



HAL
open science

Etude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP, BaTiO₃, PbTiO₃), en fonction de la température et de la fréquence de modulation

Farid Abdi

► **To cite this version:**

Farid Abdi. Etude des propriétés électro-optiques de matériaux ferroélectriques (KDP, BaTiO₃, PbTiO₃), en fonction de la température et de la fréquence de modulation. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1992. Français. NNT : 1992METZ022S . tel-01775983

HAL Id: tel-01775983

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01775983v1>

Submitted on 24 Apr 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>



THESE

présentée à l'Université de METZ pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE



BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19920635
Cote	S/M3 92/22
Loc	Magasin

EN GENIE PHYSIQUE ET MECANIQUE
Option OPTOELECTRONIQUE

par

Farid ABDI

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DE
MATERIAUX FERROELECTRIQUES (KDP, BaTiO₃,
PbTiO₃), EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE
LA FREQUENCE DE MODULATION**

Le 30 Mars 1992 à 10H30, à l'amphithéâtre de Supelec

Devant la commission d'examen :

- J. LAJZEROWICZ**, Professeur à l'Université de Grenoble (Rapporteur)(Président)
P. MORETTI, Maître de Conférences à l'Université de Lyon 1 (Rapporteur)
D. RYTZ, Directeur de Recherche à la Société Sandoz-Optoelectronics d'Huningue (Rapporteur)
J. BOUILLOT, Professeur à l'Université d'Annecy (Examineur)
B. WYNCKE, Chargé de Recherches à l'Université de Nancy 1 (Examineur)
M. FONTANA, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

"Il y' a beaucoup plus de mystère qu'on ne le croit souvent dans le simple fait qu'un peu de science est possible."

L. de Broglie

A la mémoire de ma soeur
A mes parents
A mes frères et soeurs
A tous ceux ou celles qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué sous la direction de Mr Marc FONTANA dans le groupe M.O.P.S (Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques) du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides (C.L.O.E.S), laboratoire commun à l'Université de Metz et à l'Ecole Supérieure d'Electricité (SUPELEC). Je remercie Mr le Professeur C.CARABATOS-NEDELEC de m'y avoir accueilli.

Je tiens à présenter mes plus vifs remerciements à Marc FONTANA, pour la confiance qu'il m'a témoignée dans la réalisation de cette thèse, et pour le guide qu'il a été durant ce travail. Marc m'a toujours fait profiter de ses connaissances, de sa rigueur scientifique et expérimentale, et de son expérience. Je le remercie pour les encouragements qu'il m'a prodigués pendant toutes ces années.

La soutenance de thèse a été rendue possible grâce à l'accord de Messieurs J. LAJZEROWICZ, Professeur à l'Université de Grenoble, P. MORETTI, Maître de conférences à l'Université de Lyon I et D. RYTZ Directeur de recherche à la Société Sandoz Optoelectronics d'Huningue, qui, malgré leurs nombreuses occupations, ont accepté la tâche ingrate de rapporteur. Je suis également honoré de la présence de Messieurs J. BOUILLOT Professeur à l'Université d'Annecy, et B. WYNCKE Chargé de recherches à l'Université de Nancy I qui ont bien voulu juger ce travail.

Je suis d'autre part reconnaissant à Mme GODEFROY, Professeur à l'Université de Dijon, à Mr WOJCIK Professeur à l'Université de Katowice (POLOGNE) et à Mr WYNCKE de nous avoir fourni gracieusement les échantillons. Leurs connaissances scientifiques ont été le fil conducteur de cette collaboration de travail de recherche.

Très précieux étaient les conseils et l'aide de M.AILLERIE (en gras vu son poids) grâce aux discussions que j'ai eu avec lui. Je tiens à l'assurer de ma profonde reconnaissance et de mon amitié.

Une attention très particulière pour Jeanine ZAYER et Valérie DELBECQUE, secrétaires et J.C. PETIT, technicien, pour leur aide. Je leur adresse mes remerciements.

J'adresse mes remerciements et ma gratitude à tous les amis et collègues du laboratoire, en particulier A. AHAILOUF pour le "CORA", (la liste est longue), pour la grande qualité humaine dont ils ont fait preuve et la chaleureuse ambiance qu'ils ont fait régner. Ces facteurs m'ont été d'une valeur inestimable.

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I: OPTIQUE NON LINÉAIRE ET EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE

A . INTRODUCTION	1
B . ELLIPSOÏDE DES INDICES	2
C . EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE ET COEFFICIENTS ÉLECTRO-OPTIQUES.	3
D . ELEMENTS D'OPTIQUE NON LINÉAIRE	4
D.1. EFFET ELECTRO-OPTIQUE LINÉAIRE.....	6
D.2. EFFET ELECTRO-OPTIQUE QUADRATIQUE	7
D.3. RELATION ENTRE LES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES ET LES COEFFICIENTS NON LINEAIRES DE SUSCEPTIBILITE DIELECTRIQUE	8
D.4. COMPORTEMENT DU MILIEU VIS A VIS DE LA PORTEUSE ET DU CHAMP DE MODULATION.....	9
D.5. MODELE DE DEPENDANCE EN FREQUENCE DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES.....	10

CHAPITRE II:

<i>EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE DANS LES FERROÉLECTRIQUES</i>	15
<i>EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE DANS LES FERROÉLECTRIQUES PEROVSKITES ABO₃</i>	20

CHAPITRE III : MÉTHODES DE DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES

A . INTRODUCTION	24
B . EXPRESSION DU RETARD DE PHASE.....	24
C . LES MONTAGES PERMETTANT LA DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS ÉLECTRO-OPTIQUES	27
C.1. MONTAGES A DEUX ONDES	28
C.2. MONTAGES A UNE ONDE	29

CHAPITRE IV: KDP

A . INTRODUCTION	51
B . SYMÉTRIE ET TRANSITION DE PHASE.....	51
C . PROPRIÉTÉS OPTIQUES DE KDP	55
D . EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE DANS KDP.....	60
D.1. EQUATION DE L'ELLIPSOIDE DES INDICES.....	60
D.2. MESURE DU COEFFICIENT ELECTRO-OPTIQUE r_{63}	61
E . APPLICATION- RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	66
E.1. MESURE EN TEMPERATURE SANS CHAMP CONTINU	67
E.2. MESURE EN FONCTION DE LA TENSION CONTINUE	70
E.3. MESURE EN TEMPERATURE AVEC ET SANS CHAMP CONTINU.....	74
E.4. MESURE EN FREQUENCE	80

CHAPITRE V: BaTiO₃

A . PRÉSENTATION DE BaTiO ₃	83
A.1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET TRANSITION DE PHASE DANS BaTiO ₃	83
A.2. PROPRIETES OPTIQUES DE BaTiO ₃	87
B . EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE DANS BaTiO ₃	89
B.1. CHAMP PARALLELE A L'AXE FERROELECTRIQUE.....	90
B.2. CHAMP PERPENDICULAIRE A L'AXE FERROELECTRIQUE	92
C . RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	95
C.1. MESURE DE r _C	96
a. BaTiO ₃ pur.....	96
b. BaTiO ₃ dopé au Fer (0.135%).....	104
C.2. MESURE DE r ₄₂	108
a. BaTiO ₃ pur.....	108
b. BaTiO ₃ dopé au Fer (0.135 %).....	113
D . CONCLUSION	117
D.1. RESUME DE NOS RESULTATS	117
D.2. COMPARAISON AVEC D'AUTRES METHODES - DISCUSSION.....	118
D.3. VALIDITE DES APPROXIMATIONS UTILISEES	119
D.4. CALCUL D'ERREUR	120

CHAPITRE VI: PbTiO₃

A . INTRODUCTION	124
B . PRÉSENTATION DE PbTiO ₃	124

C . MESURES ÉLECTRIQUES.....	128
C.1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	128
C.2. DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ET DE LA POLARISATION SPONTANEE	129
D . MESURES ÉLECTRO-OPTIQUES	135
D.1. EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS $PbTiO_3$	135
D.2. PREPARATION DE L'ECHANTILLON	136
D.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX	141
E . DISCUSSION.....	149
E.1. COMPARAISON AVEC DES CERAMIQUES PZT ET PLZT	149
E.2. DETERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES f ET g ET VALIDITE DU MODELE DE DIDOMENICO	151

CHAPITRE VII : *DISCUSSION*

A. RESUME DES RESULTATS- TABLEAU DE COMPARAISON	156
B. INTERPRÉTATION: MODÈLE DE DÉSCRIPTION DE LA VARIATION DE COEFFICIENT ÉLECTRO-OPTIQUE EN TEMPÉRATURE	158
C. FIGURES DE MERITE.....	162

<i>CONCLUSION ET PERSPECTIVES</i>	167
---	-----

REFERENCES

AVANT PROPOS

Les développements importants de dispositifs de commutation temporelle et spatiale de communication optique utilisant des matériaux sous la forme massique ou en couches minces nécessitent la connaissance parfaite de leurs propriétés électro-optiques. En particulier, la variation de ces propriétés due à l'environnement (changement de température, contrainte) ou leur dépendance en fonction de la fréquence du champ de modulation ou de la longueur d'onde du champ optique sont d'importance première pour l'étude des potentialités des matériaux électro-optiques en vue d'application ou dans leur mise en oeuvre à l'intérieur de dispositifs.

D'autre part, la compréhension des mécanismes physiques à l'origine des propriétés électro-optiques ou de leur variation en fonction de paramètres doit permettre de mieux envisager la recherche de nouveaux matériaux fonctionnels pour l'optique. Le mémoire présenté ici s'inscrit dans cette problématique suite à des efforts récemment entrepris par le laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides afin de se doter de moyens performants de mesure des coefficients électro-optiques.

Les coefficients électro-optiques ont été mesurés à l'aide d'une méthode originale très précise mise au point au laboratoire par Michel AILLERIE (méthode dite du doublement de fréquence). Afin de déterminer la dépendance des coefficients dans une large bande de fréquence, cette méthode a dû être abandonnée pour une méthode moins précise basée sur la détection du minimum d'intensité. Ces méthodes sont exposées dans le chapitre 3 après avoir brièvement rappelé des généralités concernant l'effet électro-optique (chapitre 1) dans les ferroélectriques en particulier (chapitre 2).

Les propriétés électro-optiques de trois composés **ferroélectriques** sont envisagées ici : KDP, BaTiO₃, PbTiO₃.

Ces trois composés sont choisis pour les raisons et les études suivantes :

- LE PHOSPHATE DIHYDROGENE DE POTASSIUM KDP (CHAPITRE 3)

Les propriétés optiques et électro-optiques de ce matériau sont parfaitement établies. De plus, elles ne semblent pas dépendre des conditions de préparation et sont parfaitement reproductibles. Par conséquent, KDP apparaît comme une substance modèle afin d'étudier l'influence de paramètres tels que la température et la fréquence du champ électrique sur les valeurs des coefficients électro-optiques. Après avoir mesuré précisément le coefficient r_{63} à température ambiante pour une fréquence de modulation de 1 kHz, nous étudions la **variation de r_{63} avec la température et la fréquence du champ de modulation**. Les contributions thermo-optique et élasto-optique qui souvent se superposent à l'effet électro-optique vrai sont ainsi déterminées.

- LE TITANATE DE BARYUM $BaTiO_3$ (CHAPITRE 5)

Ce composé présente le coefficient électro-optique le plus élevé déterminé à ce jour. Contrairement à KDP, les propriétés électro-optiques de ce composé se sont récemment avérées dépendre fortement de la **nature et de la concentration de dopant** (en particulier le fer) ou de sa réduction en oxygène. Une méthode de mesure qui soit précise s'avère spécialement nécessaire pour étudier ces variations. Notre but est de déterminer les coefficients r_{42} et r_c pour deux échantillons, l'un "pur", l'autre **dopé au fer** afin de confirmer ou non les observations précédentes à l'aide **d'une méthode originale**.

On étudie également la dépendance de ces coefficients en fonction de la **fréquence de modulation et de la température, au voisinage de l'ambiante**.

- LE TITANATE DE PLOMB $PbTiO_3$ (CHAPITRE 6)

Bien que présentant à température ambiante la même structure que $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ n'avait pas donné lieu à l'étude de ses propriétés électro-optiques. Il apparaît donc intéressant de caractériser $PbTiO_3$ et de comparer ses propriétés à celles de $BaTiO_3$. Seul le coefficient r_c a pu être déterminé pour $PbTiO_3$. Cette étude a également nécessité la mesure des propriétés diélectriques et électriques du composé.

Les résultats obtenus sont exploités et discutés afin d'en déduire des caractéristiques essentielles intervenant à la fois dans la compréhension des mécanismes physiques (par exemple les coefficients de polarisation-optique dans le cadre du modèle de Wemple Didomenico) et dans l'utilisation des matériaux pour des applications particulières (les figures de mérite). (chapitre 7).

"On prouve tout ce qu'on veut, et la vraie difficulté est de savoir ce qu'on veut prouver"

Alain (Système des beaux arts)

CHAPITRE I

OPTIQUE NON LINEAIRE ET EFFET ÉLECTRO-OPTIQUE

L'objectif de ce chapitre est de présenter les phénomènes optiques linéaires et non linéaires, en particulier les effets électro-optiques linéaire Pockels, et quadratique Kerr. Nous montrons ensuite les différentes contributions aux effets électro-optiques, leurs origines et leur comportement en fonction de la température et de la fréquence de modulation. Ceci permettra d'apporter les connaissances nécessaires à l'interprétation des résultats expérimentaux.

OPTIQUE NON LINEAIRE ET EFFET ELECTRO-OPTIQUE

A . INTRODUCTION.

L'effet électro-optique résulte du couplage entre un champ électrique et un champ optique. En d'autres termes, il décrit la variation de l'indice de réfraction d' un milieu sous l'effet d' un champ électrique appliqué.

Les effets électro-optiques sont de deux types:

- L'effet quadratique ou effet KERR, observé en 1875 dans les liquides et les verres, qui sont isotropes dans les conditions normales, et deviennent biréfringents lorsqu'on leur applique un champ électrique. Ils ressemblent alors à des cristaux uniaxes dont l'axe optique est parallèle à la direction du champ électrique. Cet effet est indépendant du sens du champ électrique et aucune condition de symétrie n'est imposée au milieu (effet décrit par un tenseur d'ordre quatre).

- L'effet linéaire ou effet POCKELS (1894), observé indépendamment par Röntgen et Kundt en 1883 dans le quartz et la tourmaline. Cependant, ils l'ont attribué à une déformation due au champ électrique, qui induit une variation d'indice de réfraction par effet photo-élastique. Pockels, en 1894 démontra que le champ agit directement sur l'indice de réfraction.

La découverte du laser a permis de faire progresser considérablement l'étude de ces effets, et leur a donné un grand nombre d'applications dans le domaine des télécommunications et du traitement optique du signal.

B. ELLIPSOÏDE DES INDICES.

La propagation d'une onde lumineuse dans un milieu anisotrope est complètement décrite par les équations de Maxwell. En effet si on porte sur la direction de polarisation de l'onde dans le milieu considéré une longueur égale à n , qui représente l'indice de réfraction que perçoit la vibration telle que:

$$n^2 = X^2 + Y^2 + Z^2$$

où X , Y , et Z sont les projections de l'indice n suivant les trois directions principales 1, 2, et 3, les équations de Maxwell nous permettent d'aboutir à l'équation suivante:

$$\frac{X^2}{n_1^2} + \frac{Y^2}{n_2^2} + \frac{Z^2}{n_3^2} = 1$$

n_1 , n_2 , et n_3 sont les indices principaux suivant les directions 1, 2 et 3.

C'est l'équation de l'ellipsoïde des indices qui nous fournit toutes les propriétés optiques du milieu biréfringent.

L'ellipsoïde des indices a généralement les trois axes de dimensions inégales (cas des cristaux biaxes) qui sont les axes principaux du milieu. Il a la forme suivante:

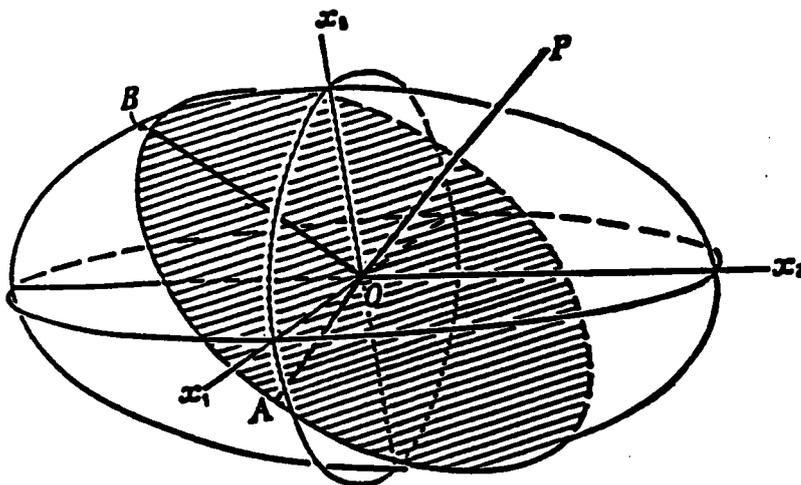


Figure 1 : Ellipsoïde des indices

Pour une direction de propagation donnée (OP), l'intersection du plan d'onde avec l'ellipsoïde est une ellipse de demi axes OA et OB qui définissent les deux directions principales de polarisation, et leurs longueurs sont les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire.

C. EFFET ELECTRO-OPTIQUE ET COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES.

Dans les matériaux non linéaires, sous l'effet d'un champ électrique, les indices de réfraction varient par effet électro-optique. Il s'ensuit alors une déformation de l'ellipsoïde des indices (variations dimensionnelles et/ ou rotationnelles).

Pour faciliter la recherche géométrique des nouveaux indices et des axes principaux de l'ellipsoïde des indices, on décrit les variations des éléments du tenseur d'imperméabilité

$$B_{ij} = \frac{1}{\varepsilon_{ij}} = \left(\frac{1}{n_{ij}} \right)^2$$

en fonction des composantes du champ appliqué pour définir les coefficients électro-optiques:

$$\Delta B_{ij} = \Delta \left(\frac{1}{n_{ij}} \right)^2 = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{kl} R_{ijkl} E_k E_l \quad (1)$$

où r_{ijk} et R_{ijkl} sont respectivement les coefficients électro-optiques linéaire et quadratique.

L'effet électro-optique peut être également défini en fonction de la variation des indices de réfraction due à une polarisation induite dans le matériau. Ceci se traduit par les formules:

$$\Delta \left(\frac{1}{n_{ij}} \right)^2 = \sum_k f_{ijk} P_k + \sum_{kl} g_{ijkl} P_k P_l \quad (2)$$

où f_{ijk} et g_{ijkl} sont respectivement les coefficients optiques de polarisation,

linéaire et quadratique. \mathbf{P}_k est la polarisation induite dans le cristal dans la direction k .

Puisque le champ $\vec{\mathbf{E}}$ et la polarisation $\vec{\mathbf{P}}$ sont liés par le tenseur de susceptibilité diélectrique, les coefficients r_{ijk} et R_{ijkl} sont reliés aux coefficients f_{ijk} et g_{ijkl} , dans le système d'axes principaux du cristal par les relations:

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_k &= \varepsilon_0 (\varepsilon_k - 1) \mathbf{E}_k \\ r_{ijk} &= \varepsilon_0 (\varepsilon_k - 1) f_{ijk} \\ R_{ijkl} &= \varepsilon_0^2 (\varepsilon_k - 1) (\varepsilon_l - 1) g_{ijkl} \end{aligned} \quad (3)$$

où ε_0 , ε_k (ε_l) sont respectivement les permittivités diélectriques du vide, et du milieu dans la direction k (l).

L'effet électro-optique est un effet optique non linéaire: il est traduit par un tenseur de susceptibilité dont les termes dépendent du champ électrique appliqué. Les coefficients électro-optiques linéaire et quadratique, sont reliés aux coefficients non linéaires de susceptibilité diélectrique. Aussi nous essayons de faire un bref rappel de l'optique non linéaire pour expliquer cet effet.

D. ELEMENTS D'OPTIQUE NON LINEAIRE.

Le calcul des indices de réfraction suivant les directions de propagation et de polarisation données, est directement lié au tenseur de permittivité diélectrique qui peut être déduit du calcul de la polarisation $\vec{\mathbf{P}}$ du milieu qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{P}} &= \varepsilon_0 \chi \vec{\mathbf{E}} = \varepsilon_0 (\chi - \mathbf{I}) \vec{\mathbf{E}} \\ P_i &= \varepsilon_0 \chi_{ij} E_j = \varepsilon_0 (\varepsilon_{ij} - \delta_{ij}) E_j \end{aligned} \quad (4)$$

où χ_{ij} sont les éléments du tenseur de susceptibilité diélectrique χ , et \mathbf{I} est la matrice identité. δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Pour des champs relativement intenses, les éléments du tenseur susceptibilité varient avec le champ électrique, on écrit alors:

$$\frac{\mathbf{P}_1}{\varepsilon_0} = \chi_{ij}(\mathbf{E})\mathbf{E}_j \quad (5)$$

Les $\chi_{ij}(\mathbf{E})$ peuvent être développés en puissances de \mathbf{E} , la relation (5) devient alors:

$$\frac{\mathbf{P}_1}{\varepsilon_0} = \chi_{ij}^{(1)}\mathbf{E}_j + (\chi_{ijk}^{(2)}\mathbf{E}_j)\mathbf{E}_k + (\chi_{ijkl}^{(3)}\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k)\mathbf{E}_l + \dots \quad (6)$$

Les \mathbf{E}_j désignent les $j^{\text{èmes}}$ composantes de tous les champs électriques (statiques, ou associés à une onde lumineuse) interagissant dans le milieu, et ont généralement la forme suivante:

$$\mathbf{E}_j = \frac{1}{2} [e_{j0}(\omega_\alpha)\text{Exp}(-i\omega_\alpha t) + e_{j0}^*(-\omega_\alpha)\text{Exp}(-i(-\omega_\alpha t))] \quad (7)$$

avec $e_{j0}^*(-\omega_\alpha)$ est le complexe conjugué de $e_{j0}(\omega_\alpha)$

Il apparait alors dans l'équation (6) des termes en ω_α et des termes somme et différence $\pm\omega_\alpha \pm\omega_\beta \dots$, conséquence des produits $\mathbf{E}_j\mathbf{E}_k\mathbf{E}_l\dots$, où ω_β est la pulsation du champ \mathbf{E}_k , qui donnent lieu à des polarisations induites aux mêmes fréquences, et à des phénomènes optiques telles que la rectification optique, la génération de seconde ou troisième harmonique.

Si on note ω_γ la fréquence de la polarisation induite, avec $\omega_\gamma = \pm\omega_\alpha \pm\omega_\beta \dots$, l'équation (6) peut être réécrite de la façon suivante:

$$\frac{\mathbf{P}_1(\omega_\gamma)}{\varepsilon_0} = \chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma)\mathbf{E}_j(\omega_\gamma) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta)\mathbf{E}_j(\omega_\alpha)\mathbf{E}_k(\omega_\beta) + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\omega_\theta)\mathbf{E}_j(\omega_\alpha)\mathbf{E}_k(\omega_\beta)\mathbf{E}_l(\omega_\theta) + \dots \quad (8)$$

avec $\chi^{(n)}_{ijk\dots}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\dots)$ la susceptibilité diélectrique non linéaire d'ordre n à la fréquence $\omega_\gamma = \pm\omega_\alpha \pm\omega_\beta \pm \dots$

- Au premier ordre, l'élément ij du tenseur de susceptibilité diélectrique totale

s'écrit:

$${}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_i(\omega_\gamma)}{\partial E_j(\omega_\gamma)} = \chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) \quad (9)$$

$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma)$ est la susceptibilité diélectrique linéaire qui permet de calculer l'indice de réfraction linéaire et sa dispersion par:

$$n_{ij}^2(\omega_\gamma) = \chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) + 1 \quad (10)$$

D.1. EFFET ELECTRO-OPTIQUE LINEAIRE

Au second ordre on a:

$${}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma) = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial P_i(\omega_\gamma)}{\partial E_j(\omega_\gamma)} = \chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta) E_k(\omega_\beta) \quad (11)$$

On retrouve alors dans le second membre de cette égalité le terme linéaire, $\chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) = n_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1$, et une contribution dépendante du champ $E_k(\omega_\beta)$:

$$\frac{\partial {}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma)}{\partial E_k(\omega_\beta)} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial^2 P_i(\omega_\gamma)}{\partial E_j(\omega_\gamma) \partial E_k(\omega_\beta)} = \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta) \quad (12)$$

$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta)$ est la susceptibilité non linéaire d'ordre 2, qui montre une dépendance en ω_α et ω_β .

Dans la cas où ω_β est une radiofréquence alors que ω_α est une fréquence optique ($\omega_\beta \ll \omega_\alpha$), la réponse non linéaire s'effectue à une fréquence optique $\omega_\gamma \approx \pm\omega_\alpha$ et on peut écrire:

$$\begin{aligned}
 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta) &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta) \\
 {}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma) &= \chi_{ijk}^{(1)}(\omega_\gamma) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)\mathbf{E}_k(\omega_\beta) + \\
 &\quad \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\omega_\theta)\mathbf{E}_k(\omega_\beta)\mathbf{E}_l(\omega_\theta) \\
 &= (\mathbf{n}_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1) + \delta(\mathbf{n}_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1)
 \end{aligned} \tag{13}$$

$\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)\mathbf{E}_k(\omega_\beta)$ est la contribution, non linéaire à la susceptibilité à la fréquence ω_γ , due au champ $\mathbf{E}_k(\omega_\beta)$: C' est le processus de modulation électro-optique, ou effet Pockels. Le champ $\mathbf{E}_j(\omega_\alpha)$ ($\omega_\alpha \approx \omega_\gamma$) est dit porteuse optique à la fréquence ω_α , et le champ $\mathbf{E}_k(\omega_\beta)$ ($\omega_\beta \ll \omega_\alpha$) est le champ de modulation à la fréquence ω_β dite fréquence de modulation. $\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)$ dépend aussi bien de ω_α que de ω_β , en d'autres termes de la longueur d'onde du Laser et de la fréquence de modulation.

D.2. EFFET ELECTRO-OPTIQUE QUADRATIQUE.

Si on revient à l'équation (8), le développement jusqu'à l'ordre 3 permet d'écrire la susceptibilité totale sous la forme:

$$\begin{aligned}
 {}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma) &= \chi_{ijk}^{(1)}(\omega_\gamma) + \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)\mathbf{E}_k(\omega_\beta) + \\
 &\quad \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\omega_\theta)\mathbf{E}_k(\omega_\beta)\mathbf{E}_l(\omega_\theta)
 \end{aligned} \tag{14}$$

On retrouve le terme linéaire $\chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) = \mathbf{n}_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1$, la contribution non linéaire d'ordre 2 responsable de l'effet électro-optique Pockels, et une contribution non linéaire d'ordre 3 et qui est proportionnelle au carré du champ électrique.

$$\frac{\partial^2 {}^t\chi_{ij}(\omega_\gamma)}{\partial \mathbf{E}_k(\omega_\beta) \partial \mathbf{E}_k(\omega_\beta)} = \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\omega_\theta)$$

C'est la susceptibilité non linéaire d'ordre 3, qui montre elle aussi une dispersion due aux fréquences ω_γ , ω_α , ω_β , et ω_θ , et qui est responsable des phénomènes optiques comme la génération de la troisième harmonique, l'autofocalisation, l'absorption à deux photons

De la même manière, si ω_β , et ω_θ sont des radiofréquences et ω_α est une fréquence optique, et puisque $\omega_\gamma = \pm \omega_\alpha \pm \omega_\beta \pm \omega_\theta$, d'où $\omega_\gamma \approx \omega_\alpha$, le processus observé est un effet électro-optique quadratique, ou effet KERR qui généralement ne peut être observé clairement qu'en absence de l'effet Pockels (dans les cristaux centrosymétriques).
On peut écrire dans ce cas:

$$\begin{aligned} \chi_{ij}(\omega_\gamma) &= \chi_{ijk}^{(1)}(\omega_\gamma) + \chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \pm\omega_\alpha; \pm\omega_\beta; \pm\omega_\theta) E_k(\omega_\beta) E_l(\omega_\theta) \\ &= (n_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1) + \delta(n_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1) \end{aligned} \quad (15)$$

Cette équation met en évidence une contribution à la susceptibilité à la fréquence ω_γ , proportionnelle au carré du champ de modulation $E_k(\omega_\beta)$ Cette contribution dépend de la fréquence optique $\omega_\alpha \approx \omega_\gamma$, et de la fréquence de modulation $\omega_\beta (\approx \omega_\theta)$

D.3. RELATIONS ENTRE LES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES, ET LES COEFFICIENTS NON LINEAIRES DE LA SUSCEPTIBILITE DIELECTRIQUE.

Les coefficients électro-optiques, linéaire et quadratique, sont reliés aux coefficients non linéaires de susceptibilité diélectrique. En effet considérons les équations 1 et 13, on a:

$$\begin{aligned} \delta n_{ij}^2(\omega_\gamma) &= \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta) E_k(\omega_\beta) \\ \delta \left(\frac{1}{n_{ij}^2(\omega_\gamma)} \right) &= r_{ijk}(\omega_\gamma, \omega_\beta) E_k(\omega_\beta) \end{aligned}$$

on en déduit:

$$\begin{aligned} \delta n_{ij}(\omega_\gamma) &= \frac{1}{2} \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta) E_k(\omega_\beta)}{n_{ij}(\omega_\gamma)} \\ &= -\frac{1}{2} n_{ij}^3(\omega_\gamma) r_{ijk}(\omega_\gamma, \omega_\beta) E_k(\omega_\beta) \end{aligned}$$

d' où:

$$r_{ijk}(\omega_\gamma, \omega_\beta) = \frac{\chi_{ijk}^{(2)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)}{n_{ij}^4(\omega_\gamma)} \quad (16)$$

De la même façon, pour les coefficients quadratiques, si nous considérons les équations 1 et 18, nous aurons:

$$R_{ijkl}(\omega_\gamma, \omega_\beta) = \frac{\chi_{ijkl}^{(3)}(\omega_\gamma, \omega_\beta)}{n_{ij}^4(\omega_\gamma)} \quad (17)$$

D.4. COMPORTEMENT DU MILIEU NON LINEAIRE VIS A VIS DE LA PORTEUSE , ET DU CHAMP DE MODULATION.

Considérons une porteuse optique $E(\omega_0)$ à la fréquence ω_0 qui traverse un matériau non linéaire schématisé par deux systèmes indépendants: une charge électronique polarisable avec un déplacement q située dans un réseau rigide, et un réseau polaire de charge Z et de déplacement Q . Le champ de modulation $E(\omega_m)$ induit deux polarisations dans chaque système, et donc deux contributions indépendantes à la susceptibilité diélectrique optique:

$$\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial E(\omega_m)} = \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial Q} \right)_{E(\omega_m)=0} \cdot \frac{\partial Q}{\partial E(\omega_m)} + \left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial E(\omega_m)} \right)_{Q=0} \quad (18)$$

- Le terme $\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial E(\omega_m)} \right)_{Q=0}$ est d'origine purement électronique, dû à la variation de la polarisabilité électronique provoquée par l'interaction directe entre $E(\omega_m)$ et Z quand $Q = 0$.

- Le terme $\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial Q} \right)_{E(\omega_m)=0} \cdot \frac{\partial Q}{\partial E(\omega_m)}$ est dû au changement de la polarisabilité optique

causé par le déplacement des ions du réseau sous l'effet de $\mathbf{E}(\omega_m)$.

Cependant les matériaux non linéaires sont généralement piézoélectriques [Lines and Glass 1977], et au dessous des fréquences de résonances piézoélectriques, le cristal est libre de se déformer. Le champ de modulation induit alors une déformation supplémentaire par effet piézoélectrique inverse. Nous aurons alors:

$$\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial \mathbf{E}(\omega_m)} = \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial S_{lm}} \right)_{\mathbf{E}(\omega_m)=0} \cdot \frac{\partial S_{lm}}{\partial \mathbf{E}(\omega_m)} + \left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial \mathbf{E}(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0} \quad (19)$$

où:

$\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial \mathbf{E}(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0}$ obtenu pour une déformation constante, représente la relation 18 décrite

auparavant..

S_{lm} est la déformation induite, par le champ électrique par effet piézo-électrique, et qui s'écrit $S_{lm} = d_{lmk} E_k$ ou sous la forme tensorielle $\vec{S} = \vec{d} \vec{E}$, où \vec{d} est le tenseur des coefficients piézoélectriques

$\left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_o)}{\partial S_{lm}} \right)_{\mathbf{E}(\omega_m)=0}$ représente l'effet élasto-optique.

D.5. MODELE DE DEPENDANCE EN FREQUENCE DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES.

Pour montrer la dispersion en fréquence de modulation du coefficient électro-optique r_{ijk} , on exprime la relation entre la variation de l'imperméabilité, et celle de la susceptibilité diélectrique.

Nous avons :

$$\chi_{ij}^{(1)}(\omega_\gamma) = n_{ij}^2(\omega_\gamma) - 1, \quad \text{et} \quad B_{ij} = \frac{1}{\varepsilon_{ij}} = \left(\frac{1}{n_{ij}} \right)^2$$

et utilisant la relation :

$$\partial \chi_{ij} = \partial n_{ij}^2 = -n_{ij}^4 \partial \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) = -n_{ij}^4 \partial B_{ij}$$

nous écrivons la relation 19 sous la forme:

$$\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} = \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial S_{lm}} \right)_{E_k(\omega_m)=0} \cdot \left. \frac{\partial S_{lm}}{\partial E_k(\omega_m)} + \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0}$$

Le terme $\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial S_{lm}} \right)_{E_k(\omega_m)=0}$ correspond à l'effet élasto-optique, et est décrit par le

tenseur \tilde{P} des coefficients élasto-optiques. L'équation 19 devient:

$$\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0} = P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk} + \left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0}$$

Or

$$\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0} = r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m)$$

où $r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m)$ est le coefficient électro-optique du cristal libre de se déformer. soit:

$$r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m) = P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk} + \left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{S_{lm}=0} \quad (20)$$

où:

- $P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk}$ est la contribution piézo-optique à l'effet électro-optique.

$-\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_o)}{\partial E_k(\omega_m)} \right)_{s_m=0}$ est le coefficient électro-optique à déformation constante ou nulle, et

qui est noté r_{ijk}^s (l'exposant s indiquant la déformation constante). Le coefficient r_{ijk}^s est souvent appelé coefficient électro-optique primaire, par opposition à l'effet électro-optique secondaire provenant de la contribution piézo-optique(1^{er} terme de l'équation 20).

En utilisant la relation 18, nous pouvons écrire le coefficient électro-optique r_{ijk}^s sous la forme

$$r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) = \left. \frac{dB_{ij}(\omega_o)}{dQ_k} \right)_{E_k(\omega_m)=0} \cdot \left. \frac{dQ_k}{dE_k(\omega_m)} + \frac{dB_{ij}(\omega_o)}{dE_k(\omega_m)} \right)_{Q_k=0} \quad (21)$$

où:

$-\left. \frac{dB_{ij}(\omega_o)}{dQ_k} \right)_{E_k(\omega_m)=0}$. correspond à l'effet de la polarisation ionique dû à la déformation du réseau exprimé par $a_{ijk}^E(\omega_o)$ (à champ constant). Les éléments du tenseur \mathfrak{A} peuvent être liés aux coefficients électro-optiques f_{ijk} , et à l'activité Raman du mode de vibration du réseau considéré [Fontana et al 1989].

$-\frac{dQ_k}{dE_k(\omega_m)}$ est la réponse du réseau à l'application d'un champ électrique $E_k(\omega_m)$ Cette réponse est inversement proportionnelle à $\omega^2 - \omega_m^2$, dont les résonances sont les modes de vibration.

$-\left. \frac{dB_{ij}(\omega_o)}{dE_k(\omega_m)} \right)_{Q_k=0}$ correspond à l'effet électro-optique aux fréquences électroniques, pour lesquelles le réseau ne peut se déformer ($Q=0$). Le coefficient électro-optique associé à cet effet est noté r_{ijk}^e , et peut être fourni par les mesures de SHG.

Nous pouvons réécrire la relation 21 sous la forme:

$$r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) = a_{ijk}^E(\omega_o) \cdot \frac{dQ_k}{dE_k(\omega_m)} + r_{ijk}^e(\omega_o, \omega_m)$$

puis la relation 20 sous

$$\begin{aligned} r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m) &= r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) + P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk} \\ &= P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk} + r_{ijk}^e(\omega_o, \omega_m) + a_{ijk}^E(\omega_o) \cdot \frac{dQ_k}{dE_k(\omega_m)} \end{aligned}$$

L'analyse du comportement du coefficient électro-optique Pockels r_{ijk}^t en fonction de la fréquence de modulation peut être réalisée en considérant le domaine de fréquence dans lequel se situe la fréquence de modulation ω_m . Plusieurs cas se présentent:

$\omega_m < \omega_a$: (ω_a : Fréquence de résonances acoustiques): Le cristal est libre de se déformer, ainsi toutes les contributions à l'effet électro-optique existent, d'où:

$$\begin{aligned} r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m) &= r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) + P_{ijlm}^E(\omega_o) d_{lmk} \\ &= r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) + r_{ijk}^e(\omega_o, \omega_m) \end{aligned}$$

$\omega_a < \omega_m < \omega_o$: (ω_o Fréquences de résonances optiques): Dans ce cas le cristal n'est plus libre de se déformer: il est μ bloqué. L'effet piézo-optique ne contribue plus à l'effet électro-optique: le coefficient mesuré dans ce domaine de fréquence est r_{ijk}^s

$$r_{ijk}^t(\omega_o, \omega_m) = r_{ijk}^s(\omega_o, \omega_m) + r_{ijk}^e(\omega_o, \omega_m)$$

$\omega_o < \omega_m$: Dans ce domaine de fréquences, seuls les électrons sont susceptibles de se déplacer par rapport à leurs positions d'équilibre et contribuent ainsi à l'effet électro-optique: seule la composante r_{ijk}^e subsiste.

Cette analyse peut être illustrée schématiquement par la figure 3 suivante:

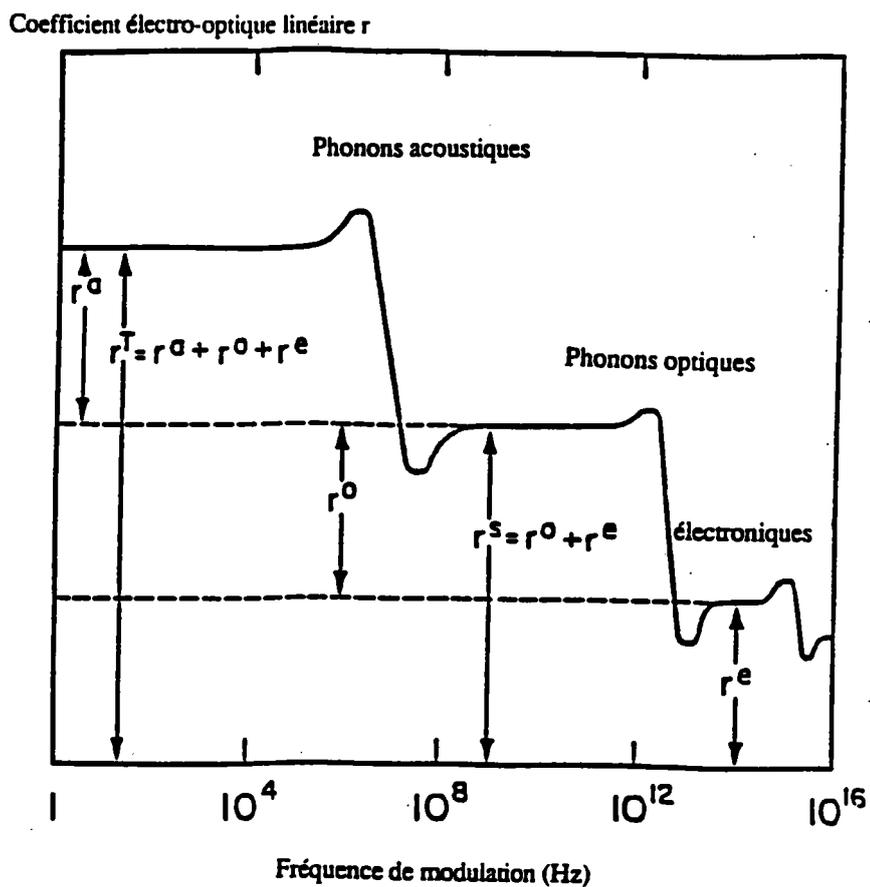


Figure 3 : Comportement en fréquence du coefficient électro-optique linéaire: les différentes contributions sont supposées avoir le même signe.

"L'univers tout entier pourrait être né d'une fluctuation quantique"

H. Reeves

CHAPITRE II

**EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS LES
FERROELECTRIQUES**

**EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS LES
FERROELECTRIQUES PEROVSKITES
ABO₃**

Dans ce chapitre nous présenterons le formalisme des effets électro-optiques proposé par Wemple et Didomenico (1969), spécifique aux composés ferroélectriques, et plus précisément aux oxydes perovskites ABO₃. Nous présenterons les équations qui régissent l'effet électro-optique dans ces composés, et les expressions des différentes contributions à l'effet électro-optique. Ce modèle sera appliqué au PbTiO₃ pour montrer sa validité pour ce composé.

EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS LES ERROELECTRIQUES.

Selon le modèle proposé par Didomenico et Wemple [1969], l'effet électro-optique linéaire dans la phase ferroélectrique peut être exprimé en fonction de l'effet électro-optique quadratique dans la phase paraélectrique induit par une polarisation. L'effet électro-optique quadratique s'écrit en fonction de la polarisation:

$$\Delta B_{ij} = \Delta \left(\frac{1}{n_{ij}} \right)^2 = \sum_k g_{ijk} P_k P_l \quad (1)$$

où g_{ijkl} sont les coefficients de polarisation-optiques, P_k et P_l sont les polarisations électriques induites selon les directions k et l .

Dans la phase ferroélectrique, la polarisation le long d'une direction k donnée s'écrit:

$$P_k = \bar{P}_k + \delta P_k \quad (2)$$

où P_k est la polarisation spontanée due à la transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique, et δP_k est la polarisation induite par un champ électrique.

En remplaçant l'équation 2 dans 1, et en se limitant au premier ordre du développement, nous pouvons écrire:

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}}\right)^2 = \sum_{\mathbf{k}} g_{ijkl} \bar{P}_k \bar{P}_l + 2 \sum_{\mathbf{k}} g_{ijl} \bar{P}_l \delta P_k \quad (3)$$

Le terme $\sum_{\mathbf{k}} g_{ijkl} \bar{P}_k \bar{P}_l$ correspond à la variation d'imperméabilité due à l'apparition de la polarisation spontanée à la transition paraélectrique-ferroélectrique. Il est à noter que les coefficients g_{ijkl} sont ceux de la phase paraélectrique, centrosymétrique.

Si la polarisation spontanée est suivant une direction principale \mathbf{k} ($\mathbf{P}_s = \bar{P}_k$), la variation de l'imperméabilité (équation 3) s'écrit:

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}}\right)^2 = g_{ijkk} \bar{P}_k^2 + 2\bar{P}_k \sum_l g_{ijl} \delta P_l \quad (4)$$

où $g_{ijkk} \bar{P}_k^2$, est la biréfringence induite par la polarisation spontanée, dans la phase ferroélectrique, et $2\bar{P}_k \sum_l g_{ijl} \delta P_l$ est la biréfringence induite par la variation δP_l de la polarisation du matériau par effet électro-optique.

Or, comme l'effet électro-optique linéaire dans la phase ferroélectrique est défini par:

$$\Delta\left(\frac{1}{n_{ij}}\right)^2 = \sum_l f_{ijl} \delta P_l \quad (5)$$

la comparaison des relations 4 et 5 nous permet d'écrire:

$$f_{ijl} = 2g_{ijlk} P_k \quad (6)$$

où f_{ijl} sont les coefficients linéaires de polarisation-optique dans la phase ferroélectrique, avec la polarisation spontanée $\mathbf{P}_s = \mathbf{P}_k$. Les coefficients g_{ijkl} sont les éléments du tenseur des coefficients quadratiques polarisation-optique dans la phase paraélectrique, qui obéissent aux opérations de symétrie de la phase ferroélectrique.

Ces équations sont valables aussi bien pour les coefficients libres que bloqués respectivement pour des fréquences de modulation basses ou élevées (BF ou HF), et donnent une estimation de l'effet électro-optique linéaire (f_{ijl}) dans la phase ferroélectrique en fonction de l'effet quadratique (g_{ijkl}), dans la phase paraélectrique.

Ce modèle est valable dans le cas où la transition de phase est due à la variation d'un seul paramètre externe au milieu, généralement la température, et fait apparaître une polarisation spontanée, en gardant tous les autres paramètres constants.

Or, en général, une variation de température dans les composés ferroélectriques provoque une déformation de la maille cristalline, et une variation des composantes de la polarisation. Sachant que tous les composés ferroélectriques sont piézoélectriques et élasto-optiques, les composantes de l'imperméabilité se développent sous la forme:

$$dB_{ij} = \sum_{kl} g_{ijkl} P_k P_l + \sum_{lm} \frac{\partial B_{ij}}{\partial X_{lm}} X_{lm} + \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \delta T \quad (7)$$

où $\frac{\partial B_{ij}}{\partial X_{lm}}$ représente le tenseur des coefficients élasto-optiques \tilde{P} (P_{ijlm}), qui a la même

forme que le tenseur \tilde{g} . $\frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \delta T$ est la contribution de l'effet thermo-optique, et X_{lm} est la déformation induite dans la direction lm par la variation de la température, qui s'écrit:

$$X_{lm} = \frac{\delta L_{lm}}{L_{lm}}$$

où L_{lm} est la longueur initiale dans la direction lm , δL est la variation de la longueur L due à la variation de la température. Nous écrivons la déformation sous la forme:

$$X_{lm} = \frac{1}{L_{lm}} \frac{\partial L_{lm}}{\partial T} \delta T = \alpha_{lm} \delta T$$

α_{lm} est le coefficient de dilatation (ou expansion) thermique dans la direction lm .

Une autre contribution à la déformation est due à la polarisation induite, ceci par effet d'électrostriction. La déformation induite dans le matériau est écrite sous la forme finale:

$$X_{lm} = \alpha_{lm} \delta T + \sum_{no} Q_{lm\ no} P_n P_o$$

où $Q_{lm\ no}$ sont les éléments du tenseur \tilde{Q} d'électrostriction, tenseur d'ordre 4 (de même forme que le tenseur \tilde{g}).

La relation 7 peut être écrite sous la forme

$$dB_{ij} = \sum_{lm} g_{ij\ lm} P_l P_m + \sum_{lm} p_{ij\ lm} (\alpha_{lm} \delta T + \sum_{no} Q_{lm\ no} P_n P_o) + \frac{\partial B_{ij}}{\partial T} \delta T \quad (8)$$

ou en utilisant la notation de Voigt (indices réduits):

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

$$dB_i = g_{ij} P_j + p_{ij} (\alpha_j \delta T + Q_{jk} P_j P_k) + \frac{\partial B_i}{\partial T} \delta T$$

$g_{ij} + p_{ij} Q_{jk}$ est le terme dû à l'effet électro-optique, qui englobe:

- L'effet électro-optique vrai (primaire), décrit par le terme g_{ij} , les coefficients g_{ij} sont notés dans ce cas g_{ij}^i

- L'effet électro-optique secondaire décrit par le terme, $p_{ij} Q_{jk}$ et qui correspond à la

contribution piézo-optique. Cette contribution disparaît pour des fréquences de modulation supérieures (au moins aux fréquences acoustiques). L'effet électro-optique global est décrit alors par les coefficients électro-optiques g_{ij}^t qui s'écrivent:

$$g_{ij}^t = g_{ij}^s + p_{ij} Q_{jk}$$

$\frac{\partial B_i}{\partial T} \delta T$ est la contribution thermo-optique à la variation de l'imperméabilité, et donc à la biréfringence du milieu.

$p_{ij} \alpha_j \delta T$ est une contribution élasto-optique à la biréfringence du milieu; la déformation dans ce cas est induite par la variation de la température, par effet de dilatation thermique: c'est la contribution thermo-élastique.

EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS LES FERROELECTRIQUES PEROVSKITES ABO₃

Nous nous intéresserons à deux éléments de la famille des perovskites: le Titanate de Baryum BaTiO₃, et le Titanate de Plomb PbTiO₃.

Dans leurs phases paraélectriques, les deux composés présentent la structure cubique de symétrie $m\bar{3}m$, et le tenseur des coefficients électro-optiques quadratiques de polarisation dans cette phase est:

$$\tilde{g} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{12} & g_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} \end{bmatrix}$$

Dans la phase ferroélectrique, le tenseur des coefficients électro-optiques linéaires de polarisation est:

$$\tilde{f} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & f_{13} \\ \cdot & \cdot & f_{13} \\ \cdot & \cdot & f_{33} \\ \cdot & f_{42} & \cdot \\ f_{42} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

Si nous considérons la relation 8 sous sa forme tensorielle, dans le cas d'un composé perovskite, nous aurons:

$$\begin{bmatrix} \delta B_1 \\ \delta B_2 \\ \delta B_3 \\ \delta B_4 \\ \delta B_5 \\ \delta B_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} g_{11} & g_{12} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{11} & g_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ g_{12} & g_{12} & g_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & g_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 P_1 \\ P_2 P_2 \\ P_3 P_3 \\ P_2 P_3 \\ P_1 P_3 \\ P_1 P_2 \end{bmatrix} + \\
 \left. \begin{bmatrix} P_{11} & P_{12} & P_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ P_{12} & P_{11} & P_{12} & \cdot & \cdot & \cdot \\ P_{12} & P_{12} & P_{11} & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & P_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \\ X_4 \\ X_5 \\ X_6 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \\ \alpha_5 \\ \alpha_6 \end{bmatrix} \delta T \right\} \\
 + \begin{bmatrix} \frac{\partial B_1}{\partial T} \\ \frac{\partial B_2}{\partial T} \\ \frac{\partial B_3}{\partial T} \\ \frac{\partial B_4}{\partial T} \\ \frac{\partial B_5}{\partial T} \\ \frac{\partial B_6}{\partial T} \end{bmatrix} \delta T$$

Si nous ne considérons que les effets dûs à l'apparition de la polarisation spontanée suivant l'axe 3, nous pouvons déduire les variations des indices principaux n_1 , n_2 et n_3 par:

$$\delta B_1 = \delta B_2 = \delta \left(\frac{1}{n_1^2} \right) = \delta \left(\frac{1}{n_2^2} \right) = g_{12} P_3^2 \\
 \delta B_3 = \delta \left(\frac{1}{n_3^2} \right) = g_{11} P_3^2$$

soit:

$$\delta n_1 = \delta n_2 = \delta n_o = \left(-\frac{1}{2} \right) g_{12} n_o^3 P_3^2$$

$$\delta n_3 = \delta n_e = \left(-\frac{1}{2} \right) g_{11} n_o^3 P_3^2$$

La transition vers la phase ferroélectrique est accompagné d'une distorsion suivant l'axe 3, dans le cas où le matériau est fortement piézoélectrique les variations des imperméabilités dues à cette distorsion doivent être pris en compte, et sont écrites sous la forme:

$$\delta B_1 = \delta B_2 = p_{12} X_3, \quad \delta B_3 = p_{11} X_3$$

or $X_3 = \frac{\delta L_3}{L_3} = \frac{(c-a)}{a}$, c et a étant les paramètres de maille. Nous pouvons alors écrire la

biréfringence totale induite par la transition de la phase paraélectrique vers la phase ferroélectrique par:

$$\Delta n_{\text{sc}} = \Delta n = \frac{-n_o^3}{2} \left[(g_{11} - g_{12}) P_3^2 + (p_{11} - p_{12}) \left(\frac{c}{a} - 1 \right) \right]$$

Le tenseur α des coefficients de dilatation thermique, et la variation $\frac{\partial B}{\partial T}$ de l'imperméabilité étant isotropes dans la phase paraélectrique, ils ne contribueront pas à l'apparition de la biréfringence dans la phase ferroélectrique.

D'après la relation 6, nous pouvons écrire les éléments du tenseur des coefficients de polarisation-optique f_{ijk} par :

$$f_{13} = 2g_{12}P_3$$

$$f_{33} = 2g_{11}P_3$$

$$f_{42} = g_{44}P_3$$

Bien que ces équations aient été écrites sans conditions préalables, leur validité est

limitée pour les cristaux ferroélectriques contenant des ions fortement polarisables, comme le Plomb [Wemple et al 1969] [Didomenico et al 1969].

La détermination des coefficients électro-optiques g_{ijkl} nécessite la prise en compte d'une constante ξ qui caractérise la compacité de l'octaèdre d'oxygène BO_6 dans ces perovskites. ξ représente le rapport du nombre d'octaèdres BO_6 par unité de volume du matériau considéré et de celui d'un perovskite type dont le paramètre de maille constant égal à 4 Å ($\xi = 1$ pour $BaTiO_3$) [Didomenico et al 1969].

Dans ce cas nous écrivons:

$$g = \frac{g'}{\xi^3}$$

g' étant le coefficient électro-optique quadratique de la structure perovskite type.

Nous reverrons l'ensemble de ces équations dans le chapitre consacré au Titanate plomb ($PbTiO_3$) .

"L'œil ne peut voir que ce que la nature le lui permet"

Confucius

CHAPITRE III

METHODES DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES

Dans ce chapitre nous présentons et analysons la méthode développée au laboratoire pour la détermination des coefficients électro-optiques.

Après une brève présentation des deux grandes familles de montages de mesure des coefficients électro-optiques, à savoir les montages à deux ondes, et ceux à une onde, nous étudierons la méthode de Sénarmont basée sur la modulation d'amplitude d'un faisceau laser. L'analyse comprend la description du montage et des différentes grandeurs caractéristiques, et le calcul, à l'aide de la représentation de Jones d'une onde polarisée, de la fonction de transfert optoélectronique du dispositif. Nous décrirons ensuite les deux méthodes utilisées pour les mesures basses fréquences, et hautes fréquences.

METHODES DE DETERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO- OPTIQUES

A. INTRODUCTION.

La détermination expérimentale des coefficients électro-optiques s'effectue par la détermination d'une grandeur physique faisant intervenir le coefficient à déterminer, dans une configuration appropriée, choisie en fonction du coefficient lui même.

Une des grandeurs physiques faisant intervenir explicitement le ou les coefficients électro-optiques, est le retard de phase induit par un champ électrique appliqué au cristal étudié.

B. EXPRESSION DU RETARD DE PHASE.

Lorsqu'une onde lumineuse se propage dans un milieu optiquement anisotrope, sa polarisation, quel que soit son état, se décompose en deux composantes. Ces composantes sont parallèles respectivement à des directions i et j (dites directions principales), et correspondent à des vitesses de phase v_i , v_j et des indices de réfraction principaux n_i , n_j .

A la sortie du cristal, chaque composante subit un changement de phase défini par:

$$\Gamma_i = \frac{2\pi L}{\lambda} n_i \quad (1)$$

où L est la longueur du trajet de l'onde dans le cristal, λ étant la longueur d'onde de la lumière dans le vide. La différence entre les changements de phases subits par les deux composantes de la polarisation s'écrit de manière générale:

$$\Gamma_{ij} = \Gamma_i - \Gamma_j = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_i - n_j) = \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n_{ij} \quad (2)$$

- Γ_{ij} est dit aussi retard de phase dû au cristal, et Δn_{ij} est la biréfringence du cristal dans le plan (i, j) .

Dans un cristal présentant un effet électro-optique, les indices de réfraction varient sous l'effet d'un champ électrique. Ces variations d'indices peuvent induire des variations des axes principaux de l'ellipsoïde des indices, ou des rotations de celui-ci. En présence d'un champ électrique l'ellipsoïde des indices s'écrit:

$$\sum_{ij} \left[\frac{1}{n_{ij}^2} + d \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) \right] X_i X_j = 1 \quad (3)$$

$d \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right)$ est la variation due au champ électrique par effet électro-optique, définie par (Cf

Chapitre I, équation 1):

$$d \left(\frac{1}{n_{ij}^2} \right) = \sum_k r_{ijk} E_k + \sum_{kl} R_{ijkl} E_k E_l \quad (4)$$

où E_k est la composante du champ \vec{E} suivant la direction k , r_{ijk} et R_{ijkl} sont respectivement les coefficients électro-optiques linéaire (Pockels) et quadratique (Kerr).

En présence d'un champ électrique appliqué, la relation (2), qui exprime le retard de phase dû au cristal s'écrit:

$$\begin{aligned}\Gamma_i - \Gamma_j &= \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n_{ij} + \frac{2\pi L}{\lambda} \delta \Delta n_{ij} \\ &= \Gamma_{ij}(0) + \Gamma_{ij}(E)\end{aligned}\quad (5)$$

$\Gamma_{ij}(0)$ est le retard de phase dû à la biréfringence naturelle du cristal $\Delta n_{ij}(0)$, et $\Gamma_{ij}(E)$ est la contribution due au champ électrique par effet électro-optique:

$$\Gamma_{ij}(E) = \frac{2\pi L}{\lambda} (\delta n_i(E) - \delta n_j(E)) \quad (6)$$

Exprimons cette contribution en fonction des coefficients r_{ijk} et R_{ijkl} .

Puisque

$$d\left(\frac{1}{n_i^2}\right) = \frac{1}{[n_i(0) + \delta n_i(E)]^2} - \frac{1}{n_i^2(0)}$$

en utilisant l'approximation $\delta n_i(E) \ll n_i(0)$, nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}d\left(\frac{1}{n_i^2}\right) &= \frac{1}{n_i^2(0)} \left[\frac{1}{1 + 2\frac{\delta n_i(E)}{n_i(0)}} - 1 \right] \\ &\approx \frac{1}{n_i^2(0)} \left[-2\frac{\delta n_i(E)}{n_i(0)} \right] = -2\frac{\delta n_i(E)}{n_i^3(0)}\end{aligned}\quad (7)$$

En combinant les équations 4 et 7 nous trouvons :

$$\delta n_i(E) = -\frac{1}{2} n_i^3(0) \left[\sum_k r_{ik} E_k + \sum_{\mathbf{m}} R_{im} E_k E_l \right] \quad (8)$$

où nous avons utilisé la notation de Voigt:

Généralement, dans le cas où les deux effets Pockels et Kerr sont présents, l'un l'emporte sur l'autre et seul celui qui est prépondérant se manifeste lors de mesures électro-optiques; souvent c'est l'effet linéaire Pockels qui, dans le cas d'un matériau non centrosymétrique est prépondérant.

Dans un tel cas, l'équation 8 devient:

$$\delta n_i(\mathbf{E}) = -\frac{1}{2} n_i^3(0) \sum_k r_{ik} E_k \quad (9)$$

L'équation 6 sera alors réécrite de la façon suivante:

$$\begin{aligned} \Gamma_{ij}(\mathbf{E}) &= \frac{2\pi L}{\lambda} \left[\frac{1}{2} n_j^3(0) \sum_k r_{jk} E_k - \frac{1}{2} n_i^3(0) \sum_k r_{ik} E_k \right] \\ &= \frac{\pi L}{\lambda} n_j^3(0) \sum_k \left[r_{jk} - \left(\frac{n_i(0)}{n_j(0)} \right)^3 r_{ik} \right] E_k \end{aligned} \quad (10)$$

ou , si on considère l'effet électro-optique Kerr seul:

$$\Gamma_{ij}(\mathbf{E}) = \frac{\pi L}{\lambda} n_j^3(0) \sum_k \left[R_{jki} - \left(\frac{n_i(0)}{n_j(0)} \right)^3 R_{ikj} \right] E_k E_i$$

C. LES MONTAGES PERMETTANT LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES

Plusieurs montages expérimentaux permettent de mesurer le retard de phase (relation 10), d'une façon directe ou indirecte à partir de diverses grandeurs mesurables [Aillerie 1991].

Généralement, ces montages utilisent la technique de modulation de l'une des caractéristiques du faisceau lumineux (amplitude ou phase). Dans ce cas le cristal ou modulateur est excité par un champ électrique E de pulsation ω_m . La biréfringence ainsi

induite dans le cristal est modulée à la même fréquence du champ appliqué; ainsi, l'état de polarisation du faisceau optique après traversée du cristal se trouve modifié à cette même fréquence ou à la fréquence double de celle de l'excitation électrique [bandes latérales] .

Nous avons utilisé pour nos mesures, un modulateur d'amplitude qui sera détaillé plus loin.

Deux grandes familles de montages optiques permettent la détermination des coefficients électro-optiques: les montages à une onde et les montages à deux ondes.

C.1. MONTAGES A DEUX ONDES.

Les méthodes de détermination des coefficients électro-optiques utilisant des montages à deux ondes, sont des méthodes interférométriques.

L'interféromètre le plus souvent utilisé dans ces mesures est celui de Mach-Zehnder [Onuki 1972, Takizawa 1982, Ducharme 1987, Maillard 1989], et qui est représenté par la figure 1 suivante:

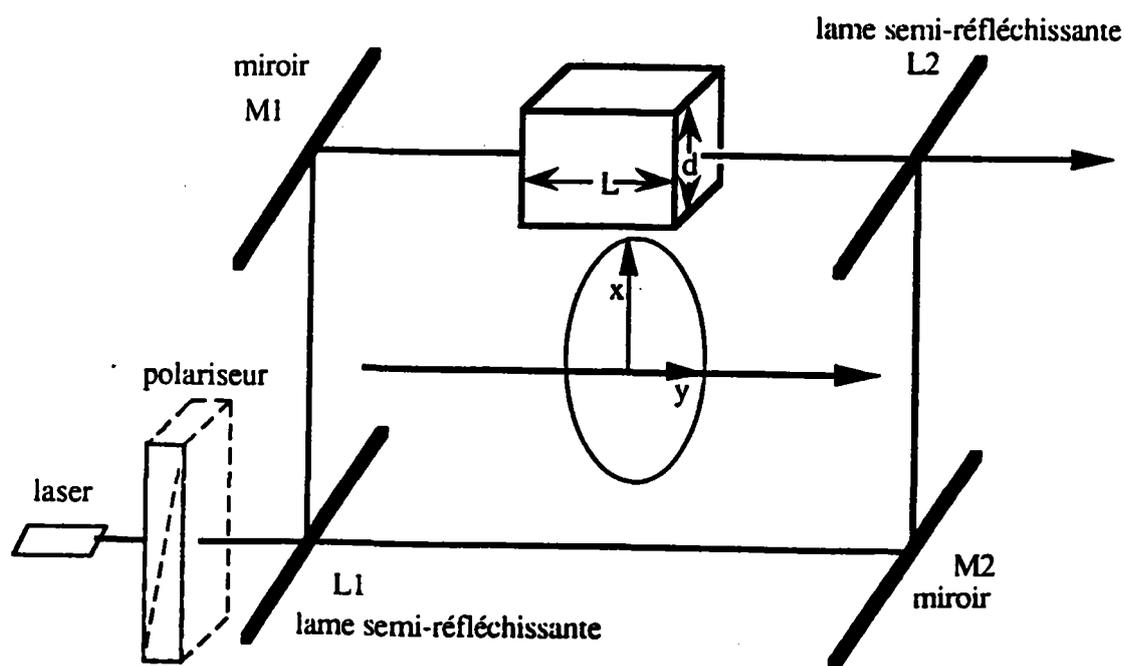


Figure 1 : Interféromètre de Mach-Zehnder utilisé pour la détermination des coefficients électro-optiques.

Le cristal électro-optique est inséré dans l'un des bras de l'interféromètre (bras actif); ainsi, le chemin optique diffère entre les deux faisceaux. On observera alors une image d'interférence à travers l'objectif.

L'équation de la transmittance (qui ne sera pas démontrée) d'un tel dispositif s'écrit [Maillard 1989]:

$$T = \frac{I}{I_0} = 2\cos^2\left(\frac{\Gamma}{2}\right)$$

où Γ est le retard de phase entre les deux bras de l'interféromètre, retard dû au cristal.

En choisissant un point de fonctionnement du plan d'observation avec une intensité donnée, et si nous appliquons au cristal un champ électrique statique ou alternatif, on peut mesurer la variation de l'intensité en ce point, en statique ou en dynamique. Nous pourrions alors remonter à la variation d'indice de réfraction due au champ électrique appliqué, et donc au coefficient électro-optique.

L'utilisation de ces montages en statique permettent de déterminer le signe des coefficients électro-optiques [Takizawa 1982, Maillard 1989].

Ces montages ont l'avantage de permettre de déterminer séparément les coefficients électro-optiques. Cependant le principal problème des méthodes interférométriques réside dans la difficulté d'obtenir un signal optique important, ce qui peut affecter la précision des valeurs des coefficients électro-optiques à déterminer.

C.2. MONTAGES A UNE ONDE.

La deuxième grande famille de montages utilisés pour déterminer les coefficients électro-optiques, est celle des montages à une onde à polarisation linéaire ou circulaire. Où le cristal à étudier est inséré dans un système optique dont la fonction de transfert permet

une modulation (de phase ou d'amplitude) du faisceau incident fonction du matériau et du coefficient électro-optique à déterminer.

Le montage que nous utiliserons pour nos mesures est le montage à compensation de type Sénarmont. C'est un montage à polarisation linéaire.

L'arrangement optique correspondant au montage à compensation de Sénarmont est le suivant (figure 2):

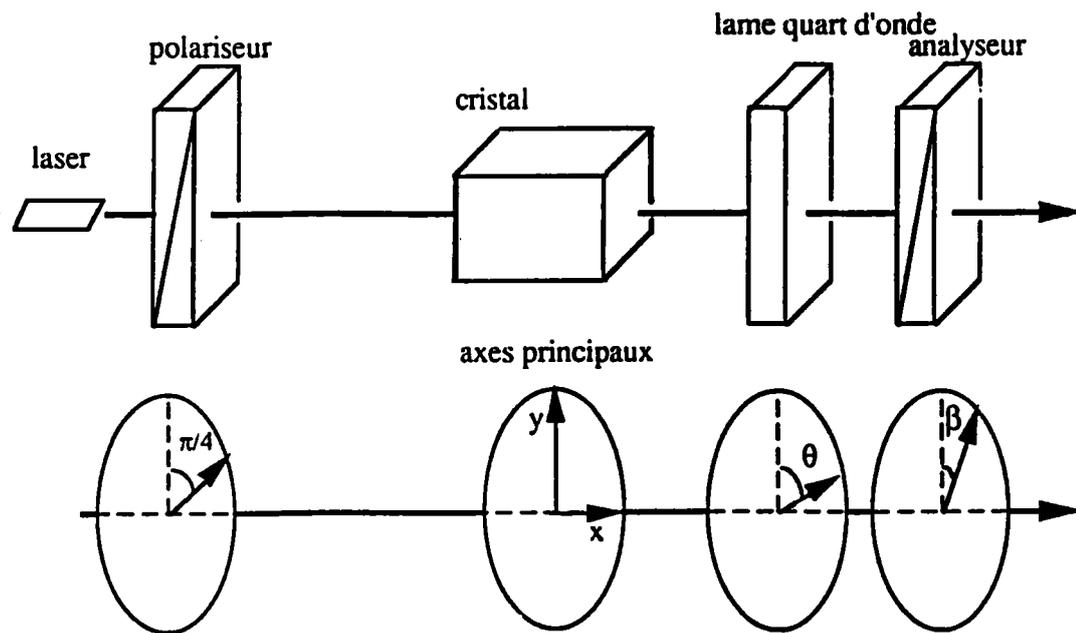


Figure 2 : Principe du montage à polarisation linéaire type Sénarmont.

Dans cet arrangement, où les axes de référence sont les axes principaux du cristal, le rayon incident traverse un polariseur linéaire orienté à un angle $\alpha = (\pi/4) \pm k\pi$ par rapport aux axes de référence, puis le cristal électro-optique. A la sortie du cristal, le rayon a subi un retard de phase Γ . Ensuite, il traverse une lame quart d'onde dont les axes principaux sont à un angle θ des axes de référence et un analyseur linéaire orienté à un angle β toujours des axes de référence.

C.2.1. Calcul de la fonction de transfert.

Pour obtenir la fonction de transfert du montage décrit précédemment, nous utilisons la notation vectorielle de Jones [Jones 1941].

Cette méthode permet de représenter une lumière polarisée par un vecteur à deux éléments, et d'associer à toute lame biréfringente une matrice dite de Jones.

Si nous ne tenons pas compte du facteur temps, une onde polarisée elliptiquement dans un plan (X,Y) est représentée par le vecteur de Jones suivant:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A_x e^{i\delta_x} \\ A_y e^{i\delta_y} \end{pmatrix}$$

où A_x et A_y sont les amplitudes des composantes de l'onde suivant les directions X et Y respectivement, δ_x et δ_y sont les phases correspondantes.

L'intensité du faisceau lumineux s'écrit:

$$I = A_x^2 + A_y^2$$

La matrice de Jones correspondant à une lame biréfringente exprimée dans son système d'axes propres est:

$$\mathfrak{J} = e^{i\theta} \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{pmatrix}$$

où $\theta = \frac{1}{2}(n_s + n_r) \frac{\omega}{c} L$ est le retard de phase absolu induit par la lame d'épaisseur L, n_s et n_r sont les indices de réfraction lent et rapide respectivement suivant les axes lent et rapide de la lame. ω étant la pulsation de l'onde lumineuse et c la célérité de la lumière dans le vide.

$\Gamma = (n_s, -n_r) \frac{\omega}{c} L = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_s, -n_r)$, est le retard de phase relatif entre les deux composantes de la lumière suivant les axes lent et rapide. Le terme $e^{i\theta}$ n'est pas considéré par la suite puisque l'intensité fera intervenir le produit par son conjugué.

Si l'étude est faite par rapport à un repère absolu (O_x, O_y), un élément optique dont l'axe lent fait un angle ϕ avec l'axe O_x , est représenté par la matrice de Jones:

$$\mathfrak{J}_\phi = R(-\phi) \mathfrak{J}_0 R(\phi)$$

où \mathfrak{J}_0 est la matrice de Jones de l'élément considéré dans son système d'axes propres et $R(\phi)$ est la matrice de rotation donnée par:

$$R(\phi) = \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) \end{pmatrix}$$

La matrice de Jones équivalente d'un système optique formé d'un nombre n d'éléments optiques, chaque élément étant représenté par une matrice \mathfrak{J}_i (tenant compte de l'orientation des axes de l'élément par rapport aux axes du repère absolu) s'écrit:

$$\mathfrak{J}_E = \mathfrak{J}_n \mathfrak{J}_{n-1} \dots \mathfrak{J}_1 \dots \mathfrak{J}_1$$

Pour calculer la fonction de transfert d'un système optique représenté par une matrice \mathfrak{J}_E , il faut trouver le vecteur de Jones correspondant à une onde monochromatique après traversée du système:

Si $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$ est le vecteur de Jones de l'onde avant traversée du système, exprimé

dans le système d'axes absolu, et $\begin{pmatrix} A'_x \\ A'_y \end{pmatrix}$ est celui après traversée, nous avons:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{A}'_x \\ \mathbf{A}'_y \end{pmatrix} = \mathfrak{S}_E \begin{pmatrix} \mathbf{A}_x \\ \mathbf{A}_y \end{pmatrix}$$

Reprenons notre montage de Sénarmont, les matrices de Jones de chaque élément exprimées dans le système d'axes principaux du cristal sont:

- Pour le polariseur à l'entrée à 45° des axes du cristal:

$$\mathfrak{S}_P = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

- Pour le cristal.

$$\mathfrak{S}_c = \begin{pmatrix} e^{-i\Gamma/2} & 0 \\ 0 & e^{i\Gamma/2} \end{pmatrix}$$

- Pour la lame quart d'onde dont l'axe lent fait un angle θ avec l'axe X du cristal.

$$\mathfrak{S}_{\lambda/4} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{-i\pi/4} & 0 \\ 0 & e^{i\pi/4} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}$$

- Pour l'analyseur positionné à un angle β de l'axe X du cristal.

$$\mathfrak{S}_A = \begin{pmatrix} \cos(\beta) & -\sin(\beta) \\ \sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\beta) & \sin(\beta) \\ -\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix}$$

soit:

$$\mathfrak{S}_A = \begin{pmatrix} \cos^2(\beta) & \cos(\beta)\sin(\beta) \\ \cos(\beta)\sin(\beta) & \sin^2(\beta) \end{pmatrix}$$

Le vecteur de Jones de l'onde lumineuse à la sortie du système est:

$$\begin{pmatrix} A'_x \\ A'_y \end{pmatrix} = \mathfrak{S}_A \cdot \mathfrak{S}_{\lambda/4} \cdot \mathfrak{S}_c \cdot \mathfrak{S}_P \begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} \quad (11)$$

où $\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix}$ est le vecteur de Jones correspondant à l'onde à l'entrée du cristal et qui vérifie:

$$I_0 = A_x^2 + A_y^2 \quad \text{et} \quad I = A_x'^2 + A_y'^2$$

I_0 est l'intensité à l'entrée du dispositif que nous pouvons normaliser afin de déterminer A_x et A_y

soit : $A_x^2 + A_y^2 = 1$

$$\begin{pmatrix} A_x \\ A_y \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (12)$$

Après développement, nous pouvons écrire la matrice de Jones équivalente à notre dispositif optique de Sénarmont sous la forme suivante:

$$\mathfrak{S}_E = \begin{bmatrix} A & A \\ B & B \end{bmatrix} \quad (13)$$

Avec

$$\begin{aligned} A &= \cos(\beta) \cos(\theta) \cos(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} + \cos(\beta) \sin(\theta) \sin(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} \\ &+ \cos(\beta) \sin(\theta) \cos(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} + \cos(\beta) \cos(\theta) \sin(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} \\ B &= \sin(\beta) \cos(\theta) \cos(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} + \sin(\beta) \sin(\theta) \sin(\beta - \theta) e^{-i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} \\ &+ \sin(\beta) \sin(\theta) \cos(\beta - \theta) e^{i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} + \sin(\beta) \cos(\theta) \sin(\beta - \theta) e^{i(\frac{\Gamma}{2} + \frac{\pi}{4})} \end{aligned} \quad (14)$$

Nous pouvons alors calculer le vecteur de Jones correspondant à la lumière après le dispositif par les relations 11 et 12:

$$\begin{pmatrix} A'_x \\ A'_y \end{pmatrix} = \frac{1}{2\sqrt{2}} \begin{bmatrix} A & A \\ B & B \end{bmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix}$$

Nous en déduisons alors la fonction de transfert du montage:

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} (|A|^2 + |B|^2) = \frac{1}{2} (AA^* + BB^*)$$

soit:

$$T = \frac{1}{2} \{1 + \sin(\Gamma) \sin(2(\theta - \beta)) + \cos(\Gamma) \sin(2\theta) \cos(2(\theta - \beta))\} \quad (15)$$

La lame quart d'onde doit être positionnée de façon à obtenir une réponse optimale du système, quelles que soient les valeurs de β et de Γ . Pour ce faire, nous devons avoir

$\frac{dT}{d\Gamma}$ maximal pour tout β , soit

$$\frac{d^2T}{d\Gamma^2} = 0$$

Ceci est vérifié pour une valeur de $\theta = \pi/4 \pm k\pi/2$ ($k=0,1,2,\dots$).

En considérant cette valeur de θ , la relation 15 devient:

$$T = \frac{1}{2} [1 + \sin(\Gamma + 2\beta)] \text{ pour } \theta = \frac{\pi}{4} \pm k\pi \quad (16)$$

$$T = \frac{1}{2} [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \text{ pour } \theta = \frac{3\pi}{4} \pm k\pi$$

La figure 3 suivante représente la forme générale de la transmittance en fonction du retard de phase Γ pour une valeur de l'angle β donnée.

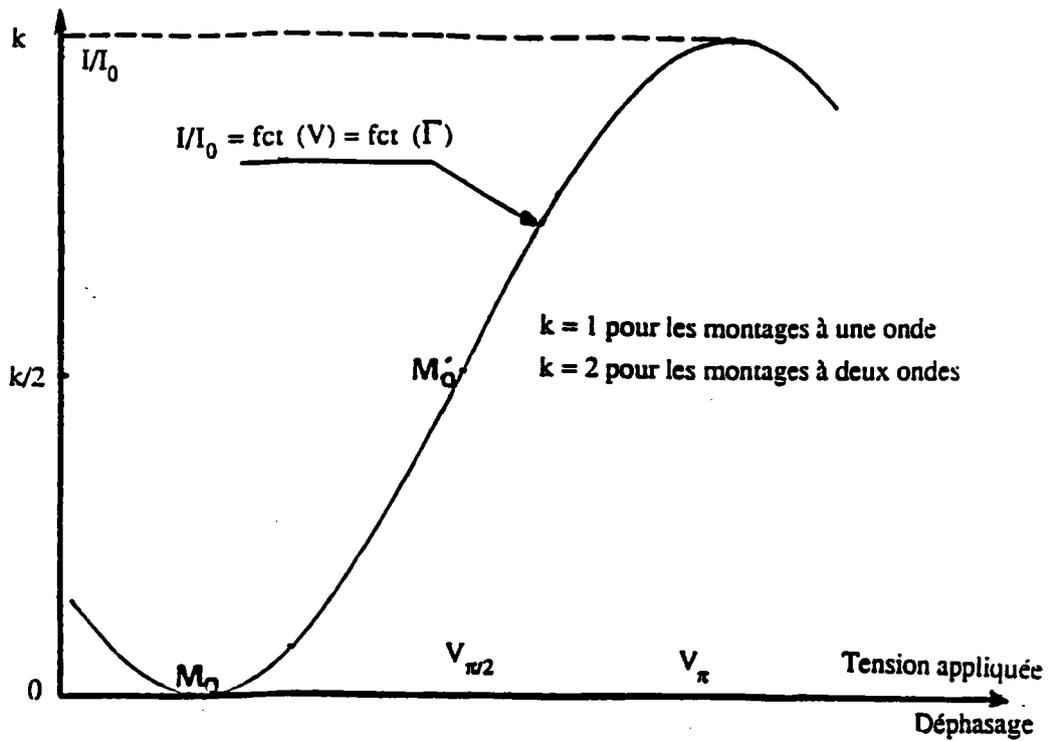


Figure 3 : Allure générale de la transmittance du dispositif optique utilisé pour la détermination des coefficients électro-optiques.

C.2.2. Compensation linéaire.

D'après les relations 16, toute variation $\delta\Gamma$ du retard de phase Γ , peut être compensée par repositionnement de l'analyseur de telle façon à garder la même valeur de la transmittance, et donc le même point de fonctionnement sur la courbe de fonctionnement du système. La relation qui lie la variation $\delta\Gamma$ du retard de phase, à la variation $\delta\beta$, de la position de l'analyseur, nécessaire à la compensation est, d'après les relations 16:

$$\delta\Gamma = -2\delta\beta \text{ si } \theta = \frac{\pi}{4} \pm k\pi$$

$$\delta\Gamma = 2\delta\beta \quad \text{si} \quad \theta = \frac{3\pi}{4} \pm k\pi$$

ou d'une façon plus générale:

$$|\delta\Gamma| = 2|\delta\beta| \quad (17)$$

Nous remarquons donc que cette compensation est linéaire. Nous pouvons alors déterminer directement la variation du retard de phase, induite par toute variation de paramètre tel la température ou le champ électrique, par simple lecture des angles β_1 et β_2 de l'analyseur avant et après la variation de Γ ; nous avons alors:

$$\delta\Gamma = 2\delta\beta = 2(\beta_1 - \beta_2)$$

C.2.3.Repérage du point de fonctionnement.

Le repérage du point de fonctionnement sur la courbe de transmittance (figure 3), se fait à l'aide d'une composante alternative constituant le retard de phase dû au cristal. Cette composante alternative peut être provoquée par un champ alternatif appliqué au cristal; ainsi le retard de phase dû au cristal s'écrit d'une manière générale:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_{dc} + \Gamma_m \sin(\omega_m)$$

où:

$\Gamma(0)$ est le retard de phase dû à la biréfringence naturelle du matériau.

Γ_{dc} est celui induit par le champ électrique continu par effet électro-optique, et qui s'exprime par la relation 10.

$\Gamma_m \sin(\omega_m)$ est le retard de phase dû au champ alternatif, de pulsation ω_m , appliqué au cristal.

On notera par la suite $\Gamma' = \Gamma(0) + \Gamma_{dc}$: le retard de phase statique induit par le cristal.

Ainsi, si on considère la transmittance optique donnée par la relation 16:

$$T = \frac{1}{2} [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad (18)$$

La transmittance optoélectronique dynamique du système peut être obtenue en utilisant une analyse en harmoniques, à l'aide de fonctions de Bessel de première espèce, et en considérant que $\Gamma_m \ll 0.1$ rd [Aillerie 1991].

La transmittance s'écrit ainsi:

$$T = T_{dc} + T_{\omega} + T_{2\omega}$$

où:

$$T_{dc} = \frac{I_{dc}}{I_0} = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \left[1 - \frac{\Gamma_m^2}{4} \right] \sin(\Gamma' - 2\beta) \right\}$$

est la transmittance continue du système,

$$T_{\omega} = \frac{I_{\omega}}{I_0} = -\frac{1}{2} \Gamma_m \left[1 - \frac{\Gamma_m^2}{8} \right] \cos(\Gamma' - 2\beta) \sin(\omega_m t)$$

est la transmittance alternative à la pulsation ω_m

$$T_{2\omega} = \frac{I_{2\omega}}{I_0} = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \left[1 - \frac{\Gamma_m^2}{12} \right] \sin(\Gamma' - 2\beta) \cos(2\omega_m t)$$

est la transmittance alternative de pulsation $2\omega_m$.

Nous remarquons que les trois transmittances citées ci dessus dépendent de la position de l'analyseur; ainsi, pour un retard de phase continu Γ' donné, nous pouvons choisir le point de fonctionnement de notre système en jouant sur la valeur de l'angle β .

On distingue ainsi sur la courbe de la figure 3, deux points de fonctionnement particuliers M_0 et M_0' :

a) Au point M_0 '

Ce point correspond à $\beta = \Gamma'/2 + \pi/2 + k\pi/2$ (k entier). Les trois transmittances deviennent:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{dc} = \frac{1}{2} \\ T_{\omega} = \pm \frac{1}{2} \Gamma_m \left[1 - \frac{\Gamma_m^2}{8} \right] \sin(\omega_m t) \text{ (Le signe + pour k pair)} \\ T_{2\omega} = 0 \end{array} \right.$$

Ce point correspond à:

- Une composante continue de sortie d'amplitude égale à la moitié de celle d'entrée (si on néglige les absorptions des optiques).
- Une fréquence de sortie égale à celle du signal de modulation.
- L'annulation des harmoniques ($2\omega_m$ en particulier).
- Aucun changement de phase du signal de modulation.

Ce point de fonctionnement, pour ses quatre caractéristiques, à un intérêt pratique pour les télécommunications.

b) Au point M_0

Ce point correspond à $\beta = \Gamma'/2 - \pi/2 + k\pi/2$ (k entier), nous aurons alors:

$$\left\{ \begin{array}{l} T_{dc} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \\ T_{\omega} = 0 \\ T_{2\omega} = \frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \left[1 - \frac{\Gamma_m^2}{12} \right] \cos(2\omega_m t) \end{array} \right.$$

Par conséquent ce point de fonctionnement correspond à :

- La valeur minimale de la composante continue.
- La disparition de la composante fondamentale ω_m .
- L'apparition de l'harmonique double $2\omega_m$.
- Le changement de phase de $3\pi/2$ ($k\pi/2$) du signal à la sortie.

La position de l'analyseur en ce point est notée β_{2f} ou $\beta_{2\omega}$.

Ce point a pour avantages :

- Le fonctionnement au minimum de l'intensité de sortie permet d'éviter les effets de saturation des photodétecteurs dûs aux fortes intensités des lasers.

Ce point de fonctionnement est très sensible. Tout écart par rapport à ce point est facile à détecter et à contrôler. Ce point est choisi pour les mesures des coefficients électro-optiques.

C.2.4. Méthode du suivi du point de doublement.

L'observation du signal de sortie modulé à $2\omega_m$ se faisant sur l'écran d'un oscilloscope, tout écart par rapport au point M_0 peut être suivi sur celui ci; nous pouvons ainsi compenser cet écart par une rotation de l'analyseur d'un angle $\delta\beta$ (relation 17), et retrouver ainsi le point de fonctionnement M_0 . La figure 4 reporte la transmittance

dynamique du système, tandis que la figure 5 montre les différentes formes du signal à proximité du point de doublement de fréquence.

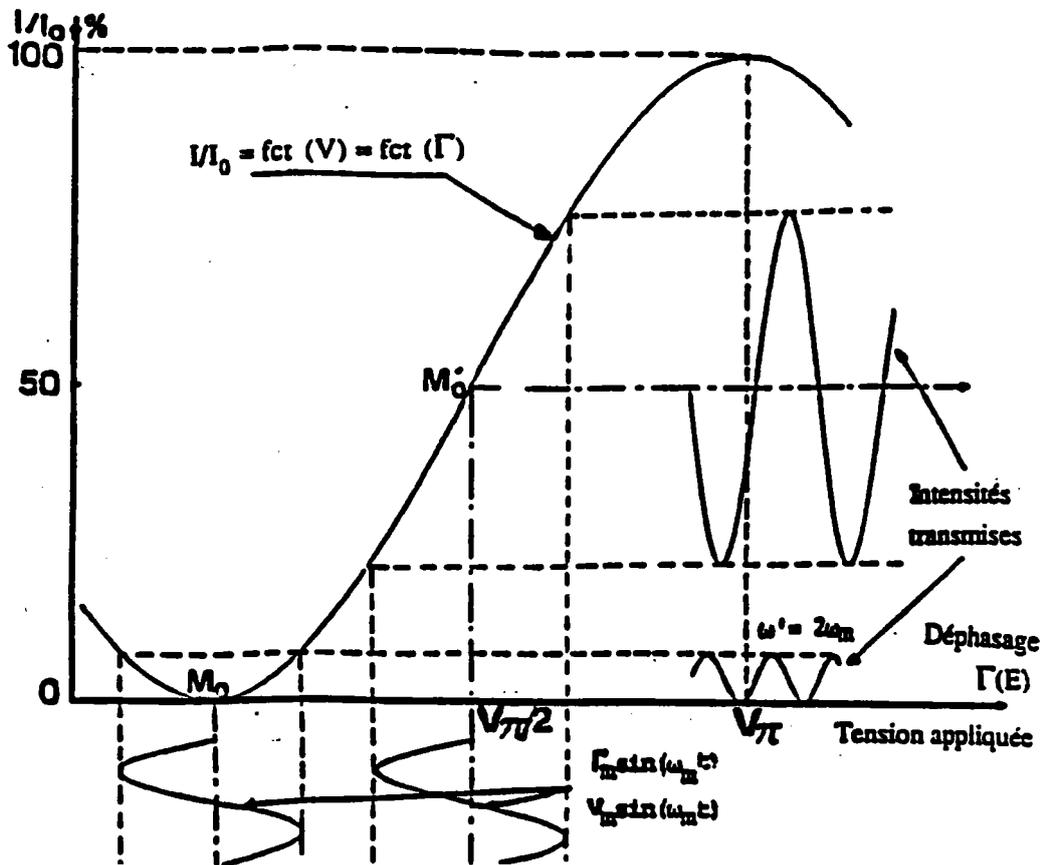


Figure 4 : Courbe de la transmittance dynamique du dispositif optoélectronique pour la détermination des coefficients électro-optiques.

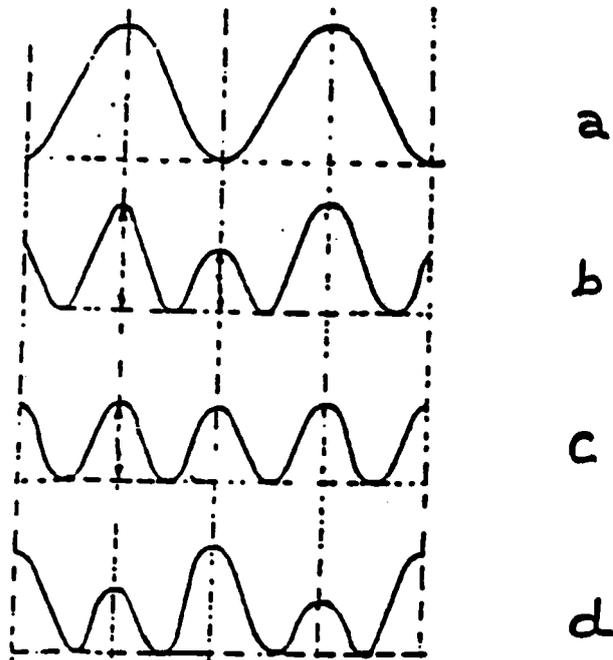
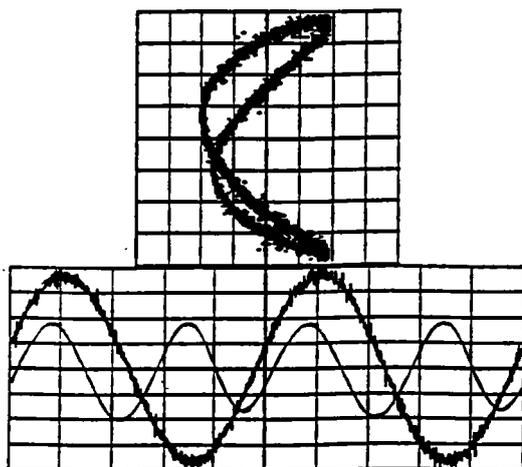


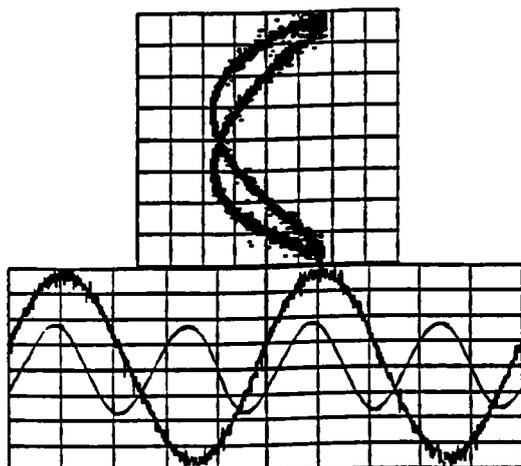
Figure 5 : Différentes formes de l'intensité I à proximité du point de doublement de fréquence:

- a) Signal de référence de pulsation ω_m .
- b) Signal de sortie modulé à proximité du point M_0 (rapprochement).
- c) Signal de sortie au point de doublement M_0 .
- d) Dépassement du point de doublement M_0 .

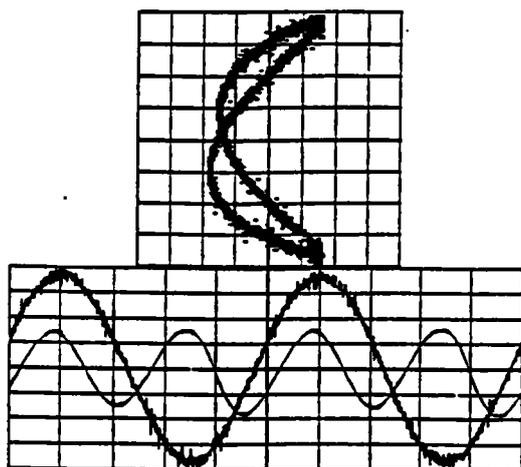
La détection et le suivi du point de doublement de fréquence nécessitent l'utilisation d'un filtre passe bande, à amplificateurs opérationnels, accordé à la pulsation 2ω . La forme du signal observé à l'écran d'un oscilloscope, à proximité et au point de doublement de fréquence est montré par les figures 6 en fonction du temps et du signal de modulation. Les trois familles de courbes des figures 6-a correspondant aux signaux b, c et d de la figure 5. Les signaux photographiés dans la figure 6-b correspondent aux signaux a, b et c de la figure 5 lors d'une mesure avec un cristal de BaTiO_3 pur dans la configuration r_c .



b : signal modulé à proximité
du point de doublement :
rapprochement

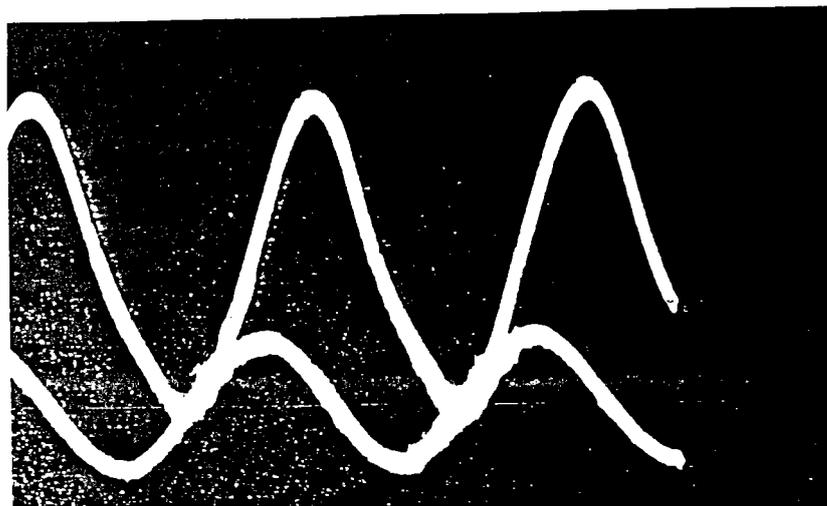


c : Signal au point de doublement

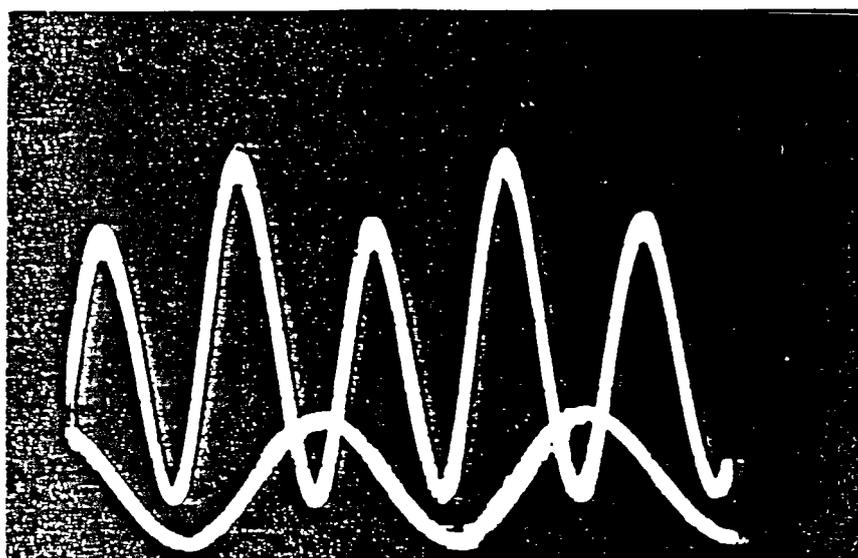


d : Dépassement du point de doublement

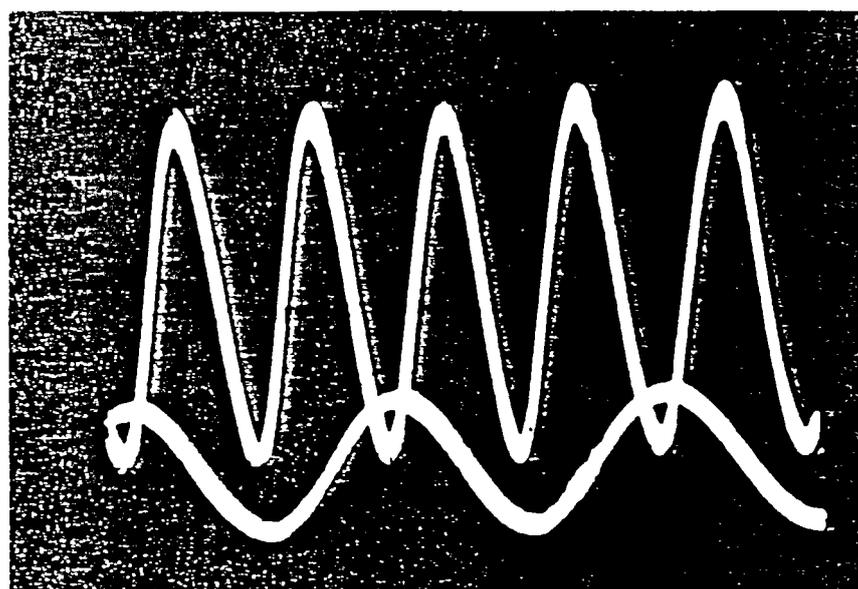
Figure 6-a: Forme du signal observé sur l'écran de l'oscilloscope.(cas de LiNbO_3)



a : Fonctionnement au point de la zone linéaire



b : Au voisinage du point de doublement
 $\beta = 1,5$ degré



c : Au point de doublement
 $\beta = 0$ degré

Figure 6-b : Forme du signal à la sortie du dispositif : cas de BaTiO_3 (mesure de r_c)

Le filtre dont nous disposons est accordable dans une plage de fréquence allant de 100 Hz à 10 kHz dont la bande passante à 2 KHz est de 20 Hz avec un facteur de qualité $Q = 100$. Il ne peut donc être utilisé aux hautes fréquences, et empêche ainsi l'utilisation de la méthode du suivi du point de doublement de fréquence.

Pour les mesures hautes fréquences, nous avons donc utilisé la méthode dite de détection du minimum d'intensité décrite ci dessous.

C.2.5. Méthode de suivi du point de transmission minimale.

Nous avons utilisé la méthode du suivie du point de fonctionnement le plus sensible M_0 qui correspond à un minimum de transmission du dispositif (Figure 4).

Le signal détecté par le photodétecteur est envoyé sur un Box-car qui affiche la valeur moyenne de l'intensité (en V). Cette valeur moyenne correspond à l'intensité I_{dc} indépendamment des valeurs et des fréquences des composantes I_{ω} et $I_{2\omega}$ du signal.

On ajuste l'angle β de l'analyseur pour se positionner au point M_0 ; le Box-car affiche alors la valeur I_{dcmin} . L'angle correspondant est $\beta = \beta(0)$ (généralement pris égal à 0, $\beta(0) = 0$). Après application du champ électrique E , l'intensité affichée par le Box-car n'est plus I_{dcmin} . Nous ne sommes plus au point M_0 de la courbe $I/I_0 = f(\Gamma)$ (courbe de la figure 4), mais en un autre point de la même courbe. Nous retrouvons le point M_0 par rotation de l'analyseur (le Box-car indique alors I_{dcmin}) d'un angle $\beta(E)$, tel que $\beta(E) - \beta(0) < 90$ Degré (sinon nous tombons sur un autre point de transmission minimale). Le retard de phase ainsi induit par le champ électrique est donné par la relation 17:

$$\Gamma(E) = 2(\beta(E) - \beta(0)) = 2\beta(E)$$

puisque $\beta(0) = 0$.

Les deux méthodes décrites ci dessus permettent une compensation linéaire de toute variation du retard de phase dû au cristal, par rotation de l'analyseur d'un angle β , dont la lecture se fait directement sur l'afficheur du moteur pas à pas qui commande l'analyseur. Ainsi nous pouvons atteindre directement, et d'une manière précise, la variation du retard de phase due au champ électrique par effet électro-optique, mais aussi à la température par effet thermo-optique. Ces deux méthodes ont été utilisées pour la détermination des coefficients électro-optiques de certains matériaux, et de leurs comportement en fréquence de modulation ou en température. Cet étude fait l'objet des chapitres suivants.

La présentation générale du dispositif banc électro-optique et électronique associée, est montrée sur la figure 7 suivante.

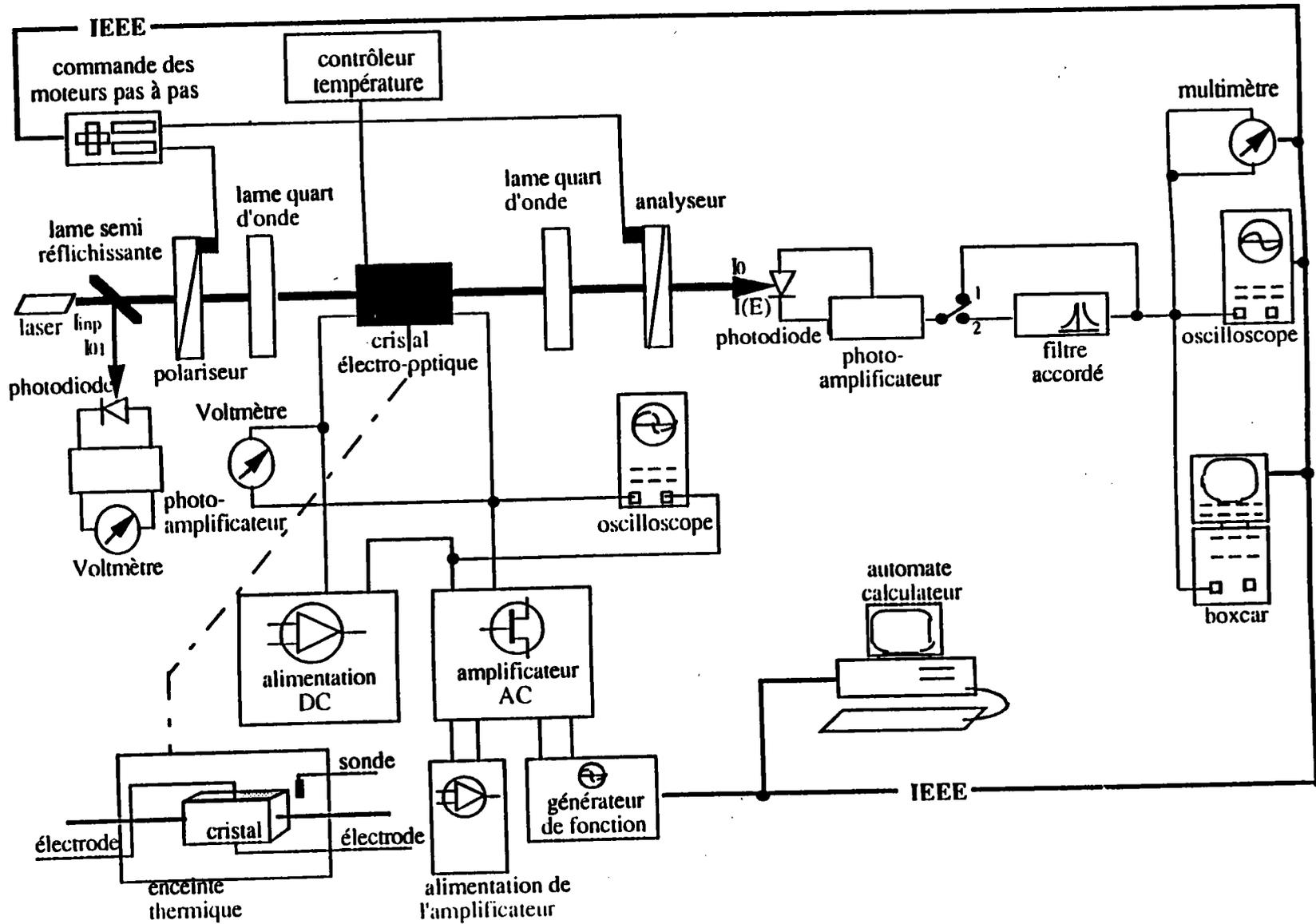


Figure 7 : Représentation générale du banc électro-optique permettant la détermination des coefficients électro-optiques de volume dans les matériaux.

C.2.6. Stabilité en température.

Dans ce paragraphe, nous allons déterminer la plus petite variation de température que nous pouvons déceler, ceci pour prendre les précautions nécessaires lors d'une mesure en température dite stable. Cette faible variation sera prise en compte dans le calcul d'erreur sur les coefficients électro-optiques. En effet la détermination d'un coefficient électro-optique pour une température donnée, nécessite la prise de mesures à deux instants (au moins) différents, entre lesquels la température est susceptible de varier.

Pour ce faire nous avons monté un cristal de BaTiO_3 en tant que modulateur sur le dispositif décrit dans le paragraphe précédent, nous lui avons appliqué alors un champ alternatif de fréquence 1kHz .

Après stabilité de la température, en utilisant un régulateur de température type Chauvin Arnoux possédant un réglage des actions Proportionnel Intégral et Dérivé (PID), nous avons relevé l'angle β_{2f} de l'analyseur correspondant au minimum de transmission du système en fonction du temps, et ceci pour une même température affichée par le thermomètre ou le PID. Le résultat est représenté sur la figure 8.

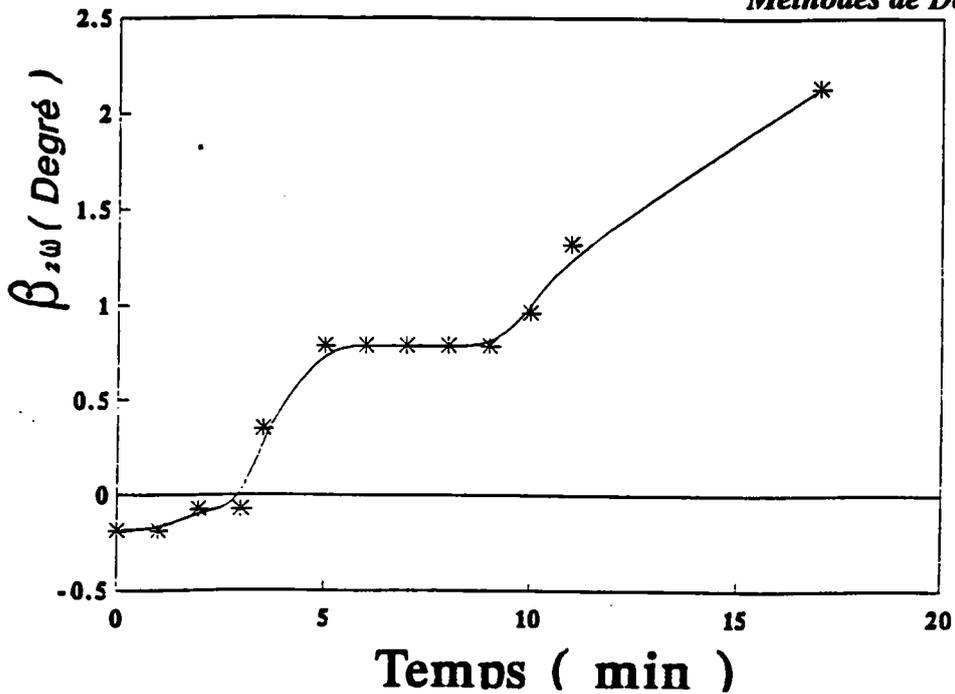


Figure 8 : Evolution de l'angle β_{2f} en fonction du temps pour une température donnée.

Nous remarquons alors que la variation de l'angle β_{2f} en fonction du temps est :

$$\frac{\delta\beta_{2f}}{\delta t} = 0.13 \text{ Degré angle min}^{-1}$$

ceci pour une température affichée de 21 °C par le thermomètre digital(et 22 °C par le PID).

Puisqu'aucun paramètre externe à l'échantillon n'est modifié, nous sommes amenés à penser qu'une variation de température, non décelable par le thermomètre (ni par le PID), a provoqué cette variation de l'angle β_{2f} .

Cette variation s'écrit:

$$\delta\beta_{2f} = A \frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T} \Delta T \quad (19)$$

où $A = \frac{2\pi L}{\lambda}$ avec L la longueur du cristal, ΔT la variation de la température qui a provoquée la variation β_{2f} .

$\frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T}$ est la variation de la biréfringence naturelle de BaTiO_3 avec la température. Nous l'avons déterminée (Chap V, § C 1 a 1 1), et nous avons trouvé:

$$\frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T} = 1.42 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Cette valeur est grande, comparée à celle des autres échantillons que nous avons étudiés. C'est pourquoi nous avons choisi BaTiO_3 pour la détermination de la faible variation de température, que nous ne pouvions observer sur les afficheurs.

En considérant la relation 19, et la valeur de $\frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T}$ mesurée, nous pouvons déduire que pendant 17 minutes de mesure, la température, dite stabilisée, à pu varier de 0.01°C , soit une moyenne de $710^{-4} \text{ } ^\circ\text{C min}^{-1}$.

Généralement le temps nécessaire pour faire une mesure, lorsque la température est stable, n'excède pas 15 minutes. L'erreur que nous pouvons alors commettre, et que nous devons prendre en compte, est $\delta T = 0.01^\circ\text{C}$.

"Les plus courtes erreurs sont toujours les meilleures"

Molière

CHAPITRE IV

KDP: mesure du coefficient r_{63} en fonction de la température et de la fréquence de modulation

KDP est un composé bien connu, dont les propriétés optiques sont bien établies, parfaitement reproductibles, et ne dépendent pas des conditions de préparations de l'échantillon. Ce matériau ne présente pas de dommage optique ni d'effet mémoire; il constitue par conséquent un "standart" d'étude pour les propriétés optiques linéaires et non linéaires. KDP sera utilisé pour tester la méthode employée pour la détermination des coefficients électro-optiques, ainsi que pour mettre au point un moyen de séparer les différentes contributions à la variation de la biréfringence du matériau. Une étude et donc effectuée en fonction de différents paramètres:

- La température: pour montrer les contributions dues aux effets thermo-optique et de dilatation thermique, ou à la variation propre des coefficients électro-optiques en fonction de la température.
- La fréquence de modulation: pour séparer l'effet électro-optique vrai de la contribution piézo-optique.

L'étude est réalisée pour le coefficient r_{63} dans la configuration transversale.

LE PHOSPHATE DIHYDROGENE DE POTASSIUM: KDP

A. INTRODUCTION

La première famille de ferroélectriques synthétisée en laboratoire est la série des Phosphates et Arséniates [Bush et Scherrer 1935].

Les propriétés générales de cette famille sont très étudiées [Jona et Shirane 1962], d'autant plus que de grands cristaux sont facilement obtenus, par évaporation, à température ambiante, à partir d'une solution aqueuse. en particulier, parmi cette famille, le phosphate dihydrogéné de potassium (KDP) à été considérablement étudié.

La facilité de croissance, de coupe, et de polissage, en plus des propriétés optiques, diélectriques, électro-optiques, et piézoélectriques, ont fait de KDP un matériau très utilisé dans des dispositifs optiques tels les modulateurs acousto-optiques ou électro-optiques, et doubleurs de fréquence (SHG) [Jerphagnon et Kurtz 1970, Kurtz 1972, Yariv 1984].

B. SYMETRIE ET TRANSITION DE PHASE.

KDP, après croissance, à une forme prismatique, allongée selon l'axe [001], avec de larges faces (100) et (101).(cf figure 1).

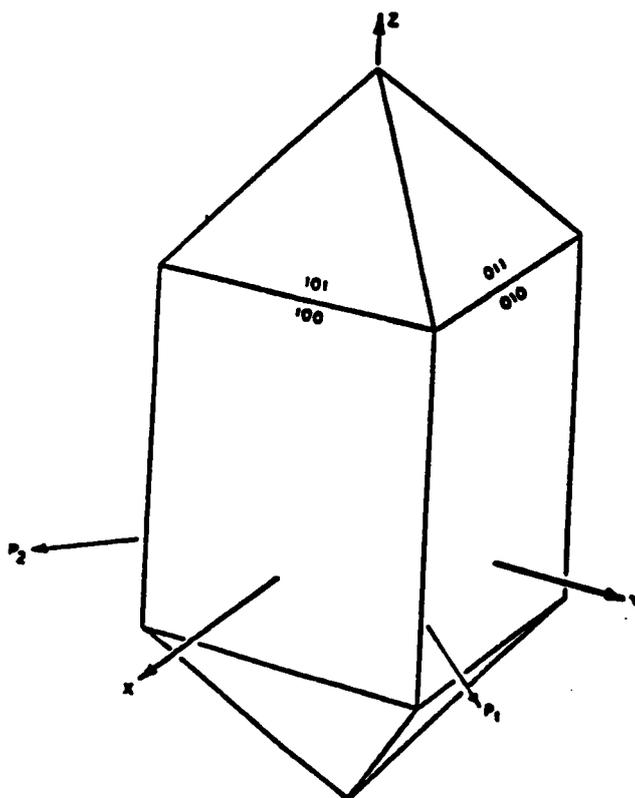


Figure 1 : Forme prismatique de KDP après croissance.

A température ambiante, le KDP présente la symétrie $\bar{4}2m$, l'axe z étant celui d'ordre 4. Cette symétrie correspond à la phase tétragonale, paraélectrique, et non centrosymétrique. Il est alors piézoélectrique et présente des propriétés non linéaires de premier ordre, en occurrence, l'effet électro-optique Pockels. Le KDP transite vers une phase ferroélectrique à la température $T_c = 123$ K, avec apparition d'une polarisation suivant l'axe z. Cette phase est de symétrie orthorhombique, de groupe ponctuel $mm2$ [Bush et Scherrer 1935]. L'apparition de la polarisation spontanée est due aux déplacements des ion K^+ , et des groupements PO_4^{--} suivant l'axe z. La structure a été observée par spectroscopie de rayons X [Frazer et Pepinsky 1953], et par diffraction neutronique [Bacon et Peas 1953] et est schématisée sur la figure 2 suivante :

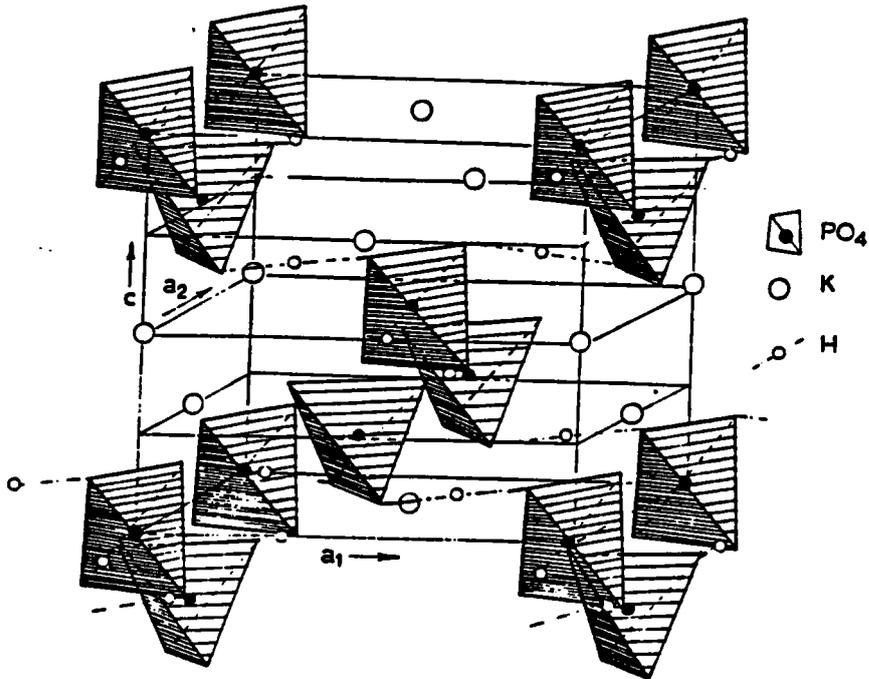


Figure 2: Structure cristallographique de KDP de groupe spatial $\bar{4} 2 m$ [Slater 1941]

L'évolution de la polarisation spontanée en fonction de la température a été reportée par Arx et Bantle [1943], ainsi que le comportement des constantes diélectriques par Bush [1938]: Elles sont représentées par les figures 3 et 4 qui suivent:

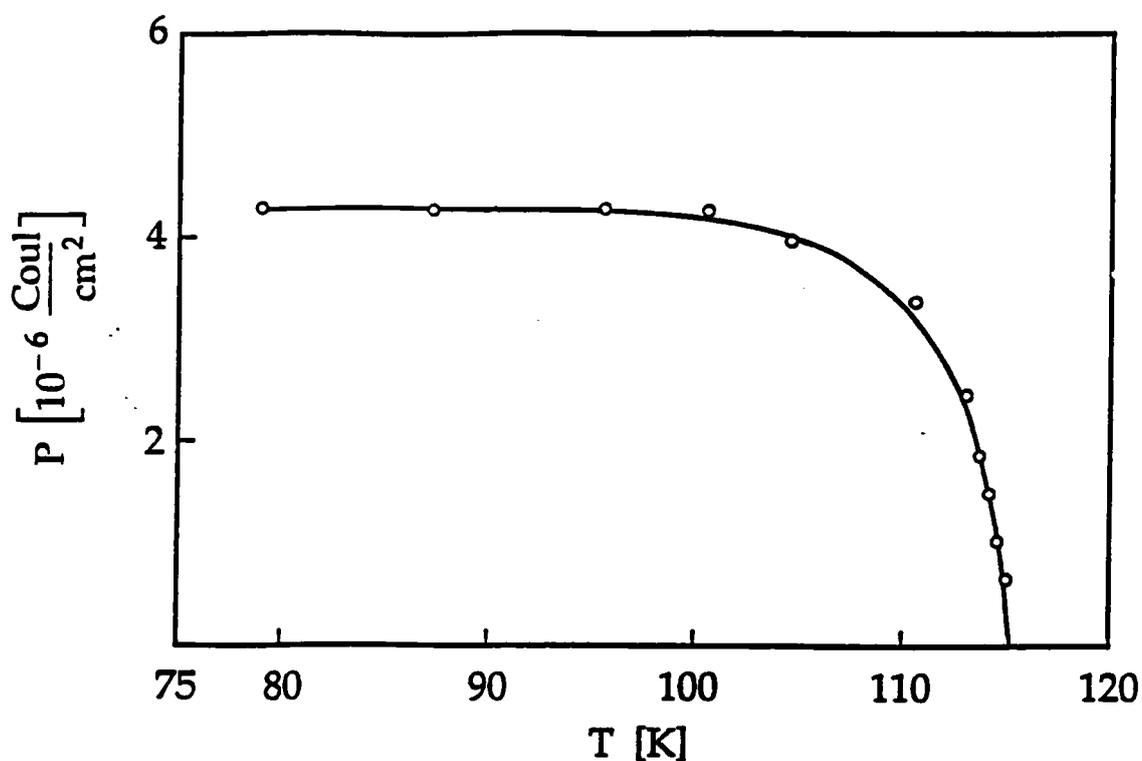


Figure 3 : Evolution de la polarisation spontanée de KDP en fonction de la température [Arx et Bantle 1943].

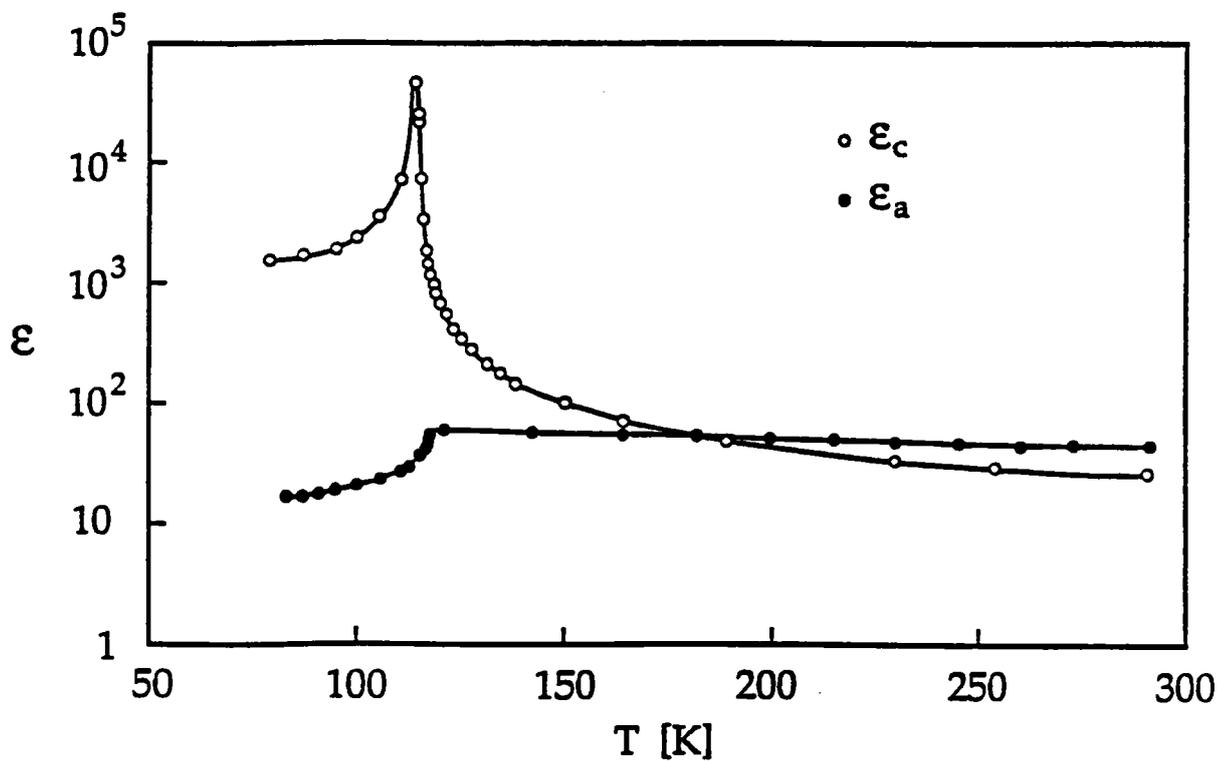


Figure 4 : Dépendance en température des constantes diélectriques de KDP [Bush et Scherrer 1935]

C. PROPRIETES OPTIQUES DE KDP

Les propriétés optiques de KDP ont été largement étudiées [Zernike 1964, Barnes 1982, Eimerl 1987...], en particulier les indices de réfraction. Puisque les indices peuvent intervenir dans la détermination des propriétés optiques non linéaires, ils doivent être parfaitement connus, ainsi que leur variation en fonction d'autres paramètres. Ainsi la détermination des coefficients électro-optiques pour une longueur d'onde et une température données, nécessite la connaissance des indices de réfraction à cette même température et longueur d'onde .

Les indices de réfraction de KDP, ainsi que leur comportement en température et en longueur d' onde ont fait l'objet des travaux de plusieurs auteurs [Zernike 1964, Phillips 1966, Barnes 1982, Kirby 1987].

Les figures 5 et 6 montrent le comportement des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de KDP en fonction de la longueur d'onde. Ces résultats sont donnés par Zernike (1964) et Kirby (1987). Nous remarquons alors que bien que l'une des mesures soit plus ancienne que l'autre, les deux résultats sont pratiquement identiques.

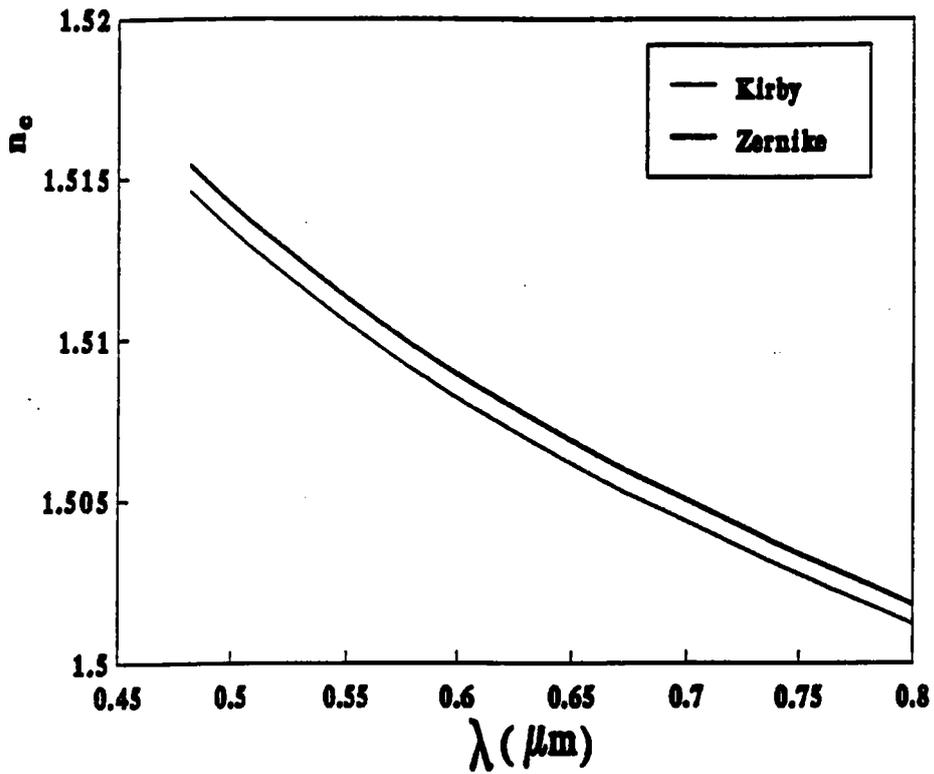


Figure 5 : Variation de l'indice extraordinaire de KDP en fonction de la longueur d'onde.

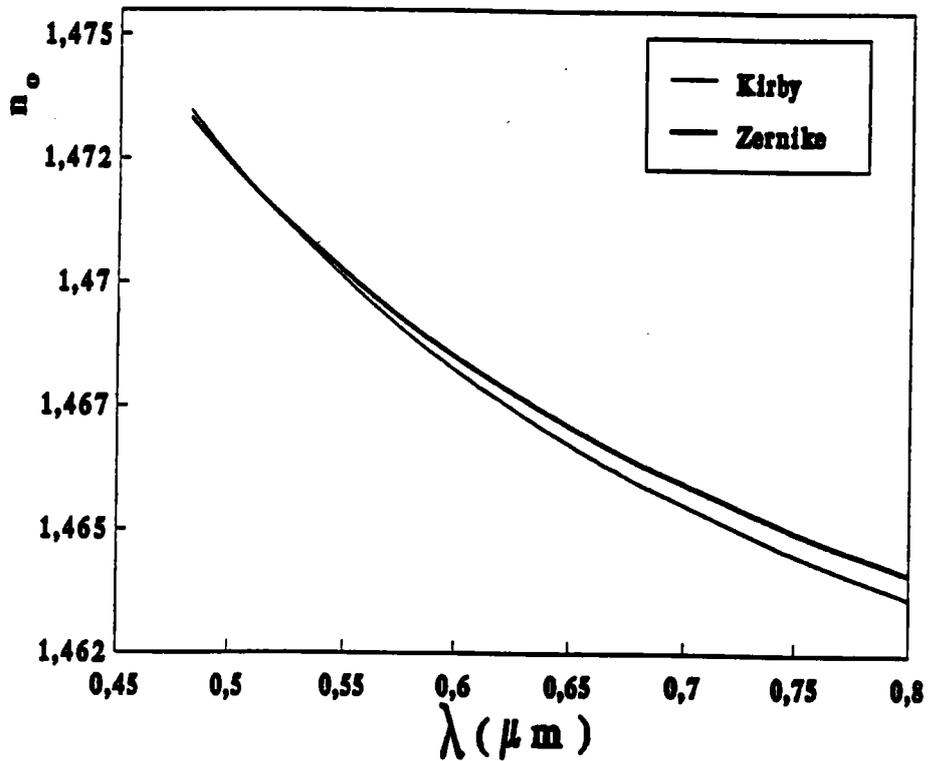


Figure 6 : Variation de l'indice ordinaire de KDP en fonction de la longueur d'onde.

Barnes (1982), Phillips(1966), et Onaka (1981) ont reporté les mesures des indices de réfraction en fonction de la température, et/ou de la longueur d'onde. Les mesures de Barnes ont été effectuées entre 20 et 50 °C, celles de Phillips, de 25 à -129 °C, tandis que les mesures d'Onaka s'étendent de l'ambiante à la transition de phase (123 K). Les résultats sont résumés dans le tableau suivant:

λ (Å°)	$\frac{dn_o}{dT} 10^6 (^{\circ}\text{C}^{-1})$	$\frac{dn_e}{dT} 10^6 (^{\circ}\text{C}^{-1})$	Références
6907	-34.02	-22.68	(1)
6328	-39.4	-24.4	(2)
6234	-34.02	-22.68	(1)
5791	-35.05 -32.5	-23.71 -28.7	(1) (2)
5461	-35.05 -32.08	-23.71 -29	(1) (2)
4916	-35.05	-23.71	(1)
4358	-35.05 -32.7	-23.71 -28.8	(1) (2)
4078	-35.05	-23.71	(1)
4047	-36.08 -32.7	-23.71 -31.5	(1) (2)
3653	-38.14	-24.74	(1)

TABLEAU I : Variations des indices en température: (1) Phillips 1966, (2) Barnes 1982.

Les résultats d'Onaka sont représentés sur la figure 7 suivante:

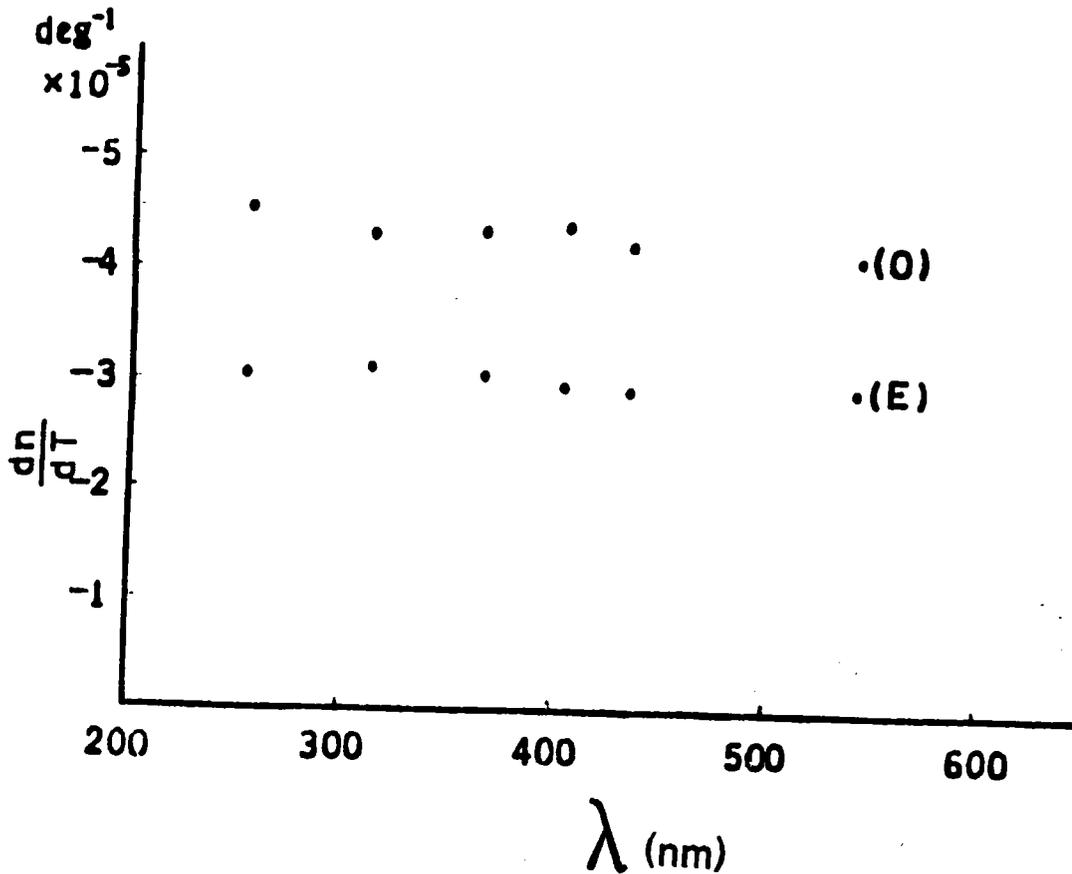


Figure 7 : Dépendance en longueur d'onde des variations en température des indices ordinaire et extraordinaire de KDP (Onaka 1981).

Comme les propriétés optiques linéaires, les propriétés électro-optiques de KDP sont très étudiées. Néanmoins, la connaissance des coefficients électro-optiques et leurs évolutions en fonction de la température et de la fréquence de modulation reste imprécise. Ainsi, la littérature reporte des valeurs du coefficient r_{63}^t allant de 11.7 à 5.8 pm/v, et celles de r_{63}^s 10.4 à 7.3 pm/v comme le montre le tableau suivant:

Température(°C)	λ (nm)	r_{63}^t (pm/V)	r_{63}^s (pm/V)
20	546	-11.6	
TA	560	10.4	9.5
22	556	10.5	
		-9.7	
	546	10.0(2)	
	600	9.3	
	633	9.3(7) 9.2(8)	8.15
		12	10.4
TA	546	10.3(1)	
TA	578	10.27(10)	
	633		10.2
	633	9.95	
	633		8.8(5)
TA	546	10.6	
20	600	9.8	
	640	8.2	
	632	10.5	
TA	633	9.4(4)	
	633	11.7	
	633	10.0(6)	8.5(4)
(1) TA	633	10.7	

TABLEAU II : Valeurs du coefficient r_{63} reportées dans la littérature [Landolt Bornstein 1979]: (1) [Takizawa 1985]

Cette diversité des résultats est souvent attribuée à la méthode de croissance, et de préparation du cristal, alors que d'autres propriétés optiques sont parfaitement reproductibles, comme les valeurs des indices de réfraction (Fig 5 et 6). Il en est de même de la polarisation spontanée(Fig 3), ou encore, des constantes diélectriques.

L'objet de notre travail est la détermination précise du coefficient électro-optique r_{63} de KDP, l'étude de son comportement en température et en fréquence de modulation, à l'aide principalement de la méthode de doublement de fréquence. Ces mesures devraient permettre de séparer l'effet électro-optique primaire de l'effet piézo-optique, et de déterminer que de l'effet thermo-optique.

D. L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS KDP

D.1. EQUATION DE L'ELLIPSOIDE DES INDICES

A température ambiante, KDP cristallise dans le système $\bar{4} 2 m$, avec l'axe optique suivant la direction c (d'ordre 4). Le tenseur des coefficients électro-optiques s'écrit:

$$\tilde{\mathbf{r}} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ r_{41} & \cdot & \cdot \\ \cdot & r_{41} & \cdot \\ \cdot & \cdot & r_{63} \end{bmatrix}$$

En présence d'un champ électrique $\vec{E}(E_1, E_2, E_3)$, l'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit d'une façon générale:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{41}yzE_1 + 2r_{41}xzE_2 + 2r_{63}xyE_3 = 1 \quad (1)$$

D.2. MESURE DU COEFFICIENT ELECTRO-OPTIQUE r_{63}

Pour la mesure du coefficient r_{63} , on applique à l'échantillon un champ électrique suivant la direction de l'axe c : $\vec{E}(0,0,E)$, l'équation (1) devient alors:

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{63}xyE_3 = 1 \quad (2)$$

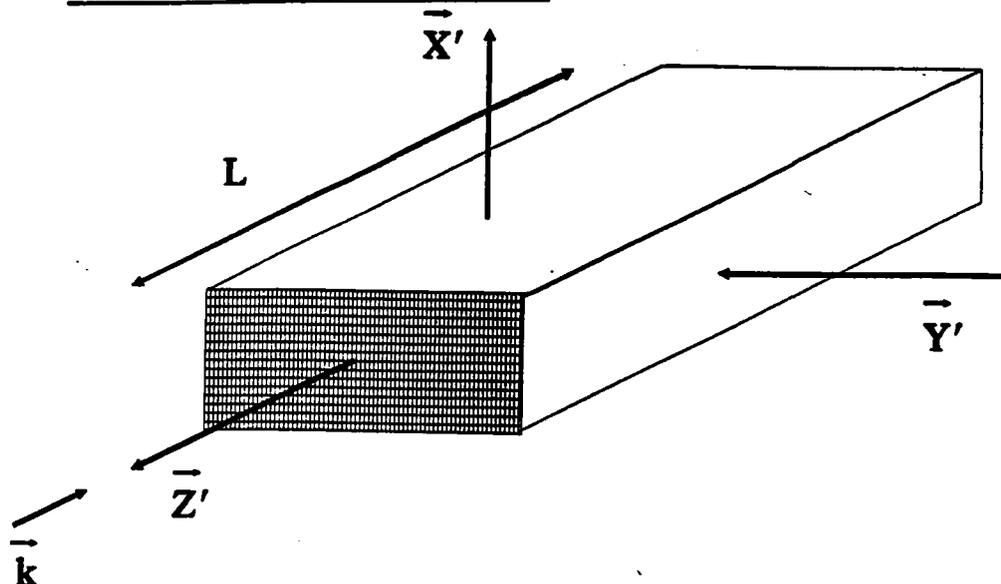
Pour avoir cette équation dans son système d'axes principaux on procède au changement d'axes suivant:

$$\left\{ \begin{array}{l} x = \frac{1}{\sqrt{2}}(X' - Y') \\ y = \frac{1}{\sqrt{2}}(X' + Y') \\ z = Z' \end{array} \right.$$

l'équation (2) devient alors:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{63}E \right) X'^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{63}E \right) Y'^2 + \frac{Z'^2}{n_e^2} = 1 \quad (3)$$

Deux configurations permettant la détermination du coefficient r_{63} sont possibles.

D.2.1. Configuration longitudinale

La lumière polarisée dans le plan (X', Y') à 45° de X' , donc parallèlement à l'axe x , se propage dans la direction $z = Z'$. Le champ électrique est alors appliqué suivant l'axe $z = Z'$; nous posons alors dans l'équation (3) $Z' = 0$. Dans ce cas, la biréfringence induite par le champ électrique entre les deux composantes de la polarisation suivant X' et Y' s'écrit:

$$\delta\Delta n(\mathbf{E}) = n_o^3 r_{63} \mathbf{E}$$

qui correspond à un retard de phase $\Gamma(\mathbf{E})$ égal à:

$$\Gamma(\mathbf{E}) = \frac{2\pi L}{\lambda} \delta\Delta n(\mathbf{E}) = \frac{2\pi L}{\lambda} n_o^3 r_{63} \mathbf{E} = \frac{2\pi}{\lambda} n_o^3 r_{63} V$$

puisque dans cette configuration $\mathbf{E} = \frac{V}{L}$.

Cette configuration nous permet de faire des mesures du coefficient r_{63} sans faire intervenir les dimensions de l'échantillon. Par conséquent, la variation de la longueur d'interaction laser-cristal, due à la déformation (causée par une contrainte ou un changement de température) ne perturberont pas la mesure du retard de phase Γ ni r_{63} .

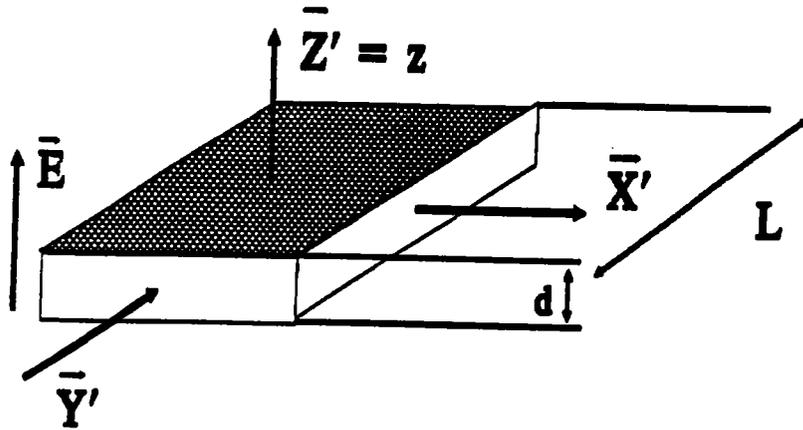
De point de vue pratique, cette configuration est relativement difficile à réaliser pour deux raisons:

- 1) La nécessité d' utiliser des électrodes semi-transparentes, ou des électrodes en grille, ce qui n'est pas toujours facile à mettre en oeuvre.
- 2) L'orientation des axes du polariseur et de l'analyseur, par rapport aux axes du cristal, utilise la biréfringence de celui ci dans le plan perpendiculaire au rayon Laser. Dans le cas où le plan est biréfringent, l'extinction totale ne peut être obtenue que dans le cas où le polariseur et l'analyseur sont croisés, et chacun d'eux est parallèle à un des axes principaux de l'ellipsoïde des indices (qui est réduit à une ellipse).

Dans le cas où le plan du cristal n'est pas biréfringent, l'extinction après l'analyseur est totale pour n'importe quelle position du cristal par rapport à l'analyseur et au polariseur, les deux en position croisée. On ne peut alors repérer la direction des axes principaux de l'ellipsoïde des indices (qui est réduit à un cercle).

Pour ces raisons, nous avons décidé d'utiliser la configuration transversale décrite ci après.

D.2.2. Configuration transversale.



Si on reprend l'équation (3) qui décrit l'ellipsoïde des indices dans le cas où un champ électrique est appliqué selon l'axe z:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{\omega} E\right) X'^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{\omega} E\right) Y'^2 + \frac{Z'^2}{n_e^2} = 1 \quad (3)$$

La propagation se faisant selon l'axe Y', l'équation (3) sera réécrite de la façon suivante ($Y' = 0$):

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{\omega} E\right) X'^2 + \frac{Z'^2}{n_e^2} = 1 \quad (4)$$

Les nouveaux indices de réfraction suivant les directions X' et Z' s'écrivent respectivement:

$$n_{X'} = n_o + \delta n_o = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{\omega} E, \quad n_{Z'} = n_e \quad (5)$$

puisque :

$$\delta \left(\frac{1}{n_o^2} \right) = -2 \frac{\delta n_o}{n_o^3} \quad (6)$$

La différence entre les indices est:

$$\begin{aligned} n_{x'} - n_{z'} &= n_o - n_e - \frac{1}{2} n_o^3 r_{63} E \\ &= \Delta n(0) - \Delta n(E) \end{aligned} \quad (7)$$

où $\Delta n(0)$ est la biréfringence naturelle du matériau, et $\Delta n(E) = \frac{1}{2} n_o^3 r_{63} E$ correspond à la biréfringence induite par le champ électrique appliqué E.

La différence de phase entre les deux composantes de la polarisation de la lumière suivant les axes X' et Z' est:

$$\begin{aligned} \Gamma_{x'z'} &= \frac{2\pi L}{\lambda} (n_{x'} - n_{z'}) \\ &= \frac{2\pi L}{\lambda} (n_o - n_e) + \frac{\pi L}{\lambda} n_o^3 r_{63} E \\ &= \Gamma(0) + \Gamma(E) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\text{avec } \Gamma(0) = \frac{2\pi L}{\lambda} (n_o - n_e) \quad (9)$$

$$\text{et } \Gamma(E) = \frac{\pi L}{\lambda} n_o^3 r_{63} E \quad (10)$$

$$\text{avec } E = \frac{V}{d}$$

où $\Gamma(0)$ est le retard de phase dû à la biréfringence naturelle du matériau, et $\Gamma(E)$ est celui induit par le champ électrique par effet électro-optique.

Cette configuration transversale est plus facile à réaliser en pratique, et c' est elle que nous avons adoptée dans nos expériences pour la mesure du coefficient électro-optique r_{63} .

E. APPLICATION - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

L'échantillon qui a servi pour les mesures a été fourni par B.Wyncke et F.Brehat du laboratoire d'Infrarouge Lointain URA 809 de l'université de NancyI..Cet échantillon a la forme et les dimensions suivantes:

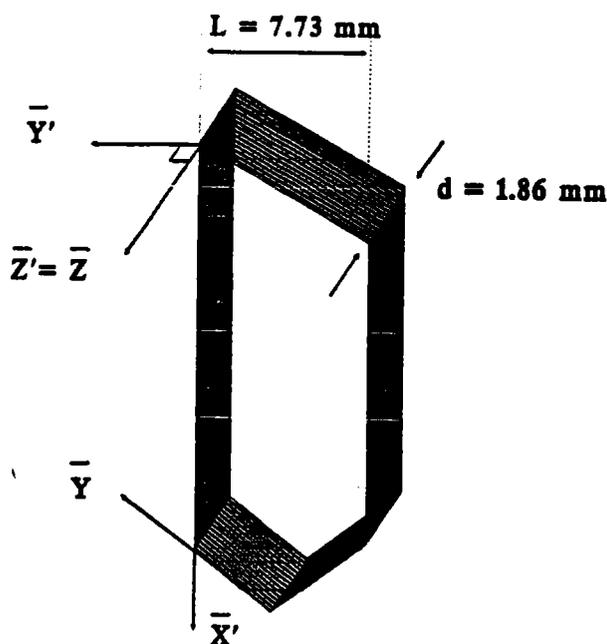


Figure 8 : Forme et dimensions de l'échantillon KDP

La croissance a été faite à partir d'une solution aqueuse, par évaporation lente. Puis il a été taillé, pour être utilisé dans la configuration transversale afin de déterminer le coefficient r_{63} , comme le montre la figure 8 précédente. Des électrodes en laque d'Argent ont été peintes sur les deux faces perpendiculaires à l'axe z .

E.1. MESURES EN TEMPERATURE SANS CHAMP CONTINU.

La première mesure était destinée à la détermination de la variation de la biréfringence naturelle de KDP avec la température, pour une longueur d'onde $\lambda = 633$ nm. On applique alors au cristal seul un champ alternatif de fréquence 1kHz, d'amplitude 400 V crête à crête.

En plus de l'échantillon, l'enceinte thermique contient deux sondes de température. L'une est liée au régulateur P.I.D de température, et est posée sur le cristal. La deuxième sonde est celle d'un thermomètre digital affichant le dixième de degré, placé au voisinage du cristal. Ainsi les valeurs de température affichées par les deux appareils seront différentes.

La mesure étant faite en température, il est donc important de définir "une température stable " :

Le thermomètre digital et l'indicateur du P.I.D peuvent afficher des valeurs de température apparemment stables dans leur limite de précision. Cependant un déplacement du signal de fréquence double peut être observé sur l'écran de l'oscilloscope révélant par effet thermo-optique des variations de température plus petites que le dixième de degré. Le cristal constitue ainsi une sonde de température très sensible, et une température est dite stable lorsque nous n'observons aucun déplacement du signal sur l'écran de l'oscilloscope.

Les mesures pour une température stable T_1 , consistent à relever l'angle de l'analyseur $\beta_{2f}(T_1)$ correspondant à un signal de fréquence double, et les deux indications, pour la température, données par le P.I.D et le thermomètre. Nous faisons varier alors la température à l'aide du P.I.D, puis nous essayons de suivre le point de doublement par un réajustement de l'angle β_{2f} de l'analyseur. Nous attendons alors que le signal se stabilise et nous relevons les nouvelles valeurs de la température et la nouvelle valeur $\beta_{2f}(T_2)$ de

l'angle de l'analyseur. On relève ainsi l'évolution de l'angle $\beta_{2f}(0,T)$, sans champ continu appliqué, en fonction de la température.

Puisque la position de l'analyseur β_{2f} est reliée au retard de phase dû au cristal par:

$$\Gamma = 2\beta \quad (\text{Chapitre III, § C.2.2.})$$

de la relation (9), nous pouvons déduire la variation de la biréfringence naturelle $\Delta n(0)$ en fonction de la température :

$$\frac{\delta \Delta n(0)}{\delta T} = \frac{\lambda}{\pi L} \frac{\delta \beta_{2f}(0)}{\delta T} \quad (11)$$

La figure 9 montre la variation de l'angle $\beta_{2f}(0)$ en température . Cette variation est linéaire de pente:

$$\frac{\delta \beta_{2f}(0)}{\delta T} = -33.19 \text{ Degré angle}^\circ \text{C}^{-1}$$

Les températures considérées dans ce cas sont celles données par le P.I.D, puisque sa sonde est en contact direct avec l'échantillon.

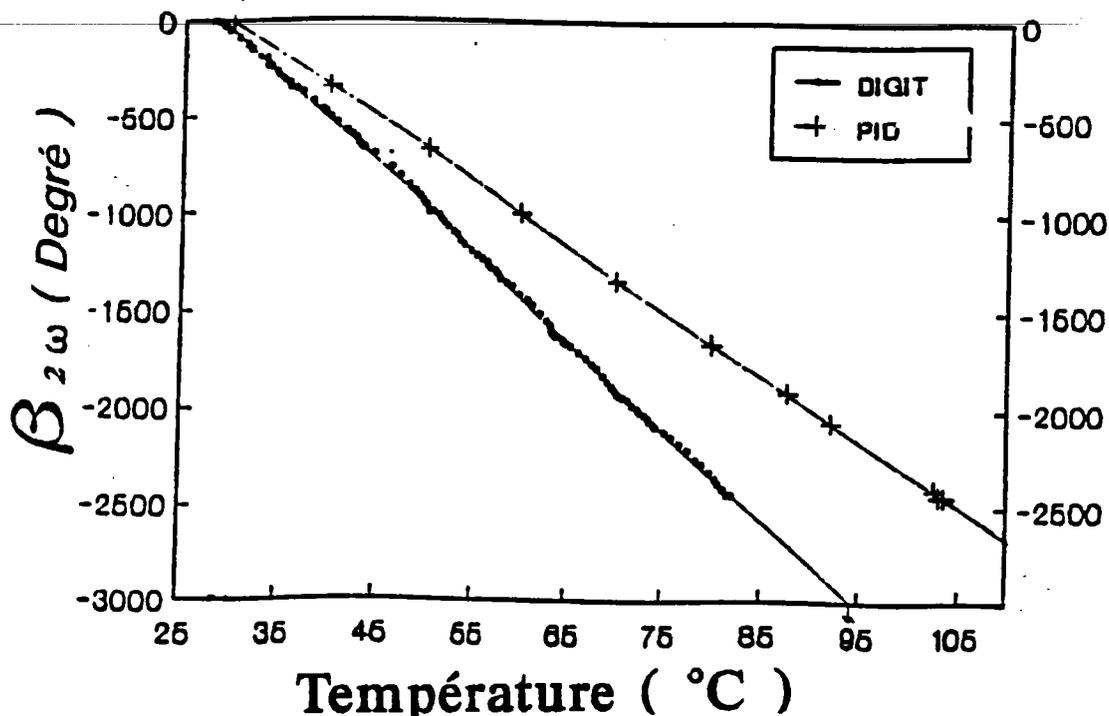


Figure 9 : Variation de l'angle $\beta_{2f}(0)$ en fonction de la température

Nous pouvons alors en déduire la variation de la biréfringence naturelle par la relation 11, soit:

$$\left| \frac{\delta \Delta n(0)}{\delta T} \right| = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Pour la même longueur d'onde $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ Barnes et al [Barnes 1982] ont trouvé la valeur $1.4 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

E.2. MESURE EN FONCTION DE LA TENSION CONTINUE.

Pour une température stable, on superpose au champ alternatif un champ continu que nous ferons varier. Nous noterons la variation de l'angle $\beta_{2f}(E)$ de l'analyseur au point de doublement de fréquence avec le champ continu appliqué. Dans ce cas le retard de phase dû au cristal s'écrit:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma(E) = 2\beta(0) + 2\beta(E)$$

La variation de ce retard de phase devient:

$$\delta\Gamma = \delta\Gamma(E) = 2\delta\beta(E) \quad (12)$$

Puisque la température est stable et la variation du retard de phase dû à celle-ci est nulle ($\delta\Gamma(0) = 0$), seule la variation due au champ électrique par effet électro-optique est prise en compte. A partir des relations 10 et 12 nous pouvons écrire:

$$r_{63} = \frac{2\lambda d}{\pi L n_o^3} \frac{\delta\beta_{2f}(V)}{\delta V} \quad (13)$$

Pour une température stable de 23.3 °C affichée par le thermomètre digital (24 °C par le P.I.D), nous faisons varier la tension V_{dc} appliquée à l'échantillon, tout en relevant l'angle β_{2f} au point de doublement de fréquence correspondant à chaque tension, ceci en augmentant V_{dc} de 0 à 200 V puis en diminuant de 200 à 0 V. Le résultat de cette mesure est reporté sur la figure 10 suivante.

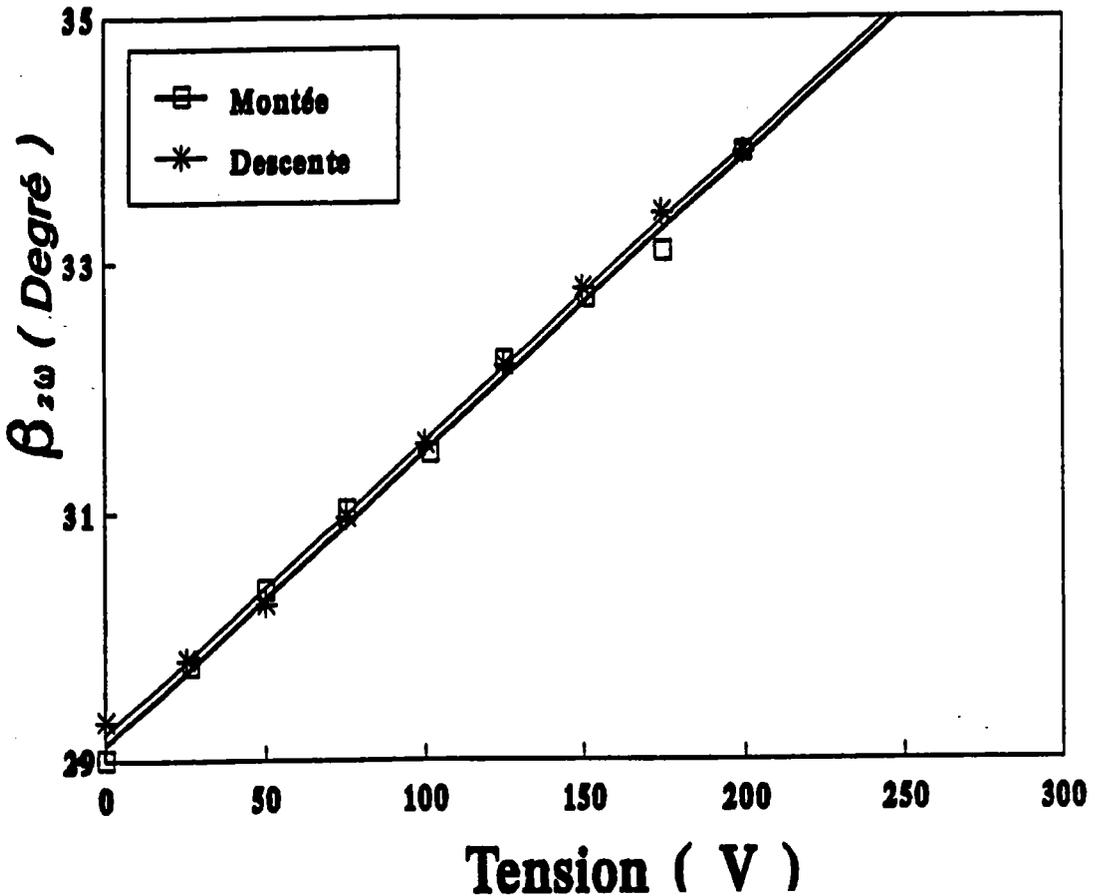


Figure 10 : Variation de l'angle β_{2f} de l'analyseur en fonction de la tension V_{dc} appliquée au cristal

On observe alors deux courbes parfaitement linéaires en fonction de la tension V_{dc} , aussi bien pour la montée en tension que pour la descente. Ces deux droites sont pratiquement confondues, mettant en évidence la stabilité de la température puisque nous avons retrouvé, pratiquement le même point de départ $\beta_{2f}(0)$, avec une différence inférieure à l'erreur de détermination sur l'angle β_{2f} . Cette erreur est de 0.5 Degré angle correspondant à une variation de température inférieure à 0.02 °C.

Notons aussi l'absence d'hystérésis, ce qui nous permet de conclure l'absence d'effets tels que la mémoire ou rémanence optique.

Les deux droites de la figure 10 confondues ont pour pente:

$$\frac{\delta\beta_{2r}(V)}{\delta V} = 2.4 \cdot 10^{-2} \text{ Degré angle. V}^{-1}$$

Nous pouvons alors, à l'aide de la relation 13, déduire le coefficient électro-optique

r_{63} :

$$r_{63} = \frac{2\lambda d}{\pi L n_o^3} \frac{\delta\beta_{2r}(V)}{\delta V}$$

où :

- d est l'épaisseur de l'échantillon (distance inter- électrodes), $d = 1.86 \pm 0.01$ mm.
- L est la longueur de l'échantillon (trajet du Laser) $L = 7.73 \pm 0.01$ mm.
- λ est la longueur d'onde du Laser $\lambda = 6328$ Å.
- n_o est l'indice ordinaire de KDP.

La valeur de n_o utilisée est 1.507, calculée à partir de la relation de Sellmeier, en utilisant les constantes de Sellmeier données par Barnes et al [Barnes 1982] pour la longueur d'onde 6328 Å. Cette valeur de n_o est en très bon accord avec ceux de Zernike (1964) (figure 4), de Kurtz (1972), et de Kirby (1987) , . La différence entre ces résultats porte sur le quatrième chiffre après la virgule, elle est de l'ordre de $8 \cdot 10^{-4}$. Ainsi nous avons estimé l'erreur sur l'indice n_o de 0.001, soit $n_o = 1.507 \pm 0.001$. Des mesures par la méthode de déflexion, sur des échantillons de la même solution, réalisées par Brehat et Wyncke, donnent pour résultat $n_o = 1.51$.

L'application numérique fournit:

$$r_{63} = 11.86 \text{ pmV}^{-1}.$$

Calcul d'incertitude:

La relation 13 nous permet d'écrire:

$$\frac{\delta r_{63}}{r_{63}} = \frac{\delta d}{d} + \frac{\delta L}{L} + 3 \frac{\delta n_o}{n_o} + \frac{\delta \beta_{2f}}{\beta_{2f}} + \frac{\delta V}{V}$$

ceci dans l'hypothèse où la température est stable. Nous aurons alors:

$$\frac{\delta r_{63}}{r_{63}} = 2.3\%$$

soit:

$$r_{63} = 11.86 \pm 0.3 \text{ pmV}^{-1}$$

Si on suppose une incertitude sur la température qui est de l'ordre de $\delta T \sim 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$ qui correspond à $\delta \beta_{2f}^T \sim 0.5 \text{ degré angle}$, et $\delta \beta_{2f} = \delta \beta_{2f}^{\text{mes}} + \delta \beta_{2f}^T$. Nous aurons alors une incertitude totale sur r_{63} égale à:

$$\frac{\delta r_{63}}{r_{63}} = 4\%$$

soit finalement:

$$r_{63} = 11.9 \pm 0.5 \text{ pmV}^{-1}$$

Cette valeur trouvée, comparée à celles données par la littérature (Tableau II), est en très bon accord avec celle trouvée par Shaldin et Al [Shaldin 1973] ($11.71 \pm 1 \text{ pmV}^{-1}$) pour la même longueur d'onde (633 nm), ou celle donnée par Zwicker et Scherrer [Zwicker 1944] (-11.63 pmV^{-1}), pour la longueur d'onde 546 nm.

E.3. MESURE EN TEMPERATURE AVEC ET SANS TENSION CONTINUE

Une deuxième série de mesures a été réalisée dans le but de déterminer l'évolution de l'effet électro-optique en température. Ainsi nous avons relevé, pour une température donnée, l'angle β_{2f} de l'analyseur au point de doublement de fréquence avec et sans tension continue appliquée au cristal. Le résultat est représenté sur la figure 11 suivante:

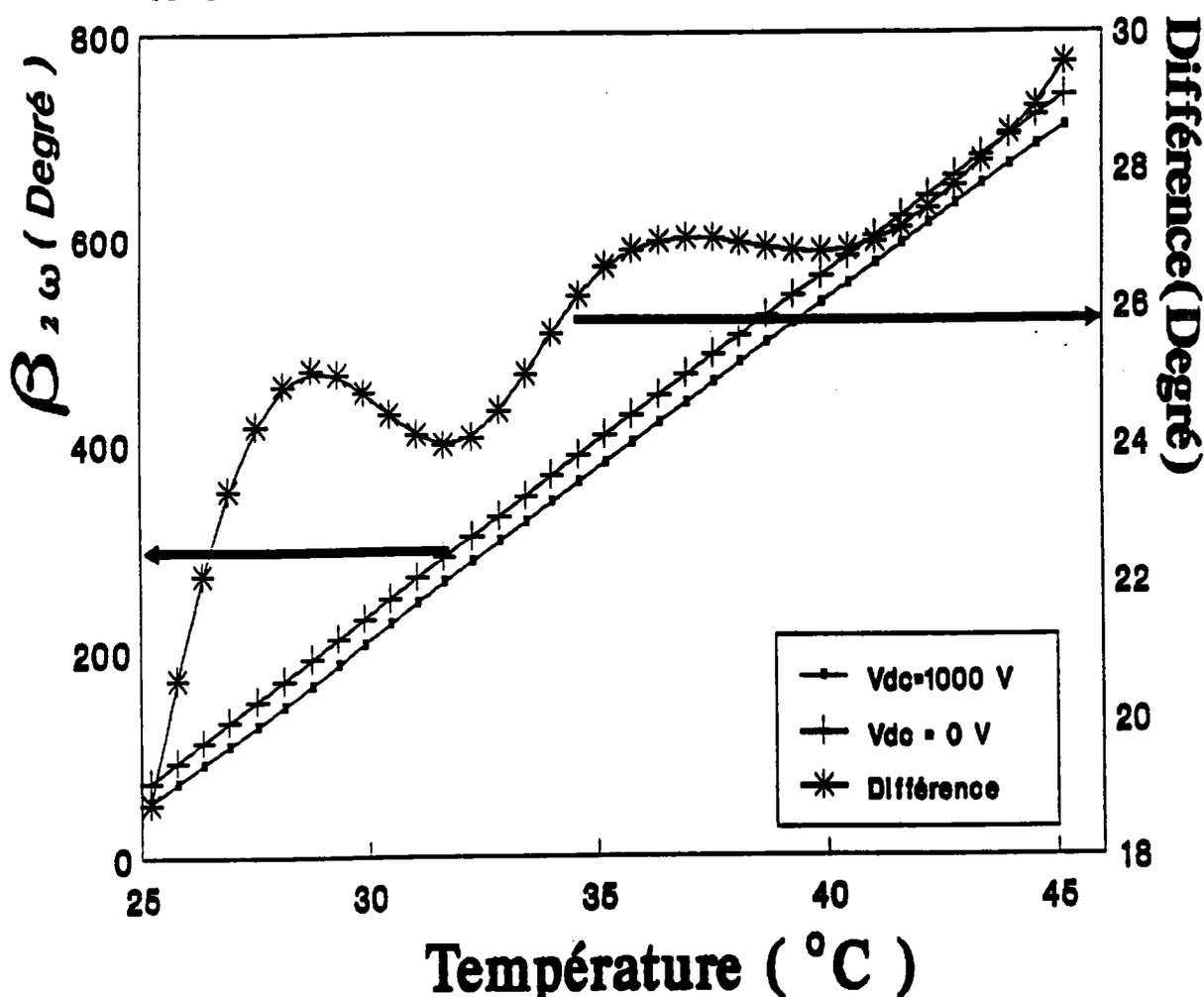


Figure 11 : Evolution de $\beta_{2f}(0V)$ et de $\beta_{2f}(1000V)$ et de leur différence en température.

La figure montre deux droites, une pour une tension appliquée continue $V_{dc} = 0 V$ et l'autre pour $V_{dc} = 1000 V$. Nous observons que les deux droites $\beta_{2f}(0 V)$ et $\beta_{2f}(1000V)$ en fonction de la température sont apparemment parallèles.

La droite $\beta_{2f}(0 \text{ V})$ nous fournit la variation de la biréfringence naturelle en température :

$$\left| \frac{\delta \Delta n(0)}{\delta T} \right| = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

résultat déjà trouvé ci dessus.

On doit remarquer que l'écart entre les deux droites, qui fournit l'effet électro-optique est faible, comparé à l'effet de la température sur la biréfringence. Ceci est conforme au pentes :

$$\left| \frac{\delta \Delta n(0)}{\delta T} \right| = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

et

$$\left. \frac{\delta \Delta n}{\delta V} \right)_T = 1.09 \cdot 10^{-8} \text{ } \text{V}^{-1}$$

déterminées par les mesures précédentes .

Ceci rend difficile l'exploitation des mesures, et nécessite l'utilisation d'une autre échelle pour la différence, représentée elle aussi sur la figure 11 et reflétant l'évolution de l'effet électro-optique en fonction de la température.

A l'aide de la relation 13, avec pour chaque température: $\delta \beta_{2f}(V) = \beta_{2f}(1000) - \beta_{2f}(0)$, nous pouvons déduire l'évolution du coefficient électro-optique r_{63} en fonction de la température. Le résultat est illustré sur la figure 12.

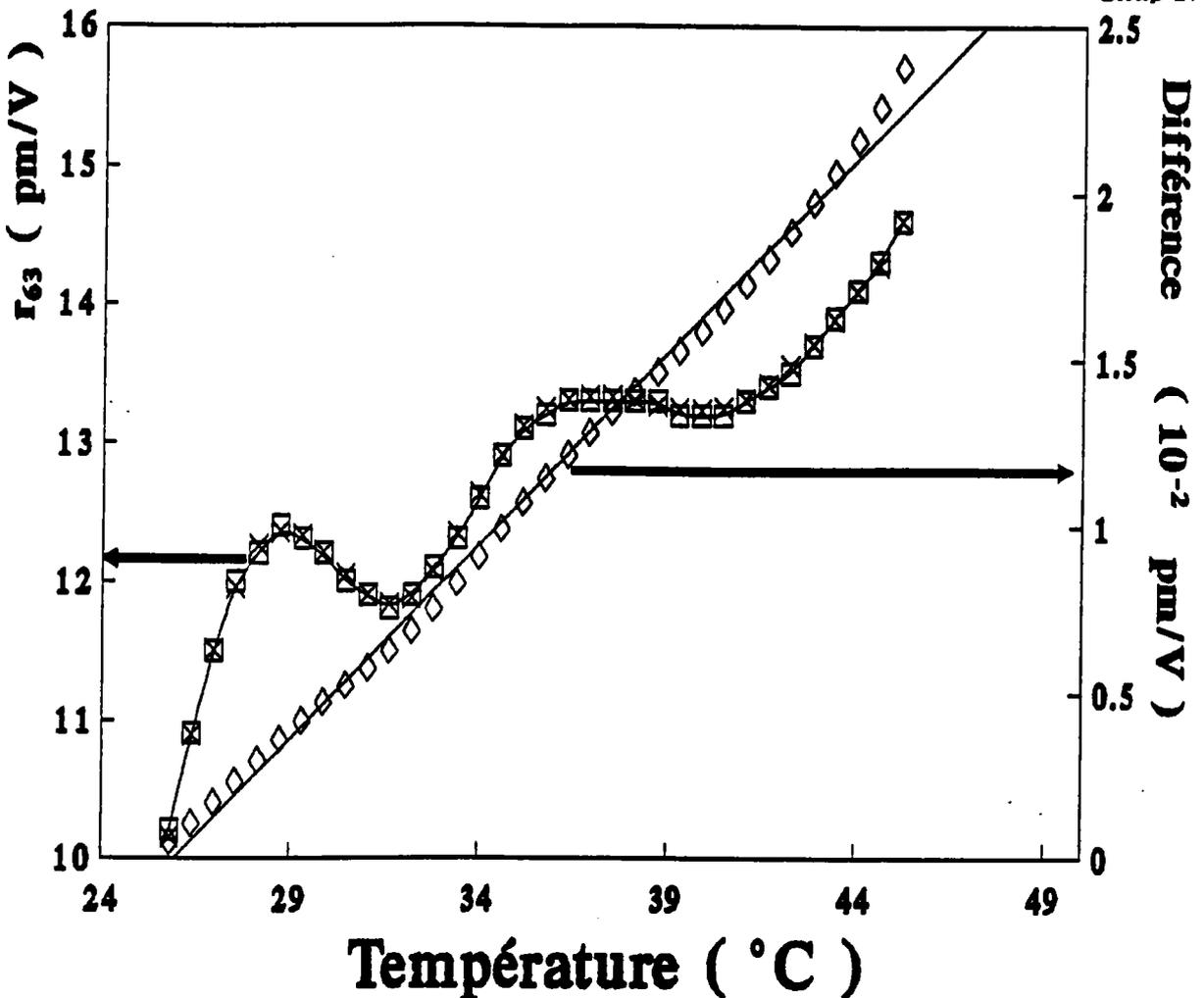


Figure 12 : Comportement du coefficient électro-optique r_{63} en température

On observe alors sur cette figure une forme ondulatoire dans le comportement en température du coefficient r_{63} . L'ondulation se fait autour d'une droite moyenne, dont la pente nous fournit la variation du coefficient r_{63} en fonction de la température. Nous trouvons:

$$\frac{dr_{63}}{dT} = 8 \cdot 10^{-14} \text{ mV}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1}$$

Cette variation est négative, en accord avec la dégradation du signal modulé, observée sur l'écran de l'oscilloscope, quand la température augmente.

Les résultats trouvés dans la littérature sont $-5.3 \cdot 10^{-14} \text{ mV}^{-1}\text{°C}^{-1}$ donnée par Zwicker et Sherrer (1944) et $7 \cdot 10^{-14} \text{ mV}^{-1}\text{°C}^{-1}$ donnée par Vasilevskaya (1971).

Les ondulations observées peuvent être expliquées par un phénomène d'interférences dues aux multiples réflexions sur les deux faces d'entrée et de sortie de l'échantillon, conjuguées à la dilatation thermique selon la direction de propagation du rayon Laser. En effet un rayon tombe sur la face d'entrée de l'échantillon sous une incidence très voisine de la normale, subit des réflexions internes qui donnent des rayons transmis avec des intensités et des déphasages différents comme le montre la figure 13.

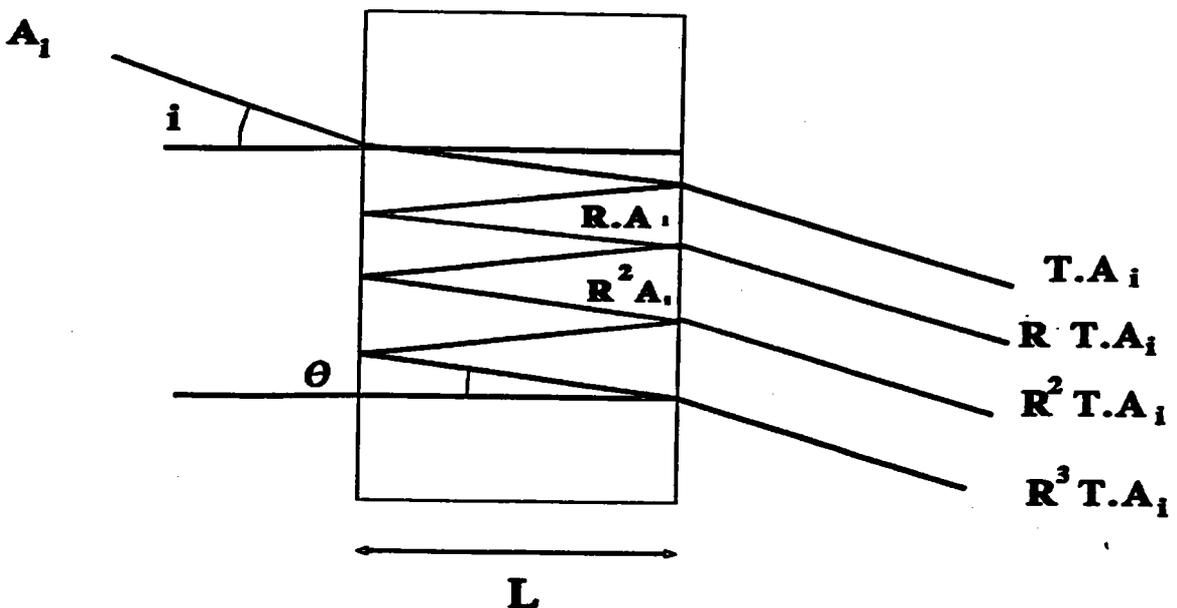


Figure 13 : Phénomène de multiples réflexions responsables des ondulations.

Considérons alors l'intensité transmise et essayons de la calculer.

Si T est le coefficient de transmission et R celui de réflexion du matériau, l'amplitude du rayon transmis est $T \cdot A_i$ où A_i est l'amplitude de l'onde incidente. Après deux réflexions, le deuxième transmis a une amplitude $R \cdot T \cdot A_i$ avec un déphasage induit :

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} nL \cos(\theta)$$

de sorte que l'onde transmise a une amplitude :

$$A_t = TA_i + RTA_i e^{i\delta} + R^2 TA_i e^{2i\delta} + \dots + R^{(p-1)} TA_i e^{i(p-1)\delta}$$

$$= TA_i [1 + Re^{i\delta} + R^2 e^{2i\delta} + \dots + R^{(p-1)} e^{i(p-1)\delta}]$$

qui présente une suite géométrique de raison $Re^{i\delta}$. Pour $p \rightarrow \infty$, ($R \ll 1$) l'amplitude de l'onde transmise est:

$$A_t = A_i \frac{T}{1 - Re^{i\delta}}$$

avec $T = 1 - R$. D'où l'intensité transmise

$$I_t = A_t A_t^*$$

soit:

$$I_t = \frac{I_i}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}$$

où I_i est l'intensité incidente, R est le coefficient de réflexion du matériau donné par:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

Essayons de vérifier l'hypothèse des réflexions multiples sur la base de nos résultats expérimentaux.

Pour des angle d'incidence très faibles , nous pouvons écrire $\theta \sim 0$ et :

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} nL$$

Si nous tenons compte de la modulation électro-optique, l'intensité recueillie serait:

$$I_t = \frac{I_0 \cos^2\left(\frac{\Gamma}{2} - \beta + \frac{\pi}{4}\right)}{1 + \frac{4R}{(1-R)^2} \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}$$

Dans ce cas, la position de deux pics consécutifs sur la courbe du coefficient r_{63} en température, correspond à une différence de phase $\delta = 2\pi$, soit une variation du produit nL de $\lambda/2$ ($\Delta(nL) = \lambda/2$):

$$\delta nL + n\delta L = \frac{\lambda}{2}$$

avec $\delta n = \frac{dn}{dT} \delta T$ et $\delta L = L_0 \alpha \delta T$ où α est le coefficient de dilatation thermique.

n est pris comme la moyenne des deux indices principaux dans le plan perpendiculaire à la direction de propagation du Laser, ainsi que $\frac{dn}{dT}$ d'où:

$$\delta n = \frac{dn}{dT} \delta T \quad n \approx 1.487 \quad \text{et} \quad \frac{dn}{dT} = -32.4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

δT est la température entre deux pics consécutifs : $\delta T = 7 \text{ } ^\circ\text{C}$, nous pouvons alors déduire le coefficient de dilatation thermique, soit:

$$\alpha = 2.57 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

La direction de propagation se faisant suivant l'axe Y' le coefficient α peut s'écrire, en considérant la rotation de 45° des axes autour de l'axe z, sous la forme $\alpha = \frac{(\alpha_1 + \alpha_2)}{2}$ où α_1 et α_2 sont respectivement les coefficients de dilatation thermique suivant les directions x et y. Or, puisque ces deux directions sont équivalentes, nous avons:

$$\alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = 2.57 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Cette valeur est en très bon accord avec celle mesurée par Cook (1967), ($2.65 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ à $20 \text{ } ^\circ\text{C}$). Nous pouvons la comparer avec celles d'autres composés phosphates comme ADP ($\alpha_1 = 3.8 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [Cook (1967)], ou KTP ($\alpha_1 = 11 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_2 = 9 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_3 = 0.6 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) [Bierlein 1989].

Cet accord permet de valider l'hypothèse des réflexions multiples comme l'origine du comportement en température de β_{2f} et du coefficient électro-optique r_{63} .

Si nous prenons en considération les variations en température des paramètres L , d et n_o dans la détermination du coefficient r_{63} , point par point pour chaque température, à partir des mesures de l'angle β_{2f} , les valeurs trouvées sont pratiquement confondues avec celles calculées sans la prise en compte de ces variations comme le montre la figure 12 qui reporte aussi la différence entre les valeurs déterminées dans les deux cas (de l'ordre de 0.02 pm/V).

E.4. MESURES EN FREQUENCE.

En utilisant la méthode du suivi du point du minimum d'intensité transmise (Chapitre III, § C.2.5) nous avons déterminé le comportement du coefficient r_{63} en fonction de la fréquence de modulation (fréquence du champ alternatif appliqué au cristal) dans une plage 0 - 1MHz. Le résultat est représenté par la figure 14 :

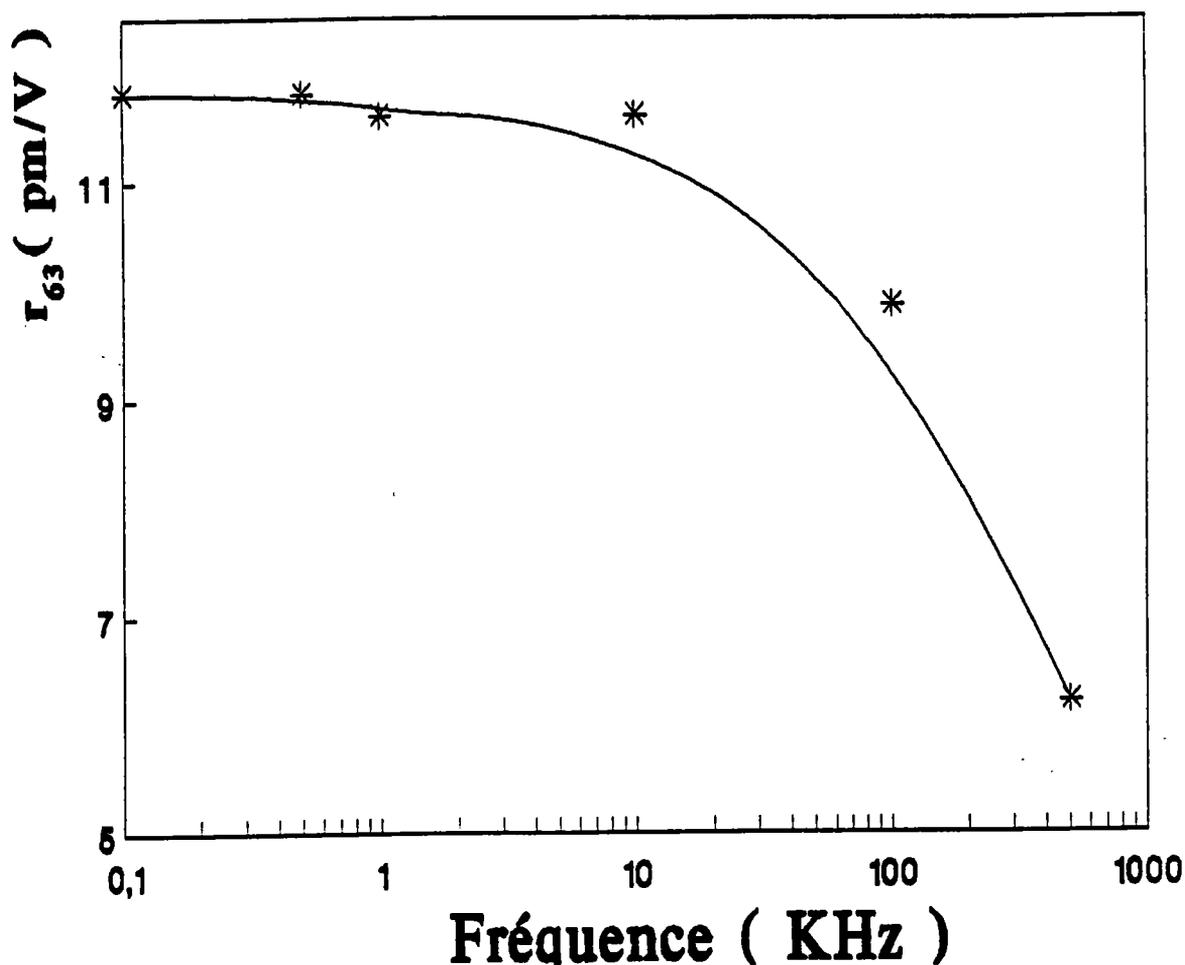


Figure 14 : Evolution du coefficient électro-optique r_{63} en fonction de la fréquence de modulation

Nous remarquons que le coefficient électro-optique r_{63} baisse à partir de la fréquence 100 kHz. La différence entre la valeur obtenue pour une fréquence de 100 kHz, $r_{63}(100 \text{ kHz})$, et celle obtenue pour des basses fréquences (1 kHz), $r_{63}(1 \text{ kHz})$, qui est la même que celle trouvée sans application de champ alternatif (fréquence nulle), $r_{63}(\text{Vdc})$, nous permet de déduire la contribution piézo-optique au coefficient électro-optique. Cette différence est trouvée égale à 1.7 pmV^{-1} .

De point de vue théorique, cette contribution piézo-optique peut être formulée de la manière suivante (Chap I, § D.5.):

$$r_{63}(\text{dc}) - r_{63}(100 \text{ kHz}) = p_{66}d_{63}$$

où p_{66} est le coefficient élasto-optique, et d_{63} est le coefficient piézoélectrique. A partir des valeurs p_{66} et d_{63} données respectivement par Schmidt (1966), et Takizawa (1985), nous pouvons calculer cette contribution, on trouve:

$$p_{66}d_{63} = 1.5 \text{ pmV}^{-1}.$$

Ce résultat est en très bon accord avec nos mesures.

Au delà de 100 kHz, le coefficient r_{63} montre une dépendance en fréquence plus complexe que celle prédit par Pisarevskii et al [Pisarevskii 1965]. Ainsi ils suggèrent un changement de niveau brusque, après 100kHz, cependant nos résultats indiquent une décroissance monotone de r_{63} en fonction de la fréquence de modulation, qui peut être attribué à un mécanisme physique tel que des processus de relaxation. Cette hypothèse reste à vérifier par des mesures conjointes de permittivité diélectrique en fonction de la fréquence.

"Le reflet pour les couleurs ce que l'écho pour les sons"

J. Joubert

CHAPITRE V

BaTiO₃: mesure des coefficients r_c et r_{42} pour un échantillon pur et l'un dopé au fer

Notre but consiste à déterminer de manière précise les coefficients électro-optiques r_c et r_{42} de BaTiO₃. Ceci est d'autant plus important que, d'après des études antérieures, ces coefficients sont supposés être très sensibles au dopage. Un échantillon pur et un dopé au fer sont successivement considérés. L'étude porte sur la variation en fonction de la fréquence du champ de modulation et de la température, autour de l'ambiante. En ce qui concerne le coefficient r_{42} , une méthode originale de mesure est choisie et appliquée pour la première fois.

Après la présentation sommaire de BaTiO₃ et de l'effet Pockels pour deux configurations possibles, nous détaillons les résultats obtenus pour les deux échantillons. Ensuite nous les comparons à ceux de la littérature et discutons les différents sources d'erreur.

LE TITANATE DE BARYUM: BaTiO₃

A. PRESENTATION DE BaTiO₃

Une des grandes familles de composés ferroélectriques, est celle des oxydes perovskites de type ABO₃, où A est un cation métallique mono- ou divalent, B étant un anion métallique tétra- ou pentavalent. Parmi cette famille, le cristal le plus étudié est le Titanate de Baryum BaTiO₃.

A - 1. STRUCTURE CRISTALLOGRAPHIQUE ET TRANSITIONS DE PHASE DANS BaTiO₃

Dans sa phase non polaire haute température ($135 < T < 1425$ °C), comme les autres oxydes de la famille des perovskites, BaTiO₃ cristallise dans le système cubique de symétrie $m\bar{3}m$ (O_h) (figure 1).

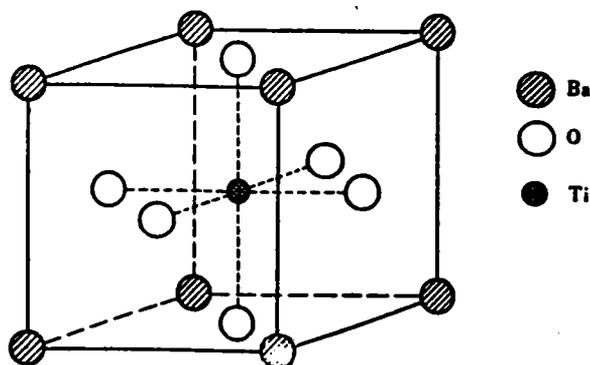


Figure 1 : Structure perovskite cubique ABO₃ type avec l'origine en A.

BaTiO₃ présente des changements de phase successifs, avec apparition d'une polarisation spontanée dès la première transition. La séquence de transition est représentée par le tableau I:

Phase	Symétrie	Etat de polarisation	Température de transition (°C)
C: Cubique	O _h (m3m)	Paraélectrique P _s = 0	134
Q: Quadratique	C _{4v} (4mm)	Ferroélectrique P _s [001]	12
O: Orthorhombique	C _{2v} (2mm)	Ferroélectrique P _s [101]	-82
R:Rhomboédrique	C _{3v} (3m)	Ferroélectrique P _s [111]	

Tableau I : Transitions de phase et état de polarisation dans BaTiO₃

Les phases R, O, et Q appartiennent à des systèmes de symétrie plus basse que celle de la phase C paraélectrique et qui s'en déduisent par des distorsions variées illustrées sur la figure 2 suivante:

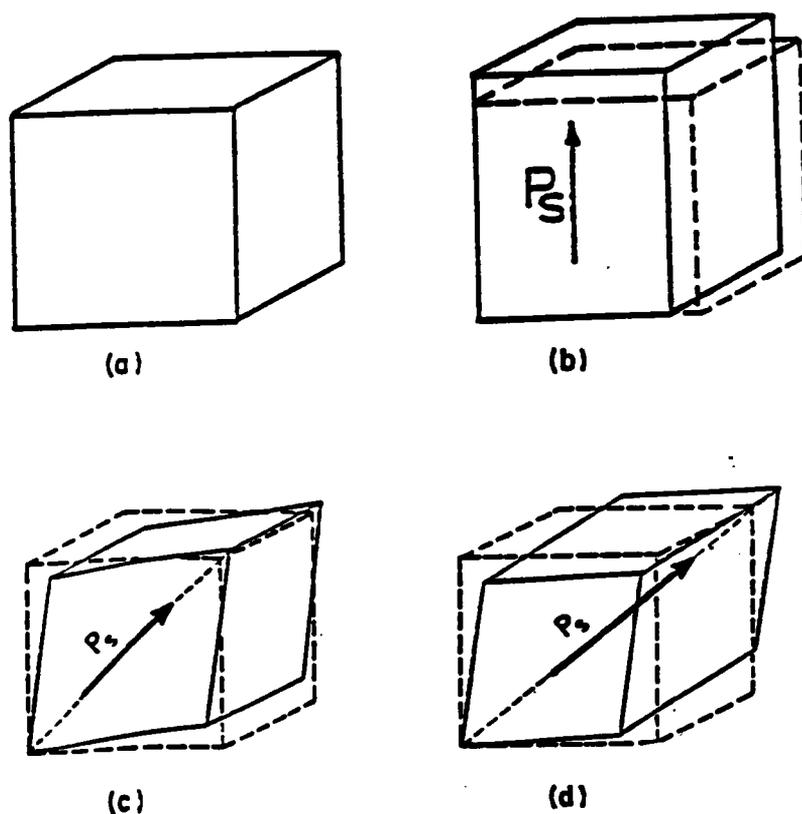


Figure 2 : Forme de la maille élémentaire de BaTiO₃ et direction de la polarisation spontanée dans les quatre phases:
(a) Cubique stable jusqu' a 134 °C.
(b) Quadratique stable entre 134 et 12 °C.
(c) Orthorhombique stable entre 12 et -82 °C.
(d) Rhomboédrique stable au dessous de -82 °C.

Ces distorsions, ainsi que l'apparition de la polarisation spontanée dès la première transition C-Q, sont décrites en terme de variation des paramètres cristallins avec la température (figure 3).

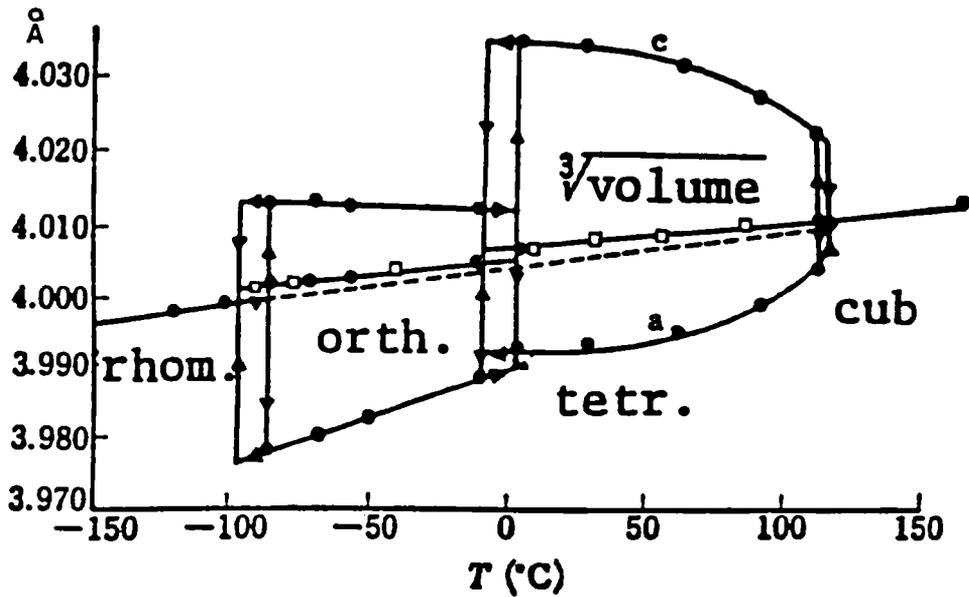


Figure 3 : Evolution des paramètres de maille de BaTiO_3 avec la température [Kay 1949].

La polarisation spontanée est due aux déplacements des atomes par rapport aux positions qu'ils occupaient en phase cubique. Lors de la transition C-Q, le déplacement se fait parallèlement à l'axe 3 de haute symétrie, qui est, en phase quadratique l'axe ferroélectrique ou polaire. Pendant les autres transitions, les déplacements se font dans des directions différentes. Ainsi, la polarisation dépend des déplacements et donc de la température comme le montre la figure 4.

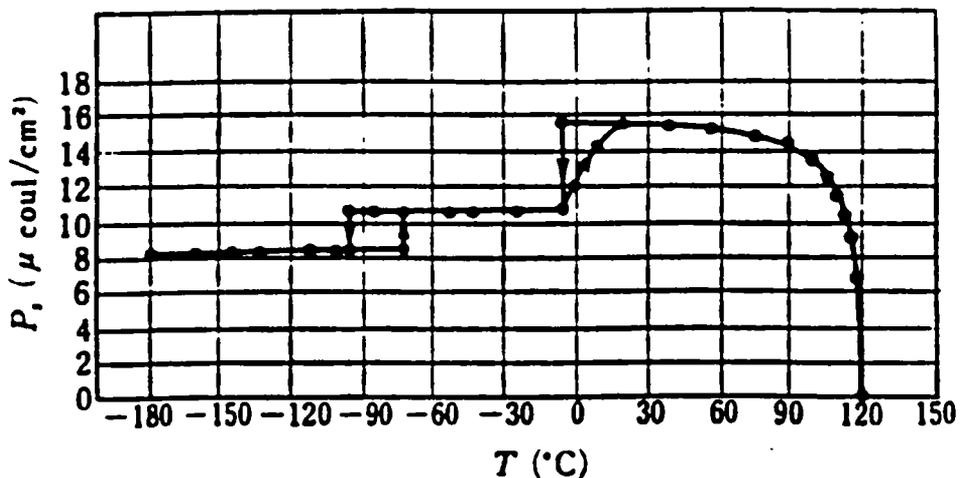


Figure 4 : Comportement de la polarisation spontanée de BaTiO_3 en température [Merz 1949].

A.2. PROPRIETES OPTIQUES DE BaTiO₃

Généralement, les oxydes perovskites sont transparents entre 0.4 et 3.5 μm , durs, et résistants (comparés à KDP).

L'existence de transitions de phase, la ferroélectricité et de nombreuses propriétés optiques, sont souvent attribuées à la polarisabilité de l'oxygène et aux mouvements relatifs des octaèdres d'oxygène BO₆ à sommet commun [Fontana 1985]. Ainsi, ces composés présentent de larges constantes diélectriques, des indices de réfraction élevés, et en raison de fortes non linéarités, des coefficients électro-optiques importants.

La figure 5 représente l'évolution des permittivités diélectriques selon les axes a et c, en fonction de la température. On remarque alors la valeur élevée de ϵ_a à température ambiante qui est de l'ordre de 3600 comparée à celle de K.D.P (~ 40) et de LiNbO₃ (~ 80). Cette valeur importante peut être reliée à la proximité de la transition de la phase quadratique vers la phase orthorhombique (vers 9 - 12 °C).

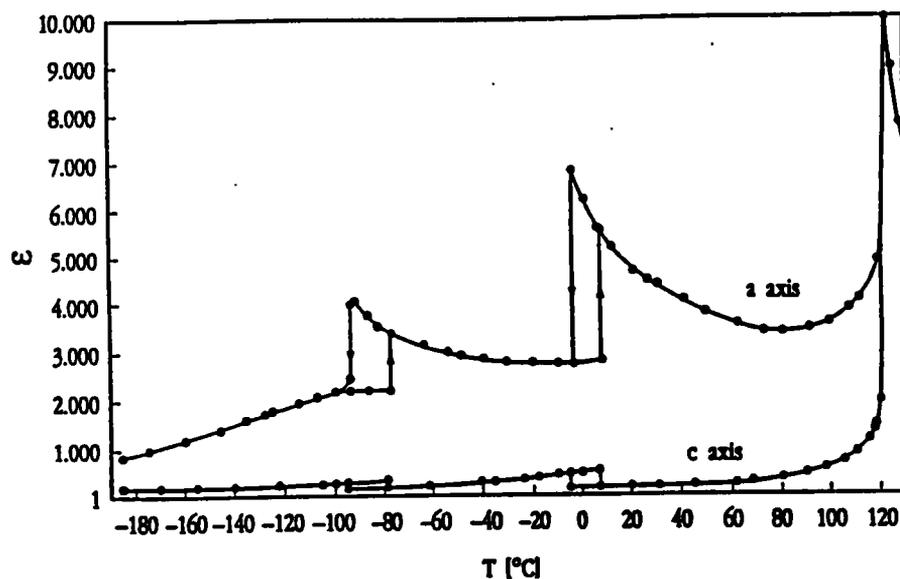


Figure 5 : Permittivités diélectriques de BaTiO₃ en fonction de la température [Merz 1949].

La variation des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde a été étudiée par Johnston [1971] et est reportée sur la figure 6.

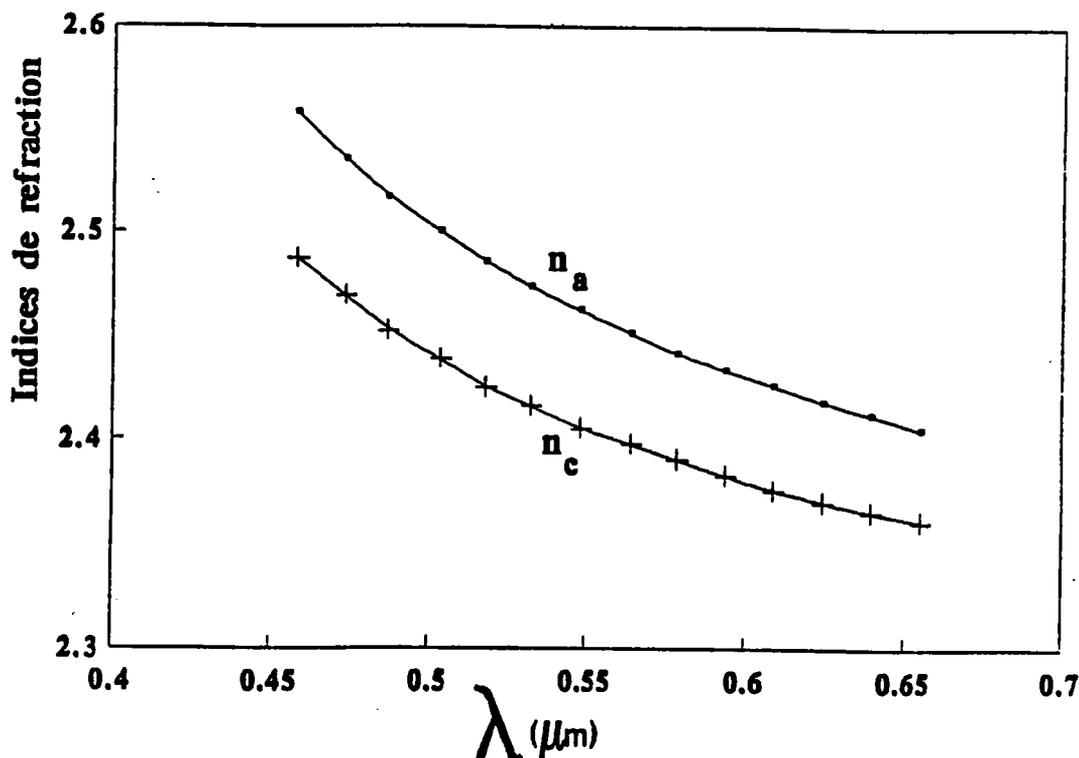


Figure 6 : Dispersion des indices de réfraction de BaTiO₃.

BaTiO₃ présente des propriétés photoréfractives, importantes et intéressantes pour de nombreuses applications [Townsend 1970], [Klein 1988]. L'ensemble de toutes les propriétés que présente BaTiO₃ font de lui un matériau utilisé, ou potentiellement intéressant dans plusieurs domaines de l'optique (conjugaison de phase, holographie, modulation,...).

Pour améliorer les performances de BaTiO₃, le matériau a été soit dopé par différents éléments (Fe, Ni, Co, Sr,...,Al) et à différentes concentrations, soit appauvri en oxygène (création de lacunes). Des études faites sur BaTiO₃ dopé [Micheron 1972] ont montré que les métaux de transition sont les meilleurs candidats (dopants) pour l'influence des propriétés non linéaires. En particulier, pendant un certain temps, l'introduction du Fer était reconnue comme responsable de l'augmentation considérable des valeurs de

coefficients électro-optiques [Godefroy 1986], et des propriétés photoréfractives [Klein 1986, Godefroy 1986]. En fait, il apparaît que les phénomènes de photoréfractivité sont plus complexes: il s'agit de tenir compte des traitements qu'a subi l'échantillon, des impuretés involontaires et des lacunes d'oxygène [Lahlafi 1991].

B. EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS BaTiO₃

A température ambiante, BaTiO₃ présente la phase tétragonale, ferroélectrique, de symétrie 4mm (C_{4v}), l'axe ferroélectrique étant l'axe c de symétrie 4. L'effet électro-optique est alors décrit par le tenseur suivant [Nye 1957]:

$$\underline{\underline{r}} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{33} \\ \cdot & r_{42} & \cdot \\ r_{42} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

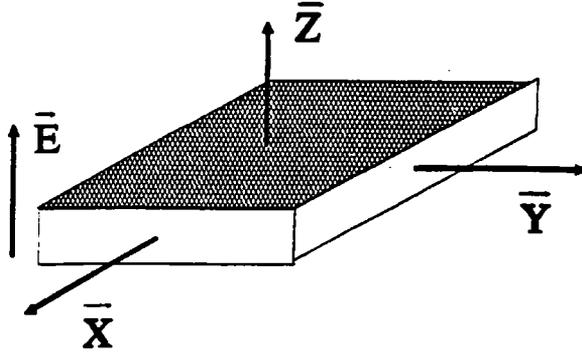
En présence d'un champ électrique externe $\vec{E}(E_1, E_2, E_3)$, l'équation de l'ellipsoïde des indices a la forme générale:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_3 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_3 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_3 \right) z^2 + 2r_{42} xz E_1 + 2r_{42} yz E_2 = 1 \quad (1)$$

où n_o et n_e sont respectivement l'indice ordinaire (n_a) et extraordinaire (n_c).

Deux cas se présentent selon que le champ appliqué est parallèle ou perpendiculaire à l'axe ferroélectrique.

B.1. CHAMP PARALLELE A L'AXE FERROELECTRIQUE.



Dans ce cas, le champ a la forme $\vec{E}(0, 0, E)$, ceci permet d'écrire l'équation (1) sous la forme:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E\right)z^2 = 1 \quad (2)$$

Les nouveaux indices de réfraction sont définis par:

$$\frac{1}{n_x^2} = \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E = \frac{1}{n_y^2}, \quad \frac{1}{n_z^2} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E$$

soit:

$$\delta n_x = \delta n_y = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E$$

et

$$\delta n_z = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E$$

ceci est valable dans l'hypothèse où $\frac{1}{n_o^2} \gg r_{13}E$, et $\frac{1}{n_e^2} \gg r_{33}E$, qui sera discutée plus loin.

On considère la configuration transverse: Le faisceau laser se propage selon la direction x(ou y). Dans ce cas, lorsqu' aucun champ n'est appliqué, une biréfringence

naturelle $\Delta n_{yz}(0)$ est observée. Pour une polarisation de l'onde dans le plan (y, z), la biréfringence observée en présence d'un champ appliqué selon la direction z est:

$$\Delta n_{yz} = \Delta n_{yz}(0) + \Delta n_{yz}(E)$$

où $\Delta n_{yz}(E)$ est la biréfringence induite par le champ appliqué par effet électro-optique laquelle s'écrit:

$$\begin{aligned} \Delta n_{yz}(E) &= \delta n_z(E) + \delta n_y(E) \\ &= \frac{1}{2} (n_o^3 r_{13} - n_e^3 r_{33}) E \\ &= -\frac{n_e^3}{2} \left[r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right] E \end{aligned}$$

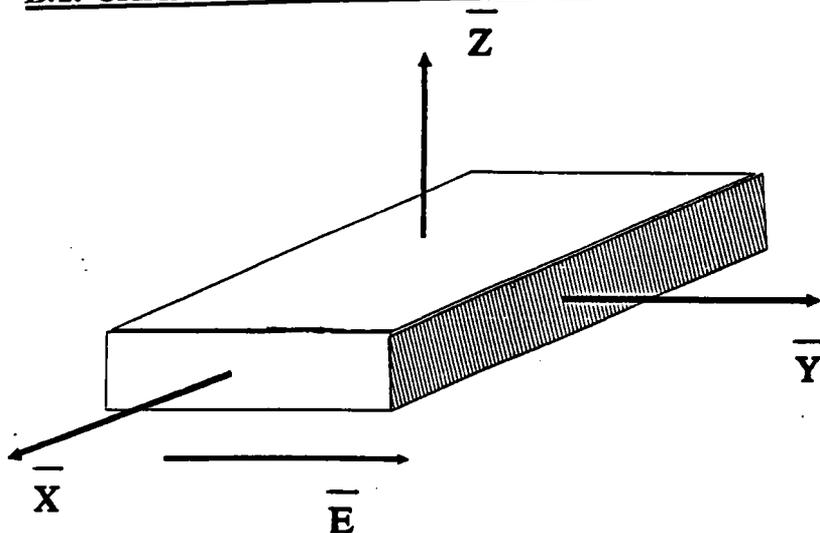
et le retard de phase correspondant est:

$$\Gamma_{yz}(E) = \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n_{yz}(E) = \frac{\pi L}{\lambda d} n_e^3 r_c V \quad (3)$$

$$\text{où} \quad r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \quad (4)$$

est le coefficient effectif qui décrit la réponse à un champ électrique suivant l'axe z, pour une température et une longueur d'onde données. La mesure du retard de phase induit $\Gamma(E)$ en fonction de la tension appliquée permet donc de déterminer le coefficient r_c , connaissant L, d, et l'indice de réfraction n_e .

B.2. CHAMP PERPENDICULAIRE A L'AXE FERROELECTRIQUE



Dans ce cas le champ s'écrit $\vec{E}(E, 0, 0)$ (ou $(0, E, 0)$), et on réécrit l'équation (1) sous la forme :

$$\frac{x^2}{n_o^2} + \frac{y^2}{n_o^2} + \frac{z^2}{n_e^2} + 2r_{42}xzE = 1 \quad (5)$$

Pour pouvoir exploiter cette équation on l'écrit dans son système d'axes principaux. Ceci est obtenu en effectuant une rotation, d'angle θ autour de l'axe y . Les nouveaux axes sont alors X' , Y' et Z' tels que:

$$\begin{aligned} x &= X' \cos(\theta) - Z' \sin(\theta) \\ y &= Y' \\ z &= X' \sin(\theta) + Z' \cos(\theta) \end{aligned} \quad (6)$$

Si on injecte les relations (6) dans l'équation (5) nous aurons:

$$\begin{aligned}
& X'^2 \left(\frac{\cos^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_e^2} + 2r_{42}E \cos(\theta) \sin(\theta) \right) + \frac{Y'^2}{n_o^2} + \\
& Z'^2 \left(\frac{\sin^2(\theta)}{n_o^2} + \frac{\cos^2(\theta)}{n_e^2} - 2r_{42}E \cos(\theta) \sin(\theta) \right) + \\
& 2X'Z' \left(\cos(\theta) \sin(\theta) \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) + r_{42}E (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) \right) = 1
\end{aligned} \tag{7}$$

Les axes X', Y' = y et Z' sont des axes principaux de l'ellipsoïde des indices si:

$$\cos(\theta) \sin(\theta) \left(\frac{1}{n_e^2} - \frac{1}{n_o^2} \right) + r_{42}E (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) = 0$$

$$\text{d'où} \quad \text{tg}(2\theta) = \frac{2r_{42}E}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}} \tag{8}$$

Tenant compte de l'équation (8), l'équation (7) devient:

$$\left[\frac{1}{n_o^2} + r_{42}E \text{tg}(\theta) \right] X'^2 + \frac{Y'^2}{n_o^2} + \left[\frac{1}{n_e^2} - r_{42}E \text{tg}(\theta) \right] Z'^2 = 1 \tag{9}$$

Même pour des champs appliqués, relativement intenses, θ est généralement faible (hypothèse vérifiée plus loin), et nous pouvons alors faire l'approximation:

$$\text{tg}(\theta) \approx \theta \approx \frac{r_{42}E}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}} \tag{10}$$

Ainsi les axes x et X', z et Z' restent pratiquement confondus. Les variations d'indices, dues au champ électrique, suivant les directions x, y, et z sont:

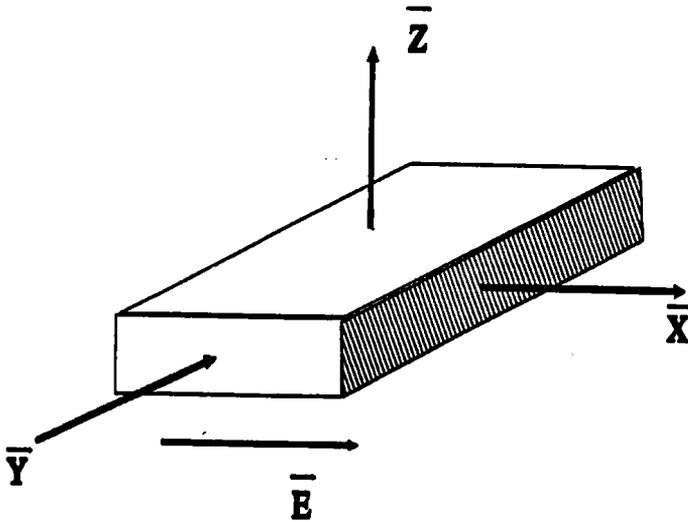
$$\delta n_x(\mathbf{E}) = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{42} E \operatorname{tg}(\theta) , \delta n_y(\mathbf{E}) = 0 \quad (11)$$

$$\delta n_z(\mathbf{E}) = \frac{1}{2} n_e^3 r_{42} E \operatorname{tg}(\theta)$$

En utilisant l'approximation (10), les relations (11) deviennent:

$$\delta n_x(\mathbf{E}) = -\frac{n_o^3 r_{42}^2 E^2}{2 \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right)} , \delta n_y(\mathbf{E}) = 0 , \delta n_z(\mathbf{E}) = \frac{n_e^3 r_{42}^2 E^2}{2 \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} \right)} \quad (12)$$

On considère la configuration transverse schématisée sur la figure suivante:



Si l'onde se propage suivant l'axe y, en tenant compte des relations (12), le retard de phase induit par le champ électrique, entre les composantes de la polarisation de l'onde selon x et z s'écrit:

$$\begin{aligned}
 \Gamma_{\text{x}}(\text{E}) &= \frac{2\pi\text{L}}{\lambda} \Delta n_{\text{x}}(\text{E}) = \frac{2\pi\text{L}}{\lambda} [\delta n_{\text{x}}(\text{E}) - \delta n_{\text{x}}(\text{E})] \\
 &= \frac{\pi\text{L}}{\lambda} \frac{n_{\text{o}}^3 + n_{\text{e}}^3}{\left(\frac{1}{n_{\text{o}}^2} - \frac{1}{n_{\text{e}}^2}\right)} r_{42}^2 \text{E}^2 = \text{A} \frac{\text{L}}{\text{d}^2} r_{42}^2 \text{V}^2
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

où A est un coefficient constant.

Le retard de phase induit par le champ électrique par effet électro-optique est ainsi une fonction quadratique du champ électrique.

Le coefficient électro-optique r_{42} peut être donc déterminé, soit par mesure de l'angle θ nécessairement faible, soit par celle du retard de phase induit. Afin d'obtenir une précision expérimentale acceptable, il est nettement préférable de mesurer le retard de phase induit $\Gamma(\text{E})$, que l'angle de rotation θ .

C. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les échantillons étudiés nous ont été fournis par le Laboratoire de Physique du Solide (LPS) de Dijon. La croissance des cristaux, purs ou dopés, se fait par tirage à l'aide de la technique Czochralski. Après traitement, les cristaux sont monodomaines et de bonne qualité optique. Pour ces échantillons, les températures de transitions ont été trouvées successivement égales à $T_{\text{cubique} \rightarrow \text{quadratique}} = 135.5^\circ\text{C}$, $T_{\text{quadratique} \rightarrow \text{orthor hom bique}} = 7^\circ\text{C}$, et $T_{\text{orthor hom bique} \rightarrow \text{r hom boédrique}} = -90.5^\circ\text{C}$.

Des mesures de la biréfringence naturelle et de celle induite par un champ électrique sont effectuées en fonction de la température, et pour différentes fréquences du champ appliqué, pour des échantillons de BaTiO₃ pur et dopé au Fer. Ceci dans les configurations qui permettent la détermination des coefficients électro-optiques r_{c} et r_{42} . Pour l'application des champs électriques, des électrodes d'Or ont été déposées par évaporation sur les faces perpendiculaires à la direction du champ.

C-.1. MESURE DE r_c

a. BaTiO₃ pur

L'échantillon de dimensions $4.15 \times 2.96 \times 2.07 \text{ mm}^3$, a été inséré dans le dispositif optique (modulateur de Sénarmont décrit dans le chapitre III, § C.2.), dans la configuration transverse permettant la détermination du coefficient r_c .

Dans le but de déterminer l'effet thermo-optique afin de pouvoir séparer cette contribution de l'effet purement électro-optique, des mesures à la fois de biréfringence naturelle ou/et celle induite par un champ électrique appliqué à l'échantillon sont réalisées. Ces mesures sont effectuées pour une température fixe stable, ou en fonction de la température au voisinage de la température ambiante.

a.1. Détermination de r_c à température ambiante.

a.1.1 Mesure de la biréfringence naturelle.

Dans un premier temps, des mesures sont effectuées en fonction de la température, pour une longueur d'onde $\lambda = 633 \text{ nm}$ sans tension continue appliquée, mais avec une tension alternative d'amplitude crête à crête $V_{cc} = 50 \text{ V}$, et de fréquence 1kHz. On relève la variation de l'angle β_{2f} de l'analyseur correspondant à la position dite de doublement de fréquence, $\beta_{2f}(0)$.

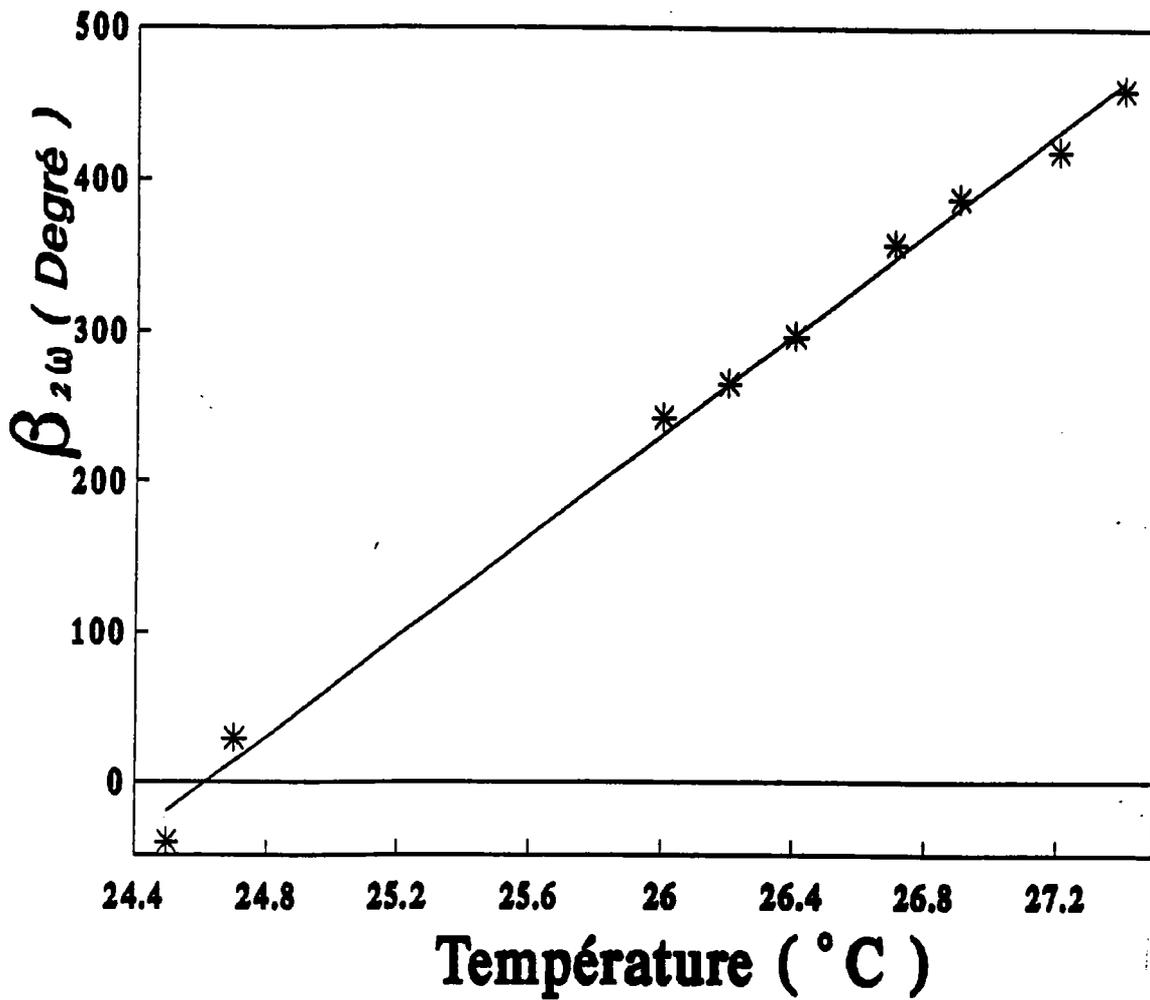


Figure 7 : Variation de l'angle $\beta_{2f}(0)$ en fonction de la température.

La figure 7 reporte l'angle de l'analyseur nécessaire à la compensation du retard de phase dû à la variation de la température, et qui s'exprime de la façon suivante:

$$\Gamma(0, T) = \frac{2\pi L}{\lambda} \frac{\delta \Delta n_{\text{ex}}(0)}{\delta T} \delta T = 2\beta_{2f}(0, T) \quad (14)$$

soit:

$$\frac{\delta \beta_{2f}(0, T)}{\delta T} = \frac{\pi L}{\lambda} \frac{\delta \Delta n_{\text{ex}}(0)}{\delta T} \quad (15)$$

Nous pouvons alors en déduire la variation de la biréfringence naturelle, en fonction de la température à partir de

$$\frac{\delta\beta_{2r}(0, T)}{\delta T} = 167.17 \text{ degré angle } ^\circ\text{C}^{-1}$$

soit:

$$\frac{\delta\Delta n_{xx}(0)}{\delta T} = (1.42 \pm 0.03) 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

qui est en très bon accord avec le résultat de Kristofel [1980]:

$$\frac{\delta\Delta n_{xx}(0)}{\delta T} = 1.39 \text{ } 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

a.1.2 Mesure de la biréfringence totale

Dans une deuxième étape, on mesure la variation de l'angle β_{2f} , en fonction de la température lorsqu'une tension continue V_{dc} est appliquée au cristal selon l'axe c.

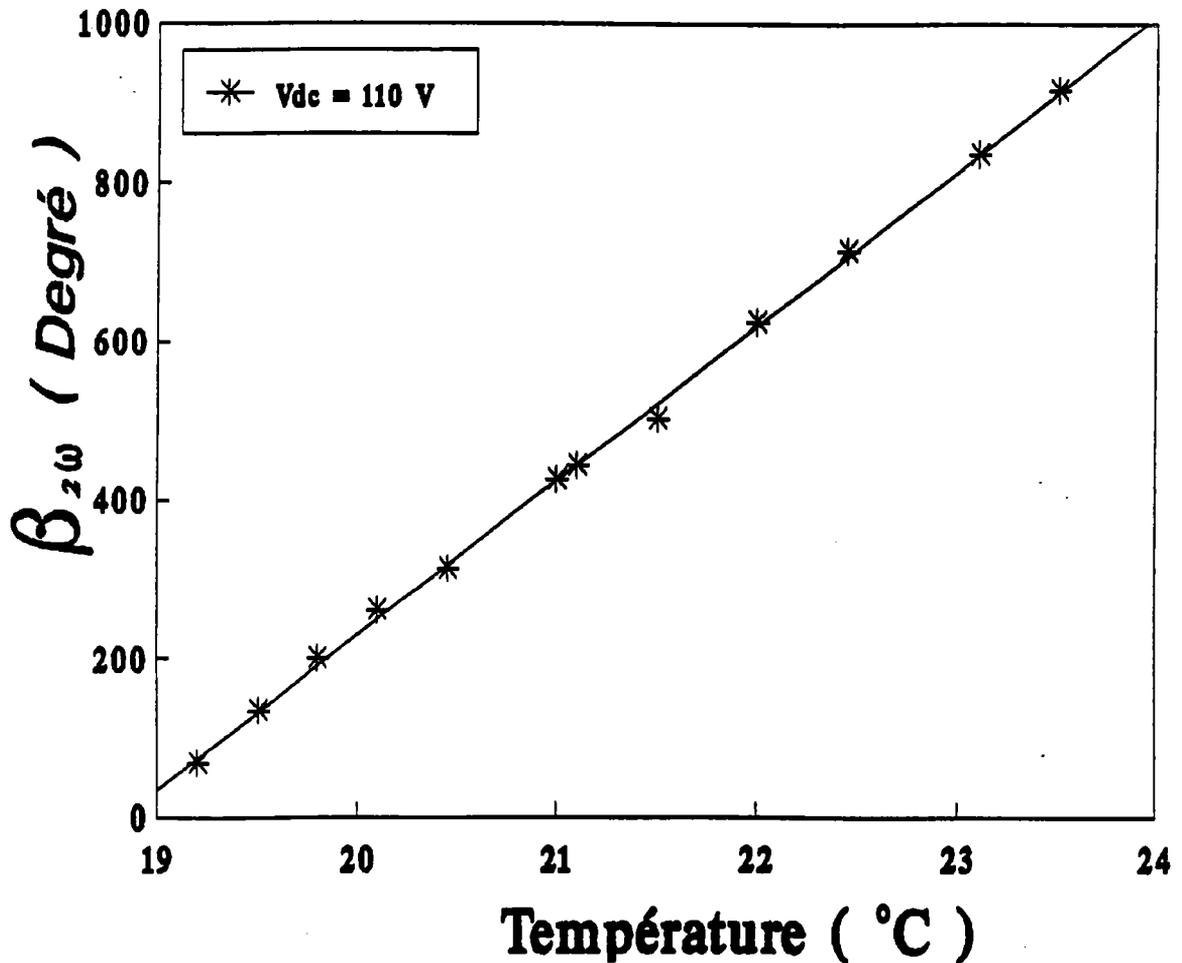


Figure 8 : Variation de l'angle $\beta_{2f}(110V)$ en fonction de la température

La figure 8 reporte l'évolution de l'angle β_{2f} de l'analyseur au point de doublement de fréquence, en fonction de la température, ceci pour une tension V_{dc} appliquée de 110V. Nous pouvons de la même façon que dans le cas de la figure 7, déduire la variation de la biréfringence correspondante, en fonction de la température. Nous trouvons:

$$\frac{\delta\beta_{2f}(110V, T)}{\delta T} = 195.03 \text{ Degré } ^\circ\text{C}^{-1}$$

soit

$$\frac{\delta \Delta n_x(110V)}{\delta T} = (1.65 \pm 0.03) 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Nous remarquons que cette variation est supérieure à la variation de la biréfringence naturelle seule. Ceci peut s'expliquer de la manière suivante: La variation de la biréfringence calculée dans ce cas, est la somme de la variation de la biréfringence naturelle, et de celle due à l'effet électro-optique (non nulle). Ainsi, la valeur trouvée est supérieure à celle de la biréfringence naturelle seule. Nous en déduisons que la contribution électro-optique dépend de la température.

Cette contribution, d'après la relation 3, est proportionnelle au coefficient électro-optique r_C ; celui ci dépendrait donc de la température. Nous avons alors mené une étude en température du coefficient r_C .

a.1.3. Détermination du coefficient r_C en température

Pour une température stable donnée, nous déterminons la variation du retard de phase due à la tension continue appliquée au cristal, en fonction de celle ci, par lecture directe de l'angle β_{2f} de l'analyseur, nécessaire à la compensation du retard de phase induit par effet électro-optique (Chapitre III, § C.2.2.). Le résultat est représenté sur la figure 9.

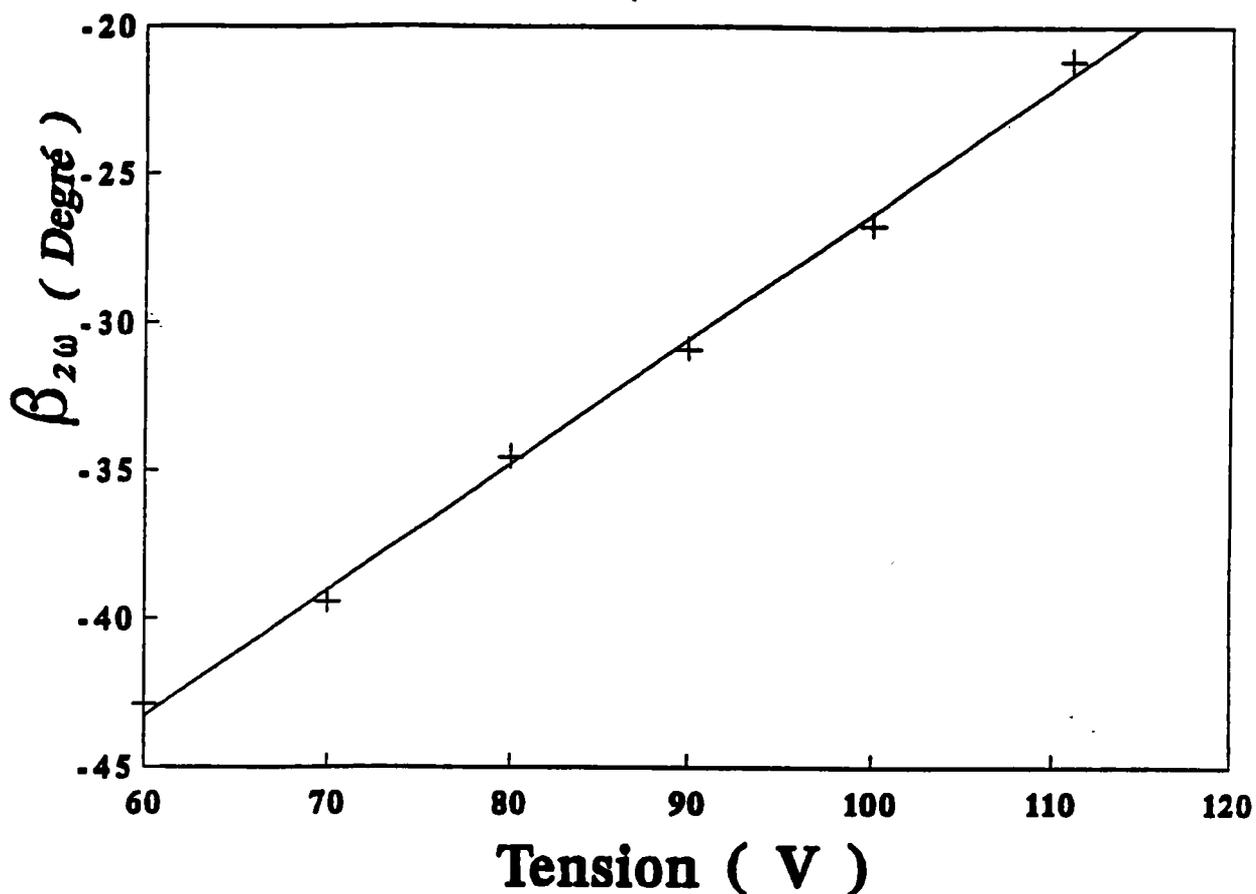


Figure 9 : Evolution de l'angle β_{2f} en fonction de la tension continue appliquée, pour la température $T = 23.6$ °C (cas de BaTiO₃ pur).

La figure 9 reporte le comportement de l'angle β_{2f} de compensation du retard de phase induit par la tension continue appliquée au cristal. On trouve que ce retard est une fonction linéaire de la tension appliquée. Ceci est conforme à l'effet Pockels que présente le BaTiO₃ à cette température. Par suite, d'après la relation (3), la variation

$$\frac{\delta\beta_{2f}(V)}{\delta V} = \frac{\pi L}{\lambda d} n_o^3 r_c$$

permet de calculer le coefficient r_c :

$$r_c = \frac{\lambda d}{\pi L n_e^3} \frac{\delta \beta_{2r}(V)}{\delta V} \quad (16)$$

La valeur de l'indice de réfraction utilisée est $n_e = 2.36$ donnée par Wemple et al [Wemple 1968].

En procédant de la même manière, pour différentes températures, nous déterminons l'évolution du coefficient électro-optique r_c en fonction de la température.

La figure 10 montre la grande dépendance du coefficient r_c en fonction de la température entre 19 et 24 °C: dans une plage étroite autour de la température ambiante.

Nous observons ainsi une variation de l'ordre de 20% pour 5 °C.

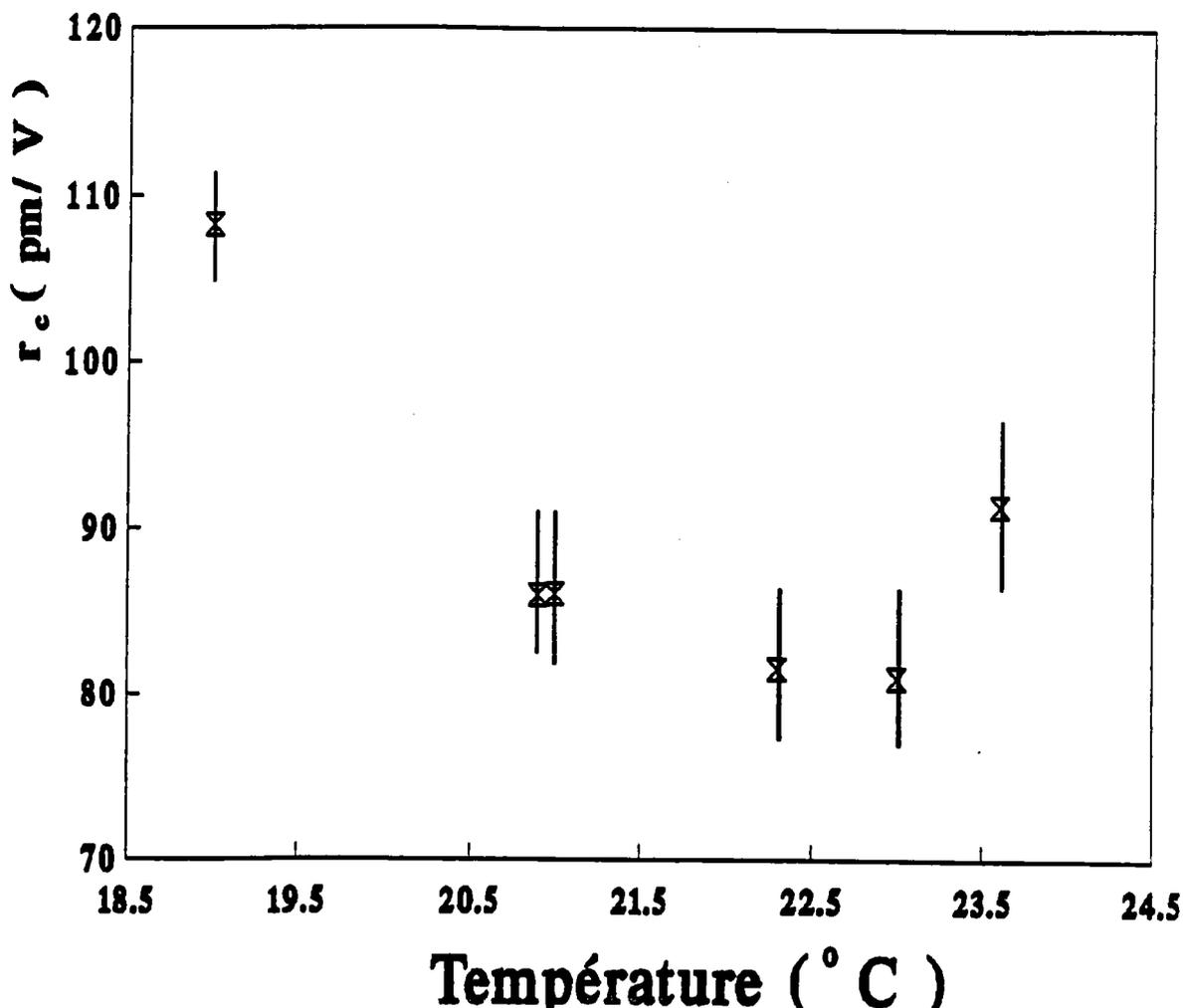


Figure 10 : Dépendance en température du coefficient électro-optique r_c dans BaTiO_3 pur.

a.2. Mesure en fréquence du coefficient r_c .

Dans le but de pouvoir séparer la contribution piézo-optique de l'effet électro-optique primaire (Chapitre I, § D.4), nous avons envisagé des mesures du coefficient r_c en fonction de la fréquence du champ de modulation, pour une température donnée. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode du suivi du point de minimum d'intensité (détection du minimum d'intensité à la sortie du dispositif optique), utilisant un double Box-car. Ceci est réalisé pour des fréquences allant de 0 à 500 kHz.

La figure 11 montre l'évolution du coefficient r_c en fonction de la fréquence du champ de modulation pour la température 23.6 °C.

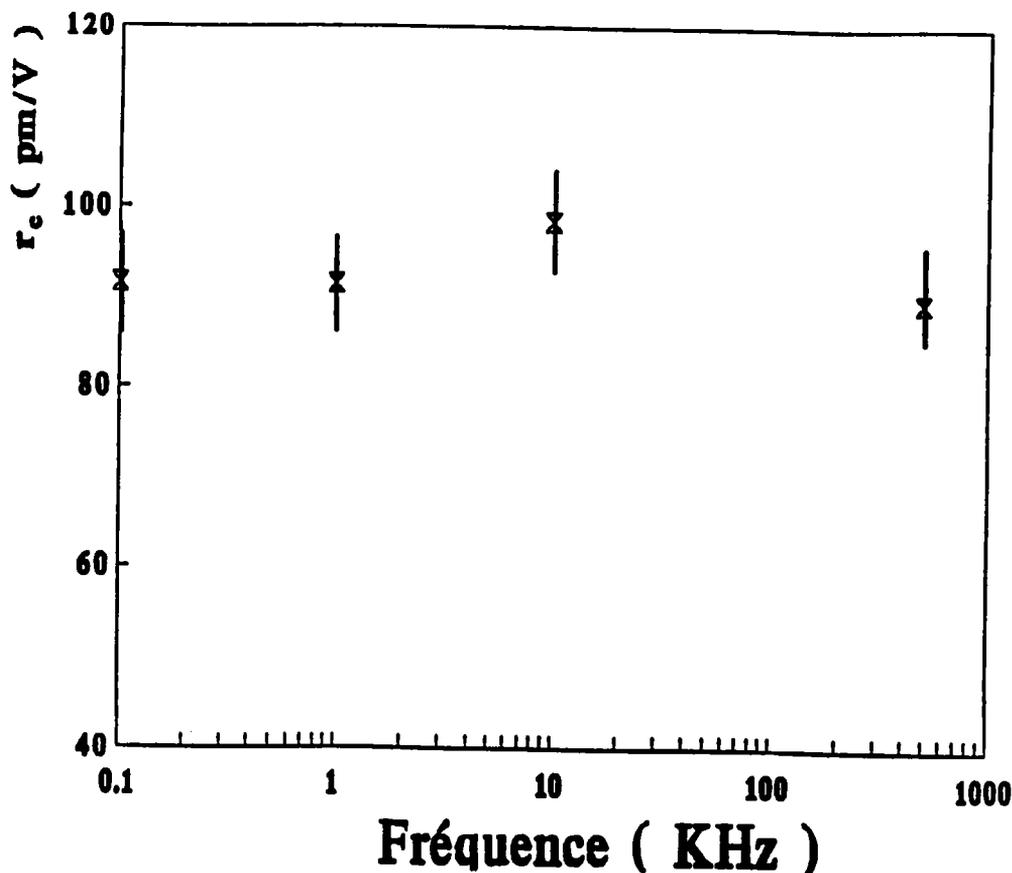


Figure 11 : Comportement du coefficient électro-optique r_c en fréquence de modulation.

Nous remarquons que pour la température 23.6 °C, et dans l'intervalle de fréquence de mesure, le coefficient r_c conserve une valeur constante de l'ordre de 92 pmV⁻¹

b. BaTiO₃ dopé au Fer (0.135%).

Des travaux antérieurs sur le BaTiO₃ dopé [Micheron 1972, Ousi 1986], ont montré que le dopage en Fer dans une proportion appropriée affecte les propriétés physiques du matériau; en particulier, il provoque une augmentation du rendement holographique et les valeurs des coefficients électro-optiques [Godefroy 1986].

Nous avons repris la même étude faite sur BaTiO₃ pur, pour un échantillon de BaTiO₃ dopé à 0.135 % de Fer. L'échantillon dont nous disposons a pour dimensions 4.87*3.92*2.85 mm³, et présente une partie grisâtre vers une des six faces (Figure 12).

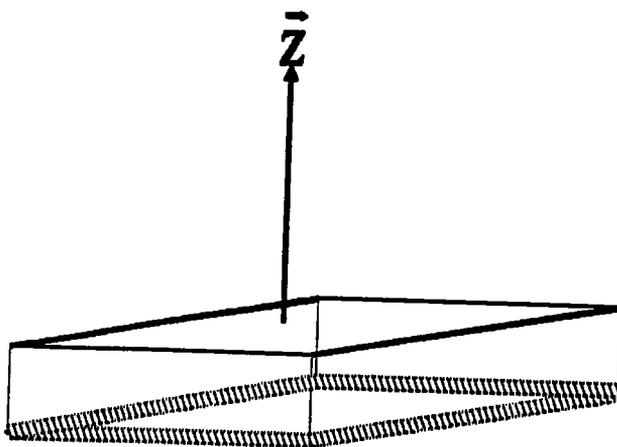


Figure 12 : Partie grisâtre dans BaTiO₃ dopé au Fer.

Cet observation nous renseigne sur le caractère monodomaine de l'échantillon et sur le sens de l'axe ferroélectrique [Collin 1982].

b.1. Détermination de r_c en fonction de la température.

Le champ de modulation à une amplitude de 50 V crête à crête, et une fréquence de 500 Hz. On mesure la variation de l'angle β_{2f} de l'analyseur en fonction de la tension V_{dc} appliquée pour une température fixée. Les résultats sont représentés sur la figure 13 suivante pour une température de 21.3 °C :

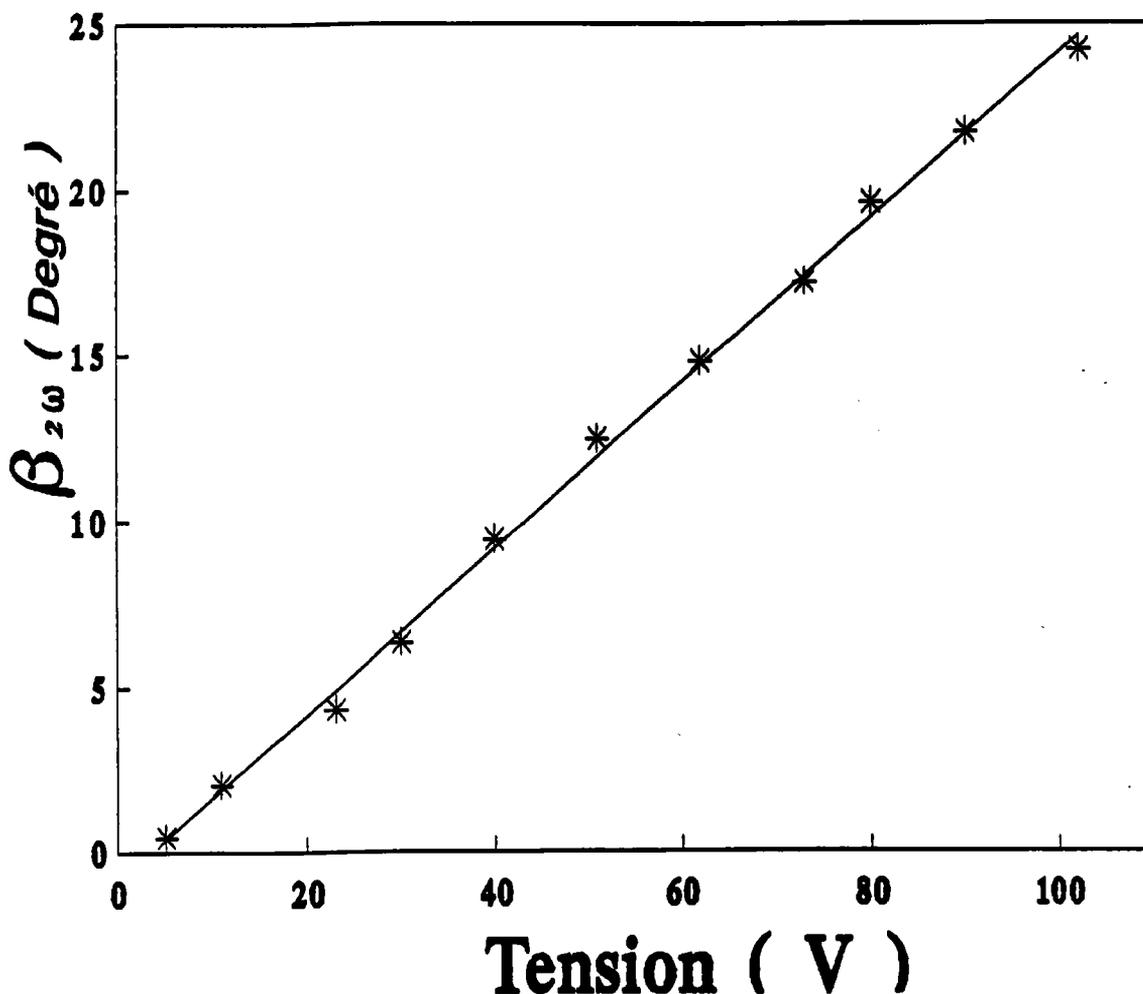


Figure 13 : Dépendance de l'angle β_{2f} en fonction de la tension continue appliquée au cristal (cas de BaTiO₃ dopé au Fer).

Nous remarquons alors que l'angle β_{2f} est une fonction linéaire de la tension continue appliquée. Ainsi le cristal BaTiO₃ dopé au Fer présente un effet électro-optique Pockels, l'effet Kerr n'est pas décelable.

La pente de cette droite permet, via la relation 16, de calculer le coefficient r_c pour la température de mesure. Nous pouvons ainsi déterminer l'évolution du coefficient électro-optique r_c du BaTiO_3 dopé au Fer en fonction de la température. Le résultat obtenu est reporté sur la figure 14.

Nous avons considéré la même valeur de l'indice de réfraction n_e que celle du composé non dopé, puisque le dopage en Fer ne semble pas modifier les indices de réfractations [Ousi 1986] [Burns 1990].

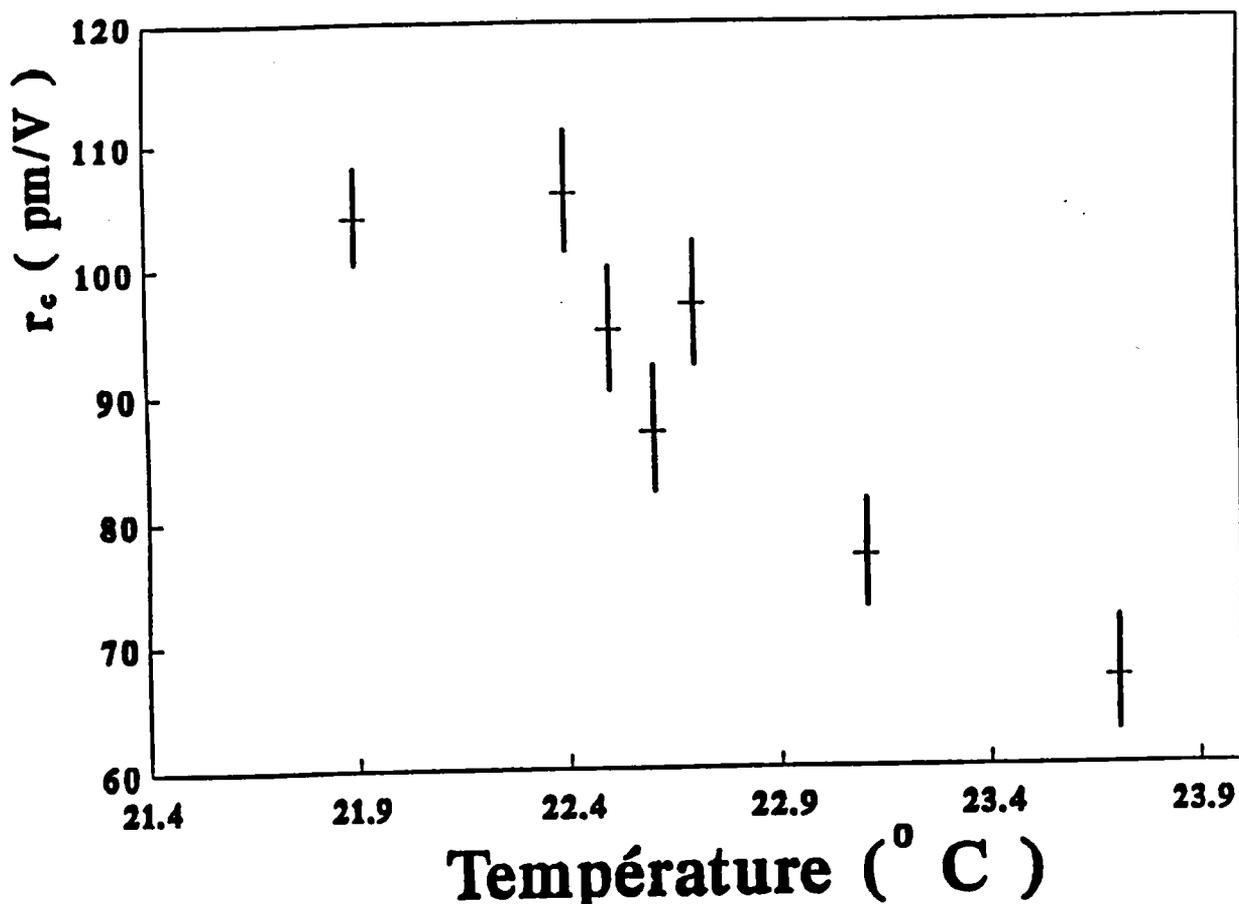


Figure 14 : Dépendance en température du coefficient r_c de BaTiO_3 dopé au Fer.

Comme pour le cas du BaTiO_3 pur (§ figure 10), nous observons une variation importante du coefficient r_c en température: elle est de l'ordre de 30% sur une plage de 3.5 °C autour de la température ambiante.

b.2 Détermination de r_c en fonction de la fréquence de modulation.

De la même façon que pour BaTiO₃ pur, nous avons, à l'aide de la méthode de détection du minimum d'intensité, déterminé le comportement du coefficient r_c du composé dopé au Fer en fonction de la fréquence de modulation (de 300 Hz à 700 kHz). Le résultat, pour la température 22.6 °C, est reporté par la figure 15:

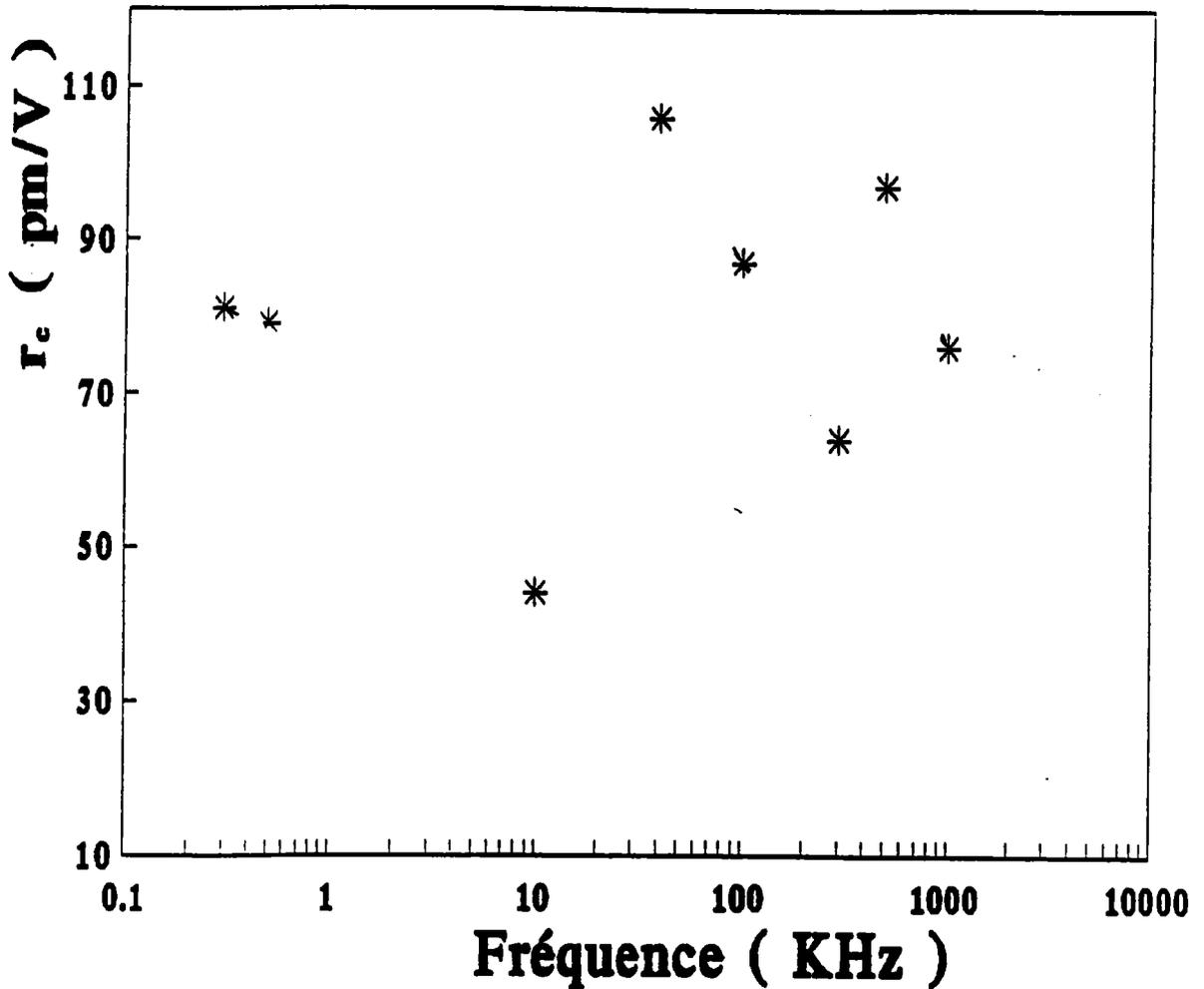


Figure 15 : Dépendance en fréquence de modulation du coefficient r_c du BaTiO₃ dopé.

Nous n'observons pas de changement de "niveau moyen" pour la valeur du coefficient r_c , qui garde une valeur moyenne de 86 pmV⁻¹, comparée à celle du composé pur: 92 pmV⁻¹

Cependant si on compare l'évolution du coefficient r_c pour les deux échantillons, nous remarquons que dans le cas du $BaTiO_3$ dopé au Fer, le coefficient r_c montre une grande dispersion de valeurs. Ces fluctuations peuvent être liées aux charges d'espace, ou à des contraintes internes à l'échantillon du fait que le cristal n'est pas complètement illuminé. Il y'a donc création de porteurs de charges dans la partie illuminée (ce qui doit être négligeable dans le cas du composé pur), et ainsi, de champs internes au cristal. Ces champs créés, peuvent induire par effet électro-optique des variations d'indices, les parties éclairées et non éclairées ne présenteraient alors pas les mêmes indices. La création et le déplacement des charges dépendent de la fréquence du champ appliqué, ainsi que la différence des indices entre les parties éclairées et non éclairées, ce qui expliquerait la disparité des valeurs du coefficient électro-optique r_c en fréquence.

C-.2. MESURE DE r_{42}

D'après l'équation 10, le retard de phase induit par un cristal de $BaTiO_3$, soumis à un champ de direction perpendiculaire à l'axe ferroélectrique du matériau, est quadratique en champ et est proportionnel au carré du coefficient électro-optique r_{42} . Ainsi la mesure de ce retard de phase nous permet d'avoir le coefficient r_{42} . Nous avons déterminé, de cette façon, le comportement en fréquence et en température du coefficient r_{42} pour les deux échantillons étudiés précédemment.

a. $BaTiO_3$ pur

Le champ électrique E est appliqué suivant l'axe x , la propagation du rayon laser se faisant dans la direction y .

a.1 Mesures en température sous tension continue

En premier lieu nous avons procédé à des mesures de variation de l'angle β_{2f} , en fonction de la température, sous une tension continue appliquée perpendiculairement à l'axe z , $V_{dc} = 110$ V.

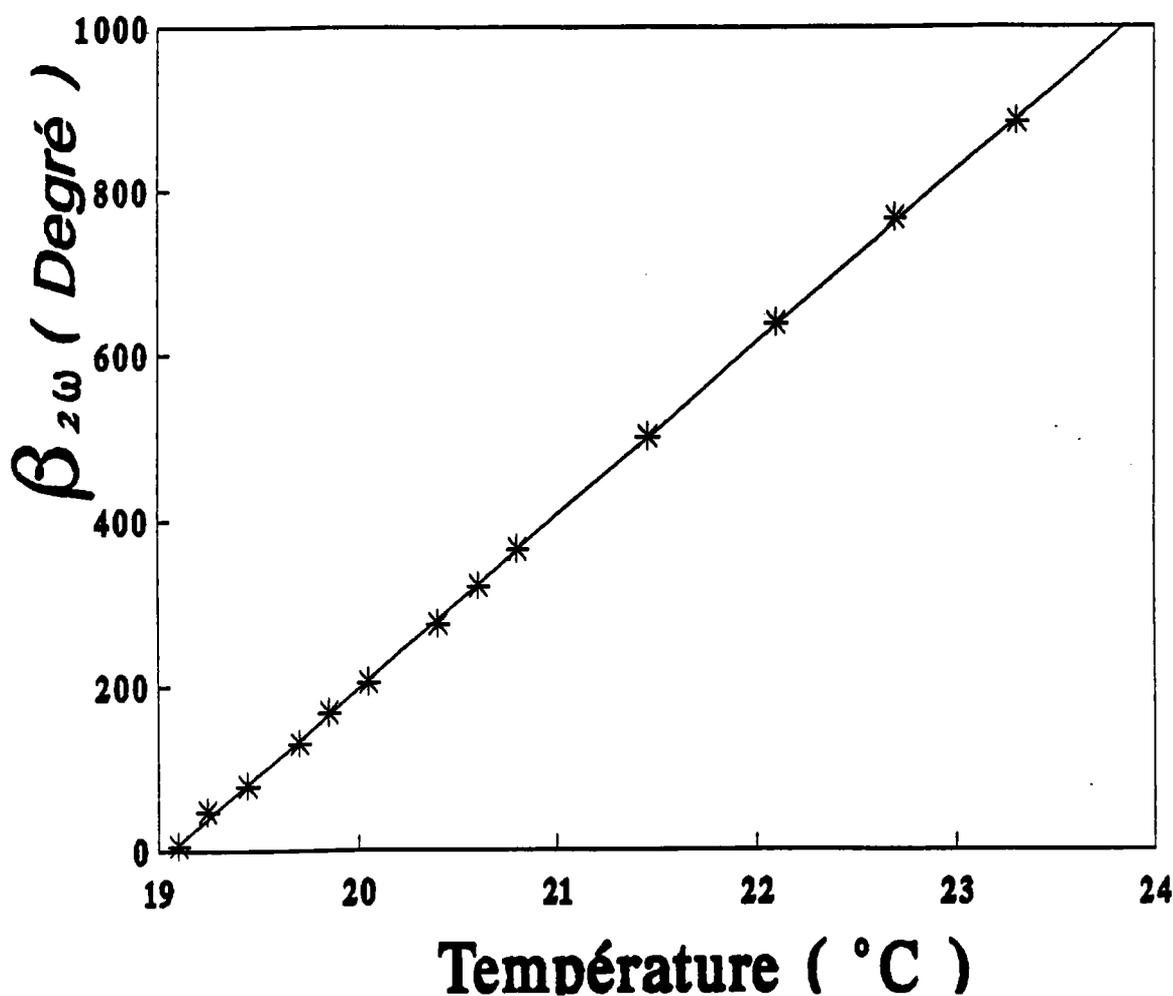


Figure 16 : Evolution de l'angle $\beta_{2f}(110$ V) en fonction de la température.

La figure 16 montre l'évolution de l'angle β_{2f} de l'analyseur en température, entre 19 et 24 °C. Cette évolution étant linéaire, nous en déduisons, conformément à la relation 14, la variation de la biréfringence totale: la biréfringence naturelle plus celle due au champ électrique par effet électro-optique. Nous trouvons:

$$\frac{\delta \Delta n_{\perp}(110\text{V})}{\delta T} = 1.747 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Si nous comparons cette valeur, à celle trouvée dans le cas de la configuration r_c avec la même tension V_{dc} appliquée ou à celle déterminée sans tension appliquée (biréfringence naturelle) nous avons:

$$\left. \frac{\delta \Delta n_{ac}(0)}{\delta T} \right\langle \left. \frac{\delta \Delta n_{ac}(110V)}{\delta T} \right]_{r_c} \left\langle \left. \frac{\delta \Delta n_{ac}(110V)}{\delta T} \right]_{r_a}$$

Nous en concluons que:

- La contribution électro-optique à la biréfringence dans la configuration r_{42} dépend de la température.
- La dépendance en température de la contribution électro-optique dans la configuration r_{42} est plus importante que celle dans la configuration r_c ; en d'autres termes, le coefficient r_{42} est plus sensible, que le coefficient r_c , à la température au voisinage de la température ambiante.

Dans le but d'étudier le comportement en température du coefficient r_{42} , nous avons effectué des mesures de retard de phase en fonction de la tension appliquée, pour une température donnée.

La figure 17 montre l'allure de β_{2f} en fonction de la tension V_{dc} appliquée pour une température 19 °C.

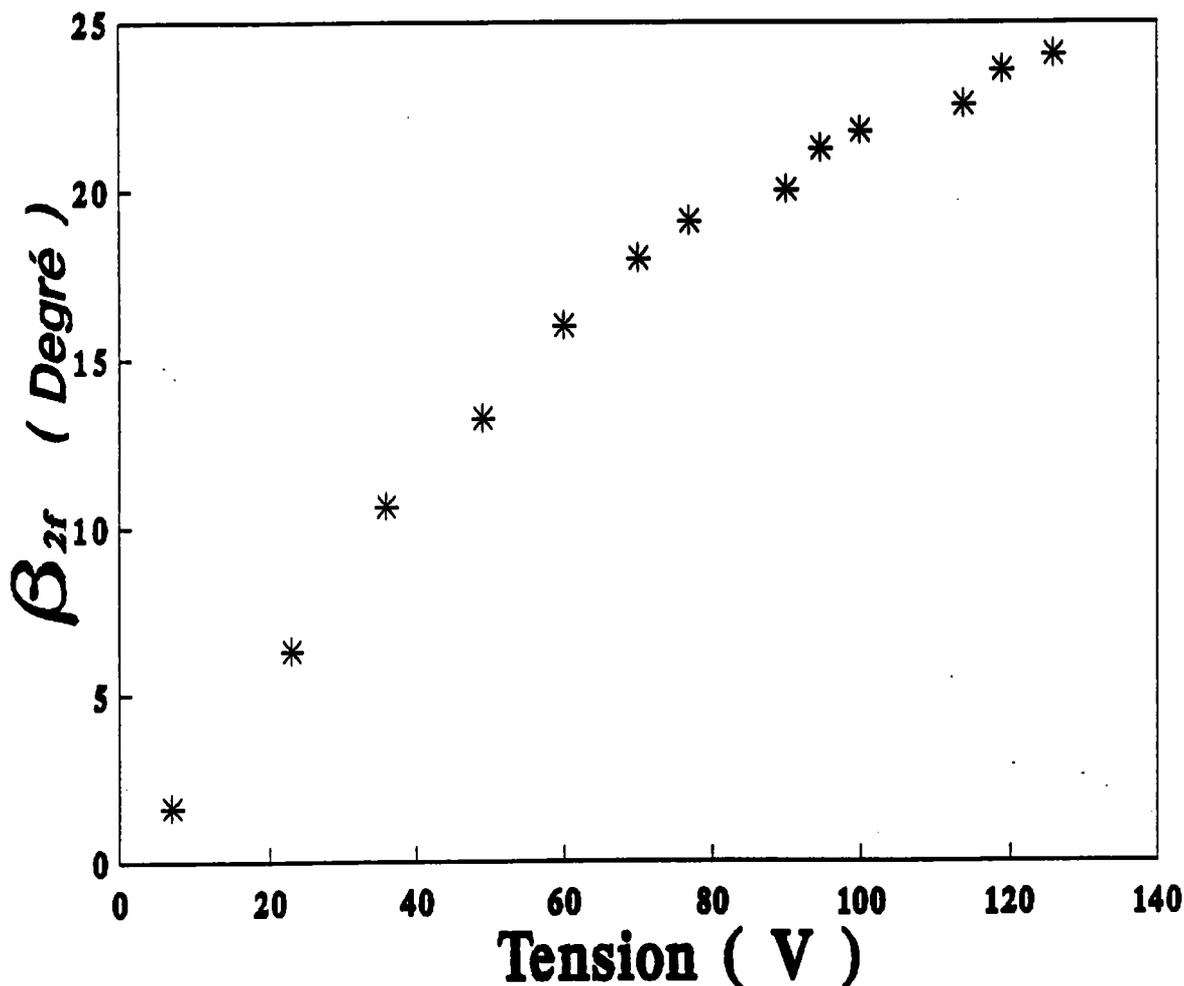


Figure 17 : Dépendance de l'angle β_{2f} en fonction de la tension appliquée dans la configuration r_{42} (BaTiO₃ pur).

Nous remarquons alors que $\beta_{2f}(V_{dc})$ est une fonction quadratique de la tension V_{dc} , conformément à la formule 13:

$$\Gamma(E) = \frac{\pi L}{\lambda} \frac{n_o^3 + n_e^3}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}} r_{42}^2 \frac{V^2}{d^2}$$

Un ajustement des résultats expérimentaux de la figure 17 en un polynôme du second degré nous fournit le terme:

$$\frac{\pi L}{\lambda d^2} \frac{n_e^3 + n_o^3}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}} r_{42}^2$$

nous en déduisons alors le coefficient r_{42} .

La même procédure a été appliquée pour différentes températures. Nous avons déterminé, ainsi le comportement en température du coefficient r_{42} . Les résultats sont représentés sur la figure 18.

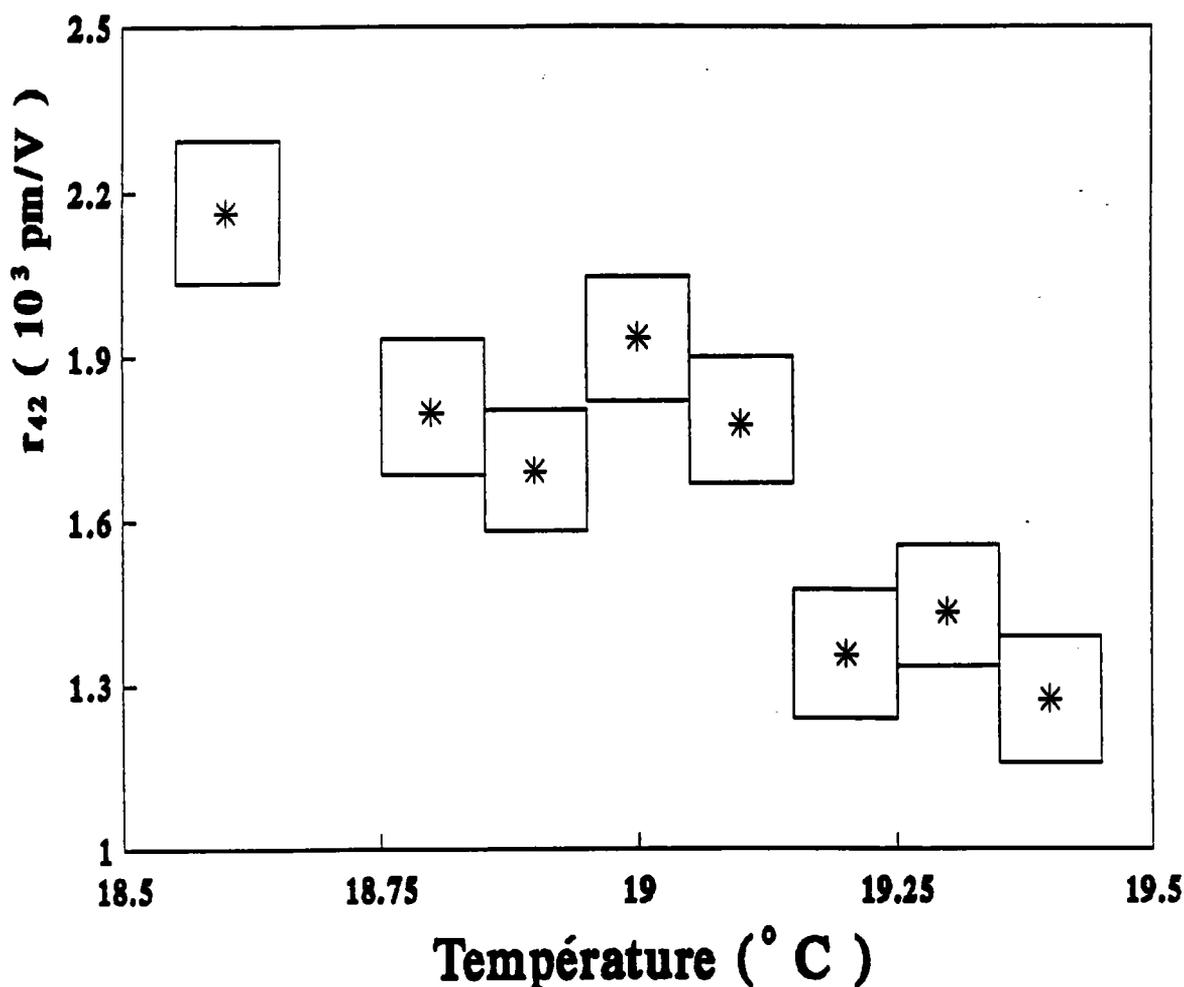


Figure 18 : Dépendance en température du coefficient r_{42} du BaTiO₃ pur.

Nous observons sur cette figure la dépendance en température, très importante, du coefficient r_{42} , qui varie pratiquement de 100% sur une plage de 1 °C au voisinage de la

température ambiante. Cette variation est plus importante que celle du coefficient r_c , formulé au paragraphe a.1.

b. BaTiO₃ dopé au Fer

La même étude a été entreprise sur le cristal de BaTiO₃ dopé au Fer (0.135 %).

b.1. Mesures en température.

Pour une température donnée, la figure 19 représente le comportement du retard de phase en fonction de la tension continue appliquée perpendiculairement à l'axe ferroélectrique du cristal (configuration r₄₂).

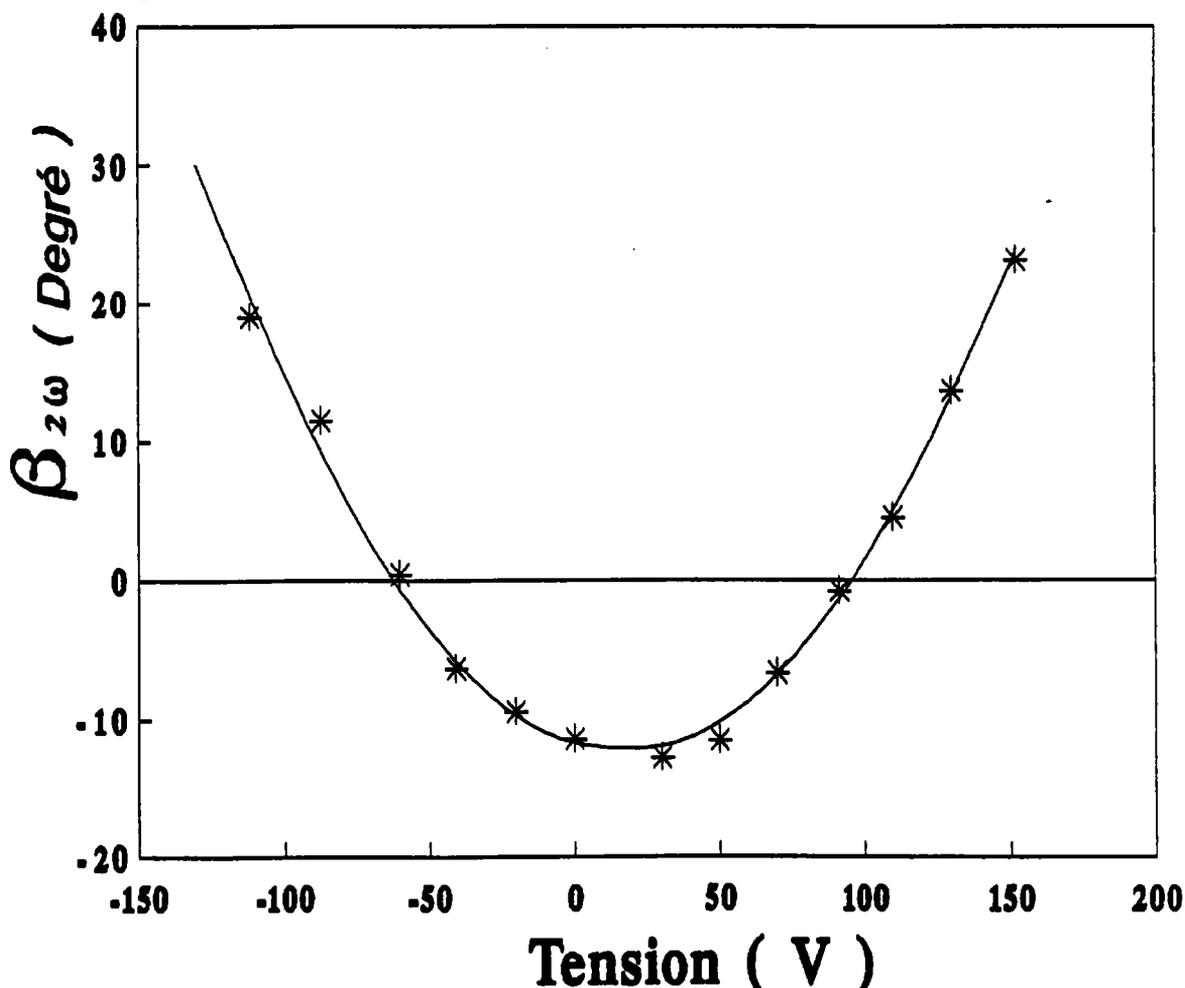


Figure 19 : Evolution de l'angle β_{2f} en fonction de la tension V_{dc} appliquée au cristal.

Nous remarquons alors que le retard de phase dû au cristal est bien une fonction quadratique de la tension appliquée. Si on compare ce résultat à celui obtenu dans le cas du BaTiO₃ pur, on remarque que la parabole est plus marquée pour le composé dopé que pour le composé pur, dans les deux cas le retard de phase s'écrivant (équation 13):

$$\Gamma(E) = A \frac{L}{d^2} r_{42}^2 V^2$$

Le coefficient A est le même pour les deux composés pur et dopé. Cette parabole est marquée pour le composé dopé au Fer bien que le facteur L/d^2 soit moitié de celui dans le cas du pur. Ceci tient au fait que le coefficient r_{42} est plus grand pour le composé dopé Fer que pour BaTiO₃ pur.

Nous avons alors déterminé, pour différentes températures, le coefficient r_{42} . Le résultat est reporté sur la figure 20.

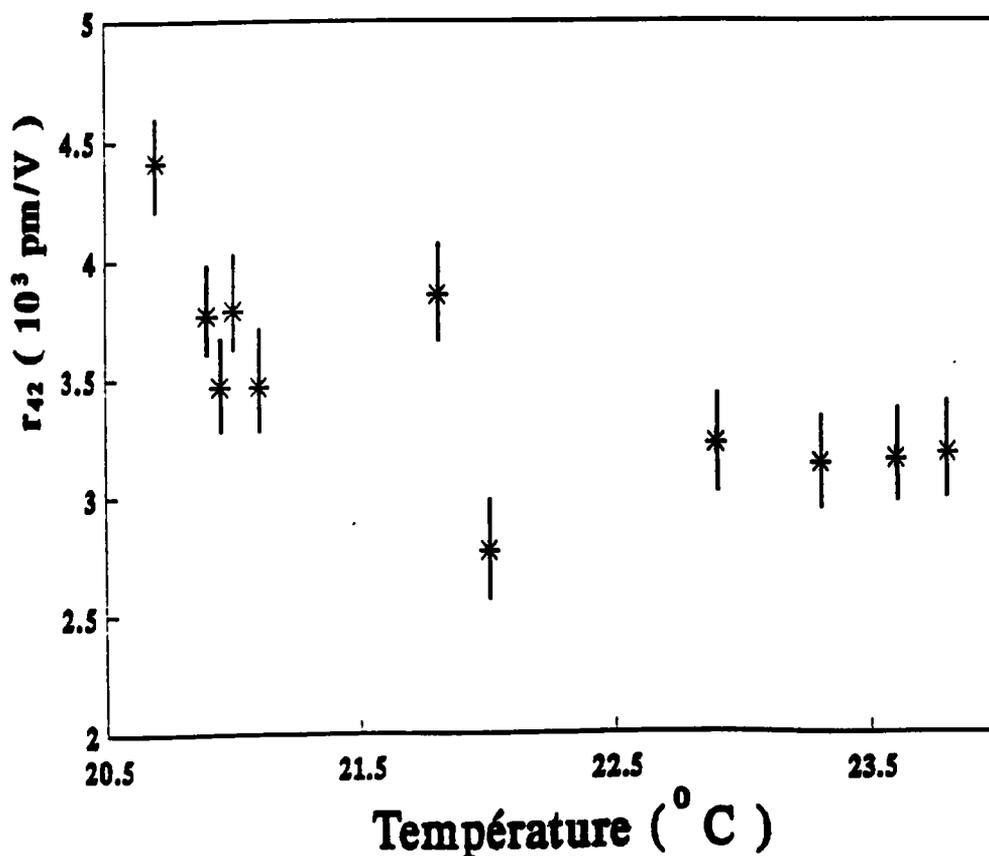


Figure 20 : Evolution en température du coefficient électro-optique r_{42} du BaTiO₃ dopé au Fer.

Nous pouvons, à première vue, remarquer les valeurs énormes du coefficient r_{42} (3000 à 4500 pmV⁻¹), comparées à celles du composé pur (1200 à 2500 pmV⁻¹).

La variation du coefficient électro-optique r_{42} est pratiquement de 100 % sur un intervalle de 3 °C.

Les valeurs du coefficient électro-optique r_{42} montrent elles aussi une certaine disparité qui peut être interprétée pour l'échantillon dopé de la même façon que pour le coefficient r_c (problème lié aux charges d'espace).

b.2. Mesures en fréquence.

De la même manière que pour le coefficient électro-optique r_c , nous avons déterminé le coefficient électro-optique r_{42} pour différentes fréquences du champ de modulation. Pour une température de 21 °C, et pour une fréquence donnée, nous effectuons des mesures en tension du retard de phase induit par la tension appliquée, utilisant la méthode de détection du minimum d'intensité à la sortie du dispositif optique, la détection se faisant à l'aide du Box-car EG&G. La détermination du coefficient électro-optique se fait ensuite de la même façon que dans le cas de la méthode du suivi du point de doublement de fréquence.

La figure 21 reporte le comportement du coefficient r_{42} en fréquence de modulation de 0 à 700 kHz.

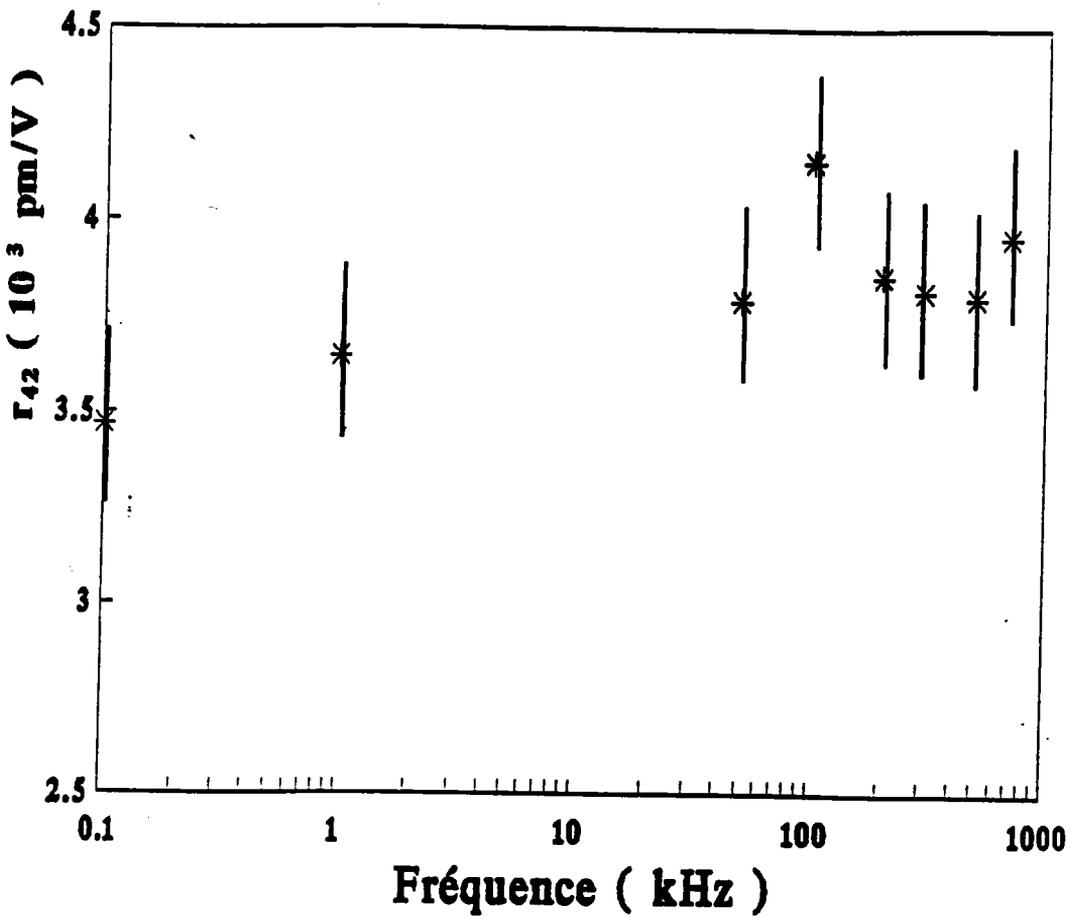


Figure 21 : Dépendance du coefficient r_{42} de BaTiO_3 dopé Fer, en fonction de la fréquence de modulation.

On remarque que r_{42} est pratiquement constant sur toute la plage de fréquence.

D. CONCLUSION.

D.1. RESUME DE NOS RESULTATS.

Lors de notre étude menée en parallèle sur un cristal de BaTiO₃ pur et un autre dopé au Fer (0.135 %) nous avons pu mettre en évidence les points suivants :

-- La forte dépendance en température du coefficient r_c au voisinage de la température ambiante: cette variation est de l'ordre de 30 % sur une plage de 3 à 4 °C.

-- La variation du coefficient r_{42} en température au voisinage de la température ambiante, cette variation est plus importante que celle du coefficient r_c , elle est pratiquement de 100 % pour une variation de 3 à 4°C pour le composé dopé, et de 1°C pour le cristal pur.

- Cette dépendance en température au voisinage de la température ambiante est liée au fait que la température de la transition quadratique orthorhombique est proche de la température de nos expériences (5 à 12 °C). Puisque tous les paramètres physiques du matériau sont très sensibles à tout changement de l'environnement du cristal au voisinage de la transition, en particulier sensible à une variation de température (§ figures 3, 4, et 5), les coefficients électro-optiques, étroitement liés aux permittivités diélectriques et à la polarisation spontanée, dépendent eux aussi de la température au voisinage de la température ambiante.

- Le dopage en Fer ne semble pas affecter le coefficient r_c de manière notable. Pour le composé pur ou dopé au Fer, la valeur du coefficient r_c est de l'ordre de 90 pmV⁻¹ à 22.5 °C. Par contre la valeur du coefficient r_{42} se trouve considérablement augmentée (multipliée par un facteur 3): pour le BaTiO₃ pur $r_{42} = 1776$ pmV⁻¹ à 19.1 °C, et pour

BaTiO₃ dopé r_{42} de 5000 (à 5500) pmV⁻¹ obtenue pour la même température par extrapolation des mesures de la figure 20.

- Les coefficients électro-optiques r_c et r_{42} , pour les deux composés pur et dopé, gardent une valeur constante pour une fréquence de modulation jusqu'à 700 kHz,

D..2.COMPARAISON AVEC D'AUTRES METHODES:

DISCUSSION.

Le tableau suivant résume les principaux résultats des mesures de coefficients électro-optiques dans BaTiO₃ pur, trouvés dans la littérature.

Références	Valeur (pm/V) (Précision)	Méthodes
Johnston (1965)	$r_{42} = 1640$	Mesure de l'angle θ .
Johnston (1971)	$r_c = 108 (\pm 5 \%)$ ($l = 546 \text{ nm}$)	Méthode Polarimétrique
Ducharme (1987)	$r_c = 76 (\pm 9 \%)$ $r_c = 79 (\pm 8 \%)$ ($l = 546 \text{ nm}$)	Mesure de r_{13} et r_{33} par interférométrie Mesure de r_c par compensation
Maillard (1989)	$r_c = 95 (\pm 21 \%)$ ($l = 633 \text{ nm}$)	Mesure de r_{13} et r_{33} par interférométrie
Nos mesures Avec T/O Sans T/O	$r_c = 90 (\pm 15 \%)$ $r_c = 90 (\pm 7\%)(\text{à } 23.1^\circ\text{C})$ $r_{42} = 1776(\pm 7\%)(\text{à } 19.1^\circ\text{C})$ ($l = 633 \text{ nm}$)	Modulation d'amplitude avec compensation linéaire.

Nos remarquons alors l'accord entre nos résultats et ceux d'autres auteurs, obtenus par des méthodes différentes. Ces résultats sont donnés sans préciser la température exacte des mesures, ni si l'effet thermo-optique a été pris en compte dans les mesures ou dans le calcul d'erreurs sur les valeurs obtenues.

Si nous considérons les variations de la biréfringence du matériau dues à la température par effet thermo-optique, ou à un champ électrique par effet électro-optique, nous pouvons déduire que pour un échantillon de dimensions tel que $L/d = 1$ l'effet d'une variation de température de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ est équivalent à l'effet d'un champ électrique appliqué de 24 kV/m . Soit, pour l'échantillon pur que nous avons étudié, une biréfringence de $1.4 \cdot 10^{-5}$ peut être induite par une variation de température de $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ou par un champ électrique appliqué de 47.2 kV/m . Ceci à lui seul peut expliquer la disparité des résultats trouvés dans la littérature si l'effet thermo-optique n'est pas pris en compte.

D.3. VALIDITE DES APPROXIMATIONS UTILISEES.

Dans ce paragraphe, nous allons vérifier la validité des approximations utilisées dans notre étude, à savoir la relation 10 ainsi que $\delta n(E) \ll n$, ou $\frac{1}{n^2} \gg rE$.

a. $\delta n(E) \ll n$

La variation d'indice due à un champ électrique par effet électro-optique s'écrit:

$$\delta n(E) = \frac{1}{2} n^3 r E$$

où r est le coefficient électro-optique effectif. Il prend des valeurs de l'ordre des pmV^{-1} (la plus grande valeur rencontrée est: 4000 pmV^{-1}), les champs appliqués ne dépassaient pas 50 kV/m et les indices de réfraction sont de 2.4 . Nous pouvons alors calculer la variation d'indice due au champ électrique, soit $\delta n(E)$ de l'ordre de 10^{-3} qui reste négligeable devant $n = 2.4$. Ceci justifie l'approximation utilisée dans la détermination des coefficients électro-optiques. Si nous calculons $\frac{1}{n^2}$ et rE nous trouvons:

$$\frac{1}{n^2} = 0.17 \text{ et } rE = 1.9 \cdot 10^{-4}, \text{ soit } \frac{1}{n^2} \gg rE.$$

$$\underline{b. \text{tg}(\theta) \approx \theta}$$

Nous avons:

$$\text{tg}(2\theta) = \frac{2r_{42}E}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}}$$

où les indices ordinaire et extraordinaire sont respectivement $n_o = 2.41$ et $n_e = 2.36$, tels que donnés par Wemple [1968]. Utilisant les valeurs de r_{42} et celles du champ appliqué données ci dessus, nous trouvons:

$$\text{tg}(2\theta) = 0.0687, \text{ soit une valeur de } \theta = 0.0343 \text{ et } \text{tg}(\theta) = 0.0343.$$

nous avons bien $\text{tg}(\theta) \approx \theta$ ce qui justifie notre hypothèse.

D..4. CALCUL D'ERREURS.

L'erreur sur la détermination de l'angle β_{2f} est la même aussi bien pour la méthode du suivi de point de doublement de fréquence que pour celle de suivi de point de transmission minimale. L'amplitude du champ de modulation à été conservée constante durant toute l'étude menée sur les échantillons de BaTiO₃ pur ou dopé.

a. Erreur sur la variation de la biréfringence naturelle.

D'après la formule 15 nous pouvons écrire:

$$\frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T} = \frac{\lambda}{\pi L} \frac{\delta\beta_{2f}(0)}{\delta T}$$

soit si on note $\frac{\delta\Delta n(0)}{\delta T} = a$:

$$\frac{\delta a}{a} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta \beta_{2r}}{\beta_{2r}} + \frac{\delta T}{T}$$

Dans l'erreur δL nous pouvons introduire l'effet de la dilatation thermique:

$$\delta L = \Delta L + \alpha \Delta T L$$

où ΔL est l'erreur sur la longueur initiale L de l'échantillon, et $\alpha \Delta T L$ est le terme dû à la variation de température ΔT , α est le coefficient de dilatation thermique linéaire. Puisque $\alpha \approx 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [Landolt 1981], l'erreur totale sur la longueur L est $\delta L = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mm}$ (si on prend $\Delta T = 0.01 \text{ } ^\circ\text{C}$). Par suite la précision sur la détermination de la variation de la biréfringence naturelle en fonction de la température a pour valeur:

$$\frac{\delta a}{a} = 2\%$$

qui donne une incertitude absolue de ± 0.03 .

b. Sur le coefficient électro-optique r_c

La relation 16 est:

$$r_c = \frac{\lambda d}{\pi L n_e^3} \frac{\delta \beta_{2r}(V)}{\delta V}$$

d'où

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta d}{d} + 3 \frac{\delta n_e}{n_e} + \frac{\delta \beta_{2r}}{\beta_{2r}} + \frac{\delta V}{V}$$

Nous pouvons, dans ce cas aussi, introduire les variations de d , L et n_e en fonction de la température dans l'erreur sur ces paramètres soit:

$$\delta n_e(\text{totale}) = \delta n_e + (\delta n_e / \delta T) \Delta T$$

$$\delta L(\text{totale}) = \delta L + \alpha_1 L \Delta T$$

$$\delta d(\text{totale}) = \delta d + \alpha_2 d \Delta T$$

Le terme $\delta\beta_{2f}/\beta_{2f}$ peut être décomposé en:

- une partie due à l'erreur de détermination sur β_{2f} (erreur liée à la sensibilité de la méthode). $\delta\beta_{2f}(\text{det}) = 0.5$ Degré angle
- une partie due aux fluctuations de la température autour du point de consigne (non détectable sur les thermomètres).

soit:

$$\frac{\delta\beta_{2f}}{\beta_{2f}} = \frac{\delta\beta_{2f}(\text{det})}{\beta_{2f}} + \left(\frac{d\beta_{2f}}{dT} \right) \frac{\delta T}{\beta_{2f}}$$

δT est la variation de température, non décelée, susceptible de faire varier l'angle β_{2f} . Cette quantité a été déterminée dans la chapitre III (§ C.2.6) nous avons trouvé $\delta T = 0.01^\circ\text{C}$.

Nous trouvons pour l'erreur sur le coefficient r_c :

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = 15\%$$

c. Sur le coefficient r_{42}

La relation 13 nous permet d'écrire:

$$r_{42}^2 = \frac{2\lambda}{\pi L d^2 V^2} \frac{n_o^{-2} - n_e^{-2}}{n_o^3 + n_e^3} \delta\beta_{2f}$$

d'où:

$$2 \frac{\delta r_{42}}{r_{42}} = \frac{\delta L}{L} + 2 \frac{\delta d}{d} + 2 \frac{\delta V}{V} + \frac{\delta\beta_{2f}}{\beta_{2f}} + \frac{\delta(n_o^{-2} - n_e^{-2})}{n_o^{-2} - n_e^{-2}} + \frac{\delta(n_o^3 + n_e^3)}{n_o^3 + n_e^3}$$

De la même façon que pour le coefficient r_c , l'erreur due à la température est incluse dans les erreurs sur les autres paramètres (effet thermo-optique, dilatation thermique), nous trouvons pour l'erreur sur le coefficient r_{42} :

$$\frac{\delta r_{42}}{r_{42}} = 15\%$$

"Tout s'opère parce que, à force de temps, tout se rencontre(...), tout se rapproche, tout s'unit, tout se combine."

Buffon

CHAPITRE VI

PbTiO₃: détermination des propriétés électriques et électro-optiques

PbTiO₃ est un composé peu étudié bien que présentant la même structure que BaTiO₃ à température ambiante. Puisque ses propriétés électro-optiques n'ont pas été reportées jusqu'à ce jour, il nous a semblé intéressant d'étudier un monocristal de PbTiO₃, et de comparer les résultats obtenus avec ceux d'autres composés à base de plomb (PZT, PLZT) ou à BaTiO₃. Nous avons montré que le modèle de Wemple et Didomenico (1969) s'applique bien à ce composé. Ceci nous a permis de déduire d'autres coefficients électro-optiques. Cette étude a nécessité des mesures électriques et diélectriques qui ont permis l'exploitation des résultats obtenus dans le cadre du modèle de Wemple et Didomenico.

sont difficiles à préparer du moins pour une taille et une qualité suffisante pour des investigations optiques. D'autre part ses propriétés sont souvent affectées par des problèmes de stoechiométrie.

B.1. SYMETRIE ET TRANSITIONS DE PHASE.

La seule transition de phase parfaitement connue, que présente le PbTiO_3 s'effectue entre les phases cubique et quadratique à la température $T_c = 490 \text{ }^\circ\text{C}$. Contrairement à BaTiO_3 , il semble que PbTiO_3 reste quadratique à basse température: l'absence de transition de phase à basse température a été mise en évidence par Idrissi [Idrissi 1989].

Au dessus de cette température $T = 490 \text{ }^\circ\text{C}$, il appartient au système cubique $m3m$, de la structure perovskite type. Cette phase est centrosymétrique, et donc paraélectrique (cas de BaTiO_3)

Le passage vers les basses températures ($T < T_c$) s'accompagne d'une distorsion selon l'axe c , et donc par un déplacement des anions et des cations, parallèlement à l'axe c mais dans des sens opposés. Il apparaît alors un moment dipolaire permanent, parallèle à l'axe c : l'axe ferroélectrique. La symétrie passe donc du cubique ($m3m$) au quadratique ($4mm$).

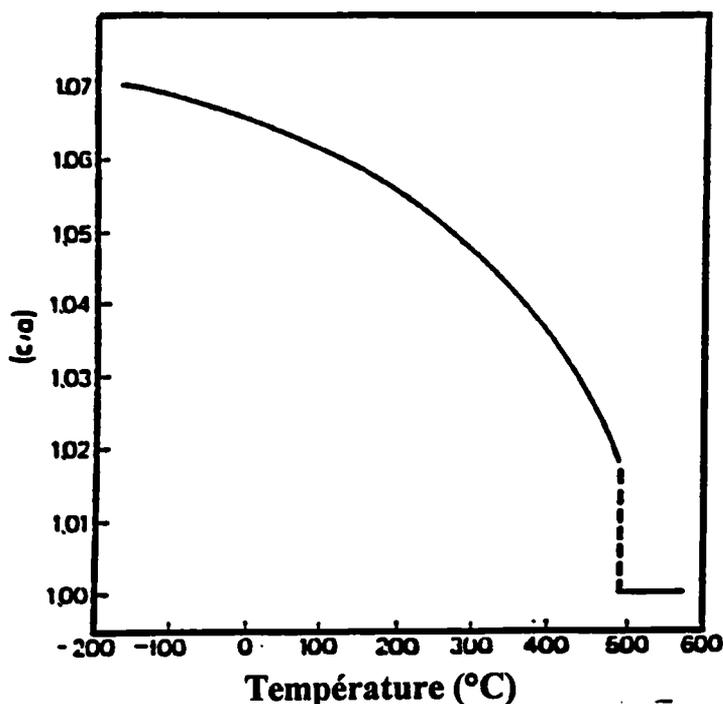


Figure 1 : Variation en fonction de la température de la distorsion c/a de PbTiO_3 (d'après Mabud et Glazer, 1979)

La figure 1 présente l'évolution du rapport des paramètres de maille c/a en fonction de la température (Mabud et Glazer 1979). Nous remarquons la grande distorsion c/a , surtout au voisinage de la température ambiante, comparée à celle de BaTiO₃ (1.065 pour PbTiO₃ et 1.01 pour BaTiO₃ à 25 °C). Cette forte distorsion affecte énormément les propriétés du PbTiO₃; en particulier, elle serait responsable de la grande polarisation spontanée, laquelle est en relation avec les valeurs des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire. Les figures 2 et 3 représentent le comportement en température de la polarisation spontanée et des indices de réfraction dans PbTiO₃.

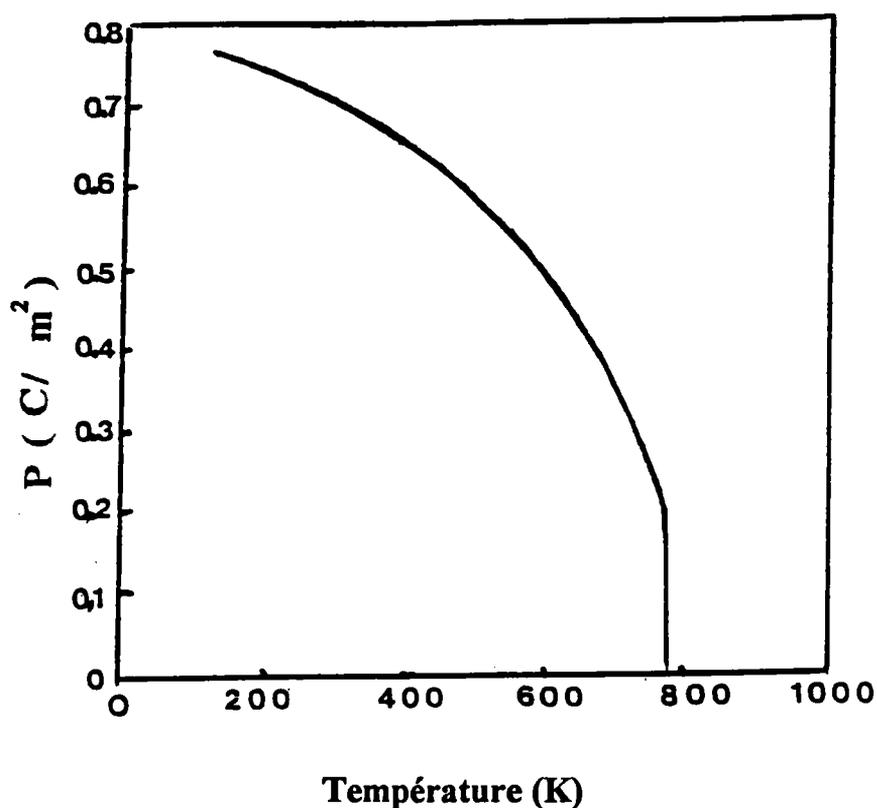


Figure 2 : Evolution de la polarisation spontanée dans PbTiO₃ en fonction de la température [Kleemann et al 1986].

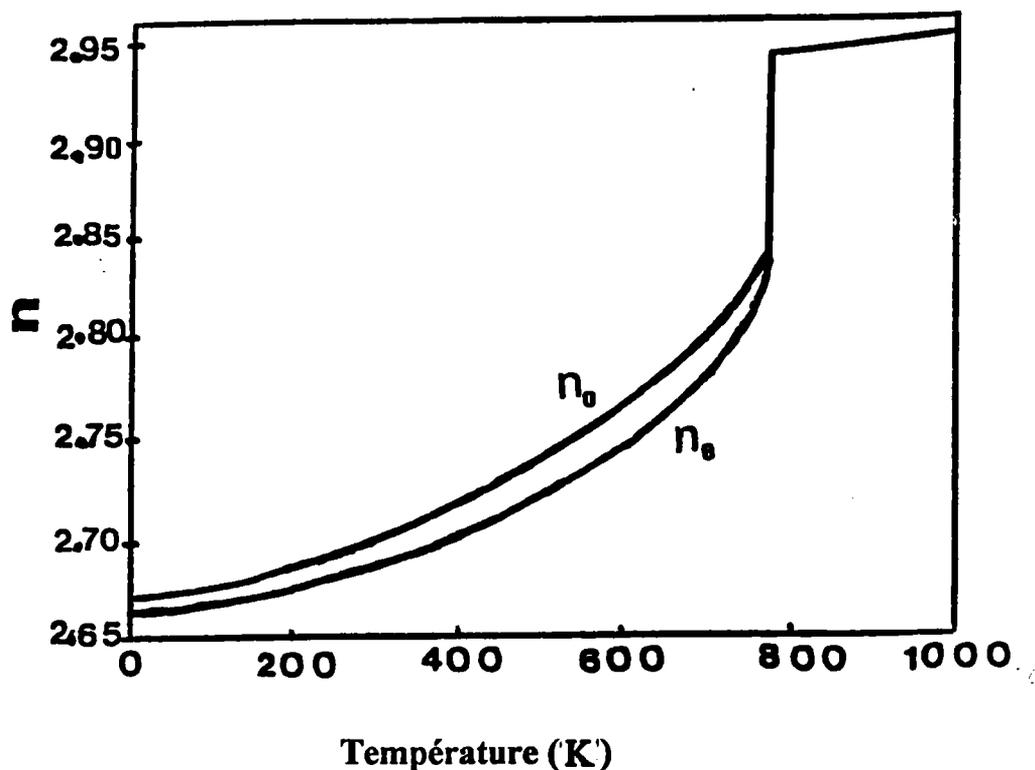


Figure 3 : Evolution des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire de PbTiO_3 en fonction de la température [d'après KLEEMANN et al 1986]

Nous pouvons comparer les deux composés PbTiO_3 et BaTiO_3 dans le tableau suivant:

	PbTiO_3	BaTiO_3
Nombre de transitions	1	3
Symétrie à T ambiante	4mm	4mm
c/a à T ambiante	1.07	1.01
P_S à T ambiante	60 - 80 μCcm^{-2}	15 - 25 μCcm^{-2}
n_e à T ambiante	2.659	2.36 ($\lambda = 633\text{n}$)
n_o à T ambiante	2.668	2.41 ($\lambda = 633\text{n}$)
Δn à T ambiante	0.009	0.05 ($\lambda = 633\text{n}$)

Nous remarquons alors que bien que le PbTiO_3 présente, à température ambiante, la même structure cristallographique que BaTiO_3 , leurs propriétés sont très différentes.

But de notre travail.

La difficulté de croissance de monocristaux de PbTiO₃, en a fait un matériau peu étudié et peu utilisé. Notre travail consiste en une étude: 1) des propriétés électriques et diélectriques, 2) des propriétés électro-optiques d'un monocristal de PbTiO₃ (ce qui n'a jamais été reporté précédemment). Il s'agit de montrer ses potentialités électro-optiques en le comparant à d'autres matériaux, et de comprendre la physique de l'effet électro-optique dans ce composé à base de Plomb. En effet le modèle proposé par Didomenico (1969) ne s'adapterait pas à ce composé, alors qu'il explique bien les propriétés optiques et électro-optiques de BaTiO₃, LiNbO₃, LiTaO₃, KNbO₃, ..., et des composés à base de Plomb (Pb,Ba)(Zr,Ti)O₃ [Thacher 1970]. Nous essayerons ensuite d'analyser les liens entre les propriétés électro-optiques et diélectriques.

Les cristaux que nous étudierons sont préparés par Wojcik [Wojcik 1988] de Katowic en Pologne, et sont obtenus par croissance en solution (méthode du Flux).

C. MESURES ELECTRIQUES.

C.1. MESURE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE.

Dans ce paragraphe, on détermine la conductivité, la permittivité diélectrique, et la polarisation électrique, grandeurs utiles à la fois pour la mise en oeuvre ou l'interprétation des mesures électro-optiques.

Des mesures de conductivité électrique ont été réalisées entre -120°C et la température ambiante, et de 100°C à 600 °C. Le résultat est représenté sur la figure 4 suivante.

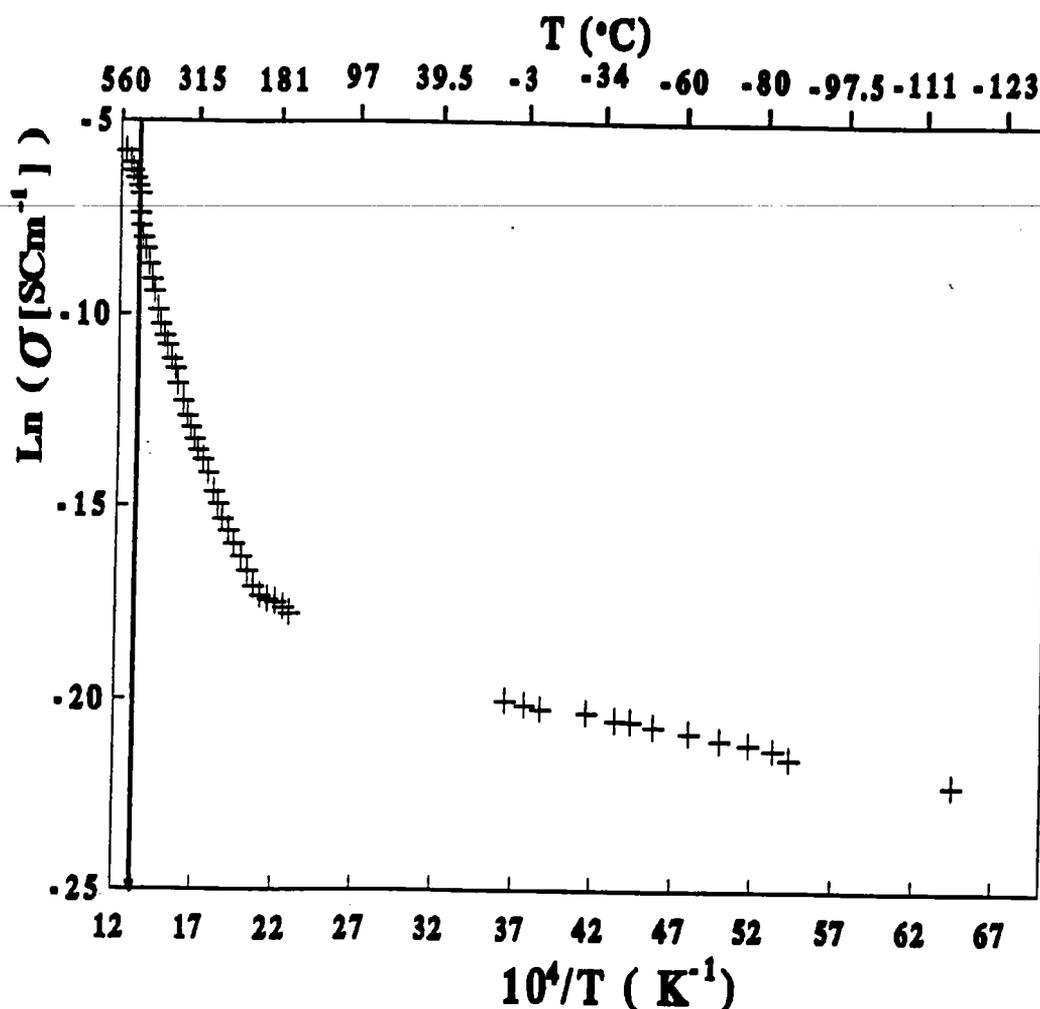


Figure 4 : Conductivité électrique de PbTiO_3 en fonction de la température.

Nous pouvons en déduire la température de transition quadratique-cubique. Nous trouvons $T_c = 490 \text{ °C}$. Nous remarquons aussi la valeur de la conductivité à température ambiante qui est $\sigma = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, valeur relativement grande. Cette conductivité est susceptible de créer des problèmes, lors de l'application d'un champ électrique DC. En particulier des phénomènes de conduction ou diffusion des ions provenant de l'électrode dans le matériau. Pour palier à ces problèmes, des électrodes bloquantes ou isolantes seront utilisées pour l'application de champs électrique au cristal (§ D.2.1.).

C.2. DETERMINATION DE LA PERMITTIVITE DIELECTRIQUE ET DE LA POLARISATION SPONTANEE.

a. 1^{ère} mesure:

La détermination de la permittivité diélectrique a été faite à l'aide d'un capacimètre fonctionnant à 1MHz ($V_{\text{max}} = 100 \text{ mV}$). La mesure de la capacité de l'échantillon nous

permet de calculer le constante diélectrique via la formule bien connue:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon S}{e}$$

où S et e sont la surface de l'échantillon et son épaisseur respectivement.

Nous avons trouvé:

$$c = 107$$

Puisque seul le coefficient électro-optique r_c correspondant à l'application d'un champ électrique DC selon l'axe c a pu être étudié, ϵ_a n'a pas été mesurée.

b. 2^{ème} mesure.

Les mesures sont réalisées sur des échantillons de la même famille que celui utilisé pour les mesures électro-optiques. Le circuit électrique utilisé pour ces mesures est schématisé sur la figure 7 suivante:

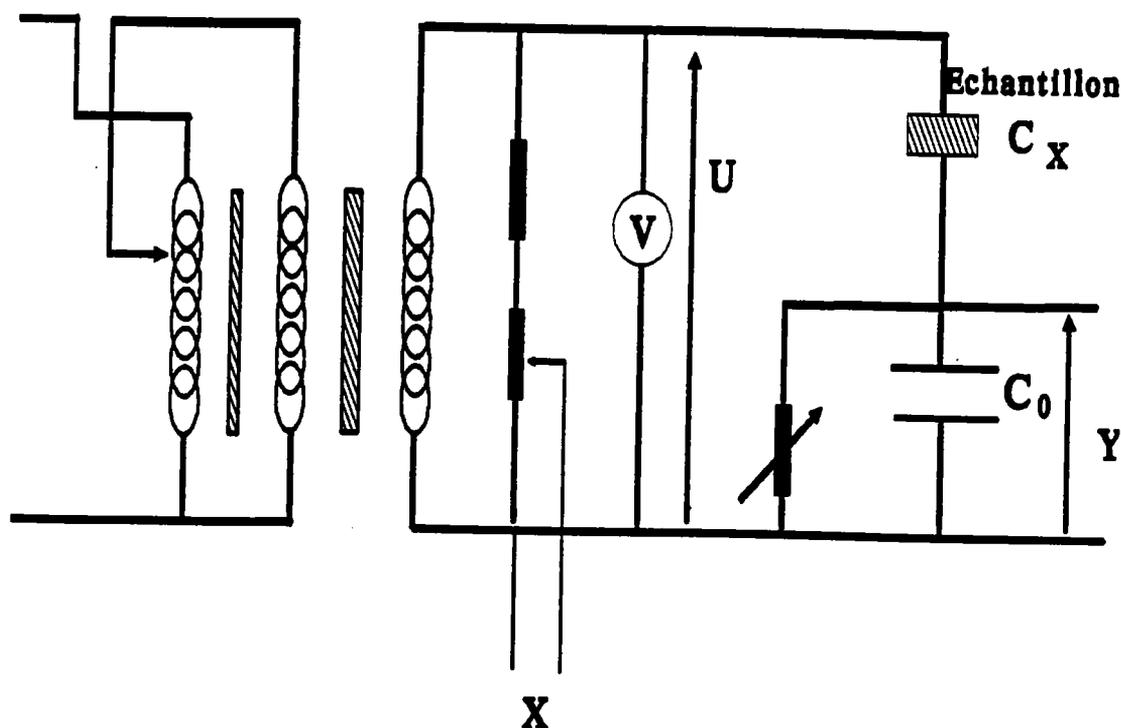


Figure 7 : Schéma du circuit électrique servant pour les mesures diélectriques

Description et principe.

Dans ce circuit la tension U crée aux bornes de l'échantillon C_x un déplacement de charges et donc une polarisation induite. Les armatures de C_0 et C_x , en contact, portent alors la même charge Q ($C_0 \gg C_x$); la tension aux bornes de C_0 est alors:

$$U_y = \frac{Q}{C_0}$$

Nous pouvons calculer la polarisation induite dans l'échantillon par:

$$P_i = \frac{Q}{S} = \frac{C_0 U_y}{S}$$

où S est la surface des faces électrodées du cristal.

Dans le cas où la tension U appliquée à l'échantillon est sinusoïdale, la tension U_y le sera aussi. Nous observons alors sur l'écran d'un oscilloscope, le comportement de la tension U_y en fonction de la tension U , en d'autres termes, le comportement de la polarisation induite dans l'échantillon par la tension U , en fonction de celle-ci. Nous observons alors un cycle d'hystérésis comme le montre le cliché 1

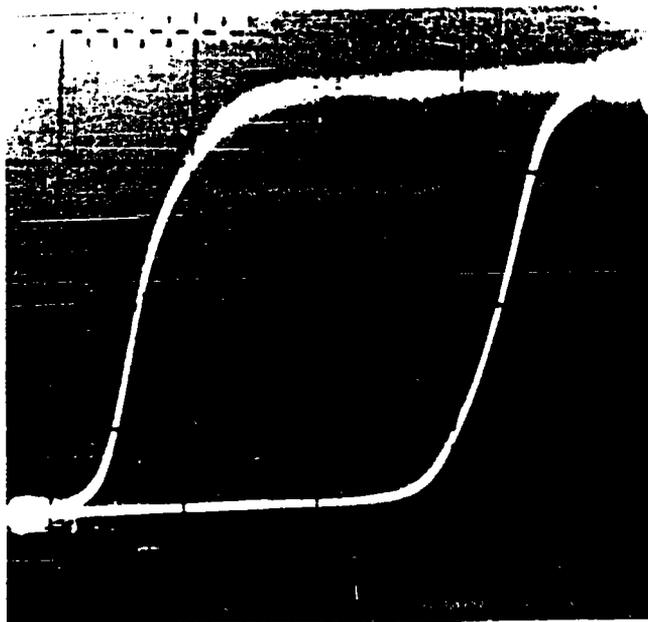


Photo 1 : Cycle d'hystérésis observé lors de mesures diélectriques.

Un tel cycle nous fournit la polarisation spontanée P_s , et la polarisation rémanente P_r , par:

$$P_s = \frac{U_{y \max} C_o}{S}$$
$$P_r = \frac{U_y (U = 0) C_o}{S}$$

ainsi que le champ coercitif E_c , pour lequel P_i est nulle.

Si on fait varier la tension crête à crête lors d'une mesure, nous faisons alors varier l'amplitude de la tension appliquée au cristal. Nous observons dans ce cas sur l'écran de l'oscilloscope un ensemble de cycles d'hystérésis, chacun correspondant à une tension crête donnée comme le montre la cliché 2 suivant.

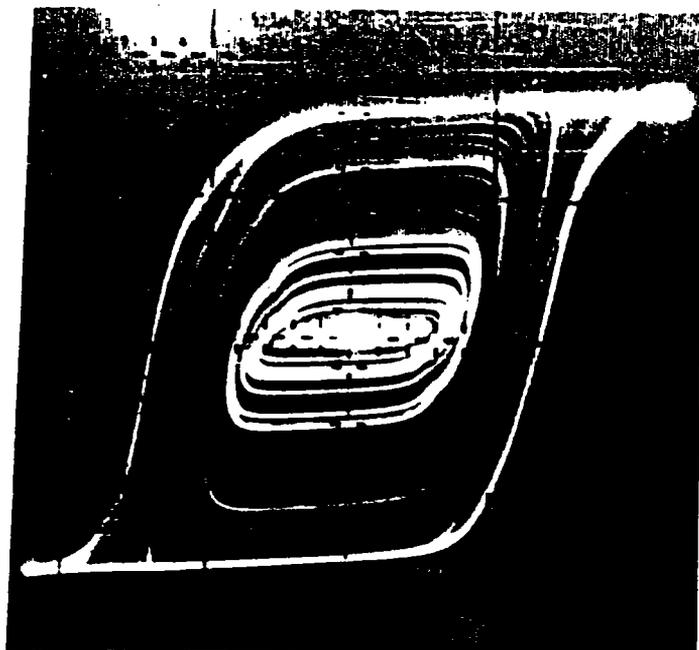


Photo 2 : Effet de la variation de l'amplitude de la tension appliquée au cristal sur le cycle d'hystérésis observé.

Nous pouvons en tirer, pour chaque tension crête, la polarisation induite dans l'échantillon. Nous pouvons alors représenter la polarisation induite en fonction de la tension

appliquée au cristal. Ceci est reporté sur la figure 8. La permittivité diélectrique ϵ_c est alors déterminée à partir de la courbe $P = f(E)$, par la formule:

$$\epsilon_c = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\Delta P(E)}{\Delta E}$$

La figure 9 reporte l'évolution de la permittivité diélectrique ϵ_c en fonction du champ E appliqué à l'échantillon.

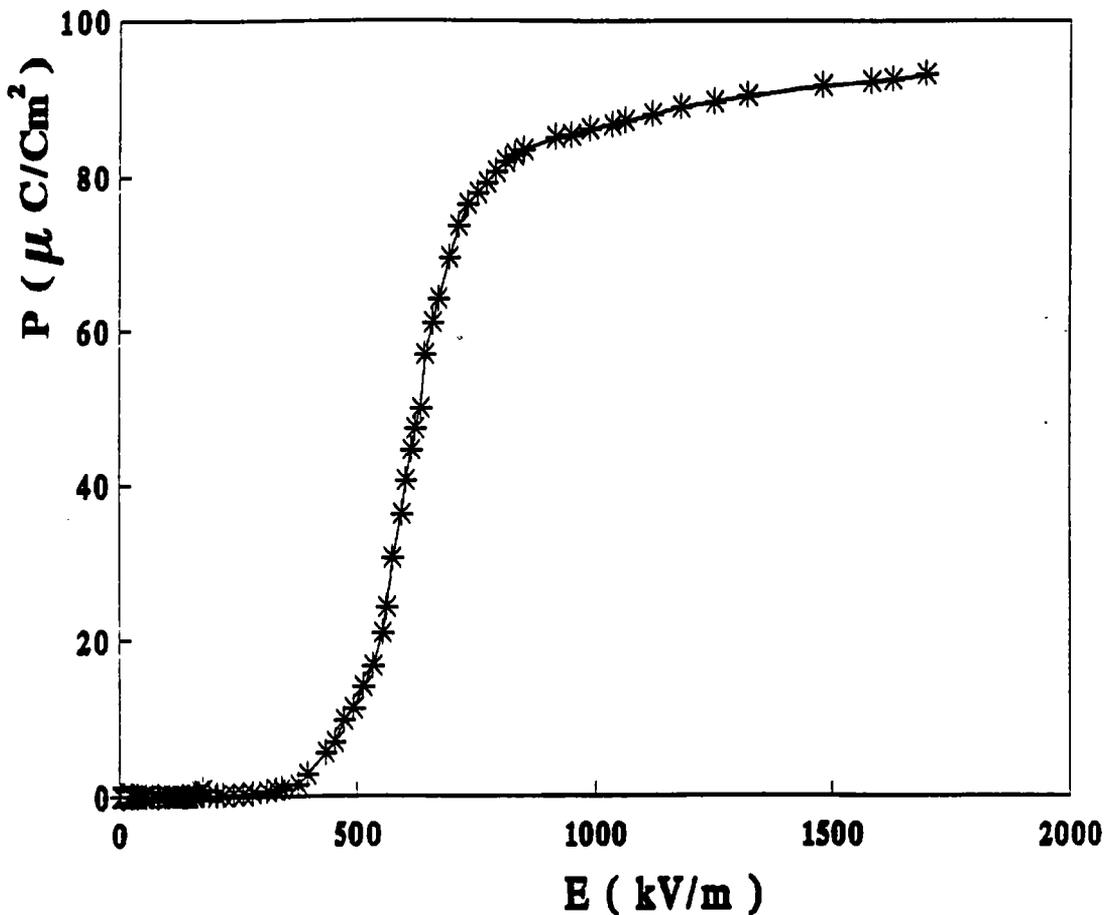


Figure 8 : Polarisation induite dans un cristal de PbTiO_3 en fonction du champ appliqué.

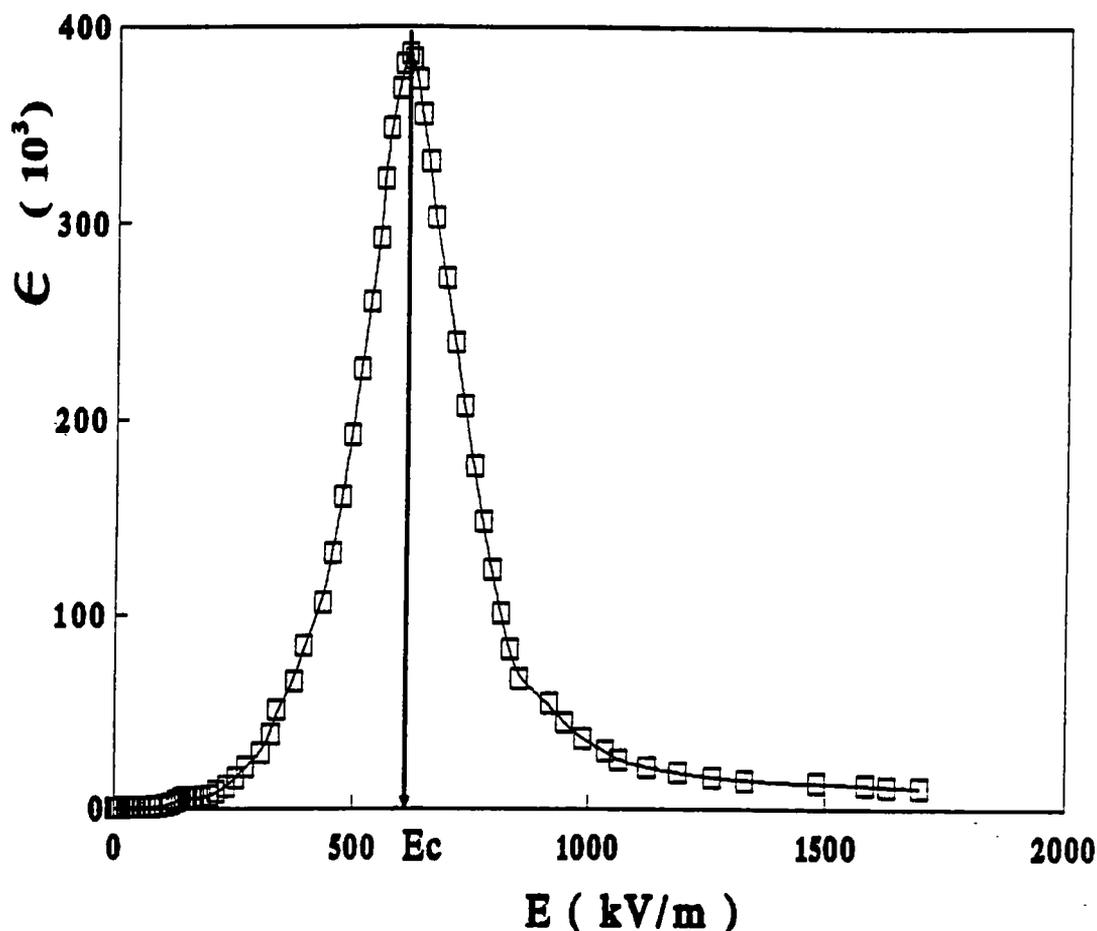


Figure 9 : Evolution de la permittivité diélectrique ϵ_c de PbTiO₃ en fonction du champ appliqué au cristal .

Les résultats des mesures diélectriques (faites à deux reprises), qui nous serviront dans l'interprétation des coefficients électro-optiques, sont résumés dans le tableau suivant.

Origine	Ps(μCcm^{-2})	Pr(μCcm^{-2})	$E_c(\text{kVCm}^{-1})$	$\epsilon_c(E=0)$
Mesure 1				107
Mesure 2 a	81	74	7	139
Mesure 2 b	83	76	6.6	136
(1)		75	6.75	126
(2)	83			
(3)	81			

(1): Gavril'yachenko (1970, 1971), (2) Bergman (1977),
(3) Burns (1973).

D. MESURES ELECTRO-OPTIQUES

D.1. EFFET ELECTRO-OPTIQUE DANS PbTiO₃.

A température ambiante, PbTiO₃ présente la symétrie C_{4v} (4mm). Le tenseur des coefficients électro-optiques s'écrit:

$$\mathbf{r} = \begin{bmatrix} \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{13} \\ \cdot & \cdot & r_{33} \\ \cdot & r_{42} & \cdot \\ r_{42} & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}$$

La technique de mesure des coefficients électro-optiques montée au laboratoire nous permet de mesurer soit le coefficient r_{42} , soit le coefficient r_c défini par:

$$r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13}$$

La taille, et les dimensions de l'échantillon dont nous disposons, ne permettent que la mesure du coefficient r_c . C'est l'une des conséquences de la difficulté de croissance de monocristaux de PbTiO₃. Nous nous sommes donc intéressés uniquement au coefficient combiné r_c .

Nous appliquons alors à notre échantillon un champ électrique dans la direction de l'axe ferroélectrique c , l'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_3 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_3 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_3 \right) z^2 = 1 \quad (1)$$

Les nouveaux indices de réfraction, en présence du champ appliqué $E(0,0,E)$, sont suivant les trois directions principales :

$$n_x = n_y = n_o - \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_3, \quad n_z = n_e - \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_3 \quad (2)$$

Pour une onde se propageant suivant la direction y, elle perçoit une biréfringence dans le plan (x,z) donnée par:

$$\begin{aligned} \Delta n_{xz} &= n_z - n_x \\ &= n_e - n_o - \frac{1}{2} n_e^3 \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right) E \\ &= \Delta n(O) - \frac{1}{2} n_e^3 r_e E \\ &= \Delta n(O) - \Delta n(E) \end{aligned} \quad (3)$$

où $\Delta n(O)$ est la biréfringence naturelle $n_e - n_o$ du cristal, et $\Delta n(E)$ est celle induite par le champ électrique par effet électro-optique.

Le retard de phase induit dans ce cas s'écrit:

$$\begin{aligned} \Gamma_{xz} &= \Gamma(O) + \Gamma(E) \\ &= \frac{2\pi L}{\lambda} \Delta n(O) - \frac{\pi L}{\lambda d} n_e^3 r_e V \end{aligned}$$

où: $E = \frac{V}{d}$, d étant la distance inter-électrodes, L est le trajet de l'onde dans l'échantillon et

V est la tension appliquée.

D.2. PREPARATION DE L'ECHANTILLON.

L'échantillon utilisé pour les mesures électro-optiques a pour dimensions 0.8*3.5*0.6 mm³.

Le cliché 3 suivant montre un cristal de PbTiO₃, du même bain que celui utilisé pour les mesures, avant traitements. Le cristal à été placé entre polariseur et analyseur, parallèles, d'un microscope. Cette photo montre des régions claires et d'autres sombres.

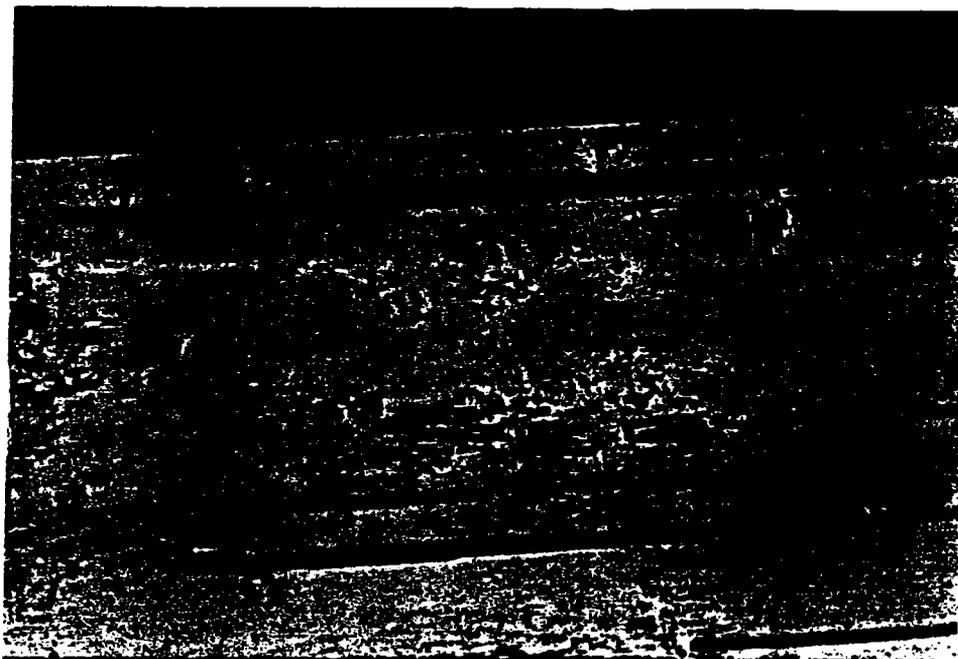


Photo 3 : Cristal de PbTiO_3 avant traitement ($\times 100$) entre polariseur et analyseur parallèles: vue du plan perpendiculaire à l'axe ferroélectrique. Les parties claires correspondent à des domaines parallèles à l'axe c (domaines a)
Les parties sombres sont des domaines c, où les dipôles sont parallèles à l'axe a ou b.

La photo met donc en évidence la présence de domaines à 90° . Des traitements thermiques peuvent éliminer ces derniers [Wojcik 1988], et obtenir des monocristaux monodomains. Notre cristal à subi ces traitements, nous disposons ainsi d'un cristal monodomaine.

D.2.1 Système d'électrodes.

Nous avons vu que la conductivité de PbTiO_3 à température ambiante est relativement élevée, et peut mener à des réactions chimiques entre le matériau et les électrodes lors de l'application de champs électriques, en particulier la diffusion dans le matériau d'éléments constituant les électrodes. Pour remédier à ces problèmes, nous avons choisi d'utiliser des électrodes bloquantes schématisées ci après.

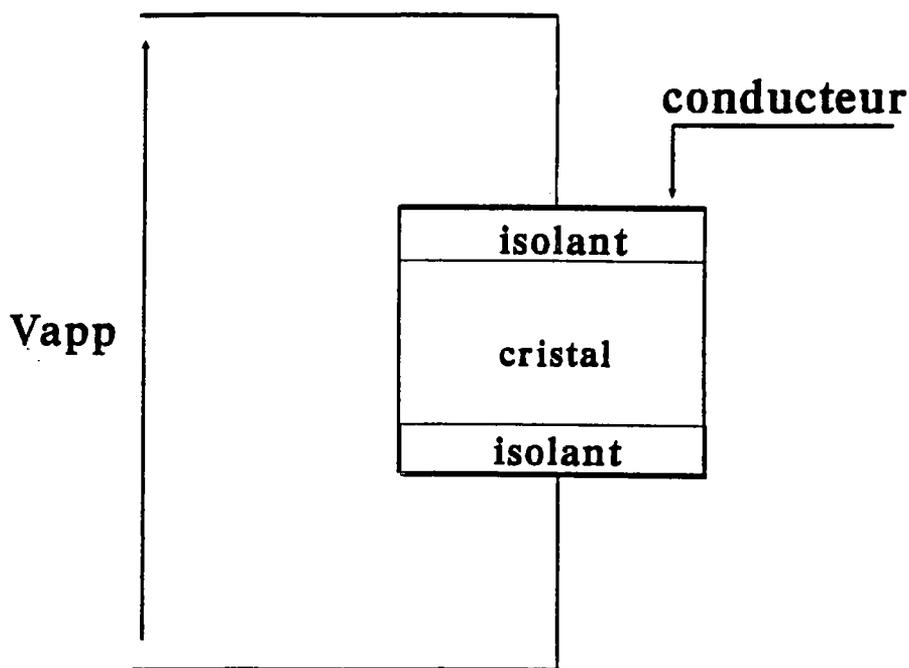


Figure 10 : Schéma des électrodes bloquantes.

a. Description des électrodes

L'électrode est formée d'un conducteur (Al), déposé sur un isolant (Mylar). L'ensemble est collé à l'échantillon par une colle isolante (vernis cryogénique: Bakélite). Les fils d'amenée de courant sont alors collés sur le conducteur à l'aide de la laque d'Argent. Le champ électrique vu par le cristal, n'est alors pas celui appliqué au bornes des électrodes, d'où la nécessité de calculer le champ réellement vu par le cristal (champ effectif).

b. Calcul du champ effectif.

Un champ électrique, continu ou de fréquence faible, appliqué au cristal induit une polarisation électrique dans celui ci. La polarisation induite dépend de la direction, de l'intensité, et de la fréquence du champ. Elle est d'origine:

- Electronique (déplacements des électrons par rapport au noyau).
- Ionique (déplacements des ions autour de leurs positions d'équilibre).
- Dipolaire (orientation des molécules ayant un moment dipolaire).
- De charges d'espace ou interfaciale (déplacements ou migration des ions dans le cristal).

Dans le cas où le temps d'application du champ est supérieur au temps de relaxation des phénomènes cités ci dessus, il provoque un champ dépolarisant dû aux charges créées dans le matériau. Ainsi, un état d'équilibre s'établit, il est schématisé par la figure 11 suivante.

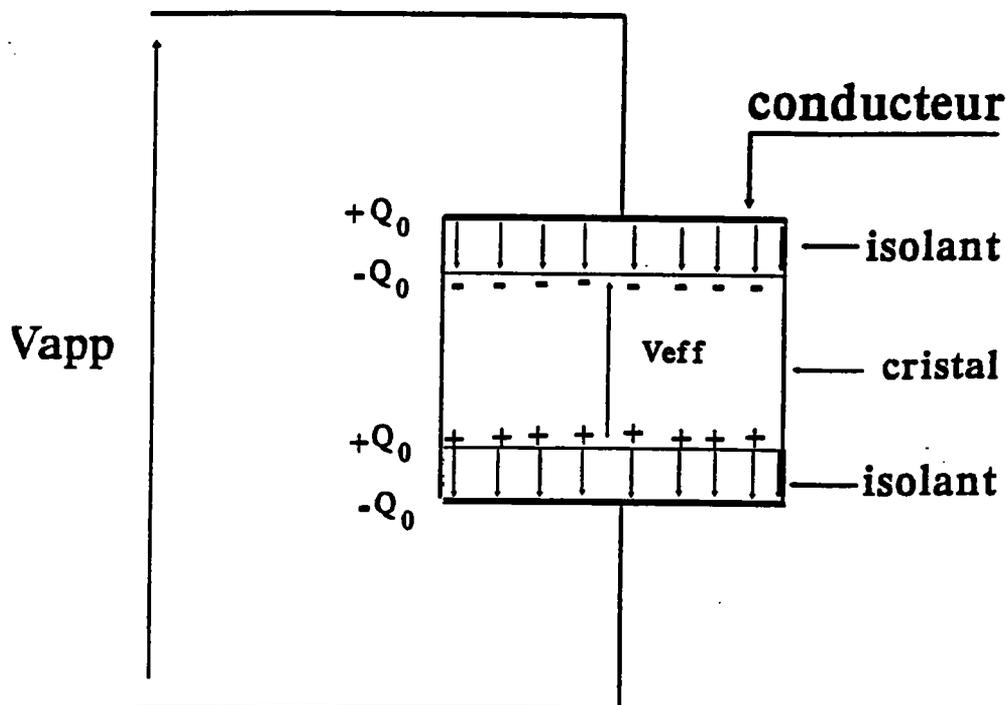


Figure 11 : Etat d'équilibre d'un échantillon comportant des électrodes bloquantes et soumis à un champ électrique externe.

V_{app} et V_{eff} sont respectivement les tensions appliquée à l'ensemble (cristal + électrodes isolantes), et vue par le cristal .

Si C_T est la capacité du condensateur (échantillon + électrodes), la tension appliquée V_{app} peut s'écrire en fonction de la charge totale créée:

$$V_{app} = \frac{Q_0}{C_T}$$

La charge Q_0 peut être écrite en fonction de la tension effective V_{eff} par:

$$Q_0 = C_s V_{eff}$$

où C_s est la capacité du condensateur formé par le cristal seul, d'où:

$$V_{\text{eff}} = \frac{C_T}{C_s} V_{\text{app}} \quad (5)$$

La connaissance du facteur de correction $\frac{C_T}{C_s}$ avec une bonne précision, nécessite la connaissance de la constante diélectrique ϵ_c (suivant l'axe c) de PbTiO₃, pour la détermination de C_s , par la formule bien connue $C_s = \epsilon_0 \epsilon_c S/\epsilon$. La valeur de C_T est déterminée par une mesure à l'aide d'un capacimètre, puisque nous ne pouvons déterminer l'épaisseur de l'isolant et de la colle utilisés.

Nous avons procédé de la manière suivante:

- Détermination de la constante diélectrique ϵ_c du cristal de PbTiO₃, et déduction de C_s .
- Montage des électrodes isolantes (Al+ Mylar + colle).
- Mesure de la capacité totale C_T .
- Calcul du rapport C_T/C_s .

Les mesures diélectriques précédentes nous ont fourni la valeur de la constante diélectrique. La mesure de la capacité C_T à été faite à l'aide du même capacimètre qui a servi pour la détermination de la constante ϵ_c . C'est pour cela que nous avons retenu la valeur 107 pour la constante diélectrique ϵ_c .

Nous trouvons en fin de compte pour le coefficient de correction:

$$\frac{C_T}{C_s} = 0.5454$$

C'est cette valeur qui sera utilisée par la suite dans la détermination du champ effectif vu par le cristal :

$$V_{\text{eff}} = \frac{C_T}{C_s} V_{\text{app}}$$

D.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Pour les mesures électro-optiques, la méthode utilisée est celle du suivi du point de doublement de fréquence (Chapitre III, § C.2.4.). Comme nous l'avons mentionné auparavant, nous ne nous sommes intéressés qu'au coefficient électro-optique r_c . Nous avons placé notre échantillon dans la configuration transversale schématisée par la figure 12 suivante.

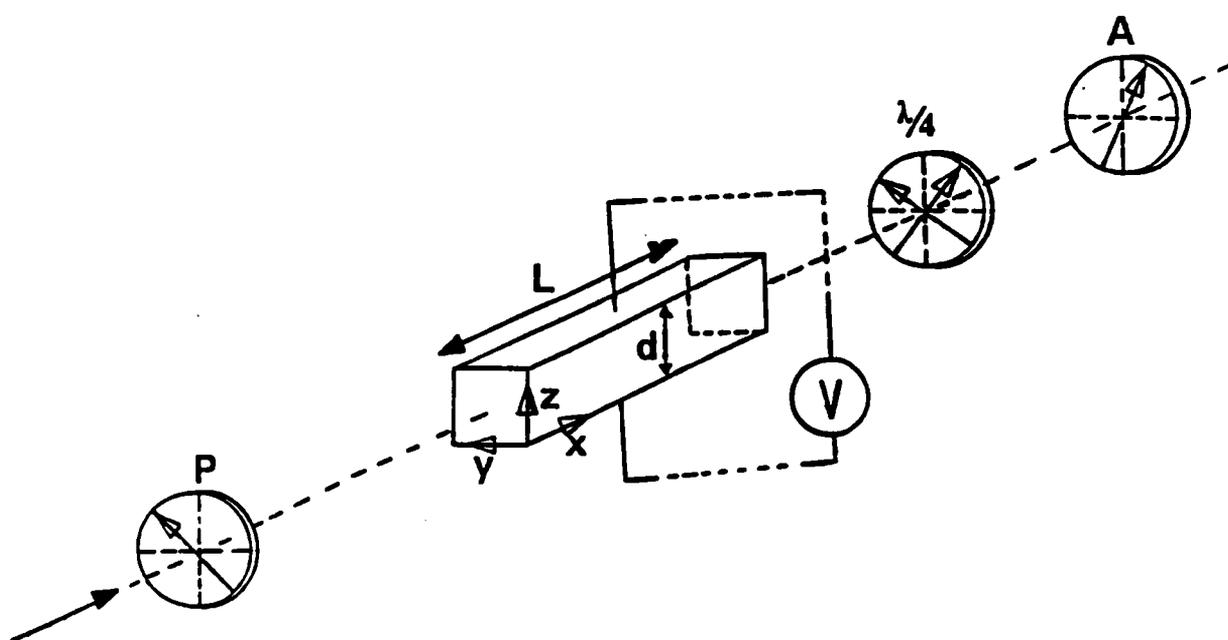


Figure 12 : Schéma du cristal inséré dans le dispositif optique pour la détermination du coefficient r_c .

Nous pouvons, ainsi, déterminer le retard de phase induit par le cristal. Ce retard est dû à une tension appliquée, par effet électro-optique, ou à tout autre facteur externe, tel la température, susceptible d'affecter les propriétés optiques du matériau. Cette

détermination du retard de phase, se fait par lecture directe de l'angle β_{2f} de l'analyseur, nécessaire à la compensation de ce retard.

Les mesures ont été faites en utilisant un Laser He-Ne (633nm).

D.3.1. Mesures en fonction de la tension.

Le comportement de l'angle β_{2f} de l'analyseur en fonction de la tension V_{dc} appliquée à l'échantillon est reporté sur la figure 13.

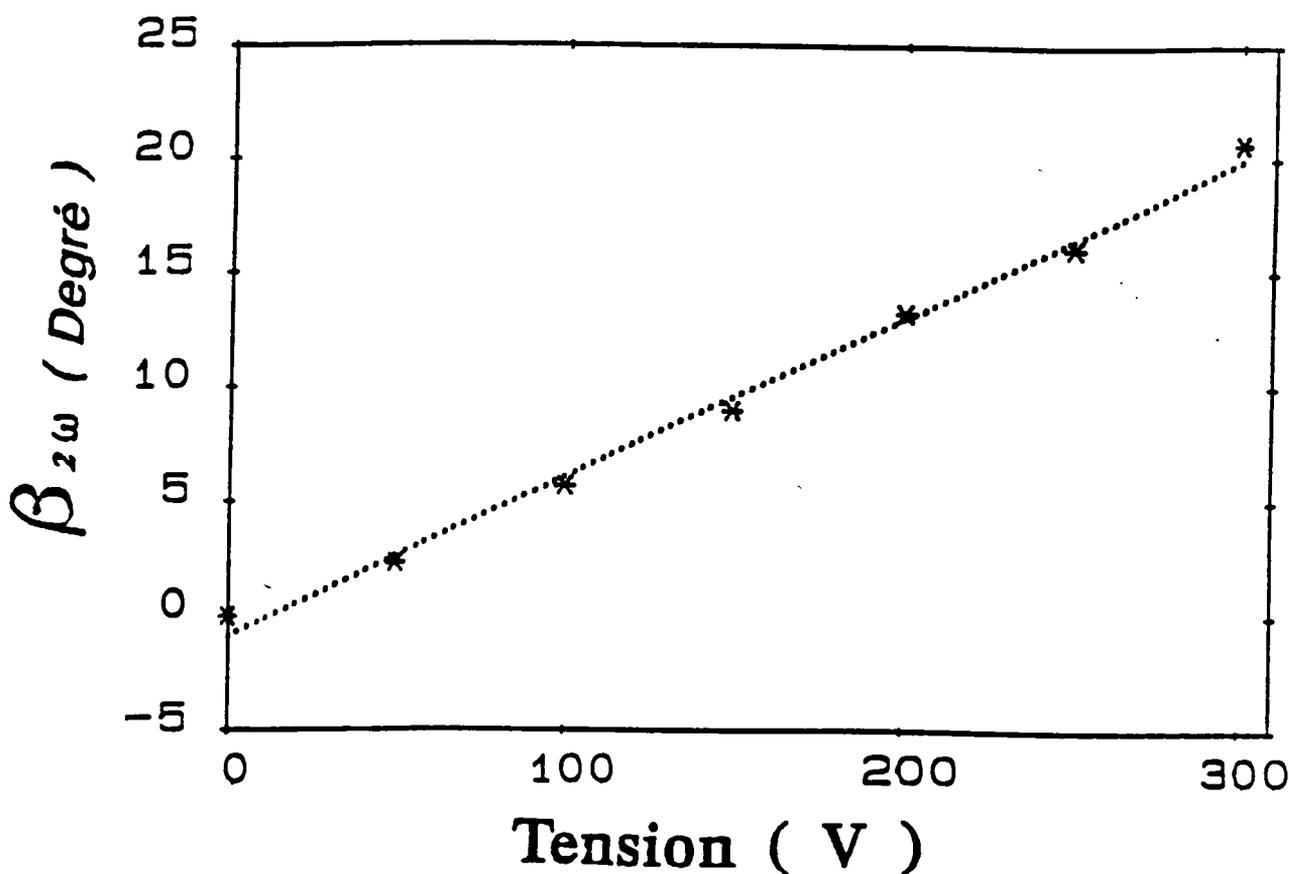


Figure 13 : Evolution de l'angle β_{2f} en fonction de la tension appliquée.

La dépendance de l'angle β_{2f} en fonction de la tension continue V_{dc} appliquée au matériau montre une très grande linéarité. Ainsi, le cristal de PbTiO₃ présente bien un effet électro-optique Pockels.

La pente de la droite de la figure 13 est :

$$\frac{\delta\beta_{2f}}{\delta V} = 0.06952 \text{ Degré Angle. V}^{-1}$$

Elle nous permet de calculer le coefficient électro-optique r_c , tenant compte du facteur de correction dans la tension appliquée, par la formule:

$$r_c = \frac{\lambda}{180} \frac{d}{Ln_e^3} \frac{\delta\Gamma}{\delta V} = \frac{2\lambda d}{180 \cdot Ln_e^3} \frac{C_s}{C_T} \frac{\delta\beta_{2f}}{\delta V} \quad (6)$$

Cette équation est déduite de la relation 4, où nous avons supposé que le retard de phase, dû à la variation de la biréfringence naturelle avec la température reste constant pendant la mesure. La valeur de l'indice de réfraction utilisée est $n_o = 2.659$ [Kaminow 1974]

Nous trouvons alors :

$$r_c = 8.11 \text{ pmV}^{-1}$$

Cette valeur a été déterminée pour une température de 24.3 °C stable, et une tension alternative appliquée à l'ensemble formé par le cristal et le système d'électrodes, de fréquence 1kHz d'amplitude crête à crête de 400 V.

Calcul d'erreur.

L'erreur relative sur le coefficient r_c s'écrit:

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta d}{d} + 3 \frac{\delta n_e}{n_e} + \frac{\delta\beta_{2f}}{\beta_{2f}} + \frac{\delta V}{V}$$

Le terme $\delta\beta_{2f}$ comprend une partie due à la lecture, ou erreur de positionnement, lors de la mesure, et une erreur due à la variation non contrôlée de la température pendant les mesures. Cette variation est induite par effet thermo-optique. La température peut en effet constituer une grandeur d'influence lors de mesures électro-optiques [Aillerie 1991],

nous devons envisager sa contribution dans nos calculs d'incertitudes.

Nous écrivons alors:

$$\frac{\delta r_e}{r_e} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta d}{d} + 3 \frac{\delta n_e}{n_e} + \frac{\delta \beta_{2f}}{\beta_{2f}(E)} + \frac{d\beta_{2f}}{dT} \frac{\delta T}{\delta \beta_{2f}(E)} + \frac{\delta V}{V}$$

Ceci nécessite la connaissance du terme $\frac{d\beta_{2f}}{dT}$.

La détermination de $\frac{d\beta_{2f}}{dT}$ revient à la détermination de $\frac{d(\Delta n(O))}{dT}$ qui

correspond à la variation de la biréfringence naturelle en température. En effet :

$$\beta_{2f}(T) \Big|_{E=0} = \frac{\pi L}{\lambda} \Delta n(E=0, T)$$

Nous avons déterminé l'évolution du paramètre β_{2f} en fonction de la température, au voisinage de la température ambiante, et ce lorsqu'aucun champ continu n'est appliqué à l'échantillon.

D.3.2. Détermination de la variation de la biréfringence naturelle en fonction de la température.

La figure 14 illustre la variation de l'angle β_{2f} nécessaire à la compensation du retard de phase dû à une variation de la température .

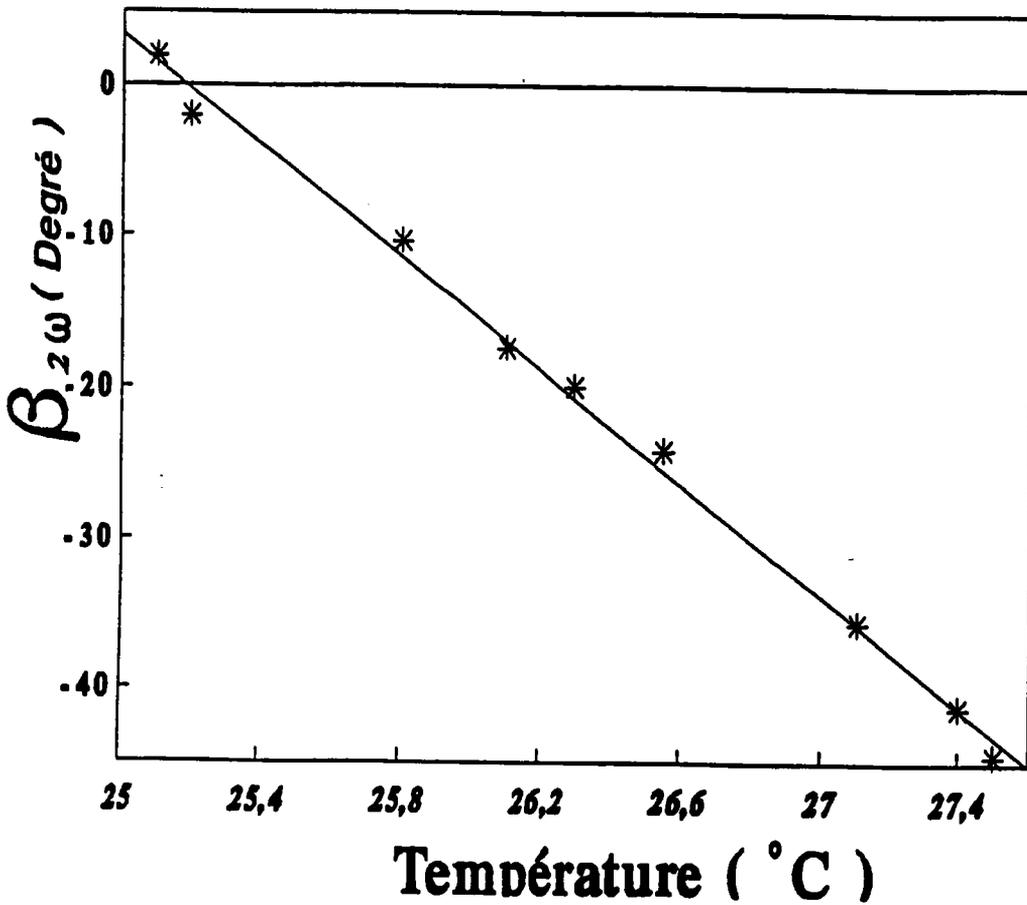


Figure 14 : Variation de l'angle β_{2f} avec la température.

L'angle β_{2f} est exprimé, dans ce cas, par:

$$\beta_{2f}(E=0, T) = \frac{\pi L}{\lambda} \frac{d(\Delta n(O))}{dT} \Delta T$$

Nous pouvons alors en déduire $\left. \frac{d\beta_{2f}(T)}{dT} \right]_{E=0}$, et $\frac{d(\Delta n(O))}{dT}$.

$\left. \frac{d\beta_{2f}(T)}{dT} \right]_{E=0}$ n'est autre que la pente de la droite représentée par la figure 14, soit

$$\left. \frac{d\beta_{2f}(T)}{dT} \right]_{E=0} = 18.67 \text{ Degré angle}^\circ\text{C}^{-1}$$

d'où la variation de la biréfringence naturelle donnée par:

$$\frac{d(\Delta n(O))}{dT} = \frac{\lambda}{\pi L} \left. \frac{d\beta_{2f}(T)}{dT} \right]_{E=0}$$

l'application numérique, avec $L = 3.5 \text{ mm}$ et $\lambda = 633\text{nm}$, nous donne:

$$\frac{d(\Delta n(O))}{dT} = (1.87 \pm 0.03)10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}.$$

Cette valeur peut être comparée aux valeurs données par Mabud [1979], Kleemann [1986], Kobayashi [1980] et Singh [1972], qui sont respectivement 5.10^{-6} , $2.4.10^{-5}$, $1.3 10^{-5}$, et $2.3 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Nous pouvons comparer aussi cette valeur déterminée à celle trouvée pour BaTiO₃ ($1.42 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$).

Ainsi, pour les échantillons particuliers étudiés, une variation de température de $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ($\pm 0.05 \text{ } ^\circ\text{C}$), induit une variation de l'angle β_{2f} de 17 degré angle pour l'échantillon de BaTiO₃ . alors que pour l'échantillon de PbTiO₃ cette variation n'est que de 1.8 degré angle, qui est du même ordre de grandeur que l'erreur commise dans la détermination de l'angle β_{2f} (liée à la sensibilité de la méthode).

Nous pouvons maintenant calculer l'incertitude sur le coefficient r_c :

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = \frac{\delta L}{L} + \frac{\delta d}{d} + 3 \frac{\delta n_e}{n_e} + \frac{\delta \beta_{2f}}{\beta_{2f}(E)} + \frac{d\beta_{2f}}{dT} \frac{\delta T}{\beta_{2f}(E)} + \frac{\delta V}{V}$$

Nous trouvons finalement :

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = 9\%$$

Cependant, si l'effet thermo-optique n'était pas pris en compte, nous aurions trouvé seulement :

$$\frac{\delta r_c}{r_c} = 4\%$$

Finalement on obtient:

$$r_c = (8.1 \pm 0.7) \text{ pmV}^{-1} \text{ à } 9 \% \text{ près}$$

D.3.3. Effet des cycles de tensions

Après la première expérience sur le cristal "vierge", des mesures de l'angle β_{2f} en fonction de la tension appliquée sont faites pour des cycles 0,-300, 0 , 300, puis 0 V. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 15 suivante.

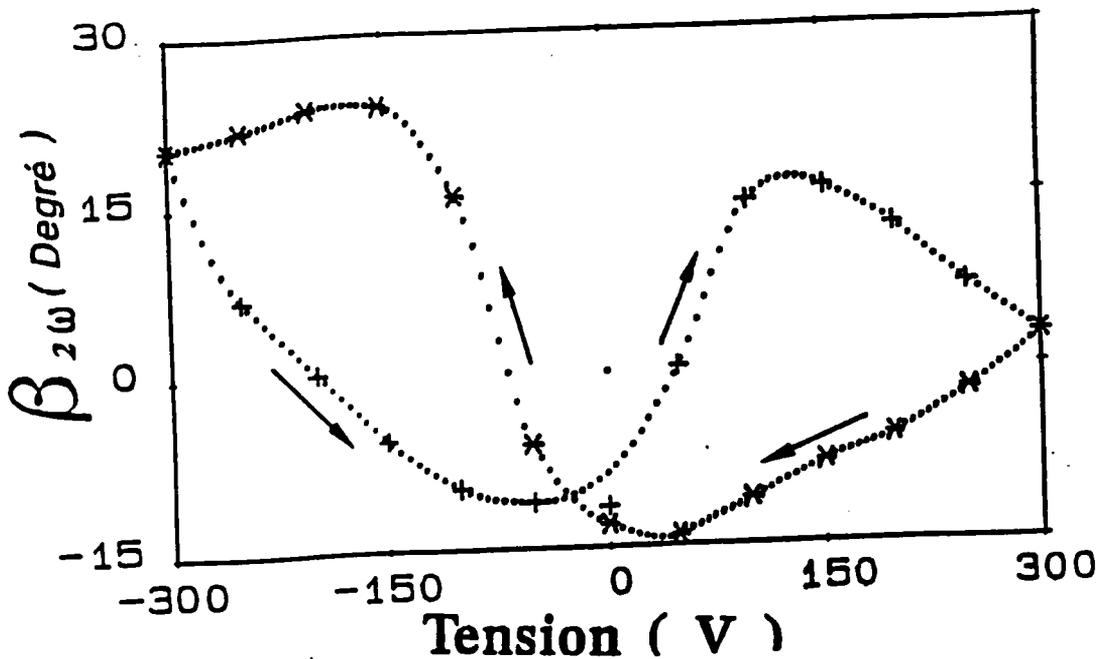


Figure 15 : Effet des cycles de tensions sur l'angle β_{2f} .

Nous constatons alors que le comportement de β_{2f} en fonction de la tension appliquée n'est plus linéaire, et l'angle $\beta_{2f}(0)$, qui correspond à $V_{dc} = 0V$ (pris initialement égal à 0), devient différent de zéro.

Ce même phénomène a été observé sur des céramiques PLLZT [Masuda 1985] et sur des céramiques PLZT [Adachi 1983], [Haertling 1971,1987], [Rupp 1989], et [Land 1970]. Ces composés présentent généralement un effet mémoire [Haertling 1971,1987],[Masuda 1985].

Dans un deuxième temps, nous avons appliqué au cristal de $PbTiO_3$, pendant un bref instant une tension continue, puis relevé l'angle β_{2f} de l'analyseur avant, pendant, et après application et suppression de la tension continue. Nous obtenons le résultat illustré sur la figure 16:

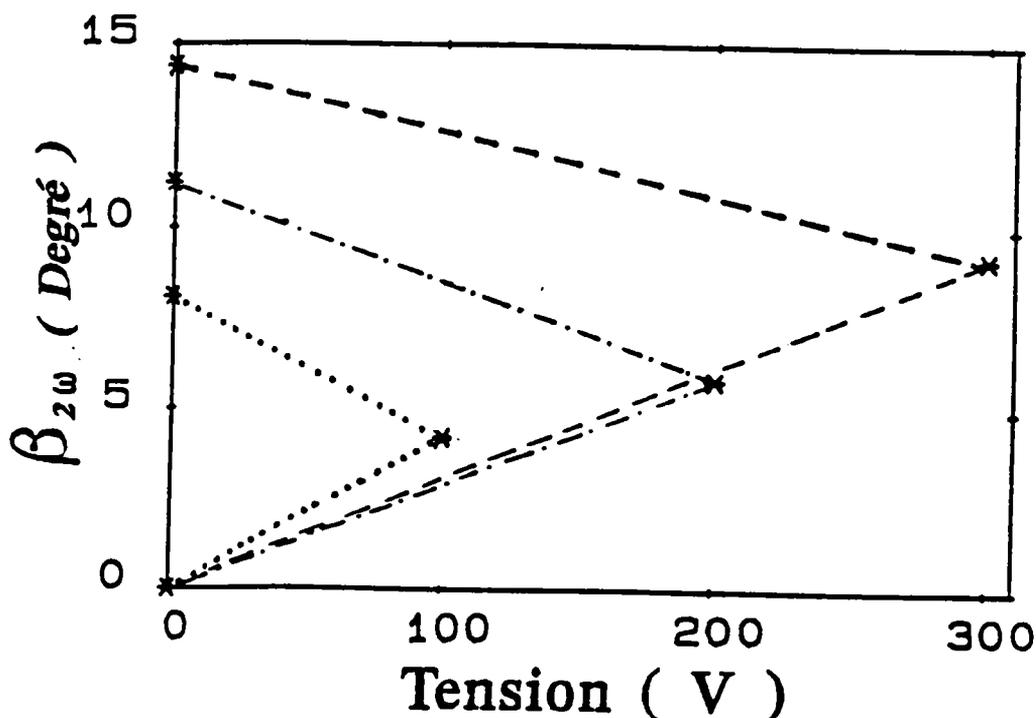


Figure 16 : Dépendance de l'angle de rémanence β_{2f} en fonction de la tension maximale appliquée au cristal.

Nous remarquons que même après suppression de la tension continue, l'angle β_{2f} , qui dépend de l'amplitude de la tension, augmente et atteint une valeur différente de la valeur avant application de la tension. Ceci montre que PbTiO₃ présente une biréfringence rémanente induite par le champ électrique. C'est un effet mémoire qui admet un temps de relaxation très grand (environ un jour).

Si nous reprenons la figure 16, nous observons que l'angle β_{2f} est une fonction quadratique de la tension appliquée; cette forme quadratique est asymétrique par rapport à la droite $V = 0V$. Ceci laisse penser que dans ce cas un effet électro-optique Kerr est superposé à l'effet électro-optique Pockels (cas des céramiques PLZT [Adachi 1983], [Haertling 1971], et [Masuda 1985]).

En tenant compte des deux effets électro-optiques Pockels et Kerr, l'équation de l'ellipsoïde des indices, dans la configuration considérée, s'écrit:

$$\left[\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_3 + R_{13}E_3^2 \right] x^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_3 + R_{13}E_3^2 \right] y^2 + \left[\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 + R_{33}E_3^2 \right] z^2 = 1$$

où R_{ij} sont les éléments du tenseur des coefficients électro-optiques quadratiques.

Dans notre cas de mesure, où la lumière se propage suivant l'axe y , polarisée dans le plan (x,z) à 45° de l'axe z , le retard de phase induit par le champ électrique entre les composantes principales de la polarisation suivant x et z est:

$$\Gamma_x(E) = 2\delta\beta(E) = \frac{\pi L}{\lambda} n_o^3 r_c \frac{V}{d} + \frac{\pi L}{\lambda} n_o^3 R_c \frac{V^2}{d^2}$$

$$\text{où : } R_c = R_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 R_{13}$$

Un ajustement des données de la figure 13 en un polynôme du second degré, pour les tensions croissantes, entre -300 et 100V, et pour les tensions décroissantes entre -100 et 300V nous fournit les termes $\frac{\pi L}{\lambda d} n_o^3 r_c$ et $\frac{\pi L}{\lambda d^2} n_o^3 R_c$.

nous pouvons en déduire les coefficients r_c et R_c , on trouve:

$$r_c = 7.67 \text{ pmV}^{-1} \text{ et } R_c = 0.72 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2\text{V}^{-2}.$$

E. DISCUSSION

E.1. COMPARAISON AVEC DES CERAMIQUES.

Les céramiques PZT et PLZT ont été largement étudiées durant ces dernières années. L'évolution de ces matériaux ainsi que leurs applications ont un grand impact dans le domaine de l'optique, et plus précisément dans les applications électro-optiques comme le montre les diagrammes de phase de la figure 17.

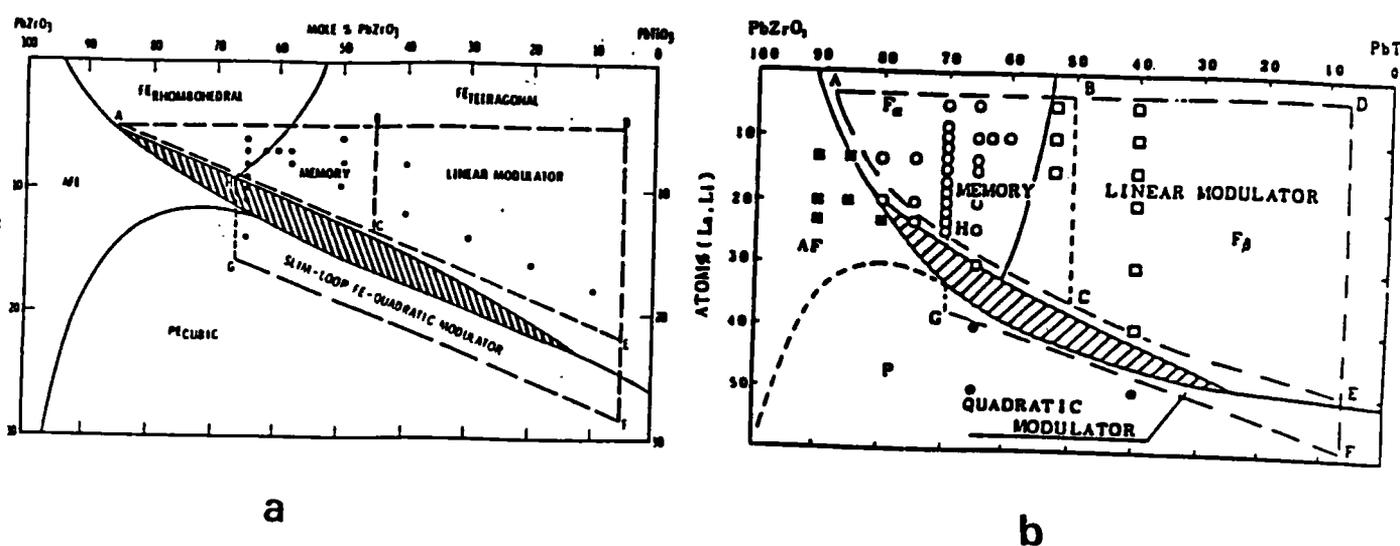


Figure 17 : Diagramme de phase a) PLZT, b) PLLZT, indiquant les propriétés optiques des composés à température ambiante.

Le tableau suivant reporte les résultats des études faites sur les composés céramiques PLZT et PLLZT, déduits de la littérature, ainsi que les résultats obtenus lors de notre étude sur PbTiO₃.

Composé	$r_c(\text{pm V}^{-1})$	$R_c(10^{-16} \text{ m}^2\text{V}^{-2})$	Référence
PbTiO ₃ (1) (2)	8,11 7,67	0,072	Présent travail
PbTiO ₃	$r_{13} = 13.8$ $r_{33} = 5.6$		[Singh 1971]
PZT 60/40	24,0	$1,10^{-2}$	Guanghua[1988]
PLLZT 20/40/60	109,0	8,96	Masuda[1985]

Tableau 3: Tableau de comparaison des coefficients électro-optiques de PbTiO₃ et de céramique PZT et PLLZT

- 1) Nos mesures sur cristal vierge.
- 2) Mesures faites sous cycle de tension.

On peut remarquer que la substitution du Titane par le Zirconium, et / ou le Plomb par le Lithium et le Lanthane semble faire augmenter la valeur du coefficient électrooptique r_c . Cette augmentation est plus grande dans le cas de la substitution du Plomb (même pour des faibles concentrations) que dans le cas de la substitution du Titane. Nous remarquons aussi que ces composés à base de Plomb présentent les deux effets électrooptiques à savoir Pockels et Kerr. Le rôle, apparemment très important, que peut jouer le Plomb, dans le comportement diélectrique, et surtout optique, de ces composés n'est pas complètement déterminé, et les débats restent ouverts.

E.2. DETERMINATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES f ET g ET VALIDITE DU MODELE DE DIDOMENICO.

Reprenons les relations liant les coefficients électro-optiques de polarisation et de champ :

$$r_{ijk} = \epsilon_0 (\epsilon_k - 1) f_{ijk} \tag{6}$$

$$R_{ijkl} = \epsilon_0^2 (\epsilon_k - 1) (\epsilon_l - 1) g_{ijkl}$$

f_{ijk} , et g_{ijkl} sont les coefficients électro-optiques linéaire et quadratique respectivement.

D'après le modèle proposé par Didomenico et Wemple (1969), l'effet électro-optique linéaire Pockels que présente un oxyde perovskite ABO_3 dans sa phase tétragonale, peut être défini comme un prolongement de l'effet électro-optique quadratique ou Kerr dans la phase cubique induit par la polarisation spontanée (Chapitre II). Nous pouvons écrire pour $PbTiO_3$:

$$f_{33} = 2g_{11}P_s$$

$$f_{13} = 2g_{12}P_s$$

$$f_{51} = g_{44}P_s$$

$$\Delta n = -n_o^3 \frac{(g_{11} - g_{12})}{2\xi^3} P_s^2 \tag{7}$$

Δn est la biréfringence due à l'apparition de la polarisation spontanée P_s dans la phase tétragonale.

A partir des équations 6 et 7 nous pouvons déduire

$$r_{ijk} = 2\varepsilon_o (\varepsilon_k - 1) \frac{g_{ijk}^{eff}}{\xi^3} P_s$$

soit:

$$r_{13} = 2\varepsilon_o (\varepsilon_c - 1) \frac{g_{12}}{\xi^3} P_s$$

$$r_{33} = 2\varepsilon_o (\varepsilon_c - 1) \frac{g_{11}}{\xi^3} P_s$$

$$r_{42} = \varepsilon_o (\varepsilon_a - 1) \frac{g_{44}}{\xi^3} P_s$$

Connaissant $r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^3 r_{13}$ et ε_c (mesurés), nous pouvons à l'aide des

relations 6 déterminer le coefficient f_c défini par:

$$f_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^3 r_{13}$$

soit:

$$f_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e}\right)^3 r_{13} \approx f_{33} - f_{13}$$

Application numérique:

$$f_c = 6.41 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{C}$$

Or d'après les équations 7 on peut écrire le coefficient f_c sous la forme:

$$f_c \approx f_{33} - f_{13} \approx 2(g_{11} - g_{12})P_s$$

$$\text{soit: } g_{11} - g_{12} \approx \frac{f_c}{2P_s}$$

Application numérique:

$$g_{11} - g_{12} = 0.00396 \text{ m}^4/\text{C}^2$$

Les valeurs de $g_{11} - g_{12}$ dans la littérature sont $0.002 \text{ m}^4/\text{C}^2$ [Kleemann 1986], $0.003 \text{ m}^4/\text{C}^2$ [Thacher 1970], et $0.005 \text{ m}^4/\text{C}^2$ donnée par Mabud [Mabud 1979].

D'après les relations 7, nous pouvons calculer la biréfringence naturelle de PbTiO_3 dans la phase ferroélectrique:

$$\Delta n = -n_o^3 \frac{(g_{11} - g_{12})}{2\xi^3} P_i^2$$

ξ est généralement peu différent de 1. Nous trouvons alors:

$$\Delta n = 0.022.$$

Cette valeur est plus grande que les valeurs expérimentales trouvées dans la littérature. En fait, dans l'expression de la biréfringence naturelle, il faut tenir compte d'une composante élasto-optique due à la différence entre le rapport c/a , des paramètres de maille, dans la phase paraélectrique et ferroélectrique [Mabud 1979]. Dans ce cas la biréfringence naturelle due à la transition de phase PE-FE s'écrit (Chapitre II, § B):

$$\Delta n_{ac} = \frac{n_o^3}{2} \left\{ (p_{11} - p_{12}) \left(\frac{c}{a} - 1 \right) + (g_{11} - g_{12}) P_i^2 \right\}.$$

où p_{11} et p_{12} sont des éléments du tenseur des coefficients élasto-optiques.

En utilisant les valeurs de Mabud et Glazer (1979) :

$$p_{11} - p_{12} \approx 0.07, \text{ et } c/a \approx 1.065$$

nous trouvons:

$$\Delta n_{ac} \approx 0.017$$

valeur que nous pouvons comparer à celle mesurée par Kleemann et Schäfer (1986) qui est

$\Delta n_{ac} \approx 0.014$ à température ambiante.

Nous pouvons alors conclure que le modèle proposé par Didomenico [1969] s'applique aussi dans le cas de PbTiO₃. Ceci nous permettra de déduire d'autres coefficients de PbTiO₃.

En effet, nous admettons que $g_{11} - g_{12} \approx g_{44}$, ce qui suppose que le matériau est isotrope dans sa phase centrosymétrique ($g_{11} - g_{12} - g_{44} \approx 0$) [Didomenico 1969]. Ceci devrait être le cas de PbTiO₃, nous pouvons alors déterminer le coefficient $f_{51} = f_{42}$, soit:

$$f_{42} = g_{44}P_s = (g_{11} - g_{12})P_s$$

Application numérique

$$f_{42} = 0.0032 \text{ m}^2/\text{C}$$

Nous pouvons en déduire le coefficient électro-optique r_{42} par:

$$r_{42} = \epsilon_0(\epsilon_a - 1)f_{42}$$

En utilisant la valeur aux basses fréquences de $\epsilon_a = 210$ donnée par Gavrilachenko[1970], ou celle donnée par Turik [1977] $\epsilon_a = 140$.

nous trouvons la valeur du coefficient r_{42} libre (basses fréquences):

$$r_{42} \approx 5.96 \text{ pm/V} \text{ ou } r_{42} \approx 3.96 \text{ pm/V}.$$

A partir de la valeur de $g_{11} - g_{12}$ déterminée dans la phase paraélectrique nous pouvons déduire le terme $R_{11} - R_{12}$ dans cette phase via la relation:

$$R_{11} - R_{12} = \epsilon_0^2(\epsilon_a - 1)^2(g_{11} - g_{12})$$

soit:

$$R_{11} - R_{12} = 1.35 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$$

ou
$$R_{11} - R_{12} = 0.6 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{V}^2$$

Le même type de raisonnement dans la phase ferroélectrique nous permet de déduire le terme $g_{13} - g_{33}$ dans la phase ferroélectrique, connaissant le coefficient électro-optique quadratique R_c :

soit :

$$g_{13} - g_{33} = R_c / \epsilon_0^2 (\epsilon_c - 1)^2$$

Application numérique:

$$g_{13} - g_{33} = 5.03 \text{ m}^4/\text{C}^2.$$

"Les lions ont une grande force, mais elle leur serait inutile si la nature ne leur avait pas donné les yeux"

Montesquieu

CHAPITRE VII

CONCLUSION ET PERSPECTIVES - DISCUSSION

Dans ce chapitre nous résumons les résultats obtenus pour les trois composés étudiés. Ces composés sont comparés entre eux, et avec d'autres cristaux, en particulier: le LiNbO_3 qui est le plus utilisé, et KTP qui est le plus prometteur. Cette comparaison est axée vers les applications technologiques des propriétés électro-optiques en donnant les avantages et les inconvénients de l'utilisation de chaque composé, pour différentes configurations, avec une analyse des figures de mérite pour chaque application. Nous présentons aussi un modèle phénoménologique de dépendance en température des coefficients électro-optiques.

DISCUSSION.

A. RESUME DES RESULTATS - TABLEAU DE COMPARAISON

Le tableau suivant reporte des paramètres des composés étudiés :KDP, BaTiO₃ , et PbTiO₃, ceci dans le but d'effectuer une comparaison entre ces composés.

Paramètres à température ambiante (TA)	KDP	PbTiO ₃	BaTiO ₃ (pur)
$\epsilon_a(\text{BF})$	42	140-210	3600
$\epsilon_c(\text{BF})$	21	107-130	135
$r_c(\approx \text{TA})(\text{pm/V})$	$r_{63} = 11.8$	8.11	92
$r_{42}(\approx \text{TA})(\text{pm/V})$	$r_{41} = 8.77$	≈ 6	1800
$n_e(633\text{nm})$	1.51	2.659	2.36
$n_o(633\text{nm})$	1.47	2.668	2.41
$f_{42}(\text{m}^2/\text{C})$	$f_{63} = 0.0591$	$0.32 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$g_{44} \approx g_{11} - g_{12}$	$g_{33} = -0.16 \text{ m}^4\text{C}^{-2}$	$0.396 \cdot 10^{-2}$	0.014
$P_s(\mu\text{C}/\text{cm}^2)$	0	83	≈ 25
$\frac{\delta \Delta n}{\delta T} (\text{°C}^{-1})$	$1.5 \cdot 10^{-5}$	$1.87 \cdot 10^{-5}$	$1.42 \cdot 10^{-4}$
$\frac{\delta \Delta n}{\delta E} (\text{m/kV})$	(1) $2.048 \cdot 10^{-9}$	(2) $7.62 \cdot 10^{-9}$	(2) $6.04 \cdot 10^{-7}$

Tableau I Résumé des résultats obtenus lors de notre étude (1) configuration transversale (r_{63}), (2) configuration transversale (r_c)

En examinant ce tableau nous pouvons remarquer que :

- PbTiO_3 présente des indices de réfraction et une polarisation spontanée grands, comparés à ceux de BaTiO_3
- Les permittivités diélectriques selon l'axe c sont pratiquement égales pour les deux composés, alors que le coefficient électro-optique r_c correspondant est plus grand dans le cas de BaTiO_3 que dans le cas de PbTiO_3 .
- La permittivité diélectrique selon l'axe a, et le coefficient électro-optique correspondant r_{42} sont supérieurs dans le cas de BaTiO_3 .

On peut en déduire que le fait d'avoir une polarisation spontanée élevée suffirait pour avoir des indices de réfraction élevés (voir n_e et n_o). cependant, une polarisation spontanée élevée, même en présence de larges valeurs de permittivités diélectriques, ne peuvent pas toujours assurer de larges valeurs de coefficients électro-optiques (voir r_{42}), [Günter 1986].

En fait, il faut tenir compte de la dynamique cristalline du matériau (phonon, mode mou, et relaxateurs). En effet, a température ambiante, le BaTiO_3 présente des phénomènes de relaxation responsables des valeurs élevées des coefficients électro-optiques, et dont la force de relaxateurs augmente lorsqu'on se rapproche de la température de transition [Laabidi 1991], alors que le PbTiO_3 montre un phonon (mou). Aussi le domaine de température dans lequel se situe la mesure des coefficients électro-optiques doit être pris en considération. En effet si on observe le comportement en température des permittivités diélectriques, et des coefficients électro-optiques, au voisinage de la température ambiante (par exemple dans le cas de BaTiO_3 , figure 5, et figure 18 chapitre V), on remarque que les paramètres ϵ_c ϵ_a r_c et r_{42} ont le même comportement en température. ϵ_a et r_{42} ont une variation plus importante que celle de ϵ_a et r_c . Cependant on n'observe pas d'importantes variations des permittivités diélectriques en fonction de la température, au voisinage de la température ambiante dans le cas du PbTiO_3 .

Dans le cas du BaTiO₃, la température de transition de la phase cubique (paraélectrique) à la phase quadratique (ferroélectrique) est voisine de la température ambiante, et puisque tous les paramètres physiques du matériau sont très sensibles à la température, au voisinage de la température de transition, les coefficients électro-optiques le seront aussi.

Ceci suggère un modèle d'interprétation présenté dans le paragraphe suivant.

B. INTERPRETATION : MODELE DE DESCRIPTION DE LA VARIATION DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES EN TEMPERATURE .

Considérons un matériau ferroélectrique, présentant une transition de phase structurale. La variation de l'imperméabilité B_{ij} est induite par la variation du paramètre d'ordre qui est la polarisation P du matériau. Dans la phase paraélectrique, la variation de l'imperméabilité s'écrit en fonction des coefficients électro-optiques quadratiques g par:

$$\delta B = gP^2$$

(nous avons évité les indices par commodité), P étant la variation de la polarisation du milieu.

Une variation de température dans la phase paraélectrique, laisse le milieu optiquement isotrope, tout en induisant une polarisation pyroélectrique due aux déplacements des noyaux [Fousek 1986].

Nous pouvons alors considérer que les coefficients électro-optiques quadratiques g , dans la phase paraélectrique, ne varient pas ou varient peu avec la température.

Or l'effet électro-optique linéaire dans la phase ferroélectrique est un prolongement de l'effet électro-optique quadratique dans la phase paraélectrique [Didomenico et

Wemple[1969]. Nous écrivons les coefficients électro-optiques linéaires f dans la phase ferroélectrique sous la forme:

$$f = 2gP_s$$

où P_s est la polarisation spontanée du matériau.

Le coefficient électro-optique r s'écrit:

$$\begin{aligned} r &= \epsilon_0(\epsilon - 1)f \\ &= 2\epsilon_0(\epsilon - 1)gP_s \end{aligned}$$

Dans la théorie de Landau, P_s a une variation en température de la forme $(T - T_c)^{1/2}$, et celle de ϵ en $(T - T_c)^{-1}$, où T_c est la température de transition de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. Ainsi, le coefficient électro-optique r aura un comportement en température de la forme $(T - T_c)^{-1/2}$.

APPLICATION : BaTiO₃

Si nous considérons le coefficient r_{42} , nous pouvons l'écrire sous la forme :

$$r_{42} = A + B((T - T_c)^{-1/2}) \quad (1)$$

où A et B sont des constantes.

Un ajustement de nos données expérimentales du coefficient électro-optique r_{42} en une équation du type 1, nous permet d'avoir la température de transition, et les termes A et B . Nous trouvons pour la température de la transition de la phase orthorhombique à la phase quadratique $T_c = 12$ °C. Le résultat de cet ajustement ainsi que les valeurs expérimentales sont représentés sur la figure 1 suivante:

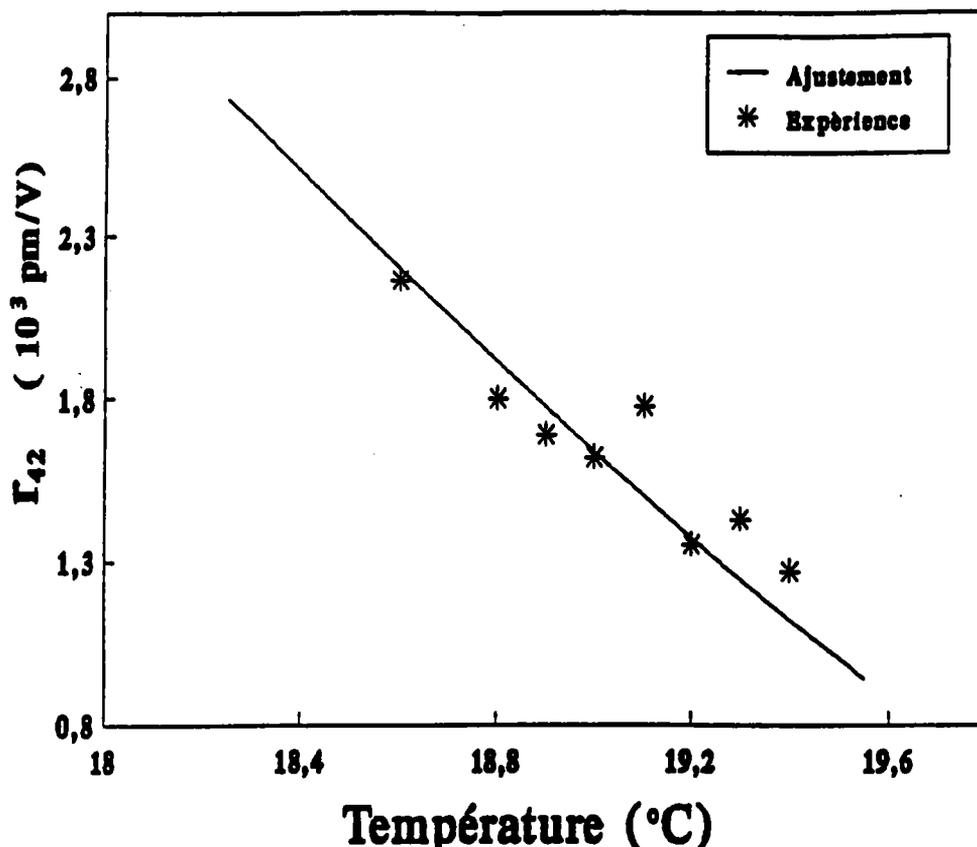


Figure 1 : Comportement du coefficient r_{42} de BaTiO_3 pur, en température, au voisinage de la température ambiante.

CONCLUSION

Le modèle proposé est en bon accord avec nos résultats expérimentaux . Le coefficient optique de polarisation f dans la phase ferroélectrique est donc proportionnel à la polarisation spontanée, le coefficient de proportionnalité g qui est le coefficient électro-optique quadratique dans la phase paraélectrique est donc bien constant en température .

Remarque.

Dans le cas de K.D.P, le matériau présente une phase paraélectrique a température ambiante. Le matériau ne présentant donc pas de polarisation spontanée, la coefficient électro-optique r_{63} s'écrit:

$$r = \epsilon_0(\epsilon - 1)f$$

devrait avoir un comportement en température en $(T - T_C)^{-1}$

En effet Zwicker et Scherrer [1944], et Vasilevskaya [1971] ont montré que le coefficient électro-optique r_{63} est proportionnel à la permittivité diélectrique ϵ_c , et suit donc une loi de Curie-Weiss en température (dépendance en $(T - T_C)^{-1}$). Il apparaîtrait alors que le coefficient f est constant en température.

La figure 2 représente le comportement en température du coefficient électro-optique r_{63} .

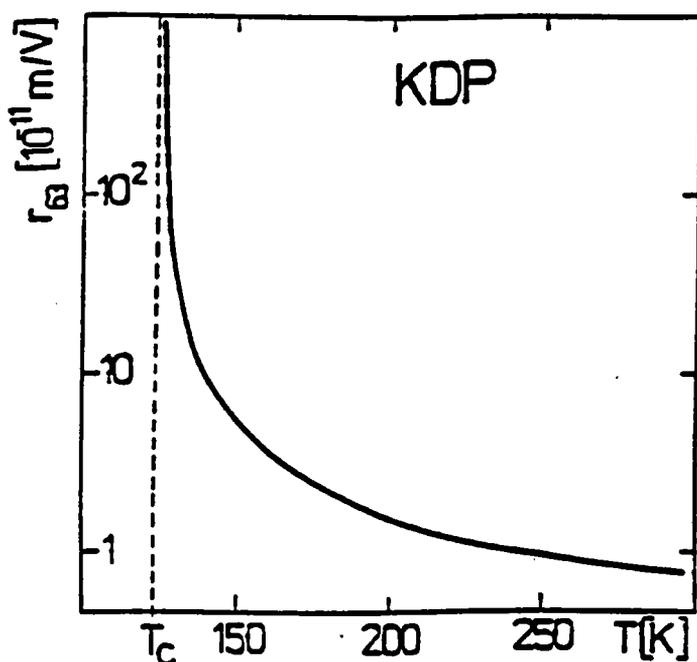


Figure 3 : Evolution en, température du coefficient électro-optique r_{63} de K.D.P

Donc au voisinage de la température ambiante, le coefficient électro-optique r_{63} est pratiquement une fonction linéaire de la température, et admet une pente négative.

Si nous reprenons la figure 12 (chapitre VI) qui représente nos résultats de mesure du coefficient r_{63} en température, nous remarquons alors que r_{63} admet une pente positive. Ceci peut être expliqué de la manière suivante:

Notre dispositif expérimental ne permet pas de déterminer le signe des coefficients électro-optiques, Takizawa et al (1982) ont trouvé que le coefficient r_{63} est négatif. Ainsi, les valeurs que nous avons déterminées devraient être négatives, et on rejoint le cas de la figure 3 ci dessus.

CONCLUSION

Dans leur comportement en température, il semble que les coefficients électro-optiques r_{ij} sont reliés à la permittivité diélectrique ϵ et suivent une relation en $(T - T_c)^\gamma$ qui prend des formes diverses :

$\gamma = -1/2$ si la phase non centrosymétrique présentant un effet électro-optique linéaire (Pockels) est ferroélectrique, les coefficients de polarisation optique sont alors proportionnels à la polarisation spontanée, et varient en $(T - T_c)^{1/2}$.

$\gamma = -1$ dans le cas où l'effet électro-optique Pockels est présent, la phase étant paraélectrique. Le coefficient électro-optique r est proportionnel à la permittivité diélectrique, le coefficient de polarisation optique est alors constant.

C. FIGURES DE MERITE

L'utilisation des matériaux électro-optiques dans des dispositifs optiques (commutateurs, modulateurs) utilisent souvent la variation des indices de réfraction du matériau sous l'effet d'un champ électrique appliqué. Cette variation s'écrivant :

$$\Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r_{\text{eff}} E, \quad E = \frac{V}{d}$$

r_{eff} est le coefficient électro-optique mis en jeu dans le processus de modulation, qu'elle soit d'amplitude ou de phase. Il dépend de la géométrie et de la configuration dans laquelle est monté le cristal (direction du champ électrique appliqué, celle de la propagation du laser, et la direction de la polarisation de la lumière dans le matériau).

En pratique, pour une configuration donnée, il est plus commode de définir la tension dite demi-onde V_π , responsable d'un déphasage ou d'un retard de phase Γ égal à π elle est donnée par :

$$V_{\pi} = \frac{\lambda}{n^3 r_{\text{eff}}} \cdot \frac{d}{L}$$

ou de la tension demi-onde réduite V_{π}^* , indépendante des dimensions du cristal, et qui s'écrit:

$$V_{\pi}^* = \frac{\lambda}{n^3 r_{\text{eff}}}$$

La tension demi onde permet le passage d'un point de fonctionnement de transmission nulle (ou minimale) à celui de transmission maximale et réciproquement (commutation). Cette quantité traduit la réponse du matériau à une tension appliquée. L'utilisation de faibles tensions pour une commutation nécessite des matériaux longs, avec de larges valeurs des indices de réfraction et des coefficients électro-optiques. Ainsi, l'expression $n^3 r_{\text{eff}}$ définit une figure de mérite pour la tension demi-onde pour une longueur d'onde et une configuration données. Cette quantité traduit la réponse du milieu à une tension appliquée.

Une autre quantité est utilisée comme figure de mérite pour l'applications de matériaux dans des dispositifs de modulation. En effet, pour une modulation efficace (modulation optimale), la face d'entrée du cristal doit être juste suffisamment large (aussi large que le diamètre du faisceau laser) pour faire traverser le faisceau laser en entier. Ceci est exprimé par la relation [Kaminow et Turner 1966]:

$$\frac{d^2}{L} = S^2 \frac{4\lambda}{n\pi} \quad (1)$$

où:

- d est l'épaisseur du cristal, d^2 étant la surface de la face avant (section carrée)
- L est la longueur du cristal,
- n son indice de réfraction.

- λ la longueur d'onde du faisceau Laser dans le vide

- S est un facteur de "sécurité", $S \geq 1$ pour que la totalité du faisceau traverse le cristal.

La puissance requise, et que doit supporter le modulateur pour avoir un rapport de modulation de 100% est donnée par [Chen 1966]:

$$P = \frac{1}{2} C \left(\frac{V_{\pi}}{2} \right)^2 \Delta\omega = \frac{\pi}{4} C V_{\pi}^2 \Delta f \quad (2)$$

où $\Delta\omega = 2\pi\Delta f$, et V_{π} est la tension demi onde donnée par $V_{\pi} = \frac{\lambda}{n^3 r_{\text{eff}}} \cdot \frac{d}{L}$ et Δf est la bande passante du modulateur (signal modulant), C étant la capacité du condensateur formé par le cristal.

La condition de l'équation 1 nous permet d'écrire:

$$C = \epsilon_0 \epsilon L d / d = \epsilon_0 \epsilon L$$

où ϵ est permittivité diélectrique appropriée du milieu. La relation 2 devient:

$$\frac{P}{\Delta f} = \frac{\epsilon_0 S^2 \lambda^3 \epsilon_r}{n^7 r_{\text{eff}}^2}$$

où S^2 est déduit de la relation 1.

pour avoir une importante bande passante avec un minimum de puissance dissipée dans le modulateur, il est souhaitable d'avoir $\frac{\epsilon_r}{n^7 r^2}$ faible. La quantité $\frac{n^7 r^2}{\epsilon}$ constitue alors une figure de mérite.

Le tableau suivant reporte les deux figures de mérite décrites précédemment, pour une utilisation en commutation ou en modulation (BF ou HF) d'amplitude, pour les composés que nous avons étudiés, et pour d'autre composés a titre de comparaison.

Composés	$n^3r(\text{pm/V})$	$n^7r^2/\epsilon(\text{pm/V})^2$	
		BF	HF
BaTiO ₃ : r_c	1209	25563	2453
r_{42}	24859	413716	131392
PbTiO ₃ : r_c	152	451	
r_{42}	113	162	
KDP (r_{63})	40	120	88
(1) LiNbO ₃ (r_c)	211	3086	3215
(2) KTP (r_{c1})	184	3599	3645

Tableau II :figures de mérite des composés étudiés et autres composés pour comparaison: (1) Aillerie [1989], (2) Bierlein [1989].

Nous remarquons que BaTiO₃ , dans la configuration faisant intervenir le coefficient électro-optique r_{42} , est un bon candidat pour un modulateur (d'amplitude) aussi bien aux basses qu'aux hautes fréquences, ou pour des opérations de commutation. Cependant cette configuration a pour inconvénients:

- 1) d'appliquer le champ électrique perpendiculairement à l'axe ferroélectrique.
- 2) la grande sensibilité du coefficient électro-optique r_{42} aux impuretés et aux gradients de concentration.

3) l'énorme variation du coefficient électro-optique r_{42} avec la température au voisinage de la température ambiante. Ceci est dû à la proximité de la température de transition.

4) la grande sensibilité de la biréfringence naturelle avec la température.

Par contre, dans la configuration r_c , il est un bon candidat dans les applications de commutation ou de modulation, cependant les problèmes liés à la variation de la température demeurent comme pour la configuration mettent en jeu le coefficient r_{42} .

Une bonne exploitation des propriétés électro-optiques de $BaTiO_3$ dans les dispositifs optiques nécessite donc un conditionnement rigoureux.

En modulation (HF ou BF), KTP et $LiNbO_3$ sont les plus adaptés bien que leurs coefficients électro-optiques ($r_{c1} = 28$ et $r_c = 19.9$ pm/V respectivement) soient plus faibles comparés à celui de $BaTiO_3$ ($r_c = 92$ pm/V). Ceci est dû au fait que la permittivité diélectrique ϵ_c est plus importante dans le cas du $BaTiO_3$ que dans le cas de KTP ou $LiNbO_3$, ce qui réduit la figure de mérite.

La difficulté de croissance de $PbTiO_3$ en fait un matériau moins ou pas demandé pour ce genre d'applications, bien qu'il présente une figure de mérite supérieure à celle de KDP, et comparable à celle de KTP (cas de la commutation), et une température de transition loin de la température ambiante ($T_c = 490$ °C). Par contre il serait très intéressant dans des applications basées sur les effets mémoires optiques.

Bien que la figure de mérite du KDP soit faible, la facilité de croissance de ce cristal en a fait un matériau très utilisé dans les modulateurs se trouvant sur le marché.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les matériaux électro-optiques prennent une place prépondérante dans la conception des dispositifs optoélectroniques, dont les conditions d'utilisation et de fonctionnement doivent être au préalable parfaitement définies. Ceci nécessite la connaissance parfaite des propriétés électro-optiques de matériaux, même ceux supposés connus, en fonction de différents paramètres. Il est alors indispensable de disposer d'une méthode de détermination des coefficients électro-optiques qui soit précise et fiable, et de modèles donnant dans une bonne approximation la variation de l'effet électro-optique en fonction de la température et de la fréquence de modulation.

Basée sur le modulateur d'amplitude de Sénarmont, la mesure directe du déphasage induit par le cristal à étudier, a permis de déterminer les coefficients électro-optiques de cristaux de KDP, BaTiO₃ (pur ou dopé), et de PbTiO₃, en séparant les contributions thermo-optique et élasto-optique de l'effet électro-optique vrai. Nous avons alors déterminé:

- Le coefficient électro-optique r_{63} de KDP à température ambiante, sa variation en fonction de la température et de la fréquence de modulation, en déduisant ainsi la contribution piézo-optique à l'effet électro-optique, et l'effet de la dilatation thermique..

- Les coefficients électro-optiques r_c et r_{42} d'un échantillon de BaTiO₃ pur et d'un autre dopé au Fer (0.135%); leur dépendance en température au voisinage de la température ambiante, et en fréquence de modulation. Nous avons mis en évidence l'importante variation

des coefficients électro-optiques r_c et r_{42} en fonction de la température et confirmé la sensibilité du coefficient r_{42} au dopage au Fer.

- Les coefficients r_c et R_c d'un monocristal de $PbTiO_3$. Nous en avons déduit un effet mémoire optique que présente ce matériau. Utilisant le modèle de Wemple-Didomenico, qui s'adapte bien à ce cristal, nous avons pu déduire les coefficients de polarisation optique linéaire et quadratique dans les phases cubique et quadratique.

La mise en oeuvre optimale des matériaux électro-optique en optique intégrée requiert le contrôle dans les guides d'ondes des effets électro-optique, acousto-optique, piézo-optique, et thermo-optique qui est délicat surtout s'il s'agit de guides multimodes. Le passage à l'optique intégrée nécessite donc au préalable une étude complète sur les matériaux massifs en envisageant:

- une étude dans un domaine de fréquence plus large (mesure à hautes fréquences).

- Réalisation d'une " cartographie" de l'échantillon, c'est à dire l'étude des variations de la biréfringence (naturelle ou induite) dans un plan perpendiculaire à la direction de propagation (influence de gradient d'indice dû par exemple à l'inhomogéinité du matériau ou du dopage, sur les propriétés optiques du matériau).

- La mise au point de modèles permettant la description du comportement en fréquence et en température des coefficients électro-optiques, ainsi que l'effet du dopage ou des lacunes sur les propriétés électro-optiques du matériau.

"Ecrire, c'est une façon de parler sans être interrompu"

J. Renard

REFERENCES

- [Adachi 1983] H.Adachi, T.Kawaguchi, K.Setsune, K.Ohji, and K.Wasa, (1983),
Appl Phys Lett, 42; N°10, p867.
- [Aillerie 1989] M.Aillerie, M.D.Fontana, F.Abdi, C.Carabatos-Nedelec,
N.Theophanous and G.Alexakis (1989)
J.Appl.Phys., 65, p6
- [Aillerie 1991] M.Aillerie (1991).
Thèse Univ de Metz.
- [Arx 1944] A.Von Arx and W.Bantle (1944).
Helv .Phys .Acta, 17, p 298.
- [Bacon 1953] G.E.Bacon and R.S.Pease (1953).
Proc R.Soc .Lond, A220, p 397.
- [Barnes 1982] N.P.Barnes, D.J.Gettemy and R.S.Adhav (1982).
J. Opt. Soc. Am , 72; N°7, p 895.
- [Bergman 1977] J.G.Bergman, G.R.Crane and E.H.Turner (1977).
J. Sol. State. Chem, 21, p 127.
- [Bierlein 1989] J.D.Bierlein and H.Vanherzeel (1989).
J. Opt. Soc. Am, 6; N°4, p 622.
- [Burns 1973] G.Burns and Bruce A.Scott 1973)
Phys.Rev.B, 7;(7),p3088.
- [Burns 1990] G.Burns, F.H.Dald and J.Albers (1990).
Ferroelectrics, 108, p 153.
- [Bush 1935]: G.Bush and D.Scherrer (1935)
Naturwiss, 23, p 737.
- [Bush 1938]: G.Bush (1938)
Helv. Phys. Acta, 11, p269.
- [Chen 1966] F.S.Chen, J.E.Geusic, S.K.Kurtz, J.G.Skinner and S.H.Wemple
(1966), J.Appl.Phys, 37 (1), p388.

- [Collin 1982] J.P.Collin (1982).
Thèse Univ de Dijon.
- [Cook 1967] W.R.Cook.JR (1967).
J. Appl. Phys, 38, p 1637.
- [Didomenico 1969] M.Didomenico J.R and S.H.Wemple (1969).
J. Appl. Phys, 40; N°2, p 720.
- [Ducharme 1987] S.Ducharme, J.Feinberg and R.R.Neurgaonkar (1987), IEEE J.
Quant. Elect, QE 23; 12, p 2116.
- [Eimerl 1987] D.Eimerl (1987).
Ferroelectrics, 72, p 95.
- [Fontana 1985] M.D.Fontana (1985).
Thèse d'état, Univ de METZ.
- [Fontana 1989] M.D.Fontana, K.Laabidi and C.Carabatos-Nedelec (1989),
Ferroelectrics, 94, p97-101.
- [Frazer 1953] B.C.Frazer and R.Pepinsky (1953).
Acta Crystallography, 6, p 273.
- [Gavrilyachenko 1971] V.G.Gavrilyachenko and E.G.Fesenko (1971), Soviet Physics
Crystallography, 16; N°3, p 549.
- [Gavrilyachenko 1971] V.G.Gavrilyachenko, R.I.Spinko, M.A.Martynenko, and
E.G.Fesenko (1970)
Soviet. Phys. Solid State, 12, p1203.
- [Godefroy 1986] G.Godefroy, G.Ormancey, P.Julien, W.Ousi Benomar and
Y.Semanou (1986). Proc of 6th IEEE, 12.
- [Gunghua 1988] Gunghua Yi, Zheng Wu and Michael Sayer (1988)
J. Appl. Phys, 64; N°5.
- [Günter 1987] P.Günter dans " Electro-optic and Photorefractive Materials ", Ed
by P.Günter, Springer Proc Phys, 18, Berlin 1987.
- [Haertling 1971] G.H.Haertling and C.Land (1971).
J. of the Am. Ceramic Soc, 54, p 1.

- [Haertling 1987] G.H.Haertling (1987).
Ferroelectrics, 75, p 25.
- [Idrissi 1989] H.Idrissi (1989).
Thèse Univ de Metz
- [Jerphagnon 1970] J.Jerphagnon and S.K.Kurtz (1970)
Phys. Rev. B, 1, p 1739.
- [Johnston 1965] A.R.Johnston and J.M.Weingart (1965)
J. Opt. Soc. Am, 55; N°7, p 828 .
- [Johnston 1971] A.R.Johnston (1971).
Appl. Phys, 42, N°9, p 3501.
- [Jona 1962] F.Jona , G.Schirane (1962)
" Ferroelectric crystals ", Pergman Press, New York.
- [Jones 1941] R.C.Jones (1941)
J. Opt. Soc. Am, 31, p 488.
- [Kaminow 1966] I.P.Kaminow and E.H.Turner (1966)
Applied optics,5 , p1612.
ou Proc IEEE, 54, p1374-1390.
- [Kaminow 1974] I.P.Kaminow " An Introduction to Electro-optic Devices ",
Academic Press , New York and London (1974).
- [Kay 1949] H.F.Kay and P.Vousden (1949).
Phil. Mag , 40, p 1019.
- [Kirby 1987] K.W.Kirby, L.G.Deshazer (1987).
J Opt Soc Am, B4, p 1072.
- [Kleemann 1986] W.Kleemann, F.J.Schäffer and D.Rytz (1986)
Phys. Rev. B, 34, p 7873.
- [Klein 1986] M.B.Klein (1986) dans " Electrooptic and
Photorefractif Materials ". Ed by P.Günter,
Springer Proc. Phys , 18, Berlin.

- [Klein 1988] M.B.Klein (1988) dans " Photorefractive Materials and their Applications I ". Ed by P.Günter and J.-P.Huignard, Springer Verlag, 61, Berlin.
- [Kobayachi 1980] J.Kobayachi, Y.Uesu, Y.Sakemi and T.Hosokawa (1980), Phys. State Solidis, 59, p143.
- [Kristofel 1980] N.N.Kristofel and A.V.Gulbis (1980).
Opt. Spectrosc , 49; N°2, p 175.
- [Kurtz 1972] S.K.Kurtz (1972).
Dans " Laser Handbook ", Vol 1, North Holland Ed.
- [Laabidi 1991] K.Laabidi (1991).
Thèse Univ de Metz.
- [Lahlafi 1991] A.Lahlafi (1991).
Thèse Univ de Dijon.
- [Land 1970] C.E.Land and G.H.Haertling (1970).
J. of the Physical Soc. of Japan, 28, p 96.
- [Landolt 1979] Landolt Bornstein (1979).
New Series, Groupe III, Vol 11, Springer Verlag,
Heidlberg, New York.
- [Landolt 1981] Landolt Bornstein (1981).
New Series, Groupe III, Vol 16, Springer Verlag,
Heidlberg, New York.
- [Lines 1977] M.E.Lines and A.M.Glass, " Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials ", Clarendon Press, Oxford, 1977.
- [Mabud 1979] S.A.Mabud and A.M.Glazer (1979)
J. Appl. Cryst, 12, p 49.
- [Maillard 1989] A.Maillard (1989).
Thèse Univ de Dijon.
- [Masuda 1985] Y.Masuda (1985).
Ferroelectrics, 63, p 261.

- [Merz 1949] W.J Merz (1949).
Phys Rev , 76, p 1221.
- [Micheron 1972] F.Micheron and G.Bismuth (1972).
J. de Phys, 33; Supp 4; Colloq 2, p 149.
- [Nomura 1973] S.Nomura , H.Arima and F.Kojima (1973).
Japan J. of Appl. Phys, 12 ,p 531.
- [Nye 1957] J.F.Nye (1957).
" Physical Properties of Crystals ", Oxford Univ Press, London and New York.
- [Onaka 1981] R.Onaka and T.Kawamura (1981).
J. of the Physical Soc. of Japan, 50; N°11, p3695.
- [Onuki 1972] K.Onuki , N.Uchida and T.Saku (1972).
J. Opt. Soc. Am, 62; N°9, p 1030.
- [Ousi 1986] W.Ousi Benomar (1986).
Thèse Univ de Dijon.
- [Phillips 1966] R.A.Phillips (1966).
J. Opt. Soc. Am, 56; N°5, p 629.
- [Pisarevskii 1965] Y.V.Pisarevskii, G.A.Tregubov and Y.V.Shaldin (1965), Soviet Physics Solid State, 7; N°2, p 530.
- [Rupp 1989] R.A.Rupp, A.E.Krumings and K.Kerperin (1989)
Phys. Stat. Sol, 113, p 637.
- [Schmidt 1966] E.D.D.Schmidt and K.Vedam (1966).
J. Phys. Chem. Solids, 27, p 1563.
- [Shaldin 1973] Yu.V.Shaldin and A.Belogurov (1973).
Opt. Spectroscop, 35, p 403.
- [Singh 1971] S.Singh (1971).
Dans "Handbook of Lasers with selected data on optical technology". R.J.Pressley ed, Cleveland, the chemical Rubbers (1971).

- [Singh 1972] S.Singh, J.P.Remeika and J.R.Potopowicz (1972).
Appl. Phys. Lett, 20; N°3, p135.
- [Slater 1941] J.C.Slater (1941)
J. Chem. Phys, 9, p 16.
- [Takizawa 1985] K.Takizawa and M.Okada (1985).
J. Opt. Soc. Am. B, 2; N°2, p 289.
- [Takizawa 1982] K.Takizawa and M.Okada (1982).
J. Opt. Soc. Am, 72; N°6, p 809.
- [Thacher 1970] P.D.Thacher (1970).
J. Appl. Phys, 41; N°12, p 4790.
- [Townsend 1970] R.L.Townsend and J.T.La Macchia (1970).
J. Appl. Phys, 41, p 5188.
- [Turik 1979] A.V.Turik, N.B.Shevchenko, V.G.Gavrilyachenko and
E.G.Fesenko (1979), Phys. Stat. Sol, 94, p525.
- [Valsilvskaya 1971] A.S.Valsilvskaya and A.S.Sonin (1971).
Soviet Phys. Solid, 13, p 1299.
- [Wemple 1968] S.H.Wemple, M.Didomenico and I.Camlibel (1968)
J.Phys. Chem. Solids, 29, p 1797.
- [Wemple 1969] S.H.Wemple and M.Didomenico.J.R, (1969).
J. Appl. Phys, 40; N°2, p 735.
- [Wojcik 1988] K.Wojcik (1988).
Ferroelectrics, 82, p 25.
- [Wojcik 1988] K.Wojcik and Z.Ujma (1988).
Ferroelectrics ???????????.
- [Yariv 1984] A.Yariv (1984)
" Optical Waves In Crystals ", J.Wiley Ed, New York.
- [Zernike 1964] J.R.Zernike (1964).
J. Opt. Soc. Am, 54, p 1215.

[Zwicker 1944]

B.Zwicker and P.Scherrer (1944).
Helv. Phys. Acta, 17, p 346.