modes de vibrations à hautes fréquences sont dus aux mouvements des oxygènes selon l'axe z, qui sont plus sensibles aux champs électrostatiques dans le cristal. Le couplage entre les phonons et le champ macroscopique peut expliquer l'intensité élevée des *QSM*. De l'autre côté, les modes de phonon à basses fréquences sont du essentiellement aux mouvements des cations dans le plan XY. Dans ce plan l'anisotropie du cristal est plus grande, d'où la domination des forces d'anisotropie. Ceci favorise l'observation des quasi-modes à caractère mixte.

On constate l'activation des modes E interdits par la théorie des groupes dans toutes les configurations fournissant des quasi-modes. L'interprétation de cette activation interdite fait l'objet du paragraphe suivant.

A.3.3. ANALYSE DES SPECTRES, ET ORIGINE DE L'ACTIVATION DES MODES INTERDITS:

L'analyse des spectres Raman obtenus dans les trois géométries possibles montre que les résultats obtenus ne sont pas toujours équivalents à ceux attendus par la théorie des groupes. On constate l'activation de quelques raies dans des configurations où elles sont interdites par la théorie des groupes.

Dans la géométrie $X(\alpha\beta)Y$ les modes $A_1(TO)$ sont observés dans la configuration $X(zz)Y$. Cependant on constate leur activation dans les trois autres configurations, même si leurs intensités sont très faibles (négligeables). Dans les deux autres géométries où le plan de diffusion contient l'axe optique $X(\alpha\beta)Z$ et $Z(\alpha\beta)Y$, on observe l'activation des modes purs en symétrie dans des configurations où seulement les quasi-modes sont permis et vice versa, par exemple l'activation des modes $E(TO)$, dans la configuration $X(yx)Z$ fournissant des quasi-modes, ou encore l'activation des quasi-modes, dans la configuration $Z(xy)Y$ fournissant seulement des modes $E(TO)$.

En effet la configuration $Z(xy)Y$, où on active les éléments du tenseur Raman et α_{yx} , fourni des modes $E_c(x)$ de polarisation X perpendiculaire à leur direction de propagation dans le plan de diffusion ZY . En conséquence, on s'attend à des modes purement TO . Le spectre mesuré dans cette configuration est présenté sur la figure [Fig.A-9].

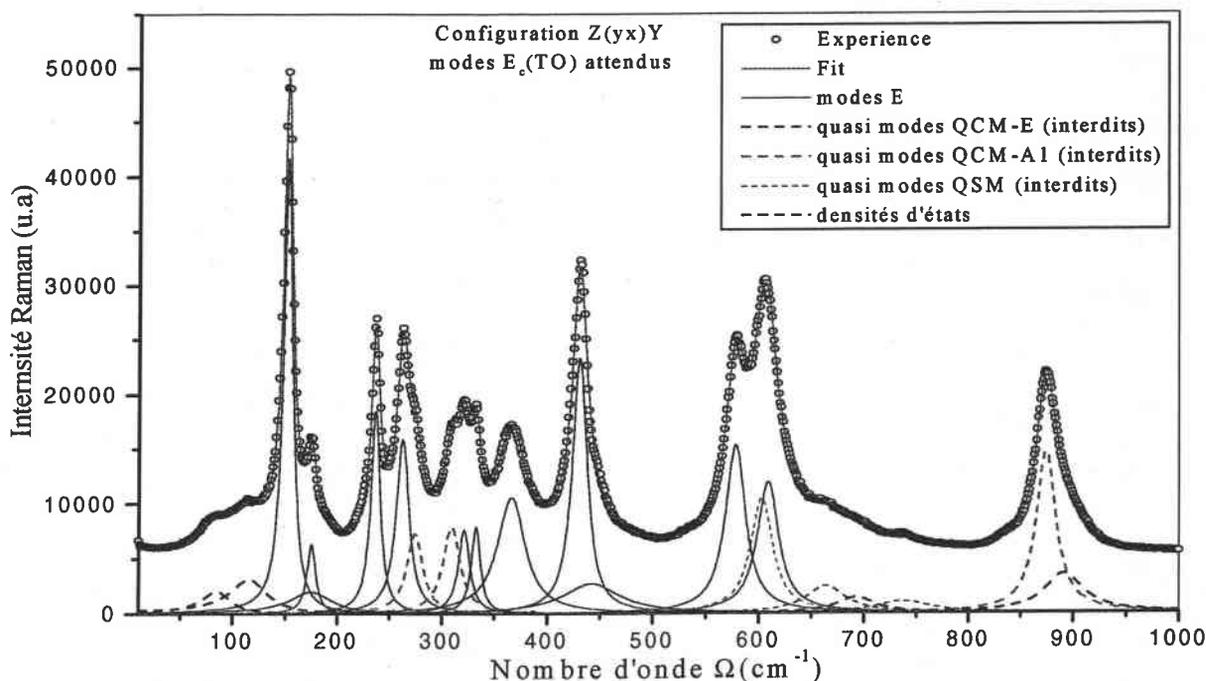


Fig.A-9: Spectre obtenu dans la configuration $Z(yx)Y$ montrant l'activation des modes $E_c(TO)$ et des quasi-modes.

On regroupe dans le tableau [Tableau A-8] toutes les raies observées sur le spectre obtenu, ainsi que leur indexation.

Modes observé et attendus par la théorie		Autres modes observés et interdits par la théorie	
Fréquence	Indexation	Fréquence	Indexation
152	E(TO ₁)	174	E(TO ₁)→E(LO ₁)
175	E(TO ₂)	274	A ₁ (TO ₂)→ A ₁ (TO ₁)
238	E(TO ₃)	309	A ₁ (TO ₂)→ A ₁ (LO ₂)
263	E(TO ₄)	332	E(TO ₅)→E(LO ₅)
321	E(TO ₅)	443	E(TO ₇)→E(LO ₇)
369	E(TO ₆)	603	E(TO ₈)→E(LO ₈)
432	E(TO ₇)	874	E(LO ₉)→A ₁ (LO ₄)
578	E(TO ₈)	-	-
609	E(TO ₉)	-	-

Tableau A-8 : Comparaison entre les modes attendus par la théorie des groupes et les modes observés expérimentalement.

On constate l'activation de nouvelles raies en plus de l'activation des modes E_c(TO) attendus par la théorie des groupes. Les positions de ces nouvelles raies interdites ne correspondent pas aux fréquences des modes normaux de symétrie pure E ou A₁, mais elles sont entre les deux. Donc ces raies correspondent à des quasi-modes. Deux paramètres peuvent être responsables sur l'activation de ces raies supplémentaires

A.3.3.1. La désorientation du cristal

Cette désorientation peut être causée par une mauvaise coupe ou un mauvais emplacement sur le porte échantillon. Dans ce cas on doit observer le même effet sur les trois spectres X(zx)Y, X(yz)Y et X(yx)Y, alors qu'on observe que l'influence est plus grande sur le dernier spectre. De l'autre côté, les modes A₁(TO) sont beaucoup plus intenses que les modes E, et une simple rotation par exemple de quelques degrés, peut entraîner l'activation des

quatre modes A_1 , dont les intensités des raies seront beaucoup plus importantes. En conséquence l'effet de la désorientation peut être négligé.

A.3.3.2. L'effet photoréfractif

En effet, la présence d'un champ de charge d'espace ou photovoltaïque dans le cristal peut causer la déformation du faisceau incident ou diffusé via les variations d'indices de réfraction (effet électro-optique), et/ou une baisse de symétrie locale du cristal, par conséquent les règles de sélection ne sont point conservées, d'où l'activation d'autres modes interdits par la théorie des groupes, comme il a été démontré dans le chapitre 3.

La perturbation locale de l'indice de réfraction sera responsable de la diffusion du faisceau incident^{3,4}. En conséquence, le spectre obtenu correspondra à une superposition de deux configurations $Z(yx)Y$ et $Z(xx)Y$, d'où l'activation des quasi-modes de la configuration $Z(xx)Y$.

D'autres raies (noir pointillé), nommées densités d'états, sont observées sur tous les spectres. Ces bandes sont dues à la présence des défauts intrinsèques dans le cristal congruent. En effet, Ridah *et al*¹ ont montré que la composition du cristal influe joue un rôle important dans l'indexation des raies Raman dans LN. En effet, l'indexation complète des modes E a été accomplie grâce à une étude menée sur un cristal de composition stœchiométrique.

Références bibliographiques

- [1] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana, G. I. Malovichko, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1997) 9687
- [2] C. A. Arguello, D. L. Rousseau and S. P. Porto, *Phys. Rev.* **181** N°3 (1969)1351
- [3] A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Opt. Spectros (USSR)*. 53 (1982) 180
- [4] S. M. Kostritskii, A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Sov. Phys. Solid State* 23 (7) (1981)1219

Annexe B

MECANISMES DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF ET PHOTOVOLTAÏQUE

B.1. GENERATIONS DES PORTEURS DE CHARGE

Dans les cristaux photoréfractifs, les porteurs de charges proviennent des défauts intrinsèques ou extrinsèques. Sous illumination, les charges sont photo-ionisées vers les bandes de conduction (électrons) ou de valence (trous). Ces porteurs migrent loin des zones aux intensités élevées (zones éclairées) où ils ont été produits vers les zones aux faibles intensités (zones obscures), où ils peuvent être recombines. Par conséquent une distribution inhomogène de charge d'espace est créée, et qui peut persister même après avoir coupé l'illumination. Le résultat est la création d'un champ de charge d'espace interne qui module localement l'indice de réfraction du cristal via l'effet électro-optique (effet Pockels).

Le mouvement des porteurs de charge est gouverné par trois mécanismes différents : diffusion, drift (lorsque un champ électrique externe est appliqué) ou effet photovoltaïque, qui sont à l'origine de trois types de courant :

B.1.1. DIFFUSION :

Sous illumination des porteurs de charges sont créés dans les zones éclairées. La différence dans les densités des porteurs de charge entre les zones éclairées et sombres provoque une diffusion de porteurs vers les zones moins peuplées. Le déplacement des charges dans le sens opposé de leur signe, donne apparition à un champ électrique interne dit champ de charge d'espace.

B.1.2. DRIFT (DERIVE, ENTRAINEMENT)

Le déplacement des porteurs de charge peut être dû à un champ statique externe (application d'une tension V_{dc}). Le signe des charges détermine le sens de leur déplacement. Sous l'action de la force d'entraînement $f = q.E$ résultante, les charges positives et négatives sont séparées, d'où l'apparition d'un champ de charge d'espace.

B.1.3. EFFET PHOTOVOLTAÏQUE (PV)

Dans les cristaux piézoélectriques comme le niobate de lithium, la production d'un photocourant est aussi possible sans l'application d'une tension continue V_{dc} . Sous illumination un photocourant s'établit dans LN. Ce photocourant est la conséquence d'un processus de transfert de charge¹. Les photo-électrons sont excités vers les bandes de transfert de charge dans une direction, habituellement la direction de l'axe polaire. Généralement, le photocourant J_{ph} est décrit par le tenseur du troisième ordre β_{ijk} dit tenseur photovoltaïque.

B.2.EFFET PV LINEAIRE ET EFFET PV CIRCULAIRE :

L'effet photovoltaïque est défini par la relation tensorielle suivante :

$$J_i^{ph} = \beta_{ijk} E_j E_k^* = K \alpha I \dots\dots\dots (1)$$

E_j, E_k sont les composantes du champ lumineux incident. E_k^* est le complexe conjugué de E_k . K, α et I sont respectivement la constante de Glass, le coefficient d'absorption et l'intensité incidente.

L'intensité du photo-courant sans l'application d'un champ externe est réelle, donc on peut écrire en prenant le conjugué complexe de J :

$$J_i = J_i^*, \text{ soit } \beta_{ijk} E_j E_k^* = \beta_{ijk}^* E_j^* E_k \Rightarrow \beta_{ijk} = \beta_{ijk}^* \dots\dots\dots (2)$$

on déduit de l'équation (2) que la partie réelle du tenseur PV est symétrique et la partie imaginaire est antisymétrique. Donc J peut être écrite sous la forme :

$$J_i^{ph} = (\beta_{ijk}^S + i\beta_{ijk}^A) E_j E_k^* \dots\dots\dots (3)$$

$$J_i^{ph} = \beta_{ijk}^S E_j E_k^* + i\beta_{ijk}^A |EE^*|_k \dots\dots\dots (4)$$

Le second terme de l'équation (4) est non-nul pour une polarisation elliptique. Le photocourant associé est dit courant circulaire, et l'effet PV correspondant est connu sous le nom de l'effet PV circulaire (EPVC). Cependant le premier terme est non-nul non seulement pour une polarisation elliptique mais aussi pour une polarisation linéaire. Le photo-courant et l'effet photovoltaïque correspondants sont appelés courant linéaire et effet PV linéaire (EPVL).

En général cette formule est donnée sous forme d'une sommation :

$$J_i^{ph} = \sum_{jk} (\beta_{ijk}^S + i\beta_{ijk}^A) E_j E_k^* \dots\dots\dots (5)$$

les indices i, j, k prennent les valeurs (x, y, z) ou $(1,2,3)$.

Les tenseurs suivants donnent les parties symétrique β^S et antisymétrique β^A du tenseur PV pour le groupe de symétrie C_{3v} (ici $LiNbO_3$).

$$\beta^S = \begin{pmatrix} 0 & -\beta_{222}^S & \beta_{131}^S & -\beta_{222}^S & 0 & 0 & \beta_{131}^S & 0 & 0 \\ -\beta_{222}^S & 0 & 0 & 0 & \beta_{222}^S & \beta_{131}^S & 0 & \beta_{131}^S & 0 \\ \beta_{311}^S & 0 & 0 & 0 & \beta_{311}^S & 0 & 0 & 0 & \beta_{333}^S \end{pmatrix} \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta^A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & -\beta_{131}^A & 0 & 0 & 0 & \beta_{131}^A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\beta_{131}^A & 0 & \beta_{131}^A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \dots\dots\dots (7)$$

β^S et β^A ont la même forme que le tenseur piézoélectrique, et peuvent être contractés à une matrice de 18 éléments 3x6 comme suit :

$$\beta^S = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{15}^S & \beta_{61}^S \\ \beta_{12}^S & \beta_{22}^S & 0 & \beta_{42}^S & 0 & 0 \\ \beta_{13}^S & \beta_{23}^S & \beta_{33}^S & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \text{ avec : } \begin{matrix} \beta_{24}^S = \beta_{15}^S = \beta_{13}^S = \beta_{23}^S = \beta_{131}^S \\ -\beta_{12}^S = -\beta_{16}^S = \beta_{22}^S = \beta_{222}^S \end{matrix} \dots\dots\dots (8)$$

$$\beta^A = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{15}^A & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta_{24}^A & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \text{ avec : } \beta_{24}^A = \beta_{15}^A = -\beta_{131}^A \dots\dots\dots (9)$$

B.3. COUPLAGE A DEUX ONDES (ONDE ORDINAIRE - ONDE EXTRAORDINAIRE)

Soit E le champ lumineux total dans le cristal.

$$E = [A_o \exp(-ik_o r) + A_e \exp(-ik_e r)] \exp(i\omega t) \dots\dots\dots (10)$$

avec A_j : amplitude complexe [$j = o, e, A_j (A_{jx} A_{jy} A_{jz})$], k_o et k_e vecteurs d'ondes.

Le champ incident E induit dans le cristal un courant photovoltaïque de densité J qui peut être écrite sous la forme suivante:

$$\left. \begin{aligned} J_i &= (\beta_{ijk}^S + \beta_{ijk}^A) E_j E_k^* \\ J_i &= \sum_{j,k} (\beta_{ijk}^S + \beta_{ijk}^A) E_j E_k^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (11)$$

β_{ijk}^S et β_{ijk}^A sont les parties symétriques et antisymétriques du tenseur photovoltaïque.

E_i est la composante j^{th} du champ laser

Après calcul on trouve que les composantes de la densité de courant sont données par les relations suivantes :

$$\left\{ \begin{aligned} J_x &= -\beta_{222}^S (E_x E_y^* + c.c) + \beta_{131}^S (E_x E_z^* + c.c) - i\beta_{131}^A (E_x E_z^* + c.c) \\ J_y &= -\beta_{222}^S (|E_x|^2 - |E_y|^2) + \beta_{131}^S (E_y E_z^* + c.c) - i\beta_{131}^A (E_y E_z^* + c.c) \\ J_z &= -\beta_{311}^S (|E_x|^2 + |E_y|^2) + \beta_{333}^S |E_z|^2 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (12)$$

$$\left\{ \begin{aligned} J_x &= \beta_{16}^S E_x E_y^* + 2(\beta_{15}^S + i\beta_{15}^A) E_x E_z^* \\ J_y &= \beta_{21}^S E_x E_x^* + \beta_{22}^S E_y E_y^* + 2(\beta_{24}^S + i\beta_{24}^A) E_y E_z^* \\ J_z &= \beta_{31}^S E_x E_x^* + \beta_{32}^S E_y E_y^* + \beta_{33}^S E_z E_z^* \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (13)$$

$c.c$: est le complexe conjugué

On note que les composantes β_{ijk}^S sont inchangées ou décalées de π par rapport à la position de la polarisation linéaire, et β_{ijk}^A sont décalées de $\pm \frac{\pi}{2}$ de la position linéaire où ils restent inchangées par rapport à la position de la polarisation circulaire.

Le courant photovoltaïque induit un champ de charges d'espace E^{SC} qui s'écrit selon la loi d'Ohm par la relation suivante :

$$E^{SC} = \frac{J \hat{K}}{\sigma_{ph}} \hat{K} \dots\dots\dots (14)$$

avec : $\hat{K} = \frac{K}{|K|}$, $K = k_o - k_e$

On peut l'écrire de la façon suivante :

$$J_i - \sum_j \sigma_{ij} E_j^{SC} = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

En prenant une base où σ_{ij} est diagonale, on trouve :

$$E_i^{SC} = \frac{J_i}{\sigma_i} = \frac{1}{\sigma_i} \sum_{j,k} (\beta_{ij,k}^S + i\beta_{ij,k}^A) E_j E_k^* \quad \dots\dots\dots (16)$$

La relation suivante relie le champ de charge d'espace et la polarisation non linéaire induite

$$P_i = -\sum_{j,k} n_{ij}^A r_{ij,k} (E_k^{SC} E_j) \quad \dots\dots\dots (17)$$

En combinant les équations (12), (15) et (16) on trouve :

$$\begin{cases} P_x = -[n_1^A(r_{12}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC})E_x + n_6^A(r_{61}E_x^{SC})E_y + n_5^A(r_{51}E_x^{SC})E_z] \\ P_y = -[n_6^A(r_{61}E_x^{SC})E_x + n_2^A(r_{22}E_y^{SC} + r_{23}E_z^{SC})E_y + n_4^A(r_{42}E_y^{SC})E_z] \\ P_z = -[n_5^A(r_{51}E_x^{SC})E_x + n_4^A(r_{42}E_y^{SC})E_y + n_3^A(r_{53}E_z^{SC})E_z] \end{cases} \quad \dots\dots\dots (18)$$

Le champ de charges d'espace module l'indice de réfraction via l'effet électro-optique :

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_k r_{ij,k} E_k^{SC} \quad \dots\dots\dots (19)$$

On note que dans le groupe de symétrie C_{3v} , l'ellipsoïde des indices de réfraction s'écrit selon la notation contractée de Voigt :

$$n = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (20)$$

où $n_o = n_1 = n_2$ et $n_e = n_3$.

En présence d'un champ électrique, l'ellipsoïde des indices s'écrit alors :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_2 + r_{13}E_3\right)x_1^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3\right)x_2^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3\right)x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 - 2r_{22}E_1x_1x_2 = 1 \quad (21)$$

$$\text{d'où : } \Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \begin{pmatrix} r_{12}E_y^{SC} + r_{13}E_z^{SC} & r_{61}E_x^{SC} & r_{51}E_x^{SC} \\ r_{61}E_x^{SC} & r_{22}E_y^{SC} + r_{23}E_z^{SC} & r_{42}E_y^{SC} \\ r_{51}E_x^{SC} & r_{42}E_y^{SC} & r_{33}E_z^{SC} \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (22)$$

B.4.ROLE DES DEFAUTS DANS LES CRISTAUX PHOTOREFRACTIFS

Deux types de défauts participent à la génération des porteurs de charges ; défauts intrinsèques tels que Nb_{Li} , et les défauts extrinsèques tels que les métaux de transition (Fe, Mn, Cu...). Sous illumination (irradiation) non uniforme, les porteurs de charges électrons et/ou trous sont excités et piégés dans de nouveaux sites. Par conséquent, un champ de charges d'espace est créé dans le cristal, qui, par la suite module l'indice de réfraction via l'effet électro-optique.

Afin d'expliquer le processus de transport de charge, plusieurs modèles ont été proposés².

B.4.1.MODELES DE TRANSPORT DE CHARGE

B.4.1.1. Modèle à un centre :

Ce modèle permet la description des propriétés photoréfractives de LN et LT dopés dans le cas d'une irradiation continue par des intensités laser $I \leq 10^5 \text{ Wm}^{-2}$. En raison de leur transparence dans les domaines du visible et du proche infrarouge, l'influence cruciale du dopage par des métaux de transition a été mise en évidence. Les différentes techniques utilisées pour étudier les défauts extrinsèques dans LN ont montré la présence des métaux de transition sous formes de deux états de valence différents, ce qui rend la génération des porteurs de charge possible.

La figure au-dessous illustre le modèle de transport de charge à un centre. Les électrons sont photo-ionisés ou thermo-ionisés des centres donneurs C^- vers la bande de conduction (BC). Par la suite, les électrons libres de la BC peuvent être piégés par les centres accepteurs C^0 (processus de recombinaison). Le transport des charges photo-induites est déterminé par l'effet photovoltaïque et la photoconductivité.

Les prédictions de ce modèle sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus sur des cristaux de $LiNbO_3:Fe$ et $LiNbO_3:Cu$.

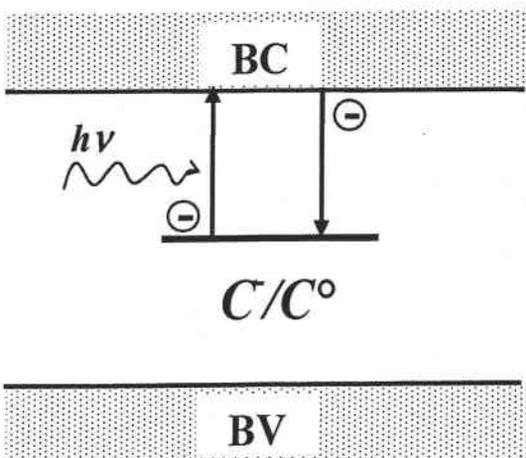


Fig. 2 : Diagramme de bande pour le modèle de transport de charge à un centre. Les flèches montrent l'excitation et la recombinaison des électrons au centre C/C

Les éléments du tenseur PV β_{ijk} sont proportionnels à la concentration des centres donneurs C^{-3} , correspondant aux ions Fe^{2+} dans le cas du $LiNbO_3:Fe$.

La photoconductivité est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{ph} = N_e e \mu \dots \dots \dots (23)$$

où : N_e , e , μ , sont respectivement la densité, la charge et la mobilité des électrons excités dans la bande de conduction.

A l'équilibre, et si on néglige l'excitation thermique ($\beta \ll SI$), la photoconductivité est proportionnelle au ratio des concentrations des centres photoréfractifs et varie linéairement avec l'intensité I . Donc :

$$\sigma_{ph} \approx I \frac{N^0}{N^-}$$

N^0 , N^- : concentrations des centres donneurs et accepteurs respectivement.

Ce résultat était confirmé expérimentalement. Les résultats obtenus sur des cristaux dopés Fe montre que σ_{ph} augmente linéairement avec le ratio des concentrations $[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]^{3,4}$.

$$\sigma_{ph} \approx \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right]$$

B.4.1.2. Modèle de transport à deux centres

Pour expliquer pourquoi l'effacement d'un réseau se fait en deux temps différents, Valley⁵ a formulé le modèle à deux centres sans tenir compte de l'excitation thermique des porteurs de charges. En 1986, Lesaux *et al*⁶ et à partir des mesures du photocourant transitoire ont déduit que les centres moins profonds contribuent dans le transport des porteurs charges. Ces porteurs générés thermiquement sont nécessaires pour comprendre la dépendance en température de l'intensité ainsi que l'évolution dans le temps des propriétés photoréfractives. En se basant sur ce modèle, Brost *et al*⁷ ont pu expliquer les variations de l'absorption, en considérant une importante génération thermique des porteurs de charge des centres superficiels. D'autres auteurs ont appliqué ce modèle pour les mesures de la photoconductivité⁸. La figure suivante illustre le modèle de transport à deux centres. Deux centres photoréfractifs C_1 (centre profond) et C_2 (centre moins profond) sont considérés. Chaque centre se trouve sous deux différents états de valence, ce qui rend l'excitation des électrons vers BC et la recombinaison avec des électrons libres de BC, possible dans C_1 et C_2 . Dans les régions sombres la concentration des centres donneurs (N_2^0) est beaucoup plus grande que la concentration des centres accepteurs (N_2^-), parce que les électrons sont

thermiquement excités c.à.d $\beta_2 > \beta_1$. Sous illumination les électrons sont excités des centres C_1^- vers BC. Ces électrons migrent dans BC et seront capturés par les centres C_1^- ou C_2^- . L'énergie d'activation thermique des électrons est relativement faible, donc les électrons sont facilement ré-excités de C_2^- , et leur concentration diminue. En augmentant l'intensité, les électrons sont de plus en plus excités de C_1^- , et leur recombinaison avec les centres C_2 augmente le nombre de C_2^- .

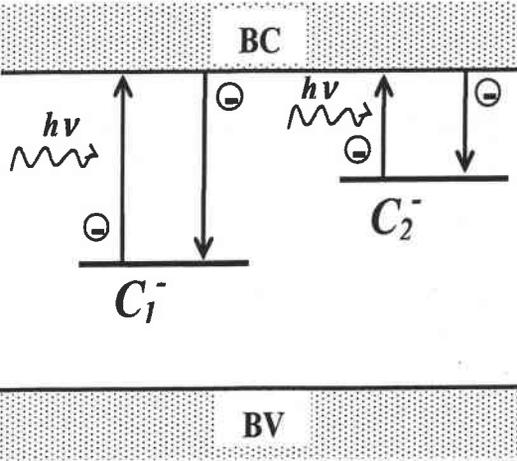


Fig. 3 : Diagramme de bande pour le modèle de transport de charge à deux centre. Les flèches montrent l'excitation et la recombinaison des électrons aux centres C_1^- / C_1^0 et C_2^- / C_2^0

La photoconductivité dans le cas d'interaction entre les centres peut être décrite approximativement par la relation $\sigma_{ph} \approx I^x$ ⁸. Ce résultat était confirmé par des mesures de la photoconductivité dans $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ ⁹. Les ions $\text{Fe}^{2+}_{\text{Li}}$ sont photo-ionisés vers BC, les électrons ainsi instables, sont piégés par les centres $\text{Nb}^{4+}_{\text{Li}}$. Le transfert direct $\text{Fe}^{2+}_{\text{Li}} \rightarrow \text{Nb}^{5+}_{\text{Li}}$ peut être considéré. La figure suivante illustre ce phénomène.

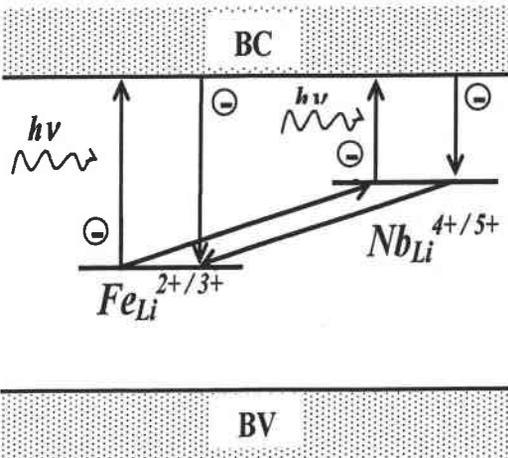


Fig. 4 : Modèle de transport à deux centre expliquant la photoconductivité dans $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ sous illumination par des intensités élevées

Les électrons photo-excités des centres $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+/3+}$ vers BC sont capturés par $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$, d'où ils peuvent être thermo- ou photo-ionisés. Les électrons quasi libres produits sont piégés par $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ dans les zones éclairées ou sombres. Les transitions entre $\text{Fe}^{2+/3+}$ et $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$ sont aussi possibles à cause de la densité élevée des Nb_{Li} .

Références bibliographiques

- [1] A. M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran, *Appl. Phys. Lett.* **21** (1974) 233
- [2] K. Buse, *Appl. Phys. B* **64** (1997) 273
K. Buse, *Appl. Phys. B* **64** (1997) 391
- [3] E. Krätzig, *Ferroelectrics* **21** (1978) 635
- [4] E. Krätzig, O. Schirmer "photorefractive centers in electro-optic crystals" dans *Photorefractive materials and their applications I*" pp131 Ed. H. Gunter
- [5] G. C. Valley, *Appl. Opt.* **22** (1983) 3160
- [6] G. Lesaux, G. Roosen, A. Brun, *Opt. Comm.* **56** (1986) 374
- [7] G. A. Brost, R. A. Motes, J. R. Rotjé, *J. Opt. Soc. Am. B.* **5** (1988) 1879
- [8] L. Holtmann, *Phys. Stat. Sol. (a)* **113** (1989) K89
- [9] F. Jermann, J. Otten, *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 2085

Annexe C

INFLUENCE DE LA DIRECTION DE PROPAGATION SUR LES SPECTRES RAMAN

Introduction

Le dommage optique dans LN a été étudié par plusieurs auteurs et par différentes méthodes dans les cristaux purs ou dopés (Fe, Zn, Mg...) ¹. La spectroscopie Raman est utilisée pour la mise en évidence de l'effet photoréfractif dans les cristaux piézoélectriques tel que LiNbO₃ et LiIO₃ ². D'autres auteurs tel que Rambadran *et al* ³⁻⁵ s'intéressaient aux guides d'ondes. Leurs travaux sur des guides d'ondes réalisés par la diffusion du titane, LiNbO₃:Ti, montrent que le phénomène de conversion de polarisation TE-TM est une conséquence de la photoréfractivité associée à l'effet photovoltaïque.

C.1. ETUDE DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

C.1.1.1 Cristaux purs :

L'effet photorefractif se manifeste en terme de dépolarisation due à la diffusion du faisceau incident, entraînant l'activation de certains modes dans une configuration où ils sont interdits par la théorie des groupes. Sous illumination, un champ de charge d'espace est induit dans le cristal, ce dernier et par effet E/O crée une variation de biréfringence Δn , et par conséquent la lumière sera diffusée (défocalisée).

C.1.2 COEFFICIENT D'ASYMETRIE :

Le résultat important de la spectroscopie Raman pour les cristaux uniaxes (C_{3v}) est l'effet de l'asymétrie ² qui peut être utilisé pour identifier les modes *QMTO* des *QMLO*. Par exemple, dans la géométrie $Z(xx)Y$ et en tournant le cristal par 180° autour de l'axe Z les intensités des *QMLO* augmentent et celles des *QMTO* diminuent et vice versa. Par contre les intensités des modes purs en symétrie E(TO) ne changent pas.

On appelle coefficient d'asymétrie K_j le rapport entre les intensités d'un mode j activé dans les deux configurations $Z(xx)Y$ et $Z(xx)\bar{Y}$, I et I' respectivement :

$$K_j = \frac{I'_j}{I_j}$$

K_j peut être utilisé pour déterminer la relation entre les composantes du tenseur Raman (a, b, c et d). Dans le cas précédent

$$K_j = \left(\frac{a+c}{a-c} \right)^2 \Rightarrow \frac{c}{a} = \frac{K_j^{1/2} - 1}{K_j^{1/2} + 1}$$

C.1.3 CRISTAUX DOPES FE :

Pour prouver que l'effet de l'asymétrie sur les spectres Raman est dû à l'effet photoréfractif, Semenov *et al*¹ ont fait une étude comparative entre LN et LN :Fe des spectres obtenus dans les configuration $Z(xx)Y$ et $Z(xx)\bar{Y}$ en fonction de la température et de la concentration du dopant, et ils ont remarqué que l'ajout du Fer augmente l'effet d'asymétrie dan LN ($K_j = f(C_{Fe}, T)$).

Fréquence de la vibration cm^{-1}	Symétrie de la vibration	K_j	
		$C_{Fe} = 0$	$C_{Fe} = 0.07\text{wt}\%$
152	E(TO)	1.0	1.0
172	QMTO	1.91	2.22
237	E(TO)	1.0	1.0
261	E(TO)	1.0	1.0
272	QMLO	0.9	0.6
309	QMLO	0.2	0.1
331	QMLO	0.92	0.54
367	E(TO°)	1.0	1.0
423	QMLO	0.51	0.35
443	QMLO	0.9	0.6
609	QMTO	1.26	1.45
874	QMLO	0.31	0.14

Tableau C-1: Variation du coefficient K_j en fonction de la concentration du fer, d'après Semenov *et al*¹.

On constate que l'intensité des quasi-modes varie en fonction de la concentration du fer : elle augmente pour les quasi-modes transverses optiques QMTO et diminue pour les quasi-modes longitudinaux optiques QMLO, cependant elle reste constante pour les modes purs en symétrie E(TO).

En effet, l'endommagement optique du cristal sous irradiation augmente avec la concentration du fer. Dans les zones endommagées des champs électriques locaux sont créés. Ces derniers influencent le processus de diffusion Raman dans le cristal causant une asymétrie sur les spectres Raman.

C.1.4 EFFET DE L'ORIENTATION DU CRISTAL :

Selon l'orientation du cristal² on peut diminuer l'effet d'asymétrie sur les spectres Raman et donc on peut diminuer l'effet photoréfractif.

ω (cm ⁻¹)	Type de phonon	K _j	
		Orientation normale	Orientation (101) #
172 (183 [#])	QMTO	2.86	1.64
309 (301 [#])	QMLO	0.26	0.97
422 (426 [#])	QMLO	0.25	0.59
609 (621 [#])	QMTO	1.29	1.36
872 (876 [#])	QMLO	0.3	0.79

Tableau C-2 : variation du coefficient d'asymétrie en fonction de l'orientation du cristal.

On constate que K_j varie avec l'orientation du cristal. Donc il existe une orientation où K_j → 1 pour laquelle on peut diminuer ou éliminer l'effet photoréfractif dans les cristaux de LN ou peut être dans tous les cristaux de symétrie C_{3v}.

C.2. COURANT PHOTOVOLTAÏQUE

Dans le niobate de lithium, les impuretés jouent un rôle essentiel dans l'effet photoréfractif.

Sous irradiation, le transfert inter-valence des charges dans les cristaux dopés fer se fait entre Fe²⁺ et Nb⁵⁺. Des études ont montré que le transport de charge dans LN :Fe est gouverné par l'effet photovoltaïque qu'on peut expliquer en terme d'asymétrie locale des puits de potentiel

[Fig. C-1]. Les distances Nb—Fe²⁺ dans les directions $\pm c$ sont différentes⁶. Par conséquent les probabilités p_{\pm} de transfert de charge dans les directions $\pm c$ seront différentes. Sous illumination d'un cristal dopé Fer le long de l'axe optique, on obtient des densités de courant J_+ et J_- différentes et dépendantes de la distance parcourue par les charges diffusées l_{\pm} , donnée par la vitesse de diffusion v_{\pm} et le temps de vie des porteurs de charges τ_{\pm} ($l_{\pm} = v_{\pm} \cdot \tau$) :

$$j_{\pm} = \frac{e\alpha}{h\nu} (p_{\pm} l_{\pm}) I$$

où I est l'intensité laser.

Les champs électriques photo-induits sont différents. Donc des variations sur les spectres Raman sont attendues lorsqu'on éclaire le cristal le long de l'axe z dans les directions $\pm c$.

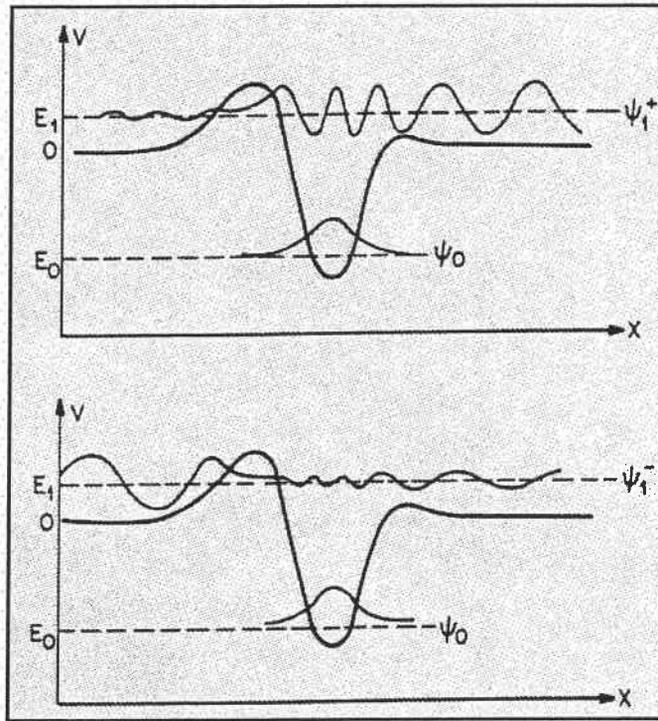


Fig.C-1 : représentation unidimensionnelle de l'asymétrie du transfert de charge, montrant l'état de base des donneurs Ψ_1^+ et Ψ_1^- dans le cas des porteurs de charge se déplaçant dans les directions opposées $+c$ et $-c$. D'après Glass et al⁶

C.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Nous avons réalisé des mesures des spectres Raman dans des configurations contenant l'axe optique, c.à.d dans des plans de diffusions XZ et YZ. Dans ce cas on peut activer deux types de modes : des modes purs en symétrie E(TO), des quasis modes ou des modes obliques. Le tableau suivant résume les configurations utilisées dans nos mesures.

Configurations	Modes attendus	Configurations	Modes attendus
Z(yz)X ; X(zx)Z	$E_d(y)[TO]$	Z(yz)Y ; Y(zx)Z	$MO(y)[TO + LO]_d$
Z(xy)X ; X(yx)Z	$MO(x)[TO + LO]_c$	Z(yx)Y ; Y(xy)Z	$E_c(x)[TO]$
Z(xz)X ; X(zx)Z	$MO(x)[TO + LO]_d$	Z(xz)Y ; Y(zx)Z	$E_d(x)[TO]$
Z(yy)X ; X(yy)Z	$QMA_1 + E_{-c}(y)[TO]$	Z(xx)Y ; Y(xx)Z	$QMA_1 + QME$

Tableau C-3: Lien entre les configurations utilisées et la symétrie des modes Raman attendus.

Remarque : on note que le tenseur de polarisabilité est symétrique, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$.

Dans notre étude, nous avons travaillé dans des plans de diffusion contenant l'axe optique, et voir l'influence de la direction de propagation et de diffusion sur les spectres Raman dans des cristaux congruents non dopés et dopés fer

C.3.1 CRISTAUX DOPES FER:

On observe sur les courbes de la figure [Fig.B-2] deux types de variations induites sur les spectres, selon la direction de propagation de l'onde incidente parallèle ou perpendiculaire à l'axe optique.

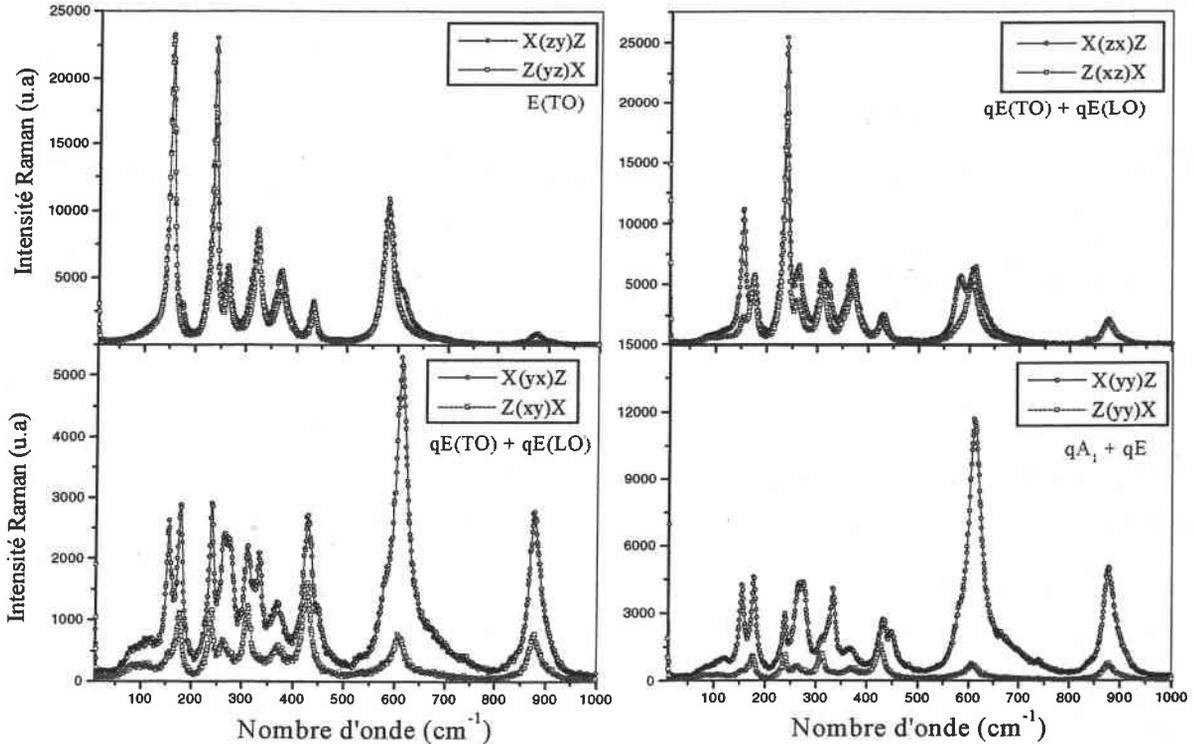


Fig. C-2: Spectres Raman obtenus dans les géométries $Z(\alpha\beta)X$, $X(\alpha\beta)Z$, montrant l'effet du plan de diffusion sur les raies Raman. $LiNbO_3:Fe$, $P = 20 \text{ mW}$

- 1) Dans les configurations fournissant des quasi-modes, on observe des variations d'intensités Raman pratiquement de tous les modes, ainsi que l'apparition de nouveaux quasi-modes et la disparition de quelques modes purs en symétrie TO ou LO
- 2) La configuration dont les modes obtenus sont purs en symétrie, montre des petites variations d'intensité pour seulement trois modes

La configuration X(zx)Z fournit des modes obliques MOE qui sont ni TO ni LO. Leurs fréquences sont données par :

$$\omega_E^2 = \omega_{E(TO)}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E(LO)}^2 \sin^2 \theta$$

On constate l'activation de quelques modes localisés à 155, 322 et 580 comme le montre les figures [Fig.C-2-a, b]. Ces positions correspondent aux fréquences des modes E(TO_{1, 5, 8}). Leur activation, interdite par la théorie des groupes, est due à l'effet photoréfractif induit dans le cristal. En passant de la configuration X(zx)Z à Z(xz)X, on observe la disparition de ces modes. Le spectre obtenu correspond plus au moins au spectre attendu par la théorie des groupes.

Le passage des configurations X(yx)Z et X(yy)Z aux configuration Z(xy)X et Z(yy)X montre une chute considérable des intensité Raman de tous les pics observés, et que les pics E(TO₁) à 155 cm⁻¹ et (qA₁, qE, QMLO) localisés à (274, 334 et 448) cm⁻¹ respectivement deviennent pratiquement invisibles [Fig.C-2-a].

Le calcul théorique montre que dans ces deux configurations, on crée un champ photovoltaïque et une polarisation non-linéaire induite le long de l'axe y, qui sont donnés en fonction de la composante antisymétrique du tenseur photovoltaïque $\beta_{24}^A = \beta_{15}^A = \beta_{113}^A$. P^{NL} est responsable sur l'activation des modes interdits. En passant d'une configuration à l'autre on change la valeur de P^{NL} en changeant le signe de β_{24}^A car $\beta_{213}^A = -\beta_{231}^A$, d'où la chute des intensités Raman. Cependant, on constate que selon la direction de propagation $\pm c$ les intensités Raman changent mais pas d'activation de nouveaux pics [Fig.C-3]. (Voir aussi les agrandissements sur les figures [Fig.C-3-a, b]).

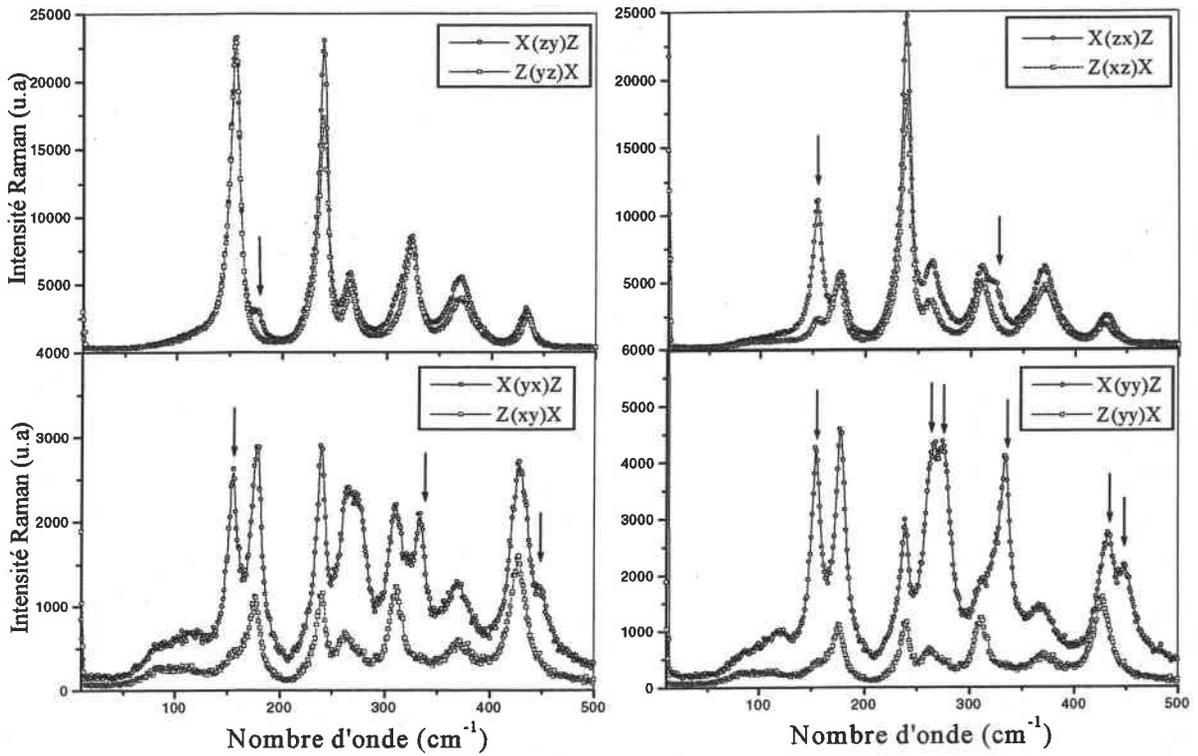


Fig.C-2-a : Agrandissement de la zone spectrale $[10-500] \text{ cm}^{-1}$. $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, $P = 20 \text{ mW}$

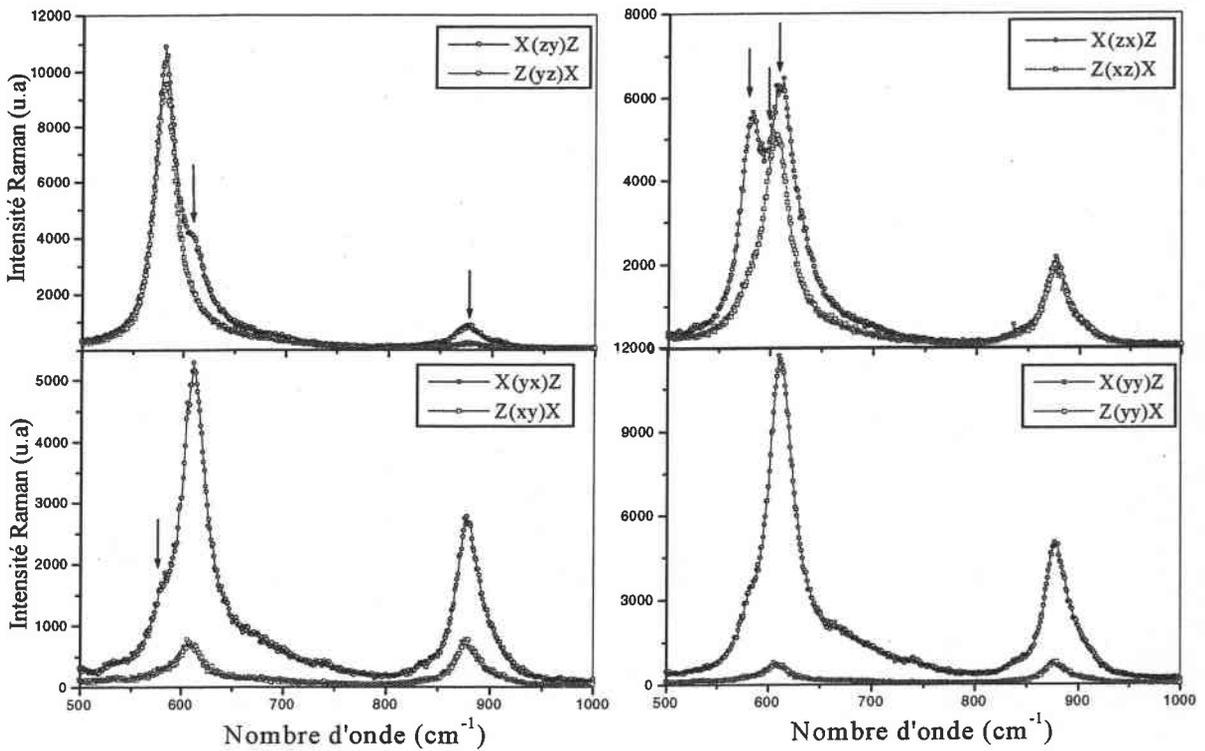


Fig.C-2-b: Agrandissement de la zone spectrale $[500-1000] \text{ cm}^{-1}$. $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, $P = 20 \text{ mW}$

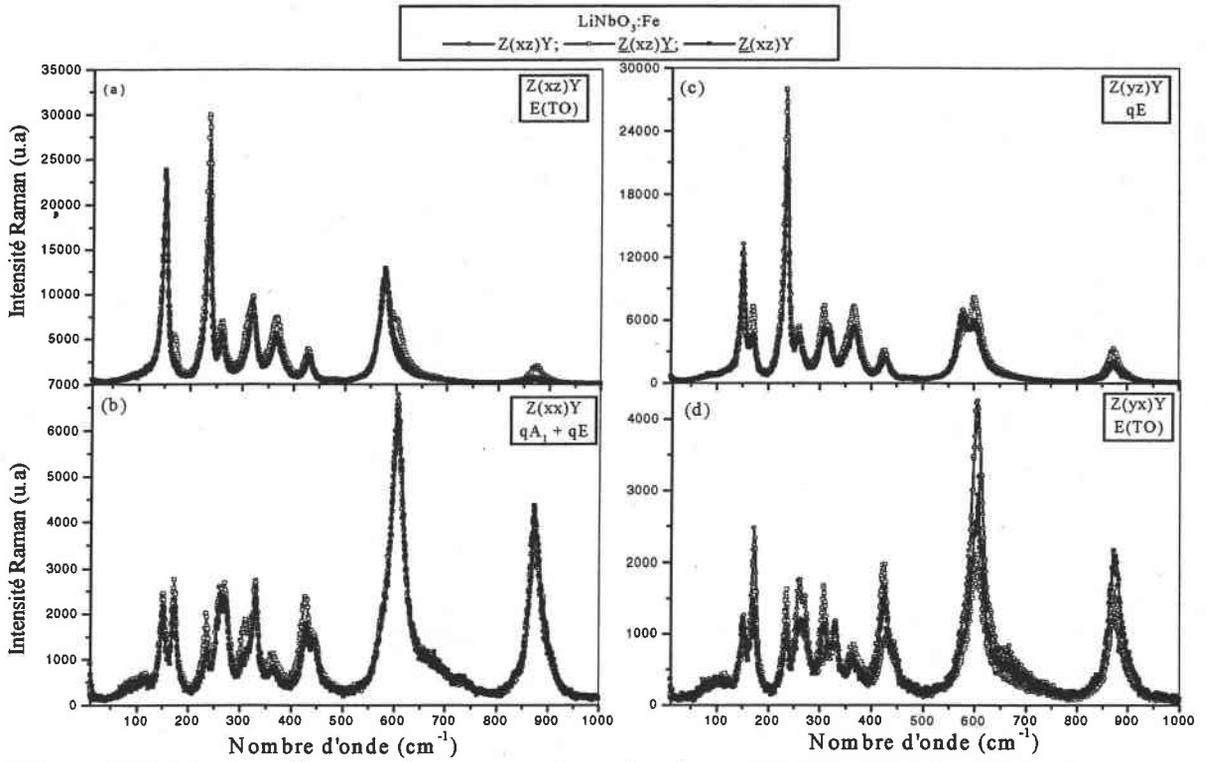


Figure C-3: Spectres Raman obtenus dans les géométries $Z(\alpha\beta)Y$, $\underline{Z}(\alpha\beta)Y$, $\underline{Z}(\alpha\beta)\underline{Y}$ montrant l'effet de la direction de l'axe optique sur les raies Raman.

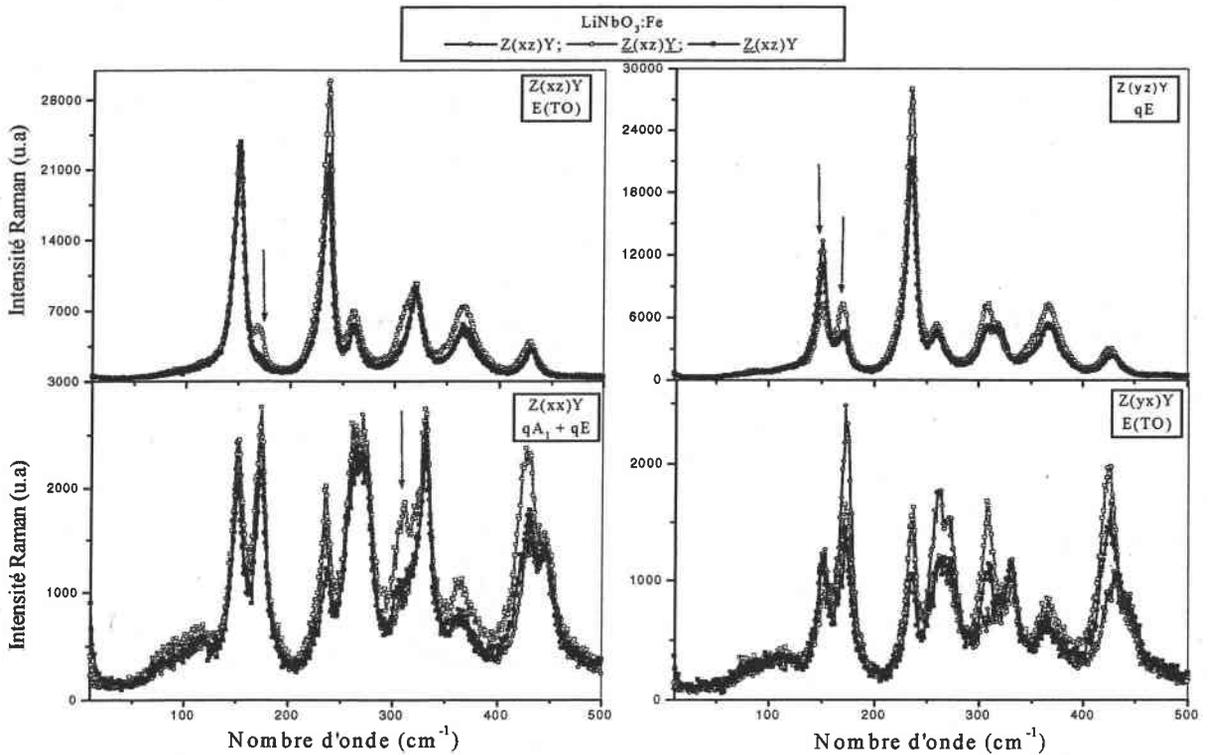


Fig. C-3-a: Agrandissement de la zone spectrale $[10-500] \text{ cm}^{-1}$.

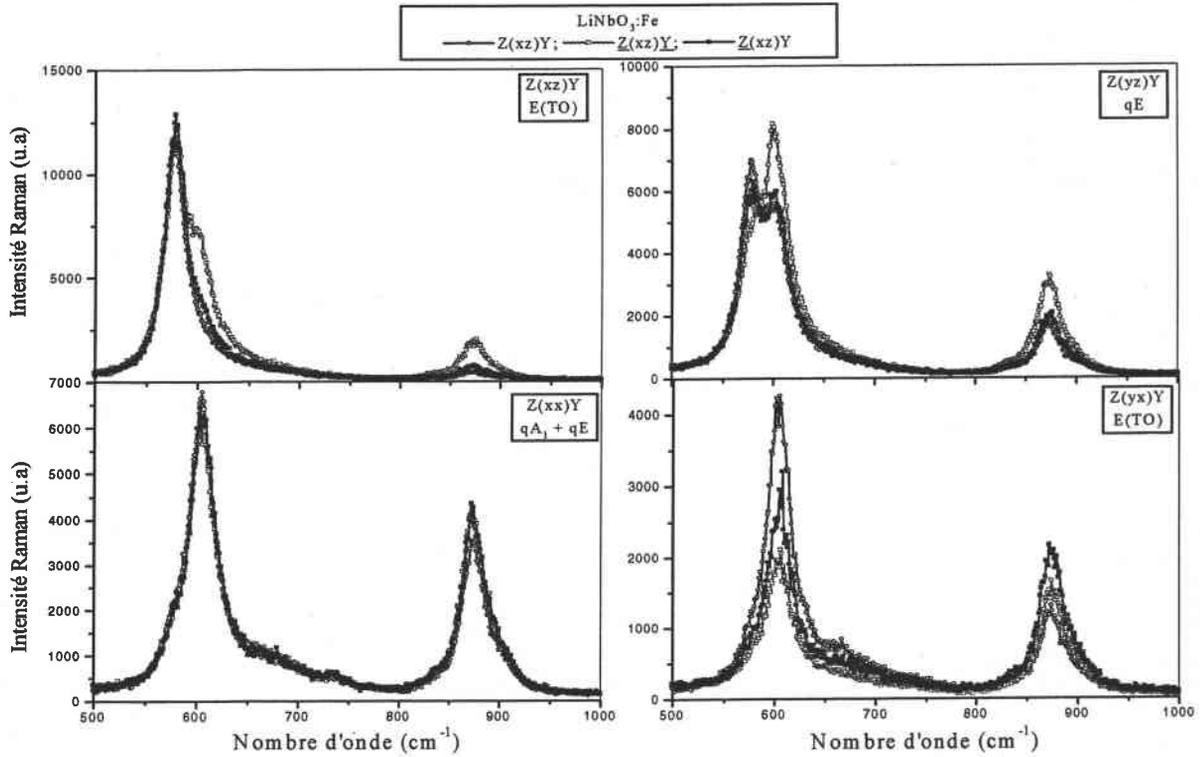


Fig. C-3-b: Agrandissement de la zone spectrale [500-1000] cm⁻¹.

C.3.2 CRISTAUX PURS

Dans les cristaux purs, en passant d'une configuration à l'autre, c.à.d en se propageant selon l'axe optique $\pm c$ ou selon l'axe x , on observe que les intensités Raman varient différemment d'une configuration à une autre, selon la nature du mode, pur en symétrie E(TO) ou quasi-mode qE ou qA₁.

C.3.2.1 Influence de la direction de propagation :

En passant de la géométrie Z($\alpha\beta$)X à la géométrie X($\alpha\beta$)Z on observe que les spectres obtenus sont différents. Les résultats obtenus peuvent être partagés en deux parties :
i) la première partie concerne les configurations X(z γ)Z et X(xz)Z, X(yx)Z. On constate une chute d'intensité pour toutes les raies observées, c.à.d les modes E(TO) aussi bien que les quasi-modes QME, *ii*) la deuxième partie concerne la configuration X(yx)Z. Dans cette configuration les modes activés, E(TO), QMA₁ sont plus intenses que ceux activés dans la configuration Z(yx)X ou l'onde incidente se propage le long de l'axe optique (Fig.B-3-b).

C.3.2.2 Influence de l'orientation de l'axe optique

La propagation de la lumière dans les directions $\pm c$ n'a pas le même effet sur les propriétés photoréfractives de LN. Sachant que les spectres Raman sont sensibles à l'effet

photoréfractif, des variations sur les spectres sont attendues en passant de $Z(\alpha\beta)X$ à $\underline{Z}(\alpha\beta)X$. Nous avons effectué des mesures dans ces conditions. La figure [Fig.C-4] montre les résultats obtenus. On constate que l'inversement de la direction de propagation de la lumière favorise certains modes Raman. Ces derniers deviennent plus intenses s'ils existent déjà, ou bien ils deviennent mieux prononcés s'ils étaient masqués par d'autres modes. Les modes concernés sont indiqués par des flèches.

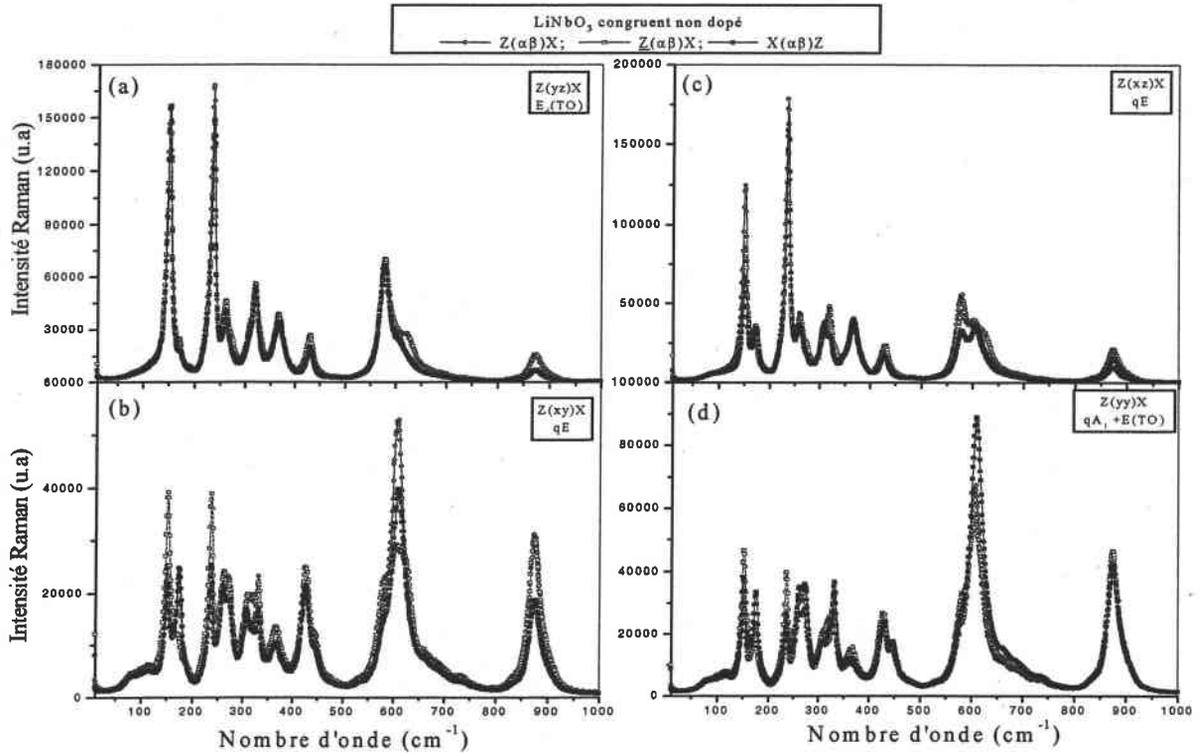


Figure C-4 : Spectres Raman obtenus dans les géométries $Z(\alpha\beta)X$, $\underline{Z}(\alpha\beta)X$, $X(\alpha\beta)Z$ montrant l'effet de la direction de l'axe optique et le plan de diffusion sur les raies Raman.

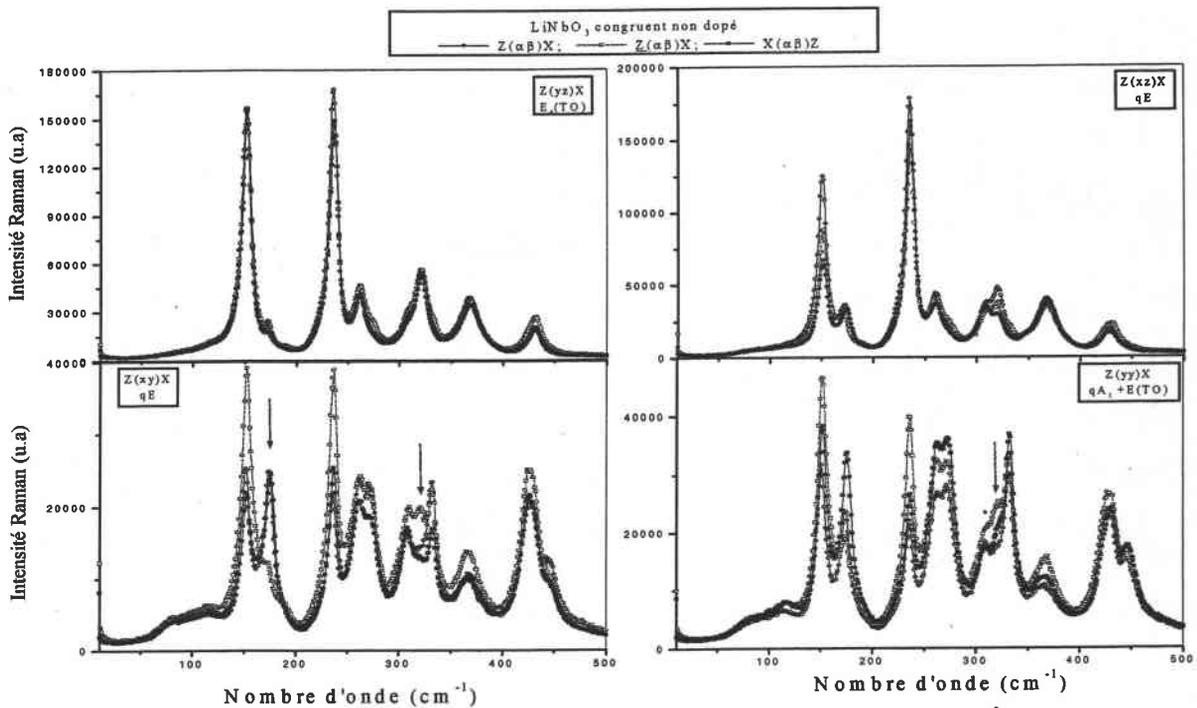


Fig.C-4-a : Agrandissement de la zone spectrale [10-500] cm^{-1}

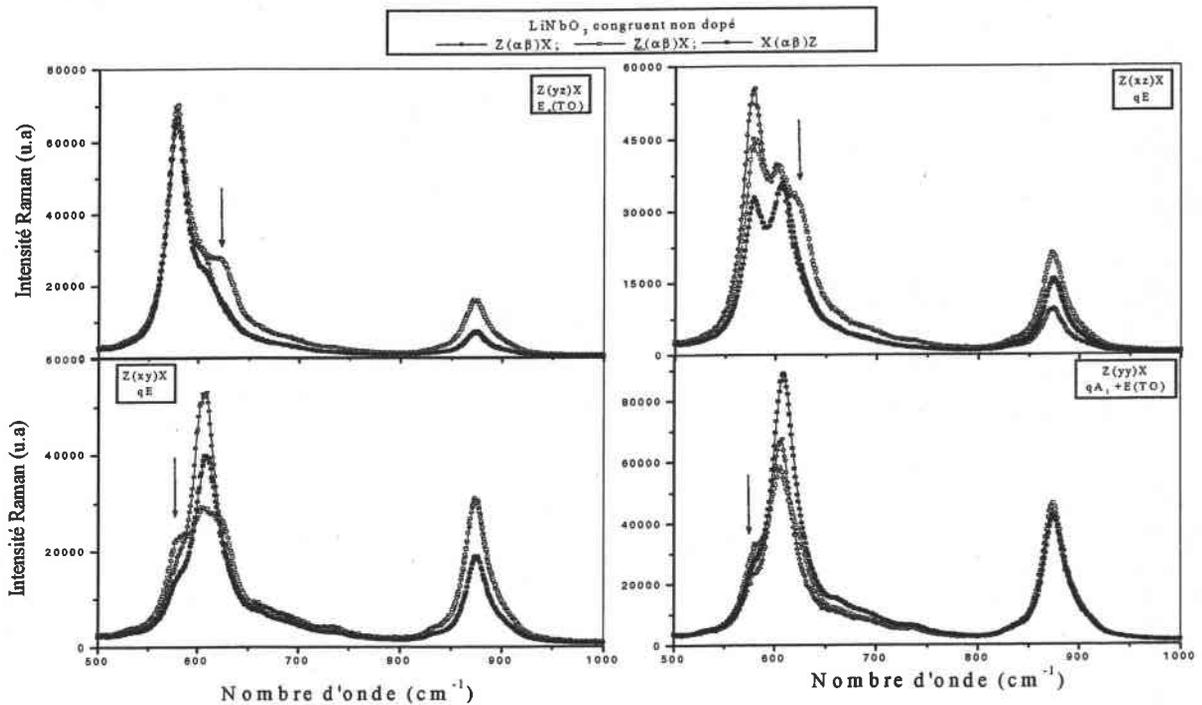


Fig.C-4-b : Agrandissement de la zone spectrale [500-1000] cm^{-1} .

Conclusion

Une bonne indexation des raies Raman, nécessite le travail sur des cristaux purs en alternant la direction de propagation entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Comme nous venons de le voir, les modes Raman sont plus intenses dans certaines configurations. L'activation de certains modes est fortement liée à la direction de propagation de l'onde incidente et diffusée. Eviter les plans de diffusion contenant l'axe optique qui favorise l'activation des quasis modes.

Références bibliographiques

- [1] A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Opt. Spectros (USSR)*. 53 (1982) 180,.
- [2] S. M. Kostritskii, A. E. Semenov and E. V. Cherkasov, *Sov. Phys. Solid State* 23 (7) (1981)1219.
- [3] U. B. Ramabadran, H. E. Jackson and J. T. Boyd, *Appl. Phys. Lett.* 58(7) (1991)672
- [4] U. B. Ramabadran, H. E. Jackson and J. T. Boyd, *J.Appl. Phys.* 74(3) (1993)1492
- [5] Juan F. Lam and Huan W. Yen, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1984) 1172
- [6] A.M. Glass, D. von der Linde and T. J. Negran, *App Phys. Lett.* 25(4) (1974)233