



**HAL**  
open science

**Contribution à l'étude des propriétés optiques et structurales de solutions solides de niobates de potassium et de lithium  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) et de niobates et tantalates d'argent  $AgNb(x)Ta(1-x)O_3$  (ATN) pour applications diélectriques hautes fréquences et génération de seconde harmonique**

Wulfran Fortin

► **To cite this version:**

Wulfran Fortin. Contribution à l'étude des propriétés optiques et structurales de solutions solides de niobates de potassium et de lithium  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) et de niobates et tantalates d'argent  $AgNb(x)Ta(1-x)O_3$  (ATN) pour applications diélectriques hautes fréquences et génération de seconde harmonique. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1996. Français. NNT : 1996METZ037S . tel-01777146

**HAL Id: tel-01777146**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777146v1>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

b 108051

S/Mz 96/87



Supélec

# Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques

Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides

DE METZ

## Thèse

présentée à l'université de Metz par

**Wulfran FORTIN**

pour obtenir le grade de Docteur d'Université  
spécialité: physique  
Ecole Doctorale PROMEN

**Contribution à l'étude des propriétés optiques et structurales de solutions solides de nichates de potassium et de lithium  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) et de niobates et tantalates d'argent  $AgNb_xTa_{1-x}O_3$  (ATN) pour applications diélectriques hautes fréquences et génération de seconde harmonique.**

soutenue le 22 novembre 1996, devant la commission d'examen:

rs

- |            |   |
|------------|---|
| BOULON,    | Professeur, Lab. Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, URA-CNRS 442, Université Lyon 1 (Examineur) |
| Y. BUZARE, | Professeur, Lab. Physique de l'Etat Condensé, URA-CNRS 807, Université du Maine, Le Mans (Rapporteur)   |
| GRIGAS,    | Professeur à l'Université de Vilnius, Lithuanie (Examineur)   |
| KUGEL,     | Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)  |
| MAGLIONE,  | Chargé de Recherche CNRS, Lab. Physique du Solide, URA-CNRS 785, Dijon (Rapporteur)                     |
| PETZELT,   | Professeur à l'Institut de Physique de Prague, République Tchèque                                       |
| RYTZ,      | LASERKRISTALLE, Allemagne   |

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420590 6

MOPS-CLOES, Supélec - 2, rue E. Belin - 57078 METZ Cedex 3

Tél : 03 87 75 96 00

Fax : 03 87 75 96 01

## Remerciements

*Je remercie tous les membres du jury qui ont accepté la charge de rapporteur ou d'examineur lors de la soutenance de thèse.*

*Je remercie en particulier Mr. J. Grigas et Mr. J. Petzelt qui, malgré l'éloignement géographique ont accepté de participer au jury.*

*Je remercie également Mr. D. Rytz qui est à l'origine d'une partie de ce travail de thèse et qui nous a fourni les échantillons étudiés dans la section A de ce mémoire.*

*Je remercie en particulier Mr. G. Kugel, mon directeur de thèse qui par ses conseils et son aide scientifique et morale m'a permis de mener à bien cette étude dans les meilleures conditions possibles. J'ai grandement apprécié ses qualités humaines et scientifiques.*

*Je remercie l'ensemble des membres du CLOES pour leur sympathie à mon égard.*

*Enfin, je remercie tout particulièrement mes parents qui ont su donner le goût des études à leurs enfants et qui m'ont soutenu de leur mieux tout au long de ma scolarité.*

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19960745
Cote	81M3 96/37
Loc	Magasin



## RESUME

Les propriétés physiques de deux types de cristaux construits sur le motif commun: l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ , un cristal à structure bronze de tungstène  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KLN) et l'autre à structure pérovskite  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (ATN), ont été étudiées expérimentalement et théoriquement. Ces familles de matériaux sont intensivement examinées pour leurs propriétés optiques non-linéaires utilisables dans les technologies de génération et de traitement de faisceaux lasers.

Dans la section A, une étude par spectroscopie Raman et par génération de seconde harmonique effectuée sur des cristaux de type KLN de la famille des tungstène-bronzes, a permis de mettre en place un procédé de caractérisation non destructive du degré de non-stoechiométrie de nos échantillons: cela pour l'utilisation d'une relation entre la fréquence caractéristique d'un mode Raman et l'excès de niobium dans le cristal. L'étude par spectroscopie Raman a également mis en évidence une éventuelle présence d'un mode mou suramorti visible lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. D'autre part les concentrations en Nb de nos échantillons ont été validés par une étude de l'accord de phase non-colinéaire lors de mesures de génération de seconde harmonique. Compte tenu de la forte dépendance en concentration de Nb de l'indice extraordinaire, donc de l'angle d'accord de phase, un accord de phase non-critique peut être réalisé en ajustant le degré de non-stoechiométrie. Le système KLN semble prometteur pour la réalisation de guide d'onde non-linéaire utilisable en optique intégrée.

Dans la section B de ce mémoire, nous avons analysé les propriétés dynamiques d'un composé de la famille des pérovskites:  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (ATN).

Grâce à une collaboration avec des laboratoires russes (Moscou), lithuaniens (Vilnius) et polonais (Katowice), une étude de la réponse diélectrique de ce système, sur une très vaste gamme de fréquence (1 MHz - 30 THz) a mis en évidence les faits suivants:

- l'existence d'une dispersion diélectrique haute fréquence (vers 0.5 THz) située en dessous des dispersions phononiques.
- le caractère relaxationnel de cette dispersion due aux ions  $\text{Nb}^{5+}$ . Ce fait a été validé par le test de deux types de fonctions réponse permettant de décrire de façon cohérente la transition de phase  $M_2$ - $M_3$  du système ATN.
- le contrôle précis du taux de substitution de l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  par  $\text{Ta}^{5+}$  permet d'ajuster la permittivité diélectrique entre 100 et 700 avec une grande stabilité et sans pertes dans une grande gamme de fréquence de 1 MHz à 100 GHz. Ceci rend ATN très intéressant pour des dispositifs diélectriques haute fréquence (résonateurs).

Enfin, dans la section C, une réflexion plus générale sur les origines du comportement et de la nature des transitions de phase des cristaux à structure pérovskite et tungstène-bronze, ainsi que sur celles des non-linéarités est réalisée. Le rôle primordial de l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ , d'une éventuelle substitution du  $\text{Nb}^{5+}$  par des ions  $\text{Ta}^{5+}$ , et de son environnement a été mis en évidence sur la base des résultats des sections A et B, et de données de la littérature.

En conclusion, le travail présenté dans ce mémoire, apporte une contribution fondamentale utile quand à la connaissance des propriétés physiques des systèmes KLN et ATN dans l'objectif d'éventuelles applications technologiques utilisant ces matériaux dans le domaine des dispositifs diélectriques et optique non-linéaire.

**Mots clés:** Bronzes de tungstène, pérovskite, optique non linéaire, spectroscopie Raman, transition de phase, ferroélectricité.

## ABSTRACT

The physical properties of the tungsten bronze compound  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN) and the perovskite compound  $AgNb_xTa_{1-x}O_3$  (ATN), based on the common  $NbO_6$  octahedra, were studied theoretically and experimentally.

These two families are intensively studied for their strong optical non linearities, suitable for laser beams generation and processing.

In section A, a non destructive characterisation process of Nb excess in our samples was performed. It was based on a Raman spectroscopy study and a second harmonic generation study on KLN crystals, A correlation between the frequency of a characteristic mode and Nb excess was evidenced. The Raman spectroscopy study pointed out the possible presence of an overdamped soft mode near the ferroelectric-paraelectric phase transition. Moreover, the Nb concentration of our samples was confirmed by a non collinear phase matching study in SHG experiments. Owing to the extraordinary refraction index strong dependence on Nb concentration, a non critical phase matching can be performed by choosing the Nb content. The KLN system seems to be a promising material for frequency doubling integrated wave guides.

In section B of the thesis, the dynamical properties of the perovskite compound  $AgNb_xTa_{1-x}O_3$  (ATN) were analysed.

Thanks to a collaboration with Russian (Moscow), Lithuanian (Vilnius) and polish (Katowice) laboratories, a study of the dielectric response of this system, on a broad frequency range (1 MHz- 30 THz), evidenced the following facts:

- a high frequency (0.5 THz) dielectric dispersion occurs.
- the dispersion exhibits a relaxational nature involving the  $Nb^{5+}$  ions. This dispersion was described by two kinds of response functions.
- the control of Nb/Ta substitution can be used to set dielectric permittivity from 100 to 700 without losses in the 1 MHz - 100 GHz range, making ATN compound very interesting for high frequency dielectric devices.

At last, in section C, a general discussion on the physical origins of the phase transitions and optical non linearities in the tungsten bronze and the perovskite compounds is presented.

The role of  $NbO_6$  octahedra on these properties has been evidenced on the basis of the results of sections A and B, and on literature data.

To conclude, the work presented in the thesis gives a fundamental contribution to the study of the physical properties of KLN and ATN systems for technological applications.

Keywords: tungsten bronze, perovskite, non linear optics, Raman spectroscopy, phase transition, ferroelectricity.

# TABLE DES MATIERES

## Introduction générale.

### SECTION A

#### Etude des propriétés dynamiques et des non-linéarités optiques d'un cristal de $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ .....1

#### CHAPITRE I: Rappels des travaux antérieurs et des résultats sur le système $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ .....5

<b>I.1. Diagramme de phase du système <math>K_6Li_4Nb_{10}O_{30}</math> et croissance des cristaux.....</b>	<b>6</b>
<i>I.1.1. Diagramme de phase.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.2. Synthèse cristalline.....</i>	<i>6</i>
<i>I.1.3. Rôle de l'excès de niobium.....</i>	<i>8</i>
<b>I.2. Structure de KLN: un oxyde de type tungstène-bronze.....</b>	<b>9</b>
<i>I.2.1. Le système tungstène-bronze.....</i>	<i>9</i>
<i>I.2.2. Symétrie et maille élémentaire de KLN.....</i>	<i>11</i>
<i>I.2.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température et de l'excès de Nb.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2.3.1. Influence de la température.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2.3.2. Paramètres du réseau en fonction de la non stoechiométrie.....</i>	<i>14</i>
<i>I.2.4. Figure et tableau récapitulatif.....</i>	<i>15</i>
<b>I.3. Transition de phase structurale dans le système KLN.....</b>	<b>18</b>
<i>I.3.1. Rappels sur la théorie de Landau.....</i>	<i>18</i>
<i>I.3.2. Polarisation spontanée dans KLN.....</i>	<i>20</i>
<i>I.3.3. Permittivité diélectrique.....</i>	<i>22</i>
<b>I.4. Propriétés optiques.....</b>	<b>25</b>
<i>I.4.1. Indices de réfraction.....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.1.1. Dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde.....</i>	<i>25</i>
<i>I.4.1.2. Dépendance en température des indices ordinaire et extraordinaire.....</i>	<i>26</i>
<i>I.4.1.3. Dépendance des indices en fonction de la non stoechiométrie.....</i>	<i>28</i>
<i>I.4.1.4. Intérêt de ces résultats.....</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2. Propriétés électro-optiques.....</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.1. Tension demi-onde et figure de mérite.....</i>	<i>29</i>
<i>I.4.2.2. Résultats antérieurs des mesures des coefficients électro-optiques de KLN.....</i>	<i>30</i>
<i>I.4.3. Propriétés d'optique non-linéaire, génération de seconde harmonique.....</i>	<i>31</i>
<b>I.5. Propriétés dynamiques et vibrationnelles.....</b>	<b>33</b>
<b>I.6. Objectifs.....</b>	<b>34</b>



<b>CHAPITRE II: Etude par spectroscopie Raman des propriétés dynamiques du système KLN</b> .....	35
<b>II.1. Motivation de l'étude</b> .....	36
<b>II.2. Principe de l'effet Raman et théorie des groupes</b> .....	36
<i>II.2.1. L'effet Raman</i> .....	36
II.2.1.1. Principe de base.....	36
II.2.1.2. Théorie classique de la diffusion Raman.....	37
II.2.1.3. Observation de phonons à petit vecteur d'onde (centre de zone de Brillouin).....	39
II.2.1.4. Quelques éléments d'approche quantique de l'effet Raman.....	40
<i>II.2.2. Eléments de théorie des groupes, détermination des modes actifs en spectroscopie Raman</i> .....	42
II.2.2.1. Rappel des propriétés de symétrie du système KLN.....	42
II.2.2.2. Symétrie des sites occupés par les atomes K, Li, Nb et O.....	42
II.2.2.3. Calcul de la décomposition en représentation irréductible des vibrations du réseau, contribution de chaque type d'atome.....	43
II.2.2.4. Tenseur de diffusion Raman, géométrie de diffusion.....	44
<b>II.3. Dispositif expérimental, liste des échantillons et mesures effectuées</b> .....	45
<i>II.3.1. Dispositif expérimental</i> .....	45
<i>II.3.2. Nom, dimensions et origine de nos échantillons de KLN</i> .....	47
<b>II.4. Spectre de diffusion Raman à température ambiante et à 10 K</b> .....	48
<i>II.4.1. Spectres dans les différentes configurations expérimentales</i> .....	48
II.4.1.1. Configurations étudiées.....	48
II.4.1.2. Résultats expérimentaux.....	49
II.4.1.2.a. Groupe F4III, F5II et F9.....	49
II.4.1.2.b. Groupe F19I, 17C, V20, V14B.....	53
II.4.1.2.c. Influence de l'excès de niobium.....	59
II.4.1.2.d. Effet du recuit.....	60
<i>II.4.2. Liste des fréquences des modes observés à température ambiante et à 10 K</i> .....	62
II.4.2.1. Géométries Z(XX)Y et Z(YY)X.....	62
II.4.2.2. Géométrie Z(XY)X.....	64
II.4.2.3. Géométries X(ZX)Y et X(YZ)Y.....	65
II.4.2.4. Géométrie Y(ZZ)X.....	66
<i>II.4.3. Tentative d'assignation des modes de vibration</i> .....	67
II.4.3.1. Comparaison des spectres Raman de KLN avec ceux d'autres composés tungstène-bronzes.....	67
II.4.3.1.a. Considérations introductives.....	67
II.4.3.1.b. Modes de symétrie $A_1(z)$ .....	70
II.4.3.1.c. Modes de symétrie $E(x)$ et $E(y)$ .....	71
II.4.3.1.d. Modes de symétrie $B_1$ et $B_2$ .....	71
II.4.3.1.e. Conclusion.....	71
II.4.3.2. Assignation des modes de vibrations de l'octaèdre $NbO_6$ dans KLN.....	72
II.4.3.2.a. Les modes de l'octaèdre.....	72
II.4.3.2.b. Corrélation des modes de l'octaèdre dans la structure tungstène-bronze.....	73
II.4.3.2.c. Assignation des modes de l'octaèdre.....	74

II.4.3.2.d. Calcul des constantes de forces par la méthode FG.....	75
II.4.3.2.e. Comparaison des constantes de forces de KLN avec celles de BNN.....	77
II.4.3.3. Conclusion.....	78
<b>II.5. Etude en température des spectres de diffusion Raman.....</b>	<b>79</b>
<i>II.5.1. Résultats expérimentaux.....</i>	<i>79</i>
II.5.1.1. Echantillon F5II.....	79
II.5.1.1.a. Configurations Z(YX)Y, X(YY)Z et Z(XX)Y.....	79
II.5.1.1.b. Configuration Z(XZ)Y.....	85
II.5.1.1.c. Configuration X(ZZ)Y.....	88
II.5.1.1.d. Commentaire des spectres.....	91
II.5.1.2. Echantillons F19I et V14B.....	91
II.5.1.2.a. Configuration X(ZZ)Y.....	91
II.5.1.2.b. Configuration X(ZX)Y.....	99
<i>II.5.2. Analyse quantitative des spectres lors de la transition de phase.....</i>	<i>103</i>
II.5.2.1. Expression de l'aire intégrée du spectre Raman en fonction de la polarisation spontanée.....	103
II.5.2.1.a. Rappels théoriques.....	103
II.5.2.1.b. Application de cette analyse à KLN (cristal F19I).....	105
II.5.2.2. Position du mode $\nu_1$ de l'octaèdre NbO <sub>6</sub> en fonction de la concentration en Nb et de la température.....	108
II.5.2.3. La diffusion centrale, un mode mou ?.....	112
<b>II.6. Détermination des concentrations en Nb des échantillons disponibles.....</b>	<b>115</b>
<i>II.6.1. Introduction.....</i>	<i>115</i>
<i>II.6.2. Mise en place d'un abaque pour la caractérisation de nos échantillons.....</i>	<i>115</i>
II.6.2.1. Classification grâce aux mesures diélectriques.....	115
II.6.2.2. Classification grâce aux mesures de diffusion Raman.....	116
<i>II.6.3. Conclusion.....</i>	<i>120</i>
 <b>CHAPITRE III: Génération de seconde harmonique dans le système KLN.....</b>	<b>121</b>
 <b>III.1. Théorie de la génération de seconde harmonique.....</b>	<b>123</b>
<i>III.1.1. Développement de la polarisation et coefficients <math>d_{ijk}</math>.....</i>	<i>123</i>
<i>III.1.2. Formulation électromagnétique des interactions non-linéaires.....</i>	<i>124</i>
III.1.2.1. Equations de couplage.....	124
III.1.2.2. Calcul du rendement de la génération de seconde harmonique.....	125
III.1.2.3. Etude des conditions d'accord de phase.....	126
 <b>III.2. Calcul de l'angle d'accord de phase de type I dans KLN.....</b>	<b>129</b>
<i>III.2.1. Dispersion en longueur d'onde des indices en fonction de l'excès de niobium.....</i>	<i>129</i>
III.2.1.1. Rappels bibliographiques.....	129
III.2.1.2. Extrapolation des indices pour une concentration quelconque de niobium.....	130
<i>III.2.2. Calcul de l'angle d'accord de phase en fonction de la concentration en niobium....</i>	<i>132</i>
 <b>III.3. Mise en évidence expérimentale des propriétés de génération de seconde harmonique dans KLN.....</b>	<b>134</b>

<b>III.3.1. Banc de mesure</b> .....	134
<b>III.3.2. Problème de la découpe des échantillons</b> .....	135
<b>III.3.3. Tests préliminaires</b> .....	136
<b>III.3.3.1. Observations pour chaque échantillon</b> .....	136
<b>III.3.3.1.a. Groupe F4III, F5II, F9</b> .....	136
<b>III.3.3.1.b. Groupe F19I, 17C, V20</b> .....	136
<b>III.3.3.1.c. Influence de la température</b> .....	138
<b>III.3.3.2. Interprétation des observations</b> .....	139
<b>III.3.3.2.a. Absence de génération de seconde harmonique pour F4III, F5II et F9</b> .....	139
<b>III.3.3.2.b. Cône de diffusion, accord de phase non colinéaire</b> .....	140
<b>III.3.3.2.c. Accord de phase non-colinéaire dans une direction préférentielle</b> .....	140
<b>III.3.3.2.d. Effet de la température</b> .....	143
<b>III 4. Conclusions et perspectives</b> .....	144

## SECTION B

<b>Nouvelle étude de l'influence du niobium sur la transition de phase <math>M_2</math>-<math>M_3</math> dans un membre particulier de la famille des pérovskites: <math>AgNb_xTa_{1-x}O_3</math></b> .....	145
---	-----

<b>CHAPITRE I: Rappels de résultats antérieurs et problématique soulevée par ces résultats</b> .....	148
--	-----

<b>I.1. Transition de phase dans le système <math>AgNb_xTa_{1-x}O_3</math> (ATN)</b> .....	149
<b>I.1.1. Succession des transitions de phase</b> .....	149
<b>I.1.1.1 <math>AgTaO_3</math></b> .....	149
<b>I.1.1.2. <math>AgNbO_3</math></b> .....	149
<b>I.1.1.3. <math>AgNb_xTa_{1-x}O_3</math></b> .....	150
<b>I.1.2. Influence de la concentration en niobium sur les transitions de phase</b> .....	152
<b>I.1.2.1 Mesures diélectriques</b> .....	152
<b>I.1.2.2. Mesures Raman</b> .....	153

<b>I.2. Problèmes soulevés par cette étude</b> .....	154
<b>I.2.1. Lien entre les mesures diélectriques et les spectres Raman lors de la transition <math>M_2</math>-<math>M_3</math> Rôle de l'excès de niobium</b> .....	154
<b>I.2.2. Analyse des spectres Raman</b> .....	155

<b>CHAPITRE II: Etude diélectrique et infrarouge complémentaires de céramiques de ATN</b> .....	158
---	-----

<b>II.1. Etude expérimentale diélectrique du système ATN entre 1 MHz et 30 THz</b> .....	159
<b>II.1.1. Rappels sur les techniques expérimentales</b> .....	159
<b>II.1.2. Nouveaux résultats expérimentaux</b> .....	160

II.1.2.1. Dispersion diélectriquesur ATN ( $x=0.6, 0.4$ et $0.3$ ).....	160
II.1.2.2. Influence de la concentration en Nb.....	161
II.1.2.3. Spectre de réflectivité infrarouge.....	162
<b>II.2. Analyse des mesures par un modèle à quatre modes additionné d'un relaxateur.</b>	162
<b>II.3. Conclusions essentielles</b> .....	165
<b>CHAPITRE III: Nouvelle étude des spectres Raman et de la diffusion centrale</b> .....	167
<b>III.1. Type de fonctions réponses utilisées</b> .....	168
III.1.1. <i>Fonction réponse du type relaxateur de Debye</i> .....	168
III.1.2. <i>Fonction réponse couplée</i> .....	169
<b>III.2. Résultat des ajustements des spectres Raman</b> .....	170
III.2.1. <i>Fonction de Debye</i> .....	170
III.2.1.1. Ajustement des spectres Raman.....	170
III.2.1.2. Comportement en température et en concentration de Nb des paramètres du modèle.....	172
III.2.2. <i>Fonction couplée</i> .....	176
III.2.2.1. Evolution des paramètres en fonction de la température et de $x$ .....	176
III.2.2.2. Interprétation par la théorie de Landau de l'évolution de $\epsilon$ .....	180
<b>III.3. Calcul des spectres diélectriques haute fréquence en fonction de la température et pour <math>x &gt; 0.65</math></b> .....	182
III.3.1. <i>Principe et hypothèses du calcul</i> .....	182
III.3.2. <i>Calcul de la dispersion diélectrique entre 1 et <math>100\text{ cm}^{-1}</math> pour différents systèmes ATN</i> .....	184
III.3.3. <i>Dépendance en température des susceptibilité diélectriques <math>\epsilon'</math> et <math>\epsilon''</math></i> .....	185
III.3.4. <i>Calcul du spectre de réflectivité infrarouge</i> .....	186
<b>CHAPITRE IV: Conclusion</b> .....	189
<b>SECTION C</b>	
<b>Etude comparative des systèmes à structure pérovskite et tungstène-bronze</b> .....	191
<b>CHAPITRE I: Introduction</b> .....	192
<b>CHAPITRE II: Etude comparative sur la base des données expérimentales entre pérovskites et tungstène-bronzes</b> .....	193
<b>II.1. Séquence des transitions de phase et température de Curie</b> .....	193
II.1.1. <i>Transition de phase dans des systèmes tungstène-bronzes</i> .....	194
II.1.2. <i>Transition de phase dans des systèmes pérovskites</i> .....	194

<i>II.1.3. Commentaires et éléments d'analyse.....</i>	195
<b>II.2. Influence de la substitution Nb-Ta sur la nature de la transition de phase et le comportement diélectrique dans le système pérovskite.....</b>	196
<i>II.2.1. Substitution Nb/Ta.....</i>	196
<i>II.2.2. Rappels des résultats obtenus et des analyses proposées sur le système ATN.....</i>	197
<i>II.2.3. Cas du système NTN.....</i>	197
<i>II.2.4. Cas du système KTN.....</i>	198
<i>II.2.5. Analyse du système <math>\text{LiTaO}_3\text{-LiNbO}_3</math>.....</i>	198
<b>II.3. Influence de la substitution Nb-Ta dans le système Tungstène-bronze.....</b>	201
<i>II.3.1. Etude bibliographique de quelques cristaux à structure tungstène-bronze.....</i>	201
<i>II.3.2. Cas du système KLN et KLNT.....</i>	204
<i>II.3.3. Comparaison des différents systèmes.....</i>	206
<b>II.4. Etude comparative des spectres de diffusion lumineuse par des systèmes pérovskites et tungstène-bronzes .....</b>	208
<i>II.4.1. Système pérovskite.....</i>	208
II.4.1.1. Diffusion quasi-élastique.....	208
II.4.1.2. Spectres Raman du second-ordre.....	209
II.4.1.3. Apparition de mode ferroélectrique mou.....	210
<i>II.4.2. Système tungstène-bronze.....</i>	211
<b>II.5. Conclusion sur cette étude comparative.....</b>	212
<b>CHAPITRE III: Eléments d'interprétation des observations expérimentales.....</b>	214
<b>III.1. Aspects structuraux et transitions de phases dans les pérovskites.....</b>	214
<i>III.1.1. Considérations basées sur les rayons ioniques.....</i>	214
<i>III.1.2. Considérations basées sur les électronégativités et les polarisabilités des ions.....</i>	216
III.1.2.1. Insuffisances des modèles, basés sur les rayons ioniques.....	216
III.1.2.2. Principe et schéma du modèle à polarisabilité électronique anisotrope et non-linéaire des ions oxygène.....	216
III.1.2.3. Quelques résultats essentiels de ce modèle sur KTN.....	218
III.1.2.4. Extension à ATN et aux pérovskites à base de plomb.....	220
<b>III.2. Application au système tungstène-bronze.....</b>	220
<i>III.2.1. Cas des chaînes O-B et transition de phase.....</i>	220
<i>III.2.2. Substitution de l'ion <math>\text{Nb}^{5+}</math> par l'ion <math>\text{Ta}^{5+}</math>.....</i>	221
<i>III.2.3. Influence de la non-stoechiométrie: déficit et excès en ions <math>\text{Nb}^{5+}</math>.....</i>	222
<i>III.2.4. Influence des déformations des octaèdres sur les propriétés non-linéaires en optique.....</i>	223
<i>III.2.5. Influence de l'environnement de l'octaèdre sur les propriétés non-linéaires, cas de ATN.....</i>	225
<b>IV. Conclusion.....</b>	227
<b>ANNEXE.....</b>	228

<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>230</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>232</b>



# INTRODUCTION GENERALE

Les composés minéraux ou semi-minéraux contenant des octaèdres d'oxygène, et plus particulièrement des octaèdres centrés par les ions Nb ( $\text{NbO}_6$ ), sont, depuis plusieurs décennies, largement étudiés quant à leur propriétés structurales, diélectriques, optiques non-linéaires. Parmi cette famille de substances, les systèmes à structure pérovskite (P) et ceux à symétrie tungstène-bronze (TB) jouent un rôle prépondérant.

Dans le présent mémoire, nous nous intéressons plus spécifiquement à deux séries de composés de ces familles:

- 1) le système niobate de lithium-potassium appartenant à la famille des tungstène-bronzes  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KLN).
- 2) la solution solide tantalate-niobate d'argent  $\text{AgTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  (ATN) appartenant à la famille des pérovskites.

Le premier système KLN est, de par sa structure et ses propriétés optiques, un candidat potentiellement intéressant comme milieu convertisseur de fréquence de faisceau laser  $\text{GaAlAs}$  afin de réaliser, par doublage, des sources laser compactes capables d'émettre dans le bleu. Ces types de sources sont connus comme étant d'un grand intérêt dans la technologie de stockage optique d'informations. Cependant la croissance cristalline d'échantillons adaptés de KLN est une opération encore difficile à maîtriser, d'autant plus que le système ne se synthétise qu'avec des défauts en stoechiométrie.

Pour s'assurer d'une bonne qualité d'échantillons, il est donc primordial de mettre en place une procédure de caractérisation et de qualification non destructive de ces échantillons. C'est l'objet de notre étude reportée en section A.

Le second système étudié correspond à la solution solide ATN de structure pérovskite, et subit une séquence de transitions de phase structurales (TPS) non usuelle et dont les caractéristiques sont encore loin d'être comprises et interprétées.

Les propriétés de ce système, notamment la nature des TPS et le comportement diélectrique associé, sont fortement influencés par le taux de Nb présent ( $x_{\text{Nb}}$ ). Par ailleurs, dans le spectre Raman enregistré sur ce système apparaît une composante centrale dont la dépendance en température et en concentration de Nb est intéressante à étudier expérimentalement et théoriquement. C'est l'objet de la section B de ce mémoire



dans laquelle nous fournissons, sur la base de données expérimentales disponibles ou nouvellement déterminées, une interprétation cohérente de la principale contribution à la constante diélectrique et du mécanisme d'une des transitions de phase structurales ( $M_2$ - $M_3$ ).

Dans la troisième section de ce mémoire (section C), les deux systèmes sont étudiés de façon coordonnée quant à l'influence commune des octaèdres d'oxygène sur les différentes propriétés et plus particulièrement celles reliées à des propriétés d'optique non-linéaire. En effet, l'unité commune de ces substances, comme d'autres composés P, TB (voire ilménites), en l'occurrence l'octaèdre  $NbO_6$ , est connue comme jouant un rôle primordial. Dans cette étude comparative, nous nous focalisons sur les déformations statiques et dynamiques de ces octaèdres, tout comme sur leur organisation (unidimensionnelle ou tridimensionnelle) et leur environnement. Nous essayons d'en tirer des interprétations et des conclusions sur l'origine et le comportement des non linéarités. Bien qu'étant de nature plutôt spéculative, quoique basée sur des données expérimentales issues des deux autres sections ou tirés d'autres composés étudiés, cette dernière section propose des pistes pour une interprétation globale de certaines propriétés physiques de composés à octaèdres  $NbO_6$ .

# SECTION A

**Etude des propriétés  
dynamiques et des non-  
linéarités optiques d'un cristal  
de  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ .**

## Introduction: Pourquoi cette étude ?

*Les dispositifs actuels de stockage de l'information qui utilisent des méthodes optiques (disque compact laser, CD-ROM) ont l'avantage sur les dispositifs magnétiques (disques durs, disquettes, bandes magnétiques) d'autoriser des capacités de stockage beaucoup plus importantes.*

*Cependant, il est encore difficile de modifier l'information inscrite sur les supports optiques.*

*Pour produire un système d'enregistrement à haute densité, capable de lire et écrire des données sur un disque optique, il est préférable de disposer de sources laser pouvant produire une lumière bleue de puissance supérieure à 5mW.*

*Actuellement, de nombreuses études cherchent à produire de telles sources laser, soit en fabricant directement une cavité laser générant du bleu, soit en utilisant la conversion de fréquence ou la génération de seconde harmonique (GSH) pour doubler la fréquence de la lumière émise par une diode laser (Al,Ga)As. Le matériau générateur de seconde harmonique doit avoir une efficacité de doublage très grande pour ne pas nécessiter l'emploi de diode laser de grande puissance. De nombreux laboratoires étudient de façon intensive toute une gamme de matériaux pour l'optique non linéaire: les plus connus de ces matériaux sont le niobate de potassium (KNbO<sub>3</sub>), le niobate de lithium (LiNbO<sub>3</sub>), le titanyle phosphate de potassium (KTP) et des cristaux de la famille des borates (BBO).*

*En 1988, Risk et al. ont montré qu'il était possible de générer un faisceau bleu à 459 nm par mixage de fréquence dans un dispositif utilisant un cristal de KTP à l'intérieur d'une cavité d'un laser Nd:YAG pompé par diode laser haute puissance.*

*Cependant, KTP n'est pas très adapté pour doubler la fréquence des faisceaux laser issus de diodes laser (Al,Ga)As (biréfringence mal adaptée pour générer de la lumière bleue).*

*Par contre, le niobate de potassium (KNbO<sub>3</sub>) est capable de doubler la fréquence d'un faisceau à 860 nm d'une diode laser, de façon non critique et à température ambiante (Gunter 1979). Un faisceau bleu (430 nm) d'une puissance de 41 mW a été généré à partir d'une cavité résonnante monolithique pompée par une diode laser de 160 mW (Kozlovsky 1990).*

*Cependant,  $\text{KNbO}_3$  présente des défauts le rendant difficilement utilisable dans des dispositifs d'usage courant: des chocs mécaniques et des températures supérieures à  $50^\circ\text{C}$  provoquent la formation de domaines (souvent assimilé à un phénomène de dépolarisation) incompatibles avec un rendement efficace de génération de seconde harmonique.*

*Après une « dépolarisation », l'obtention du caractère monodomaine de  $\text{KNbO}_3$  nécessite une procédure délicate de polarisation du cristal.*

*Ces différentes raisons incitent la communauté scientifique à rechercher de nouveaux matériaux ayant les qualités de non linéarité de  $\text{KNbO}_3$  sans avoir ses défauts.*

*Le niobate de lithium et de potassium ( $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ , noté KLN) apparaît comme candidat prometteur pour ces opérations de conversion de fréquence. En effet, dès 1970, des chercheurs d'IBM (Smith et al. 1971) ont montré qu'il était possible de doubler la fréquence d'un laser GaAs (900 nm) à une température de  $110^\circ\text{C}$  pour un cristal de KLN de composition  $\text{K}_3\text{Li}_{1,85}\text{Nb}_{5,15}\text{O}_{15,2}$ .*

*Il faut cependant noter un point très important du système KLN: il n'est pas facile de faire croître des monocristaux de KLN dans les proportions stoechiométriques  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ . Pour assurer la croissance, un excès de niobium est nécessaire. Cet excès va modifier les propriétés physiques de KLN, notamment les propriétés optiques, comme par exemple les indices de réfraction: l'indice extraordinaire étant fortement dépendant de l'excès de niobium.*

*Le travail de recherche présenté dans cette section concerne une étude de caractérisation de monocristaux de KLN en vue d'une meilleure connaissance de leurs propriétés physiques et de leur utilisation comme matériaux non linéaires pour la conversion et le doublage de fréquence.*

*Ce travail a été initié à la demande de Dr. Daniel RYTZ, ancien directeur du laboratoire d'optoélectronique de Sandoz-Hunningue, et fabricant de ce type d'échantillons qu'il souhaitait voir caractérisés de façon non destructive.*

*Dans le chapitre I, nous rappellerons les principaux résultats expérimentaux parus dans la littérature sur KLN, et nous cernerons mieux l'influence de l'excès de Nb sur les propriétés physiques, optiques et dynamiques.*

*Dans le chapitre II sont présentés et analysés nos résultats expérimentaux (mesures en spectroscopie Raman et mesures diélectriques). Un protocole de caractérisation de l'excès de niobium est proposé.*

*Enfin, dans le chapitre III, une étude théorique et expérimentale préliminaire des propriétés non linéaires sera présentée.*

# Chapitre I:

**Rappels des travaux  
antérieurs et des résultats sur  
le système  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ .**

# I.1 Diagramme de phase du système $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ et croissance des cristaux.

## I.1.1 Diagramme de phase.

La figure I.1 représente le diagramme de phase du système ternaire  $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Les cercles vides représentent la composition des échantillons étudiés par Scott et al. (1970). La partie hachurée sur la figure représente la zone où il est possible de faire croître des cristaux de KLN. Ces auteurs ont remarqué qu'il n'était pas possible de

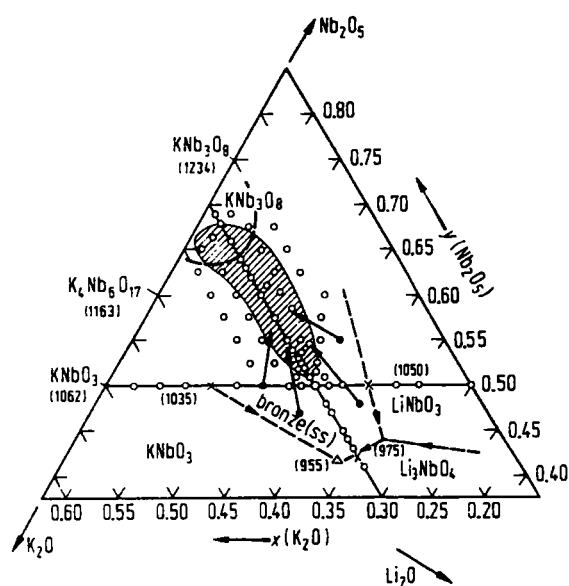


Figure I.1:  
Diagramme de phase du système  $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Scott et al 1970)

synthétiser des cristaux ayant la composition idéale  $30 \text{K}_2\text{O}-20\text{Li}_2\text{O}-50\text{Nb}_2\text{O}_6$ , c'est à dire  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ .

## I.1.2 Synthèse cristalline.

Les premiers cristaux de KLN ont été synthétisés en 1967 par Bonner et al. (1967) et Van Uitert et al (1967). En 1970, Scott et al. (1970) ont exploré plus en détail le système KLN. Nous rappellerons ici les principaux résultats de leur étude.

La préparation d'échantillons de KLN peut se faire à partir de différentes techniques de croissance cristalline:

- par refroidissement lent d'une solution,
- par la méthode Czochralski ou TSSG (top-seeded solution growth).

Seule la zone plus riche en niobium permet d'obtenir des solutions solides stables (zone hachurée de la figure I.1); cependant notons que plus récemment Ouwerkerk (1991) a pu faire croître des cristaux plus proches de la stoechiométrie. La composition la moins riche en Nb qui puisse être synthétisée est  $29 \text{ K}_2\text{O}-19.5\text{Li}_2\text{O}-51.5\text{Nb}_2\text{O}_5$  et il existe toujours une différence de concentration en  $\text{K}_2\text{O}$  entre le bain de départ et le cristal synthétisé si on augmente la concentration en Nb.

Le tableau I.1 résume l'ensemble des résultats de la littérature concernant les techniques utilisées pour faire croître des cristaux de KLN, ainsi que la dimension typique des échantillons obtenus et leur température de transition de phase  $T_c$ .



Auteurs (année)	Matériaux de départ (%mol)			Technique de croissance	Taille du cristal (mm)	x %mole Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	T <sub>c</sub> (°C)
	K <sub>2</sub> O	Li <sub>2</sub> O	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				
	Bonner et al. (1967)	34	17				
Van Uitert et al (1967)	33	22	45	CZ(1000°C)			
Fukuda (1969)	30-33	20-22	50-45	TSSG	15x10x10		425
Scott et al. (1970)	30	26-20	44-50	CZ		0.52 - 0.56	520-380
Ikeda et al. (1970,1973)	30	25	45	CZ	4-8 dia.	0.53	430
Adachi et al. (1978)	35	17.3	47.7	CZ	30x8- 10dia.		405
Neurgaonkar et al. (1989)	35	17.3	47.7	CZ	50x8- 10xdia.		401
Rytz (1989)	35	17	48	TSSG (1025°C°)	15x8x4		

SC : slow cooling (refroidissement lent), CZ Czochralski pulling (tirage par la méthode de Czochralski), TSSG: Top-seeded solution growth.

Méthodes de croissance de KLN et caractéristiques des échantillons synthétisés

Tableau I.1

### 1.1.3 Rôle de l'excès de niobium.

Scott et al. (1970) ont observé que si l'on augmente le rapport K/Li, la température de transition de phase observée par des mesures diélectriques diminue

légèrement. Mais cet effet est négligeable face à l'influence de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  qui modifie fortement la température de transition de phase d'une phase ferroélectrique à une phase paraélectrique.

On peut résumer ici les points essentiels du système KLN:

\* La composition stoechiométrique  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  ne peut pas être synthétisée à l'heure actuelle.

\* La composition réelle est  $(\text{K}_2\text{O})_{0.3+y}(\text{Li}_2\text{O})_{0.7-x}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_x$  avec  $0.51 < x < 0.65$  et  $0.03 < y < 0.03$ .

\* Les propriétés physiques sont essentiellement modifiées par le défaut de stoechiométrie induit par l'excès de niobium dans le mélange, excès dont la détermination de façon non destructive est très utile.

Le dernier point sera développé plus particulièrement dans les parties suivantes à la fois dans l'étude bibliographique et expérimentale et sera la motivation principale de notre travail sur KLN.

## 1.2. Structure de KLN: un oxyde de type tungstène-bronze.

### 1.2.1. Le système tungstène-bronze.

Le système KLN cristallise dans la structure tungstène bronze (TB). La maille quadratique de cette structure se compose de dix octaèdres  $\text{BO}_6$  (où B est l'ion niobium par exemple) liés entre eux par un atome d'oxygène commun, de manière à former trois types d'interstices. Ces octaèdres sont arrangés en chaînes le long de l'axe c du cristal.

La maille élémentaire a l'épaisseur d'un octaèdre (environ 0.4 nm), et ses cotés ont pour dimension  $a=b=1.25$  nm.

Les cations de type A occupent les interstices formés par les octaèdres  $\text{BO}_6$ . Ils se répartissent de la façon suivante:

- \* quatre cations dans les sites pentagonaux  $A_2$ , dont le nombre de coordination est quinze.
- \* deux cations dans les sites quadratiques  $A_1$  de coordination douze.
- \* quatre cations dans les sites C triangulaires de coordination neuf.

Les cations de type B occupent l'intérieur des octaèdres formés par six oxygènes (sites  $B_1$  et  $B_2$  sur la figure I.2 ). La formule générale des cristaux ayant la structure tungstène bronze est :

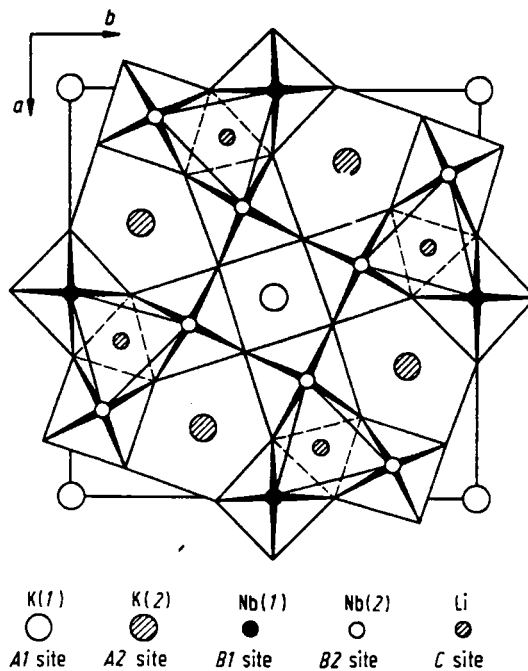
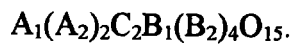
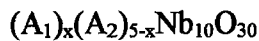


Figure I.2  
La structure cristalline de type tungstène-bronze (Abrahams et al., 1971).

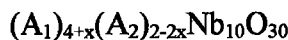
L'octaèdre centré par l'ion  $B_2$  est le plus déformé par rapport à celui centré par l'ion  $B_1$ . L'ion C est placé dans le plan formé par les atomes d'oxygène.

De façon plus générale, l'intérêt pour les matériaux à structure TB fut renouvelé dans les années 60 pour leurs propriétés de non linéarité en optique. L'attention fut centrée sur les solutions solides de métaux alcalins et de niobates avec lesquels il est possible de faire croître des cristaux optiquement transparents et présentant des propriétés ferroélectriques dépendant fortement du type de cations introduits dans la structure.

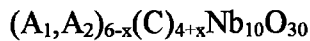
\* Si  $A_1$  et  $A_2$  sont des ions alcalino-terreux, on a la composition suivante, avec  $B_1=B_2=Nb$ :



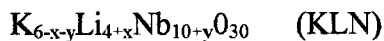
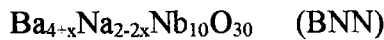
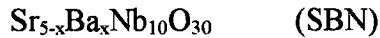
\* Si  $A_1$  est un alcalino-terreux et si  $A_2$  est un alcalin, la formule chimique est :



\* Si  $A_1$  et  $A_2$  sont des ions alcalins, on a la formule suivante:



Dans ces formules, le paramètre  $x$  ne peut pas prendre n'importe quelle valeur car pour certaines valeurs de  $x$ , il n'est pas possible de faire croître un cristal. Pour la même raison, la concentration en niobium n'est pas rigoureusement celle indiquée ci-dessus. Il faut parfois un excès de niobium pour assurer la stabilité du cristal. C'est notamment le cas de KLN. Nous pouvons, à titre d'exemple, donner trois matériaux correspondant aux trois formules précédentes:



Dans SBN, l'ensemble des sites  $A_1$  et  $A_2$  ne sont pas totalement occupés, le site C est vide. Dans BNN, tous les sites  $A_1$  et  $A_2$  sont occupés sauf le site C. Enfin, dans KLN, l'ensemble des sites  $A_1$  et  $A_2$  sont occupés et le site C est occupé par le lithium et l'excès de niobium

## 1.2.2. Symétrie et maille élémentaire de KLN.

Dans cette partie seront rappelés les résultats des travaux de Abrahams et al. (1971) concernant la structure et la symétrie du système  $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$  (KLN).

Une étude détaillée de la maille élémentaire de KLN a été effectuée par Abrahams et al. (1971). Leur échantillon avait la composition :  $K_{6-x-y}Li_{4+x}Nb_{10+y}O_{30}$  ( $x=0.07$ ,  $y=0.23$ ).

Ce composé KLN présente une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique à la température de transition de phase  $T_c=340^\circ\text{C}$ . La phase ferroélectrique a pour groupe d'espace  $P4bm$  et le groupe d'espace de la phase prototype est  $P4/mbm$ . La maille élémentaire a pour dimension  $12.577 \times 12.577 \times 4.015 \text{ \AA}$ .

Le tableau suivant donne les coordonnées de chaque atome dans l'échantillon étudié par Abrahams et al. (1971):

Atome	Position	x	y	z
Nb(1)	2(b)	0	1/2	0.0019
Nb(2)	8(d)	0.07476(4)	0.20803(4)	0
0.873K(1)/0.127Li	2(a)	0	0	0.4965(28)
0.989K(2)/0.01Li	4(c)	0.17240(14)	0.67240(14)	0.4894(20)
0.942Li/0.058Nb	4(c)	0.3820(7)	0.8820(7)	0.4886(55)
O(1)	8(d)	0.3469(5)	0.9974(5)	0.9571(45)
O(2)	8(d)	0.1409(4)	0.0690(4)	0.9680(29)
O(3)	4(c)	0.2898(4)	0.7898(4)	0.9682(59)
O(4)	2(b)	0	1/2	0.5255(92)
O(5)	8(d)	0.2861(5)	0.4227(6)	0.4593(7)

Position des atomes dans la maille élémentaire de KLN (Abrahams et al. 1971)  
Tableau I.2

La figure suivante donne l'environnement des sites  $A_1, A_2, B_1, B_2$  et C dans le système KLN:

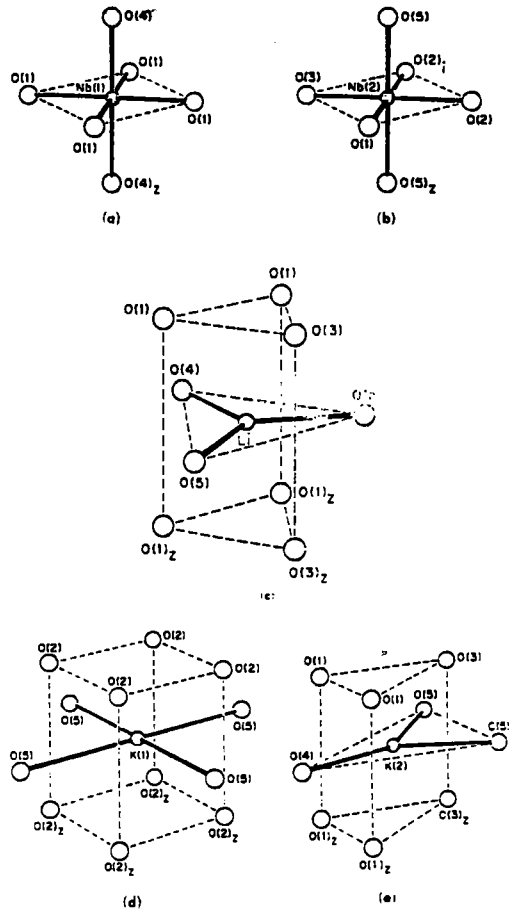


Figure I.3:  
 (a) environnement de  $B_1$ , (b) de  $B_2$ , (c) de C  
 (d) de  $A_1$  et (e) de  $A_2$  (Abrahams et al., 1971)

### 1.2.3. Evolution des paramètres de maille en fonction de la température et de l'excès de Nb.

#### 1.2.3.1 Influence de la température.

Ismailzade et al. (1973) ont mesuré les paramètres du réseau en fonction de la température pour un échantillon de KLN dont la température de transition de phase était de  $T_c=425$  °C. L'axe  $a$  se contracte pour des températures croissantes entre 200°C et 480°C.

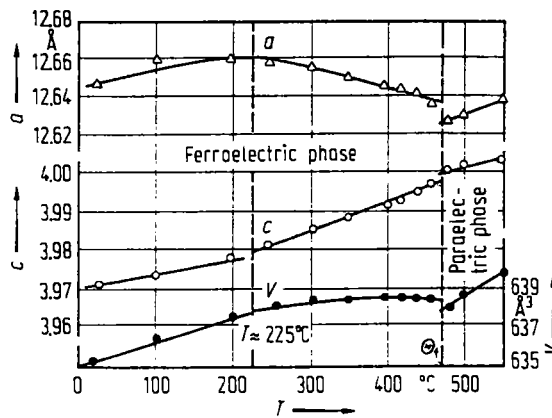


Figure I.4  
Paramètres de réseau en fonction de la température (Ismailzade et al. 1973).

#### 1.2.3.2 Paramètres du réseau en fonction de la non stoechiométrie.

Scott et al.(1970) , Ikeda et al. (1970) ont étudié la dépendance des paramètres de maille du système KLN en fonction du degré de non stoechiométrie. Ils ont observé que ces paramètres étaient surtout fonction de la quantité de  $Nb_2O_5$  en excès dans le mélange à partir duquel étaient synthétisés les cristaux. De plus, le rapport K/Li modifiait peu les paramètres de maille entre 50 et 55% mole de  $Nb_2O_5$ ; la valeur de  $c$  décroît de

4.04 à 3.98 Å,  $c$  passe de 12.56 à 12.60 Å, et la phase est quadratique. Au delà de 55% mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , la phase est orthorhombique.

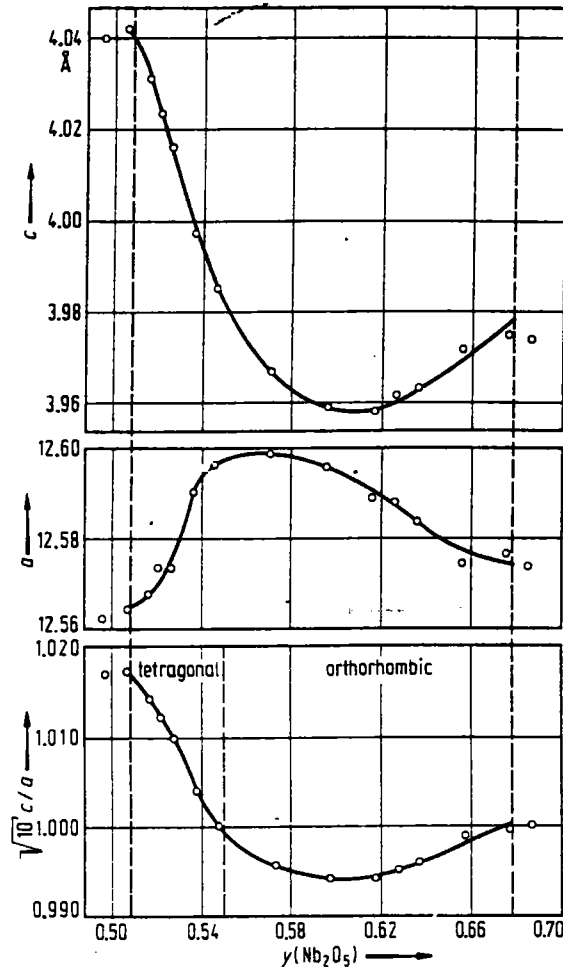


Figure I.5:  
 $0.30\text{K}_2\text{O}-(0.70-y)\text{Li}_2\text{O}-y\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Paramètres du réseau en fonction de  $y$ . (Scott et al. 1970)

### 1.2.4. Figure et tableau récapitulatif.

Plus récemment, Ouwerkerk (1991) a réussi à synthétiser des cristaux et des céramiques de KLN plus proches de la stoechiométrie (50% mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). Des mesures des paramètres de maille sur nos échantillons ont été effectués par Mr. Ph. Galez du Laboratoire de la structure de la matière (LSM) de l'université de Savoie. Le tableau suivant synthétise les résultats de la mesure des paramètres du réseau, issus de la littérature et de notre collaboration avec Mr. Galez.



On constate cependant qu'il n'y a pas un excellent accord entre les résultats des mesures effectuées par différents auteurs. Ceci provient peut-être essentiellement du fait de la non connaissance exacte de la concentration en niobium et du rapport K/Li.

Auteurs	x% mole Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	a (Å)	c (Å)
Scott et al. (1970)	50.8	12.565	4.042
	51.9	12.567	4.031
	52.1	12.573	4.0234
	52.8	12.573	4.016
	53.7	12.591	3.997
	54.8	12.597	3.985
Abrahams et al. (1971)	50.35	12.576	4.015
Adachi et al. (1978)	51.1	12.58	4.01
Neurgaonkar et al. (1989)	?	12.59	3.982
Ouwerkerk et al. (1991)	50.0	12.556	4.054
	51.0	12.560	4.044
	52.0	12.564	4.034
	53.0	12.570	4.021
Ph. Galez (communication privée)	F5II	12.588(3)	3.957(2)
	F11	12.586(3)	3.983(2)
	F19I	12.552(3)	4.038(2)
D. Rytz	17C	12.557	4.0486

Tableau I.4:

Paramètres de maille en fonction de la concentration en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

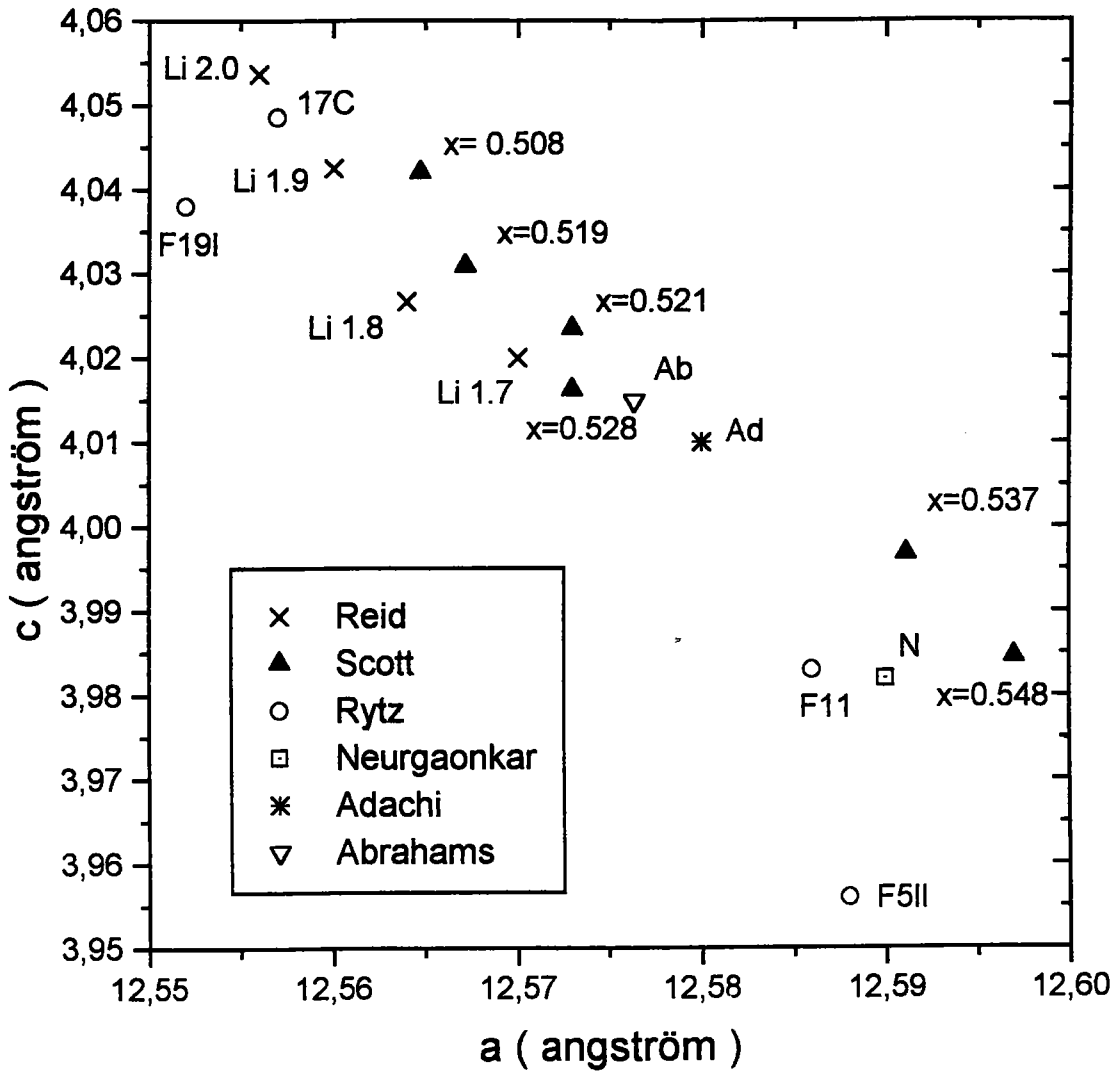


Figure I.6:

Paramètre de maille, à température ambiante, pour différentes concentrations en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  et différents auteurs.

## I.3. Transition de phase structurale dans le système KLN.

### *I.3.1 Rappels sur la théorie de Landau.*

Abrahams et al. (1971), Scott et al. (1970) ont montré qu'une transition de phase entre une phase ferroélectrique et une phase paraélectrique a lieu dans le système KLN. Il existe donc une polarisation spontanée  $P_s$ , non nulle dans la phase ferroélectrique. Une description de cette transition peut être faite grâce à la théorie de Landau des transitions de phase.

Un cristal ferroélectrique ayant une transition du premier ordre entre les états ferroélectrique et paraélectrique se distingue par une variation discontinue de la polarisation spontanée à la température de transition. La transition du deuxième ordre se manifeste par une polarisation spontanée qui tend continûment vers zéro.

La polarisation spontanée  $P_s$  est le paramètre d'ordre de la transition ( $P_s \neq 0$  dans la phase ferroélectrique,  $P_s = 0$  phase paraélectrique).

Nous rappelons ici les principaux aspects de la théorie de Landau dont nous aurons besoin par la suite pour interpréter et exploiter les résultats des mesures diélectriques et Raman.

Landau par une théorie thermodynamique cohérente du comportement d'un cristal ferroélectrique a considéré une forme du développement de l'énergie en fonction de la polarisation  $P$ . La densité unidimensionnelle d'énergie libre de Landau  $F$  peut se développer sur la base des quantités  $E$  et  $P$  sous la forme:

$$F(P, T, E) = g_0 + \frac{1}{2} g_2 P^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \frac{1}{6} g_6 P^6 + \dots - E P \quad (1)$$

où le coefficient  $g_2$  dépend de la température.

La valeur de  $P$  à l'équilibre thermique est donnée par le minimum de  $F$  en fonction de  $P$ ; la valeur de  $F$  pour ce minimum définit l'énergie libre de Helmholtz  $F(T, E)$ ; la polarisation d'équilibre dans un champ électrique  $E$  satisfait à:

$$\frac{\partial F}{\partial P} = 0 = -E + g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 + \dots \quad (2)$$

Pour obtenir un état ferroélectrique, nous devons supposer que le coefficient de  $P^2$  dans l'éq. 1 s'annule pour une température  $T_0$  :

$$g_2 = \gamma(T - T_0) \quad \text{où } \gamma \text{ est une constante positive.}$$

Si  $g_4$  est positif, le terme en  $g_6$  n'ajoute rien de plus et il peut être alors négligé. La polarisation correspondant à un champ électrique appliqué nul (ou très faible) est donné d'après l'éq. 2 par:

$$\gamma(T - T_0)P_s + g_4 P_s^3 = 0 \quad (3)$$

par conséquent,  $P_s = 0$  ou  $P_s^2 = \gamma/g_4(T_0 - T)$ . Pour  $T > T_0$ , la seule racine réelle de (3) est  $P_s = 0$  car  $\gamma$  et  $g_4$  sont positifs. Donc  $T_0$  est la température de Curie. Pour  $T < T_0$ , l'énergie libre de Landau, en absence de champ appliqué, est minimale pour:

$$|P_s| = \left( \frac{\gamma}{g_4} \right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \quad (4)$$

La polarisation tend continûment vers zéro à la température de transition. Il est également possible de déterminer l'évolution en température de la susceptibilité diélectrique. Elle est définie par:

$$\chi = \frac{dP}{dE}$$

En différenciant (2), on obtient :

$$dE = (g_2 + 3g_4 P^2) dP$$

donc :

$$1/\chi = g_2 + 3g_4 P^2.$$

Pour  $T > T_0$ ,  $P_s$  est nul et l'inverse de la susceptibilité diélectrique s'écrit:

$$1/\chi = \gamma(T - T_0).$$

Pour  $T < T_0$ , d'après (4),  $P_s^2 = \gamma/g_4(T - T_0)$ , ce qui permet de calculer  $1/\chi$ . On obtient alors:

$$1/\chi = 2\gamma(T - T_0).$$

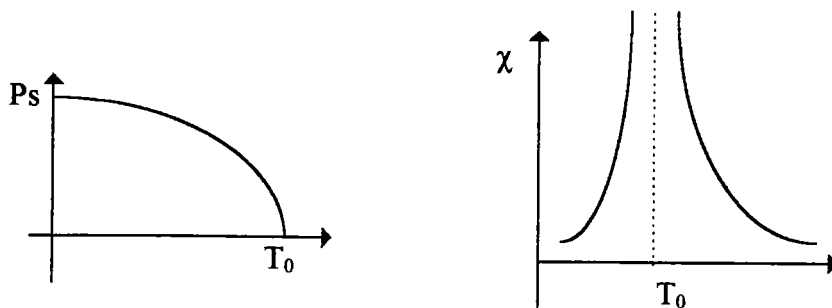
Ces résultats sont récapitulés dans le tableau suivant:

	$T < T_0$	$T > T_0$
$P_s$	$\left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2}$	0
$\chi$	$\frac{1}{2\gamma(T_0 - T)}$	$\frac{1}{\gamma(T - T_0)}$

Dépendance en température de la polarisation spontanée et de la susceptibilité diélectrique lors d'une transition ferroélectrique-paraélectrique du second ordre.

Tableau I.5:

Les figures ci-dessous donnent l'évolution de la polarisation spontanée et de la susceptibilité diélectrique en fonction de la température:



### 1.3.2 Polarisation spontanée dans KLN.

La polarisation spontanée présente dans KLN a pour origine le déplacement des atomes K, Li et surtout Nb par rapport aux ions oxygène. Le tableau suivant donne les déplacements de ces atomes par rapport aux ions d'oxygène.

Atome	$\Delta z$
Nb(1)	+0.167
Nb(2)	+0.160
K(1)	+0.146
K(2)	+0.117
Li	+0.114

Déplacements atomiques dans  $K_{(6-x-y)}Li_{(4+x)}Nb_{(10+y)}O_{30}$  avec  $x=0.07$  et  $y=0.23$  par rapport aux plans atomiques moyens  $z$  et  $1/2-z$ , avec  $z=0.0398$ . (Abrahams et al., 1971)

Tableau I.6:

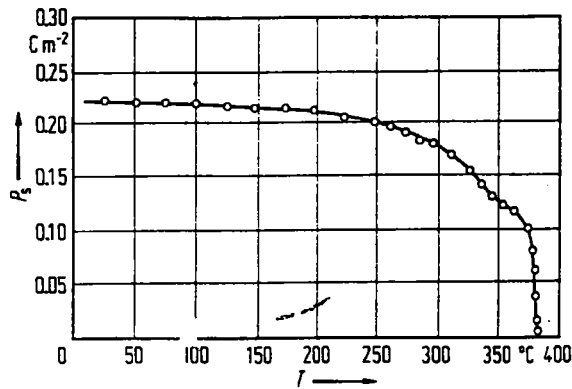
Ceci permet alors d'estimer la valeur de la polarisation spontanée grâce à la loi empirique donnée par Abrahams et al. (1968):

$$P_s = (258 \pm 9) \Delta z \quad \mu\text{C cm}^{-2}$$

Ceci donne pour  $P_s$  une valeur de  $42 \pm 2 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Cette valeur de la polarisation spontanée est supérieure à celle déduite par un modèle où la polarisation est provoquée par le déplacement des ions: pour  $K_{5.60}^{(1+)}Li_{4.01}^{(1+)}Nb_{10.08}^{(5+)}O_{30}^{(2-)}$  et en utilisant les coordonnées des ions de la maille, Abrahams et al. (1971) ont montré que  $P_s = 19 \pm 3 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Ils suggèrent que la polarisation a, en plus de la contribution ionique, une contribution électronique.

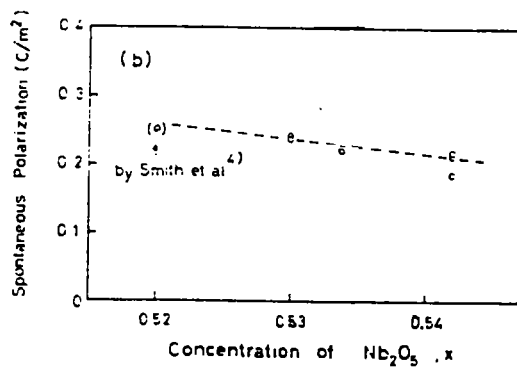
La mesure directe de  $P_s$  par la méthode du courant pyroélectrique ne leur a donné qu'une valeur de  $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ . L'écart entre les valeurs expérimentale et théorique provient sans doute de la difficulté à rendre monodomaine leurs échantillons.

D'autres auteurs (Nagai et Ikeda, 1973), ont mesuré la polarisation spontanée par la méthode du courant pyroélectrique. Les figures suivantes présentent leurs résultats, déterminés pour différentes concentrations. La précision supposée sur leurs valeurs de  $P_s$  est de 10%.



$P_s$  en fonction de  $T$  pour  $0.30K_2O-0.166Li_2O-0.534Nb_2O_5$ .  
(Nagai et al., 1973)

Figure I.7:



$P_s$  en fonction de  $x\% Nb_2O_5$ . (Nagai et al., 1973)

Figure I.8:

On constate que la valeur théorique prédite par Abrahams et al. (1971) n'est pas atteinte. On observe également que la transition ferroélectrique -paraélectrique dans KLN, est du second ordre, puisque  $P_s$  décroît et s'annule de façon continue. La valeur de  $P_s$  décroît faiblement pour des concentrations croissantes et dépend peu de la concentration en  $Nb_2O_5$ .

### 1.3.3 Permittivité diélectrique.

Comme l'ont montré Scott et al. (1970) et Nagai et al. (1973), dans KLN, la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique s'accompagne d'une anomalie de la

susceptibilité diélectrique le long de l'axe  $c$ . L'aspect de cette anomalie et la position en température de son maximum dépendent fortement de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . La permittivité diélectrique le long de l'axe  $a$  ne présente pas d'anomalie.

Les figures suivantes donnent les résultats de Scott et al. (1970) (fig. I.9) et Nagai et al. (1973).(fig. I.10)

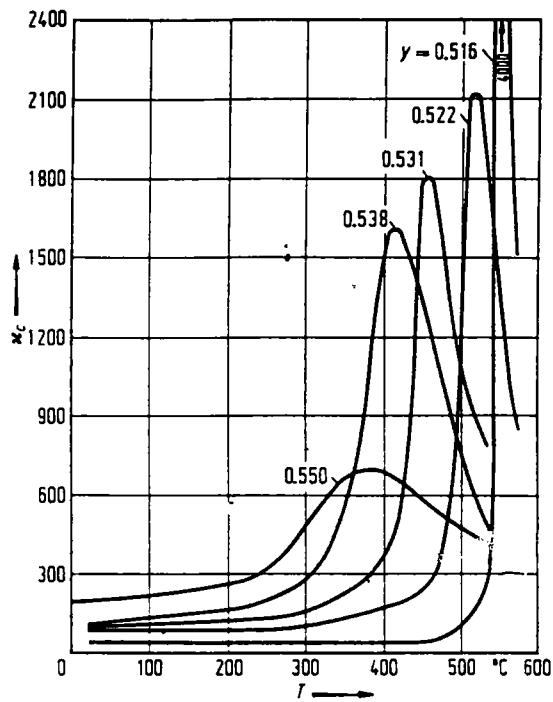


Figure I.9:

Constante diélectrique selon l'axe  $c$  pour  $0.30\text{K}_2\text{O} \cdot (0.70-y)\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$  en fonction de la température (mesurée à 10 KHz) (Scott et al., 1970)



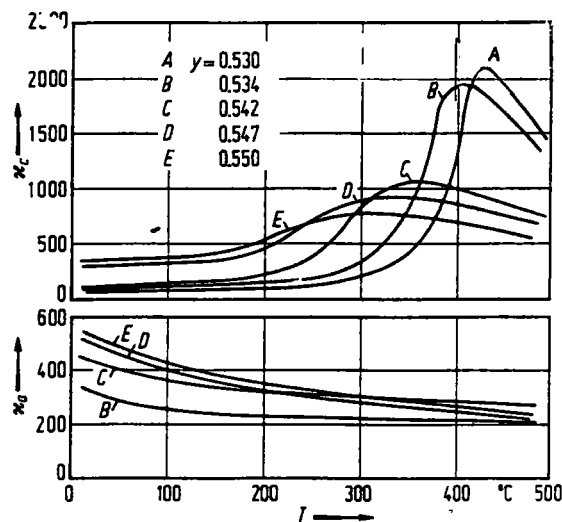


Figure I.10:

Constantes diélectriques selon les axes a et c pour  $0.30\text{K}_2\text{O} \cdot (0.70-y)\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{Nb}_2\text{O}_5$  en fonction de la température (mesurée à 100 KHz) (Nagai et al, 1973)

On constate que plus l'excès de niobium est important, plus la température de transition de phase diminue et plus la transition est diffuse. Scott et al. (1970) font l'hypothèse que l'ajout de niobium favorise la déstabilisation de la phase quadratique de KLN, ce qui provoque une diminution de la température de transition de phase  $T_c$ .

La figure 11 résume les résultats de la littérature donnant la dépendance de  $T_c$  en fonction de la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Il est à noter que d'après Scott (1970), le rapport K/Li modifie peu  $T_c$  et c'est surtout la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  qui dirige l'évolution de  $T_c$ .

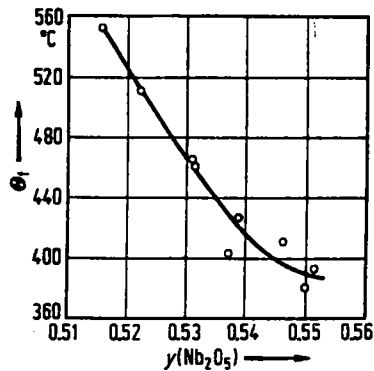


Figure I.11:

Température de transition de phase  $T_c$  en fonction de la concentration en niobium. (Scott, 1970)

## I.4. Propriétés optiques.

### I.4.1. Indices de réfraction.

*La cellule élémentaire étant quadratique, les cristaux de KLN sont uniaxes négatifs. Différentes études ont permis de mesurer la dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde ( Reid et al., 1992 et Van Uitert et al. 1967 ), de la concentration en niobium ( Nagai et Ikeda, 1973) et en fonction de la température (Smith et al. 1971, Nagai et Ikeda 1973).*

*Nous rappelons ci-dessous ces principaux résultats.*

#### I.4.1.1. Dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde.

Les résultats des mesures effectuées par Reid et al. (1992) sont représentés sur la figure ci-dessous. Sont rajoutés sur cette figure les mesures de Van Uitert et al. (1967) et Smith et al. (1971). La ligne continue est un ajustement effectué par ces auteurs à l'aide

des formules de Seillmeier décrivant la dispersion des indices en fonction de la longueur d'onde.(Chap. III, paragraphe 2.1.2.)

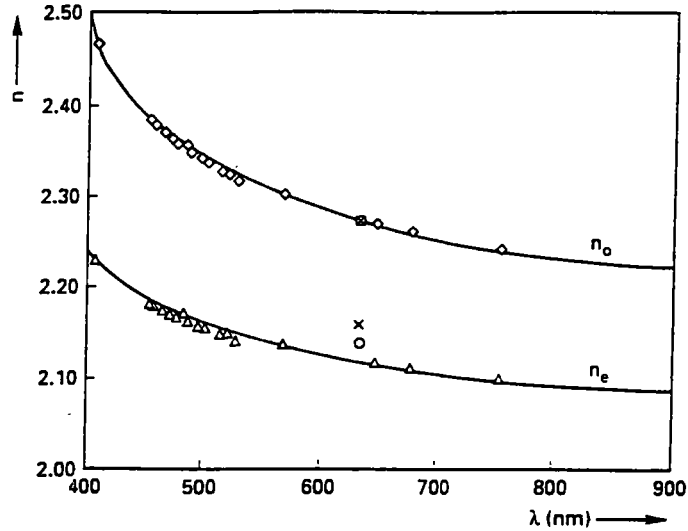


Figure I.12:  
Dispersion des indices ordinaire et extraordinaire dans KLN  
x: Van Uitert et al. (1967), o: Smith et al. (1971),  $\Delta, \diamond$ : Reid et al.(1992)

#### *I.4.1.2. Dépendance en température des indices ordinaire et extraordinaire.*

Ce type de mesure a été effectué par deux équipes de recherches:

- Smith et al. (1971) ont utilisés un laser He-Ne (632.8 nm) et un cristal de concentration  $x= 52\%$  mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Leurs résultats sont présentés sur la figure I.13.

- Nagai et Ikeda (1973) ont travaillé à 589.3 nm sur deux échantillons de concentration  $x=54.7\%$  et  $53.4\%$  mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (figure I.14).

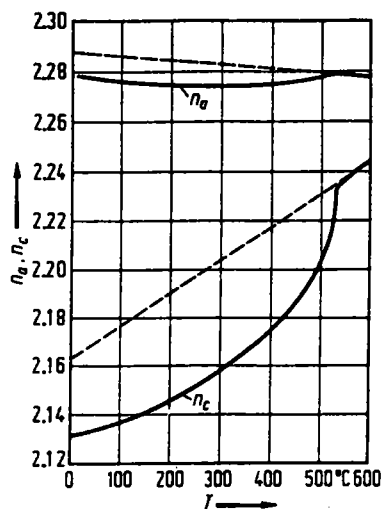


Figure I.13:

$n_a$  et  $n_c$  en fonction de la température pour  $0.30\text{K}_2\text{O}-0.18\text{Li}_2\text{O}-0.52\text{Nb}_2\text{O}_5$  à  $632.8\text{ nm}$ ,  $T_c=524^\circ\text{C}$  (Smith et al. 1971)

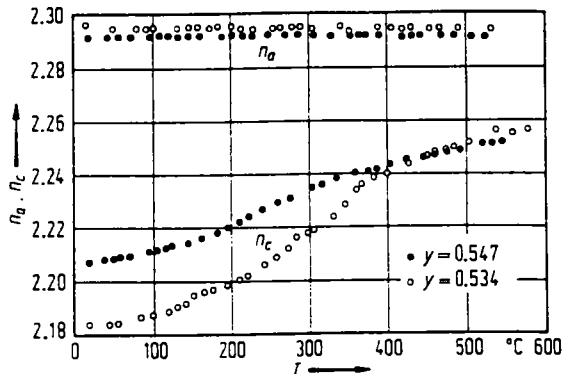


Figure I.14:

$n_a$  et  $n_c$  en fonction de la température pour  $0.30\text{K}_2\text{O}-(0.70-y)\text{Li}_2\text{O}-y\text{Nb}_2\text{O}_5$  à  $589.3\text{ nm}$ ,  $T_c=390^\circ\text{C}$  ( $y=0.547$ ),  $T_c=435^\circ\text{C}$  ( $y=0.534$ ), (Nagai et al. 1973)

L'indice ordinaire dépend très peu de la température et présente une valeur constante d'environ 2.295. Par contre, l'indice extraordinaire est fortement modifié lorsque la température varie. Il augmente pour des températures croissantes. On distingue deux régimes de montée selon que l'on se situe en dessous ou au dessus de la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Ce phénomène a été

expliqué de la même façon par les deux équipes de recherches. La biréfringence et l'effet électro-optique linéaire dans les substances ferroélectriques ont été généralement expliqués par l'effet quadratique (Kerr) biaisé par la polarisation spontanée. L'augmentation du coefficient  $B_{ij} = (1/n_{ij})^2$  du tenseur d'imperméabilité est donné par:

$$\Delta B_{ij} = g_{ij} (P_s + P)^2, \text{ où } g_{ij} \text{ est le coefficient électro-optique quadratique.}$$

La biréfringence dans la phase ferroélectrique est alors donnée par:

$$\Delta n = \Delta n_0 - 1/2 n_{co}^3 g_c P_s, \text{ où } g_c = g_{33} - (n_o/n_c)^3 g_{13}$$

Le premier terme  $\Delta n_0$  est la valeur extrapolée de la biréfringence dans la phase paraélectrique et le second terme est l'excès de biréfringence produit par l'effet Kerr spontané.

Cependant, Nagai et Ikeda (1973) restreignent la validité de cette théorie aux températures proches de la température de transition. Pour les basses températures, il n'est plus possible de trouver un accord entre  $P_s$  mesuré directement et  $P_s$  calculé à partir de la biréfringence  $\Delta n$  (en prenant  $g_c = 0.09$  pour  $x = 53.4$  %mole  $Nb_2O_5$ ).

### *I.4.1.3. Dépendance des indices en fonction de la non-stoechiométrie.*

C'est l'équipe de Nagai et Ikeda (1973) qui a étudié l'effet de la non-stoechiométrie sur les indices de KLN.

La figure 15 montre clairement que l'indice ordinaire mesuré à 633 nm ne dépend pas de la concentration en niobium et conserve une valeur constante autour de 2.295. Par

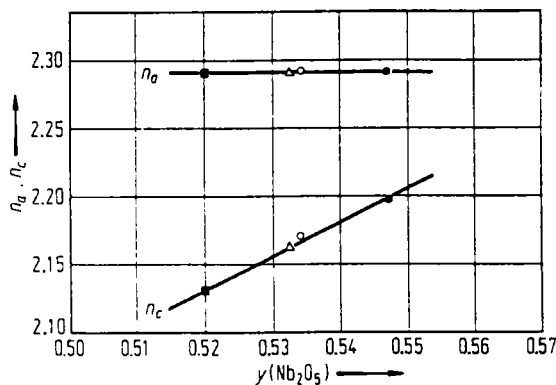


Figure I.15:

$n_a$  et  $n_c$  en fonction de la concentration en niobium (633 nm) (Nagai et al., 1973)

contre, l'indice extraordinaire  $n_c$  dépend fortement du défaut de stoechiométrie et augmente pour des concentrations croissantes ce qui diminue la biréfringence ( $\Delta n = n_c - n_o$ ).

#### *1.4.1.4. Intérêt de ces résultats.*

Il est possible de faire varier de façon importante l'indice extraordinaire en jouant sur la température et la concentration en  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ainsi, pour des applications de génération de seconde harmonique, il sera possible de choisir une concentration en niobium particulière présentant la meilleure biréfringence adaptée au doublage non critique d'une longueur d'onde fondamentale donnée. Ce point très intéressant sera discuté plus en détail dans le chapitre III de la section A.

Un autre fait très remarquable est à noter, concernant la forte dépendance en température et en concentration de l'indice extraordinaire: il est envisageable de fabriquer des guides d'ondes à partir de cristaux massifs de KLN dont on modifierait l'indice en surface pour réaliser un guide à gradient d'indice par exemple.

### *1.4.2. Propriétés électro-optiques.*

*Le cristal KLN appartenant au groupe ponctuel quadratique  $C_{4v}$ , son tenseur électro-optique possède cinq composantes non nulles:*

$$[\mathbf{r}_{ij}] = \begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

#### *1.4.2.1. Tension demi-onde et figure de mérite.*

Si on applique un champ électrique parallèle à l'axe  $c$ , et si la lumière incidente se propage perpendiculairement à l'axe  $c$ , avec une polarisation de  $45^\circ$  par rapport à  $c$ , le retard de phase  $\Gamma$  induit dans le cristal s'écrit:

$$\Gamma = \pi l E / \lambda_0 (n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13})$$

avec  $\lambda_0$  longueur d'onde dans le vide,  $l$  chemin optique,  $E$  champ électrique appliqué sur le cristal. La tension demi-onde  $V_\pi$  est la valeur de  $E.l$  pour laquelle  $\Gamma = \pi$ . C'est une des figures de mérite de l'effet électro-optique qui caractérise la tension de commande à utiliser dans les dispositifs de modulation de la lumière.

On recherche des matériaux ayant une tension demi-onde  $V_\pi$  la plus faible possible.

### 1.4.2.2. Résultats antérieurs des mesures des coefficients électro-optiques de KLN.

Dans le tableau suivant est synthétisé l'ensemble des résultats parus dans la littérature concernant la mesure des coefficients électro-optiques de KLN. Pour chaque auteur sont donnés la concentration en niobium, la température de transition de phase, la longueur d'onde à laquelle sont mesurés les coefficients électro-optiques, les coefficients électro-optiques et la fréquence à laquelle sont mesurés ces coefficients.

Il est à noter cependant qu'il n'est pas toujours possible de réunir toutes ces informations pour un même auteur.

Auteurs	x	$\lambda$ (nm)	$V_\pi$ (v)	$r_c$ pm/V	$r_{33}$ pm/V	$r_{13}$ pm/V	$r_{51}$ pm/V	F Hz
Van Uitert (1967)		633	930		78	8.9		
Smith (1971)	0.52- 0.55		1350	48				3000
Nagai (1973)	0.547 0.542 0.534	633 633 633	1480 1110 970	40 70				
Neurgaonkar (1989)		442 633	350	100 90	60-70 65-70		120	400 400

Tableau I.7:

Propriétés électro-optiques de KLN.  $r_c = r_{33} - (n_o/n_e)^3 r_{13}$

La tension demi-onde  $V_{\pi}$  semble décroître avec des concentrations en niobium proches de la stoechiométrie (Nagai et Ikeda, 1973), elle passe de 1500 V pour  $x=54.7\%$  à 950 V pour  $x=53\%$  mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Le coefficient électro-optique  $r_{33}$  est de l'ordre de 70 pm/V,  $r_{13}$  vaut environ 8 pm/V et  $r_{15}$  est estimé à 120 pm/V.

La figure I.16 montre l'évolution de la tension demi-onde et du coefficient électro-optique  $r_c$  en fonction de la température.

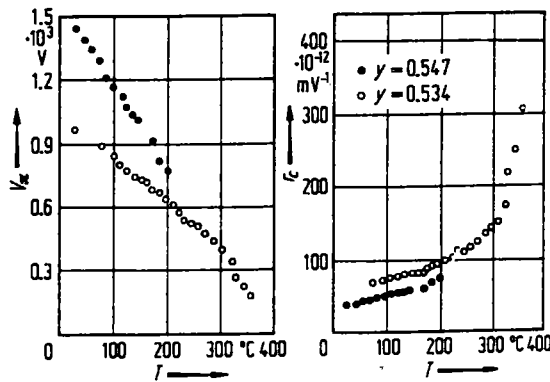


Figure I.16:  
Tension demi-onde et coefficient  $r_c$  pour  $0.30\text{K}_2\text{O}-(0.70-y)\text{Li}_2\text{O}-y.\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Nagai et Ikeda, 1973).

Il est possible de montrer que  $V_{\pi} = 1/2\epsilon_3\epsilon_0(n_e)^3 g_c P_s$  (Smith et al. 1971). Ceci permet d'expliquer en partie l'évolution de  $V_{\pi}$  due à la variation de la polarisation spontanée en fonction de la température.  $\epsilon_3$  est la constante diélectrique selon l'axe  $c$ ,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $n_e$  est l'indice extraordinaire dans la phase ferroélectrique et  $g_c$  est la constante de l'effet quadratique qui vaut environ  $0.10 \text{ m}^4/\text{C}^2$  (Didomenico et al. 1969) pour les structures perovskites et tungstène-bronzes.

### 1.4.3. Propriétés d'optique non-linéaire; génération de seconde harmonique.

Dans un système atomique réel, la polarisation induite dans le matériau n'est plus proportionnelle au champ électrique optique mais elle peut être écrite (en utilisant la notation de sommation d'Einstein) sous la forme d'une série de Taylor de la façon suivante:



$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j + 2 d_{ijk} E_j E_k + 4 \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

où  $P_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante de la polarisation instantanée et  $E_i$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante du champ instantané.  $\chi_{ij}$  est la susceptibilité linéaire, alors que  $d_{ijk}$  et  $\chi_{ijkl}$  sont les susceptibilités optiques non linéaires du second et troisième ordre respectivement.

La non-linéarité du second ordre  $P_i = 2d_{ijk} E_j E_k$  est responsable de la génération de seconde harmonique. La non-linéarité du 3ème ordre est responsable d'autres phénomènes comme la génération de 3ème harmonique, les diffusions Raman et Brillouin.

En appliquant la notation contractée de Voigt, les coefficients  $d_{ijk}$  peuvent se mettre sous la forme  $d_{ij}$  donnant ainsi une matrice  $3 \times 6$  opérant sur un vecteur colonne  $E^2$  pour donner  $P$ :

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x^2 \\ E_y^2 \\ E_z^2 \\ 2E_z E_y \\ 2E_z E_x \\ 2E_x E_y \end{pmatrix}$$

Les tenseurs des  $d_{ijk}$  donc des  $d_{ij}$  se simplifie grâce à la théorie des groupes, en fonction de la symétrie du cristal doubleur de fréquence.

Pour KLN, ayant comme groupe ponctuel  $C_{4v}$ , le tenseur  $d_{ij}$  s'écrit:

$$d_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

Trois groupes d'auteurs ont participé à la détermination des coefficients  $d_{ij}$  dans KLN: Van Uitert et al. (1967), Smith et al. (1971) et Ouwerkerk (1992).

Il apparaît que l'incertitude sur les valeurs mesurées des  $d_{ij}$  est très grande: Van Uitert a observé que le coefficient  $d_{31}$  de KLN est identique au coefficient  $d_{31}$  de  $\text{LiNbO}_3$  alors que Smith trouve le double, soit environ  $-10$  pm/V. Le faisceau fondamental a pour longueur d'onde 1064 nm. Ouwerkerk, quant à lui, a mesuré un coefficient  $d_{31} = -14 \pm 2$  pm/V, pour un faisceau fondamental de 820 nm de longueur d'onde.

Un problème important se pose donc pour comparer les différents résultats. La mesure absolue des coefficients  $d_{ij}$  est très difficile à réaliser. Il faut parfaitement connaître la géométrie du faisceau laser, sa puissance et les caractéristiques du cristal (dimension, absorption, présence de domaines à  $180^\circ$ ).

Ne connaissant pas les conditions expérimentales des différents travaux, on ne peut comparer de façon sûre ces résultats.

Cependant, si on considère les chiffres les plus récents de Ouwerkerk, on constate que le coefficient  $d_{13}$  est de l'ordre de  $-14\text{pm/V}$ , ce qui est à comparer avec  $\text{KNbO}_3$  ( $20\text{ pm/V}$ ) et  $\text{KDP}$  ( $0.46\text{ pm/V}$ ).

Ceci montre que KLN possède des qualités certaines pour son application dans des dispositifs de génération de seconde harmonique.

## 1.5. Propriétés dynamiques et vibrationnelles.

Siapakas et Clarke (1974) sont les seuls auteurs à avoir étudié les spectres de diffusion Raman du système KLN à la fois en fonction de la température et du degré de non-stoechiométrie. Ils ont comparé deux échantillons: l'un ayant une température de transition  $T_c$  de  $470^\circ\text{C}$  (donc proche de la composition idéale  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ) et l'autre ayant une composition éloignée de la stoechiométrie.

Par la théorie des groupes, connaissant le groupe ponctuel de KLN ( $4bm$ ) dans la phase ferroélectrique, il est possible de prédire le nombre de modes observables et les règles de sélection conditionnant l'apparition de ces modes selon la géométrie de diffusion. Une étude plus détaillée sera présentée au chapitre II en introduction à nos mesures propres.

Siapakas et Clarke ont observé, qu'à température ambiante, l'aspect des spectres Raman de KLN est très dépendant du degré de non-stoechiométrie: plus on s'éloigne de la stoechiométrie, plus les structures visibles dans le spectre deviennent larges et mal résolues. De plus, la partie basse fréquence du spectre de symétrie  $A_1(z)$  augmente en intensité et est mal résolue pour l'échantillon éloigné de la stoechiométrie.

Siapakas et Clarke ont également étudié la diffusion Raman de KLN en fonction de la température, et ils ont montré que le spectre de symétrie  $A_1(z)$  est le plus dépendant

de la température. Son évolution a pu être interprétée par les théories classiques reliant la ferroélectricité et la diffusion Raman (aire intégrée, mode mou).

Les travaux de Siapkis et Clarke seront décrits plus en détail dans le chapitre II de cette section, dans le cadre d'une comparaison avec nos résultats qui y sera effectuée.

## 1.6. Objectifs.

*Que veut-on faire avec les cristaux de KLN du point de vu technologique?*

Ce sont des cristal ayant de bonnes potentialités pour faire de la génération de seconde harmonique. La meilleure composition adaptée au doublage de fréquence d'un faisceau laser fondamental donné doit être trouver.

*Quels sont les problèmes intrinsèques du système KLN?*

- Il est impossible à l'heure actuelle de synthétiser des cristaux de KLN parfaitement stoechiométriques. Par conséquent, il est nécessaire de contrôler l'excès de niobium lors de la synthèse et les propriétés optiques dépendent fortement de l'excès de niobium.

*Quels sont les objectifs de notre étude ?*

Le premier but de l'étude est la caractérisation des échantillons de KLN fournis par Dr. D. Rytz, c'est à dire déterminer quantitativement le défaut de stoechiométrie et mettre en place une procédure de caractérisation non destructive grâce à la spectroscopie Raman.

Le second objectif est la compréhension de l'influence du niobium sur les propriétés diélectriques, dynamiques et de transition de phase dans le système KLN.

Enfin, le troisième et dernier objectif consiste en une étude préparatoire des propriétés de génération de seconde harmonique en vue de mesures systématiques ultérieures.

Ces trois points vont être étudiés plus explicitement dans les chapitres II et III.

## **Chapitre II :**

# **Etude par spectroscopie Raman des propriétés dynamiques du système KLN**

## **II.1 Motivation de l'étude.**

Comme expliqué précédemment, l'usage de la spectroscopie Raman pour la mise en évidence du spectre phononique des échantillons de KLN permet d'évaluer le degré de non-stoechiométrie d'un cristal. Ce procédé a l'avantage de pouvoir se faire à température ambiante et ne fait appel à aucune modification physique du cristal comme le dépôt d'électrodes ou l'application d'un champ. La seule contrainte sur l'échantillon est de disposer de faces polies et taillées selon les axes cristallographiques.

La mise au point, à partir des résultats de spectroscopie Raman, d'un abaque permettant de classer des échantillons du système KLN selon leur excès de niobium (Nb) est un des premiers objectifs de cette étude.

Le second objectif de ce chapitre est de faire une étude systématique des propriétés dynamiques d'échantillons du système KLN et cela en fonction de la température et du degré de non-stoechiométrie.

Le traitement analytique des données Raman, confronté à des mesures diélectriques permettront de comprendre la dynamique cristalline d'une part et la relation avec la transition de phase structurale d'autre part. Ces propriétés seront par ailleurs reliées à l'excès de niobium.

## **II.2 Principe de l'effet Raman et théorie des groupes.**

### **II.2.1 L'effet Raman.**

#### ***II.2.1.1 Principe de base.***

L'analyse de la diffusion de la lumière par des matériaux est une des principales techniques expérimentales utilisées pour étudier les excitations élémentaires de la matière telles que les vibrations des réseaux cristallins (phonons).

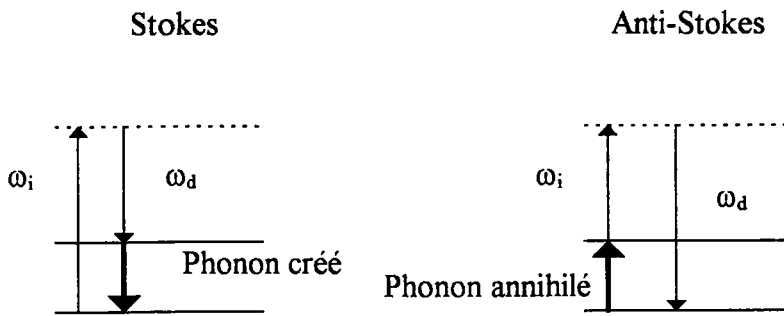
Les phonons sont actifs dans le processus de diffusion de la lumière, donc observables, seulement s'ils sont susceptibles de modifier les susceptibilités diélectriques du matériau.

La diffusion inélastique par les phonons optiques (ou effet Raman) correspond à un transfert de fréquence de l'ordre de 10 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , selon la fréquence du mode observé (1 THz = 33.356  $\text{cm}^{-1}$ ). Soit  $\nu_i$  la fréquence de la raie excitatrice et  $\nu_d$  celle de la raie diffusée. Les processus de l'effet Raman sont les suivants:

On appelle diffusion élastique le processus où  $\nu_i = \nu_d$ , c'est à dire en absence de transfert d'énergie.

Si  $\nu_d < \nu_i$ , le cristal ou la molécule a augmenté son énergie de base par excitation à un niveau de rotation ou de vibration d'ordre supérieur. C'est un processus de création de phonon, appelé processus Stokes.

Si  $\nu_d > \nu_i$ , l'énergie  $\hbar\omega_d = h\nu_d$  de la lumière diffusée a augmenté par rapport à l'énergie  $\hbar\omega_i = h\nu_i$  de la lumière incidente. Dans le cristal, il y a eu annihilation de phonon. Ce processus est appelé processus anti-Stokes.



### II.2.1.2 Théorie classique de la diffusion Raman.

Soit un rayonnement électromagnétique sous forme d'onde plane monochromatique de fréquence  $\nu_i$ , et se propageant dans la direction  $\mathbf{k}_i$  à l'intérieur d'un cristal. Il peut s'écrire sous la forme:

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}, t) = E_i^0 \mathbf{e}_i \exp(-i(\mathbf{k}_i \mathbf{r} - 2\pi \nu_i t)).$$

$\mathbf{e}_i$  est le vecteur de polarisation de l'onde,  $E_i^0$  est l'amplitude de cette onde. Le moment dipolaire induit par la radiation incidente est (Born et Huang 1954):  $\boldsymbol{\mu} = [\boldsymbol{\alpha}] \mathbf{E}_i$   
 $[\boldsymbol{\alpha}]$  est le tenseur de polarisabilité électronique du cristal.

Ce tenseur de rang deux décrit les réponses anisotropes des nuages électroniques excités par le champ électrique de l'onde incidente.

Les éléments de tenseur sont perturbés par la présence dans le cristal de vibrations (phonons) activées thermiquement. Il est possible de développer le tenseur  $[\alpha]$  en coordonnées normales de vibration du cristal (Anderson, 1971):

$$\mathbf{Q}_j(\mathbf{q}, t) = \mathbf{Q}_j^0 \exp(i(\mathbf{q}_j \cdot \mathbf{r} - \omega_j \cdot t))$$

$j$  représente l'indice du mode de vibration,  $\mathbf{q}_j$  le vecteur d'onde du phonon  $j$  et  $\omega_j$  la pulsation du phonon  $j$ .  $\mathbf{Q}_j^0$  contient l'information sur la polarisation du mode de vibration  $j$ .

$$[\alpha] = [\alpha_0] + \sum_j \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial \mathbf{Q}_j} \right)_0 \cdot \mathbf{Q}_j(\mathbf{q}, t) + \sum_{j, j' \neq j} \left( \frac{\partial^2[\alpha]}{\partial \mathbf{Q}_j \partial \mathbf{Q}_{j'}} \right) \cdot \mathbf{Q}_j(\mathbf{q}, t) \cdot \mathbf{Q}_{j'}(\mathbf{q}, t) + \dots$$

Le moment dipolaire induit peut alors se mettre sous la forme suivante:

$$\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_0 + \boldsymbol{\mu}_1 + \boldsymbol{\mu}_2$$

avec:

$$\boldsymbol{\mu}_0 = [\alpha_0] \mathbf{e}_i E_i^0 \exp(-i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - 2\pi \cdot \nu_i t))$$

$$\boldsymbol{\mu}_1 = \sum_j \left( \frac{\partial[\alpha]}{\partial \mathbf{Q}_j} \right) \cdot \mathbf{Q}_j^0 \cdot \mathbf{e}_i \cdot E_i^0 \cdot \exp(-i((\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j) \cdot \mathbf{r} - 2\pi(\nu_i \pm \nu_j)t))$$

$$\boldsymbol{\mu}_2 = \sum_{j, j' \neq j} \left( \frac{\partial^2[\alpha]}{\partial \mathbf{Q}_j \partial \mathbf{Q}_{j'}} \right) \cdot \mathbf{Q}_j^0 \cdot \mathbf{Q}_{j'}^0 \cdot \mathbf{e}_i \cdot E_i^0 \cdot \exp(-i((\mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j \pm \mathbf{q}_{j'}) \cdot \mathbf{r} - 2\pi(\nu_i \pm \nu_j \pm \nu_{j'})t))$$

Dans la théorie classique de l'électromagnétisme, un dipôle oscillant émet de la lumière dont l'intensité est donnée par:

$$I = \frac{16\pi^2 \nu^4}{3c^3} (\boldsymbol{\mu})^2$$

Le terme  $\boldsymbol{\mu}_0$  correspond à la diffusion élastique Rayleigh,  $\boldsymbol{\mu}_1$  à la diffusion inélastique du premier ordre et  $\boldsymbol{\mu}_2$  à la diffusion inélastique du second ordre ( Raman pour les phonons optiques et Brillouin pour les phonons acoustiques).

Le champ de la radiation diffusée peut s'écrire:

$$\mathbf{E}_d = \mathbf{e}_d E_d \exp(-(\mathbf{K}_d \cdot \mathbf{r} - 2\pi\nu_d \cdot t))$$

$\mathbf{K}_d$  et  $\nu_d$  représentent respectivement le vecteur d'onde et la fréquence de l'onde diffusée. La diffusion sans modification de fréquence et en phase avec le rayonnement incident est la diffusion Rayleigh, et  $\nu_d = \nu_i$ .

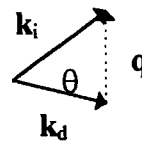
La diffusion inélastique du premier ordre correspond à un photon diffusé qui se propage tel que  $\mathbf{k}_d = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q}_j$  (conservation de la quantité de mouvement) et ayant une fréquence telle que  $\nu_d = \nu_i \pm \nu_j$  (conservation de l'énergie). Le signe + correspond au processus anti-Stokes (annihilation de phonon  $j$ ), le signe - correspond au processus Stokes (création de phonon  $j$ ). La diffusion est appelée Raman si le phonon  $j$  est optique, et Brillouin si ce phonon est acoustique. Les termes de  $\mu_2$  correspondent à des diffusions inélastiques du second ordre faisant intervenir deux phonons simultanément.

### II.2.1.3 Observation de phonons à petit vecteur d'onde ( centre de zone de Brillouin ).

Dans le cas d'un processus à un phonon, le transfert de moment égale à  $\mathbf{q}_j$  est noté  $\mathbf{q}$ , et l'angle entre le vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_i$  et diffusé  $\mathbf{k}_d$  est noté  $\theta$ ; les relations suivantes sont réalisées:

$$\|\mathbf{k}_i\| \cong \|\mathbf{k}_d\|$$

$$\|\mathbf{q}\| = 2\|\mathbf{k}_i\| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$



Pour une diffusion à angle droit ( $\theta = \pi/2$ ),  $\|\mathbf{q}\| = \sqrt{2} \cdot \|\mathbf{k}_i\|$ . Donc  $\mathbf{q}$  a un module du même ordre de grandeur que  $\mathbf{k}_i$  et  $\mathbf{k}_d$ . Cette dernière relation implique que dans un processus de diffusion Raman, on n'observe que les modes ayant des vecteurs d'ondes faibles par rapport aux vecteurs du réseau réciproque (on est donc au centre de zone). En effet, la longueur d'onde de la lumière incidente est grande (500 nm) devant la constante du réseau directe et  $\|\mathbf{k}_i\| \ll \frac{2\pi}{a}$ . Comme le vecteur d'onde des phonons peut varier entre 0 et  $\pi/a$ , ( $|\mathbf{q}_{\max}| \cong 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ), dans la première zone de Brillouin on a  $|\mathbf{q}_j| \cong$



$1/1000 \cdot |q_{\max}|$ . On constate donc que seuls les phonons avec  $q_j$  proche du centre de zone participent à la diffusion Raman.

## II.2.1.4 Quelques éléments d'approche quantique de l'effet Raman.

La théorie classique de l'effet Raman a été présentée ci-dessus. Mais il est également possible d'effectuer une approche quantique de cet effet.

La description quantique est basée sur l'interaction rayonnement-matière et utilise la théorie des perturbations dépendantes du temps (Couture et Mathieu 1948). Il est alors possible de calculer la probabilité de transition entre les états  $|o\rangle$  et  $|m\rangle$  (fonctions d'onde électronique de l'état fondamental et intermédiaire) par unité de temps dans un processus à un phonon dans le cas de l'absorption de rayonnement infrarouge ou de diffusion de la lumière.

Le calcul complet est détaillé dans le livre de Poulet et Mathieu (1976). Nous ne rappellerons que les résultats essentiels, notamment ceux donnant le comportement en température des spectres.

Le calcul des éléments de matrice entrant dans la probabilité de transition entre les états  $|o\rangle$  et  $|m\rangle$  débouche sur un tenseur de diffusion  $\mathbf{P}$  reliant les moments dipolaires induits au champ électrique de l'onde incidente. Les composantes  $P_{\alpha\beta}^{vv'}$  ( $\alpha$  et  $\beta$  désignent les coordonnées cartésiennes) de ce tenseur dépendent de la fréquence de l'onde incidente  $\omega_i$ , des coordonnées nucléaires  $\mathbf{u}$  et des états électroniques fondamentaux  $|v\rangle$  et finaux  $|v'\rangle$ ,

$$P_{\alpha\beta}^{vv'} = \langle v | P_{\alpha\beta}(\omega_i, \mathbf{u}) | v' \rangle.$$

Comme cela a été fait dans la théorie classique, on peut développer  $P_{\alpha\beta}$  en termes de coordonnées normales de vibrations cristallines  $A(\mathbf{q}, j)$

$$P_{\alpha\beta} = P_{\alpha\beta}^{(0)} + P_{\alpha\beta}^{(1)} + \dots$$

$P_{\alpha\beta}^{(0)}$  est une contribution indépendante des déplacements nucléaires et correspond au processus Rayleigh.

$P_{\alpha\beta}^{(1)}$  correspond au processus Raman du premier ordre et s'écrit:

$$P_{\alpha\beta}^{(1)} = \sum_{\mathbf{q}_j} P_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j) \cdot A(\mathbf{q}_j), \text{ j représente l'indice des modes.}$$

L'intensité Raman du premier ordre est de la forme:

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta} = \sum_j P_{\alpha\beta}(\mathbf{q}_j) \cdot P_{\alpha\beta}^+(\mathbf{q}_j) \cdot \rho(\omega, \mathbf{q}, j)$$

où  $\rho(\omega, \mathbf{q}, j)$  représente la densité d'états à un phonon. Son expression est:

$$\rho(\omega, \mathbf{q}, j) = n(\mathbf{q}, j) \delta(\omega + \omega(\mathbf{q}, j)) + (n(\mathbf{q}, j) + 1) \delta(\omega - \omega(\mathbf{q}, j)).$$

Le premier terme de cette équation correspond au processus anti Stokes et le deuxième au processus Stokes.  $n(\mathbf{q}, j)$  est le facteur de population thermique de Bose-Einstein, donné par:

$$n(\mathbf{q}, j) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}, j)}{k_b T}\right) - 1}$$

Dans le cas d'un processus à un phonon, le rapport des intensités Stokes et anti-Stokes est donc égal à  $\exp\left(\frac{\hbar\omega(\mathbf{q}, j)}{k_b T}\right)$ .

Pour un processus à deux phonons, il faut tenir compte du facteur de population de chaque phonon. Cependant, nous ne détaillerons pas ce type de processus du second ordre qui n'est pas présent dans nos mesures Raman.

## II.2.2 Eléments de théorie des groupes, détermination des modes actifs en spectroscopie Raman.

### II.2.2.1 Rappel des propriétés de symétrie du système KLN.

Le système KLN a une structure tétragonale. Son groupe ponctuel est  $C_{4v}$  et le groupe d'espace est  $C_{2v}^{2v}$  (p4bm). Les tables cristallographiques indiquent qu'il existe quatre types de sites.

Le premier site est du type  $d C_1(8)$  (dans la notation de Wyckoff). Il est formé par un ensemble de 8 atomes placés en  $(x,y,z)$ ,  $(-x,-y,z)$ ,  $(-y,x,z)$ ,  $(y,-x,z)$ ,  $(x+1/2,1/2-y,z)$ ,  $(1/2-x,y+1/2,z)$ ,  $(1/2-y,1/2-x,z)$  et  $(y+1/2,x+1/2,z)$ . L'identité est le seul élément de symétrie de ce site. Nous verrons par la suite qu'il existe plusieurs ensembles de 8 atomes placés dans ce type de site.

Le deuxième site est du type  $c C_2(4)$ . Il contient quatre atomes placés en  $(x,x+1/2,z)$ ,  $(-x,1/2-x,z)$ ,  $(1/2-x,x,z)$  et  $(x+1/2,-x,z)$ . La symétrie du site est du type miroir.

Le troisième site est du type  $b C_{2v}(2)$ . Il contient deux atomes placés en  $(1/2,0,z)$  et  $(0,1/2,z)$ . Sa symétrie est du type  $2mm$ .

Enfin le quatrième site est du type  $a C_4(2)$ . Deux atomes équivalents sont placés en  $(0,0,z)$  et  $(1/2,1/2,z)$ . La symétrie du site est  $4..$  (axe de rotation d'ordre 4).

### II.2.2.2 Symétrie des sites occupés par les atomes K, Li, Nb et O.

Abrahams et al. (1971) ont regroupé les atomes constituant la maille élémentaire de KLN dans les quatre types de sites décrits ci-dessus. Nous donnons leur résultats dans le tableau suivant:

Type d'atome	Type de site	Nombre d'atomes	Type d'atome	Type de site	Nombre d'atomes
Nb(1)	b	2	O(1)	d	8
Nb(2)	d	8	O(2)	d	8
K(1)	a	2	O(3)	c	4
K(2)	c	4	O(4)	b	2
Li	c	4	O(5)	d	8

Classement des atomes constitutifs dans les différents types de sites.

Tableau II.1.

### *II.2.2.3 Calcul de la décomposition en représentation irréductible des vibrations du réseau, contribution de chaque type d'atome.*

La méthode du groupe du site atomique va nous permettre de calculer la répartition des modes de vibration actifs en Raman parmi les représentations irréductibles correspondant au groupe ponctuel de KLN.

Les tables de Rousseau-Hauman-Porto donnent la contribution de chaque site à la représentation irréductible totale. Pour KLN, on a :

Site	Contribution de chaque site à la représentation irréductible totale
a	$A_1 + A_2 + 2E$
b	$A_1 + B_2 + 2E$
c	$2A_1 + A_2 + B_1 + 2B_2 + 3E$
d	$3A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$

Finalement, la décomposition en représentations irréductibles des vibrations du réseau du système KLN est :

$$\Gamma = 21 A_1(z) + 16 A_2 + 15 B_1 + 20 B_2 + 39 E(x) + 39 E(y)$$

Les trois modes acoustiques ne sont pas visibles en Raman et il faut les soustraire de  $\Gamma$ .

$$\Gamma_{ac.} = 1 A_1(z) + 1 E(x) + 1 E(y).$$

La décomposition en représentations irréductibles des modes de vibration actifs en Raman s'écrit finalement pour KLN:

$$\Gamma = 20 A_1(z) + 16 A_2 + 15 B_1 + 20 B_2 + 38 E(x) + 38 E(y)$$

Ce résultat est en accord avec les travaux de Siapkis et Clarke (1974).

La méthode du groupe du site atomique permet également d'affiner la décomposition des modes de vibrations en représentation irréductible. La contribution de chaque atome peut ainsi être isolée.

Pour le potassium:

$$\Gamma_K = 3 A_1(z) + 2 A_2 + B_1 + 2 B_2 + 5 E(x) + 5 E(y)$$

Pour le lithium:

$$\Gamma_{Li} = 2 A_1(z) + A_2 + B_1 + 2 B_2 + 3 E(x) + 3 E(y)$$

Pour le niobium et l'oxygène:

$$\Gamma_{Nb \text{ et } O} = 16 A_1(z) + 13 A_2 + 13 B_1 + 16 B_2 + 31 E(x) + 31 E(y)$$

Il apparaît donc que ce sont essentiellement les modes de vibration des atomes de niobium et d'oxygène qui contribuent au spectre de diffusion Raman.

### *II.2.2.4 Tenseur de diffusion Raman, géométrie de diffusion.*

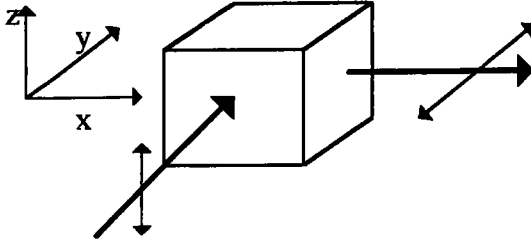
Pour le groupe ponctuel  $C_{4v}$  (4mm), groupe de symétrie de KLN, le tenseur de diffusion Raman se décompose selon les représentations irréductibles suivantes:

$$A_1(z) = \begin{vmatrix} a & & \\ & a & \\ & & b \end{vmatrix} \quad B_1 = \begin{vmatrix} c & & \\ & -c & \\ & & \end{vmatrix} \quad B_2 = \begin{vmatrix} & & d \\ & & \\ d & & \end{vmatrix}$$

$$E(x) = \begin{vmatrix} & & e \\ & & \\ e & & \end{vmatrix} \quad E(y) = \begin{vmatrix} & & \\ & & e \\ e & & \end{vmatrix}$$

Les modes de symétrie  $A_2$  sont inactifs en diffusion Raman, les modes  $A_1(z)$ ,  $E(x)$  et  $E(z)$  sont des modes actifs en infrarouge.

Pour sélectionner un ou plusieurs éléments des tenseurs de diffusions Raman, il faut choisir une géométrie de diffusion précise. Prenons un exemple:



Les directions des faisceaux lumineux et leur polarisation sont repérés par rapport aux axes cristallographiques du cristal.

Les polarisations permettent de sélectionner un élément du tenseur de diffusion Raman. Ainsi dans notre exemple, le faisceau incident est parallèle à  $y$ , polarisé le long de  $z$ , le faisceau diffusé à  $90^\circ$  se propage le long de  $x$  en étant polarisé le long de  $y$ . Ceci se résume dans la notation usuelle  $Y(ZY)X$ . Dans ce cas, l'élément  $ZY$  du tenseur de diffusion Raman est sélectionné, on observera donc des modes de symétrie  $E(y)$ .

## **II.3 Dispositif expérimental, liste des échantillons et mesures effectuées.**

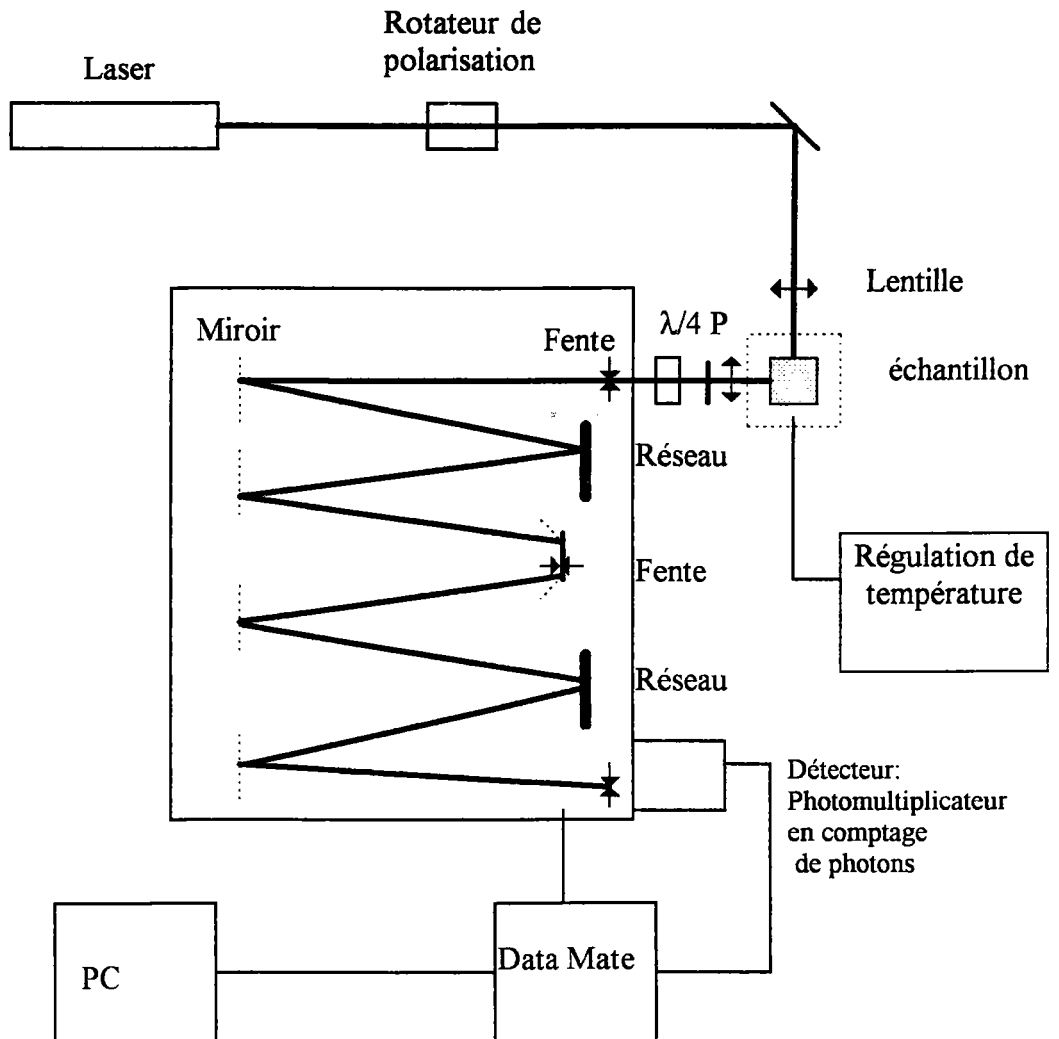
### **II.3.1 Dispositif expérimental.**

Le dispositif expérimental de spectroscopie Raman consiste en une source laser (HeNe à 90 mW, ou Argon à 300 mW) de longueur d'onde 632.8 nm ou 514.5 nm. Le faisceau lumineux traverse un rotateur de polarisation, est renvoyé à  $90^\circ$  par un miroir et focalisé sur un échantillon placé à l'air libre, dans un four (de  $20^\circ\text{C}$  à  $800^\circ\text{C}$ ) ou dans un cryostat (de  $10^\circ\text{K}$  à  $293^\circ\text{K}$ ).

La lumière diffusée à  $90^\circ$  par le cristal est focalisée par une lentille sur la fente d'entrée d'un double monochromateur Spex 1400, en ayant au préalable traversé un polariseur et une lame quart d'onde.

A la sortie du spectromètre, la lumière est focalisée sur un photomultiplicateur (RCA 31034) fonctionnant en comptage de photons, refroidi par un élément Peltier. Le signal électrique est amplifié et une acquisition de donnée est réalisée par un ordinateur Data-Mate qui pilote également le spectromètre. Les données sont finalement transférées sur un ordinateur PC grâce à une interface RS232.

La figure suivante présente le dispositif expérimental.



Dispositif expérimental de spectroscopie Raman.

Figure II.1.

## II.3.2 Nom, dimensions et origine de nos échantillons de KLN.

Pour effectuer des mesures de spectroscopie Raman, nous disposions de dix échantillons de KLN, fournis soit par Dr. D. Rytz, soit par le laboratoire Philips (Eindhoven, Hollande.)

Les dimensions, le nom et l'origine de chacun de nos échantillon sont présentés dans le tableau suivant.

Nom de l'échantillon	Origine	Dimensions (mm)
F4III	Dr. D. Rytz	5.7x4.8x4.0
F5II	Dr. D. Rytz	2x5x3.6 (Raman) 1x0.9x4.2 (RX)
F19I	Dr. D. Rytz	1x7.5x4 (Raman) 7.5x7.5x1 (Diélectrique)
V14B	Philips	5x3x1
17C	Philips	3x2x2
V20	Philips	3.5x4x6
F9 (vierge)	Dr. D. Rytz	7x6x1.1
F9 (recuit)	Dr. D. Rytz	7x6x1.1
F11	Dr. D. Rytz	Fragments

Noms, origine et dimensions de nos échantillons.  
Tableau II.1.



## II.4. Spectre de diffusion Raman à température ambiante et à 10 K.

### II.4.1 Spectres dans les différentes configurations expérimentales.

#### II.4.1.1 Configurations étudiées.

Dans cette partie seront présentés les spectres de diffusion Raman à température ambiante (et à 10 K pour F19I) de l'ensemble des échantillons disponibles pour cette étude.

Le tableau suivant indique les configurations de mesure utilisées pour enregistrer les spectres de chaque échantillon. Certaines configurations sont absentes pour des problèmes expérimentaux (Faces non polies à la demande des propriétaires des échantillons).

Configuration	F5II	F4III	F19I	V14B	17C	V20	F9 vierge	F9 recuit
Z(XX)Y	x	x	x					
Z(YY)X	x	x	x		x	x		
Y(ZZ)X	x	x	x	x	x	x	x	x
Z(XY)X	x	x	x		x	x		
X(YZ)X	x	x	x	x	x	x		
X(ZX)Y	x	x	x	x	x	x	x	x

Géométrie de diffusion Raman utilisées (Température ambiante)

Tableau II.2.

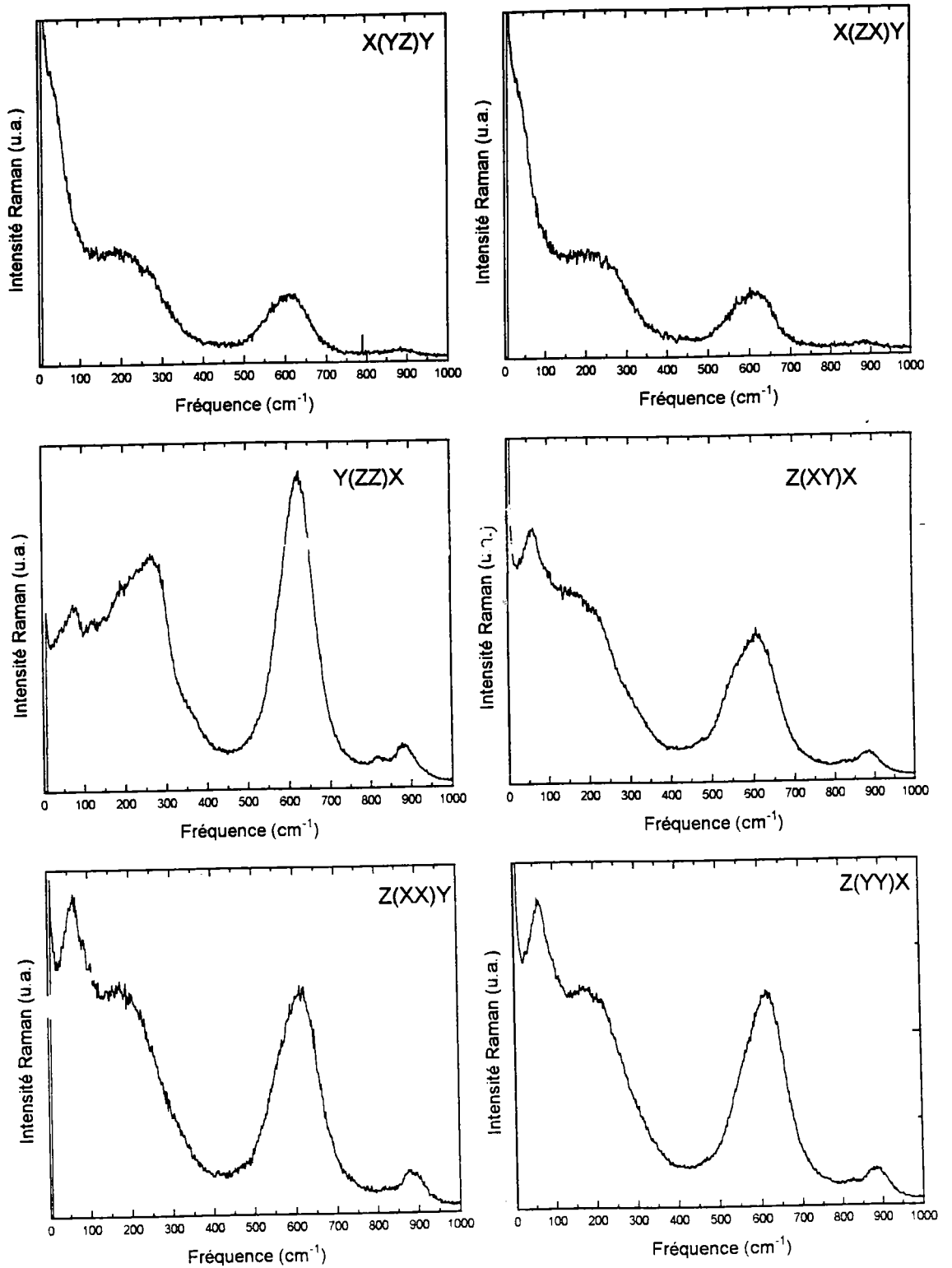
## ***II.4.1.2 Résultats expérimentaux.***

### ***II.4.1.2.a Groupe F4III, F5II et F9***

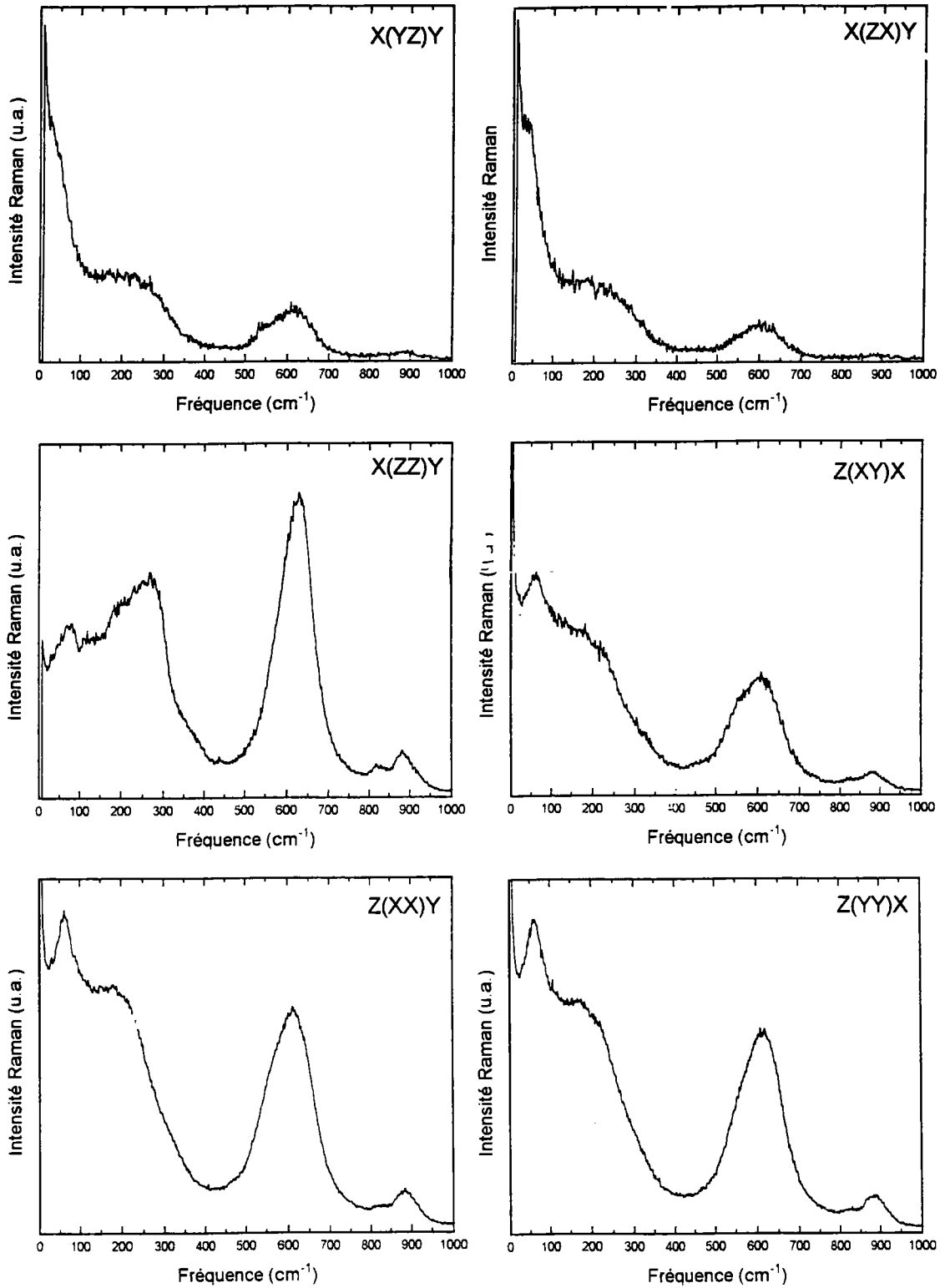
Les figures suivantes présentent les spectres de diffusion Raman obtenus à température ambiante pour les trois échantillons F4III, F5II, F9. Ce groupe est caractérisé par des spectres très similaires.

Nous présenterons dans un premier temps les résultats expérimentaux pour cette famille puis nous les commenterons.

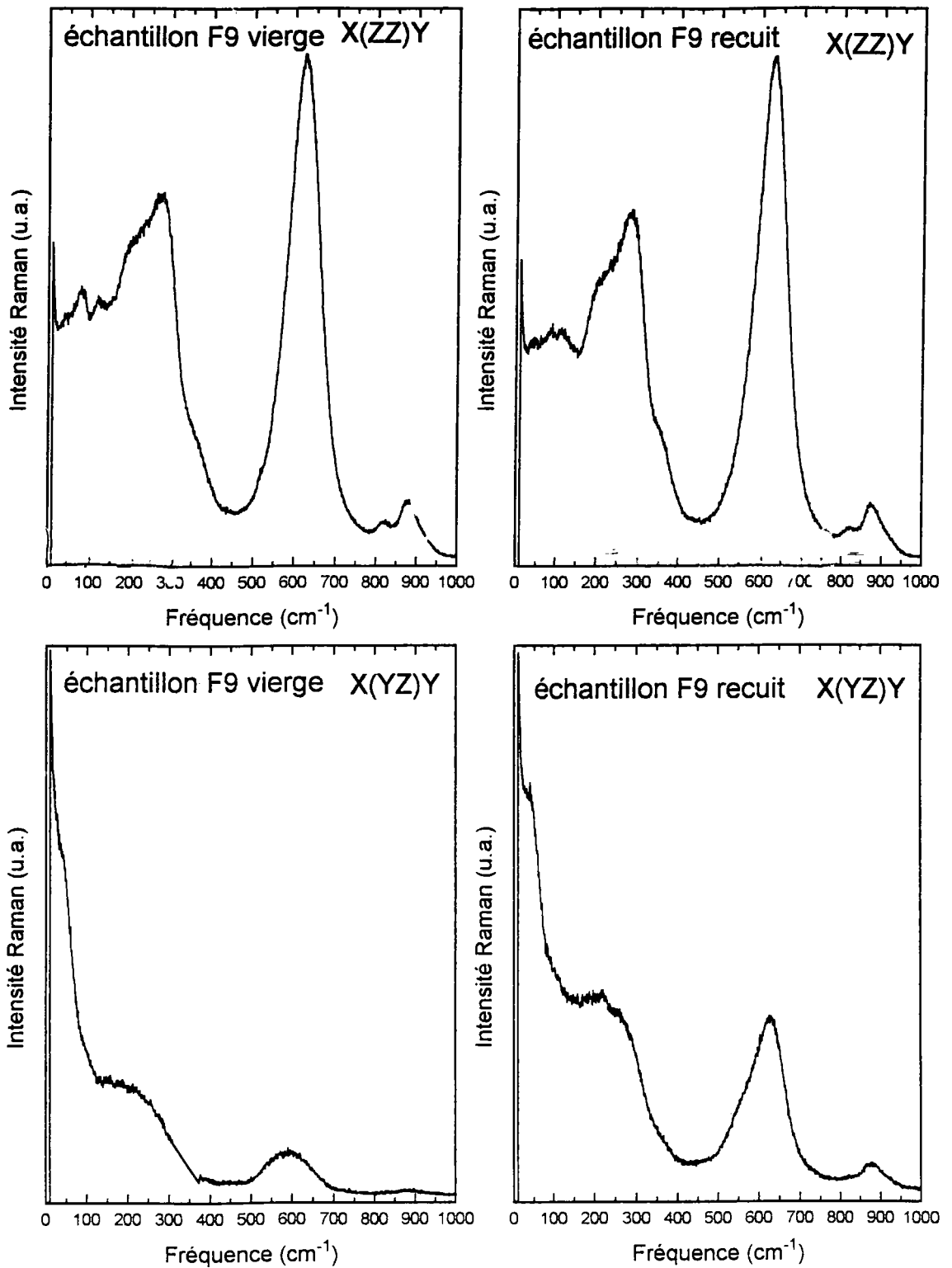




Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillon F5II.  
Figure II.2.



Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillon F4III.  
Figure II.3.



Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour les échantillons F9 (vierge et recuit).  
Figure I.4.

Les spectres de diffusion Raman présentés dans les figures II.2, II.3 et II.4 montrent une grande similitude pour ces quatre échantillons; ils se composent de structures larges et mal résolues.

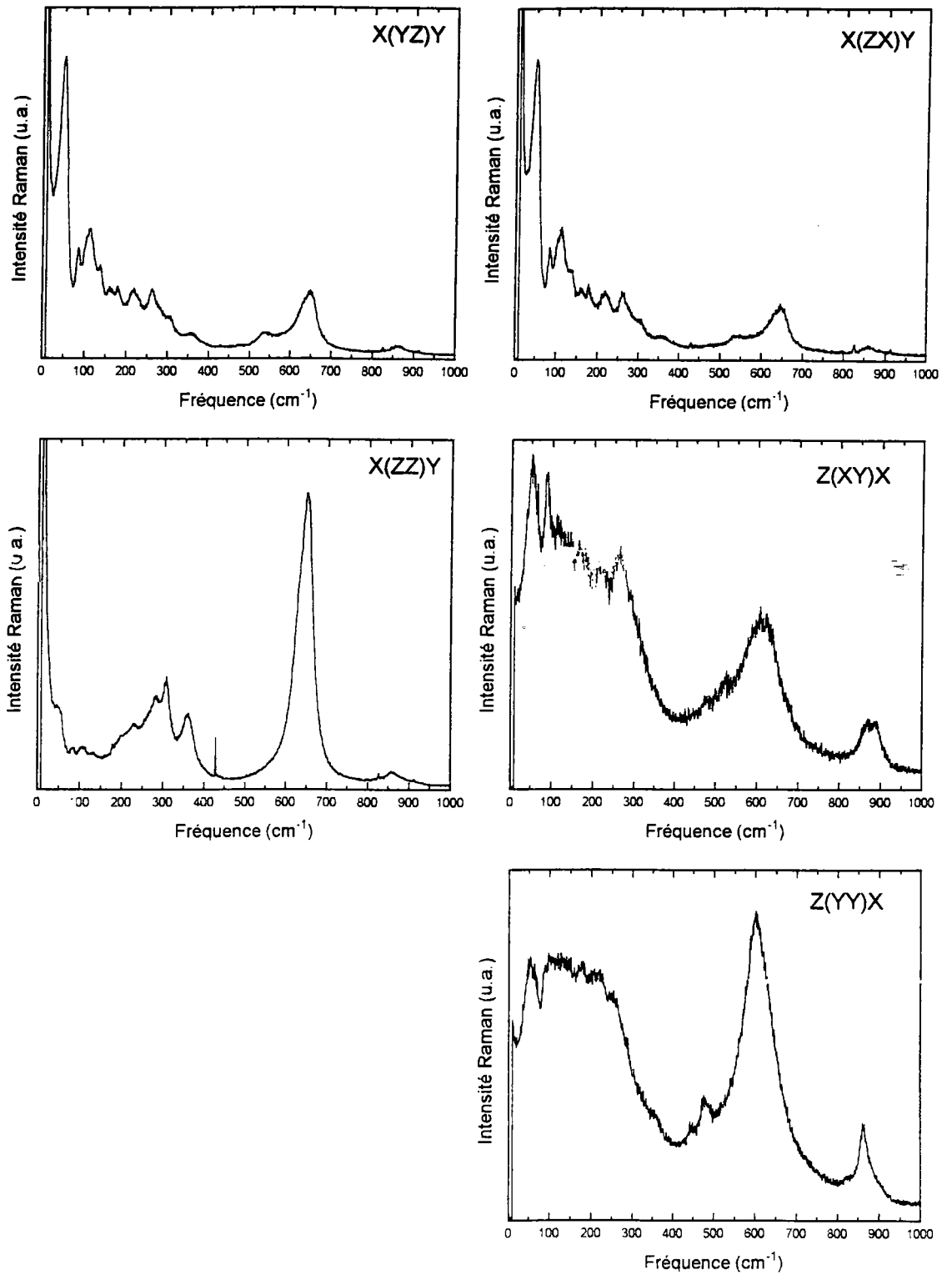
Un regroupement des spectres en trois familles peut être effectué. Le premier ensemble contient les configurations  $Z(XX)Y$ ,  $Z(YY)X$  et  $Z(XY)X$ . Le second se compose de spectres de symétrie  $E(x)$  et  $E(y)$  (géométrie  $Y(ZX)Y$  et  $X(YZ)Y$ ). Le troisième et dernier ensemble est constitué d'un seul élément :  $Y(ZZ)X$ .

Les spectres du premier ensemble se composent de structures larges et mal résolues mais quelques modes sont visibles vers 64, 180, 300, 564, 618, 826 et 886  $\text{cm}^{-1}$ . En tout état de cause, il est impossible d'observer sans ambiguïté tous les modes prédits par la théorie des groupes. Les spectres du deuxième ensemble (symétrie  $E(x)$  et  $E(y)$ ) sont eux aussi mal résolus. On distingue cependant trois zones : la première entre 10 et 100  $\text{cm}^{-1}$  est constituée par un pic intense. La deuxième, entre 100 et 350  $\text{cm}^{-1}$  est large, contient probablement plusieurs pics qu'il n'est cependant pas possible de déconvoluer. Enfin, la troisième zone (500-700  $\text{cm}^{-1}$ ) se compose d'au moins deux modes mal résolus. Le spectre du troisième ensemble (symétrie  $A_1(z)$ ) est le plus intense. On distingue trois groupes de pics. Entre 10 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , il existe au moins 5 pics situés vers 78, 130, 192, 272 et 358  $\text{cm}^{-1}$ . Ensuite, dans la zone 500-700  $\text{cm}^{-1}$ , apparaissent deux pics très intenses et très proches l'un de l'autre. Enfin, au delà de 800  $\text{cm}^{-1}$ , il existe deux petites structures peu intenses.

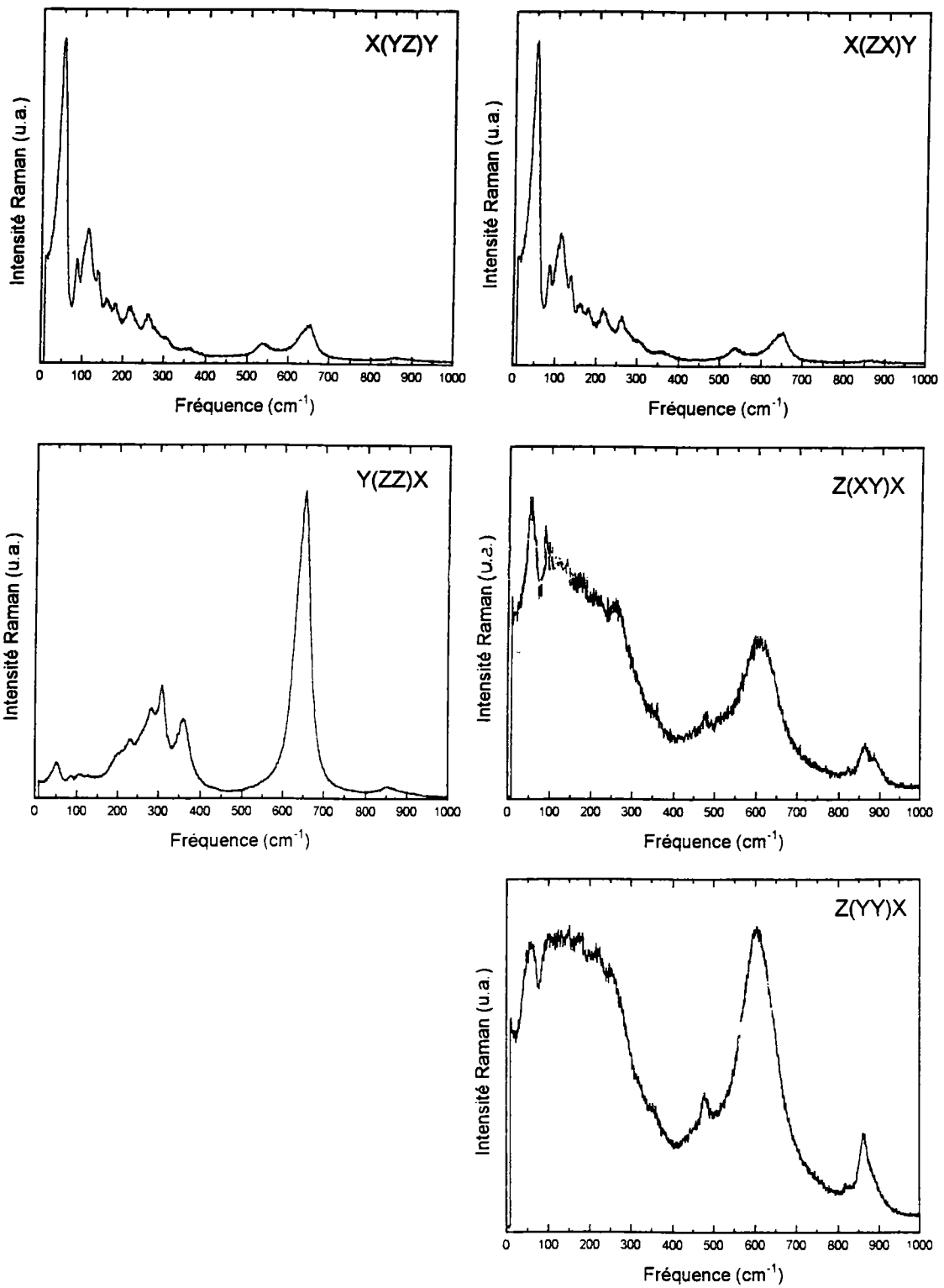
En conclusion, pour les échantillons F5II, F4III et F9, il est difficile d'observer tous les modes prédits par la théorie des groupes, les structures étant mal résolues. Nous verrons par la suite que l'élargissement de ces structures des spectres est dû au désordre induit par la présence d'atomes de niobium supplémentaires en excès dans la maille élémentaire. Ces échantillons sont en fait éloignés de la composition stoechiométrique  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ .

#### *II.4.1.2.b Groupe F19I, 17C, V20, V14B*

Les figures suivantes présentent les spectres de diffusion Raman obtenus à température ambiante pour les quatre échantillons F19I, 17C, V20 et V14B. Ce groupe est caractérisé par des spectres très similaires. Nous présenterons dans un premier temps ces résultats expérimentaux de cette famille puis nous les commenterons.

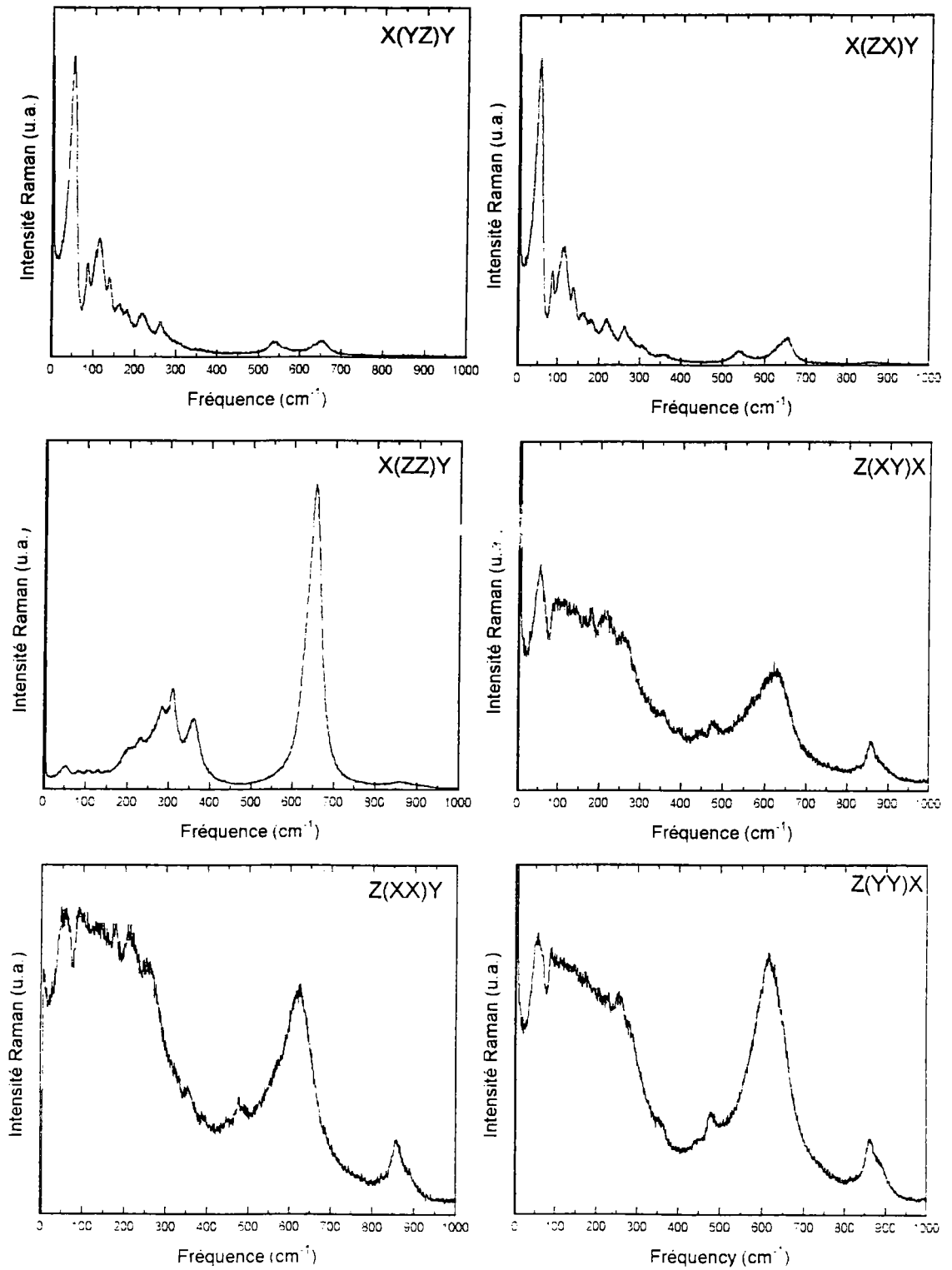


Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillon 17C.  
Figure II.5.

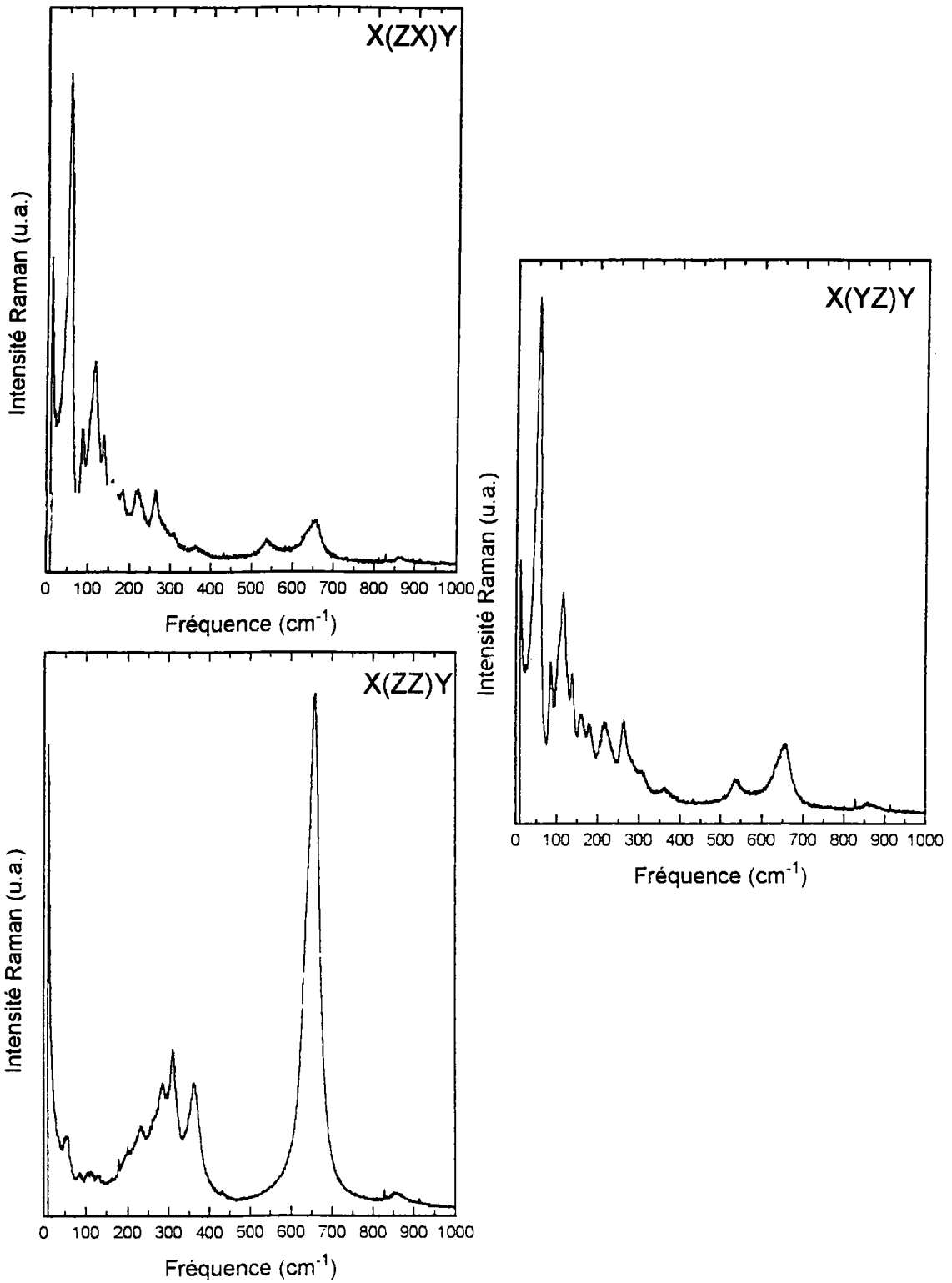


Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillon V20.  
Figure II.6.

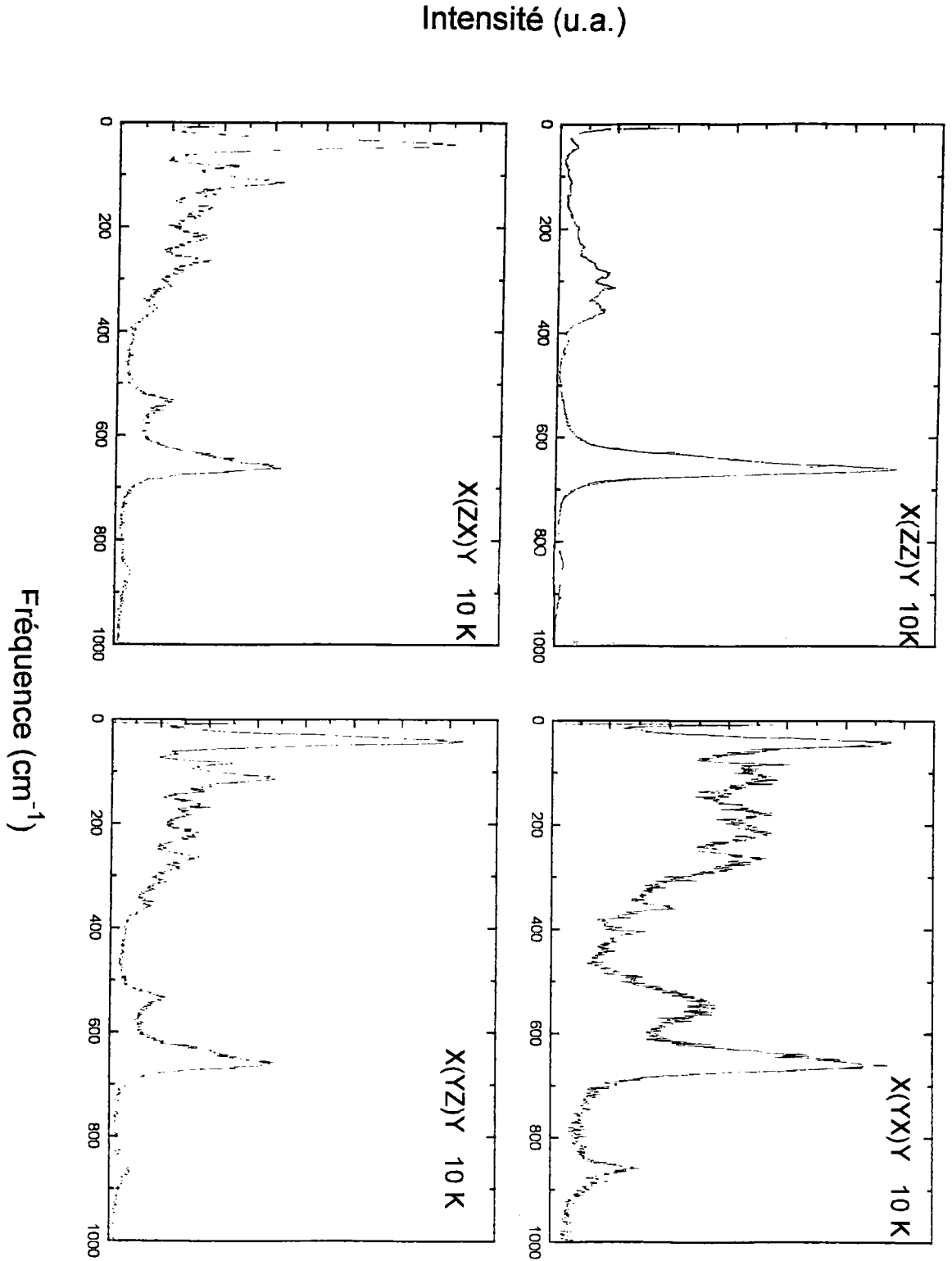




Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillons F19I.  
Figure II.7.



Spectres de diffusion Raman à température ambiante pour l'échantillon V14B.  
Figure II.8 a.



Spectres de diffusion Raman à 10 K pour l'échantillon F19I.  
Figure II.8 b.

Les six configurations étudiées se classent en trois groupes de spectres similaires. Le premier ensemble contient les configurations  $Z(XY)X$ ,  $Z(XX)Y$  et  $Z(YY)X$  qui sont les moins intenses et les moins résolues. Trois zones composent un spectre typique de ces géométries de diffusions: entre 10 et 400  $\text{cm}^{-1}$  une bande large est constituée de plusieurs pics d'égale intensité mais qu'il est difficile de déconvoluer précisément, on ne distingue sans ambiguïté que cinq pics situés en 54, 176, 208, 254 et 380  $\text{cm}^{-1}$ . Une deuxième structure entre 450 et 700  $\text{cm}^{-1}$  est formée de trois pics (485, 574 et 624  $\text{cm}^{-1}$ ) d'intensité croissante. Enfin, un doublet (859-887  $\text{cm}^{-1}$ ) de faible intensité forme la troisième et dernière structure de ce premier ensemble de spectres.

La deuxième classe de spectres contient les géométries de diffusion  $X(YZ)Y$  et  $X(ZX)Y$ . La théorie des groupes prédit la présence de 38 modes qui cependant ne sont pas tous observables dans les spectres expérimentaux. On observe une série de pics d'intensité décroissante entre 50 et 350  $\text{cm}^{-1}$ , puis deux petites structures en 546 et 658  $\text{cm}^{-1}$ . Ces spectres de symétrie  $E(x)$  et  $E(y)$  ont une intensité intermédiaire entre les spectres du premier groupe et le spectre de symétrie  $A_1(z)$  qui forme le troisième et dernier groupe.

L'intensité de la diffusion Raman est la plus forte pour cette symétrie. La théorie des groupes prédit 20 modes qui seront résolus dans les spectres enregistrés à la température de 10 K. On distingue trois domaines fréquentiels d'intensité croissante: entre 10 et 180  $\text{cm}^{-1}$ , on observe de très petits pics; entre 200 et 400  $\text{cm}^{-1}$ , les structures sont plus intenses et enfin, un pic double très intense est présent vers 658  $\text{cm}^{-1}$ .

La diffusion centrale est plus importante pour les échantillons 17C et V14B; ce phénomène est dû à un mauvais polissage des faces d'entrée du cristal qui diffusent la lumière du faisceau laser incident.

Une analyse plus fine des spectres de symétrie  $A_1(z)$  montre que la position du mode intense vers 658  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas identique pour les quatre échantillons, et il existe de légers écarts qui seront exploités pour déterminer quantitativement l'excès de niobium dans chaque échantillon.

### *II.4.1.2.c Influence de l'excès de niobium.*

Les deux catégories d'échantillons dont nous disposons se différencient essentiellement par leur composition en niobium.

Comme l'ont montré Siapkas et Clarke (1974), ces différences de compositions se répercutent sur l'aspect des spectres de diffusion Raman qui sont moins résolus pour un excès de niobium.

Une explication possible de ce phénomène est le désordre statistique introduit par les atomes de Nb supplémentaires à l'intérieur de la maille élémentaire. Ces atomes occupent aléatoirement les sites du lithium. La symétrie de translation est alors brisée, le temps de vie des phonons diminue, les interactions entre atomes au niveau des octaèdres sont modifiées et variables d'un octaèdre à l'autre. Ces deux phénomènes vont provoquer un élargissement des raies phononiques et alors, une baisse de la résolution des spectres.

L'aspect des spectres est donc un moyen qualitatif pour évaluer l'excès de niobium. Cependant, notre objectif est de mettre en place une méthode de caractérisation quantitative de cet excès.

Une observation attentive des spectres de symétrie  $A_1(z)$  va nous permettre une telle évaluation. En effet, la position du pic très intense vers  $655 \text{ cm}^{-1}$  est sensible à la concentration en Nb: plus le défaut de stoechiométrie est grand, plus la fréquence de ce mode décroît. Nous montrerons plus loin comment faire correspondre fréquence et non-stoechiométrie.

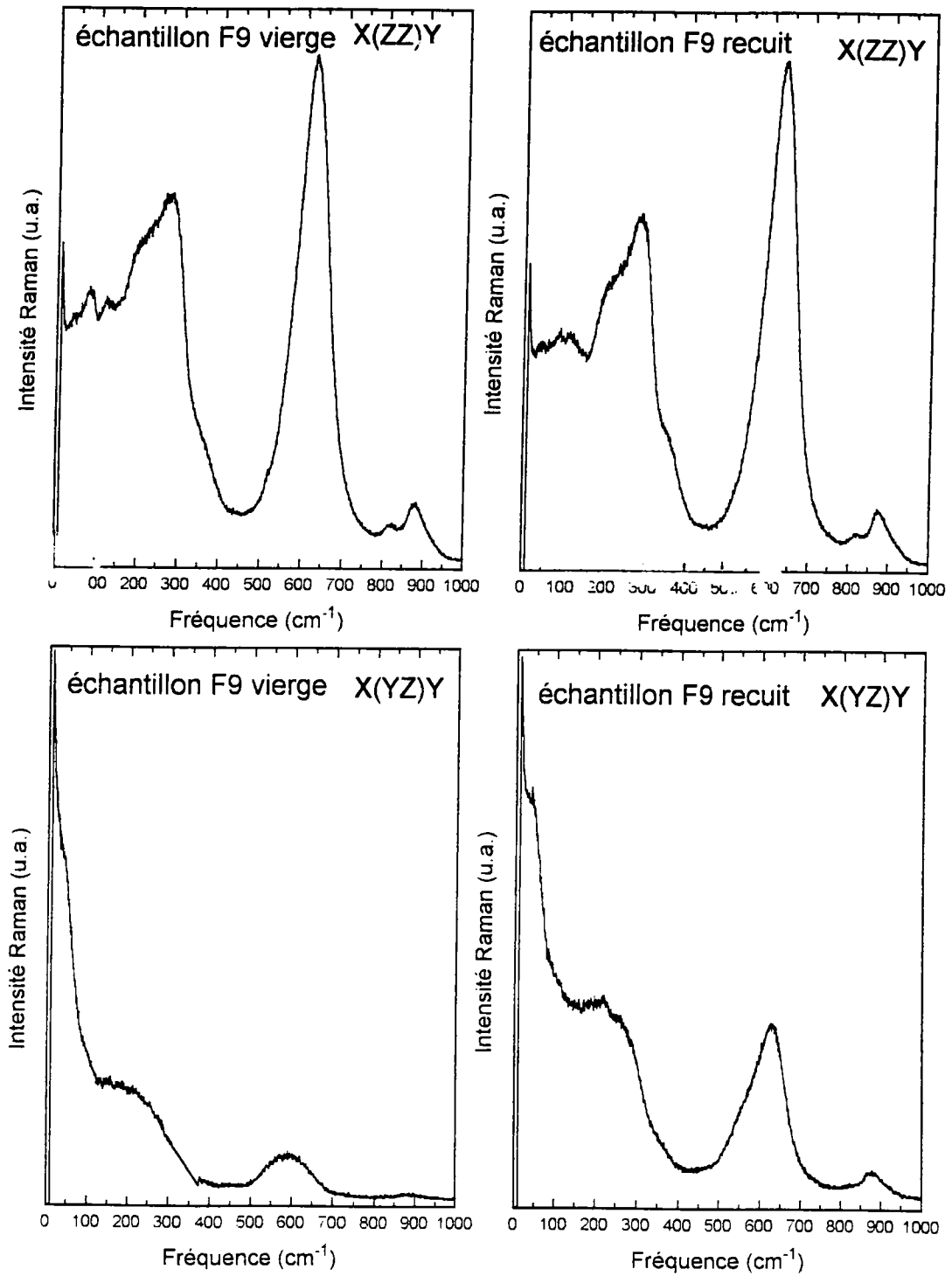
#### *II.4.1.2.d. Effet du recuit.*

Afin de diminuer la concentration en Nb dans des échantillons éloignés de la stoechiométrie, Dr. D. Rytz a effectué un recuit sous atmosphère contrôlée d'échantillons similaires à ceux du groupe F5II-F4III.

La procédure expérimentale était la suivante:

Des poudres de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dans un rapport molaire Li/Nb de 2/5, et d'un poids totale de 100g ont été chauffées à 800, 820, et 830 °C.

Des cristaux de KLN furent placés près de la surface de ces poudres dans un creusé en platine. Le tout fut chauffé à 830 °C pendant 768 heures. Le but était d'exposer les échantillons aux vapeurs du mélange avec un excès de Li qui devait diminuer la concentration en Nb.



Influence du recuit sous atmosphère contrôlée sur les spectres Raman des échantillons F9.  
Figure 1.9.

La figure II.9 présente la comparaison des spectres Raman de deux échantillons provenant du même bain de croissance, mais l'un des deux ayant subi la procédure de recuit décrite précédemment.

Pas d'amélioration radicale de la stoechiométrie n'est observée. Cependant, il existe quelques légères modifications des spectres:

- Pour la symétrie  $A_1(z)$  (X(ZZ)Y) entre 0 et  $200\text{ cm}^{-1}$ , l'intensité des modes de cette plage de fréquence diminue par rapport aux structures voisines entre 200 et  $400\text{ cm}^{-1}$ , dont la résolution s'est très légèrement améliorée pour l'échantillon ayant subi le recuit

- Le pic intense (mode  $A_1(z)$ ) s'est légèrement décalé vers les hautes fréquences, passant de  $624$  à  $630\text{ cm}^{-1}$ .

- Le spectre dans la configuration X(YZ)Y est aussi modifié par le recuit: le pic basse fréquence vers  $50\text{ cm}^{-1}$  faiblit en intensité, un mode vers  $876\text{ cm}^{-1}$  apparaît et le double pic en  $532$  et  $632\text{ cm}^{-1}$  augmente en intensité et s'affine.

Le spectre  $A_1(z)$  du cristal recuit tend à ressembler aux spectres des échantillons avec un faible excès de Nb (partie basse fréquence faible en intensité et mode vers  $630\text{ cm}^{-1}$  se décalant vers les hautes fréquences)

En conclusion, l'effet du recuit est décelable mais limité et n'améliore pas de façon radicale la stoechiométrie.

## II.4.2 Liste des fréquences des modes observés à température ambiante et à 10 K.

*Les six tableaux suivants recensent les fréquences des modes observés à température ambiante et à 10 K. Une comparaison entre échantillons est faite, lorsque c'est possible, les résultats de Siapkis et Clarke (1974) sont aussi rappelés.*

### II.4.2.1 Géométries Z(XX)Y et Z(YY)X.

Ces configurations permettent d'observer les modes de symétrie  $A_1(z)$  et  $B_1$ . La théorie des groupes prévoit 20 modes  $A_1(z)$  et 15 modes  $B_1$ , mais il n'est pas possible de tous les voir car les spectres sont peu intenses et mal résolus.





		480		476	475		448	474
564	560						550	563
618	618	613		602	605		616	622
								732
826	825							828
		863		861	861		868	
886	889	890						888

### II.4.2.2 Géométrie Z(XY)X.

Cette configuration permet de sélectionner les modes de symétrie  $B_2$ , qui doivent être au nombre de 20, d'après les résultats de l'analyse par la théorie des groupes. Siapkias et Clarke en ont dénombré 14. Nous avons enregistré un spectre à 10 K dans cette configuration pour l'échantillon F19I. Ce spectre étant mieux résolu à très basse température, il est possible de voir 17 modes.

Le tableau ci-dessous assigne ces modes pour différents échantillons dont les spectres furent enregistrés à température ambiante ( et à 10 K pour F19I ). SK1 est l'échantillon de Siapkias et Clarke avec un faible excès de niobium.

#### Configuration Z(XY)X

F5II	F4III	F19I	V14B	17C	V20	SK1	F19I à 10 K
							42
66	64	54		54	52	52	
				91		90	90
				120		108	111
						138	138
		176		172		164	176
190	184					186	
		216		220		214	218
		260		260	259	263	263
						282	290
						356	359
							405
							443
		487		518	474	486	508
562	574	564					553
612	616	626		613	598	618	635
						658	660
832		857			866	866	860
884	882			880			893

### II.4.2.3. Géométries $X(ZX)Y$ et $X(YZ)Y$ .

Les modes de symétrie  $E(x)$  et  $E(y)$  sont observés dans les configurations de mesure  $X(ZX)Y$  et  $X(YZ)Y$ . La théorie des groupes prédit 38 modes pour chaque symétrie. Cependant, il n'est pas possible de tous les observer.

Les modes  $E(x)$  et  $E(y)$  sont équivalents et présentent des spectres de diffusion Raman identiques. Le tableau suivant donne une liste des fréquences des modes visibles dans la configuration  $X(YZ)Y$  (les mêmes résultats sont obtenus pour  $X(ZX)Y$ ). Comme précédemment, SK1 est l'échantillon de Siapakas et Clarke proche de la stoechiométrie, SK2 en est éloigné. Pour F19I, nous donnons une liste des fréquences à température ambiante et à 10K.

#### Configuration $X(YZ)Y$

F5II	F4III	F19I	V14B	17C	V20	F9	SK1	SK2	F19I à 10K
42	46	53	53	51	53	49	54	46	43
								66	
		87	86	86	85		92		82
		105		102					
		116	116	113	113		112		115
							120	120	
							126		
		140	138	137	136		148		137
		162	162	160	158		166		165
		180	180	180	180		188	200	181
210		215	215	216	220			216	220
	224						226		
						235			232
		264	263	262	261		270		264
				280					285
			307	308	307		312		313
									326
			359	360	362		366		357
								466	419
			533	533	538		542		535
556	556	546				552	592		571
614	616	658	657	648	655	632	636	616	639
							658		661
							678	674	
								732	
								820	827
886	894			864		876	872	883	865

### II.4.2.4. Géométrie Y(ZZ)X.

La géométrie de diffusion Y(ZZ)X sélectionne les modes de symétrie  $A_1(z)$  qui sont au nombre de 20, d'après l'analyse par la théorie des groupes. Il est possible de trouver la fréquence de tous ces modes grâce à un spectre enregistré à 10 K pour l'échantillon F19I.

Dans le tableau ci-dessous, nous comparons les fréquences des modes pour différents échantillons à température ambiante. SK1 et SK2 sont les échantillons de Siapakas et Clarke, déjà décrits précédemment.

Configuration Y(ZZ)X

F5II	F4III	F19I	V14B	17C	V20	F9V	F9R	SK1	SK2	F19I 10K
		55	54	49	51			51	50	42
78	80					76			78	
		82	87	85	85			91	88	84
		113	117	105	105		104	112		113
		127		130	127	120			124	132
				176				143	152	
								167	174	168
										187
192	196	206		198	206	194	212	194	212	205
		235	233	229	231			236	234	233
									250	
272	266	267	264			274				270
		283	285	283	284		281	284	282	285
		312	310	310	310			311	300	313
								328		329
	344							354	352	346
		362	359	362	359	359		362		360
								373		
								406		414
								446	452	441
								551	528	
		622	620	625	622	624	630		634	641
628	630	655	658	651	653			653		661
									764	
824	828					824	817			830
884	888		852	858	855	879	873	864	888	865

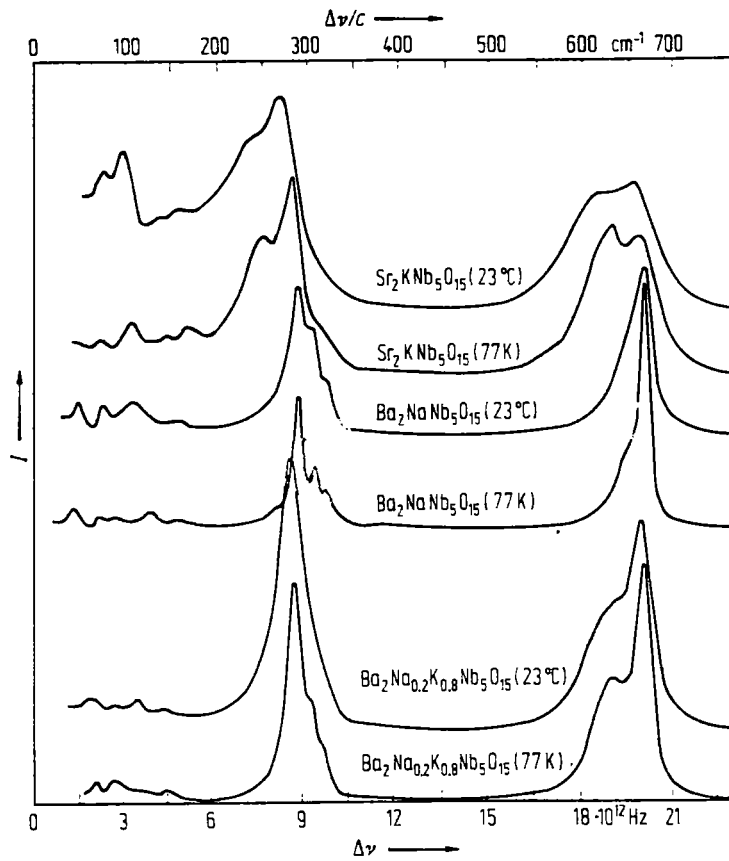
## II.4.3 Tentative d'assignation des modes de vibration.

### *II.4.3.1 Comparaison des spectres Raman de KLN avec ceux d'autres composés tungstène-bronzes.*

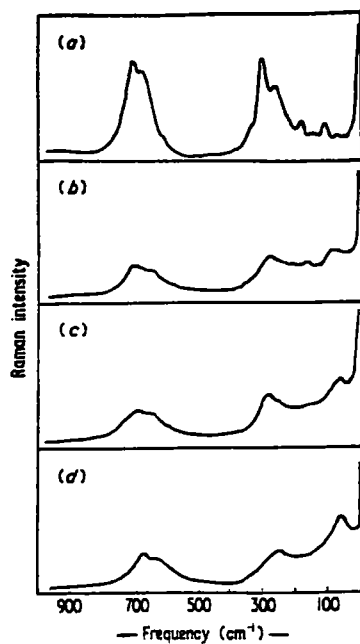
#### *II.4.3.1.a. Considérations introductives.*

Afin d'assigner les modes de vibration des spectres de diffusion Raman de KLN, nous allons comparer ces spectres avec ceux d'autres composés de la famille des tungstènes bronzes, tels que KSN (Clarke et Siapkis 1975 ), SBN (Amzallag et al, 1971), KNSBN (Chenting et al, 1988 ) et BNN (Burns et al, 1969).

Les figures suivantes présentent les spectres de diffusion Raman pour les différents composés cités ci-dessus.

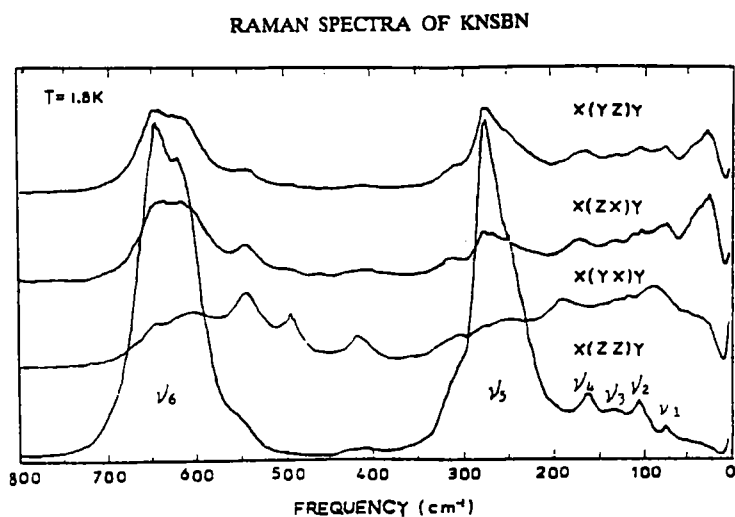


Spectres Raman de symétrie A1(z) pour  $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ,  
 $\text{Ba}_2\text{Na}_{0.2}\text{K}_{0.8}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (d'après Burns et al, 1969).  
 Figure II. 10.



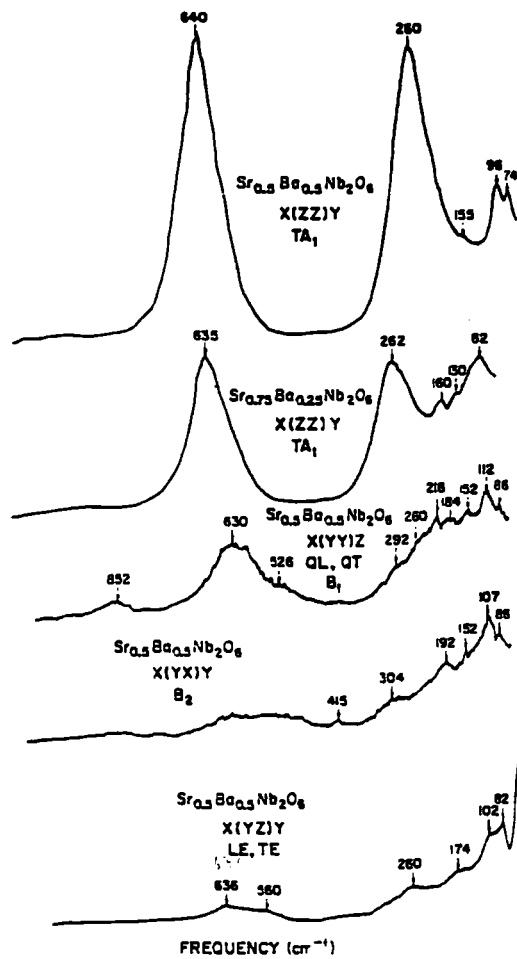
Spectres Raman de  $\text{K Sr}_2 \text{ Nb}_5 \text{ O}_{15}$  dans la symétrie  $\text{Al}(z)$  pour a)- $196^\circ\text{C}$ , b)  $50^\circ\text{C}$ , c)  $125^\circ\text{C}$  et d)  $165^\circ\text{C}$ .  $T_c=155^\circ\text{C}$  (D'après Clarke et Siapkis, 1975)

Figure II.11.



Spectres Raman de  $(\text{K}_x \text{ Na}_{1-x})_{0.4} (\text{Sr}_y \text{ Ba}_{1-y})_{0.8} \text{ Nb}_2 \text{ O}_6$  pour  $x=0.5$  et  $y=0.75$  (Chen Ting et al. 1988)

Figure II.12.



Spectres Raman de SBN pour les symétries  $A_1$ ,  $B_1$ ,  $B_2$  et  $E$ . (Amzallag et al. 1971)

Figure II.13.

### II.4.3.1.b Modes de symétrie $A_1(z)$ .

Pour la géométrie de diffusion  $X(ZZ)Y$ , les spectres des composés KLN, SBN, KSN et KNSBN présentent des structures très similaires:

- un pic double isolé et très intense apparaît vers  $650 \text{ cm}^{-1}$  dans tous ces matériaux.

- un ensemble de pics entre  $150$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , constitué de 3 pics d'intensité moyenne et associés à d'autres pics plus faibles formant des épaulements présents dans tous les matériaux.

- une partie basse fréquence entre 10 et 200  $\text{cm}^{-1}$  formée par de petits pics, mal résolus et d'intensité faible, différents d'un matériau à l'autre.

### *II.4.3.1.c Modes de symétrie $E(x)$ et $E(y)$ .*

En comparant SBN, KNSBN et KLN, on constate que les spectres de KNSBN sont différents de ceux de KLN et SBN car la répartition des intensités dans la zone 0-300  $\text{cm}^{-1}$  n'est pas la même entre ces deux groupes de cristaux.

Pour KLN et SBN, les spectres ont une allure similaire, c'est à dire:

- une zone entre 0 et 300  $\text{cm}^{-1}$  intense, surtout à basse fréquence avec un pic intense vers 50  $\text{cm}^{-1}$ . Les intensités diminuent pour des fréquences croissantes.
- une zone vers 550-650  $\text{cm}^{-1}$  où l'on observe deux pics de faible intensité.

Pour KNSBN, cette répartition des intensités est moins nette, la partie basse fréquence (0-100  $\text{cm}^{-1}$ ) n'ayant pas de structure intense vers 50  $\text{cm}^{-1}$ .

### *II.4.3.1.d Modes de symétrie $B_1$ et $B_2$ .*

Pour ces symétries, les spectres de KLN et SBN sont semblables entre eux mais différents de ceux de KNSBN. On observe un pic large vers 600-650  $\text{cm}^{-1}$ , puis une structure formée de nombreux modes non résolus entre 10 et 400  $\text{cm}^{-1}$  et un pic légèrement plus intense vers 110  $\text{cm}^{-1}$ .

### *II.4.3.1.e Conclusion.*

Les spectres de diffusion Raman des composés KLN, KSN, SBN, BNN et KNSBN présentent beaucoup de similitudes. En considérant par ailleurs leur structure cristalline, on observe également de grandes similitudes, puisque ces composés ont la même structure tungstène bronze. Ils sont donc formés par un squelette d'octaèdres d'oxygène centrés par des atomes de niobium. Les différences dans la structure sont uniquement dues à la nature des atomes occupant les sites entre les octaèdres.



Il semble donc raisonnable d'assigner les modes communs des différents cristaux aux modes de vibration des octaèdres  $\text{NbO}_6$  de la structure tungstène bronze.

C'est ce que nous allons essayer de faire dans la partie suivante.

### *II.4.3.2 Assignation des modes de vibrations de l'octaèdre $\text{NbO}_6$ dans KLN.*

#### *II.4.3.2.a Les modes de l'octaèdre.*

Dans les composés tungstènes-bronzes (KLN, SBN, KSN, BNN, KNSBN), si on considère les polyèdres de coordination autour des ions Nb, on constate que ce sont les atomes d'oxygène qui sont les plus proches du niobium. Ainsi, la séparation des vibrations entre celles impliquant les ions Nb et O d'une part et les ions K et Li d'autre part, est justifiée.

Herzberg (1975) a étudié dans le cas le plus général les modes de vibrations propre à l'octaèdre  $\text{AB}_6$ . Ces modes se décomposent de la manière suivante:

- deux modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$  de symétrie  $A_{1g}$  et  $E_{2g}$  impliquant principalement les liaisons de valence.
- deux modes  $\nu_5$  et  $\nu_6$  de symétrie  $F_{2g}$  et  $F_{2u}$  dus aux liaisons de déformation.
- deux modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  de symétrie  $F_{1u}$  résultant de la combinaison des mouvements de valence et de déformation angulaire.

Les modes pairs indexés g sont Raman actifs et seul le mode  $F_{1u}$  est infra rouge actif; le mode  $F_{2u}$  n'a pas d'activité Raman et infra rouge.

La représentation schématique des mouvements associés à ces modes est reportée sur la figure suivante.

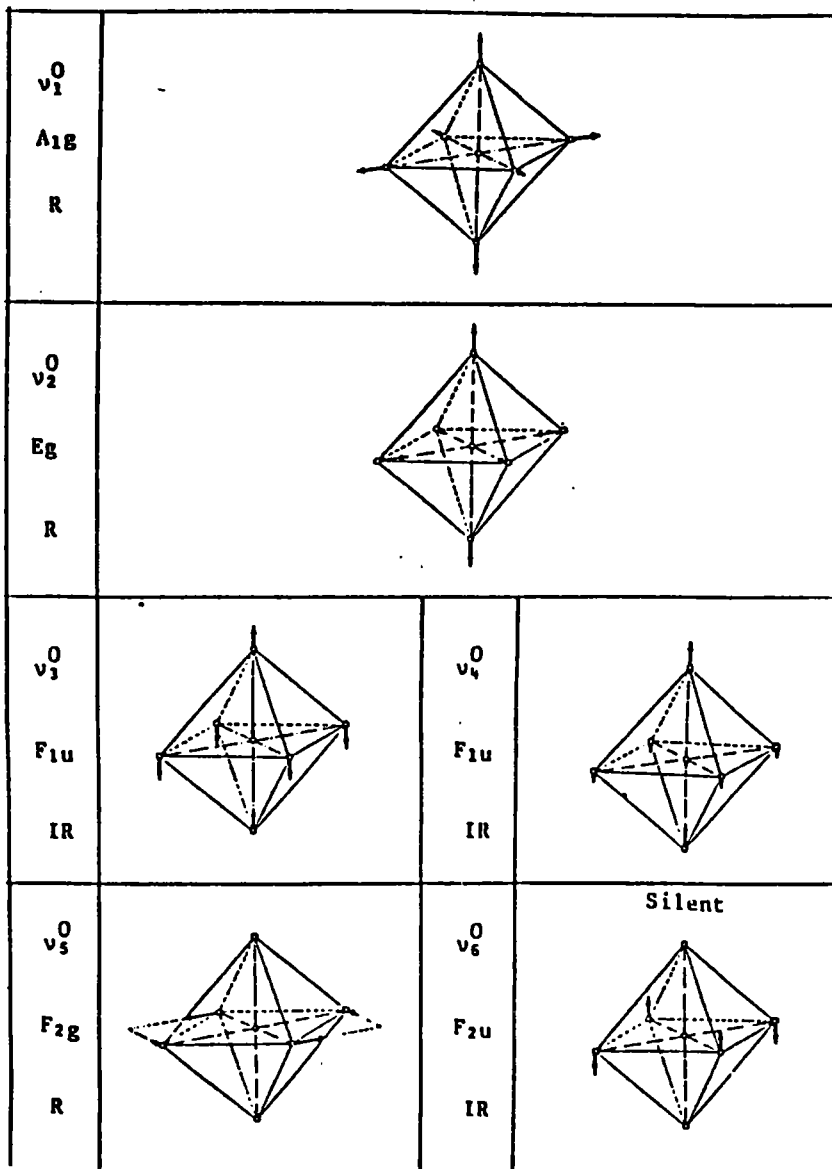
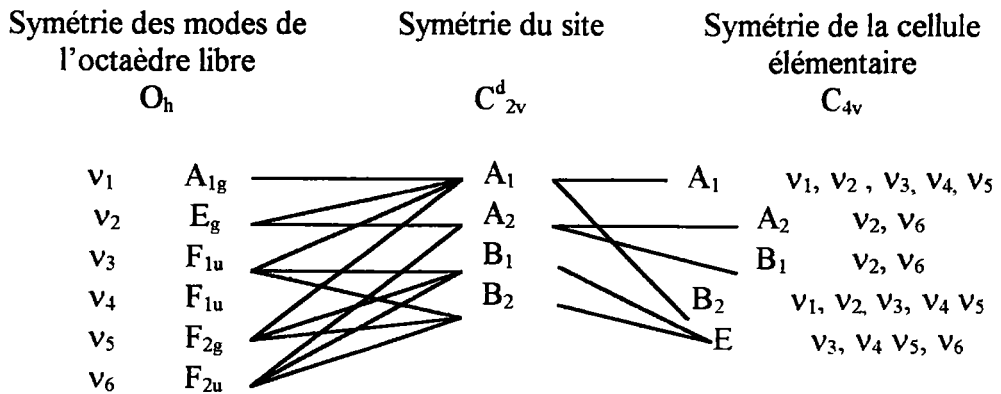
Modes de vibration de l'octaèdre  $AB_6$  ( Herzberg, 1975)

Figure II.14.

### II.4.3.2.b Corrélation des modes de l'octaèdre dans la structure tungstène-bronze.

Huit des atomes de niobium sont en position générale  $8e$ , de symétrie de site  $C_1$  dans la maille élémentaire. Il n'y a pas de règles de sélection dans ce cas et tous les

modes sont Raman et infra rouge actifs. Les deux atomes de niobium restant sont placés dans le site B1 de la structure tungstène bronze, et sa symétrie est  $C_{2v}^d$ . Il est possible de corréler les modes des octaèdres à l'intérieur de la maille tungstène bronze avec les modes de l'octaèdre libre, grâce aux tables de Rousseau et al. (1981); elles donnent la transformation reliant les représentations irréductibles de chaque groupe ponctuel aux représentations irréductibles de chacun de ses sous groupes. Dans le cas de KLN, on a :



### II.4.3.2.c Assignment des modes de l'octaèdre.

Comme précisé par Ross (1970) pour BNN, du fait de la basse symétrie des sites occupés par les atomes de niobium et des interactions dans la maille élémentaire, tous les modes des octaèdres vont se diviser chacun en plusieurs modes, et être actifs à la fois en Raman et en infra rouge. Dans BNN, Ross a proposé d'assigner les deux bandes très intenses, à haute fréquence aux modes  $\nu_1$  et  $\nu_2$ , et d'assigner la région  $250-310 \text{ cm}^{-1}$  des spectres Raman aux modes  $\nu_5$ . De façon similaire à Last (1957) pour  $\text{NaNbO}_3$ , les modes  $\nu_3$  et  $\nu_4$  sont assignés aux pics vers  $650$  et  $300 \text{ cm}^{-1}$  par Ross dans  $\text{LiNbO}_3$  et BNN. Les modes  $\nu_5$  et  $\nu_6$  furent attribués aux structures basses fréquences vers  $250-300 \text{ cm}^{-1}$  et  $150-180 \text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Dans le cas de KLN, en considérant les résultats de Ross, il est clair que  $\nu_1 = 655 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_2 = 624 \text{ cm}^{-1}$ . Ces deux pics sont aussi présents dans les pérovskites  $\text{ABO}_3$ .

L'assignation exacte des modes  $\nu_3, \nu_4, \nu_5$  et  $\nu_6$  est plus délicate à effectuer: si Ross donne des valeurs supérieures à  $600 \text{ cm}^{-1}$  pour  $\nu_3$ , il n'est pas possible d'observer le mode équivalent dans KLN, puisque nous ne disposons pas des spectres de réflectivité infra rouge. Ross a montré que les spectres IR de BNN et BNT présentent un pic vers

650 et 632  $\text{cm}^{-1}$  respectivement et il les a assigné au mode  $\nu_3$ . Il en est de même pour le mode  $\nu_4$  qui apparaît vers 300  $\text{cm}^{-1}$  dans les spectres IR de BNN et BNT.

Les modes restant, c'est à dire  $\nu_5$  et  $\nu_6$  correspondent dans KLN aux structures entre 150 et 350  $\text{cm}^{-1}$ .

Il n'est cependant pas possible d'assigner clairement ces modes, puisqu'il existe probablement une division de ces modes en plusieurs pics, car l'hypothèse consistant à dire que l'on peut isoler les modes de vibration de chaque octaèdre par rapport à son environnement est trop simplificatrice; une étude plus fine pourrait être réalisée si l'on prend en compte le fait que les octaèdres sont couplés entre eux par leurs atomes d'oxygène communs et ne sont donc pas libres.

Mais dans un premier temps, ce modèle simple est suffisant pour une interprétation sommaire des spectres de KLN qui sont dominés par les modes de vibrations impliquant les atomes Nb et O, comme l'a montré l'étude par la théorie des groupes.

#### *II.4.3.2.d. Calcul des constantes de forces par la méthode FG.*

Grâce à la méthode des matrices FG développée par Wilson (1939-1941), Ross a calculé les constantes de forces liants les atomes d'un octaèdre  $\text{NbO}_6$  dans le cas de BNN.

Le principe de cette méthode consiste à ajuster les éléments d'une matrice F (matrice de l'énergie potentielle), de telle façon que les valeurs propres du produit de la matrice F avec la matrice G des énergies cinétiques correspondent aux fréquences des différents modes de vibration des spectres Raman et IR.

La forme des matrices F et G est déterminée par la géométrie de la molécule. Dans notre cas, pour un octaèdre, on a:

$\nu_1 (A_{1g})$	$F_{11}=f_r+4f_{rr}+f_{rr'}$	$G_{11}=\mu_y$
$\nu_2 (E_g)$	$F_{22}=f_r-2f_{rr}+f_{rr'}$	$G_{22}=\mu_y$
$\nu_3, \nu_4 (F_{1u})$	$F_{33}=f_r-f_{rr'}$	$G_{33}=\mu_y+2\mu_x$
	$F_{34}=-2rf_{r\alpha}$	$G_{34}=-4\rho\mu_x$
	$F_{44}=r^2(f_\alpha+2f_{\alpha\alpha})$	$G_{44}=2\rho^2(\mu_y+4\mu_x)$
$\nu_5 (F_{2g})$	$F_{55}=r^2(f_\alpha-2f_{\alpha\alpha'})$	$G_{55}=4\rho^2\mu_y$
$\nu_6 (F_{2u})$	$F_{66}=r^2(f_\alpha-2f_{\alpha\alpha})$	$G_{66}=2\rho^2\mu_x$

$\mu_x$  et  $\mu_y$  sont les masses réciproques des atomes Nb et O,  $r=1/\rho$ , en angström est la distance Nb-O.

Les matrices F et G doivent être solutions du système suivant:

$$|FG-\lambda E|=0$$

Dans ce système,  $\lambda$  est relié aux fréquences Raman par  $\lambda=0.58915(\nu/1000)^2$ ; ces fréquences sont des contraintes pour calculer les  $f_{ij}$  dont la signification est donnée dans le tableau suivant:

$f_r$	élongation des liaisons Nb-O.
$f_{rr}$	interaction entre les modes d'élongation Nb-O impliquant des liaisons à $90^\circ$
$f_{rr'}$	interaction entre les modes d'élongation Nb-O impliquant des liaisons à $180^\circ$ . De façon arbitraire, $f_{rr'}=0.5 f_{rr}$ .
$r^2f_\alpha$	flexion de la liaison O-Nb-O
$r^2f_{\alpha\alpha}$	interaction entre des modes de flexion impliquant des angles avec des cotés communs, les deux côtés non communs étant perpendiculaires.
$r^2f_{\alpha\alpha'}$	idem, avec les côtés non communs opposés.
$rf_{r\alpha}$	interaction entre l'élongation Nb-O et la flexion O-Nb-O, la liaison étant un côté de l'angle.

Dans le paragraphe suivant, nous calculerons les valeurs de ces constantes de force pour KLN, en utilisant les assignations que nous avons faites précédemment.

### II.4.3.2.e Comparaison des constantes de forces de KLN avec celles de BNN.

Nous avons ajusté les éléments  $F_{ij}$  pour KLN et une comparaison avec BNN est effectuée ci-dessous.

	BNN				KLN		
	Observé	Calculé	F	(mdyn/Å)	Observé	Calculé	F
							(mdyn/Å)
$\nu_1$	660	660	$F_{11}$	4.08	655	655	4.04
$\nu_2$	546	546	$F_{22}$	2.80	624	624	3.67
$\nu_3$	650	650	$F_{33}$	3.03	?	?	?
			$F_{34}$	-0.65	?	?	?
$\nu_4$	324,300	324	$F_{44}$	1.39	?	?	?
$\nu_5$	290	290	$F_{55}$	0.79	310	310	0.86
$\nu_6$	186	186	$F_{66}$	0.62	116	116	0.24

A partir des valeurs des éléments  $F_{ij}$ , il est possible de calculer les constantes de forces dans le système des coordonnées internes de l'octaèdre. Les résultats de ce calcul pour KLN sont donnés dans le tableau suivant, et sont comparés avec ceux de BNN.

mdyn/Å	KLN	BNN
$f_r$	3.76	3.345
$f_{rr}$	0.06	0.21
$f_{rr'}$	0.03	0.105
$r^2 f_{\alpha\alpha}$	?	1.04
$r^2 f_{\alpha\alpha'}$	?	0.13
$r f_{r\alpha}$	?	0.33

Ne disposant pas des spectres infra rouges de KLN, la détermination des fréquences  $\nu_3$  et  $\nu_4$  n'a pas été possible. Cependant, elles doivent être proches de celles observées dans BNN et les constantes de forces inconnues dans KLN sont probablement du même ordre de grandeur.

### *II.4.3.3 Conclusion.*

Il a été montré par la théorie des groupes d'une part, et par comparaison avec d'autres systèmes tungstène bronze d'autre part, que les spectres de diffusion Raman dans KLN sont essentiellement représentatifs des modes propres de vibration du squelette de la structure des tungstène-bronzes, formé par un enchevêtrement d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ .

En s'inspirant des travaux de Ross (1970), Wilson (1941) et Herzberg (1975), une assignation partielle des modes de vibration de l'octaèdre libre a été effectuée, ainsi que le calcul des constantes de force de ce système. On observe que ce sont les mouvements d'élongation de la liaison Nb-O qui donnent la constante de force la plus importante ( $f_r$ ), du même ordre de grandeur que celle de BNN. Les autres constantes de forces sont plus faibles.

Cependant, cette interprétation des spectres n'est qu'une première approche. En effet, résumer les modes observés aux simples mouvements de l'octaèdre  $\text{NbO}_6$  libre serait trop hâtif. La structure tungstène bronze présente un enchevêtrement de ces octaèdres, qui interagissent entre eux. Ces interactions se manifestent par des dédoublements des pics, notamment dans la zone  $100\text{-}450\text{ cm}^{-1}$  des spectres.

Il serait possible de tenir compte de ces interactions avec un modèle plus compliqué (groupement d'octaèdres), mais ceci ne ferait qu'augmenter le nombre de paramètres à ajuster sans vraiment être sûr de la bonne assignation des pics.

Nous avons vu que dans le cas d'échantillons éloignés de la stoechiométrie, des atomes de Nb supplémentaires occupent des sites voisins des octaèdres. Ceci a pour conséquence de modifier de façon aléatoire les constantes de forces de chaque octaèdre, et par conséquent les fréquences des modes. C'est pourquoi, les structures des spectres d'échantillons de KLN éloignés de la stoechiométrie sont plus larges et mal résolues à cause de ce désordre.

## II.5 Etude en température des spectres de diffusion Raman.

### II.5.1 Résultats expérimentaux.

Une étude en température de la diffusion Raman a été effectuée sur les échantillons F5II, F19I et V14B dans les gammes de température 10-300 K et 20-650 °C pour différentes configurations de diffusion. Le tableau suivant résume cette étude.

	Z(YX)Y	X(YY)Z	Z(XX)Y	X(ZX)Y & Z(XZ)Y	X(ZZ)Y
F5II	12-300 K, 20-600°C	12-200 K	12-300 K 20-600 °C	20-600 °C 12-300 K	12-300 K 20-600 °C
F19I				26-650 °C	20-700 °C
V14B				12-300 K 20-600 °C	13-300 K 20-600 °C

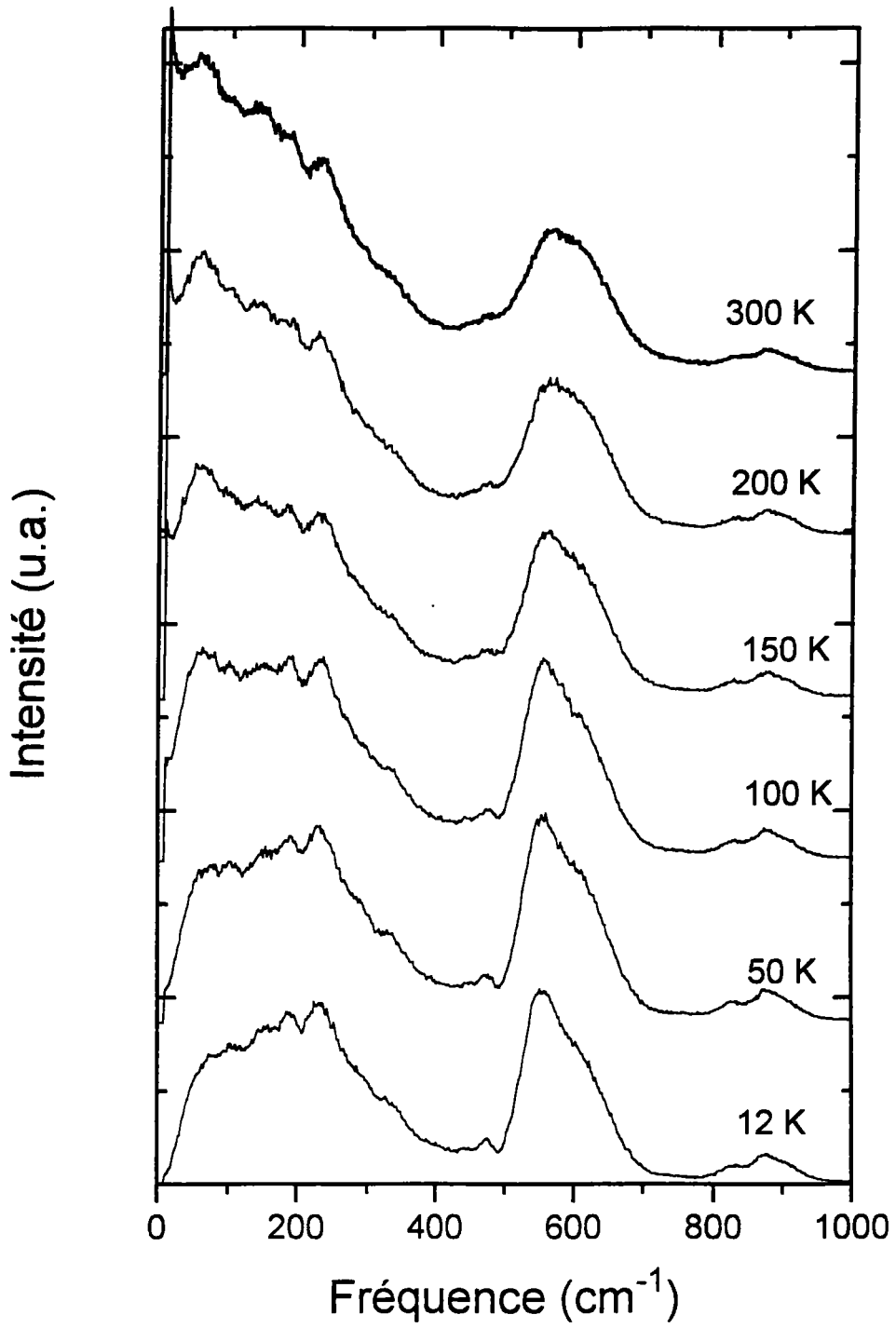
Les spectres de diffusion Raman, pour chaque échantillon et en fonction de la température vont être présentés et commentés ci-dessous.

#### *II.5.1.1 Echantillon F5II.*

##### *II.5.1.1.a Configurations Z(YX)Y, X(YY)Z et Z(XX)Y.*

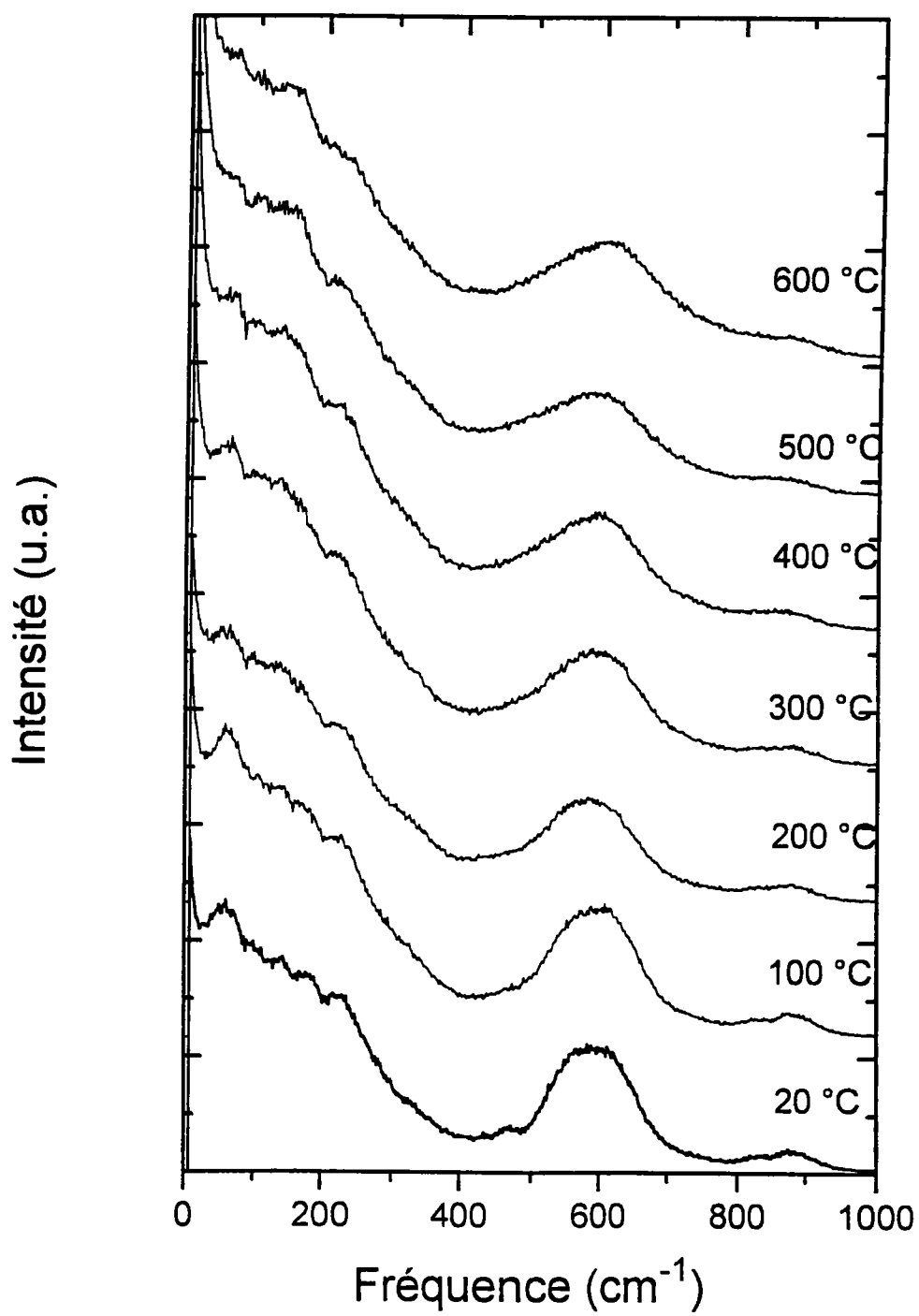
Nous présentons ici les spectres de diffusion Raman de l'échantillon F5II enregistrés dans les géométries de diffusion Z(YX)Y, X(YY)Z et Z(XX)Y. Ces spectres ont des allures similaires .





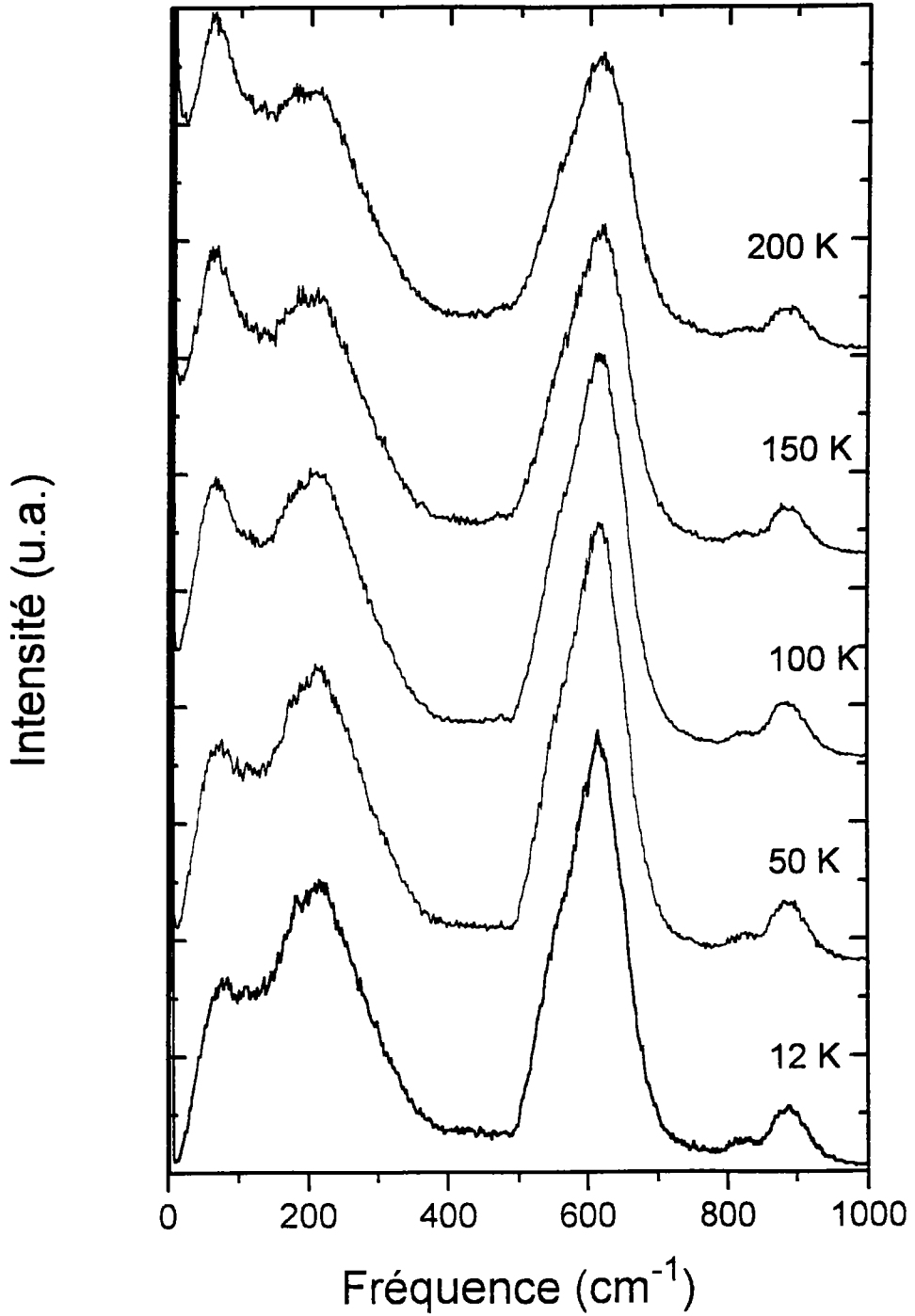
Spectres Raman de F5II à basse température pour la géométrie Z(YX)Y

Figure II.15.



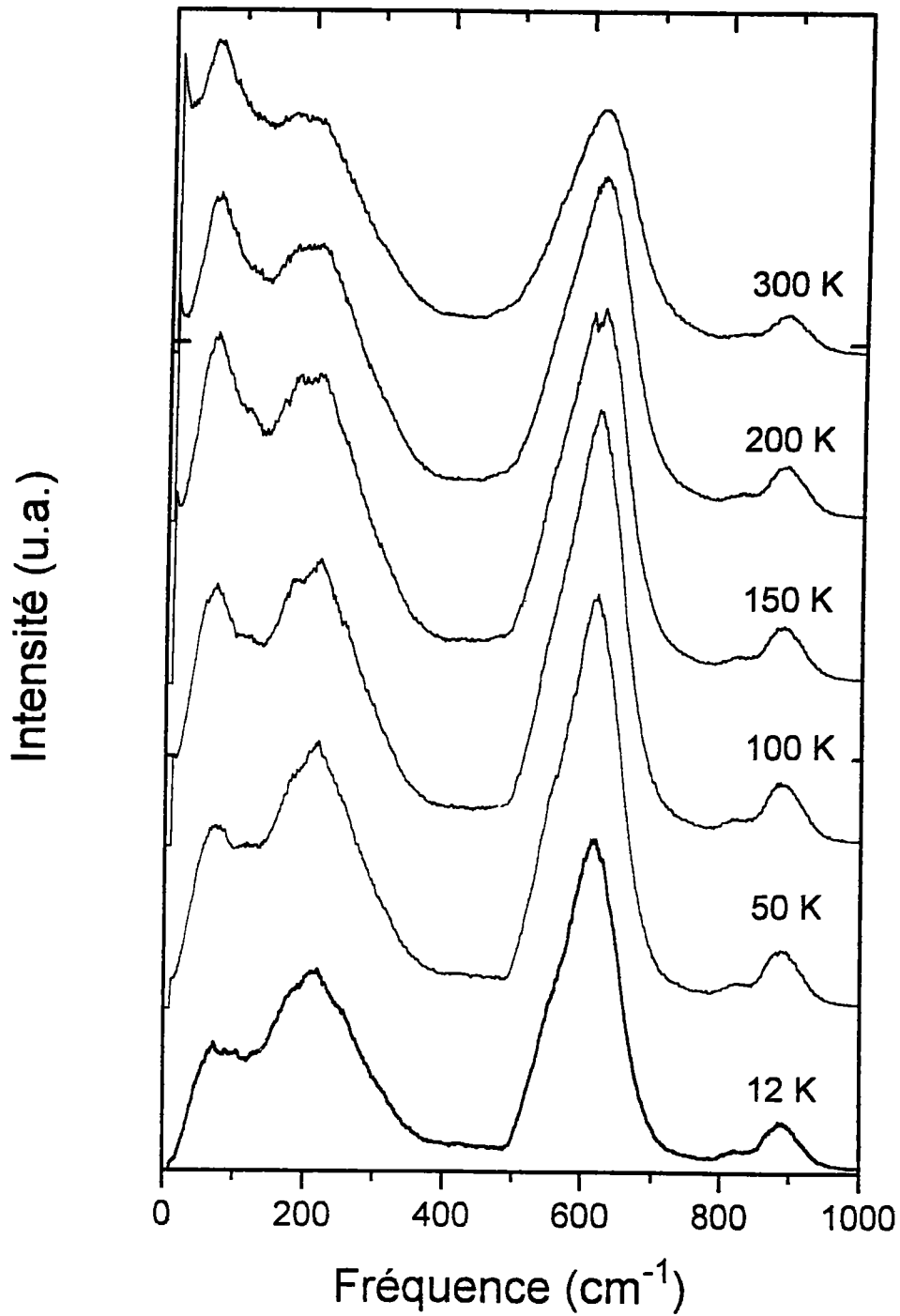
Spectres Raman de F5II à haute température pour la géométrie Z(YX)Y

Figure II.16.



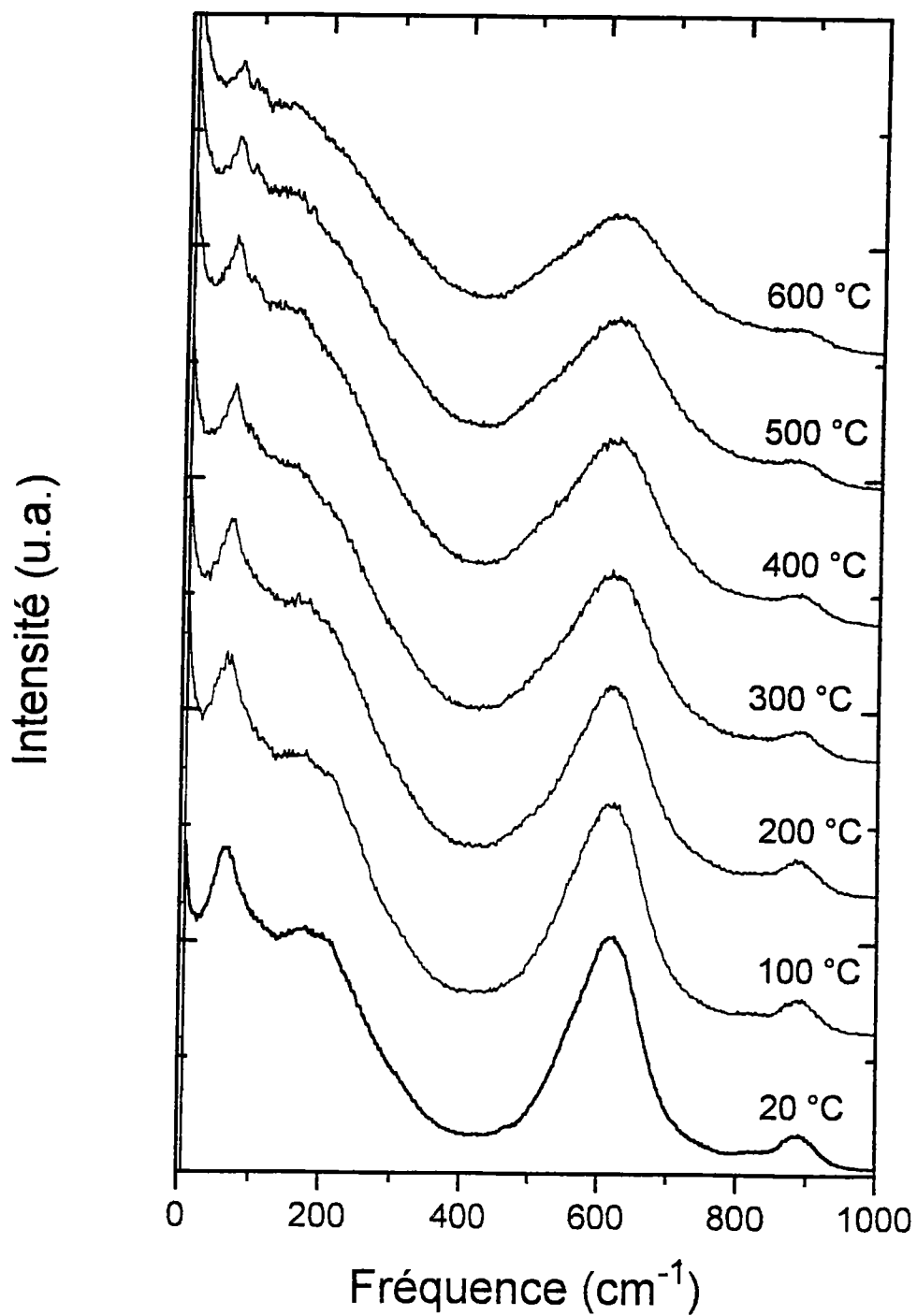
Spectres Raman de F5II à basse température pour la géométrie X(Y<sub>2</sub>)Z

Figure II.17.



Spectres Raman de F5II à basse température pour la géométrie Z(XX)Y

Figure II.18.

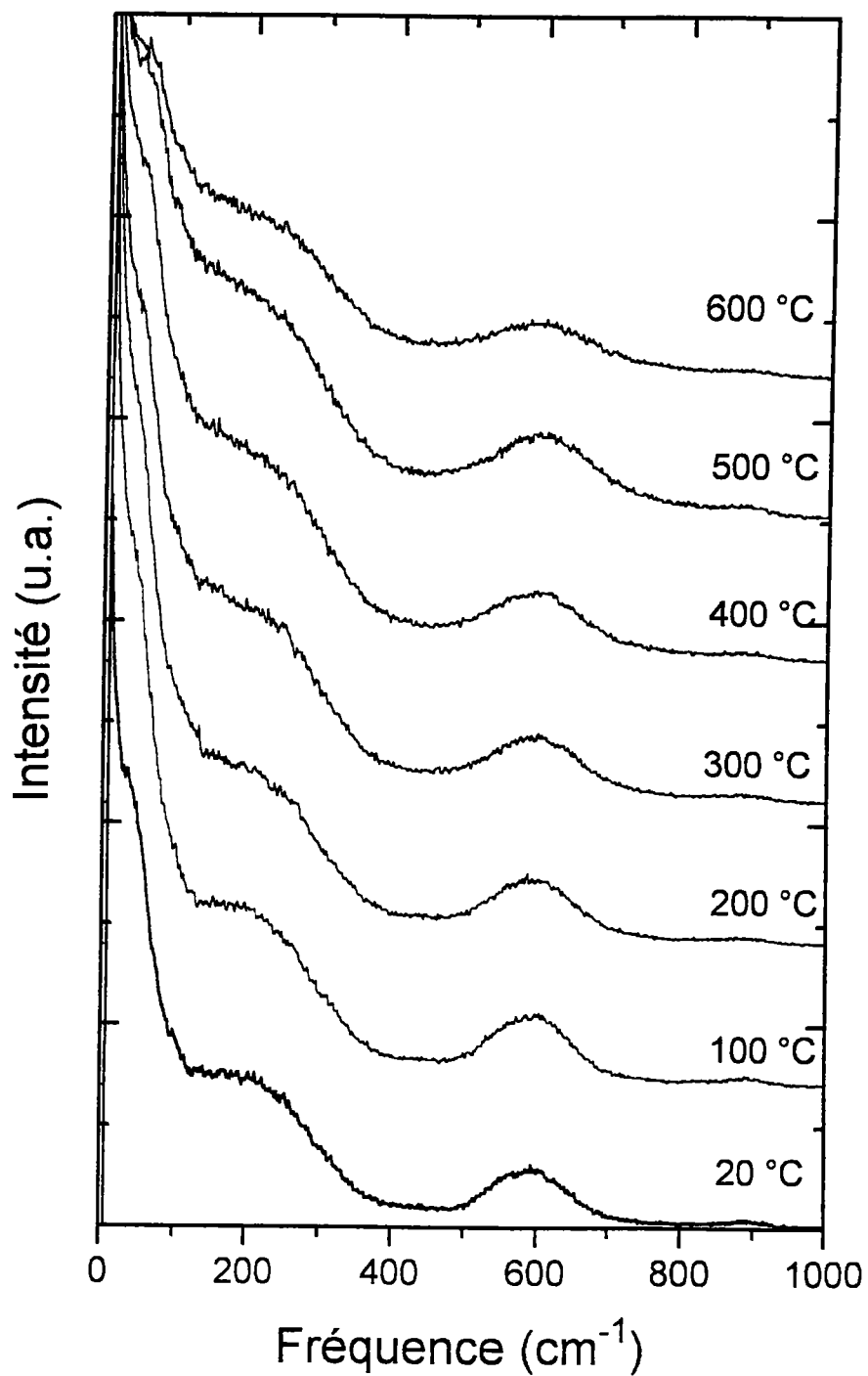


Spectres Raman de F5II à haute température pour la géométrie Z(XX)Y

Figure II.19.

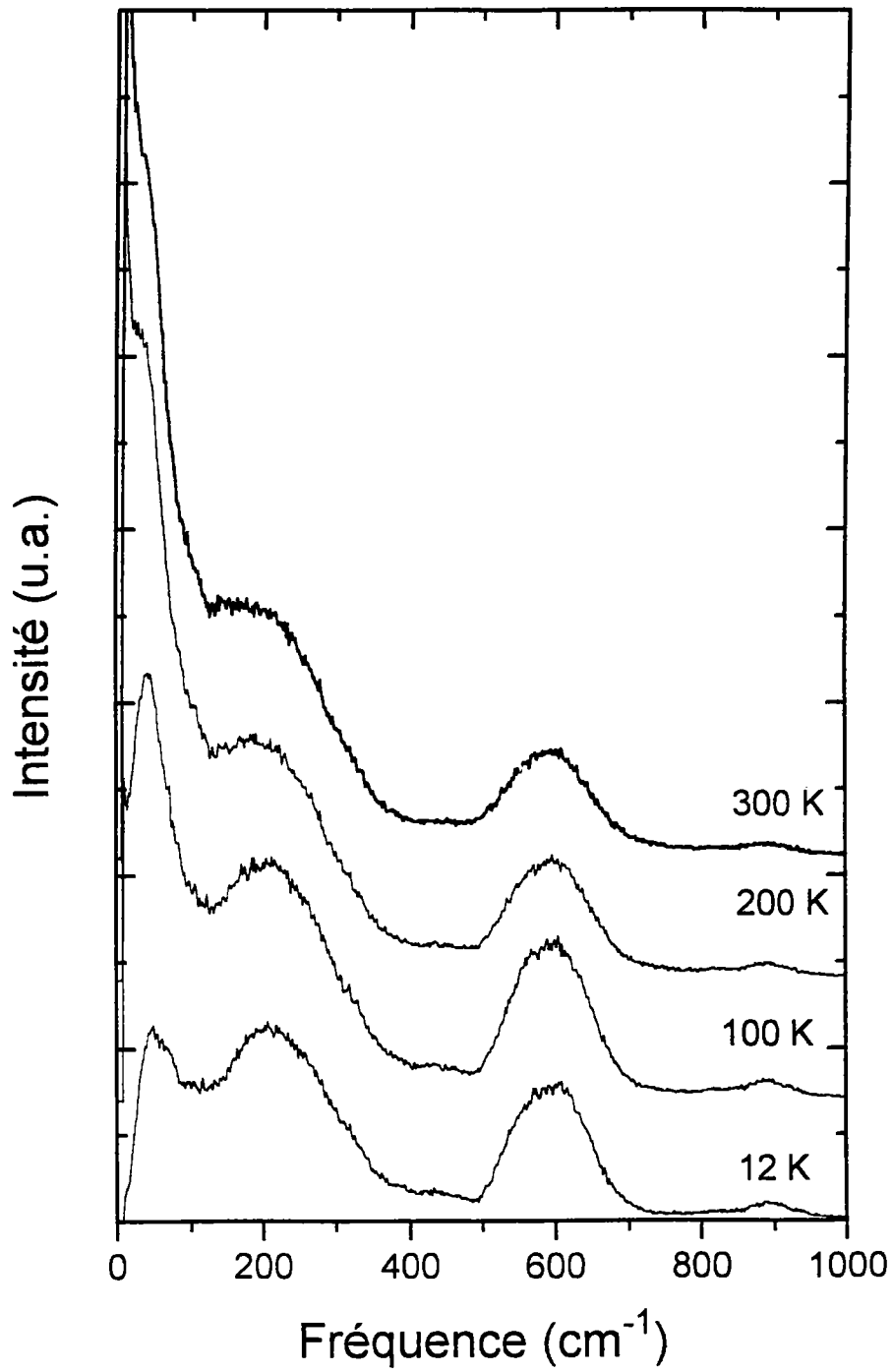
### *II.5.1.1.b Configuration Z(XZ)Y.*

Nous présentons ici, en fonction de la température, les spectres de diffusion Raman de l'échantillon F5II enregistrés dans la géométrie de diffusion Z(XZ)Y.



Spectres de diffusion Raman à haute température pour l'échantillon F5II, dans la géométrie Z(XZ)Y.

Figure II.20.



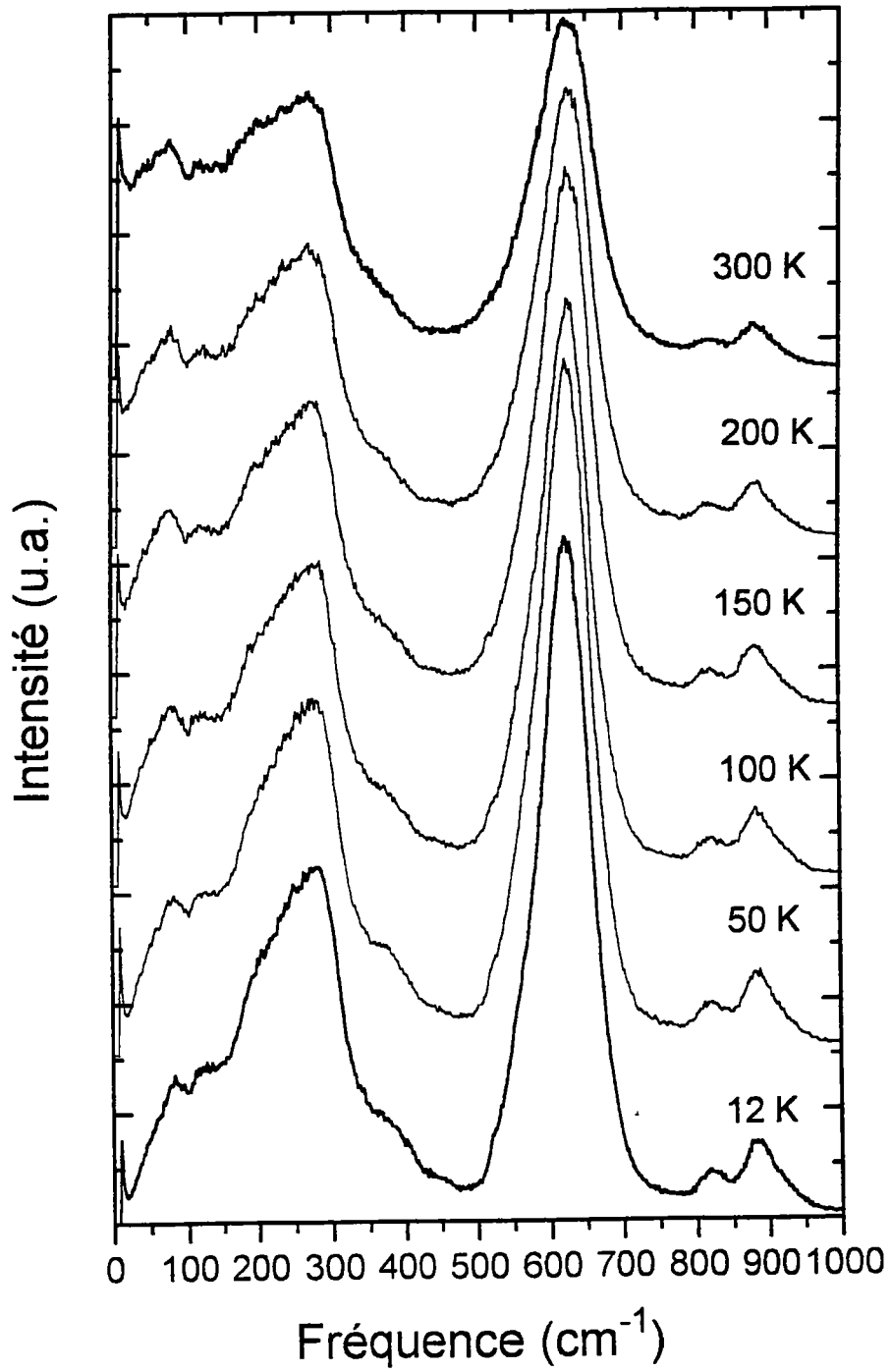
Spectres de diffusion Raman à basse température pour l'échantillon F5II, dans la géométrie Z(XZ)Y.

Figure II.21.



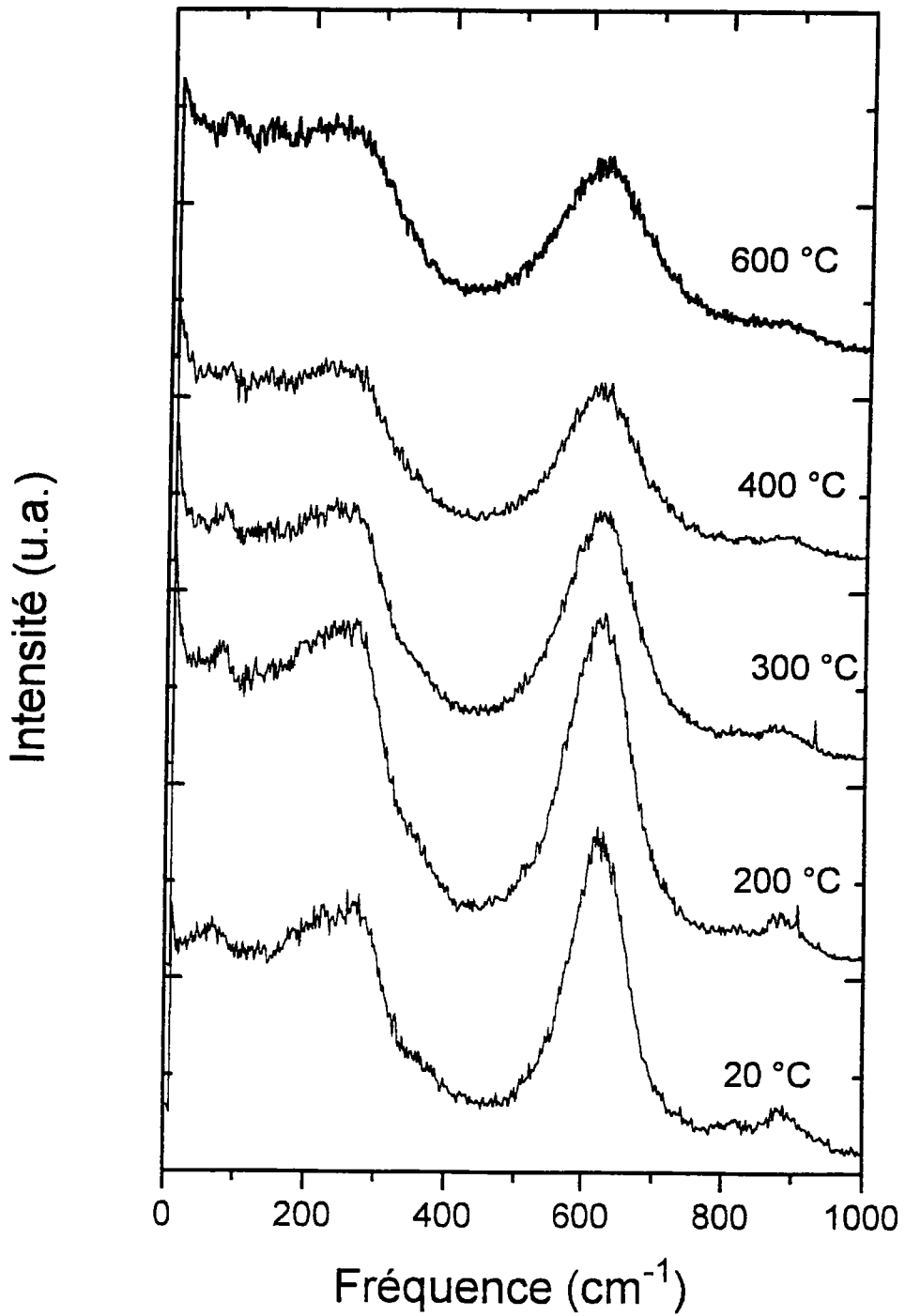
### *II.5.1.1.c Configuration X(ZZ)Y.*

Nous présentons ici, en fonction de la température, les spectres de diffusion Raman de l'échantillon F5II enregistrés dans la géométrie de diffusion X(ZZ)Y.



Spectres de diffusion Raman à basse température pour l'échantillon F5II, dans la géométrie X(ZZ)Y.

Figure II 22.



Spectres de diffusion Raman à haute température pour l'échantillon F5II, dans la géométrie X(ZZ)Y.

Figure II.23.

### *II.5.1.1.d Commentaire des spectres.*

Les mesures aux basses températures permettent d'augmenter nettement la résolution des spectres Raman et d'affiner les pics. C'est ce qui se produit pour l'échantillon F5II. Cependant, ces spectres restent encore mal résolus, même à 10 K.

Pour des températures croissantes, les structures des spectres s'élargissent progressivement, devenant de moins en moins bien définies. La redistribution des intensités entre les parties basses et hautes fréquences s'explique simplement par le facteur de population de Bose-Einstein qui tend à augmenter l'intensité des pics basses fréquences pour des températures croissantes.

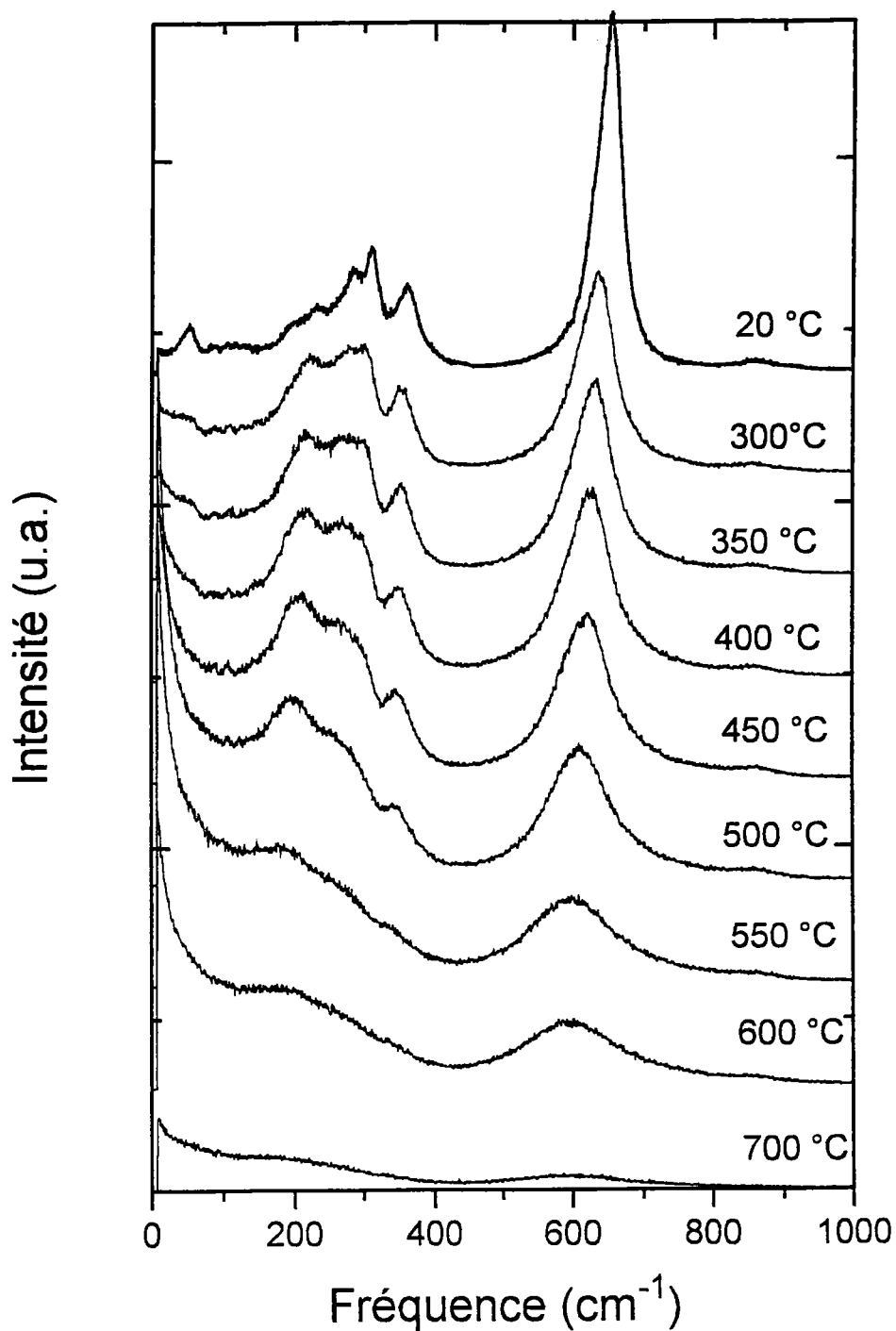
En comparant les spectres à 10 K, 20°C et 500°C, on constate qu'il n'y a pas en dehors des remarques précédentes de changements spectaculaires des spectres: il n'y a pas apparition ou disparition de pics, ni de changement important de l'intensité des spectres, ce qui tend à montrer absence de transition de phase. Ce résultat est en accord avec ceux de Siapkas et Clarke (1974) concernant leur échantillon éloigné de la stoechiométrie (excès de Nb).

### *II.5.1.2 Echantillons F19I, V14B.*

*Nous présentons dans cette partie les spectres Raman des échantillons F19I et V14B, enregistrés en fonction de la température dans les configurations de mesure X(ZZ)Y et X(ZX)Y.*

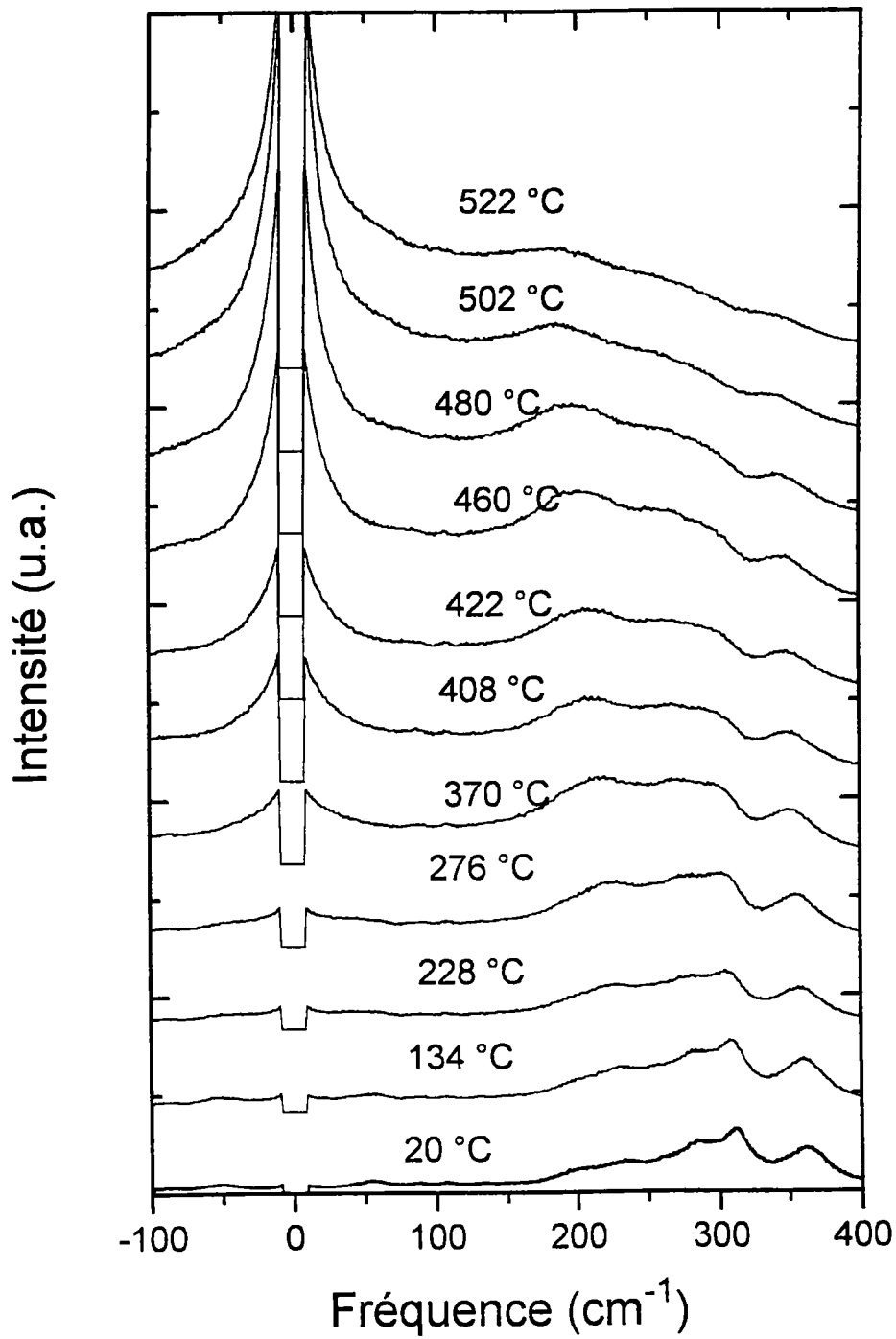
#### *II.5.1.2.a Configuration X(ZZ)Y.*

Nous exposons ici les spectres Raman de symétrie  $A_1(z)$  pour les échantillons F19I et V14B. Nous détaillerons également cette étude dans deux zones des spectres: la partie basse fréquence, d'une part, et la partie comprise entre 550-650  $\text{cm}^{-1}$  d'autre part.



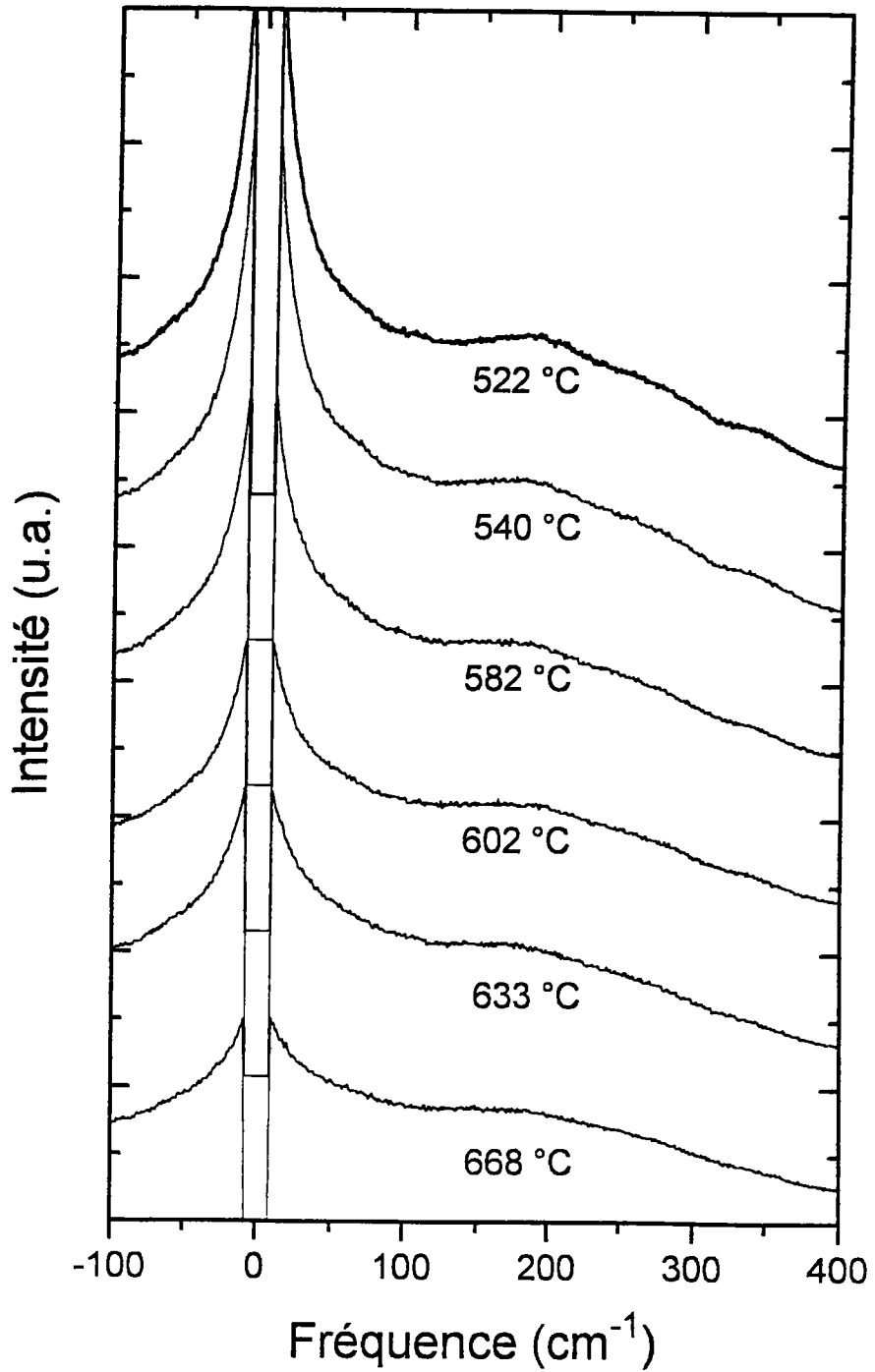
Spectres Raman de l'échantillon F19I à hautes températures, enregistrés dans la configuration X(ZZ)Y ( $T_c=520$  °C).

Figure II.24.



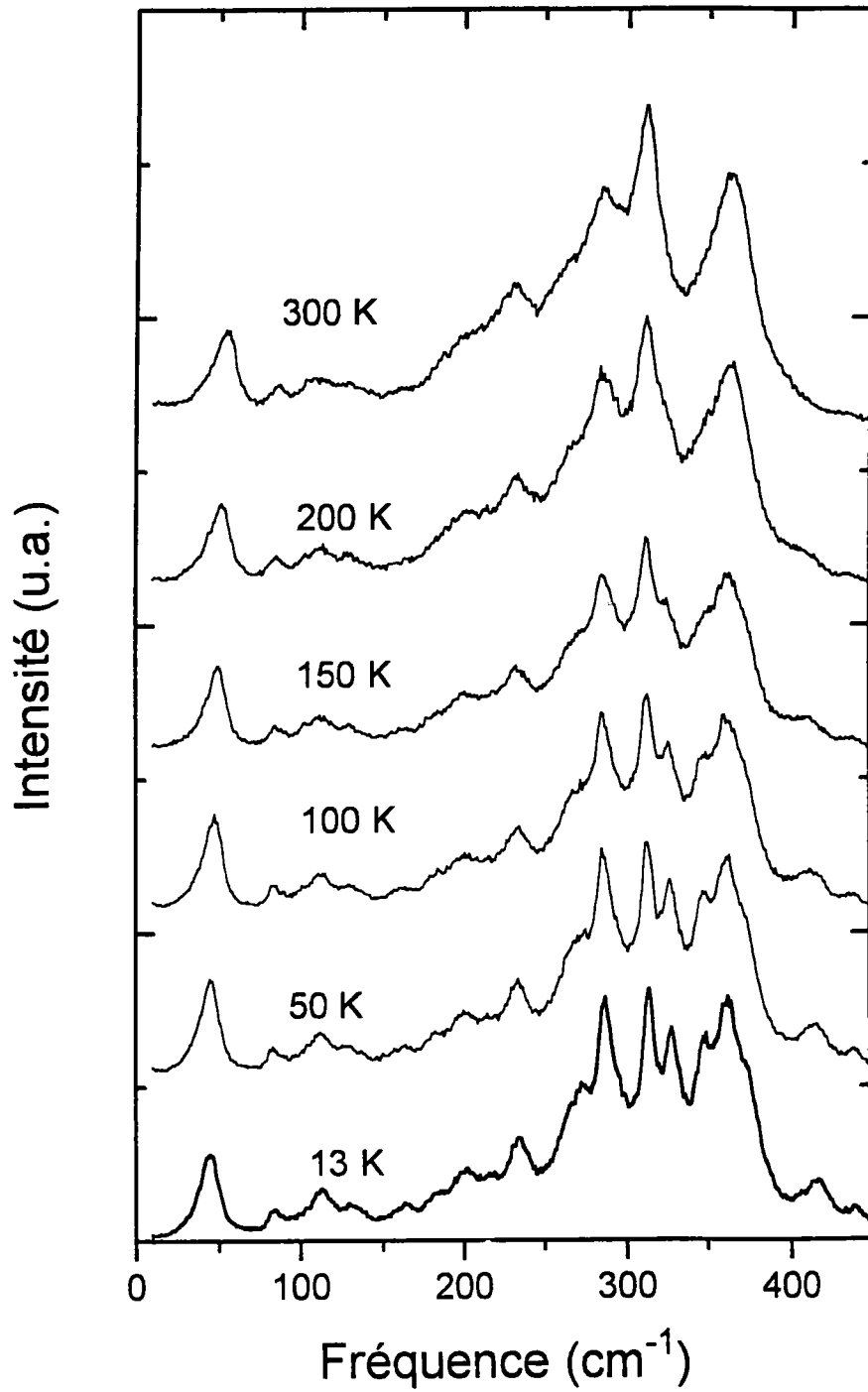
Partie basse fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon F19I, pour des températures de 20 à 522 °C.

Figure II.25.



Partie basse fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon F19I, pour des températures de 522 à 668 °C.

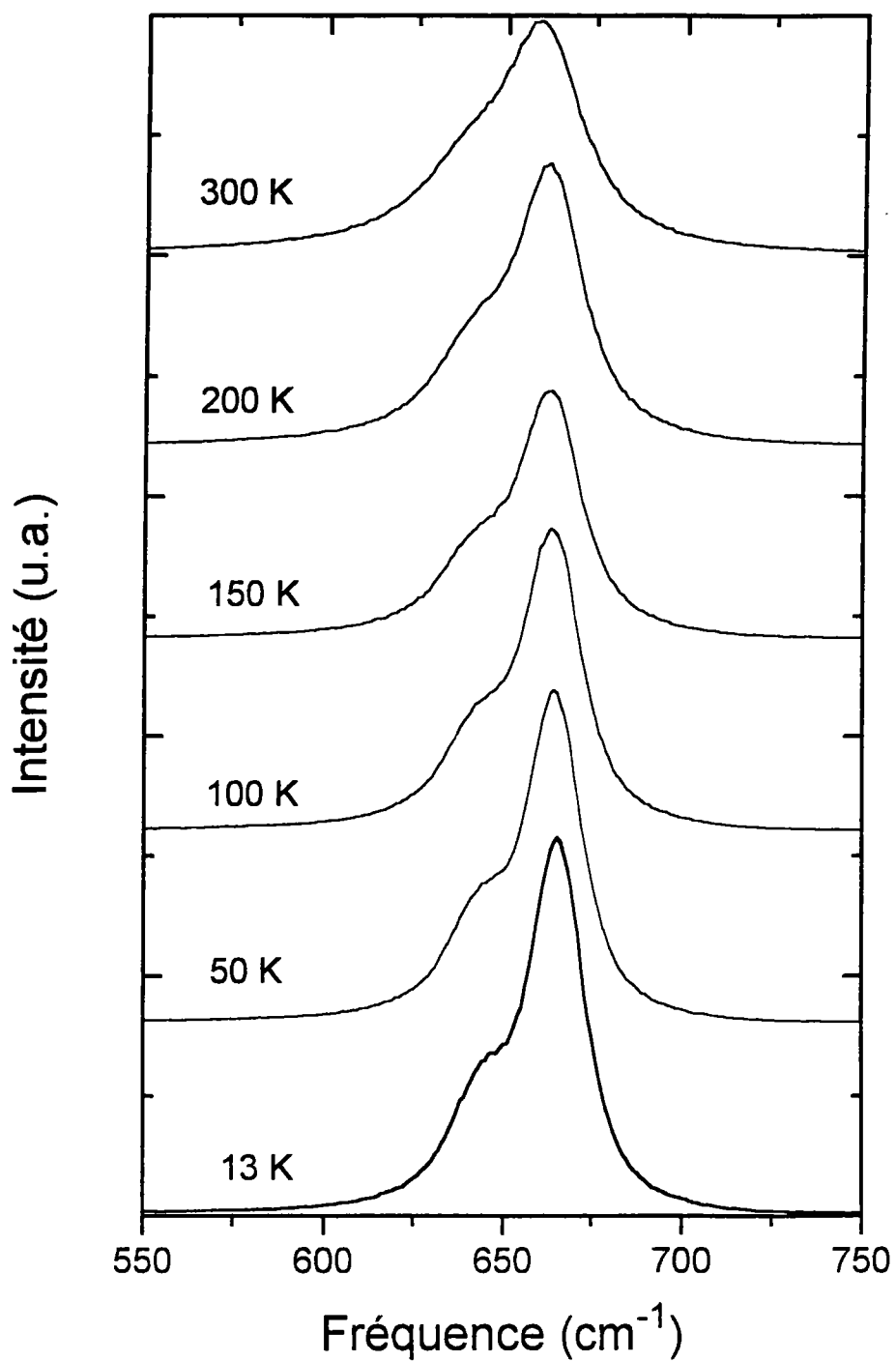
Figure II.26.



Partie basse fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon V14B, pour des températures de 13 à 300 K.

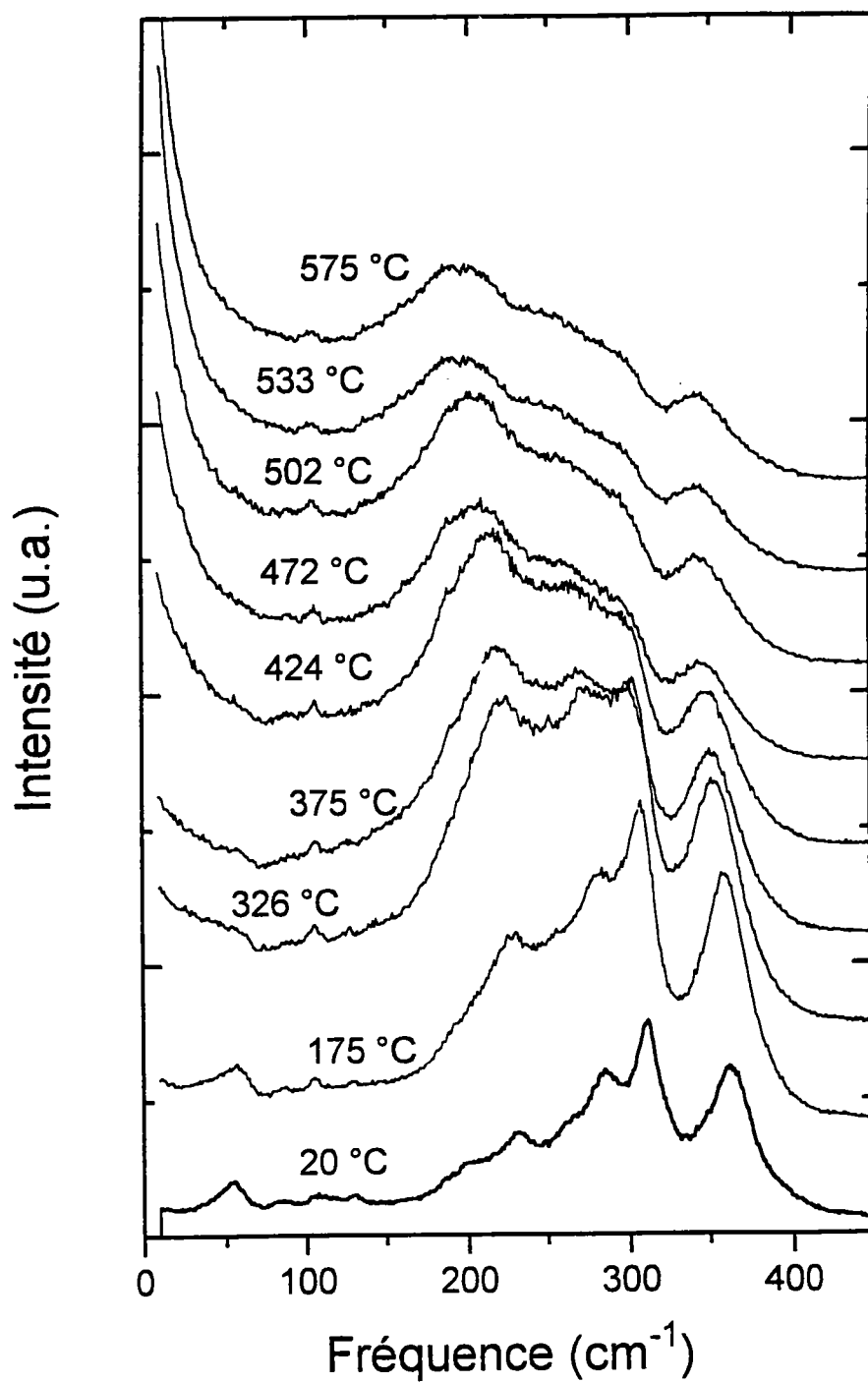
Figure II.27.





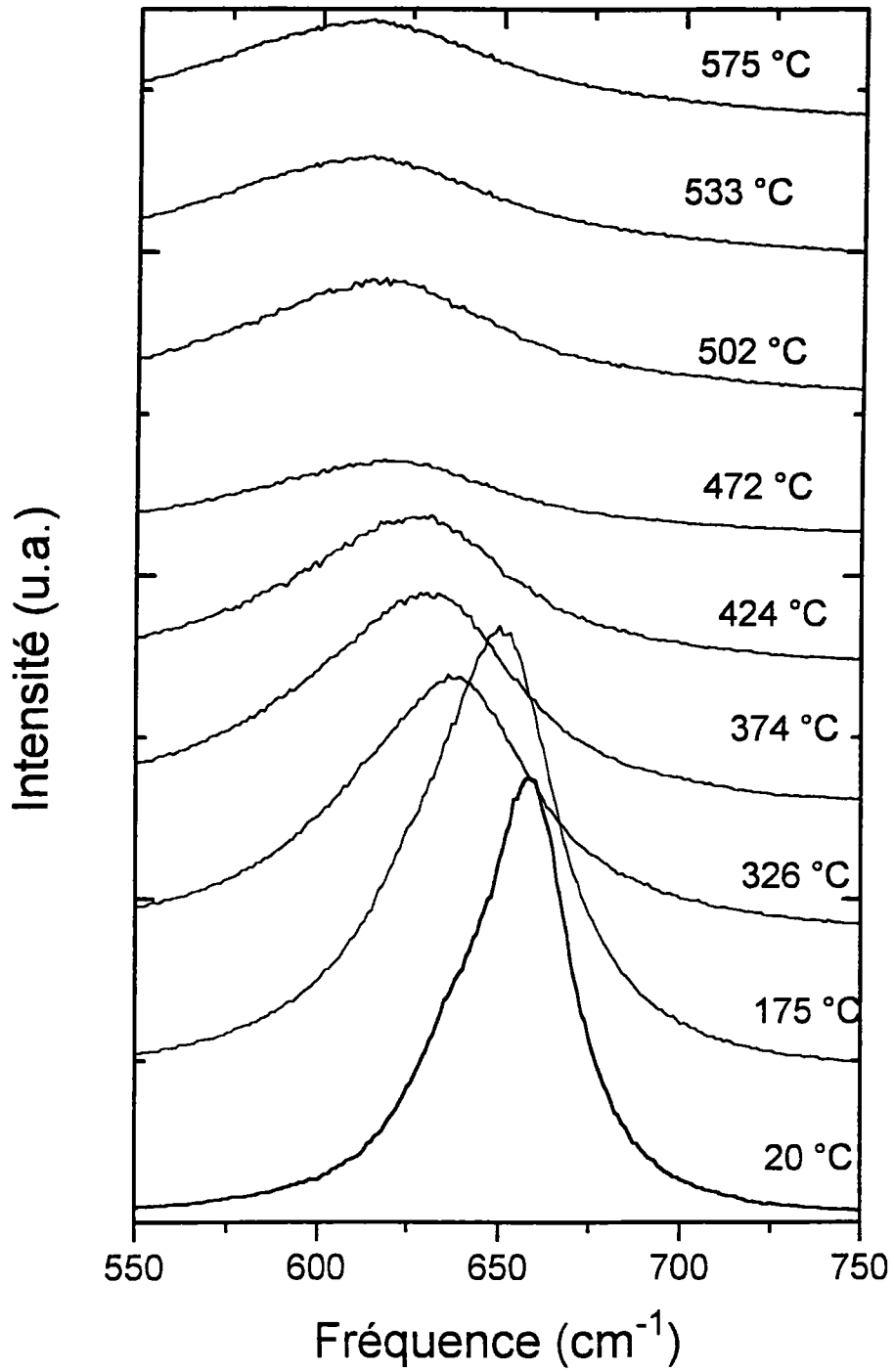
Partie haute fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon V14B, pour des températures de 13 à 300 K.

Figure II.28



Partie basse fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon V14B, pour des températures de 20 à 575 °C.

Figure II.29 a.



Partie haute fréquence des spectres X(ZZ)Y de l'échantillon V14B, pour des températures de 20 à 575 °C.

Figure II.29 b.

L'observation des spectres  $X(ZZ)Y$  pour les échantillons F19I et V14B montre que leur évolution en fonction de la température est très différente de celle des spectres de F5II.

En effet, on distingue trois faits marquants:

- l'intensité globale des spectres décroît de façon importante pour quasiment s'annuler au delà de la température de transition de phase  $T_c$ . (figure II.24)

- la partie basse fréquence des spectres présente une évolution particulière. Son intensité augmente progressivement entre 20 et 520 °C, atteint un maximum vers 520 °C puis décroît pour des températures supérieures. (figures II.25 et II.26)

- la position du mode intense vers  $655 \text{ cm}^{-1}$  décroît de façon notable lorsque la température augmente. (figure II.29 b)

Il est à noter également que entre 13 K et 500 °C, il ne semble pas y avoir d'autres transitions de phases.

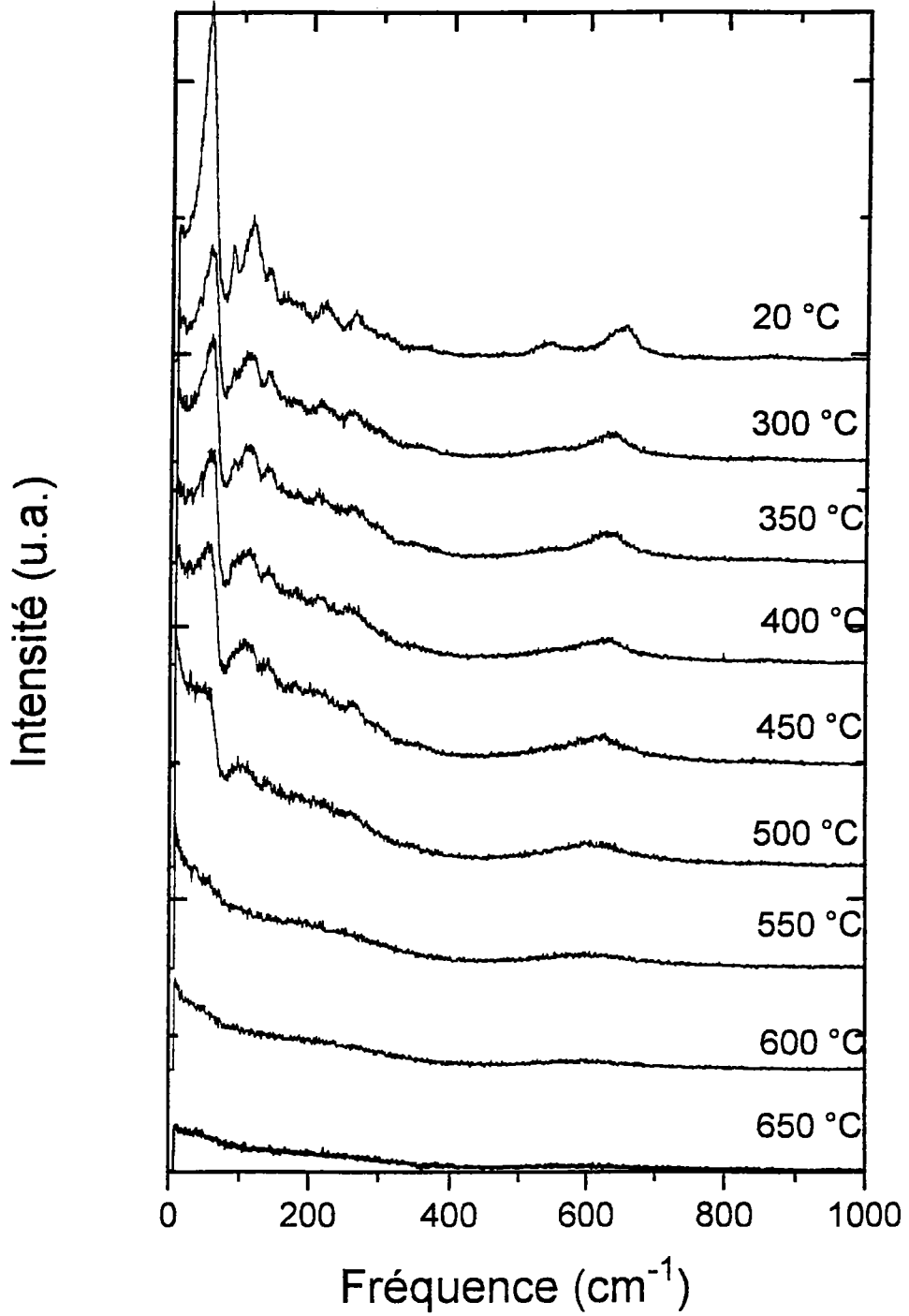
A basse température, les pics sont bien résolus.

Siapkas et Clarke (1974) ont également observé la baisse d'intensité globale des spectres et la diffusion centrale pour leur échantillon proche de la stoechiométrie. Ils n'ont pas noté cependant le décalage en fréquence du mode en  $655 \text{ cm}^{-1}$  induit par l'augmentation de la température.

Nous utiliserons par la suite ces trois faits pour analyser quantitativement les spectres Raman et mettre en place une procédure de caractérisation de l'excès de niobium dans nos échantillons.

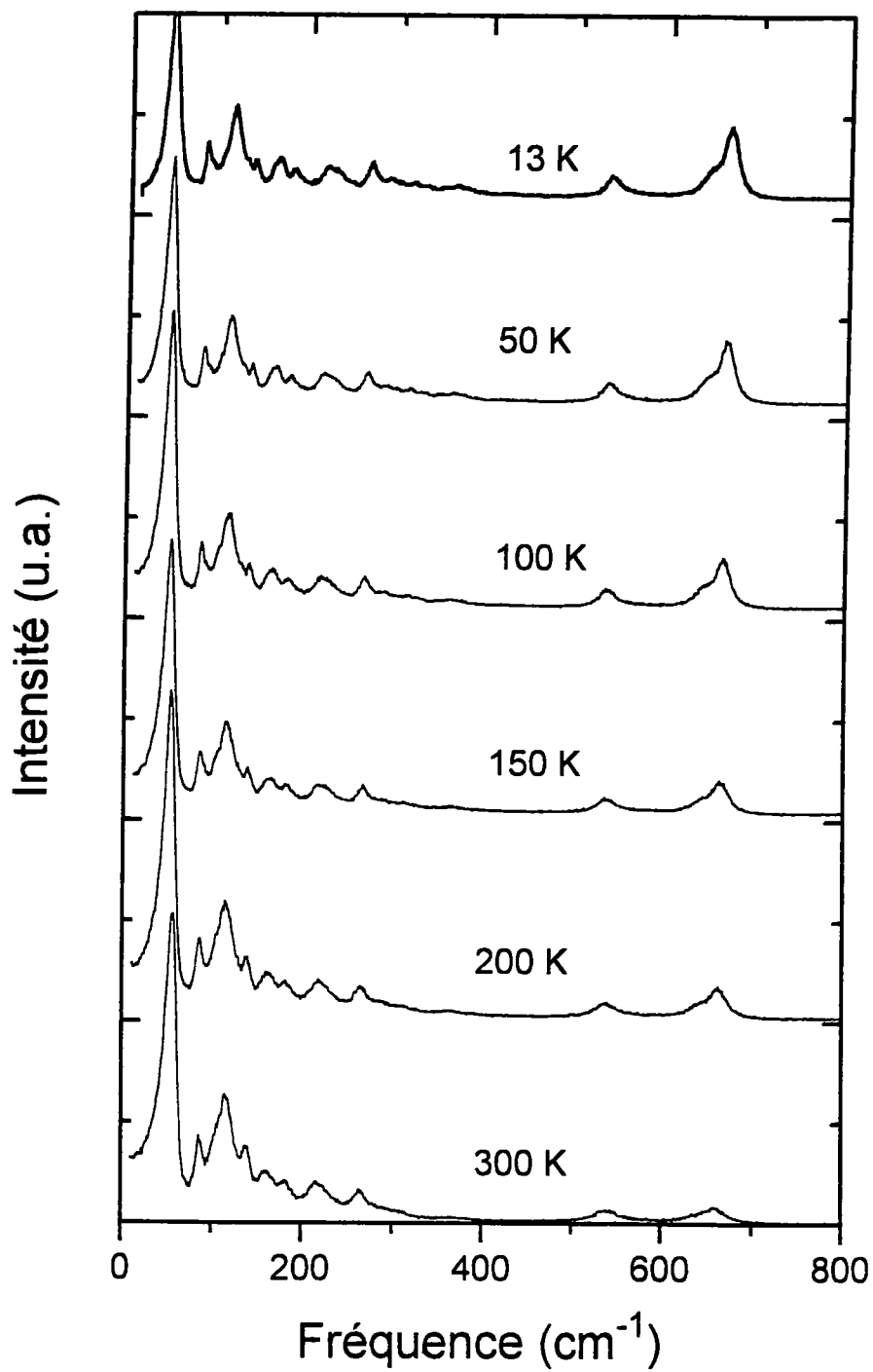
### *II.5.1.2.b Configuration $X(ZX)Y$ .*

Dans cette configuration, on observe les modes de symétrie  $E(x)$ . Nous présenterons les spectres des échantillons F19I et V14B.



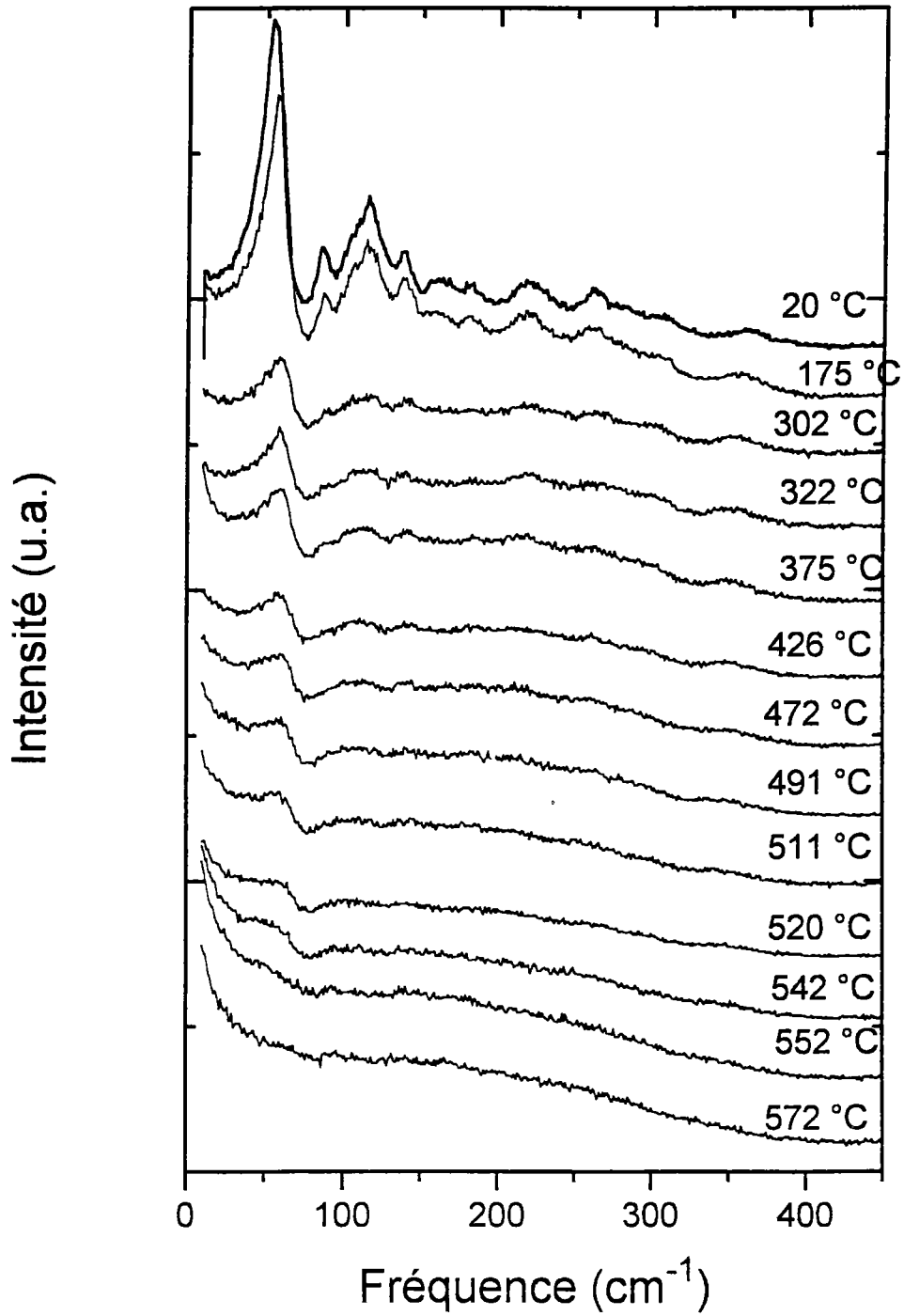
Spectres de symétrie E(x) en fonction de la température pour l'échantillon F19I

Figure II.30.



Spectres de symétrie E(x), de 13 K à 300 K, échantillon V14B.

Figure II.31.



Spectres  $E(x)$  entre 20°C et 572 °C, échantillon V14B

Figure II.32.

De façon similaire aux spectres  $X(ZZ)Y$ , les spectres de symétrie  $E(x)$  (ou  $E(y)$ ) présentent une importante dépendance en température, qui se manifeste par une décroissance progressive de leur intensité globale, qui est quasiment nulle au delà de  $T_c$ . Ceci est très net pour le mode vers  $55 \text{ cm}^{-1}$ .

De plus, on observe l'effet normal de la température qui tend à diminuer la résolution des spectres vers les hautes températures.

Enfin, on constate qu'il n'y a pas de trace de transitions de phase supplémentaires entre 10 K et  $T_c$  ( $T_c \cong 520 \text{ °C}$ ).

## II.5.2 Analyse quantitative des spectres lors de la transition de phase.

*Dans cette partie, nous nous intéresserons en particulier aux spectres de symétrie  $A_1(z)$ . Nous analyserons quantitativement l'évolution de l'aire intégrée des spectres, de la diffusion centrale et de la position du mode intense vers  $655 \text{ cm}^{-1}$ .*

### II.5.2.1 Expression de l'aire intégrée du spectre Raman en fonction de la polarisation spontanée.

#### II.5.2.1.a Rappels théoriques.

Siapkas et Clarke (1974) ont proposé de déduire des spectres Raman et des mesures diélectriques la polarisation spontanée grâce à la théorie suggérée par Di Domenico et al. (1968) qui fait le lien entre les différentes mesures (Raman-Diélectrique-Polarisation spontanée). Nous allons décrire ci-dessous les points clefs de cette interprétation.

Dans la limite classique (hautes températures, basses fréquences), les modes de vibration TO des spectres Raman du premier ordre peuvent être décrits en terme de fluctuation de polarisation du réseau. La polarisation optique instantanée  $m(t)$ , générée dans le cristal par le champ de l'onde électromagnétique, peut être présentée par:



$$m(t) \propto \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 \cdot q(t) E_l \cos(\omega_l \cdot t) \quad (1)$$

où  $\left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0$  est le changement de la polarisation électronique en fonction de la coordonnée normale  $q$  autour d'une position d'équilibre, et  $E_l$  et  $\omega_l$  sont respectivement le champ électrique et la fréquence du faisceau laser.

Par ailleurs, l'amplitude instantanée de la coordonnée normale  $q(t)$  du mode TO est proportionnelle à la fluctuation de polarisation du réseau  $p(t)$ :

$$p(t) = \frac{e \cdot q(t)}{V} \quad (2)$$

En prenant la transformée de Fourier de l'équation 1 et en calculant l'intensité de diffusion Raman moyenne  $I_s$  par unité de fréquence, on obtient:

$$\frac{dI_s}{d\omega} \propto \left( \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 \right)^2 I_l \langle P^2(\Delta\omega) \rangle \quad (3)$$

où  $I_l$  est l'intensité du laser,  $\Delta\omega$  est la fréquence par rapport à la raie laser (décalage Stokes) et  $\langle P^2(\Delta\omega) \rangle$  est la densité spectrale des fluctuations de polarisation du réseau.

En utilisant le théorème de Nyquist pour un cristal en équilibre thermodynamique à la température  $T$ , la densité spectrale des fluctuations de polarisation est donnée par:

$$\langle I^2(\omega) \rangle = 4kT \operatorname{Re}(G(\omega)) \quad (4)$$

où  $G(\omega)$  est l'admittance complexe à la fréquence  $\omega$  et  $\operatorname{Re}$  est la partie réelle. En notant que  $\langle I^2(\omega) \rangle = \omega^2 A^2 \langle P^2(\omega) \rangle$  et que  $G(\omega) = i \omega \varepsilon(\omega) A/l$  où  $\varepsilon(\omega)$  est la constante diélectrique complexe, et  $A$  et  $l$  sont la section efficace et la longueur du cristal, on obtient en substituant dans l'équation 4:

$$\langle P^2(\omega) \rangle = 4 \frac{kT}{V} \left( \frac{\varepsilon''(\omega)}{\omega} \right) \quad (5)$$

$\varepsilon''(\omega)$  est la partie imaginaire de la fonction de dispersion diélectrique complexe  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$  et  $V = Al$  est le volume.

En combinant (5) et la relation  $\left( \left. \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right|_0 \right) \propto P_s$  dérivée de la symétrie avec l'équation (2), on obtient le résultat suivant pour un cristal ferroélectrique:

$$\frac{dI_s}{d\omega} \propto k T P_s^2 I_l \frac{\varepsilon''(\Delta\omega)}{\Delta\omega} \quad (6)$$

L'intensité intégrée totale du spectre Raman  $I_s$  peut être obtenue grâce à l'équation (6) et à la relation de Kramers-Kröning:

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\Delta\omega \cdot \varepsilon''(\Delta\omega)}{\Delta\omega^2 - \omega^2} d(\Delta\omega) \quad (7)$$

En choisissant  $\omega=0$  et en intégrant (6):

$$I_s = \int_0^{\infty} \frac{dI_s}{d\Delta\omega} d(\Delta\omega) \propto kTP_s^2 I_1 \varepsilon'(0) \quad (8)$$

On peut donc à partir de l'intensité intégrée des spectres Raman et de la mesure de la permittivité diélectrique basse fréquence, calculer l'évolution relative de la polarisation spontanée.

### *II.5.2.1.b Application de cette analyse à KLN (cristal F19I).*

Nous avons repris cette analyse avec l'échantillon F19I.  $\varepsilon_c$  a été mesuré en fonction de la température (de 20 à 650 °C), à une fréquence de 1 KHz avec des électrodes en argent sur une lame c. L'aire des spectres de la figure II.24 a été calculée après correction des spectres par le facteur de population de Bose-Einstein. L'évolution de  $P_s$  est représentée sur la figure II.34 où l'on a tracé  $\varepsilon_c$ . Les valeurs de  $P_s$  calculées à partir des spectres Raman X(ZZ)Y et  $\varepsilon_c$  correspondent aux cercles. Dans les matériaux ferroélectriques, lors d'une transition ferroélectrique-paraélectrique le paramètre d'ordre de la transition est la polarisation spontanée  $P_s$ . D'après la théorie de Landau, si la transition est du second ordre, le paramètre d'ordre évolue de la façon suivante: pour  $T < T_c$ ,  $P_s \propto (T_c - T)^{1/2}$  et  $P_s = 0$  pour  $T > T_c$ .

Dans KLN, Nagai et al. (1973) ont montré que la transition est du second ordre (Figure I.7). Donc, si la théorie de Landau s'applique dans KLN, il faut que  $P_s \propto (T_c - T)^{1/2}$ .

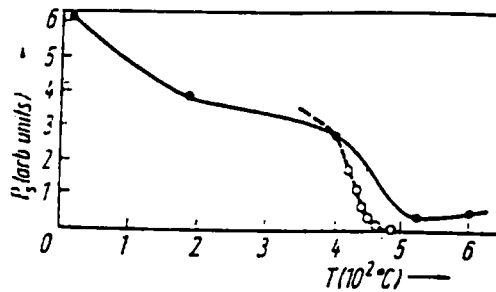
Sur la figure II.33, nous avons tracé  $(T_c - T)^{1/2}$  en partant de la valeur de  $P_s$  à  $T=20^\circ\text{C}$ . L'accord entre l'expérience et la théorie est bon jusqu'à 450°C. Au delà de cette température,  $P_s$  ne décroît plus, puis atteint une valeur minimale d'environ 2.5 en unité arbitraire. En théorie, d'après la formule 8, l'aire intégrée des spectres Raman devrait être nulle si  $P_s=0$ . Cependant, ce n'est pas le cas (Figure II.24).

Le fait que le cristal F19I ne soit pas rigoureusement stoechiométrique implique que la transition présente un caractère diffus. L'effet de désordre induit par les ions Nb

excédentaires empêche que les modes  $A_1(z)$  actifs en dessous de  $T_c$  soient silencieux pour  $T > T_c$ . Ainsi, lors du calcul de  $P_s$ , on tient compte de modes qu'il faudrait en fait rejeter.

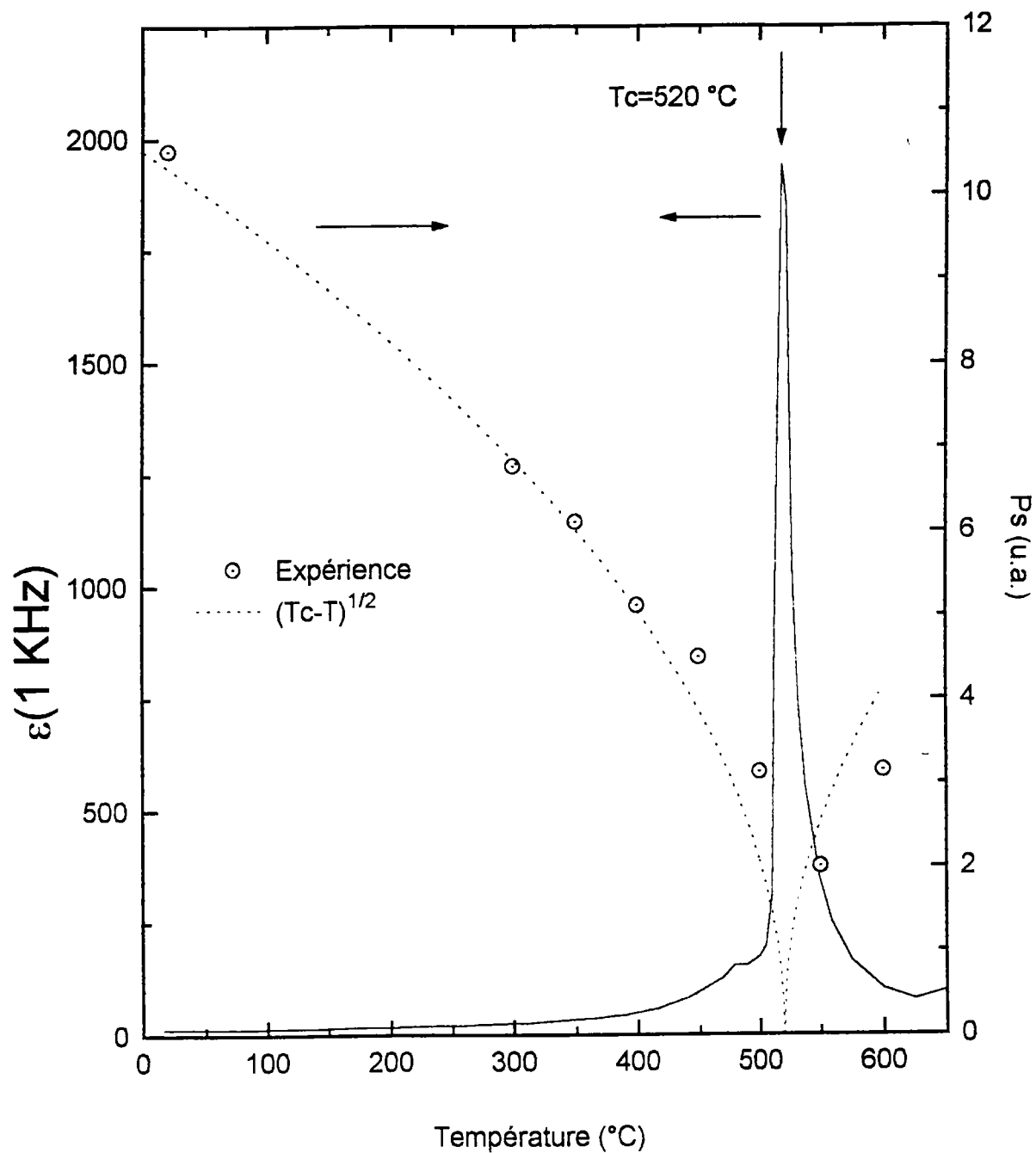
Donc, au voisinage de la température de transition ( $T > 450^\circ\text{C}$ ), la spectroscopie Raman ne permet plus de savoir si la polarisation spontanée obéit à la loi déduite de la théorie de Landau  $P_s \propto (T_c - T)^{1/2}$ .

La figure II.33 présente le résultat obtenu par Siapkias et Clarke (1974). La polarisation spontanée fut mesurée par la méthode de la courbe d'hystérésis et la méthode pyroélectrique.



$P_s$  mesuré expérimentalement (O) et calculé (●) grâce à l'aire intégrée par Siapkias et Clarke (1974).

Figure II.33.



Constante diélectrique  $\epsilon_c$  mesurée à 1 KHz et polarisation spontanée  $P_s$  calculée à partir de  $\epsilon_c$  et de l'aire intégrée des spectres Raman X(ZZ)Y.

Figure II.34.

### ***II.5.2.2 Position du mode $\nu_1$ de l'octaèdre $NbO_6$ en fonction de la concentration en Nb et de la température.***

La figure II.30 présente l'évolution en fonction de la température d'une partie du spectre de symétrie  $A_1(z)$  de l'échantillon V14B. On constate que la position du pic le plus intense vers  $660\text{ cm}^{-1}$  se déplace vers les basses fréquences quand la température augmente.

Ce phénomène est également présent dans l'échantillon F19I et dans l'échantillon proche de la stoechiométrie étudié par Siapkis et Clarke (1974).

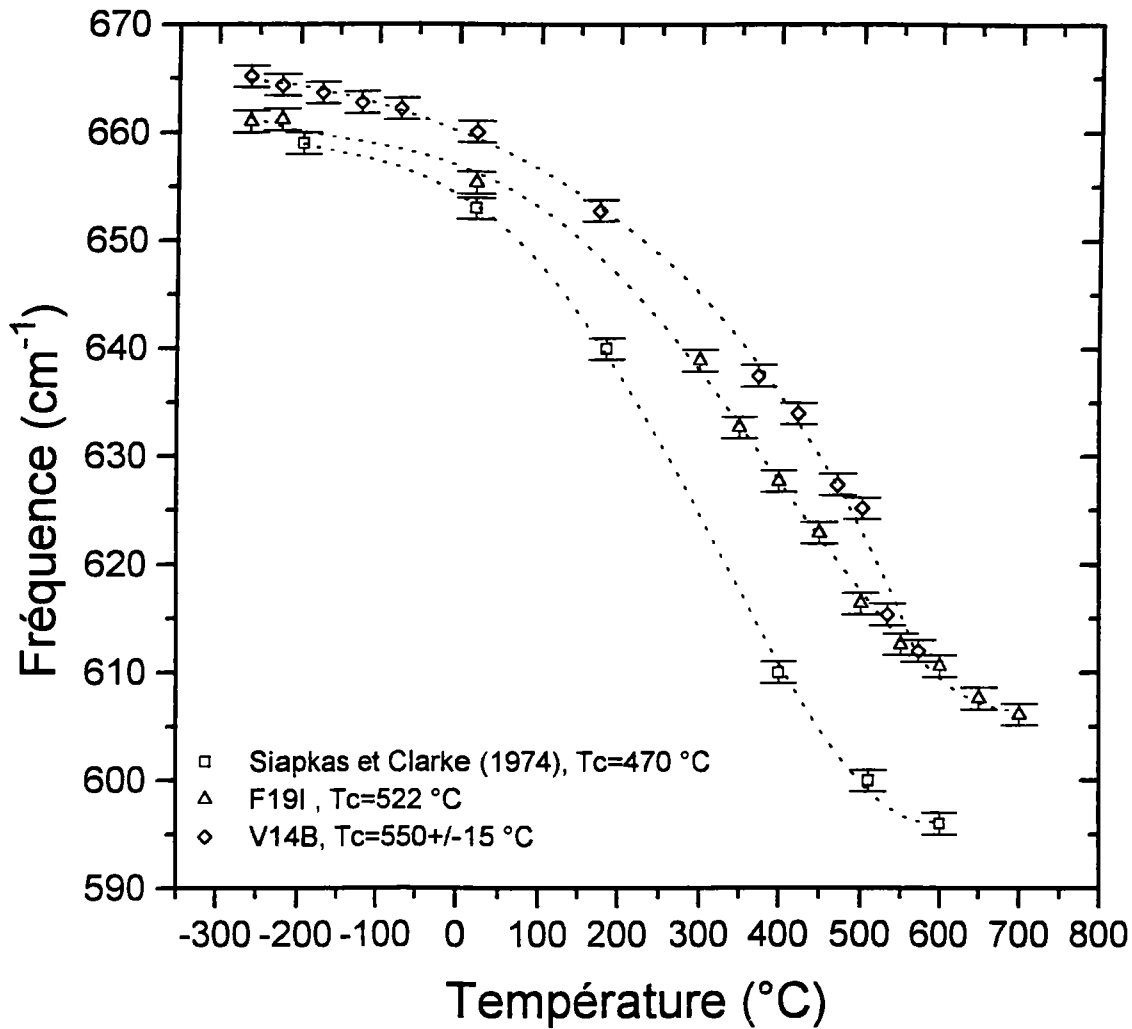
Un ajustement de ce pic avec une fonction réponse du type oscillateur amorti a permis de mesurer la position et la largeur de ce pic:

$$I(\omega, T) \propto (n(\omega, T) + 1) \frac{\Delta\epsilon \cdot \omega_0^2 \Gamma_0}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma_0 \omega)^2}$$

$n(\omega, T)$  est le facteur de population de Bose-Einstein,  $\Delta\epsilon$  la contribution du mode à la permittivité diélectrique basse fréquence,  $\omega_0$  la fréquence du mode et  $\Gamma_0$  l'amortissement de ce mode.

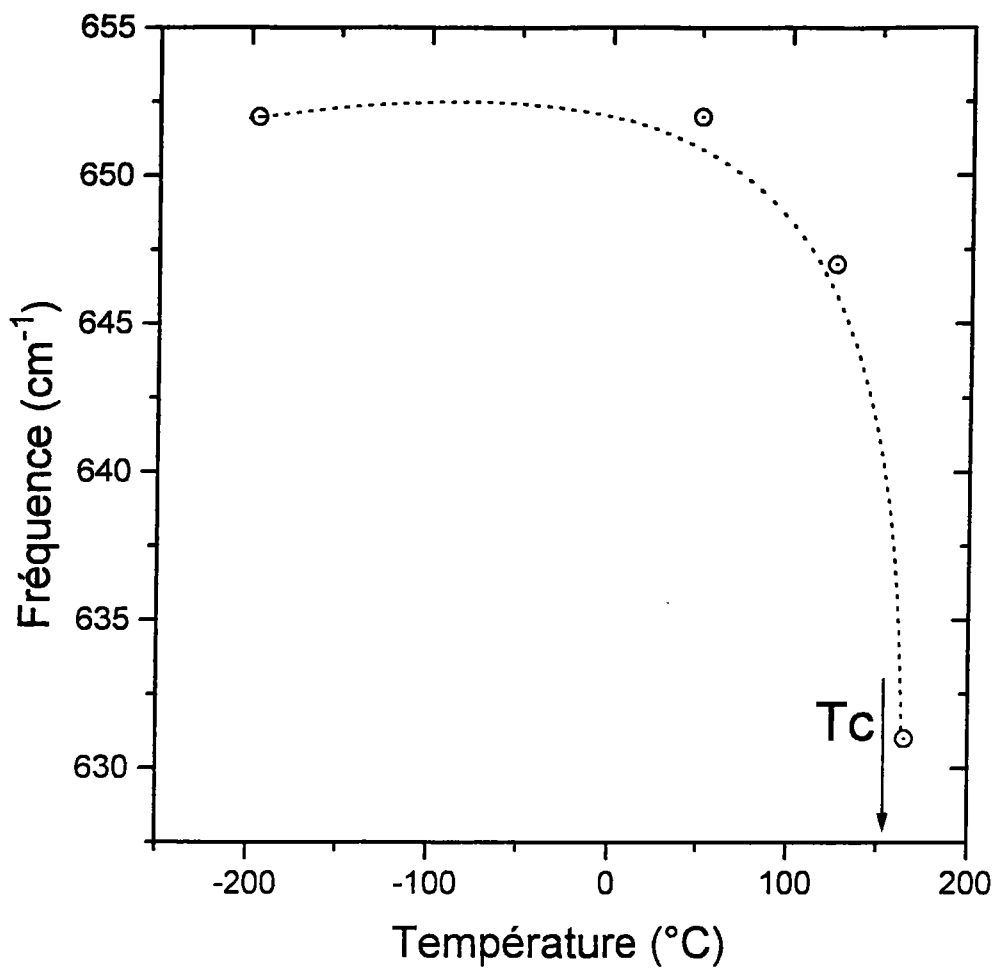
La figure II.35 donne la dépendance en température de la fréquence du mode intense pour trois échantillons: F19I, V14B et l'échantillon de Siapkis et Clarke. On constate que l'évolution est similaire pour ces trois échantillons: la fréquence décroît d'autant plus rapidement que l'on s'approche de  $T_c$ . Près de cette température, on observe un point d'inflexion de la courbe. On note également qu'à température ambiante, la différence en concentration de Nb provoque une différence entre les valeurs des fréquences. Ceci est un point important qui permettra de choisir la fréquence comme critère pour déterminer quantitativement le défaut de stoechiométrie dans KLN. On peut noter que ce processus est commun à d'autres composés tungstène-bronzes: c'est le cas dans KSN (figure II.36) et SBN (figure II.37).

La figure II.38 présente l'évolution de  $\Gamma_0$  en fonction de T et x (pour F19I et V14B); on observe une divergence de  $\Gamma_0$  près de  $T_c$ . L'amortissement pour l'échantillon F19I est légèrement plus important que pour l'échantillon V14B.

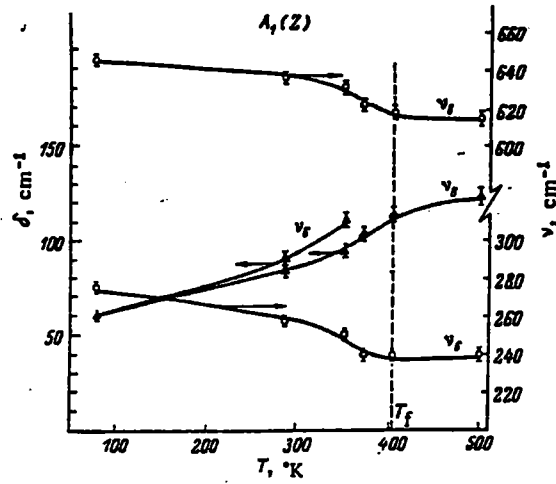


Fréquence du mode  $\nu_1$  en fonction de la température pour les échantillons F19I, V14B et l'échantillon stoechiométrique de Siapkas et Clarke (1974).

Figure II.35.

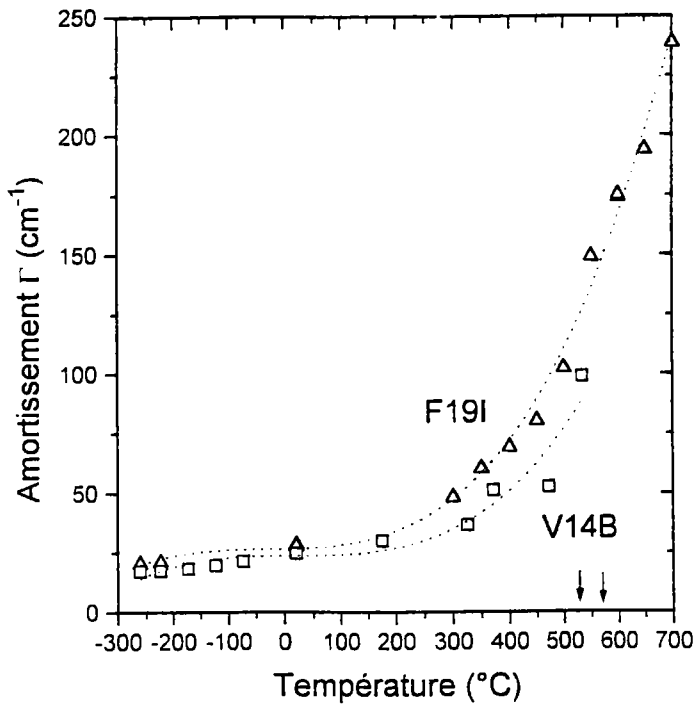


Fréquence du mode  $\nu_1$  dans KSN (Clarke et Siapkis, 1975)  
Figure II.36.



Dépendance en température des modes de symétrie X(ZZ)Y dans SBN (Gorelik et al. 1977).

Figure II.37.



Amortissement du mode  $\nu_1$  pour les échantillons F19I et V14B (KLN).

Figure II.38.



### II.5.2.3 La diffusion centrale, un mode mou ?

Les figures II.25, II.26, II.27 et II.29 présentent la partie basse fréquence des spectres enregistrés dans la configuration X(ZZ)Y, pour les échantillons F19I et V14B, en fonction de la température.

On observe qu'au voisinage de la température de transition de phase, une forte diffusion centrale apparaît dans les spectres. Ce phénomène est également visible pour l'échantillon proche de la stoechiométrie de Siapkas et Clarke.

Cette diffusion centrale dans les spectres de symétrie  $A_1(z)$  est présente dans d'autres composés de la famille des tungstène-bronzes, lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique, tels BNN et KSN.

Bobb et al. (1970) dans BNN ont tenté d'ajuster leurs spectres avec une fonction réponse du type oscillateur amorti. Cependant, l'amortissement et la fréquence étaient fortement corrélés lors de la procédure d'ajustement de ces paramètres, et il n'est pas possible de trouver une dépendance en température de la fréquence. Burns (1972) a suggéré que les spectres basse fréquence des tungstènes bronzes seraient mieux décrits par une fonction réponse de type relaxateur de Debye:

$$I(\omega, T) \propto (n(\omega, T) + 1) \frac{S}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad \tau \text{ est un temps de relaxation.}$$

Dans la limite d'un très fort amortissement, les deux descriptions (oscillateur amorti et relaxateur) sont équivalentes et on a:  $\tau \approx \frac{\Gamma}{\omega_0^2}$ .

Par des mesures diélectriques entre 1 MHz et 100 MHz effectuées par Clarke et Siapkas et des mesures à 2 GHz, ils ont montré que dans KSN a lieu une dispersion diélectrique haute fréquence de type relaxationnelle qui serait visible dans la gamme de fréquence accessible par spectroscopie Raman. Ils ont obtenu pour KSN une fréquence de relaxation  $\tau^{-1} = 20 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ .

Les paramètres du relaxateur ont été ajustés pour décrire la partie basse fréquence des spectres Raman de symétrie  $A_1(z)$  de l'échantillon F19I. Comme pour KSN la valeur de  $\tau^{-1}$  est mal déterminée et l'ajustement a donné  $\tau^{-1} = 17 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ . Il n'est pas possible de dégager une évolution en fonction de la température.

Par contre, l'intensité du relaxateur  $S$  est mieux déterminée et on observe une évolution en fonction de la température en accord avec les mesures diélectriques.

En effet, la figure II.39 montre l'évolution de l'intensité  $S$  du relaxateur en fonction de la température. L'intensité est inversement proportionnelle à une fréquence

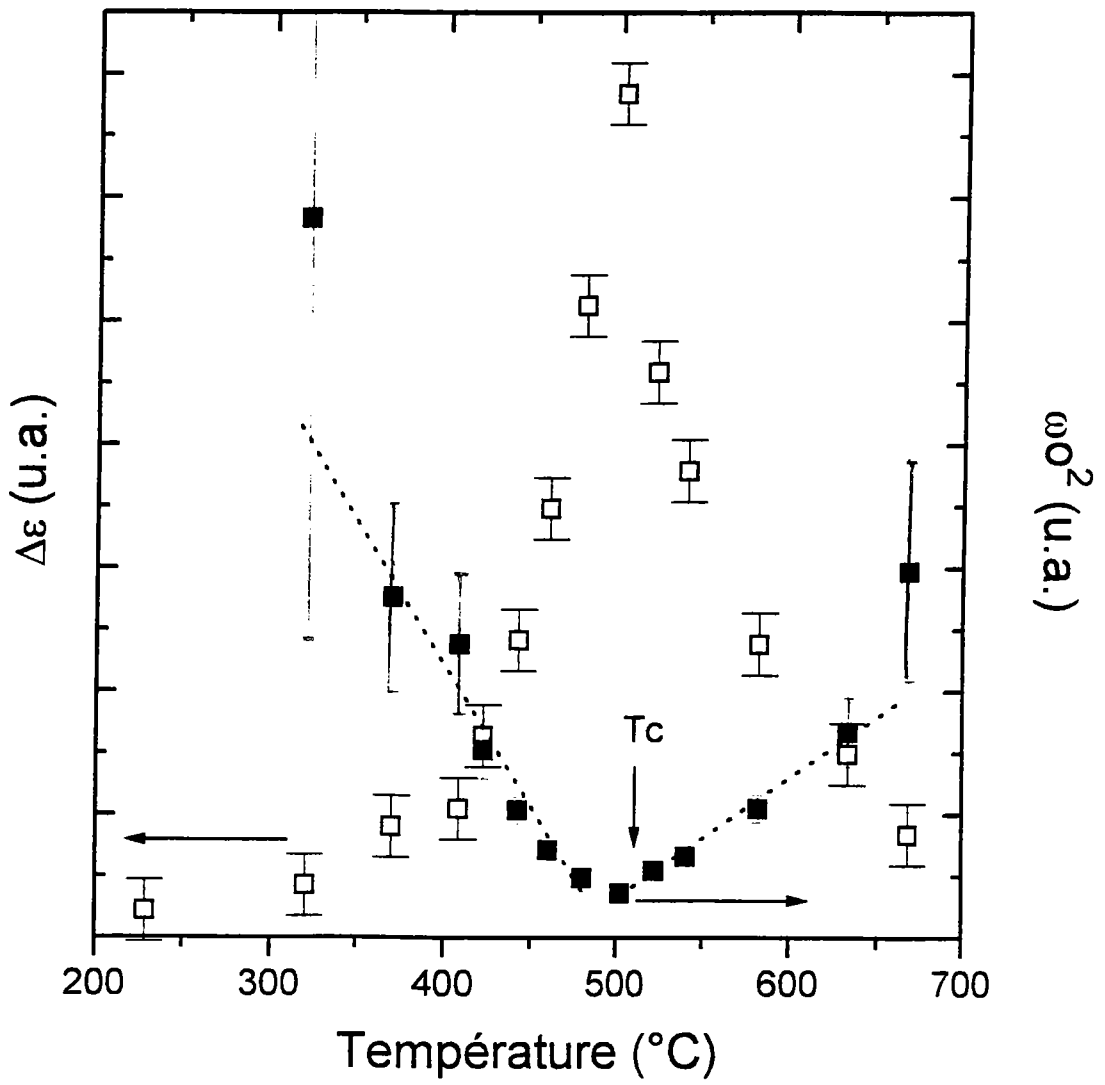
au carré: 
$$S \propto \Delta\varepsilon = \frac{Ne^2}{m\omega_0^2}.$$

Quand on trace  $1/S$ , on observe deux régimes de part et d'autre de  $T_c$ . Ainsi, pour  $T < T_c$ ,  $\omega_0^2 \propto 2a(T_c - T)$ , et pour  $T > T_c$ ,  $\omega_0^2 \propto a(T - T_c)$ .

L'évolution de la contribution  $\Delta\varepsilon_r$  du relaxateur à la constante diélectrique statique semble en accord avec la théorie de Landau pour une transition du second ordre; en effet, l'évolution de  $\Delta\varepsilon_r$  peut être décrite par les résultats du tableau I.5 (deuxième ligne), sauf au voisinage de la transition (entre 475°C et 525°C) où la théorie de Landau ne s'applique plus.

La fréquence  $\omega_0$  déduite de  $\Delta\varepsilon_r$  s'amollit fortement au voisinage de la transition de phase (mode mou). Cependant, elle n'atteint pas zéro à  $T=T_c$ . En effet, comme l'échantillon F19I n'est pas rigoureusement stoechiométrique, la transition est diffuse, et au voisinage de  $T_c$ , les lois classiques de Landau ne s'appliquent plus.

Abrahams et al. (1971) ont montré que  $P_s$  pouvait avoir comme origine le déplacement des ions Nb le long de l'axe  $c$ , par rapport aux octaèdres d'oxygène. Ceci induirait un caractère displacif pour la transition. Cependant, le fait que le mode mou soit suramorti supposerait plutôt un caractère ordre-désordre de la transition. A l'heure actuelle, il n'est pas possible de trancher pour l'une ou l'autre hypothèse. Le caractère ordre-désordre ou displacif de la transition ne peut clairement être établi à la lumière de nos résultats.



Intensité du relaxateur (□) et fréquence associée (■).  
Figure II.39.

## **II.6 Détermination des concentrations en Nb des échantillons disponibles.**

### **II.6.1 Introduction**

Il s'agit de déterminer l'excès de niobium dans les différents composés étudiés : F4II, F5II, F19I, V14B, 17C et V20. A partir des travaux de Scott et al. (1970) et de Nagai et al. (1973), il est possible de faire une correspondance entre  $T_c$  et  $x$  (pourcentage de mole de  $Nb_2O_5$  dans le cristal). Le problème consiste alors à déterminer  $T_c$  pour connaître  $x$  ou bien déterminer directement la valeur de  $x$  sans mesurer  $T_c$ .

Nous avons vu qu'une étude en spectroscopie Raman permet d'accéder à la valeur de  $T_c$ . Les mesures diélectriques en température permettent de déterminer  $T_c$  puis  $x$ , ou bien directement  $x$  grâce aux travaux de Nagai et al (1973).

### **II.6.2 Mise en place d'un abaque pour la caractérisation de nos échantillons.**

#### ***II.6.2.1 Classification grâce aux mesures diélectriques.***

Pour l'échantillon F5II, la constante diélectrique  $\epsilon_a$  a été déterminée à température ambiante. La mesure fut effectuée à 100 KHz et  $\epsilon_a = 430 \pm 30$ . L'incertitude provient pour une part importante de la mauvaise connaissance des dimensions de l'échantillon. En utilisant les résultats de Nagai et al (1973) , si  $\epsilon_a = 430 \pm 30$ , alors  $x = 54.0 \pm 0.3$  moles de  $Nb_2O_5$ . D'après Scott et al. (1970), cette concentration correspond à  $T_c = 375 \pm 30$  °C.

Pour l'échantillon F19I, la constante diélectrique  $\epsilon_a$  fut mesurée à 1 KHz et 100 KHz, à température ambiante et  $\epsilon_a = 240 \pm 35$ . D'après les travaux de Nagai, on constate que  $x$  est voisin de  $52.6 \pm 0.3$ . La constante diélectrique  $\epsilon_c$  fut mesurée à 1 KHz, en

fonction de la température. Le maximum de  $\epsilon_c$  est atteint pour  $T_c=520$  °C, ce qui correspond à une concentration  $x$  voisine de  $52.2 \pm 0.2$ .

### ***II.6.2.2 Classification grâce aux mesures de diffusion Raman.***

Nous avons étudié précédemment les différents échantillons dans la géométrie de diffusion à  $90^\circ$ , à température ambiante (pour tous les échantillons) et en fonction de la température pour les échantillons F5II, F19I et V14B, de 10 K à  $650^\circ\text{C}$ . Nous avons aussi vu, comme Siapkas et Clarke l'avaient montré, que dans le cas où l'échantillon de KLN est éloigné de la stoechiométrie, les structures dans les spectres sont très mal résolues et que ces structures n'évoluent quasiment pas en fonction de la température, alors que pour les composés proches de la stoechiométrie, les modes de symétrie  $A_1(z)$  (configuration X(ZZ)Y) sont fortement dépendants de la température.

Dans notre cas, il est possible de classer les échantillons de KLN en deux groupes: le premier rassemble F4III, F5II, F9 vierge et F9 recuit (éloignés de la stoechiométrie), le deuxième groupe se compose des échantillons F19I, V14B, 17C et V20, dont les spectres sont mieux résolus.

En observant les spectres X(ZZ)Y, et notamment le pic intense vers  $650\text{ cm}^{-1}$ , on constate que sa position n'est pas identique et qu'elle dépend de  $x$ . Selon le critère de la position du pic, on peut classer les échantillons dans l'ordre suivant:

F5II, 17C, V20, F19I et V14B

Nous verrons plus loin que V14B semble être le composé le plus proche de la stoechiométrie ( $T_c > 540^\circ\text{C}$ ).

La détermination de  $T_c$  à partir des spectres Raman peut se faire de différentes façons:

- en étudiant la disparition du mode vers  $60\text{ cm}^{-1}$  dans les spectres de symétrie E(x) ou E(y). Cette méthode n'est pas très précise.

- en observant l'évolution de la position du pic intense vers  $650\text{ cm}^{-1}$ .

Pour mesurer de façon plus précise la position des deux pics formant la structure intense vers  $650\text{ cm}^{-1}$ , un ajustement a été effectué en utilisant une fonction réponse de type oscillateur amorti.

Les tableaux II.4 et II.5 résument les résultats issus de l'ajustement. Il est alors possible de tracer la température de transition de phase  $T_c$  en fonction de la position du pic le plus intense. La figure II.40 donne la dépendance de  $\omega_0$  en fonction de la concentration en niobium à température ambiante pour les échantillons V14B, F19I, et F5II.

échantillon	Pic 1		Pic 2	
	$\Gamma_1$	$\omega_1$	$\Gamma_2$	$\omega_2$
F4III	99.9	611	60.2	638.2
F5II	86	595.3	71.2	635
F19I	44	639.5	28.7	658.4
V14B	41.7	641	25.0	658.8
17C	46.8	634.5	30.6	654
V20	42.9	640.5	24.5	656
Siapkas	?	?	60	653

Position et amortissement des pics à température ambiante.  
Tableau II.4.

échantillon	Pic 1		Pic 2	
	$\Gamma_1$	$\omega_1$	$\Gamma_2$	$\omega_2$
F4III				
F5II	65	591	63.85	629.9
F19I	27	640	21.78	660.25
V14B	23	645	17	665
17C	27	641	20.4	660.3
V20	25	641	20.8	660.2
Siapkas				659 (77 K)

Position et amortissement des pics à 10 K.  
Tableau II.5.

On dispose donc maintenant d'un outil pour connaître la concentration en  $Nb_2O_5$  dans un échantillon de KLN. En effet, il suffit d'enregistrer un spectre Raman à température ambiante, puis, connaissant la fréquence exacte de la structure vers  $650 \text{ cm}^{-1}$ , il est possible de déterminer  $T_c$ . Ensuite, connaissant  $T_c$ , il suffit de consulter le graphe de Scott et al. (1970) donnant  $x$  en fonction de  $T_c$ .

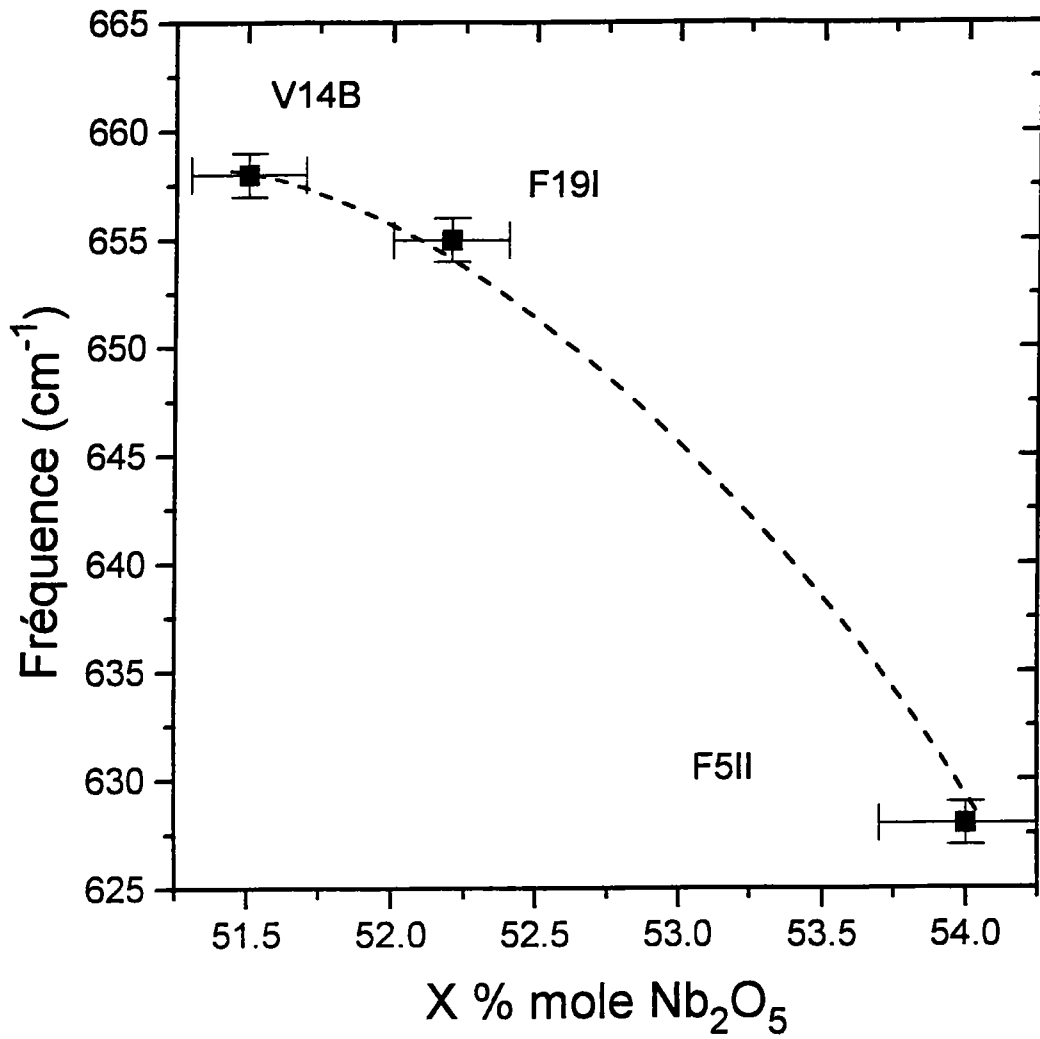
Le tableau II.6 donne pour chacun de nos échantillons la valeur de  $T_c$  et la concentration en  $Nb_2O_5$  correspondante.

**Remarque:** pour déterminer  $x$ , il aurait été aussi possible d'utiliser l'amortissement  $\Gamma$  comme paramètre pour mesurer le degré de non-stoechiométrie. Cependant, il est plus difficile d'obtenir une faible dispersion des valeurs de  $\Gamma$  lors de l'ajustement; l'erreur estimée lors des calculs est plus faible pour la fréquence que pour l'amortissement, c'est pourquoi la fréquence a été choisie comme indicateur quantitatif du degré de non stoechiométrie.

échantillon	Tc (°C)	x (% de moles de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )
F4III		54.5 ±0.5
F9 vierge		>54.5
F9 recuit		>54.5
F5II	(375 ±25)	54.5 ±0.5
F19I	520 ±5	52.1 ±0.2
V14B	550 ±15	51.5 ±0.3
17C	(480 ±10)	52.5 ±0.2
V20	(490 ±10)	52.4 ±0.2

Les températures entre parenthèses ne sont pas mesurées directement.

Tableau II.6.



Détermination de la concentration en niobium dans des échantillons de KLN, connaissant la fréquence du mode Raman  $\nu_1$ .

Figure II.40.



## II.6.3 Conclusion.

Nagai et al. (1973) ont montré que la transition ferroélectrique-paraélectrique est du second ordre car la polarisation spontanée (paramètre d'ordre) tend continûment vers zéro quand la température atteint  $T_c$ . La polarisation spontanée a été calculée à partir de l'aire intégrée des spectres Raman de symétrie  $A_1(z)$ . Sur une gamme de température comprise entre 20°C et 450°C, il existe un bon accord entre l'évolution de  $P_s$  et la loi issue de la théorie de Landau. Pour des températures proches de  $T_c$ , le caractère diffus de la transition, dû à l'excès de Nb, ne permet plus d'observer un accord entre la loi  $P_s \propto (T_c - T)^{1/2}$  et les résultats expérimentaux.

Comme précédemment observé par Siapkis et al. (1974), la diffusion centrale dans les spectres  $A_1(z)$  est attribuée à la présence d'un mode mou suramorti; ce mode a été décrit à l'aide d'une fonction réponse du type relaxateur de Debye. La fréquence de l'oscillateur déduite des ajustements présente un comportement typique d'un mode mou. Cependant, au voisinage de la transition, l'imperfection de l'ajustement des spectres Raman et le caractère diffus de la transition ne permet pas d'obtenir une description parfaite de ce mode mou.

Nous avons également observé la forte dépendance des spectres de diffusion Raman en fonction de l'excès de niobium. Les spectres sont d'autant mieux résolus que la composition de l'échantillon étudié est proche de la stoechiométrie.

Un mode particulier de symétrie  $A_1(z)$ , correspondant à un mouvement de « respiration » des octaèdres  $NbO_6$ , dépend de la valeur de l'excès de Nb. Ce critère nous a permis de classer nos échantillons en deux groupes:

-proches de la stoechiométrie: F19I, V14B, 17C et V20

-éloignés de la stoechiométrie:  $x > 54.5$ , F5II, F4III, F9vierge et F9 recuit.

L'abaque pourrait être amélioré en mesurant  $\epsilon_c(T)$ . Cependant il faut sacrifier une partie de l'échantillon pour faire des mesures diélectriques en fonction de la température, les électrodes en argent devant être supprimées par un nouveau polissage.

## **Chapitre III:**

# **Génération de seconde harmonique dans le système KLN.**

*Nous disposons d'échantillons de KLN dont la concentration en niobium a été évaluée quantitativement par spectroscopie Raman. De plus, des résultats parus dans la littérature ont montré que les propriétés optiques (indices de réfraction) dépendent de l'excès de niobium.*

*Puisque notre but est d'utiliser KLN dans des dispositifs de doublage de fréquence de faisceau laser, il est intéressant d'étudier l'influence du défaut de stoechiométrie sur ces propriétés de doublage. Pour cela, après avoir déduit de la littérature l'évolution des indices ordinaires et extraordinaires en fonction de la concentration en Nb, nous calculerons les angles d'accord de phase de nos échantillons et nous effectuerons des tests de doublage d'un faisceau laser YAG-Nd pour valider ces résultats que nous interpréterons en terme d'accord de phase non colinéaire.*

*Notons que le contrôle de l'excès de niobium lors de la synthèse de cristaux de KLN permettra d'envisager la réalisation de guides d'onde doubleurs de fréquence grâce aux variations d'indice en fonction de la concentration en Nb. Le confinement des faisceaux fondamentaux et harmonique augmentera le rendement de génération de seconde harmonique.*

## III.1 Théorie de la génération de seconde harmonique

### III.1.1. Développement de la polarisation et coefficients $d_{ijk}$

La première expérience de génération de seconde harmonique a été effectuée par P.A. Franken (1961). Il a montré le phénomène de doublage de fréquence d'un faisceau d'un laser à rubis traversant une lame de quartz. Le rendement était très faible, car les conditions d'accord de phase ne pouvaient être vérifiées dans le quartz.

Actuellement, d'importants efforts sont entrepris pour synthétiser de nouveaux matériaux doubleurs de fréquences, adaptés à la longueur d'onde du faisceau fondamental à doubler. On peut citer par exemple KTP (titanyle de phosphate et de potassium),  $\text{KNbO}_3$  (Niobate de potassium),  $\text{LiNbO}_3$  (Niobate de lithium). Le système KLN est un des matériaux prometteurs.

L'origine des non linéarités dans ces matériaux provient de la présence de termes de polarisation du matériau induits par les champs électriques intenses du faisceau laser incident.

$$\text{Ainsi } P_i^{\omega_3} = P_i^0 + \sum_j \chi_{ij} E_j^\omega + \sum_{j,l} \chi_{ijl} E_j^{\omega_1} E_l^{\omega_2} + \dots$$

Le terme  $P_i^0$  est la polarisation spontanée du matériau,  $\chi_{ij}$  est la réponse normale linéaire optique du matériau,  $\chi_{ijl}$  correspond au processus du second ordre dont un cas particulier est la génération de seconde harmonique et  $\omega_3 = 2\omega_1 = 2\omega_2$ .

On définit l'élément de tenseur  $d_{ijk} = \frac{\chi_{ijk}}{2}$ . La symétrie du matériau permet de simplifier certains termes du tenseur. Dans le chapitre I, la forme de ce tenseur est donnée pour KLN.

## III. 1.2. Formulation électromagnétique des interactions non-linéaires.

### III. 1.2.1. Equations de couplage.

Les équations de Maxwell s'écrivent:

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} + \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial}{\partial t}(\mu_0 \mathbf{H})\end{aligned}\quad (1)$$

Le vecteur polarisation  $\mathbf{P}$  se décompose en un terme linéaire et un terme non linéaire.

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi_L \mathbf{E} + \mathbf{P}_{NL} \quad (2)$$

$$\text{avec} \quad (\mathbf{P}_{NL})_i = 2d_{ijk} \mathbf{E}_j \mathbf{E}_k \quad (3)$$

Les équations (1) s'écrivent alors:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} + \frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \mathbf{E}) + \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{P}_{NL} \quad (4)$$

où  $\sigma$  est la conductivité et  $\epsilon = \epsilon_0(1 + \chi_L)$ .

On en déduit l'équation de propagation suivante:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu_0 \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \mu_0 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{P}_{NL} \quad (5)$$

Pour résoudre cette équation, on se place dans le cas unidimensionnel et selon une propagation le long de l'axe  $z$ .

On considère trois ondes planes de fréquence  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ .

$$\begin{aligned}E_i^{(\omega_1)}(z, t) &= \frac{1}{2} \left[ E_{1i}(z) \exp(i(\omega_1 t - k_1 z)) + C.C. \right] \\ E_k^{(\omega_2)}(z, t) &= \frac{1}{2} \left[ E_{2k}(z) \exp(i(\omega_2 t - k_2 z)) + C.C. \right] \\ E_j^{(\omega_3)}(z, t) &= \frac{1}{2} \left[ E_{3j}(z) \exp(i(\omega_3 t - k_3 z)) + C.C. \right]\end{aligned}\quad (6)$$

$(i, j, k) = (x, y, z)$

En injectant ces équations dans (5), on obtient:

$$\nabla^2 E_i^{(\omega)}(z, t) = \frac{\partial^2}{\partial z^2} E_i^{(\omega)}(z, t) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial z^2} [E_{li}(z) \exp(i(\omega_1 t - k_1 z)) + C.C.] \quad (7)$$

En supposant de faibles variations de l'amplitude en fonction de  $z$ ,

$$\frac{dE_{li}}{dz} k_1 \gg \frac{d^2 E_{li}}{dz^2}$$

On en déduit alors de (7),

$$\nabla^2 E_i^{(\omega)}(z, t) = -\frac{1}{2} \left[ k_1^2 E_{li}(z) + 2ik_1 \frac{dE_{li}(z)}{dz} \right] \exp(i(\omega_1 t - k_1 z)) + C.C. \quad (8)$$

En utilisant (5), et le fait que  $\frac{\partial}{\partial t} = i\omega_1$ , et en écrivant  $\omega_1^2 \mu_0 \varepsilon = k_1^2$ , puis en

divisant par  $ik_1 \exp(-ik_1 z)$ , on obtient les trois équations suivantes:

$$\begin{aligned} \frac{dE_{li}}{dz} &= -\frac{\sigma_1}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_1}} E_{li} - i\omega_1 \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_1}} d_{ijk} E_{3j} E_{2k}^* \exp(-i(k_3 - k_2 - k_1)z) \\ \frac{dE_{2k}^*}{dz} &= -\frac{\sigma_{21}}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_2}} E_{2k}^* + i\omega_2 \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_2}} d_{kij} E_{li} E_{3j} \exp(-i(k_1 - k_3 + k_2)z) \\ \frac{dE_{3i}}{dz} &= -\frac{\sigma_3}{2} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_3}} E_{3j} - i\omega_3 \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_{31}}} d_{jik} E_{li} E_{2k}^* \exp(-i(k_1 + k_2 - k_3)z) \end{aligned} \quad (9)$$

Ces trois équations décrivent le couplage qui existe entre les trois ondes à l'intérieur du cristal et la variation de l'amplitude au fur et à mesure de la propagation de ces trois ondes dans le matériau non linéaire.

### III. 1.2.2. Calcul du rendement de la génération de seconde harmonique.

Utilisons la dernière équation du groupe (9) dans le cas du processus de la génération de seconde harmonique, c'est à dire  $\omega_3 = 2\omega_1 = 2\omega_2$ . Pour de faibles pertes

$\frac{dE_{li}}{dz} = 0$ , et un milieu transparent pour  $\omega_3$ ,  $\sigma_3 = 0$ , nous obtenons:

$$\frac{dE_{3j}}{dz} = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} d_{ijk} E_{li} E_{1k} e^{i\Delta k \cdot z} \quad (10)$$

avec  $\omega = \omega_1 = 1/2\omega_3$  et  $\varepsilon = \varepsilon_3$  et  $\Delta k = k_3 - k_1^l - k_1^k$  où  $k_1^{(i)}$  est la constante de propagation du faisceau à la fréquence  $\omega_1$ , polarisée le long de la direction  $i$ .

On fait maintenant l'hypothèse que  $i, j, k$  peuvent prendre les valeurs  $x$  et  $y$  qui sont choisies le long de la direction de polarisation des modes propres de propagation dans le cristal.

L'onde à la fréquence  $\omega_1 = \omega$  est en général une superposition linéaire de ces deux modes propres et possède des composantes selon  $x$  et  $z$ .

La solution de l'équation (10) pour  $E_{3j}(0) = 0$  et pour un cristal de longueur  $L$  est:

$$E_{3j}(L) = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon}} d_{ijk} E_{1i} E_{1k} \frac{e^{i\Delta k \cdot L} - 1}{i\Delta k} \quad (12)$$

Ceci permet de calculer le rapport des puissances de l'onde harmonique sur l'onde fondamentale:

$$\frac{P^{(2\omega)}}{P^{(\omega)}} = 2 \left( \frac{\mu_0}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d_{ijk}^2 L^2}{n^3} \left( \frac{P^{(\omega)}}{\text{aire}} \right) \frac{\sin^2 \left( \frac{1}{2} \Delta k L \right)}{\left( \frac{1}{2} \Delta k L \right)^2} \quad (13)$$

On constate que l'efficacité de conversion est maximale si le sinus cardinal vaut 1, ce qui implique  $\Delta k = 0$  d'où:

$$k^{2\omega} = 2k^\omega, \quad (14)$$

c'est la condition d'accord de phase colinéaire ou, en vecteur,  $\mathbf{k}_{2\omega} = \mathbf{k}_\omega + \mathbf{k}_\omega$ , accord de phase non colinéaire.

On appelle angle d'accord de phase  $\theta_m$  l'angle par rapport à l'axe optique (axe  $c$ ) avec lequel doit(vent) se propager le(s) faisceau(x) fondamental(aux) pour avoir le maximum de génération de seconde harmonique. Dans cette direction, on réalise l'accord de phase.

### III. 1.2.3. Etude des conditions d'accord de phase.

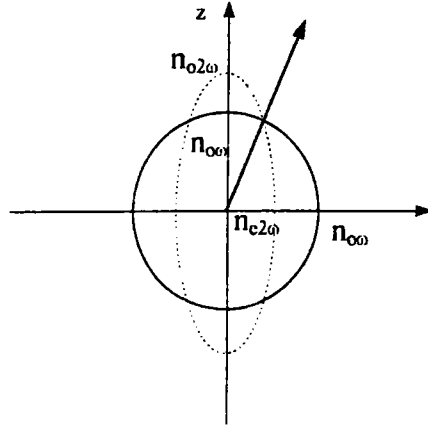
Une des techniques pour réaliser l'accord de phase est d'utiliser la biréfringence et la dispersion des indices d'un cristal pour réaliser la condition d'accord de phase (14) qui peut aussi s'écrire en terme d'indice de réfraction:

$$n^{2\omega} = n^\omega \quad (15)$$

Il existe deux types d'accord de phase pour les cristaux uniaxes négatifs et uniaxes positifs:

\* Accord de type I - uniaxe négatif (oo-e)

La condition est  $n_e(2\omega, \theta_m) = n_o(\omega)$ ,  $\theta_m$  est l'angle d'accord de phase repéré à partir de l'axe optique du cristal. C'est l'angle que doit avoir le faisceau fondamental ordinaire dans le cristal. Le faisceau doublé est extraordinaire.



Accord de phase de type (oo-e)

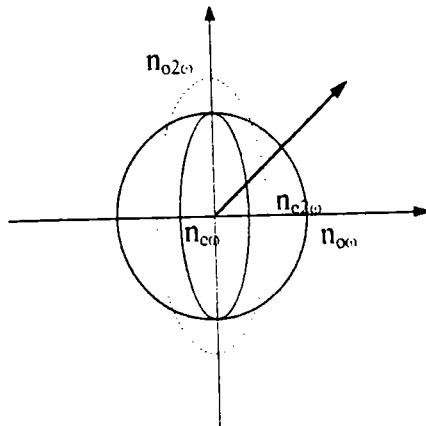
Figure III.1

\* Accord de type II - uniaxe négatif (eo-e)

La condition d'accord de phase est:

$$n_e(2\omega, \theta_m) = 1/2(n_e(\omega, \theta_m) + n_o(\omega))$$

Les faisceaux fondamentaux sont ordinaire et extraordinaire. Le faisceau doublé est extraordinaire.



Accord de phase de type (eo-e)

Figure III.2

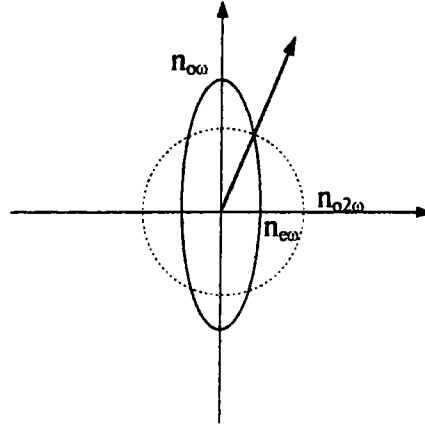


\* Accord de type I - uniaxe positif (ee-o)

La condition d'accord de phase est:

$$n_o(2\omega) = n_e(\omega, \theta_m)$$

Le faisceau fondamental est extraordinaire et le doublé est ordinaire.



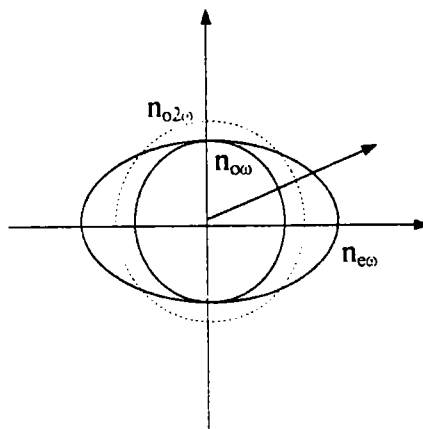
Accord de phase de type (ee-o)

Figure III.3

\* Accord de type II - uniaxe positif (eo-o)

La condition d'accord de phase est:

$$n_o(2\omega) = 1/2(n_e(\omega, \theta_m) + n_o(\omega))$$



Accord de phase de type (oe-o)

Figure III.4

## III.2. Calcul de l'angle d'accord de phase de type I dans KLN.

*Dans cette partie, nous calculerons les angles d'accord de phase du système KLN en fonction de l'excès de niobium après avoir déduit de la littérature l'évolution des indices ordinaires et extraordinaires d'un cristal de KLN quelque soit la quantité de Nb.*

### III.2.1. Dispersion en longueur d'onde des indices en fonction de l'excès de niobium.

#### III.2.1.1. Rappels bibliographiques.

La dépendance en longueur d'onde et en fonction du rapport de non stoechiométrie des indices peut être trouvée à partir d'une étude bibliographique. Nous résumerons le résultat de ces recherches dans les tableaux suivants:

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$
0.532	2.326	2.197
0.6328	2.277	2.163
1.064	2.208	2.112

D'après Van Uitert et al. (1967), l'excès de Nb est estimé à 53.5 %mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tableau III.1.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$
0.6328	2.2786	2.1308

D'après Smith et al. (1971),  $x=52$  %mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Tableau III.2.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$	x (mole $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )
0.6328	2.290	$0.8341+x2.496$	x
0.5893	2.292	2.207	0.547
0.5893	2.295	2.183	0.534

D'après Nagai et Ikeda (1973). x est compris entre 0 et 1 (x=1 correspond à 100% de moles de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ).

Tableau III.3.

$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$n_o$	$n_e$
0.400	2.496	2.2346
0.500	2.3423	2.1615
0.600	2.2808	2.1231
0.700	2.2462	2.1019
0.800	2.2269	2.0904
0.900	2.2192	2.0846

D'après Reid et al. (1992). Ils indiquent x=0.505. Mais d'après la valeur de  $n_e$  à 0.633  $\mu\text{m}$  et les travaux de Nagai et Ikeda, on a x=0.513. Nous prendrons la moyenne x=0.509.

Tableau III.4.

### III.2.1.2. Extrapolation des indices pour une concentration quelconque de niobium.

Pour calculer les angles d'accord de phase de type I (oo-e) en fonction de la longueur d'onde du faisceau fondamental et du défaut de stoechiométrie, les dépendances en longueur d'onde des indices ordinaire et extraordinaire vont être ajustées par une fonction de Seillmeier:

$$n_i = \sqrt{1 + \frac{S_i \lambda_i^2}{1 - \left(\frac{\lambda_i}{\lambda}\right)^2}}$$

$S_i$  est la force d'oscillateur,  $\lambda_i$  est la position de l'oscillateur. Ensuite, nous déterminerons la dépendance de ces deux paramètres en fonction de la non stoechiométrie x.

Pour les résultats de Van Uitert et al. (1967),  $S_e=95.7$ ,  $\lambda_e=0.187$ , et pour Reid et al (1992),  $S_e=102$ ,  $\lambda_e=0.177$ .

En supposant une dépendance linéaire en x des paramètres  $S_o$ ,  $\lambda_o$ ,  $S_e$ ,  $\lambda_e$ , on en déduit les lois empiriques suivantes:

$$S_o(x) = -69.91 + x 290$$

$$S_e(x) = 235.3 - x 262.4$$

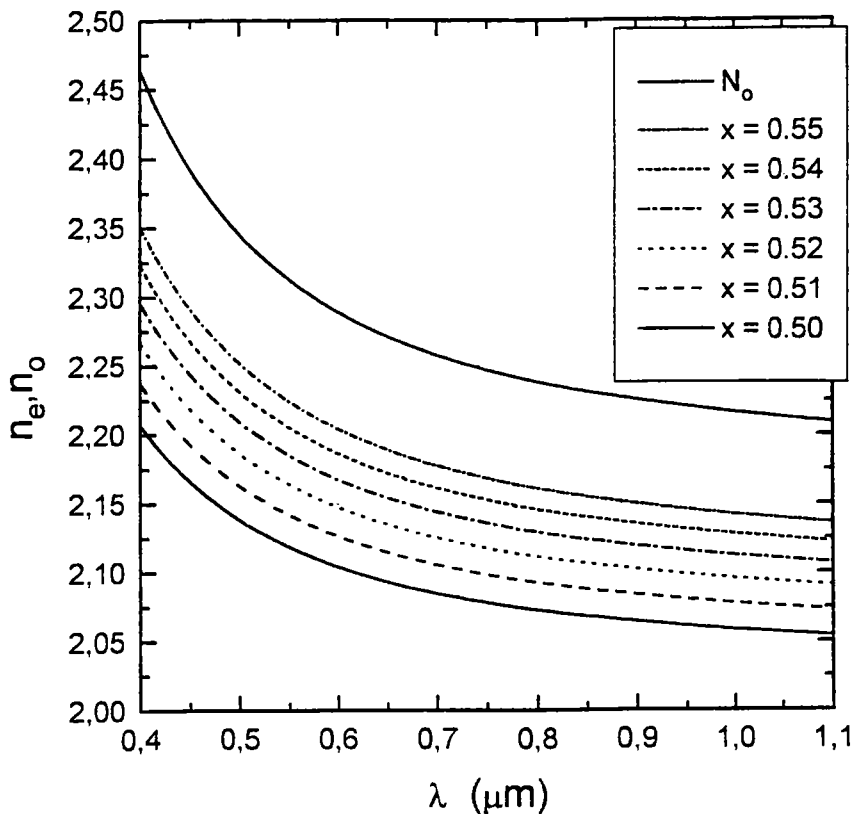
$$\lambda_o(x) = 0.3733 - x 0.3074$$

$$\lambda_e(x) = -0.03717 + x 0.42174$$

$x$  est compris entre 0.50 et 0.55, soit 50 et 55% mole  $Nb_2O_5$ .

A partir de ces résultats, il est possible de tracer un abaque donnant la valeur de  $n_e$  et  $n_o$  en fonction de la longueur d'onde et du défaut de stoechiométrie, notamment pour les échantillons dont nous avons fait l'étude Raman.

Le résultat est représenté sur la figure III.1. On constate un comportement normal de la dispersion des indices vers les petites longueurs d'onde. L'indice ordinaire dépend très peu de la concentration en niobium, contrairement à l'indice extraordinaire, dont la valeur varie de façon importante. Cet indice est relié à la direction de l'axe polaire selon lequel se manifeste les mécanismes de transition de phase impliquant la polarisation spontanée. Cette dernière modifie la valeur de  $n_e$ , et comme elle dépend de  $x$ , l'indice extraordinaire est donc aussi sensible à la valeur de l'excès de niobium.



Dispersion en longueur d'onde et dépendance en fonction de la non stoechiométrie des indices ordinaire et extraordinaire.

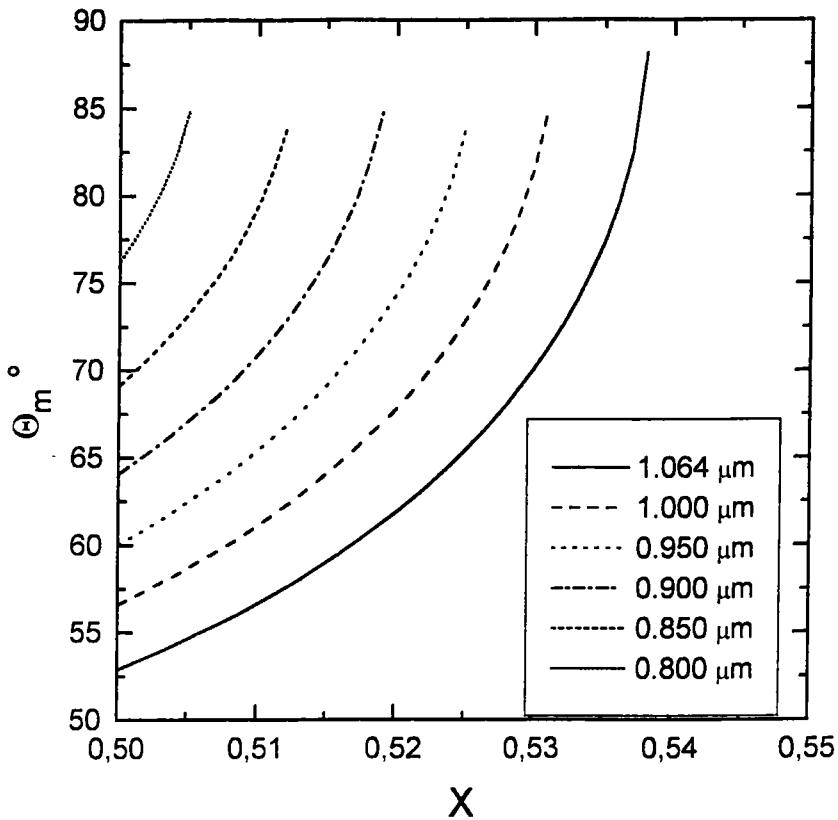
Figure III.1

## III.2.2. Calcul de l'angle d'accord de phase en fonction de la concentration en niobium.

Pour KLN, seul l'accord de phase de type I est possible. L'angle d'accord de phase colinéaire peut se calculer à partir des courbes de dispersion des indices ordinaire et extraordinaire (figure III 1) grâce à la relation suivante:

$$\sin \theta_m = \sqrt{\frac{\left(\frac{1}{n_o^\omega}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_o^{2\omega}}\right)^2}{\left(\frac{1}{n_e^{2\omega}}\right)^2 - \left(\frac{1}{n_o^{2\omega}}\right)^2}}$$

Nous avons fait le calcul en fonction de la non stoechiométrie  $x$  (figure III 2) pour un doublage d'un faisceau laser YAG-Nd (1.064  $\mu\text{m}$ ). On observe sur cette figure qu'il serait possible de faire un accord de phase non critique ( $\theta = 90^\circ$ ) avec des échantillons éloignés de la stoechiométrie ( $x=0.537$ ). Ce type d'accord de phase présente une plus grande acceptation angulaire. Pour des concentrations supérieures, il n'y a plus moyen de faire l'accord de phase, la biréfringence n'étant plus suffisamment importante.



Angle d'accord de phase en fonction de la non stoechiométrie  $x$  pour un doublage d'un faisceau (de  $1.064 \mu\text{m}$  à  $0.800 \mu\text{m}$  ).  
Figure III.2.

Dans la partie suivante, nous allons tester la validité des abaques tracés ci-dessus. Nous avons en effet déterminé dans le chapitre précédent la valeur de l'excès de Nb dans nos échantillons grâce à la spectroscopie Raman. Connaissant cet excès, nous pouvons donc, grâce à la figure III 1, connaître la valeur des indices et calculer l'angle d'accord de phase, s'il existe. En effet, nous avons pour les échantillons F5II et F4III une valeur de  $x$  supérieure à 0.537, ce qui impliquerait, d'après la figure III 2 qu'il n'est pas possible d'assurer l'accord de phase, donc qu'il n'est pas possible de doubler un faisceau fondamental de  $1.064 \mu\text{m}$  de longueur d'onde. Par contre, pour les échantillons F19I, V20 et 17C, leur concentration en Nb devrait autoriser la génération de seconde harmonique.

Nous allons donc tester maintenant les propriétés non-linéaires de ces échantillons.

## **III.3. Mise en évidence expérimentale des propriétés de génération de seconde harmonique dans KLN.**

### **III.3.1. Banc de mesure.**

Le banc de mesure se compose d'une source laser YAG-Nd ( $1.064 \mu\text{m}$ ) fonctionnant dans nos mesures en mode pulsé à une fréquence de 3 KHz. Chaque impulsion a une énergie de 1.3 mJ et une puissance crête de 5KW

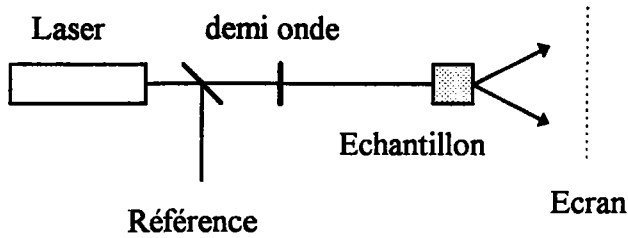
Le faisceau infra rouge traverse ensuite une lame séparatrice qui dévie 30% du faisceau lumineux vers un bras de référence (en cours de développement). Les 70 % restants du faisceau traversent ensuite une lame demi-onde permettant de tourner la polarisation du laser (à la sortie du laser, le faisceau est polarisé verticalement).

Le faisceau laser traverse ensuite l'échantillon placé sur un support ayant trois degrés de liberté en translation et deux degrés en rotation. Un des axes de rotation est placé sur une table goniométrique autorisant une lecture des angles jusqu'au centième de degré.

Enfin, un écran est placé à une vingtaine de centimètres derrière l'échantillon et permet de visualiser la lumière verte ( $0.532 \mu\text{m}$ ) et infra rouge ( $1.064 \mu\text{m}$ ) ayant traversé le cristal.

Le banc de mesure étant en cours de développement, il est prévu de placer un bras de référence et un bras de détection pour mesurer les intensités du faisceau fondamental et du faisceau doublé afin de calculer les rendements de conversion et la valeur des coefficients  $d_{ij}$ . Cependant, dans le cadre de cette thèse, il n'a pas été possible de mesurer ces quantités, le banc n'étant pas opérationnel dans sa configuration finale. Mais il est déjà possible de faire certains tests préliminaires qui, comme nous le verrons, apporteront des informations importantes pour valider les valeurs de l'excès de Nb déduites par les techniques Raman.

Le schéma du montage est présenté ci-dessous:



### III.3.2. Problème de la découpe des échantillons.

Dans l'étude théorique développée précédemment, la condition d'accord de phase implique que le faisceau incident se propage à l'intérieur du cristal avec un certain angle (angle d'accord de phase) par rapport à l'axe optique (axe c).

Dans notre cas, pour un échantillon de KLN, l'indice ordinaire à la longueur d'onde du laser YAG-Nd (1.064  $\mu\text{m}$ ) vaut environ 2.21 et l'angle d'accord de phase  $60^\circ$ .

Généralement, dans les expériences de génération de seconde harmonique, les échantillons sont taillés de telle sorte qu'à incidence normale, l'angle d'accord de phase est atteint.

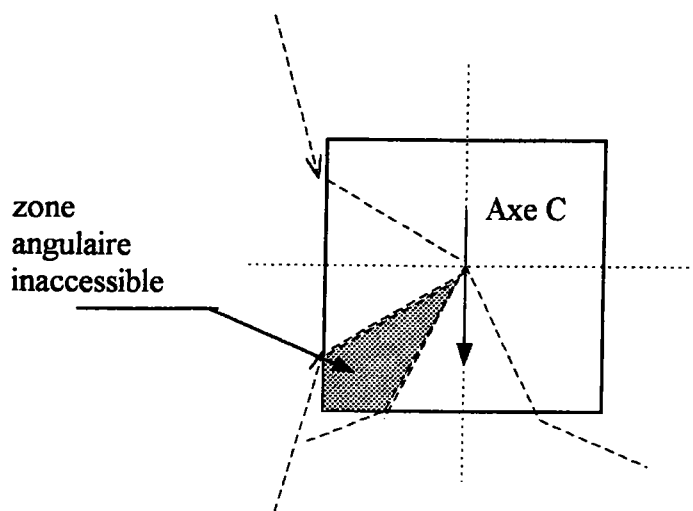
Cependant, nos échantillons sont taillés selon leurs axes cristallographiques: l'axe c est parallèle à deux faces du cristal et perpendiculaire à la troisième face. Il n'est donc plus possible d'atteindre l'angle d'accord de phase à incidence normale et le faisceau incident doit faire un certain angle avec la normale de la face d'entrée.

Dans le cas de KLN, le faisceau incident est ordinaire et voit un indice de 2.21. Il vérifie la loi de Snell-Descartes:  $\sin(\alpha) = 2.21 \sin(\beta)$  où  $\alpha$  est l'angle d'incidence et  $\beta$  est l'angle par rapport à la normale de la face d'entrée, à l'intérieur du cristal.

On constate que si  $\alpha$  varie de  $0^\circ$  à  $90^\circ$ , alors  $\beta$  varie de  $0^\circ$  à  $63^\circ$ . Ceci signifie que les angles d'accord de phase compris entre  $27^\circ$  et  $63^\circ$  (par rapport à l'axe c) ne sont pas accessibles dans notre configuration de mesure (cristaux taillés selon leurs axes cristallographiques). Par conséquent, il ne sera pas possible d'assurer l'accord de phase colinéaire pour des échantillons proches de la stoechiométrie ( entre  $x=0.50$  et  $x=0.525$  environ ).



Néanmoins, nos tests montreront qu'il sera possible d'observer un doublage de fréquence dans ce type d'échantillon grâce à un processus différent du processus colinéaire.



### III.3.3. Tests préliminaires.

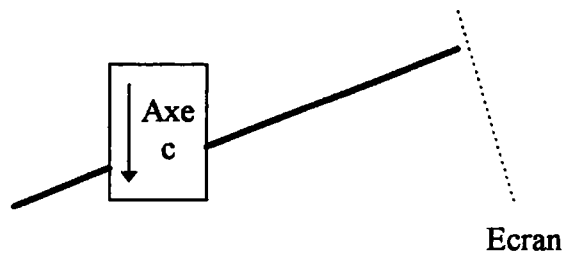
#### III.3.3.1. Observations pour chaque échantillon.

##### III.3.3.1.a. Groupe F4III, F5II, F9.

Pour ce groupe d'échantillons, il n'a été observé aucune génération de seconde harmonique, quel que soit l'angle d'incidence et la face d'entrée du cristal. Nous rappelons que d'après les mesures Raman, ces échantillons ont des compositions en niobium supérieures ou égales à  $x=0.54$ . Comme la figure III 2 le montrait, pour  $x>0.537$ , il n'est pas possible d'observer de doublage. Nous constatons donc que ces faits sont cohérents entre eux et que la concentration déterminée par spectroscopie Raman semble correcte.

##### III.3.3.1.b. Groupe F19I, 17C, V20.

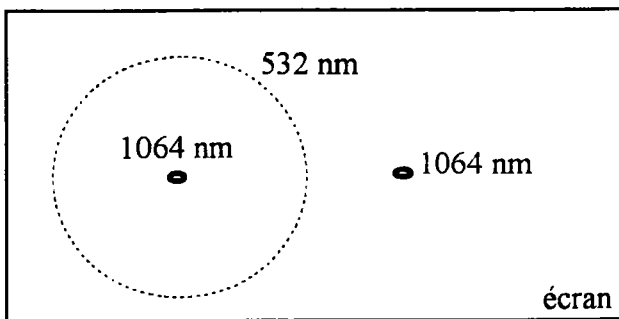
Dans les expériences suivantes, l'axe c du cristal est dans le plan horizontal.



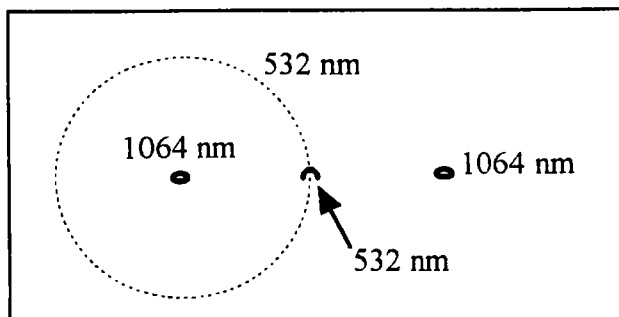
Contrairement au groupe précédent, pour les échantillons F19I, 17C et V20 on observe deux phénomènes dont l'origine est identique, comme nous le verrons dans la partie II.3.2.

Le premier phénomène observé est le suivant:

Si le faisceau incident traverse une zone abîmée de l'échantillon, on voit apparaître sur l'écran, autour de la tache infrarouge issue du faisceau direct, une ellipse de lumière verte (532 nm) centrée sur la tache infrarouge. L'ouverture angulaire de ce cône de lumière verte était d'environ  $25^\circ$ . On observe également dans le plan horizontal sur l'écran une tache infra rouge issue d'une réflexion interne sur une face du cristal (cette tache tourne d'un angle  $2\alpha$  si on tourne le cristal d'un angle  $\alpha$ ).



Le deuxième phénomène apparaît si on tourne d'un certain angle le cristal. On observe pour un angle d'incidence de  $24.5^\circ$  l'apparition d'une tache verte intense tangente à l'ellipse



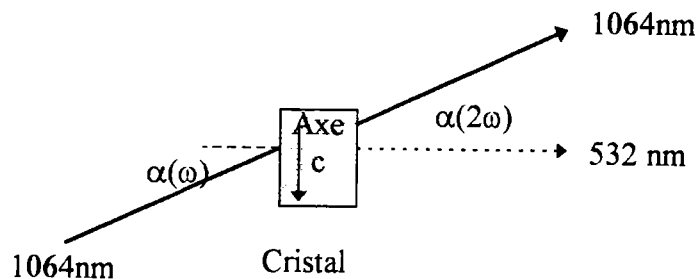
Dans certaines conditions, il est possible de faire disparaître totalement l'ellipse en modifiant la position du point d'impact dans le cristal.

La tache intense à 532 nm a une intensité maximale à condition que le point d'entrée dans le cristal soit proche des cotés du cristal. Nous verrons dans la partie III.3.3.2. que ceci provient du fait qu'il faut utiliser une réflexion d'une partie du faisceau incident sur ce coté du cristal.

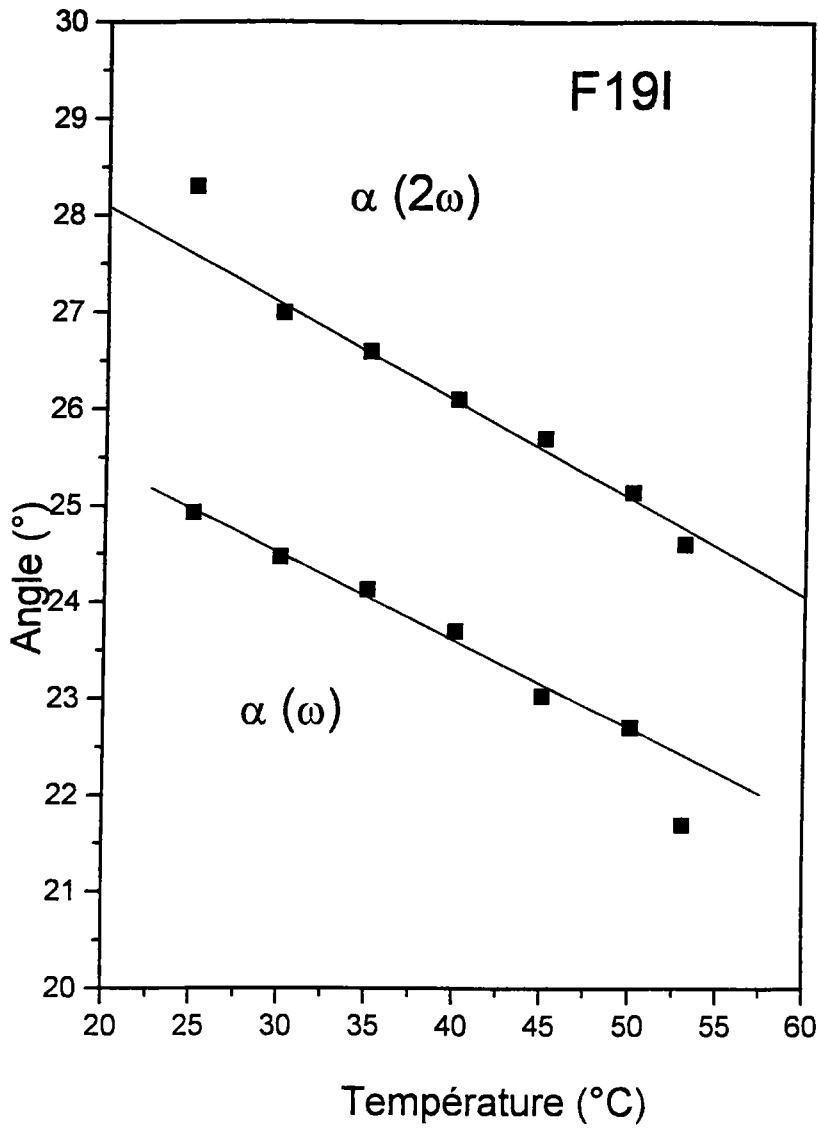
Le faisceau fondamental infra rouge est polarisé verticalement, donc dans notre géométrie, il est ordinaire. Le faisceau doublé vert est polarisé horizontalement: sa polarisation est dans le plan de l'axe c, il est donc extraordinaire.

### III.3.3.1.c. Influence de la température.

Nous avons chauffé l'échantillon F19I de 20°C à 55°C et réglé l'angle d'incidence du faisceau incident de telle manière à obtenir de nouveau un maximum d'intensité pour le faisceau doublé (532 nm). Nous avons alors mesuré l'angle d'incidence du faisceau infra rouge et l'angle du faisceau vert par rapport au faisceau IR direct sortant du cristal.



La figure suivante représente l'évolution des angle  $\alpha(\omega)$  et  $\alpha(2\omega)$  en fonction de la température. On constate une décroissance de ces angles d'environ 3° angle pour 30 ° C.



Dépendance en température des angles d'entrée ( $\alpha(\omega)$ ) et de sortie ( $\alpha(2\omega)$ ) pour l'échantillon F19I.  
Figure III.3.

### III.3.3.2. Interprétation des observations.

#### III.3.3.2.a. Absence de génération de seconde harmonique pour F4III, F5II et F9.

D'après l'étude en spectroscopie Raman, ces échantillons ont une concentration en niobium supérieure à 54 % mole de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nous avons aussi vu au paragraphe II.2. que pour  $x > 53.7\%$  il est impossible de satisfaire la condition d'accord de phase. Il est

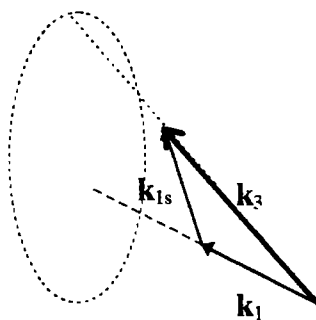
donc normal de ne rien observer, et la concentration déduite des spectres Raman semble correcte et cohérente avec les résultats de doublage de fréquence.

### *III.3.3.2.b. Cône de diffusion, accord de phase non colinéaire.*

Pour observer sur l'écran une ellipse verte (532 nm), il faut que le faisceau fondamental incident de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_1$  traverse une partie abîmée de l'échantillon. Une partie du faisceau est alors diffusée isotropiquement dans toutes les directions du cristal (vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{1s}$ ).

Pour certaines directions données de l'espace, il y a accord de phase non colinéaire et génération d'un faisceau doublé de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_3$  dans une direction différente de  $\mathbf{k}_1$  et  $\mathbf{k}_s$ . Ce processus a été étudié par Giordmaine (1961).

Comme le faisceau  $\mathbf{k}_{1s}$  est diffusé dans toutes les directions de l'espace, le lieu géométrique des directions du vecteur  $\mathbf{k}_3$  présente en première approximation une symétrie de révolution autour du vecteur  $\mathbf{k}_1$ . Il ne s'agit pas réellement d'une symétrie de révolution, et on observe sur l'écran une ellipse plutôt qu'un cercle.



L'accord de phase s'écrit:  $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_{1s} = \mathbf{k}_3$

### *III.3.3.2.c. Accord de phase non colinéaire dans une direction préférentielle.*

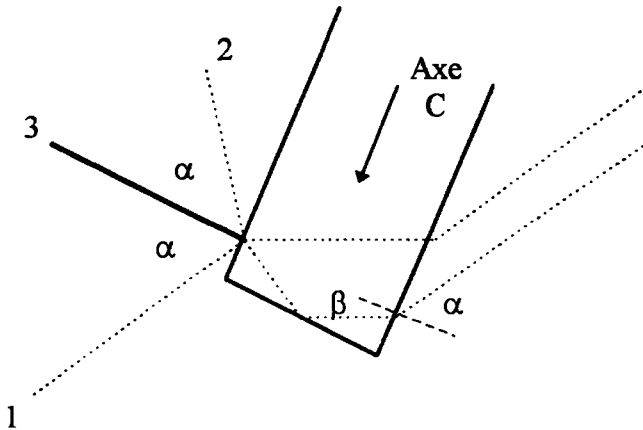
Les angles d'accord de phase calculés précédemment (figure III 2) correspondent à un accord de phase colinéaire: le faisceau vert (532 nm) et le faisceau infra rouge sont confondus et la condition d'accord de phase sur les vecteurs d'ondes des faisceaux fondamentaux et du faisceau doublé est une relation scalaire:

$$|\mathbf{k}_1^\omega| + |\mathbf{k}_2^\omega| = |\mathbf{k}_3^{2\omega}|$$

On observe dans nos expériences que les directions de ces deux faisceaux sont différentes. On doit faire appel au processus d'accord de phase non colinéaire, on a une relation vectorielle entre les vecteurs d'ondes:

$$\mathbf{k}_1^\omega + \mathbf{k}_2^\omega = \mathbf{k}_3^\omega$$

Rappelons plus précisément la configuration de mesure utilisée pour les échantillons 17C, V20, F19I:



Le faisceau incident (à droite sur la figure ci-dessus) entre dans le cristal avec un angle  $\alpha$  par rapport à la normale de la face parallèle à l'axe c du cristal. On observe trois types de faisceaux sortant du cristal.

Le faisceau 1 est essentiellement composé de lumière infra rouge. Ce faisceau est toujours parallèle au faisceau incident, même si l'on tourne le cristal d'un angle  $\alpha$ .

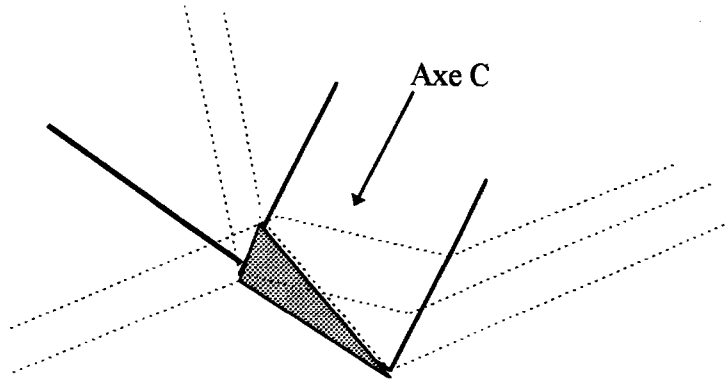
Le rayon 2 est composé uniquement de lumière infra rouge. Lorsque l'on tourne d'un angle  $\alpha$  le cristal, ce faisceau tourne d'un angle  $2\alpha$ . Ceci montre qu'il est issu d'une réflexion interne sur une face de l'échantillon.

Le rayon 3 est composé uniquement de lumière verte (532 nm). Cette tache a une intensité maximale pour une valeur fixée de  $\alpha$  (environ  $24.5^\circ$ ). Cette tache disparaît si on s'éloigne de cette valeur particulière de  $\alpha$ .

Le faisceau incident est polarisé verticalement (il est ordinaire dans le cristal), le rayon vert doublé est polarisé dans le plan horizontal, c'est un rayon extraordinaire.

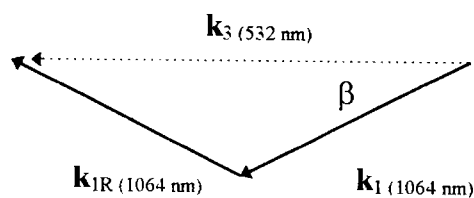
On peut interpréter ces observations de la façon suivante:

Il s'agit d'un doublage de fréquence avec un accord de phase non colinéaire dû à une réflexion d'une partie du faisceau incident sur une des faces du cristal.



Dans la zone hachurée, deux faisceaux fondamentaux (1064 nm) se superposent. L'un provenant directement du faisceau incident, l'autre provenant d'une réflexion sur la face perpendiculaire à l'axe c.

Dans cette zone a lieu un accord de phase non colinéaire: le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_1$  du faisceau incident et le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_{1R}$  du rayon réfléchi s'ajoutent pour former le vecteur d'onde  $\mathbf{k}_3$ .



Comme  $|\mathbf{k}_i| = \frac{\omega_i}{c} n_i$ , la condition d'accord de phase non colinéaire peut s'écrire de la façon suivante, si on pose:

$$|\mathbf{k}_1| = \frac{\omega}{c} n_o$$

$$|\mathbf{k}_{1R}| = \frac{\omega}{c} n_o$$

$$|\mathbf{k}_3| = \frac{2\omega}{c} n_x$$

$n_x$  est l'indice extraordinaire vu par le rayon doublé. Sa valeur est :

$$n_x = n_o^\omega \cos \beta$$

Pour nos échantillons, la concentration en niobium a été estimée grâce à l'étude Raman, à  $x=0.524$ . Pour cette concentration, les indices sont:

	1064 nm	532 nm
$n_o$	2.2039	2.3255
$n_e$	2.0958	2.1757

L'angle  $\beta$  peut être calculé par la loi de Snell Descartes:

$$\sin \alpha = n_o^\omega \sin \beta$$

L'expérience indique que  $\alpha=24.6^\circ$  donc  $\beta=10.9^\circ$ . L'indice  $n_x$  est alors 2.164. Si l'on compare cet indice avec l'indice extraordinaire vu par le faisceau doublé, on constate que  $\frac{n_e^{2\omega}}{n_x} = 1.005$ , soit 0.5% d'écart entre les deux valeurs. Comme  $\mathbf{k}_3$  est perpendiculaire à l'axe c et parallèle à la normale de la surface d'entrée, on a bien  $|\mathbf{k}_3| = \frac{2\omega}{c} n_e^{2\omega}$ , puisque le faisceau doublé est extraordinaire.

En résumé:

- une partie du rayon incident de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_1$  va passer à travers le cristal sans être dévié.
- une partie du faisceau incident est réfléchi par la face perpendiculaire à l'axe c du cristal et est dévié d'un angle  $-\alpha$  par rapport à la normale de la face de sortie.
- ces faisceaux vont donner naissance au faisceau doublé grâce à un accord de phase vectoriel.
- ce faisceau doublé généré dans la zone où se superposent les faisceau 1 et 2 se propage dans la direction perpendiculaire à l'axe c.

### III.3.3.2.d. Effet de la température.

Dans KLN, une augmentation de la température provoque un accroissement de l'indice extraordinaire. L'indice ordinaire reste constant.

Comme  $n_e^{2\omega} = n_o^\omega \cos \beta$ , si  $n_e$  augmente, alors  $\beta$  diminue. Par conséquent, du fait de la loi de Snell-Descartes, l'angle d'incidence  $\alpha$  diminue à son tour.



Ceci explique qualitativement la figure III.3.

## **III.4. Conclusions et perspectives.**

Nous avons obtenu les résultats suivants:

- Dans KLN, il est possible de générer une seconde harmonique de type I (oo-e).
- L'angle d'accord de phase dépend de la longueur d'onde à doubler et également de l'excès de niobium car pour  $\lambda=1064$  nm, il est impossible d'avoir de la génération de seconde harmonique pour  $x > 53.75$  % mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .
- Nous avons montré la possibilité de réaliser un accord de phase non colinéaire.
- Les concentrations en Nb déduites des résultats Raman sont en accord avec les phénomènes observés ( génération de seconde harmonique possible pour  $\lambda=1064$  nm seulement si  $x < 53.75$  %mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ).

Ces résultats nous permettent d'avoir de nouvelles perspectives quand à l'étude des propriétés non linéaires du système KLN:

- Nous avons vu qu'en jouant sur la longueur d'onde du faisceau fondamental et la concentration en Nb, il serait possible de réaliser un accord de phase non critique.
- Il est également possible de réaliser un accord de phase non critique en jouant sur la température.
- Enfin, le phénomène d'accord de phase non colinéaire pourrait peut-être être utilisé dans des dispositifs de doublage à base de guides d'ondes sur substrat de KLN.

A court terme, nous projetons de réaliser les mesures des coefficients  $d_{ij}$  en fonction de  $x$ , d'étudier l'accord de phase colinéaire en taillant nos échantillons de la bonne façon. Un objectif supplémentaire sera l'obtention de cristaux monodomains et la comparaison avec  $\text{KNbO}_3$  des propriétés non linéaires de nos échantillons.

A plus long terme, notre objectif est de réaliser des guides d'ondes doubleurs de fréquence à partir d'un substrat de KLN.

## **SECTION B**

**Nouvelle étude de l'influence du Niobium sur la transition de phase  $M_2-M_3$  dans un membre particulier de la famille des pérovskites:  
 $AgNb_xTa_{1-x}O_3$ .**

*L'étude du système KLN a montré que ce composé présente une transition de phase ferroélectrique-paraélectrique du second ordre, caractérisée par la présence d'un mode mou suramorti, visible dans les spectres Raman sous forme d'une diffusion centrale intense autour de la température de transition de phase  $T_c$ .*

*Il a été montré que la température  $T_c$  dépend fortement de l'excès de niobium présent dans le cristal:  $T_c$  diminue et la transition est plus diffuse avec une augmentation de concentration de Nb.*

*L'origine de la polarisation spontanée qui est le paramètre d'ordre de la transition de phase vient d'un déplacement de l'atome de Nb par rapport aux atomes d'oxygène dans les octaèdres  $NbO_6$ .*

*Le même processus est souvent à l'origine de la présence de la ferroélectricité dans d'autres composés  $XNbO_3$  à structure pérovskite(P) ou dans d'autres tungstènes bronzes (TB).*

*Cependant, des différences notables existent entre ces deux familles d'oxydes (P et TB). Ainsi, le nombre de transitions pour la famille P est plus grand que pour la famille TB, qui généralement ne présente qu'une seule transition de phase.*

*Dans cette section II, nous allons étudier une solution solide appartenant à la famille des oxydes à structure pérovskite, la solution solide tantalate-niobate d'argent.*

*L'intérêt de ce nouveau système se trouve dans le fait qu'il y est possible d'appréhender l'influence des deux effets suivants:*

- l'environnement des octaèdres  $NbO_6$  en l'occurrence la présence de l'ion  $Ag^-$*
- la substitution à l'intérieur de l'octaèdre du  $Nb^{5+}$  par du  $Ta^{5+}$ , sur la séquence et la nature des transitions de phase structurales.*

*Dans un premier chapitre, nous rappellerons la séquence de transition de phase des cristaux  $AgNbO_3$ ,  $AgTaO_3$ , ainsi que dans leur solution solide  $AgNb_xTa_{1-x}O_3$  (ATN). Seront aussi donnés quelques résultats expérimentaux d'autres auteurs utiles à nos propres investigations.*

*Dans un second chapitre, nous donnerons le travail que nous avons réalisé avec des collaborateurs lituaniens (Prof. J. Grigas) et russes (Prof. A. Volkov) sur la base de nouvelles mesures spectroscopiques et diélectriques faites sur des céramiques d'ATN*

*( $x=0.60$  ,  $0.40$  et  $0.30$ ) à Vilnius et à Moscou. Le résultat essentiel de cette première phase de travail a été la validation du relaxateur haute fréquence auparavant postulée au vu des manipulations Raman (Hafid et al. 1987).*

*Dans un troisième chapitre, nous avons entrepris une nouvelle analyse systématique des résultats de spectroscopie Raman enregistrés au laboratoire en utilisant différentes fonctions réponse plus physiques que celles utilisées précédemment. Les calculs nous ont permis de relier les paramètres des modèles aux propriétés diélectriques et de déduire la dispersion diélectrique réelle et imaginaire en fonction de la température et de la concentration en Nb. Les spectres de réflectivité IR ont été également calculés. Un modèle de la transition de phase  $M_2$ - $M_3$  est proposé.*

# **Chapitre I**

**Rappels de résultats antérieurs  
et problématique soulevée par  
ces résultats.**

## I.1. Transition de phase dans le système $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ (ATN).

### I.1.1. Succession des transitions de phase.

#### I.1.1.1. $\text{AgTaO}_3$

Le tantalate d'argent cristallise dans la structure pérovskite  $\text{ABO}_3$ . La séquence des transitions de phase a été étudiée dès 1958 par Francombe et Lewis (1958) par diffraction de rayons X. Rocchiccioli-Deltcheff (1973) compléta le diagramme de phase par des mesures d'analyse thermique différentielle. Mais Belayev et al. (1978) présentent des résultats en contradiction avec Francombe et Lewis en ce qui concerne la symétrie de la phase à température ambiante.

Ce n'est qu'en 1981 (Kania et Ratuszna 1981) et en 1985 (Pawelczyk 1987) que le diagramme de phase fut clairement établi par des mesures de diffraction de rayon X ceci grâce à l'amélioration de la qualité des échantillons. La séquence des transitions de phase pour  $\text{AgTaO}_3$  est présentée dans le tableau I 1.

Température de transition de phase	650 K		703 K		770 K	
Distorsion de la cellule unitaire pseudo-pérovskite.	R	M	Q	C		

( R: rhomboédrique, M: monoclinique, Q: quadratique, C: cubique)

Séquence des transitions de phase dans  $\text{AgTaO}_3$

Tableau I 1.

#### I.1.1.2. $\text{AgNbO}_3$ .

Des études sur la succession de transitions de phase structurales dans  $\text{AgNbO}_3$  ont été réalisées par Francombe et Lewis (1958), Reismann et Holtzberg (1958) et Rocchiccioli-Deltcheff (1973).

Mais ce sont Lukaszewski et al. (1980) qui ont pu clairement établir, grâce à l'amélioration de la qualité des échantillons et par mesure de diffraction de rayons X la séquence des transitions de phase dans  $\text{AgNbO}_3$ . La séquence des transitions de phase pour  $\text{AgNbO}_3$  est présentée dans le tableau I 2.

Température de transition de phase.	340 K    553 K    623 K    678 K    853K					
Distorsion de la cellule pseudo-pérovskite.	$M_1$	$M_2$	$M_3$	O	Q	C

(  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$  : monoclinique, O: orthorhombique, Q: quadratique, C: cubique)

Séquence de transition de phase dans  $\text{AgNbO}_3$ .  
Tableau I 2.

Kania et al. (1984) ont mesuré dans la phase  $M_1$  une faible polarisation spontanée ( $P_s=0.041 \mu\text{C}/\text{m}^2$ ) qui disparaît vers 343 K lors de la transition de la phase  $M_1$  vers la phase  $M_2$ .

### 1.1.1.3. $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ .

Des mesures diélectriques (Kania, 1983) et d'analyse thermique différentielle (Kania et Ratuszua, 1981) ont permis à Pawelczyk (1987) de tracer un diagramme de phase pour les solutions solides de  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (figure I 1)

L'introduction du niobium dans le composé pur  $\text{AgTaO}_3$  ne modifie pas trop significativement la séquence de transition C-T-O, mais par contre entraîne un déséquilibre du système  $\text{AgTaO}_3$  et une forte dépendance en  $x$  des températures de transition de phase  $T_{M_1-M_2}$  et  $T_{M_2-M_3}$ , même pour de petites valeurs de  $x$ .

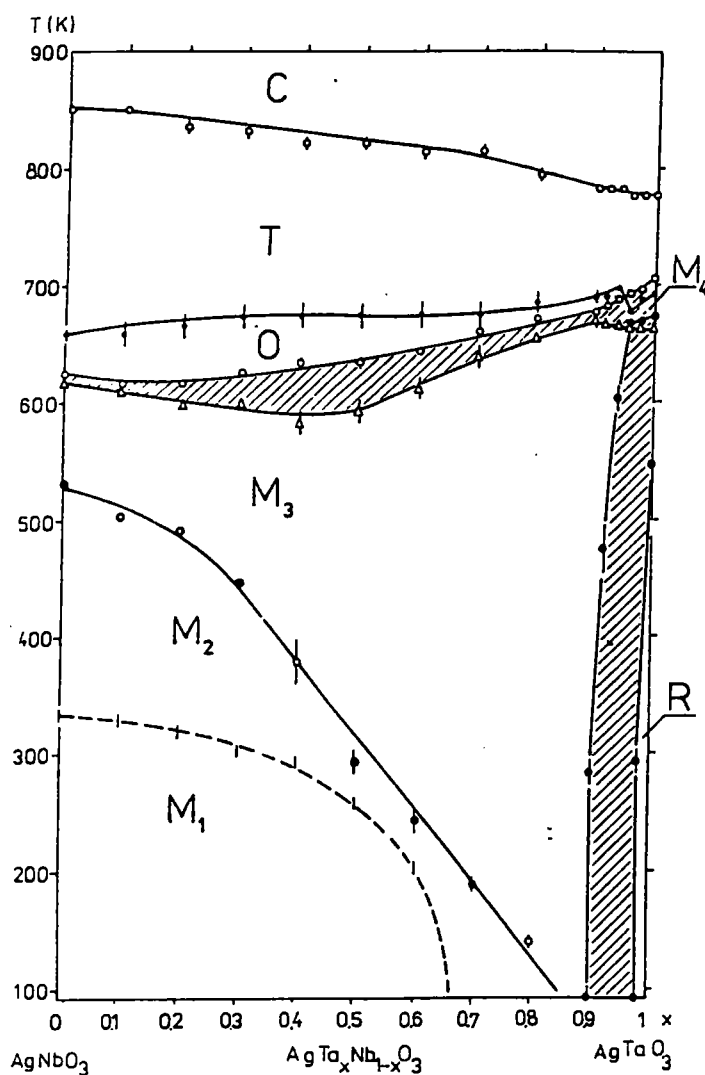


Diagramme de phase du système  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$ . (Pawelczyk, 1987)

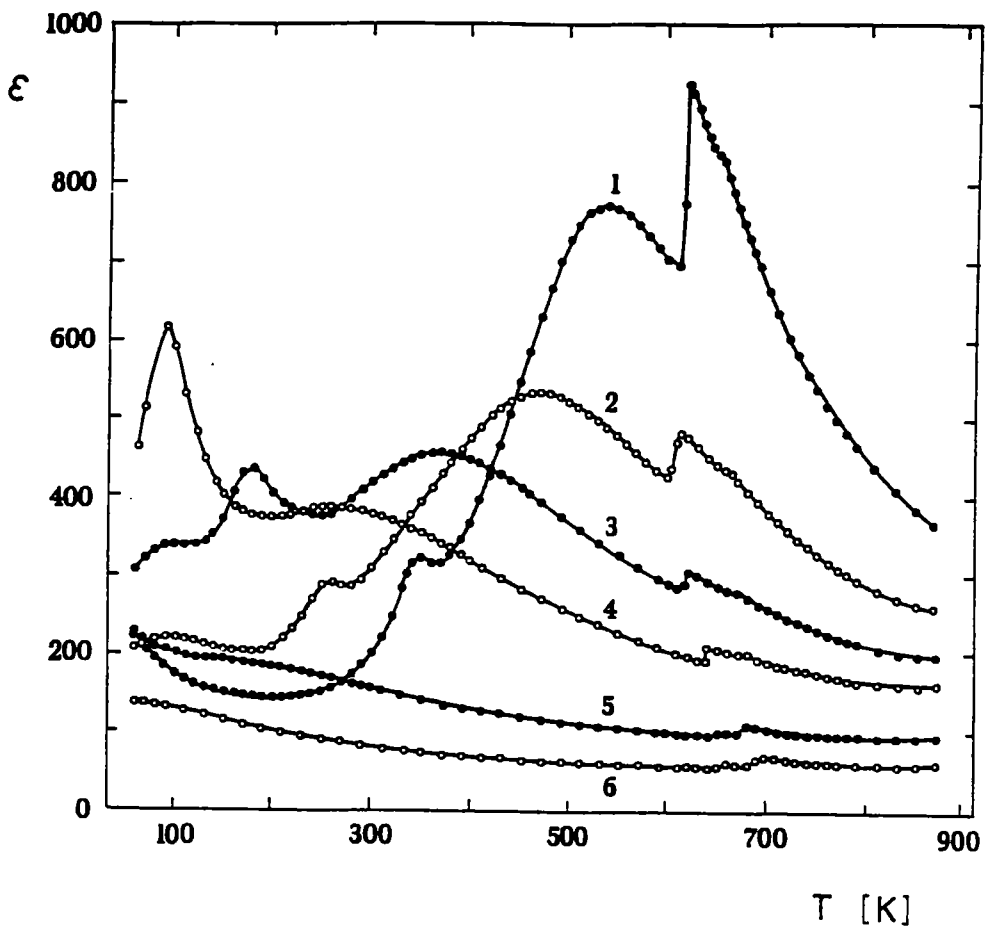
Figure I 1.



## 1.1.2. Influence de la concentration en niobium sur les transitions de phase.

### 1.1.2.1. Mesures diélectriques.

La figure I 2 présente les résultats de la mesure de la permittivité diélectrique de céramiques de ATN pour  $x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$  et  $0$  à une fréquence de 1 MHz en fonction de la température. (Kania, 1983)



Permittivité diélectrique de  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  mesurée à 1 MHz en fonction de la température pour  $x=1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2$  et  $0.0$  (Kania, 1983).

Figure I 2.

Par comparaison avec le diagramme de phase décrit précédemment (figure I 1), le pic large localisé entre 200 K et 550 K trouve son maximum à la transition de phase

entre les deux phases monocliniques  $M_2$  et  $M_3$ . Le pic vers 600 K est, quant à lui, relié à la transition de la phase monoclinique  $M_3$  vers la phase orthorhombique O.

Ici aussi, il convient de noter que la transition  $M_2$ - $M_3$  est très sensible à la concentration en niobium: plus  $x$  est proche de 1, plus la température de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  est décalée vers les hautes valeurs pour atteindre 530 K dans le cas limite  $\text{AgNbO}_3$ .

De même, plus  $x$  est grand, plus la valeur de la permittivité diélectrique  $\epsilon'$  est importante, pour atteindre des valeurs de l'ordre de 750 pour  $x=1$ .

### *1.1.2.2. Spectres Raman.*

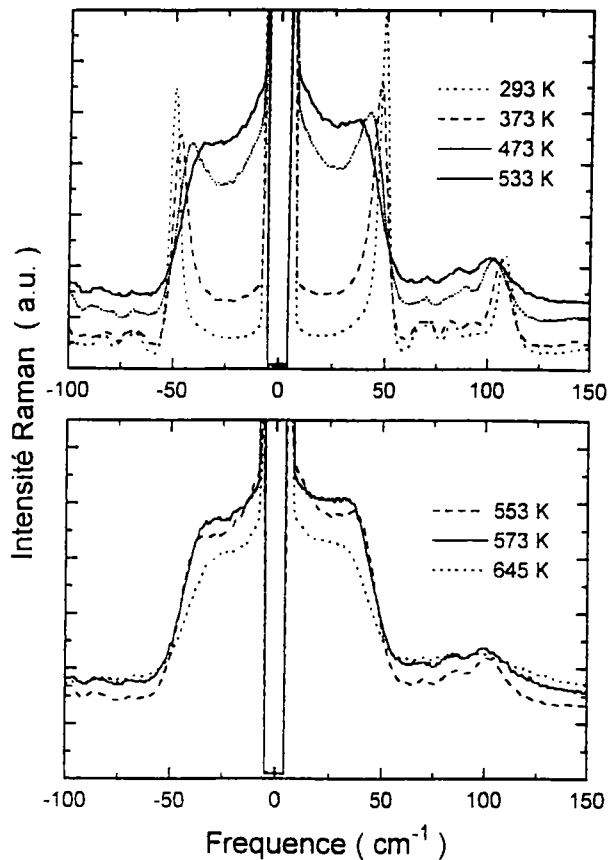
Une étude systématique de la diffusion Raman dans le système ATN pour  $x=1$ , 0.82, 0.65, 0.35, 0.21, 0.11 et 0.01 a été effectuée par Hafid et al. (1992).

Il a été observé que la transition  $M_2$ - $M_3$  se manifeste par l'apparition dans les spectres Raman d'un pic central pour des températures voisines de la température de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  et que l'intensité de ce pic central est fortement liée à la concentration en niobium.

Nous reportons sur la figure I 3, l'apparition de ce pic central dans la partie basse fréquence du spectre de  $\text{AgNbO}_3$  et au voisinage de la transition de phase. Dans cette représentation, les spectres ont été normalisés, car pour des hautes températures, les échantillons d'ATN deviennent de plus en plus opaques, à cause de la présence d'un phénomène de migration des ions  $\text{Ag}^+$ . (Bilz et Weber, 1984)

## I.2. Problèmes soulevés par cette étude.

### I.2.1. Lien entre les mesures diélectriques et les spectres Raman lors de la transition $M_2-M_3$ .



Spectres Raman de  $\text{AgNbO}_3$ , évolution du pic central en fonction de la température lors de la transition  $M_2-M_3$ . (Hafid, 1987).

Figure I 3.

L'évolution de la diffusion centrale dans les spectres Raman d'ATN (Hafid et al. 1992) semble présenter la même dépendance en température et en concentration de niobium que la permittivité diélectrique enregistrée à 1 MHz lors de la transition  $M_2-M_3$ .

La température de transition de phase augmente pour des concentrations croissantes en Nb et les transitions sont de plus en plus marquées: alors que pour  $\text{AgTaO}_3$  on n'observe pas la transition  $M_2$ - $M_3$ , les mesures diélectriques dans  $\text{AgNbO}_3$  en montrent au moins quatre (340 K, 553 K, 623 K et 678 K).

Ces excitations diélectriques, dont les comportements se manifestent expérimentalement de façon similaires ont lieu cependant à des fréquences très différentes dans la mesure où les résultats diélectriques furent obtenus à 1 MHz, alors que la diffusion centrale visible dans les spectres Raman se situe dans le domaine fréquentiel de 1 à 20  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim 0.5$  THz)

La question que l'on peut alors se poser est la suivante: le phénomène observé à 1 MHz a-t-il la même origine que celui observé en Raman, puisque leur comportement en température et en fonction de la concentration est identique?

Pour répondre à cette question, il faut s'assurer qu'il n'existe pas de dispersion diélectrique entre 1 MHz et les fréquences Raman.

## 1.2.2. Analyse des spectres Raman.

L'étude par spectroscopie Raman du système ATN pour des concentrations de 0% à 100% de Nb effectuée par Hafid et al. (1992), a montré la forte dépendance en Nb de la diffusion centrale lors de la transition  $M_2$ - $M_3$ .

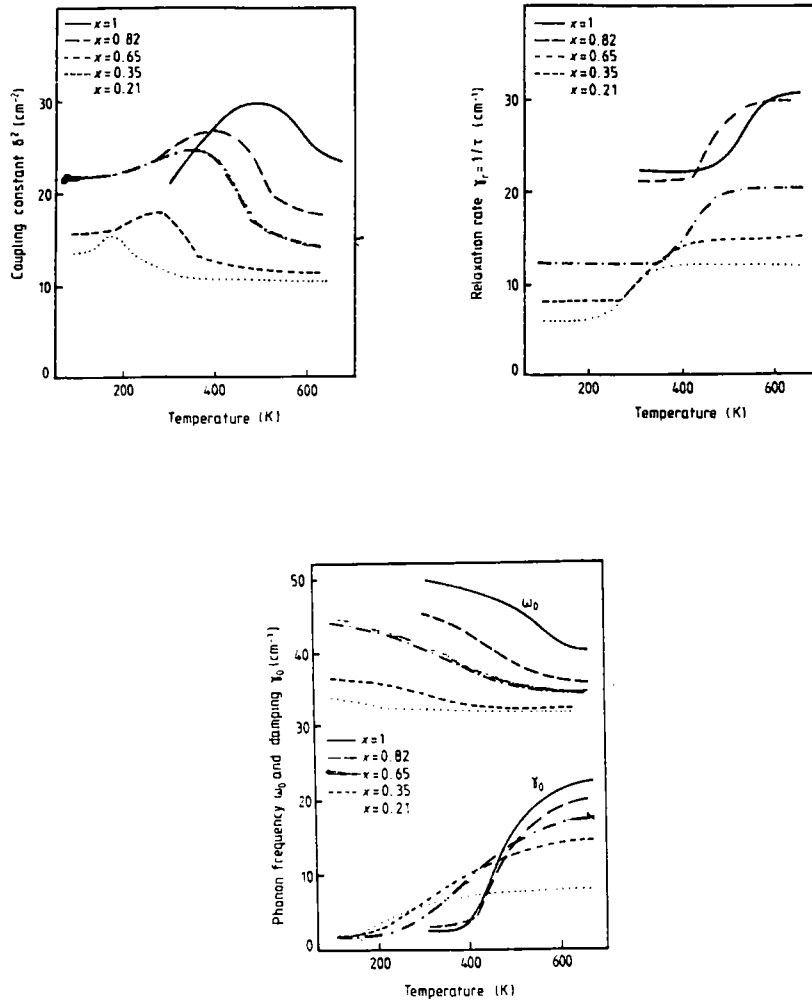
Le rôle des ions  $\text{Nb}^{5+}$  semble donc prépondérant lors de cette transition et il serait intéressant d'étudier plus en détail le mouvement de ces ions et leur rôle dans la dynamique de cette transition de phase.

Hafid et al. (1992) ont proposé de décrire la partie basse fréquence des spectres Raman d'ATN avec une fonction réponse incluant un amortissement dépendant de la fréquence dû à un couplage d'un mode optique avec des excitations plus basse fréquences. La susceptibilité diélectrique utilisée s'écrit:

$$\chi(\omega) = \frac{\chi(0)\omega_s^2}{\left(\omega_s^2 - \frac{\delta^2}{1 + \omega^2\tau^2} - \omega^2\right) - i\omega\left(\gamma_0 + \frac{\delta^2\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\right)}$$

$\omega_s$  est la fréquence du mode optique,  $\chi(0)$  est la susceptibilité statique,  $\gamma_0$  est l'amortissement du mode optique,  $\tau$  est le temps de relaxation des modes basse fréquence et  $\delta$  est le paramètre de couplage.

Le résultat de ces ajustements est donné dans la figure I 4.



Résultats des ajustements des spectres Raman d'ATN pour différentes concentrations en Nb (Hafid et al. 1992)  
Figure I 4.

Compte tenu des valeurs un peu hors normes obtenues par ces ajustements, nous avons essayé de reprendre de façon plus systématique les ajustements de ces spectres en utilisant la même fonction réponse.

Nous avons alors constaté qu'il existait une forte corrélation entre les différents paramètres de l'ajustement, notamment  $\gamma$  et  $\delta$  et qu'il était difficile de valider les résultats de la figure I 4 sans hypothèses restrictives supplémentaires.

Néanmoins, convaincu que l'idée de base, c'est-à-dire le fait que la présence d'un mouvement de type relaxateur jouait un rôle essentiel dans la transition  $M_2$ - $M_3$ , se devrait d'être validée par des résultats expérimentaux supplémentaires, nous avons repris ce travail dans les deux directions suivantes:

1) la validation expérimentale des relaxations par des mesures spectroscopiques hyper fréquence et micro-ondes. Les travaux ont été faits à notre demande à Vilnius et à Moscou et font l'objet du chapitre II.

2) la réinterprétation totale des résultats expérimentaux et notamment de spectroscopie Raman ce qui fait l'objet du chapitre III.

# **Chapitre II.**

**Etudes diélectrique et infrarouge  
complémentaires de céramiques  
de ATN.**

## **II.1. Etude expérimentale diélectrique du système ATN entre 1 MHz et 30 THz .(1000 cm<sup>-1</sup>)**

### **II.1.1. Rappels sur les techniques expérimentales.**

La réponse diélectrique sur des céramiques ATN avec  $x=0.6, 0.4$  et  $0.3$  a été mesurée à notre demande par les professeurs. A.Volkov et J. Grigas dans un domaine fréquentiel allant de 1 MHz à 1000 cm<sup>-1</sup> (1 cm<sup>-1</sup>=2.998 10<sup>10</sup> Hz). Quatre techniques expérimentales différentes furent utilisées pour compléter les expériences à 1 MHz ,de Kania (1983).

\* dans le domaine des radiofréquences, entre 10 MHz et 1.2 GHz, les mesures de la partie réelle  $\epsilon'$  et imaginaire  $\epsilon''$  de la permittivité diélectrique furent effectuées à l'aide d'un spectromètre diélectrique à guide d'onde coaxial.

\* dans le domaine des ondes millimétriques,  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  furent mesurées avec un spectromètre diélectrique à guide d'onde décrit dans les articles de Brilingas et al.(1986) et Grigas et al. (1990).

\* Entre 8 et 23 cm<sup>-1</sup>, les échantillons d'ATN furent placés dans un interféromètre quasi-optique du type Mach-Zender. La mesure de la transmission et du déphasage permet de calculer  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

\* dans la région comprise entre 30 et 1000 cm<sup>-1</sup>, le spectre de réflectivité infra rouge fut enregistré par un spectromètre Bruker IFS 113 et une analyse de Kramers Kröning permet de calculer  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ .

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication commune dans Journal of Physic: Condensed Matter (Volkov et al., 1995).



## II.1.2. Nouveaux résultats expérimentaux.

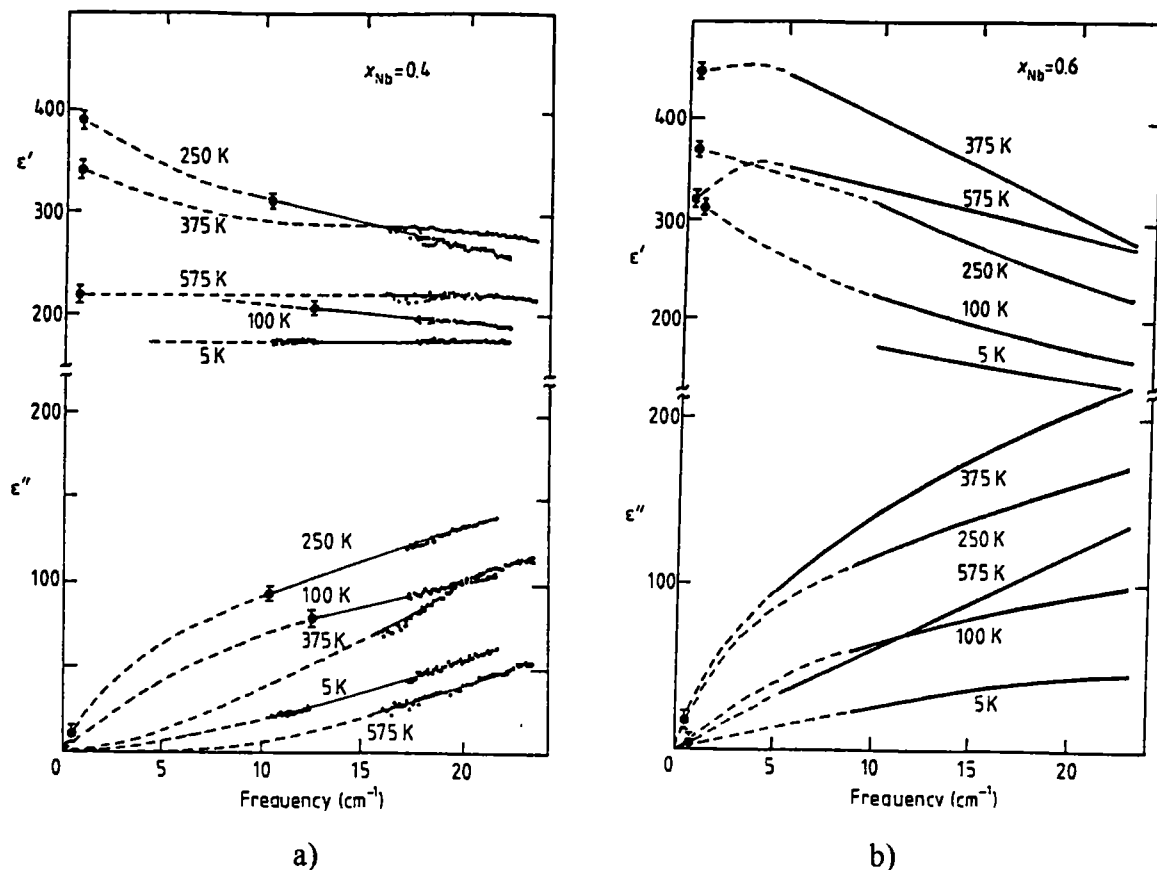
### *II.1.2.1. Dispersion diélectrique sur ATN ( $x=0.6, 0.4$ et $0.3$ ).*

Les figures II 1 a et II 1 b présentent la dispersion de la permittivité diélectrique ( $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ ) entre 0 et  $23 \text{ cm}^{-1}$  enregistrée pour des échantillons d'ATN avec  $x=60 \%$  et  $x=40\%$  de niobium en fonction de la température, entre 5 K et 575 K, obtenue par spectroscopie micro-onde et submillimétrique

On observe deux phénomènes intéressants:

-entre 0 et  $5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\epsilon'$  est quasi constant pour une température donnée. Ceci signifie qu'il n'y a pas de dispersion diélectrique sur une plage de fréquence couvrant le domaine radio et micro-onde. Par contre, pour des fréquences supérieures à  $15 \text{ cm}^{-1}$ , on observe une forte dispersion diélectrique qui sera visible par spectroscopie Raman.

- la dépendance en température de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  indique que la permittivité diélectrique atteint un maximum pour une température de 375 K, puis diminue. Cette température correspond à la température de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  pour un échantillon d'ATN avec  $x=60\%$ . (voir figure I 2)



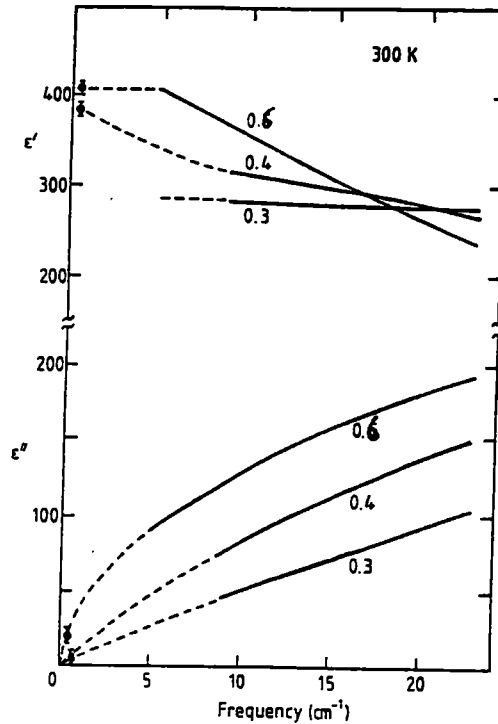
Spectre diélectrique submillimétrique pour  $\text{AgNb}_{0.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_3$  (a) et  $\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$  (b) à différentes températures. Les lignes pleines correspondent à l'expérience (submillimétrique), les pointillés sont des extrapolations, les cercles noirs correspondent aux mesures micro-onde.  
Figure II 1.

### II.1.2.2. Influence de la concentration en Nb.

La figure II 2 présente la dispersion diélectrique observée expérimentalement dans ATN à 300 K pour  $x=0.3$ , 0.4 et 0.6. De nouveau, deux phénomènes intéressants sont à observer:

- comme précédemment, la dispersion de la permittivité diélectrique a lieu à très haute fréquence.

- l'ajout de niobium contribue à augmenter la valeur de la permittivité diélectrique qui passe de 300 pour  $x=0.3$  à 400 pour  $x=0.6$  ceci en accord avec la figure I 2.



Spectre submillimétrique de ATN pour  $x=0.3, 0.4$  et  $0.6$ , à température ambiante. Les lignes pointillées sont des extrapolations.

Figure II 2.

### *II.1.2.3. Spectre de réflectivité infrarouge.*

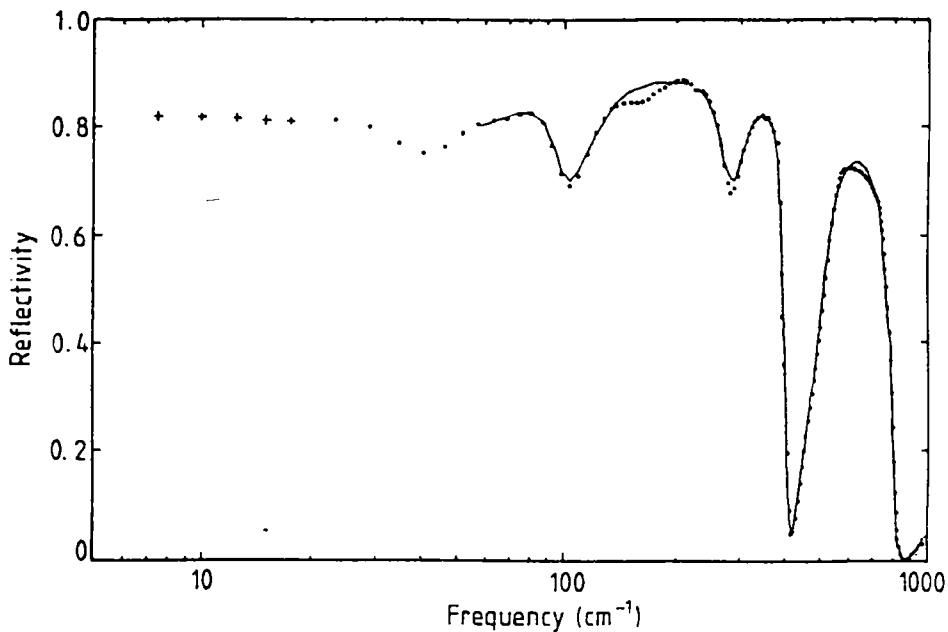
Il a été également enregistré le spectre de réflectivité infrarouge d'un échantillon d'ATN avec  $x=0.6$  (figure II 3). Ce spectre a été analysé par une fonction à quatre modes d'oscillateurs dont les paramètres ont été ajustés afin de décrire la courbe expérimentale. Le résultat de ce calcul figure en trait plein sur la courbe (figure II 3). Les croix entre  $5$  et  $20 \text{ cm}^{-1}$  correspondent aux résultats obtenus par spectroscopie micro-onde et ondes submillimétriques.

## **II.2. Analyse des mesures par un modèle à quatre modes additionné d'un relaxateur.**

A partir des valeurs des paramètres du modèle à quatre modes, il est possible de remonter aux contributions vibratoires à la permittivité diélectrique. Lorsqu'on essaie de

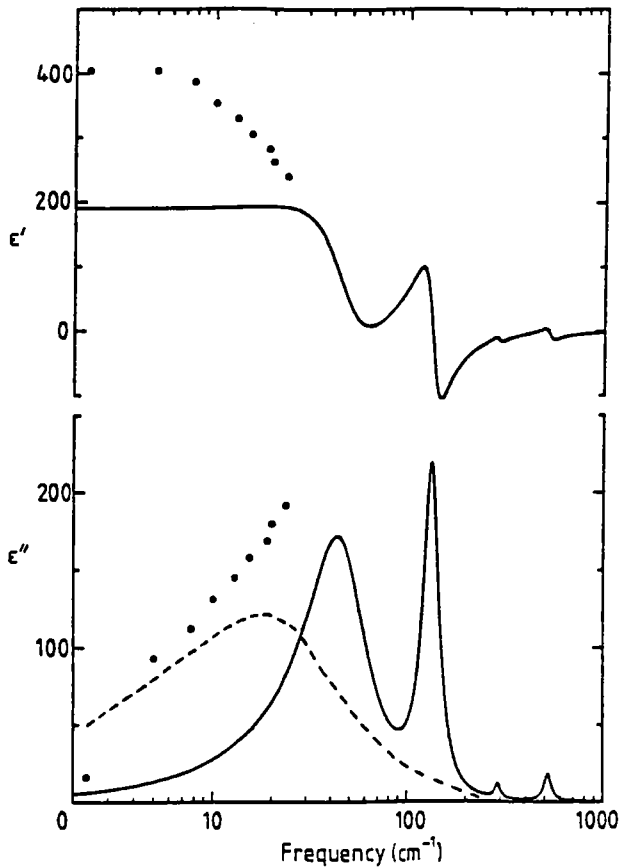
faire ce calcul, on constate qu'il était nécessaire de tenir compte, pour décrire correctement les résultats aux basses fréquences, d'une dispersion diélectrique supplémentaire. Nous avons choisi, dans une première phase, de décrire cette dispersion par une fonction relaxateur de type Debye. (Figure II 4 a et II 4 b). La figure II 4 b présente l'ajustement des résultats submillimétriques grâce à la fonction relaxateur de Debye pour  $x = 60\%$ .

Cette dispersion est visible par spectroscopie Raman sous la forme d'un pic central et nous avons ajusté les spectres d'ATN pour  $x=0.65$  avec une fonction réponse du type relaxateur de Debye. Le même ajustement fut effectué par Volkov sur les résultats en onde submillimétriques. Nous avons comparé les fréquences de relaxation déduites par ces techniques expérimentales différentes (Figure II 5) et un bon accord fut observé.

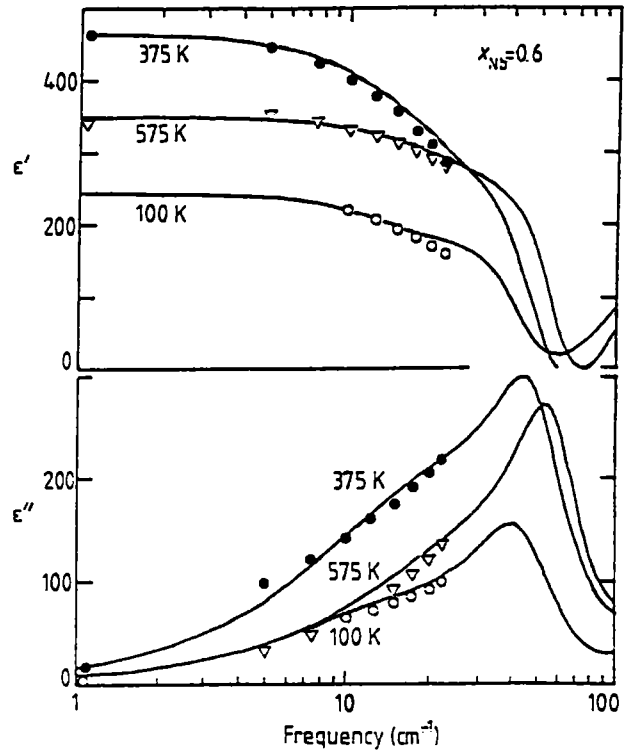


Spectre de réflectivité infra rouge pour  $x=0.6$ , à température ambiante. Les points noirs sont donnés par l'expérience, le trait continu est un ajustement avec quatre oscillateurs.

Figure II 3.



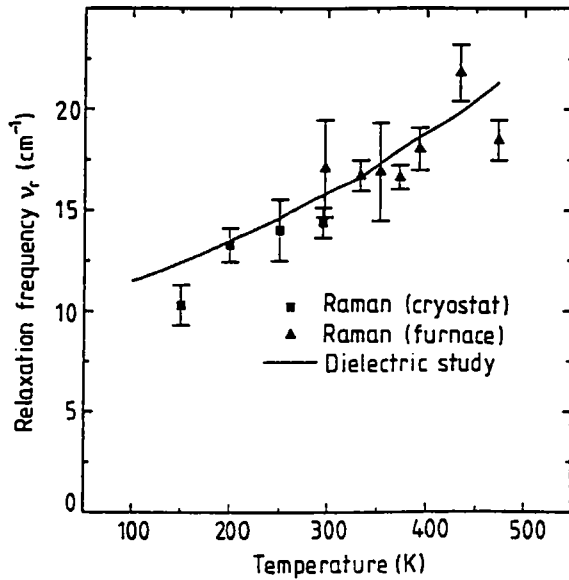
a)



b)

- a) Comparaison entre les données submillimétriques (points noirs) et calculées à partir des spectres IR (traits noirs). La ligne pointillée montre le relaxateur manquant.
- b) Dispersion diélectrique pour  $x=60\%$  ajustée à l'aide des fonctions oscillateurs et relaxateur, pour différentes températures. Les points correspondent à l'expérience.

Figure II 4.



Fréquence de relaxation de la dispersion diélectrique haute fréquence dans  $\text{AgNb}_{0.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_3$  obtenue par spectroscopie Raman (points) et submillimétrique (trait plein), en fonction de la température.

Figure II 5.

## II.3. Conclusions essentielles.

Le bilan de ces résultats expérimentaux et de leur première analyse est le suivant:

- la dispersion diélectrique très haute fréquence (entre 1 et 20  $\text{cm}^{-1}$ ) fortement dépendante de la concentration en niobium et de la température, précédemment prévue en Raman est clairement confirmée.

- cette dispersion peut être décrite par une fonction relaxateur de Debye. Du fait de son apparition à très haute fréquence ( $>10 \text{ cm}^{-1}$ ), cette dispersion est visible par spectroscopie Raman.

- aucune dispersion supplémentaire à plus basse fréquence n'est observée. La relaxation très haute fréquence est donc seule responsable de l'évolution de la permittivité diélectrique à 1 MHz.

La dynamique précise du processus responsable de cette dispersion n'est cependant pas encore clairement déterminée. On sait qu'elle implique l'ion  $\text{Nb}^{5-}$  et

qu'elle dépend fortement de la température. Le mouvement de cet ion a un caractère relaxationnel. Pour éclaircir ces questions en suspens, nous avons donc jugé nécessaire de revoir plus précisément l'analyse des spectres Raman afin de mieux cerner la nature exacte du mouvement impliquant le niobium, notamment en testant de nouvelles fonctions réponses.

# **Chapitre III**

**Nouvelle étude des spectres  
Raman et de la diffusion centrale.**



## III.1. Type de fonctions réponses utilisées.

### *III.1.1. Fonction réponse du type relaxateur de Debye.*

Lors de notre collaboration avec M. A. Volkov, et afin de comparer les résultats Raman avec les mesures diélectriques très hautes fréquences, les spectres Raman ont été ajustés avec une fonction réponse de type relaxateur de Debye, non couplée aux modes phononiques eux-mêmes décrits par des fonctions réponses du type oscillateur amorti.

Des fréquences de relaxations plutôt grandes ( $>10 \text{ cm}^{-1}$ ) furent nécessaires pour ajuster précisément les spectres Raman. En fait, de telles fréquences de relaxation de Debye aussi hautes, entrent en contradiction avec le formalisme de Kubo (1957) et produisent des pertes trop importantes pour de hautes fréquences. De plus, les paramètres déduits des ajustements ne permettent guère de décrire de façon satisfaisante le spectre de réflectivité infra rouge.

Dans les diélectriques réels, à très haute fréquence, les relaxations de durée courte et de durée plus longue doivent être considérées comme ayant des origines différentes. Ces deux échelles de temps de relaxation peuvent être mises en évidence en introduisant une nouvelle fonction relaxateur (Birnbaum et Cohen, 1970, Powles 1948) où les différences entre les deux temps de relaxation sont décrites par un facteur  $\delta$  qui est donné par:

$$\phi(t) = \frac{\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) - \delta \exp\left(-\frac{t}{\delta\tau}\right)}{1 - \delta}$$

Cette fonction remplit les conditions de la théorie de Kubo à haute fréquence et donne l'équation de la permittivité suivante:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon v_r^2}{\left(v_r^2 - \delta\omega^2\right) + i(1 + \delta)\omega v_r}$$

$\Delta\varepsilon$  est la contribution diélectrique du mode de relaxation,  $\varepsilon_\infty$  est la contribution des modes phononiques et de la polarisation électronique,  $v_r = \tau^{-1}$  est la fréquence de

relaxation. Pour de petites valeurs de  $\delta$ , cette relaxation correspond à une relaxation de type Debye. Le temps moyen de relaxation est:

$$\langle \tau \rangle = (1 + \delta)\tau \quad (1)$$

Cette fonction diffère d'une fonction Cole-Cole car elle décroît plus rapidement pour des fréquences croissantes.

Afin de diminuer le nombre de paramètres à ajuster, la constante  $\delta$  fut supposée indépendante de la température et fut estimée par l'ajustement à 0.62. Nos calculs ont montré que l'utilisation systématique de l'équation modifiée est seulement nécessaire pour obtenir une description précise des spectres de réflectivité infrarouge. En fait, il n'y a pas de grandes différences entre l'équation de Debye classique et celle modifiée, sauf à très hautes fréquences lorsque la fonction modifiée tend plus vite vers zéro.

Pour ajuster les spectres Raman, on se contentera d'utiliser la fonction de Debye classique et la relation entre  $\delta$ ,  $\tau$  et  $\langle \tau \rangle$  est donnée par (1). L'ajustement donnera la valeur de  $\langle \tau \rangle$ , puis pour calculer le spectre infra rouge, nous utiliserons (1) avec  $\delta=0.62$ .

Du point de vue pratique, les opérations de lissage des spectres Raman ont été menées après une normalisation de l'intensité des spectres de diffusion. En effet, comme déjà signalé, un phénomène d'obscurcissement, donc de perte de transparence du cristal, a été constaté pour des températures croissantes. D'après Hafid et al. (1992), ceci serait dû à une migration des ions  $\text{Ag}^-$  à la surface des cristaux (Bilz et Weber, 1984)).

Le mode à  $104 \text{ cm}^{-1}$ , qui semble peu dépendre de la température a été utilisé comme référence constante pour cette opération de normalisation.

### *III.1.2. Fonction réponse couplée.*

Nous avons vu (chap I.2.2) que la fonction réponse utilisée par Hafid n'était pas d'usage aisé car il existe, lors de la procédure d'ajustement, une forte corrélation entre les paramètres du modèle.

Cette fonction consistait en une autre interprétation de l'origine de la diffusion centrale. Elle décrit un couplage anharmonique de fluctuations ayant des fréquences inférieures aux fréquences du réseau, avec des modes optiques. Ces excitations basses fréquences peuvent correspondre à des fluctuations de position des ions, à des relaxations liées à des défauts ou des impuretés, à des fluctuations de la densité des

phonons, à des modes de diffusions internes des ions ou à des phonons acoustiques (Blinc 1978).

Nous allons réétudier les spectres Raman grâce à une version simplifiée de cette fonction que nous écrivons sous la formulation explicitée par Barker (1975):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega_T^2}{\omega_T^2 - \alpha \frac{\omega_T^2}{1 - i\omega\tau} - \omega^2}$$

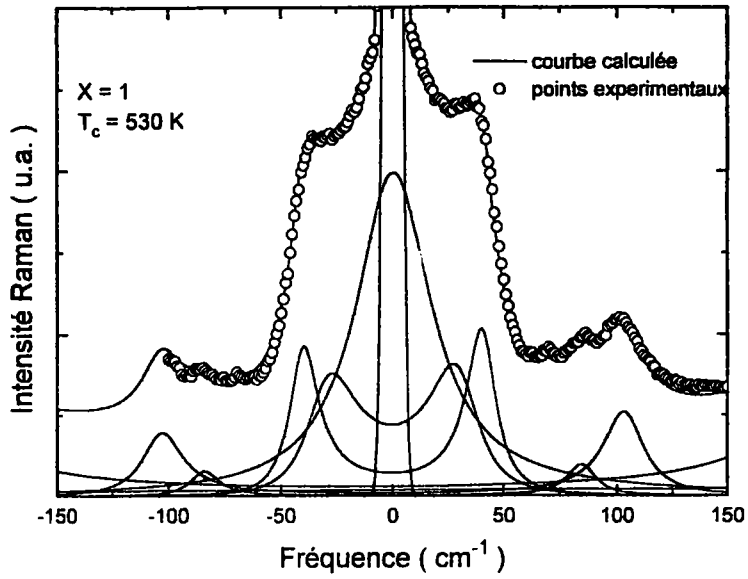
$\Delta\varepsilon$  et  $\omega_T$  sont la contribution à la constante diélectrique statique et la fréquence du mode optique. Le second terme du dénominateur, caractérisé par sa dépendance en fréquence peut être considéré comme une correction des forces de rappel. Cette correction est gouvernée par la valeur du paramètre  $\alpha$  qui décrit le couplage du mouvement primaire (mode optique de fréquence  $\omega_T$ ) avec les autres modes à plus basses fréquences (relaxation). Les avantages d'une telle fonction diélectrique sont, d'une part qu'elle correspond certainement à une des origines physiques de la diffusion observée, et d'autre part, elle comporte un nombre limité de paramètres ce qui limite les effets mathématiques de corrélations entre ces paramètres.

## **III.2. Résultat des ajustements des spectres Raman.**

### III.2.1. Fonction de Debye.

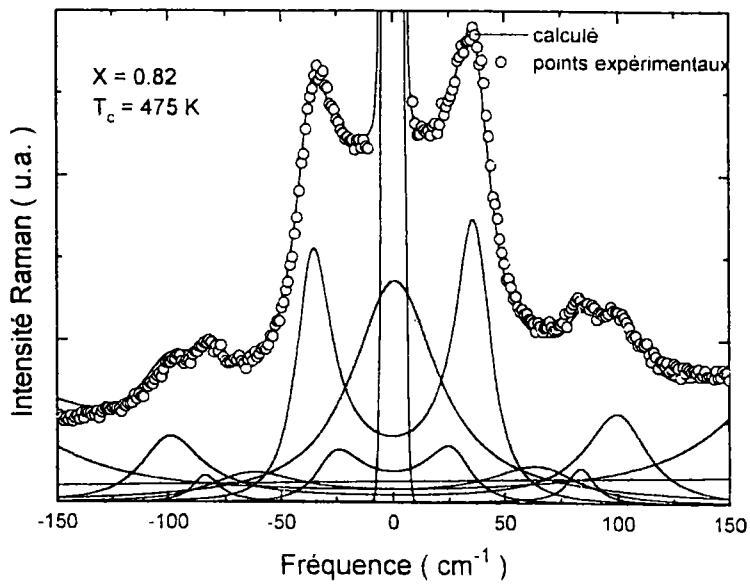
#### *III.2.1.1. Ajustement des spectres Raman.*

Les figures III 1, III 2 et III 3 montrent les spectres Raman enregistrés à la transition  $M_2-M_3$  pour les concentrations en Nb  $x=1.0, 0.82$  et  $0.65$ . Ces spectres ont été analysés avec la fonction réponse de Debye modifiée, les résultats des opérations figurant sur les figures en traits pleins. Le type d'analyse a été réalisé systématiquement sur les différentes solutions solides et en fonction de la température, et ont débouché sur un ensemble de paramètres de modèle.



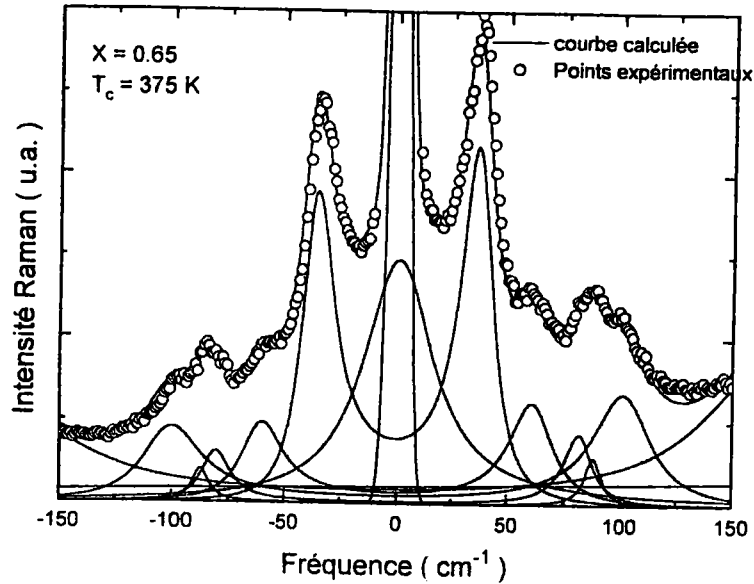
Spectre Raman de  $\text{AgNbO}_3$  à  $T_c=530\text{K}$

Figure III 1.



Spectre Raman de  $\text{AgTa}_{0.16}\text{Nb}_{0.82}\text{O}_3$  à  $T_c=475 \text{ K}$ .

Figure III 2.



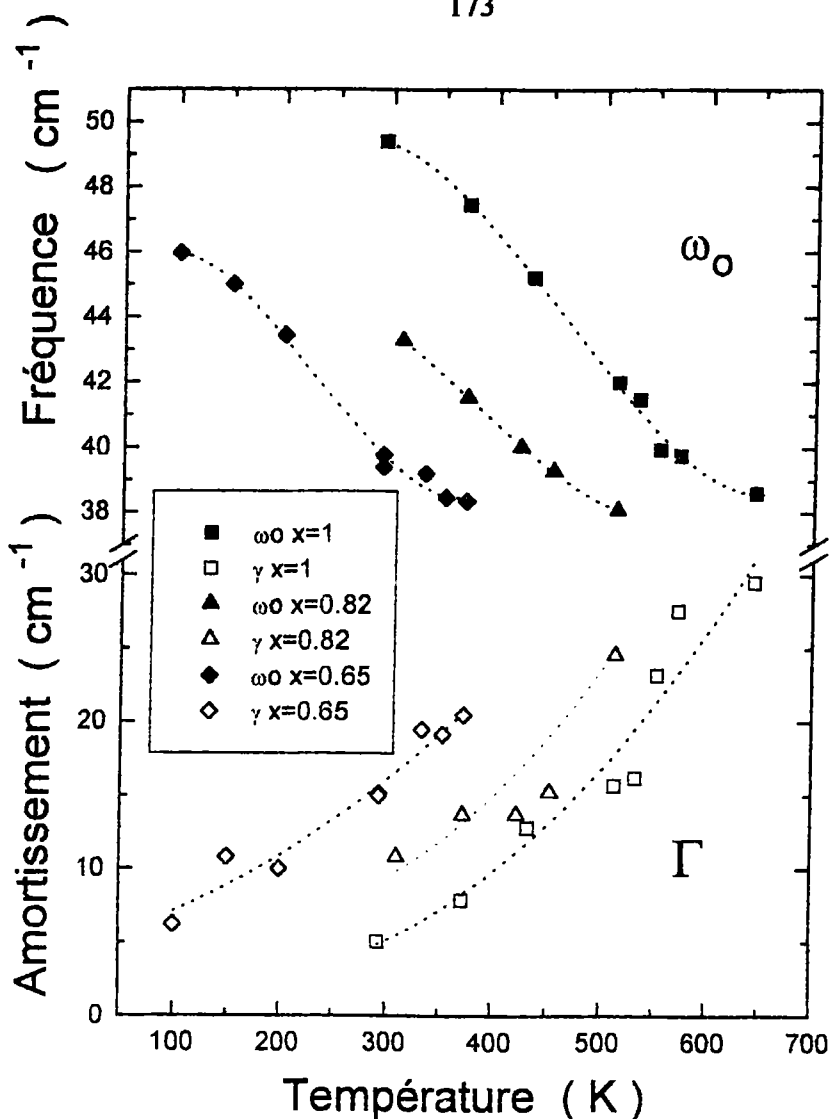
Spectre Raman de  $\text{AgTa}_{0.35}\text{Nb}_{0.65}\text{O}_3$  à  $T_c = 375 \text{ K}$ .

Figure III 3.

### III.2.1.2. Comportement en température et en concentration de Nb des paramètres du modèle.

Les paramètres du mode optique vers  $50 \text{ cm}^{-1}$  (fréquence de résonance  $\omega_0$  et amortissement  $\Gamma$ ), déduits des spectres Raman sont présentés dans la figure III 4 en fonction de la concentration en niobium et de la température.

L'évolution de ce mode est similaire pour les trois concentrations étudiées: la fréquence décroît jusqu'à  $38 \text{ cm}^{-1}$  et l'amortissement croît jusqu'à  $20\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ .



Amortissement et fréquence du mode Raman vers  $46 \text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température et de la concentration en Nb.

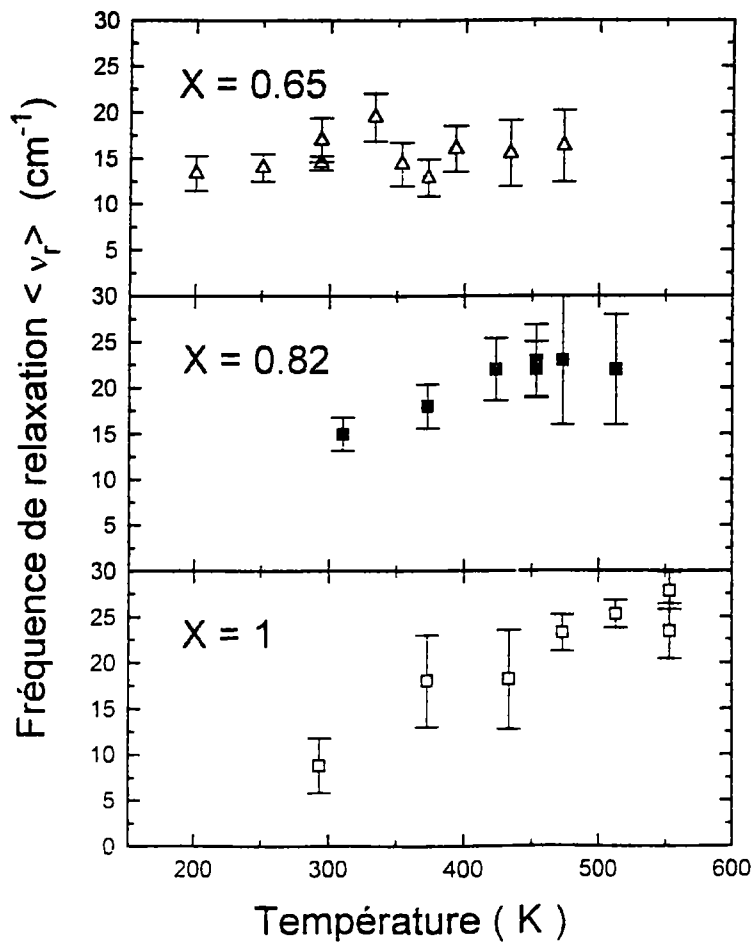
Figure III 4.

L'introduction du niobium dans l'échantillon favorise le décalage de la température de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  vers les hautes températures.

Dans notre cas, nous avons intentionnellement évité d'appeler ce mode « mode mou », car un mode mou est un mode dont la fréquence décroît lorsque l'on s'approche de la température de transition de phase, mais dont l'intensité varie également et est responsable de l'évolution de la permittivité diélectrique basse fréquence. Dans ATN, la transition  $M_2$ - $M_3$  n'est pas ferroélectrique et la contribution principale à la permittivité statique est déterminée par le mode de relaxation.

La figure III 5 montre la valeur de la fréquence de relaxation en fonction de la température, obtenue à partir de l'ajustement du pic central. La raie de diffusion Rayleigh masque toute information concernant le pic central entre  $-7$  et  $7$   $\text{cm}^{-1}$ .

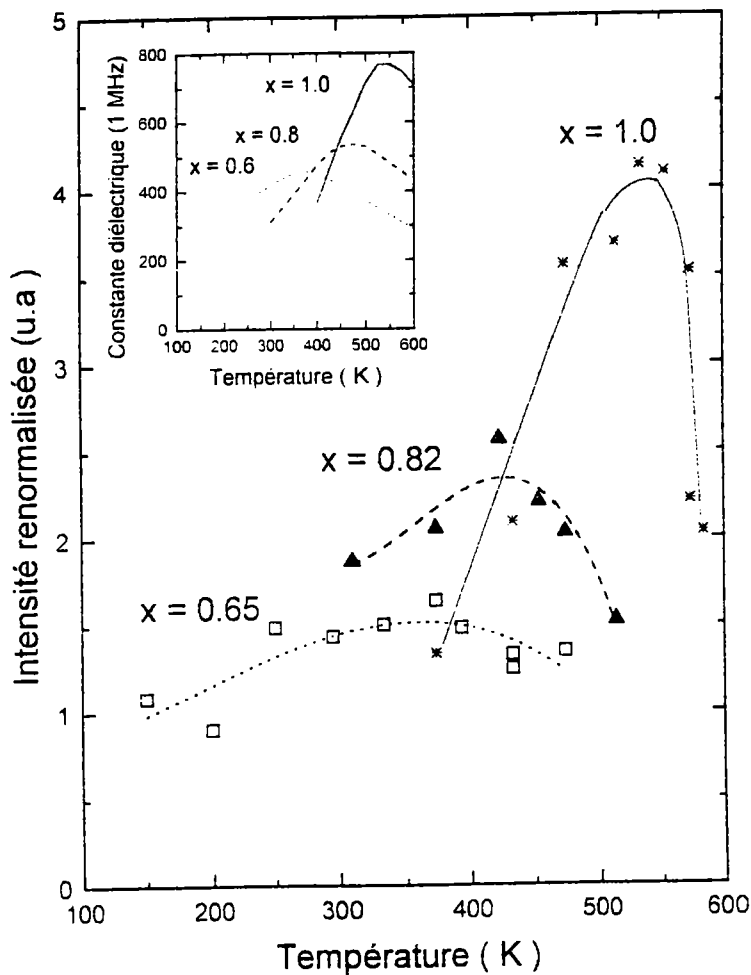
On observe que la fréquence de relaxation dépend peu de la concentration en Nb. De plus, il n'y a pas d'anomalie au passage de la transition de phase  $M_2$ - $M_3$ . Ce dernier point est en accord avec nos résultats du chapitre précédent où nous avons comparé les fréquences de relaxation obtenues à partir des spectres Raman et des spectres diélectriques à très haute fréquence (figure II 5).



Fréquence de relaxation  $\langle \nu_r \rangle$  en fonction de la température et de la concentration.

Figure III 5.

La figure III 6 montre l'intensité normalisée du pic central obtenue par nos ajustements en fonction de  $x$  et  $T$ . Cette intensité est proportionnelle à  $\Delta\epsilon_r$ , qui est la contribution du relaxateur à la constante diélectrique statique. Ces calculs montrent de façon évidente que la contribution principale à la constante diélectrique statique a pour origine ce mouvement de relaxation à haute fréquence. Comme preuve additionnelle, le comportement de cette intensité est comparé aux mesures diélectriques à 1 MHz (encart de la figure III 6).



Contribution à la constante diélectrique statique du relaxateur en fonction de la température et de la concentration, déduite des spectres Raman. La figure en encart représente la permittivité diélectrique enregistrée à 1 MHz. Un bon accord est observé entre les deux résultats.

Figure III 6.



## III.2.2. Fonction couplée.

### *III.2.2.1. Evolution des paramètres en fonction de la température et de $x$ .*

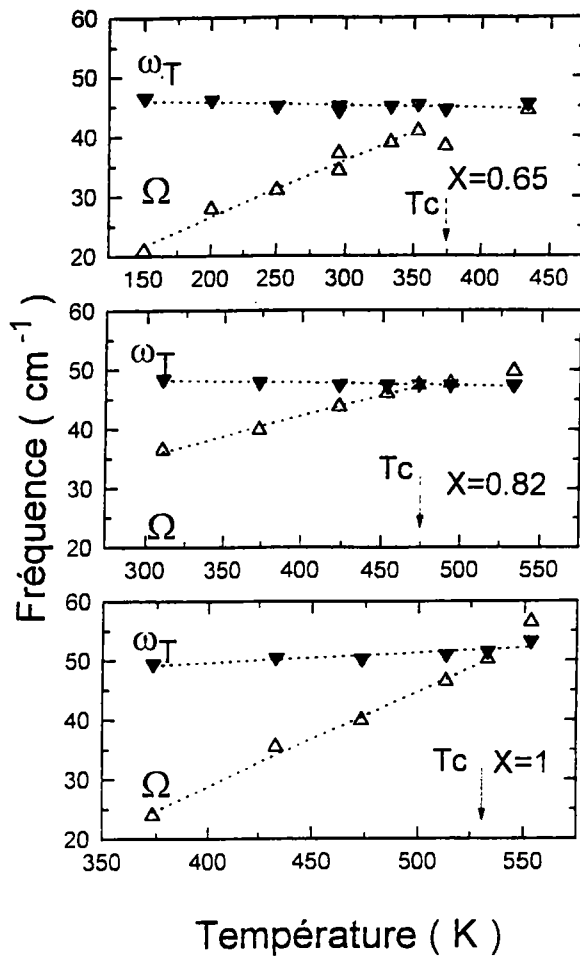
Les spectres Raman ont été ajustés systématiquement avec la fonction réponse de Barker donnée précédemment. Un aussi bon accord que dans le cas des figures III 1, 2 et 3 fut trouvé entre les courbes théoriques et expérimentales.

Les figures III 7 a, b et c présentent la dépendance en température et en concentration des paramètres  $\omega_T$  et  $\Omega=\tau^{-1}$ . Les observations principales déduites de ce calcul sont les suivantes:

-contrairement à ce que semblaient montrer les données expérimentales, la fréquence du mode  $\omega_T$  est indépendante de la température.

- la fréquence du mouvement de relaxation ( $\Omega=\tau^{-1}$ ) présente dans les trois échantillons une forte dépendance en température dans la phase  $M_2$ .

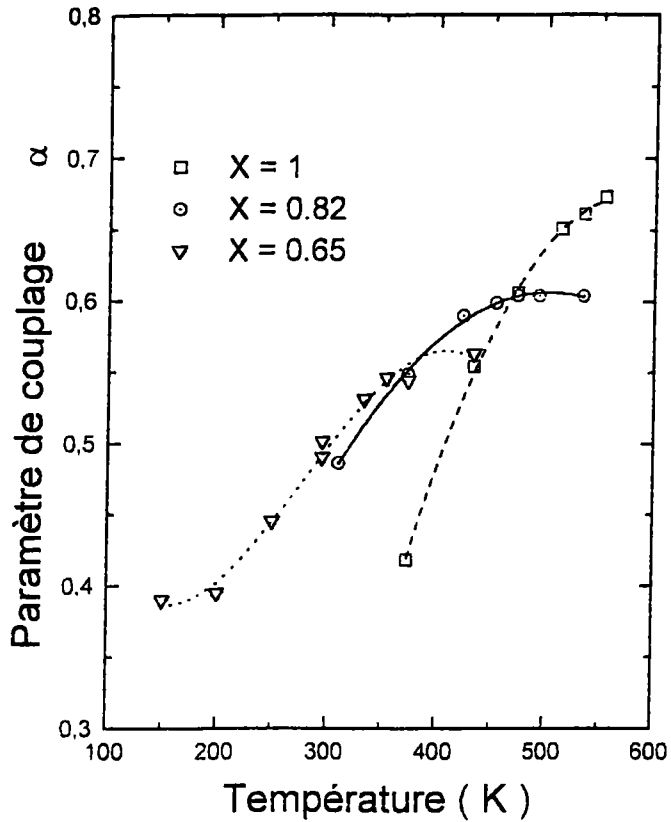
- la fréquence de relaxation atteint la même fréquence que celle du mode phononique et ceci lorsque l'on est à la température de transition de phase.



Fréquence du mode optique  $\omega_T$  et fréquence de relaxation  $\Omega$  déduit des spectres Raman, ajustés à l'aide de la fonction couplée de Barker.

Figure III 7.

Le couplage entre les modes, déterminé par le paramètre  $\alpha$  peut être interprété comme étant dû au champ électrique créé par les mouvements des ions niobium et ressenti par les autres mouvements. L'intensité de ce couplage est renforcé quand les fréquences des deux mouvements sont proches, ce qui correspond à une sorte de condition de résonance. Cette idée est renforcée par la dépendance en température de la constante de couplage  $\alpha$  qui est représentée, pour les trois échantillons d'ATN considérés, sur la figure III 8.



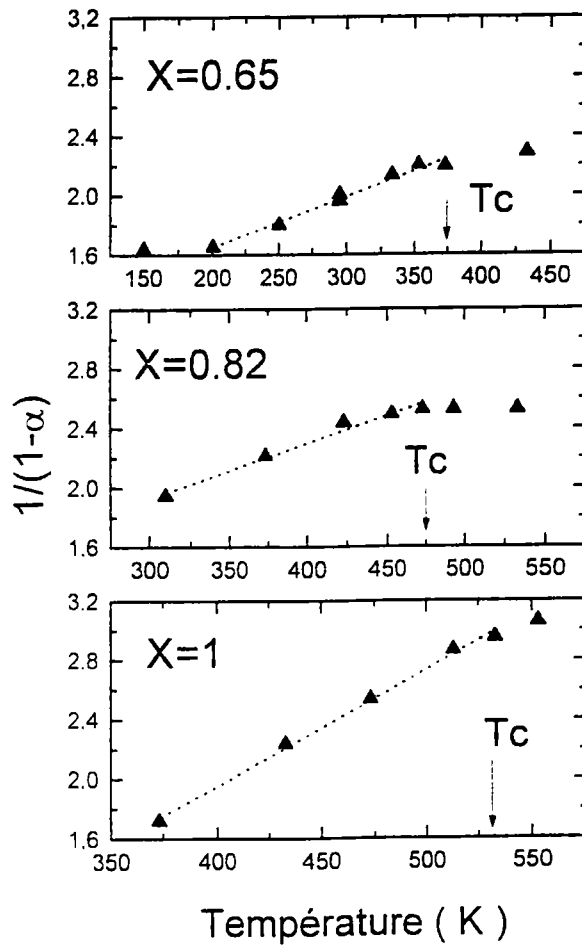
Evolution en température du paramètre de couplage  $\alpha$  pour les concentrations  $x=0.65$ ,  $0.82$  et  $1.00$ .

Figure III 8.

En effet, dans chaque échantillon, la valeur de la force de couplage augmente en approchant  $T_c$  en chauffant, et atteint un maximum à la température de transition, quand les fréquences  $\omega_T$  et  $\Omega$  sont équivalentes. De nouveau, les valeurs de  $\alpha$  sont influencées de manière significative par la concentration de niobium, ce qui signifie que la présence de ces ions participe et influence fortement cette transition de phase.

L'évolution de  $\alpha$  en fonction de la température et de  $x$  explique l'allure de  $\varepsilon$  à 1 MHz pendant la transition  $M_2$ - $M_3$ . En effet, pour de petites fréquences ( $\omega$  tend vers zéro), la fonction de Barker se résume à:  $\varepsilon(0) = \frac{\Delta\varepsilon}{1-\alpha}$ , où  $\Delta\varepsilon$  est la contribution de l'oscillateur à la permittivité statique. Comme montré dans la figure III 7, la fréquence  $\omega_T$  de ce mode reste constante en fonction de la température et de la concentration. Ceci

signifie que  $\Delta\epsilon$ , proportionnel à  $1/\omega_T^2$ , ne doit pas varier fortement. Ainsi,  $\epsilon(0)$  est seulement proportionnel à la quantité  $1/(1-\alpha)$ , dont l'évolution en fonction de la température est donnée dans la figure III 9. Un autre fait peut être noté: en dessous de  $T_c$ , pour les trois concentrations, l'évolution de  $1/(1-\alpha)$  est linéaire en température.



Evolution de  $1/(1-\alpha)$  en fonction de la température et de la concentration en niobium.

Figure III 9.

### III.2.2.2. Interprétation par la théorie de Landau de l'évolution de $\varepsilon$ .

Dans cette partie, il est montré comment la transition  $M_2$ - $M_3$  peut être décrite phénoménologiquement par la théorie de Landau.

Dans  $\text{AgNbO}_3$ , seule la phase  $M_1$  présente une polarisation spontanée très faible (Kania et al. 1984). La transition  $M_2$ - $M_3$  se produit entre deux phases non polaires et elle peut être décrite phénoménologiquement par la fonction de Gibbs suivante:

$$G = G_0 + \frac{1}{2}\alpha(T - T_C)\eta^2 + \frac{1}{4}\beta\eta^4 + \dots - \frac{1}{2}a\eta^2 E^2 - \frac{1}{2}\chi_\infty E^2 \quad (1)$$

où  $\eta$  est le paramètre d'ordre,  $E$  le champ électrique,  $\chi_\infty$  est la susceptibilité diélectrique qui n'est pas liée au paramètre d'ordre,  $G_0$  est la fonction de Gibbs pour  $\eta=0$  (phase  $M_3$ ).

La façon de coupler  $\eta$  à  $E$  définit le caractère de la transition de phase. La valeur à l'équilibre du paramètre d'ordre  $\eta_0$  est définie par la condition de minimum  $\frac{\partial G}{\partial \eta} = 0$  et on obtient:

$$\eta_0^2 = \frac{\alpha(T_C - T) + aE}{\beta} \quad (2)$$

Le vecteur de polarisation est donné par:

$$P = -\frac{\partial G}{\partial E} = (a\eta_0^2 + \chi_\infty)E \quad (3)$$

Cette équation montre que la polarisation a lieu seulement si le champ électrique est appliqué le long d'une direction donnée. Une polarisation spontanée n'est pas induite par une telle transition. Les propriétés de transformation du paramètre d'ordre qui fait décroître la symétrie de la phase monoclinique  $M_3$ , correspondent aux propriétés de transformation d'une composante d'un tenseur de déformation.

Cependant, même un tel paramètre d'ordre induit une anomalie dans la susceptibilité statique  $\chi(0)$  qui peut être déduite de l'équation (3) et qui est donnée par:

$$\chi(0) = \frac{\partial P}{\partial E} = a\eta_0^2 + \chi_\infty \quad (4)$$

Des équations (2) et (4), on obtient:

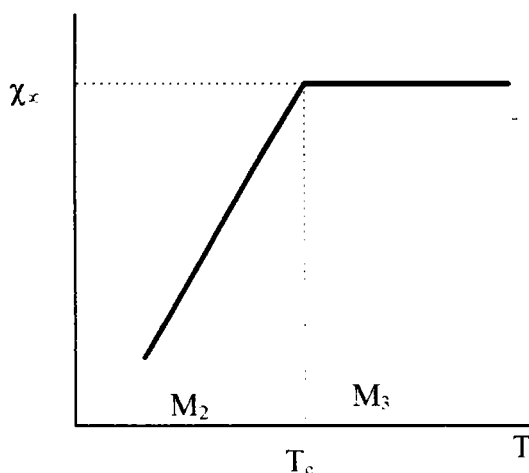
$$\chi(0) = \begin{cases} \chi_{\infty}, & T > T_c \\ \chi_{\infty} + \frac{a\alpha(T_c - T) + a^2E}{\alpha}, & T < T_c \end{cases} \quad (5)$$

La constante  $a$  représente une charge effective des atomes dont le déplacement est relié au paramètre d'ordre.

De l'équation (5), on constate que la susceptibilité statique  $\chi(0)$  présente un changement de régime à  $T = T_c$ ; quand  $\alpha < 0$ ,  $\chi(0)$  décroît dans la phase  $M_2$  quand la température diminue, mais si  $T > T_c$  (phase  $M_3$ ) alors  $\chi(0) = \chi_{\infty}$ .

La valeur de  $\chi_{\infty}$  peut dépendre légèrement de la température, via par exemple l'expansion thermique, l'amollissement de quelques modes, etc...

L'évolution de  $\chi(0)$ , donnée par l'équation (5) est similaire à l'évolution de  $\varepsilon$  à 1 MHz. La figure III 10 représente  $\chi(0)$  en fonction de la température.



Dépendance de  $\chi(0)$  en fonction de la température.  
Figure III 10.

Cette figure est en accord avec la dépendance en température de la quantité  $1/(1-\alpha)$  (figure III 9), observée expérimentalement, et qui est proportionnelle à la contribution de la fonction de Barker à la constante diélectrique statique.

### **III.3. Calcul des spectres diélectriques haute fréquence en fonction de la température et pour $x > 0.65$ .**

#### **III.3.1. Principe et hypothèses du calcul.**

D'après les résultats infrarouges de Volkov et al. (1995) , seulement deux modes sont principalement actifs dans la gamme spectrale de 1 à 100  $\text{cm}^{-1}$  (un relaxateur et un oscillateur). Ces modes fournissent la contribution principale à la permittivité statique du système ATN.

Les paramètres du relaxateur modifié ont été calculés précédemment grâce aux spectres Raman d'ATN pour  $x=65\%$  ,  $82\%$  et  $100\%$ , et grâce aux résultats diélectriques très haute fréquence ( $1-30 \text{ cm}^{-1}$ ) pour  $x=60\%$  qui ont permis de renormaliser l'intensité du relaxateur issue des mesures Raman. Ainsi, nous connaissons la dépendance en concentration et en température des paramètres de ce relaxateur modifié.

Les paramètres des oscillateurs sont eux aussi déterminés à partir des mesures infrarouges pour  $x=60\%$ . Cependant, nous ne connaissons pas précisément leur dépendance en température et en concentration. Nous sommes donc obligés d'émettre des hypothèses quand à l'évolution de ces paramètres.

Par comparaison avec les résultats Raman, il paraît raisonnable de penser que ces quatre modes infrarouges dépendent peu de  $x$  et de la température. Bien sur, il ne s'agit là que d'une première approximation, qui cependant se justifie par le fait que c'est la diffusion centrale (relaxateur) qui varie principalement en fonction de  $x$  et de la température.

Les tableaux III 1 et III 2 donnent la valeur de ces différents paramètres qui nous permettront de calculer la réponse diélectrique entre 1 et 100  $\text{cm}^{-1}$ , et les spectres infrarouges entre 30 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

x	0.65	0.82	1.00
$T_c$ (K)	375	475	530
Intensité renormalisée de $\Delta\epsilon_r$ déduite des spectres Raman à $T_c$	1.56	2.38	4.28
$\Delta\epsilon_r$ (valeur absolue)	253 <sup>(a)</sup>	386 <sup>(b)</sup>	694 <sup>(b)</sup>
$\Delta\epsilon_{\text{osc}}^{(c)}$	145	145	145
$\Delta\epsilon_{\text{total}}$	398	531	839
$\epsilon$ statique à $T_c$	456	535	773

Température de transition  $T_c$ , contribution diélectrique du relaxateur ( $\Delta\epsilon_r$ ) et du mode phononique basse fréquence ( $\Delta\epsilon_{\text{osc}}$ ) et permittivité statique  $\epsilon(0)$  dans  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  à  $T=T_c$  pour les concentrations 0.65, 0.82 et 1.00.

(a) d'après Volkov et al. (1995).

(b) déduit des résultats Raman et de la valeur de  $\Delta\epsilon_r$  pour  $x=0.65$ .

(c) supposé indépendant de  $x$ .

Tableau III 1.



x	0.65	0.82	1.00
T <sub>c</sub> (K)	375	475	530
<v <sub>r</sub> > (cm <sup>-1</sup> )	15.2	23	25
δ	0.62	0.62	0.62
v <sub>r</sub> (cm <sup>-1</sup> )	24.6	37.3	40.5
Δε <sub>r</sub>	253	386	694

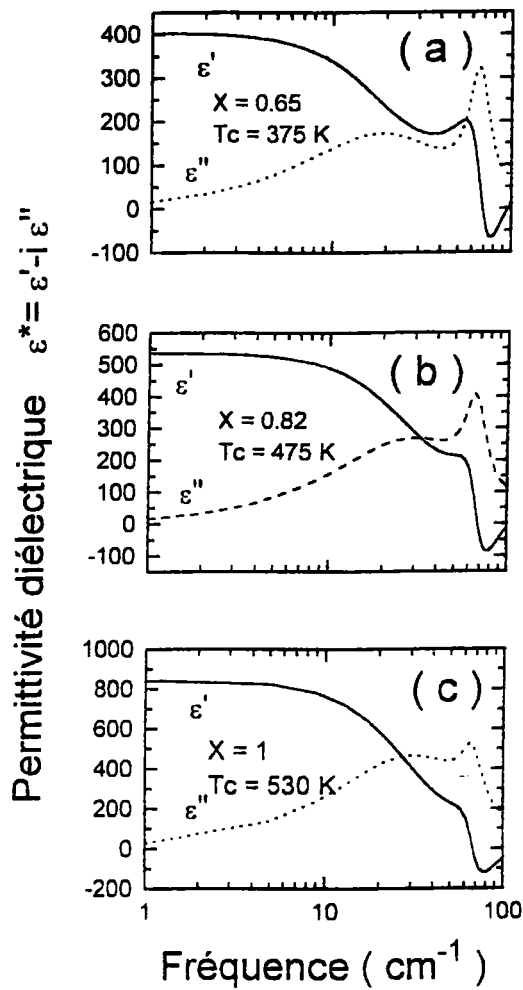
Paramètres de la fonction de Debye classique ( fréquence de relaxation <v<sub>r</sub>> et contribution à la constante diélectrique statique Δε<sub>r</sub>) et de la fonction modifiée (fréquence de relaxation v<sub>r</sub>, contribution à la constante diélectrique statique Δε<sub>r</sub> et paramètre de couplage δ) en fonction de x, à T<sub>c</sub>, utilisés pour calculer la réponse diélectrique entre 1 et 1000 cm<sup>-1</sup>.

Tableau III 2.

### III.3.2. Calcul de la dispersion diélectrique entre 1 et 100 cm<sup>-1</sup> pour différents systèmes ATN.

A l'aide des paramètres des tableaux III 1 et III 2, nous avons calculé la réponse diélectrique du système ATN pour les trois concentrations 0.65, 0.82 et 1.00, entre 1 et 100 cm<sup>-1</sup>. Le résultat de ce calcul est présenté sur la figure III 11 pour un calcul réalisé aux températures de Curie T<sub>c</sub>.

Notre calcul met bien en évidence que la valeur de ε' à 1 cm<sup>-1</sup> est fortement fonction de la concentration en Nb et qu'à cette fréquence, nous obtenons les valeurs déterminées, pour chaque cristal ATN, par Kania à 1 MHz. Cela montre très clairement que les modes optiques et surtout le mode relaxateur symbolisé par la « bosse » diélectrique dans ε'' vers 20-30 cm<sup>-1</sup>, fournissent la contribution essentielle à la permittivité du système.



Réponse diélectrique entre 1 et 100  $\text{cm}^{-1}$  du système ATN pour les concentrations 0.65, 0.82 et 1.00, calculé à partir des travaux de Volkov et al. (1995) et des ajustements des spectres Raman.

Figure III 11.

### III.3.3. Dépendance en température des susceptibilités diélectriques $\epsilon'$ et $\epsilon''$ .

Notre modèle nous permet également de calculer les dépendances en températures des dispersions des susceptibilités diélectriques  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$ , notamment celle de la contribution du relaxateur. Un exemple de résultat de calcul obtenu pour  $\text{AgNbO}_3$

est représenté sur la figure III 12 pour une gamme de température allant de 373 K à 553 K (valeur de  $T_c$ ). On constate sur la courbe de  $\epsilon'$  et aux basses fréquences ( $2 \text{ cm}^{-1}$ ) l'augmentation progressive de la constante diélectrique, parfaitement conforme aux données expérimentales de la constante statique. Par ailleurs, la susceptibilité imaginaire admet un comportement voisin de celui déduit par M. Petzelt à partir de résultats de spectroscopie infrarouge et submillimétrique (communication privée).

### III.3.4. Calcul du spectre de réflectivité infrarouge.

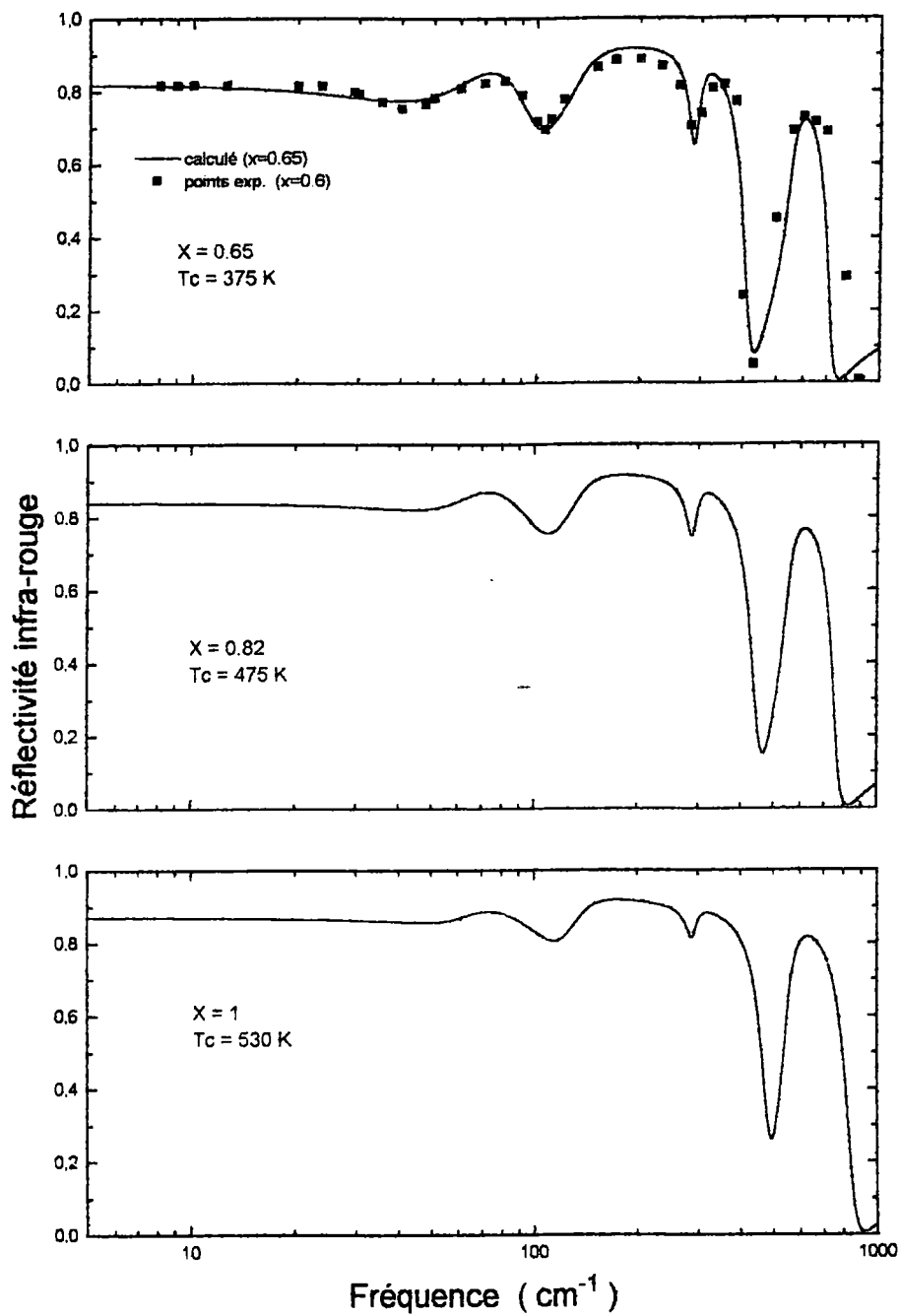
Toujours à l'aide de ces mêmes paramètres, il a été possible de calculer les spectres de réflectivité infra rouge (figure III 12). Sur cette figure, une comparaison avec les résultats de Volkov pour  $x=0.6$  a été effectuée.

Enfin, sur la figure III 13, nous avons calculé la réponse diélectrique de  $\text{AgNbO}_3$  pur en fonction de la température, entre 1 et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Le spectre de réflectivité infrarouge se calcule à partir de  $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$  par la formule:

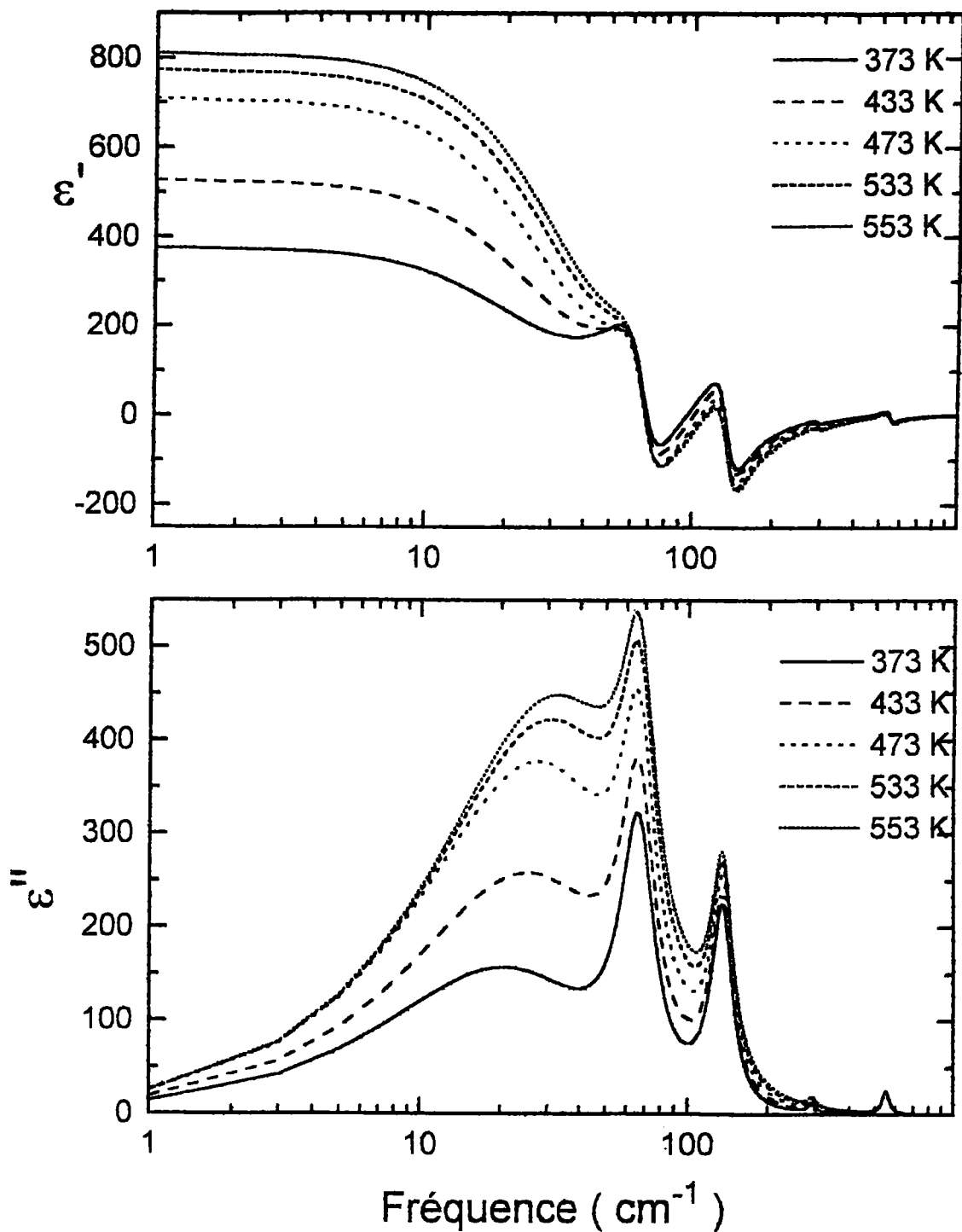
$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2$$

Pour tracer le spectre de réflectivité, il faut calculer en premier lieu  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  dans la gamme fréquentielle  $20\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ . Sur cette plage, la dispersion diélectrique peut être modélisée par quatre oscillateurs dont les fréquences, les amortissements et les intensités sont données dans le tableau III 2. A basse fréquence ( $1\text{-}30 \text{ cm}^{-1}$ ), la dispersion diélectrique provient de la présence de la relaxation (fonction de Debye modifiée dont les paramètres sont donnés dans le tableau III 1).



Spectres de réflectivité infrarouge de ATN pour  $x=0.65$ ,  $0.82$  et  $1.00$ , calculés à partir de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  déduits des mesures Raman et des mesures de Volkov et al (1995).

Figure III 12.



Réponse diélectrique de  $\text{AgNbO}_3$  pur en fonction de la température, entre 1 et 1000  $\text{cm}^{-1}$ .

Figure III 13.

# IV. Conclusion.

L'étude en spectroscopie Raman sur le système ATN effectuée par Hafid et al. (1992) avait été interprétée par l'hypothèse d'un relaxateur haute fréquence fortement couplé au mode optique situé aux environs de  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

Néanmoins, compte-tenu du fait qu'un spectre de diffusion lumineux basse fréquence (quasi-élastique) pouvait avoir des origines différentes que celle d'une relaxation, il nous a semblé indispensable de valider nos hypothèses précédentes par:

- des mesures complémentaires en spectrométrie diélectrique micro-ondes
- une analyse systématique permettant d'interpréter comparativement les mesures diélectriques, les mesures Raman.

Les nouvelles explorations de la réponse diélectrique des systèmes ATN réalisées à notre demande dans les universités de Vilnius et de Moscou ont permis de valider:

- l'existence d'une dispersion diélectrique particulièrement intense aux hautes fréquences
- la fréquence élevée de cette dispersion ( de  $20$  à  $30 \text{ cm}^{-1}$ )
- l'absence de toute dispersion en dessous de la gamme du  $\text{cm}^{-1}$
- le comportement en température et en concentration de Nb de cette dispersion.

Un des premiers intérêts de cette étude réside dans le fait que la solution solide ATN constitue un système dans lequel il est possible, en intervenant soit sur la température, soit sur la concentration en Nb, d'ajuster parfaitement la constante diélectrique, qui restera stable du statique jusqu'aux fréquences de l'ordre de 30 GHz. Le domaine de valeur ajustable s'étale entre 100 et 700, et est parfaitement compatible avec des applications diélectriques dans la gamme micro-onde.

La nouvelle interprétation des mesures diélectriques et des spectres Raman, sur la base de deux modèles de fonction réponse, nous permet d'arriver aux résultats suivants:

La forte diffusion centrale dans les spectres Raman dépend fortement de la température et de la concentration en niobium.

Une nouvelle exploration de la réponse diélectrique du système ATN (Volkov et al. , 1995) a montré qu'il n'existe pas de dispersion en dessous de  $1 \text{ cm}^{-1}$  et que la dispersion à plus haute fréquence présente un caractère relaxationnel.

Nous avons testé deux types de fonctions réponses pour décrire la diffusion centrale et calculer la réponse diélectrique sur une vaste gamme de fréquence ( $1\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ).

On observe cependant dans le système ATN que le mécanisme de la transition de phase  $M_2\text{-}M_3$  est difficile à cerner exactement car les deux types de fonctions réponses testés permettent de décrire la transition. Mais il est clair que le mouvement des ions niobium a un caractère relaxationnel et que cette transition ne s'explique pas simplement par un mode mou optique. (comme dans KTN, par exemple.)

Pour interpréter ce fait, il faut remarquer que l'ion  $\text{Ag}^+$  présente une électronégativité similaire à celle des ions niobium et tantale. Il perturbe donc fortement l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ , siège de la ferroélectricité dans de nombreux niobates à structure pérovskite où l'on observe également souvent la présence d'un mode mou et d'un pic central ayant pour origine le niobium.

## **SECTION C**

**Etude comparative des  
systèmes à structure  
pérovskite et tungstène-  
bronze**



# I. Introduction.

Dans les deux sections précédentes de cette thèse, nous avons présenté nos résultats expérimentaux et théoriques sur deux systèmes à octaèdres d'oxygène de structure différente:

- le système tungstène-bronze: par une étude de la dynamique cristalline et de propriétés non-linéaires du cristal non-stoechiométrique KLN.
- la solution solide pérovskite: par une étude des propriétés dynamiques et diélectriques de ATN.

Dans cette section nous ambitionnons de faire une comparaison plus étroite des propriétés précédemment mentionnées, de les analyser de façon plus étendue et d'en tirer des conclusions plus larges sur le rôle des aspects structuraux d'une part, et de l'influence particulière de l'ion Nb d'autre part, notamment quant aux susceptibilités diélectriques dans toute la gamme de fréquence intéressant l'électro-optique et l'optique non linéaire.

Les structures pérovskite et tungstène-bronze présentent des points communs et des différences. Les deux systèmes sont construits sur la base de chaînes d'octaèdres d'oxygènes centrés le plus souvent par des ions 3 à 5d des colonnes IVB et VB du classement périodique tels que les ions isovalents  $\text{Nb}^{5-}$  et  $\text{Ta}^{5-}$ . Ces octaèdres sont reliés entre eux par leurs sommets. Pour les pérovskites, ces chaînes se font le long des trois axes cubiques ou pseudo-cubiques alors que pour les tungstène-bronzes ces chaînes ne se forment que le long de l'axe quadratique c. Dans ce cas, la structure dans le plan (a,b) est beaucoup plus complexe et est très différente de celle des pérovskites.

Il est également possible dans les deux familles de modifier la nature de l'ion placé au centre de l'octaèdre: nous nous limitons dans notre analyse au cas le plus usuel des ions  $\text{Nb}^{5-}$  et  $\text{Ta}^{5-}$ . Ces substitutions modifient fortement certaines propriétés physiques (température de transition de phase, présence ou absence de ferroélectricité, propriétés non-linéaires).

De même, il est possible de modifier l'environnement de ces groupements d'octaèdres, ce qui donne toute une famille de cristaux tels que  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{NaTaO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$ ,  $\text{AgNbO}_3$  et  $\text{AgTaO}_3$  pour les pérovskites et SBN ( $\text{Sr}_y\text{Ba}_{1-y}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), KLN ( $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$ ), BNN ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ), KSN ( $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ ) pour les tungstène-bronzes.

Sur la base des investigations menées dans les deux sections précédentes, sur celles réalisées au laboratoire sur d'autres systèmes tels que par exemple  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{KTaO}_3$  et leur solution solide KTN, ainsi que de données de la littérature, nous tenterons dans la suite d'étudier de façon plus générale comment les trois points mentionnés précédemment:

- \* ordonnancement des octaèdres
- \* nature de l'ion central
- \* environnement proche de l'octaèdre,

influencent les propriétés physiques des systèmes pérovskites et tungstène-bronzes.

Dans cette étude, nous nous focaliserons plus particulièrement sur les propriétés suivantes:

- la séquence des transitions de phase et la valeur de la température de Curie
- la nature et le mécanisme des transitions structurales
- le comportement dynamique, donc le spectre Raman, et la fonction diélectrique
- le comportement optique notamment non-linéaire.

## **II. Etude comparative sur la base des données expérimentales entre pérovskites et tungstène-bronzes.**

### **II.1. Séquence des transitions de phase et température de Curie.**

*Rappelons d'abord dans les deux tableaux qui suivent les propriétés de transition de phase dans différents systèmes à structure pérovskite et tungstène-bronze.*

## II.1.1. Transitions de phase dans des systèmes tungstène-bronze.

Le tableau II-1 résume les différents résultats publiés dans la littérature concernant les diagrammes de phase de différents systèmes tungstène-bronze:

		T (°C)										
		-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	
$K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$	Tc								430-550			
KLN	Phase				F						P	
$Sr_2NaNb_5O_{15}$	Tc			-50			266					
SNN	Phase	?			F				P			
$Sr_2KNb_5O_{15}$	Tc					156						
KSN	Phase		F				P					
$Sr_2RbNb_5O_{15}$	Tc					139						
SRN	Phase		F					P				
$Sr_2TlNb_5O_{15}$	Tc					195						
STN	Phase		F					P				
$Ba_2KNb_5O_{15}$	Tc							392				
KBN	Phase		F								P	
$Ba_2AgNb_5O_{15}$	Tc							425				
BAN	Phase				F						P	
$Ba_2LiNb_5O_{15}$	Tc						277					630
BLN	Phase		AF					F				
$SrBaNb_5O_{15}$	Tc					50-200						
SBN	Phase			F				P				
$Ba_2NaNb_5O_{15}$	Tc		-163					300		560		
BNN	Phase	F			F				F			P

Phases et températures de transition de phase pour différents composés tungstène-bronze. Les données expérimentales sont tirées des tables Landolt-Börnstein. Dans KLN, le site c est occupé par Li.

Tableau II-1.

## II.1.2. Transition de phase dans des systèmes pérovskites.

Le tableau II-2 résume les différents résultats publiés dans la littérature concernant les diagrammes de phase de différents systèmes pérovskites (ou proche) contenant des ions Nb ou Ta:

	T(°C)	-300	-200	-100	0	100	200	300	400	500	600	700	800
KNbO <sub>3</sub>	Tc				-10			225		435			
	Phase		F				F		F		P		
KTaO <sub>3</sub>	Tc												
	Phase						P						
NaNbO <sub>3</sub>	Tc				-20			365		572	642		1420
	Phase		FE				AFE		P				
NaTaO <sub>3</sub>	Tc								480	550	630		
	Phase			FE									
AgNbO <sub>3</sub>	Tc					67		280	350	407	580		
	Phase		F(faible)				P	P	P	P	P		
AgTaO <sub>3</sub>	Tc				-93				370	430	500		
	Phase		F(très faible)				P		P	P		P	
LiNbO <sub>3</sub>	Tc												1210
	Phase			F									
LiTaO <sub>3</sub>	Tc										665		
	Phase				F							P	

Phases et températures de transition de phase pour différents composés pérovskites et illménites LiNbO<sub>3</sub> et LiTaO<sub>3</sub>. Les données expérimentales sont tirées des tables Landolt-Börnstein.

Tableau II-2.

## II.1.3. Commentaires et éléments d'analyse.

On observe que, dans une grande majorité des cas, les composés de la famille des tungstène-bronzes ne présentent qu'une seule transition d'une phase paraélectrique haute température à une phase ferroélectrique basse température.

Rapprochons cette observation du fait que les composés à structure tungstène-bronze possèdent des chaînes d'octaèdres uniquement le long de leur axe c qui est l'axe polaire. Ces chaînes ont un caractère unidimensionnel.

A notre connaissance, il n'y a que trois exceptions: SNN, BLN et BNN, présentant des transitions de phase plus nombreuses. On notera dans ces substances la présence d'ions Li<sup>-</sup>(0.6 Å) et Na<sup>-</sup>(0.95 Å) dont le rayon ionique est sensiblement plus faible que les ions K<sup>-</sup>(1.33 Å), Sr<sup>2-</sup>(1.13 Å), Ba<sup>2-</sup>(1.35 Å) et Ag<sup>-</sup>(1.26 Å). Nous discuterons les éventuelles conséquences de cette remarque sur les propriétés de transition de phase.

Par ailleurs les composés pérovskites présentés ont souvent beaucoup plus de transitions de phase que les systèmes tungstène-bronzes. C'est le cas pour KNbO<sub>3</sub>,

$\text{AgNbO}_3$  et  $\text{NaNbO}_3$ . Rappelons également que les cristaux à structure pérovskite  $\text{ABO}_3$  présentent des chaînes d'octaèdres  $\text{BO}_6$  qui s'étendent dans les trois directions de l'espace.

En effet, nous verrons par la suite que cette propriété (nombre de transition) est liée au fait que l'on a dans ces matériaux pérovskites des chaînes d'octaèdres dans les trois directions de l'espace d'une part, et que ces transitions sont fortement influencées par les ions environnant les chaînes octaédriques.

D'autre part, nous voyons clairement dans le tableau II-2:

\* l'influence du rapport Nb/Ta sur les valeurs des températures de transition de phase. En effet  $T_c$  augmente avec la concentration de Nb.

\* l'influence des ions A sur la séquence et la nature des transitions de phase.

## **II.2. Influence de la substitution Nb-Ta sur la nature de la transition de phase et le comportement diélectrique dans le système pérovskite.**

### **II.2.1. Substitution Nb/Ta.**

Nous pouvons observer dans le tableau II-2 concernant le système pérovskite que la substitution de l'ion central Nb ou Ta avait une influence essentielle sur la séquence des transitions de phase structurales et la valeur des températures de transition.

Comme nous l'avons étudié de façon systématique dans la section B sur le système ATN, cette substitution a des conséquences plus larges notamment:

- le comportement diélectrique en fonction de la température
- la dispersion diélectrique
- le comportement dynamique (spectres des relaxations et spectres de phonons)

En fait, nous avons constaté dans l'étude du système ATN qu'au voisinage d'une des transitions particulières, il se produisait une « anomalie » diélectrique fortement fonction du taux de substitution de l'ion  $\text{Nb}^{5-}$  par l'ion  $\text{Ta}^{5-}$ .

Dans cette section, à partir du rappel des phénomènes étudiés dans ATN, nous allons regarder de façon plus précise ces aspects pour d'autres composés des familles considérées et tenter de les analyser.

## II.2.2. Rappels des résultats obtenus et des analyses proposées sur le système ATN.

La figure II-1 de la section B présente l'évolution de la permittivité diélectrique à 1 MHz du système ATN pour différents rapports de concentration Nb-Ta.

On observe que la substitution de l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  par l'ion  $\text{Ta}^{5+}$  modifie fortement la séquence des transitions de phase et l'évolution de la permittivité diélectrique. Des concentrations croissantes en Tantale diminuent la valeur des températures de transition de phase. La réponse diélectrique prend des valeurs plus faibles et présente de moins en moins de variations en fonction de la température, pour arriver finalement ( $\text{AgTaO}_3$ ) à une décroissance quasi monotone.

Nous avons vu dans la section B de la thèse que l'importante anomalie diélectrique du système ATN (vers  $280\text{ }^\circ\text{C}$  -  $530\text{ K}$ ) a pour origine un mouvement très haute fréquence à caractère relaxionnel impliquant l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  et qui disparaît avec la substitution de cet ion par  $\text{Ta}^{5+}$ . De plus, lors de cette transition, une forte diffusion centrale apparaît dans les spectres Raman, traduisant la présence de fortes fluctuations de polarisation pour les hautes concentrations en niobium.

On constate donc que le siège du mécanisme de transition de phase est l'octaèdre d'oxygène centré par le niobium.

Par la suite, l'effet de la substitution Nb-Ta ainsi que l'effet de l'environnement de l'octaèdre sur les transitions de phases sera étudié pour d'autres pérovskites et tungstène-bronzes.

## II.2.3. Cas du système NTN.

Les figures II-1 et II-2 montrent la permittivité diélectrique du système  $\text{NaNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (NTN) pour  $x$  variant de 0 à 1. L'anomalie diélectrique semblerait se produire entre les phases paraélectrique et antiferroélectrique. La valeur de  $T_c$  diminue pour des concentrations croissantes en Ta. On observe deux régimes, selon que l'on se place pour des concentrations riches en Nb ou riches en Ta. La limite de ces deux

régimes est située vers  $x=0.45$ . Pour le régime basse concentration, il n'y a plus de dépendance linéaire entre  $x$  et  $T_c$ . De plus, la transition ne se fait plus d'une phase paraélectrique à une phase antiferroélectrique, mais vers une phase ferroélectrique.

En comparant ces mesures diélectriques avec celles du système ATN, on observe des similitudes et des différences:

- pour  $x$  supérieur à 0.46, la position de l'anomalie diélectrique évolue de façon similaire: décroissance de  $T_c$  et de la permittivité si  $x$  diminue.
- pour  $x$  inférieur à 0.46,  $T_c$  diminue mais, pour NTN, la permittivité ne décroît plus.

## II.2.4. Cas du système KTN.

Les figures II-3 et II-4 montrent l'effet de l'ion  $Ta^{5+}$  dans la séquence de transition de phase du système KTN ( $KNb_xTa_{1-x}O_3$ ). Pour une concentration croissante de Nb, la valeur des températures de transition de phase augmente. Dans le cas limite  $KTaO_3$ , il y a disparition totale de toute transition de phase.

On distingue également la présence de deux régimes pour la dépendance de  $T_c$  en fonction de  $x$ :

- pour  $x < 0.05$ , la séquence de transition de phase est très modifiée: il n'y a plus la succession des phases cubique-quadratique-orthorhombique-rhomboédrique, et  $T_c$  ne dépendent plus linéairement de  $x$ , ce qui était le cas pour des concentrations en Nb supérieures à 0.05. Pour  $x < 0.008$ , toute trace de transition de phase disparaît (figure II-4).

Dans ce système, l'influence de la substitution Nb/Ta joue également un rôle très important sur les propriétés non-linéaires. Nous rappellerons cet aspect plus spécifiquement dans la suite de ce chapitre.

## II.2.5. Analyse du système $LiTaO_3$ - $LiNbO_3$ .

Les cristaux  $LiTaO_3$  et  $LiNbO_3$  ne présentent pas à proprement parler une structure pérovskite mais appartiennent au système illménite. Cependant, ils contiennent aussi des octaèdres d'oxygène centrés par l'ion  $Nb^{5+}$  qui peut être substitué par l'ion  $Ta^{5+}$ .

Par rapport aux structures pérovskites classiques, les systèmes  $\text{LiNbO}_3$  et  $\text{LiTaO}_3$  possèdent des octaèdres d'oxygène qui sont environnés par les ions Li ayant un petit rayon ionique. Ce dernier point explique probablement la différence de structure par rapport aux pérovskites classiques, la compacité n'étant pas la même.

Sur la figure II-5, on observe que l'introduction du tantale provoque une diminution de la température de transition de phase correspondant à un maximum de la constante diélectrique. Cette transition se fait d'une phase paraélectrique haute température vers une phase ferroélectrique basse température.

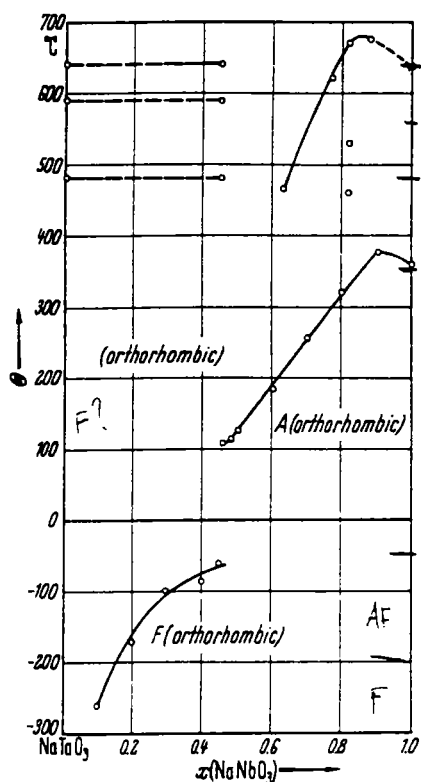


Figure II 1

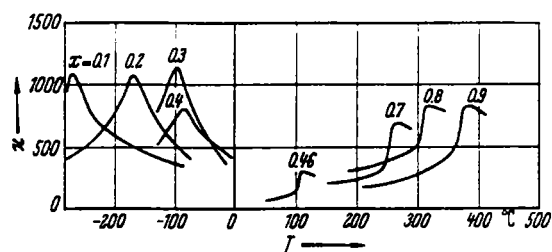


Figure II 2

Températures de transition de phase (fig. II 1) et mesures diélectriques (fig. II 2) à 440 Hz pour  $\text{Na}(\text{Ta}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ . (D'après les tables Landolt-Börnstein).



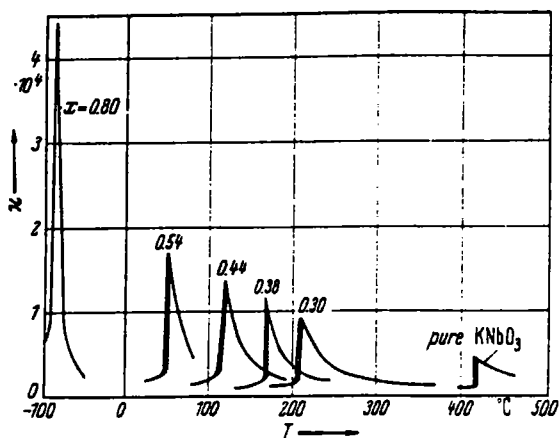


Figure II - 3: Dépendance en concentration et en température de la permittivité diélectrique mesurée à 10 kHz dans  $\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)\text{O}_3$ . (D'après les tables Landolt-Börnstein).

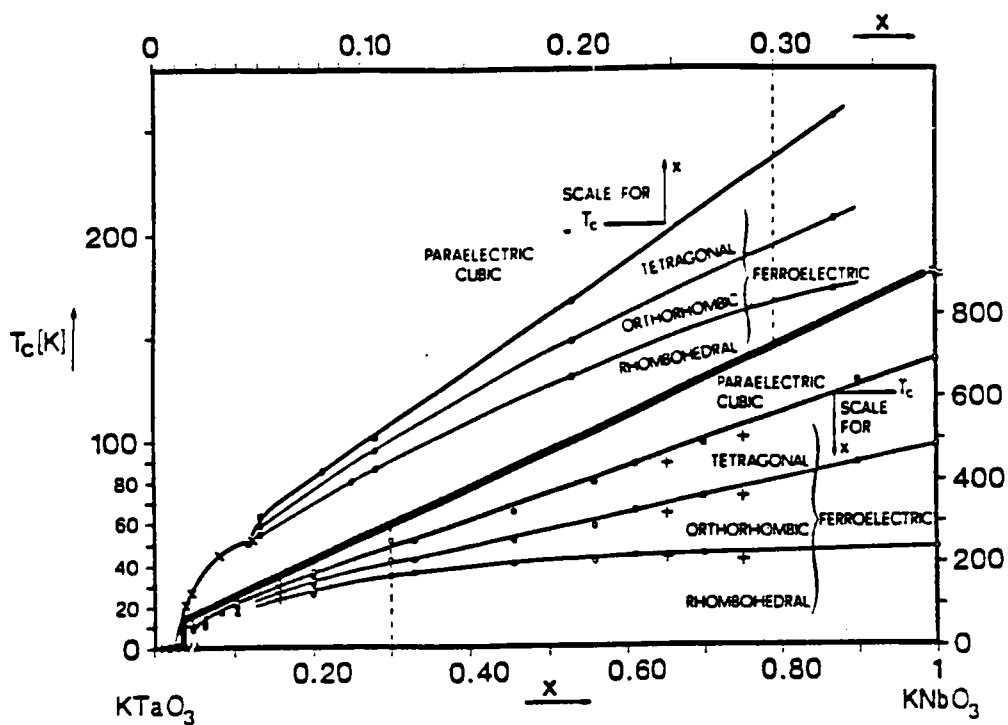


Figure II-4: Diagramme de phase de KTN (Rytz (1983)).

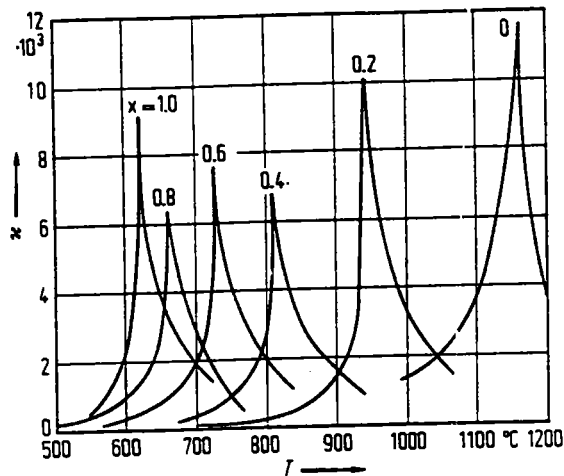
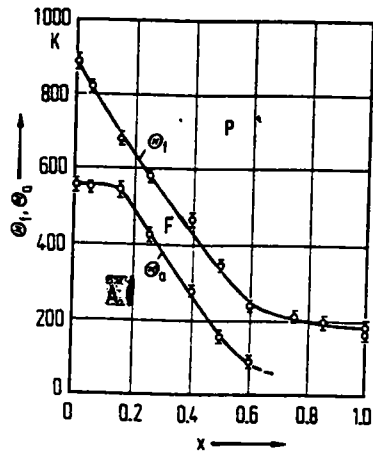


Figure II 5: Permittivité diélectrique de  $\text{LiNb}_{1-x}\text{Ta}_x\text{O}_3$  en fonction de la température, à 1 MHz.  $x$  composition dans le bain (d'après les tables de Landolt-Börnstein)

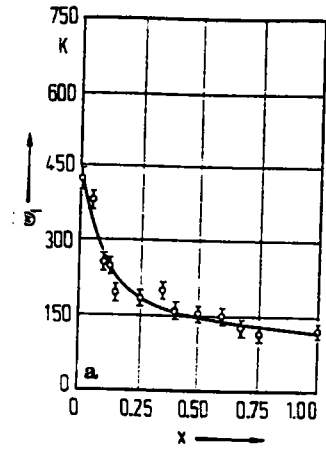
## II.3. Influence de la substitution Nb/Ta dans le système Tungstène-bronze.

### II.3.1. Etude bibliographique de quelques cristaux à structure tungstène-bronze.

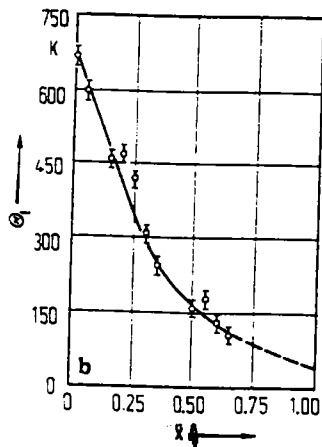
*Dans ce paragraphe et compte tenu des phénomènes précédemment analysés et relatifs à des cristaux pérovskites (ou proche), nous allons essayer d'analyser comment la substitution Nb-Ta intervient dans les structures tungstène-bronze et d'en donner quelques éléments d'interprétation. Les différentes figures sont tirées des tables Landolt-Börnstein.*



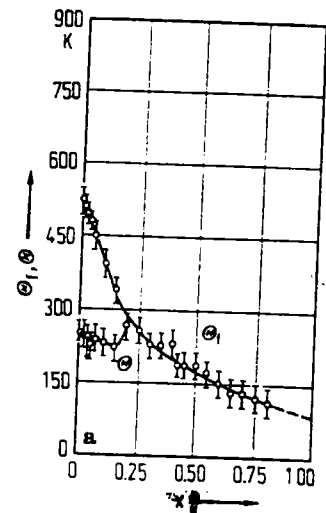
a)



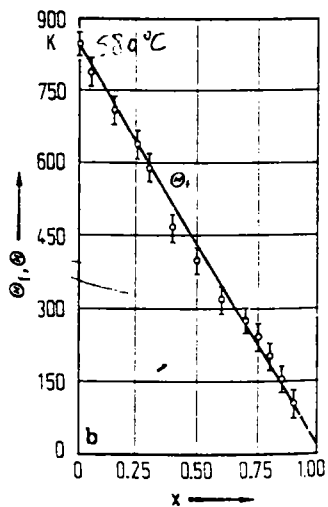
b)



c)



d)



e)

Figure II 6: Température de transition de phase en fonction de la concentration en Nb pour différents composés tungstène-bronzes. a)  $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ , b)  $\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ , c)  $\text{Ba}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ , d)  $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ ,

e)  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$  (D'après les tables Landolt-Börnstein)

-Système BLNT ( $\text{Ba}_{2.14}\text{Li}_{0.71}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ )

Ce composé présente deux transitions de phase antiferroélectrique-ferroélectrique-paraélectrique dont les températures critiques dépendent fortement de  $x$ . L'ajout de tantale diminue la valeur de  $T_{c(F-P)}$  et fait disparaître la phase antiferroélectrique. (figure II-6 a). La température de transition de phase diminue de 700 K pour  $x$  variant de 0 à 1. Elle présente deux régimes de décroissance selon la gamme de concentration  $x$ . La première zone est comprise entre 0 et 0.5, la deuxième entre 0.5 et 1.

- Système SKNT ( $\text{Sr}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ )

Comme pour le composé précédent, l'ajout de tantale diminue la valeur de  $T_c$ . On observe aussi la présence de deux régimes de décroissance de  $T_c$ . Cependant la zone d'influence du tantale est plus grande car dès que  $x > 0.25$ , on se trouve dans une zone de faible décroissance de  $T_c$  quand la composition tend vers  $\text{Sr}_2\text{KTa}_5\text{O}_{15}$ .  $T_c$  décroît d'environ 300 K pour  $x$  allant de 0 à 1 (figure II-6 b).

- Système BKNT ( $\text{Ba}_2\text{K}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ )

L'influence du tantale sur  $T_c$  est identique à tous les composés étudiés précédemment. On observe une diminution de  $T_c$  de 600 K environ si  $x$  passe de 0 à 1. Deux régimes de décroissance sont observés de part et d'autre de la concentration  $x=0.6$ , au delà de laquelle la baisse est plus lente (Figure II-6 c).

- Système SNNT ( $\text{Sr}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ )

L'évolution de  $T_c$  est similaire à celle de SKNT, cependant une transition supplémentaire a lieu pour  $x$  tendant vers zéro. Les zones de régime de décroissance de  $T_c$  sont à peu près les mêmes ( zone rapide pour  $0 < x < 0.25$  et lente pour  $0.25 < x < 1$ ) (figure II-6 d).

- Système BNNT ( $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Nb}_{1-x}\text{Ta}_x)_5\text{O}_{15}$ )

La température critique décroît linéairement quand la concentration en Ta augmente. Apparemment, il n'existe qu'un seul régime de décroissance et la température de transition de phase diminue de 580 K si x varie de 0 à 1 (figure II-6 e).

## II.3.2. Cas du système KLN et KLNT.

La figure II-7 présente l'évolution de la permittivité diélectrique le long de l'axe polaire du système KLNT ( $K_6Li_4(Nb_{1-x}Ta_x)_{10}O_{30}$ ).

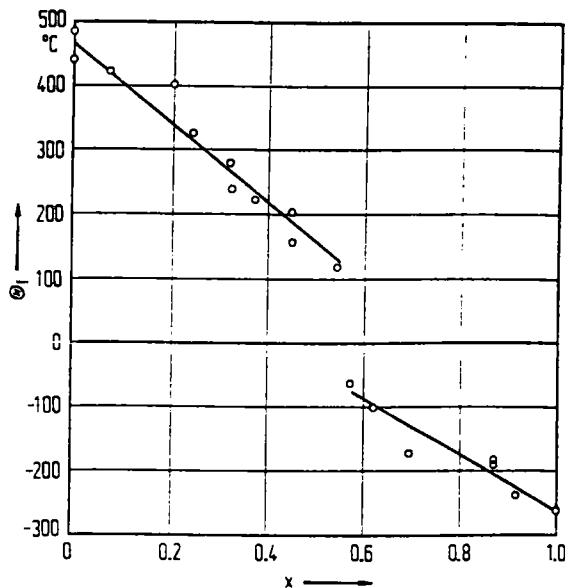


Figure II-7: Evolution de la température de transition de phase du système KLNT ( $K_6Li_4(Nb_{1-x}Ta_x)_{10}O_{30}$ ) (Fukuda et al. (1970))

La température de transition diminue de 700 K pour x variant de 0 à 1 et deux régimes de décroissance sont visibles. La première zone est obtenue pour  $x < 0.65$  (influence essentielle du niobium.) et la deuxième pour  $x > 0.65$  (prépondérance du tantale). Dans la première zone, la température de transition d'une phase paraélectrique vers une phase ferroélectrique décroît de 500 K. Dans le cas présent, il est probable que le tantale vienne se substituer au niobium à l'intérieur de l'octaèdre.

Observons les figures II-8 et II-9 qui présentent l'anomalie diélectrique de la permittivité diélectrique selon l'axe c, autour de la température de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique en fonction de l'excès de niobium dans des systèmes KLN.

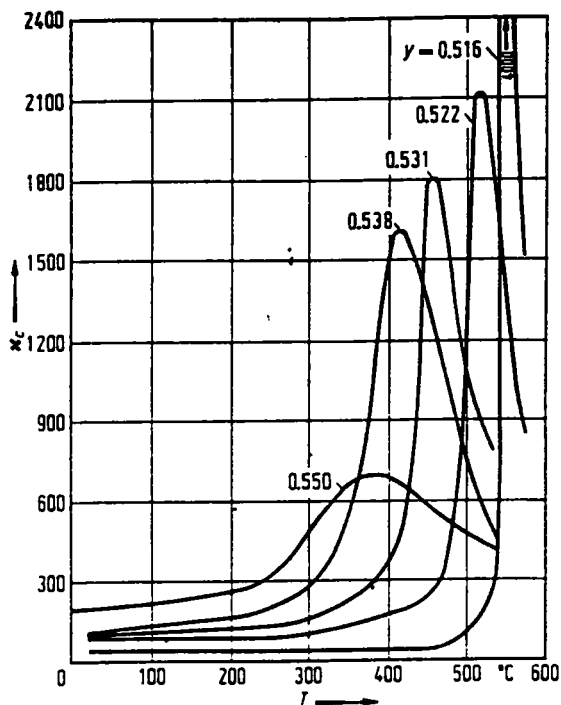


Figure II 8

Dépendance en température et en concentration de Nb de la permittivité diélectrique de KLN (Scott, 1970 et Nagai, 1973).

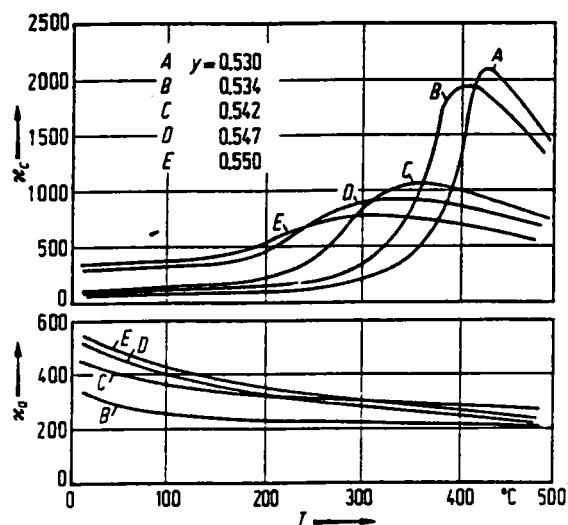


Figure II 9

Cet excès agit de la même manière que la substitution d'un ion  $Nb^{5+}$  par un ion  $Ta^{5+}$ , pour des excès croissants de Nb dans KLN. La température de transition diminue progressivement. Cependant, contrairement au cas de KLNT, l'ion  $Nb^{5+}$  supplémentaire va se placer en dehors de l'octaèdre  $NbO_6$  dans le site c occupé par le lithium (Abrahams et al. 1971). Ce site est entouré par trois octaèdres  $NbO_6$  qui se trouvent alors perturbés par la présence éventuelle d'un ion niobium interstitiel. Ceci a pour effet de perturber le caractère linéaire des chaînes d'octaèdre le long de l'axe c. Nous regarderons cet aspect plus précisément dans l'analyse des origines des non-linéarités.

Dans le cas de  $K_6Li_4(Nb_{1-x}Ta_x)_{10}O_{30}$ , les effets des chaînes étaient modifiées par la présence d'un ion  $Ta^{5+}$  le long de la séquence Nb-O-Nb-O. Si x est le pourcentage en mole de  $Nb_2O_5$  dans KLN, nous pouvons essayer de faire correspondre à cet excès de Nb une concentration équivalente d'ions  $Ta^{5+}$  qui perturberaient le même nombre d'octaèdres  $NbO_6$ .

Dans KLN, un atome de niobium supplémentaire perturbe trois chaînes d'octaèdre. Dans KLNT, un ion tantale qui se substitue à un ion niobium perturbe une

seule chaîne d'octaèdre. Ainsi, pour de faibles excès de Nb dans KLN, la loi empirique suivante permet pour un excès de Nb donné de calculer la concentration en tantale équivalente perturbant le même nombre d'octaèdres:

$$x_{\text{Ta} \text{é qui}} \approx \frac{(x_{\text{Nb excès}} \cdot 20 - 10)}{10} \cdot 3$$

Il est alors possible de comparer, pour  $x_{\text{Ta}}$  donné, l'influence de la perturbation des chaînes d'octaèdres (pour un ion tantale ou niobium supplémentaire) sur les températures de transition de phases correspondant à un maximum de la permittivité diélectrique.

### II.3.3. Comparaison des différents systèmes.

La figure II-10 représente  $T_c$  en fonction de la concentration en niobium pour ATN, NNT, KTN, KLNT, KLN.

Les températures de transition de phase considérées correspondent aux transitions qui se manifestent par une anomalie de la constante diélectrique.

On observe une décroissance linéaire des  $T_c$  pour une augmentation de la concentration en Ta. Pour KLNT, KTN et NNT, entre 0 et 0.5, les valeurs de  $T_c$  sont quasi identiques.

ATN a une température de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  plus basse. Le processus de transition n'est peut-être pas le même dans ATN par rapport aux autres composés. Il faut aussi rappeler que l'environnement des octaèdres  $\text{NbO}_6$  ou  $\text{TaO}_6$  dans ATN est différent: l'ion  $\text{Ag}^-$  a une électronégativité beaucoup plus forte que Li, K, Sr, Ba et Na ce qui pourrait perturber plus fortement l'octaèdre du fait de la présence de liaisons à caractère plus covalent avec les ions oxygènes. Les transitions dans ATN ayant lieu à des températures supérieures sont de nature antiferrodistorsives (Hafid, 1987).

KLN, avec un excès de Nb présente une température de transition de phase qui décroît comme celle de KLNT (en traduisant l'excès de Nb en équivalent Ta). En fait, il est probable que les températures de transition de KLN et KLNT soient identiques, car pour  $x_{Ta}=0$ , KLNT devrait être identique à KLN pur et stoechiométrique. En fait les échantillons de Fukuda (1970) (KLNT avec  $x_{Ta}=0$ ) ne sont peut-être pas stoechiométriques, d'où des températures de transition de phase plus basses.

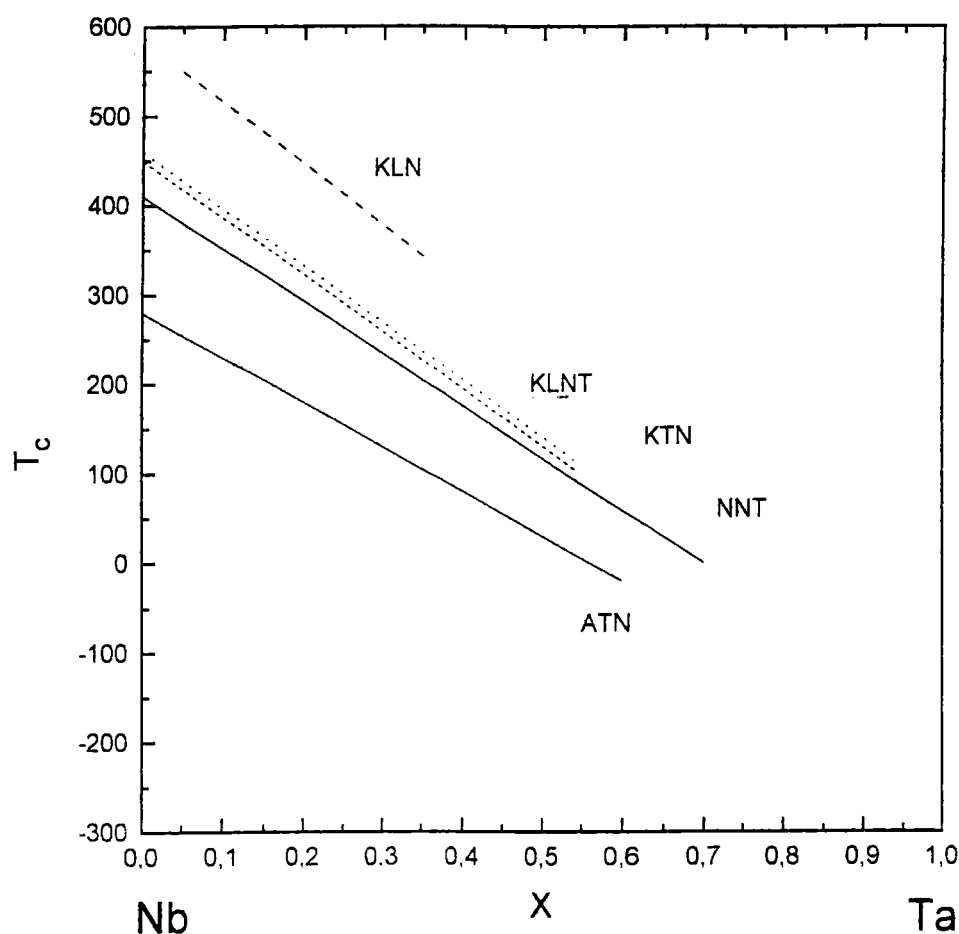


Figure II-10: Températures de transition de phase ferroélectrique-paraélectrique en fonction de la composition en Ta pour NNT, KTN, KLNT et KLN. Les températures de transition de phase  $M_2$ - $M_3$  pour ATN sont également représentées.



## **II.4. Etude comparative des spectres de diffusion lumineuse par des systèmes pérovskites et tungstène-bronzes.**

### **II.4.1. Système pérovskite.**

*Les spectres de diffusion lumineuse des systèmes pérovskites sont souvent caractérisés par:*

- *une forte diffusion quasi-élastique*
- *un spectre Raman du second ordre*
- *un mode phononique basse fréquence mou*

#### ***II.4.1.1. Diffusion quasi-élastique.***

Dans ATN, nous avons mis en évidence une forte composante centrale, dépendant de la concentration en Nb qui se manifeste lors de la transition  $M_2$ - $M_3$ . Cette diffusion a été interprétée comme étant issue d'un couplage entre un mode optique et le bain de phonons acoustiques qui provoque l'apparition d'une composante centrale dans les spectres Raman (voir section B).

Le système KTN est connu pour présenter de fortes diffusions centrales à basse fréquence dans ses spectres Raman. Ces diffusions ont été interprétées comme étant issues de processus relaxationnels couplés avec des modes mous, induites par la présence de l'ion  $Nb^{5+}$  (Kugel, 1991, Bouziane et al. 1992, 1994, Fontana 1985).

Le système LNT, qui n'a pas à vrai dire une structure pérovskite présente lui aussi une forte diffusion centrale que Y.Okamoto et al. (1985) et Ming-sheng Zhang et al. (1986) ont pu décrire avec le même type de fonction réponse utilisée pour analyser les spectres de KTN et ATN.

### II.4.1.2. Spectres Raman du second-ordre.

Une autre caractéristique extrêmement intéressante observée dans le spectre Raman de système pérovskite  $ABO_3$  concerne l'éventuelle apparition, dans la phase paraélectrique d'un intense spectre Raman.

Un tel spectre a été observé et largement étudié dans le système KTN, ( Fontana et al. (1990)) , dans  $BaTiO_3$  ( Jannot et al. (1981))  $SrTiO_3$  (Shapiro et al. (1972)) mais aussi dans  $AgTaO_3$  et le système ATN (Hafid, 1987). Par contre, aucune manifestation particulière n'est observée dans les systèmes pérovskite à base de plomb ( $PbTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  et leur solution solide PZT (Roleder et al. (1990)),  $PbHfO_3$  ( Jankovska-Sumara et al.( 1995))

La figure II-11 (Hafid 1985) représente les spectres Raman mesurés dans les phases paraélectriques de  $KTaO_3$  (300 K),  $AgTaO_3$  (775 K) ainsi qu'un spectre théorique sur lequel nous reviendrons par la suite.

L'apparition de ce spectre dans une phase présentant un centre d'inversion (cubique) est due au caractère de second ordre de ce spectre.

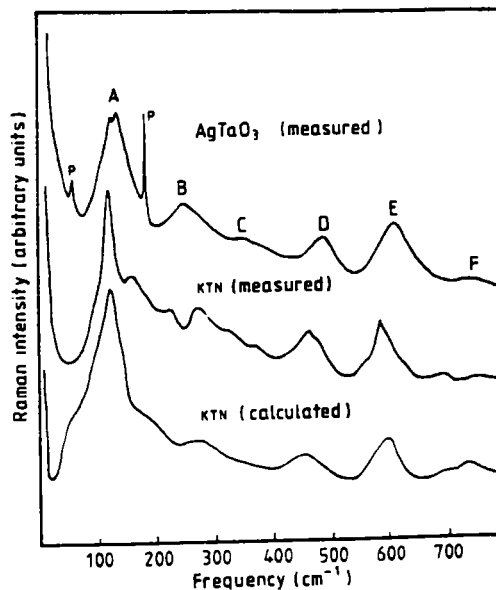


Figure II.11: Spectres Raman expérimentaux et calculés pour KTN ( $x=0.008$ ) (300 K),  $AgTaO_3$  (775 K) dans la phase cubique. (Hafid, 1985)

### II.4.1.3. Apparition de mode ferroélectrique mou.

Dans le système pérovskite subissant des transitions de phase structurales (réelles comme dans KTN ou  $\text{PbTiO}_3$ , ou naissante comme dans  $\text{KTaO}_3$ ), il a été observé l'apparition d'un mode de vibration du réseau ferroélectrique mou, comme par exemple:

- dans  $\text{KTaO}_3$  et KTN au faible concentration de Nb (Figure II.12)
- dans  $\text{KNbO}_3$
- dans  $\text{PbTiO}_3$  (Figure II.13) ( Fontana et al (1991))

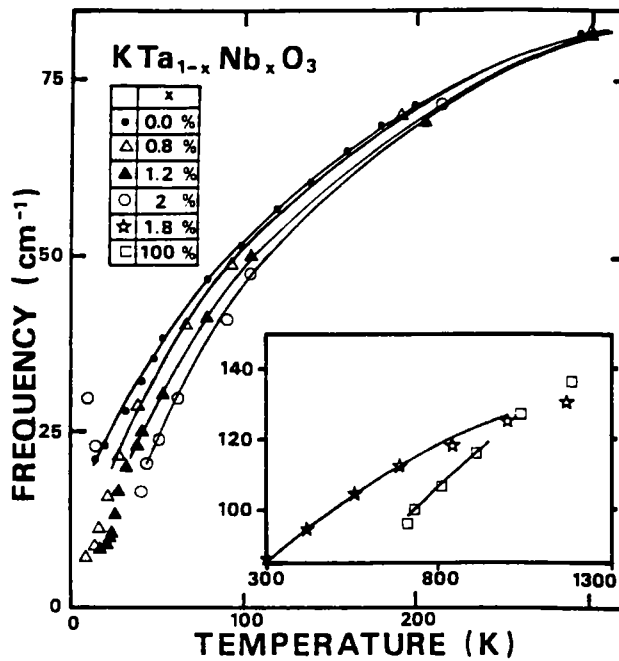


Figure II-12: Mode mou dans le système KTN. (Kugel, 1991)

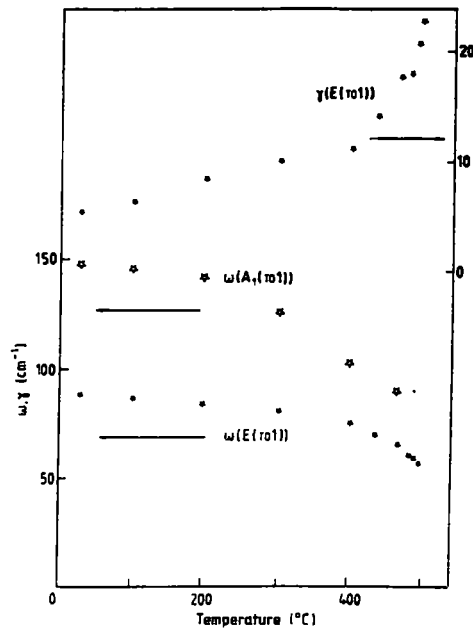


Figure II-13: Dépendance en température des fréquences des modes  $E(TO_1)$  et  $A_1(TO_1)$  et de l'amortissement du mode  $E(TO_1)$  pour  $PbTiO_3$ . (Fontana, 1991)

Comme cela est clairement mis en évidence, sur la figure II.12, le mode ferroélectrique mou est d'autant plus amolli que la concentration de Nb est plus importante. Un des mécanismes essentiels de la transition PE-FE étant l'instabilité du réseau cristallin reflétée par ce mode mou, on peut affirmer que le Nb rend le « réseau plus instable » et favorise la transition de phase vers la phase FE. L'ion  $Ti^{5+}$  dans  $BaTiO_3$  et dans  $SrTiO_3$  présente la même propriété. Par contre il est empêché de fonctionner de façon identique dans le système  $PbTiO_3$ .

Nous reviendrons, dans les sections correspondant aux interprétations des propriétés non-linéaires, sur les explications des mécanismes:

- activant le spectre Raman du second ordre
  - justifiant le mode mou,
- car ces mécanismes sont aussi à l'origine des fortes non linéarités optiques

## II.4.2. Système tungstène-bronze.

Pour le composé KLNT, nous ne disposons pas de spectres Raman. KLN et KSN ont été étudiés par Clarke et Siapkis (KSN et KLN) et dans la section A (KLN).

Les spectres des composés à structure tungstène-bronze, formée à base octaèdres  $\text{NbO}_6$  présentent également une diffusion centrale marquée autour de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique.

Pour KLN, cette diffusion est interprétée comme étant due à un mode mou suramorti. Cependant, il n'est pas possible de savoir s'il existe un mode central supplémentaire issu d'un éventuel couplage d'un mode mou avec le bain de phonons acoustiques, de façon similaire aux pérovskites, tel KTN.

De plus, il n'a pas été possible d'analyser cette diffusion centrale pour des cristaux de KLN éloignés de la stoechiométrie. Cependant, de fortes variations d'intensité dans la partie basse fréquence des échantillons avec  $x > 54\%$  mole  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  n'ont pas été observées.

Aucune indication sérieuse permettant d'affirmer l'activation de spectre de second ordre ne peut être faite.

## II.5. Conclusion sur cette étude comparative.

Des rappels bibliographiques des propriétés de transition de phase de cristaux à structures pérovskites et tungstène-bronzes, découlent un certain nombre de faits expérimentaux, que nous tenterons d'analyser par comparaison des propriétés structurales et des atomes constitutifs, de ces deux familles de matériaux, possédant des octaèdres  $\text{XO}_6$  où  $\text{X}=\text{Nb}$  ou  $\text{Ta}$ .

Le tableau suivant résume ces observations:

Propriétés des transitions de phase.	Structure cristallographique et nature des atomes.
- nature de la transition, présence ou absence de ferroélectricité.	* la ferroélectricité est favorisée par la présence de l'ion $\text{Nb}^{5-}$ à l'intérieur de l'octaèdre d'oxygène. En effet, pour de nombreux cristaux à structure pérovskite ou tungstène bronze, l'ajout de $\text{Ta}^{5-}$ va diminuer la ou les valeurs des $T_c$ , jusqu'à parfois faire disparaître toute trace de ferroélectricité. Dans KLN, l'ajout de Nb va occuper le site

	<p>Li (hors de l'octaèdre <math>\text{NbO}_6</math>), et diminuer la valeur de <math>T_c</math>.  Le niobium favorise la présence de diffusions basses fréquence à caractère relaxationnel. Les spectres Raman des pérovskites à basse de tantale sont du second ordre. La ferroélectricité se manifeste par la présence d'un mode mou.</p>
<p>- nombre de transitions de phase.</p>	<p>* Le nombre de transition de phase semble en général plus élevé pour les pérovskites que pour les tungstène-bronzes. Nous verrons qu'il est peut-être possible d'expliquer ce fait par la présence dans les pérovskites de chaînes Nb-O-Nb dans les trois directions de l'espace alors que dans les tungstènes-bronzes, il n'existe qu'une seule direction de chaîne Nb-O-Nb (axe c), ce qui diminue les degrés de liberté de l'ion <math>\text{Nb}^{5-}</math>.  L'environnement de l'octaèdre pourra également jouer un rôle sur le nombre et la séquence de transition de phase (influence du rayon ionique, de l'électronégativité, de la polarisabilité des ions ).</p>

# III. Éléments d'interprétation des observations expérimentales.

## III.1. Aspects structuraux, transitions de phases, propriétés non-linéaires dans les pérovskites.

### III.1.1. Considérations basées sur les rayons ioniques.

Dans une structure pérovskite  $ABX_3$  idéale, tous les ions A, B et X sont en contact. Cependant, dans la réalité, il existe trois types de structures selon le rayon ionique de A, B et X. (Kassan et Naish, 1985):

- type I: A et X sont en contacts, B est libre: l'octaèdre  $X_6$  est bloqué.
- type II: B et X sont en contacts, B est bloqué: l'octaèdre  $X_6$  peut bouger.
- type III: seuls les ions X sont en contacts, A et B sont libres.

D'autres types de structures existent mais dans la pratique, les composés pérovskites peuvent se classer dans ces trois familles. Nous pouvons donner quelques exemples: KTN appartient à la famille I, ATN est à la limite des familles I et II. Ce classement fait apparaître un point important: l'existence de degrés de libertés pour les ions dans les pérovskites réelles va induire des fluctuations de la position des ions B, des octaèdres  $X_6$ , et du cube  $A_8$ . Ceci se manifeste par exemple par des diffusions diffuses dans les clichés R.X. mono Laué (Kassan et Naish, 1985).

Kassan et Naish ont repris le modèle de Comes Lambert et Guinier (1970) (CLG) qui expliquait la présence de diffusions diffuses dans les clichés mono-Laué de  $KNbO_3$ : ces diffusions avaient pour origine une chaotisation des chaînes Nb-O-Nb. Dans ce modèle, les atomes B occupent aléatoirement un double puits de potentiel; les chaînes

sont couplées entre elles ce qui définit une température de transition de phase  $T_c$  grâce à un modèle d'interaction du type modèle d'Ising.  $T_c = V\Delta^2/k$  où  $\Delta$  est un déplacement,  $V$  une intégrale d'échange et  $k$  la constante de Boltzmann.

Kassan et Naish (1985) ont apporté des améliorations au modèle CLG pour  $\text{KNbO}_3$ : les chaînes B-X-B sont considérées comme infinies, et elles interagissent entre elles, il y a couplage entre les amplitudes d'oscillations des sous-chaînes et des déplacements relatifs. L'oscillation des chaînes dans un double puits de potentiel est décrit par le modèle d'Ising.

En prenant l'exemple de  $\text{KNbO}_3$ , qui est du type I (ion Nb présentant trois degrés de liberté), Kassan et Naish (1985) ont montré dans leur modèle que la présence de chaînes Nb-O-Nb dans les trois directions de l'espace provoque trois transitions de phases cubique-tetragonale-orthorhombique-rhomboédrique, du fait de la diminution successive des trois degrés de liberté des ions  $\text{Nb}^{5+}$  lorsque la température diminue ( $\text{O}^{2-}$  bouge aussi, mais il est couplé au déplacement de  $\text{Nb}^{5+}$ ).

Pour ATN, on retrouve trois transitions principales C-T, T-O et O-M avec des  $T_c$  très proches. Comme ATN est proche du groupe II, ces transitions sont de nature très différente que celles de KTN. Elles sont de nature antiferrodistorsive car elles impliquent des rotations d'octaèdre d'oxygène. Par ailleurs, leur appartenance partielle à la famille I autorise des déplacements de l'ion B ce qui justifie notamment la relaxation importante de l'ion Nb. (Hafid (1987) et Denoyer (1977))

En résumé, l'idée principale à tirer des travaux de Kassan et Naish est que la présence de degrés de liberté dans les trois directions de l'espace va induire au moins trois transitions correspondant à la disparition successive de chacun de ces degrés de liberté quand la température diminue. La présence de degrés de liberté peut s'expliquer par des considérations géométriques (rayon ionique des ions A, B, et X).



## III.1.2. Considérations basées sur les électronégativités et les polarisabilités des ions.

### *III.1.2.1. Insuffisance des modèles, basés sur les rayons ioniques.*

Les observations expérimentales données dans les sections précédentes en l'occurrence:

- les relaxations de l'ion Nb

- la présence et le comportement particulier selon la concentration en ion Nb du mode ferroélectrique

- l'activation d'un spectre Raman du second ordre,

sont difficilement interprétables en ne faisant appel qu'aux rayons ioniques. En effet les modèles CLG et de Kassan et Naish sont des modèles « à ions rigides » au sens utilisé en dynamique cristalline. Un approfondissement peut être apporté en tenant compte des « coquilles » des ions, donc de leur électronégativité, des « covalences des liaisons », et des polarisabilités intervenant dans le système.

Le modèle à polarisabilité électronique non-linéaire des ions oxygène, que nous allons détailler dans la suite est basé sur ces notions. Il nous permettra notamment de comprendre de façon plus précise l'origine et le comportement des non-linéarités optiques dans les systèmes étudiés.

### *III.1.2.2. Principe et schéma du modèle à polarisabilité électronique anisotrope et non-linéaire des ions oxygène.*

Conformément aux travaux de Migoni et al (1976) sur  $\text{KTaO}_3$  et  $\text{SrTiO}_3$ , le comportement du spectre de phonons en fonction de la température et l'apparition d'un intense spectre Raman du second ordre peuvent être expliqués par le fait que les ions oxygène ;  $\text{O}^{2-}$  sont instables lorsque libres, qu'ils sont stabilisés dans le réseau cristallin

par la présence d'ions environnants, et que leur forte polarisabilité dépend des ions voisins.

L'application de ces concepts au système pérovskite confère aux ions  $O^{2-}$  une forte polarisabilité non-linéaire le long des chaînes O-B. La figure III 1 représente la maille élémentaire pérovskite avec les constantes de force entre les coeurs et les coquilles des ions constitutifs du réseau.

Il a été montré que ce modèle est parfaitement adapté pour comprendre la dynamique cristalline du système KTN (Kugel et al. (1987) ), dont:

- le comportement en température du mode ferroélectrique,
- le spectre Raman du second ordre.

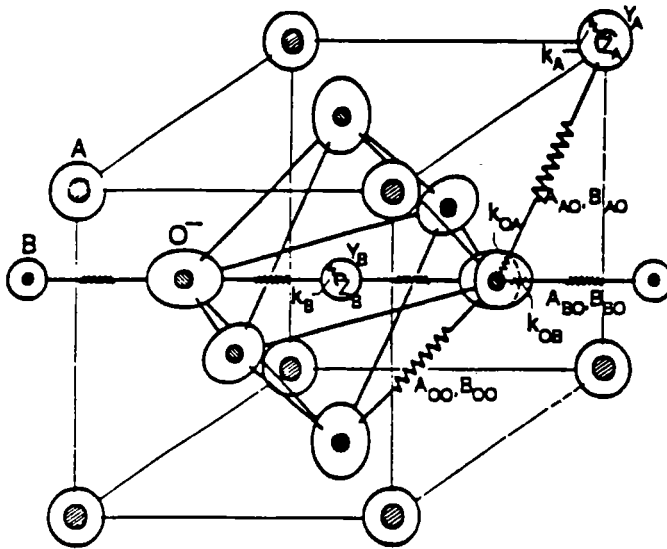


Figure III-1: Illustration des 15 paramètres du modèle en couches électroniques de Migoni. (Kugel, 1987).

Nous allons dans la suite donner les résultats principaux de ce modèle dont les relations essentielles sont donnés en Annexe à la section C, afin de voir si et comment ces considérations peuvent être étendues aux systèmes étudiés ici.

### III.1.2.3. Quelques résultats essentiels de ce modèle sur KTN.

Les résultats essentiels de ce modèle appliqué à KTN sont représentés sur les figures II 12, III 2 et III 3.

Dans la figure II 12, les traits pleins correspondent aux résultats de calcul du mode mou en fonction de la température pour différents KTN avec des concentrations de Nb de 0, 0.8%, 2% et 100% de Nb. Les calculs de dynamique montrent que le mode mou consiste en une vibration antiphase octaèdre d'oxygène-niobium central.

La figure III 2 représente la dépendance de la moyenne thermique  $\langle W_{OB}^2 \rangle_T$  de déplacement de la coquille d'oxygène le long de OB. On remarque que la substitution de l'ion  $Ta^{5+}$  par  $Nb^{5+}$  accroît la polarisabilité le long des chaînes OB. Cet effet est également visible sur l'encart de la figure III 2 où sont représentés le vecteur propre  $f_\alpha$  des ions  $O_\alpha$ .

La figure III 3 donne la dépendance des constantes de force linéaire  $k_{OB}^{(2)}$  et non linéaire  $k_{OB}^{(4)}$  de l'ion  $O^{2-}$  le long des chaînes OB en fonction de la concentration en Nb.

Il est significatif d'observer que si la constante harmonique ne subit qu'un léger fléchissement de l'ordre de 20%, la constante anharmonique  $k_{OB}^{(4)}$  augmente très rapidement si on introduit des ions Nb dans le système et est multipliée par trois si l'on passe de  $KTaO_3$  à  $KNbO_3$ . Cela signifie que le remplacement d'ions  $Ta^{5+}$  par des ions  $Nb^{5+}$  a pour effet de provoquer une augmentation très significative de la polarisabilité non linéaire du nuage électronique des ions oxygènes le long des chaînes O-B.

L'application de la relation (7) de l'annexe au calcul du spectre Raman du second ordre fournit le spectre théorique donné sur la figure II 11, montrant un accord remarquable avec les spectres expérimentaux de  $KTaO_3$  et de  $AgTaO_3$  et donnant ainsi une preuve supplémentaire de la validité du modèle.

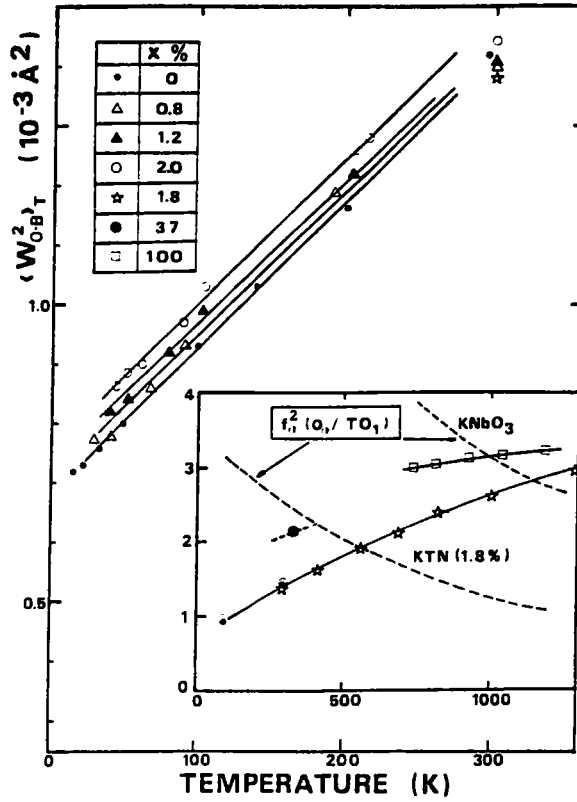


Figure III 2: Dépendance en concentration et en température de la moyenne thermique du déplacement de la coquille de l'oxygène dans KTN. L'amplitude au carré du déplacement de la coquille d'oxygène pour deux concentrations de Nb est présentée dans l'encart (Kugel, 1991).

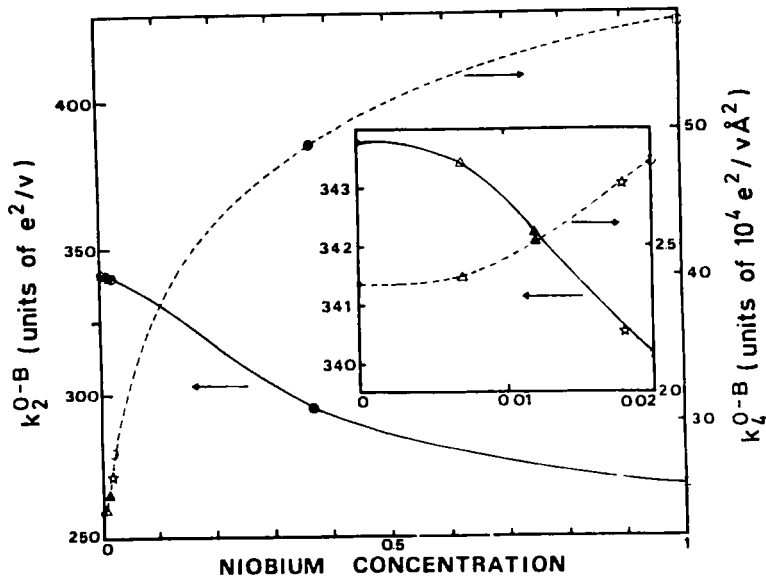


Figure III-3: dépendance en concentration des paramètres de couplage  $k_{OB}^{(2)}$  et  $k_{OB}^{(4)}$  (Kugel, 1991)

### ***III.1.2.4. Extension à ATN et aux pérovskites à base de plomb.***

Le fait que le spectre Raman du second ordre soit intense dans  $\text{AgTaO}_3$  démontre l'évidence de l'existence des polarisabilités non linéaires des ions oxygènes dans les composés pérovskite à base d'argent. Ils sont également à priori des candidats intéressants pour l'optique non linéaire. A l'opposé, aucun spectre Raman de second ordre n'est observé dans les composés à base de plomb tels que  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{PbZrO}_3$ ,  $\text{PbHfO}_3$ .

La raison principale vient ici de la forte polarisabilité des coquilles des ions Pb, ce qui a comme conséquence:

- de faire en sorte que le mode ferroélectrique induisant la transition de phase consiste, contrairement au cas de KTN, en une vibration antiphase Pb-O.
- de rendre plus isotrope l'ensemble de la polarisabilité du système et de ne pas favoriser un comportement particulier le long des chaînes O-B.

Par contre, cela n'implique pas que les composés au plomb ne présentent pas des non linéarités optiques mais que leurs origines sont de nature différente.

## **III.2. Application au système tungstène-bronze.**

### ***III.2.1. Cas des chaînes O-B et transition de phase***

Le long de l'axe quadratique (axe c), l'existence des chaînes parallèles d'octaèdre  $\text{NbO}_6$  présente des similitudes avec le système pérovskite (axe polaire, décentrage possible de l'ion Nb et phénomène de relaxation possible).

Il n'est pas à exclure que les polarisabilités non-linéaires expliquées précédemment puissent se développer dans le système tungstène bronze et soient à l'origine de coefficients de génération de seconde harmonique importants car des termes

non linéaires apparaissent rapidement dans la polarisation ( voir la première formule dans la section A, I.4.3.).

Compte tenu de la symétrie, les choses ne se présentent pas du tout de la même façon dans le plan (a,b): les octaèdres sont enchevêtrés de façon rigide et semblent bloqués. Les conséquences sont:

- comme il n'existe qu'une seule direction où l'on a des chaînes Nb-O-Nb, et comme dans les directions a et b les octaèdres sont bloqués, il ne doit avoir dans les composés tungstène-bronze à base d'octaèdres NbO<sub>6</sub> qu'une seule transition de phase. C'est ce que l'on observe dans beaucoup de cas. Les exceptions telles Sr<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> et Ba<sub>2</sub>NaNb<sub>5</sub>O<sub>15</sub> s'expliquent par la présence d'ions de petites tailles Sr et Na qui « bloquent moins » les octaèdres dans le plan (a,b), autorisant ainsi des degrés de liberté supplémentaires ( notamment des rotations) dans le plan, donc des transitions supplémentaires.

ion	Ba <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Li <sup>+</sup>
Ø(Å)	1.35	1.33	1.26	1.13	0.95	0.60

- la seconde conséquence de l'anisotropie de la structure tungstène bronze est la suivante: les polarisabilités linéaires ou non linéaires des ions O<sup>2-</sup> ne pouvant se développer dans le plan (a,b), les susceptibilités diélectriques correspondantes à ces directions seront forcément fortement réduites. Cela explique la forte anisotropie entre les indices de réfraction ordinaire n<sub>o</sub> et extraordinaire n<sub>e</sub>. On peut s'attendre à une forte anisotropie dans les coefficients d<sub>ij</sub>.

### III.2.2. Substitution de l'ion Nb<sup>5+</sup> par l'ion Ta<sup>5+</sup>.

Nous allons étudier maintenant l'effet de la substitution de l'ion Nb<sup>5+</sup> par l'ion Ta<sup>5+</sup>.

Nous avons déjà vu que l'effet de cette substitution est très radical sur les transitions qui tendent à disparaître si l'on substitue tous les ions Nb<sup>5+</sup> par le tantale. Ceci est surprenant du fait de la proximité des rayons ioniques des deux substances (Nb<sup>5+</sup> Ø=0.70Å, Ta<sup>5+</sup> Ø=0.73Å).

En fait, Kassan et Naish interprètent ce phénomène (visible dans KTN) par le fait que le couplage entre chaînes est beaucoup plus faible lorsqu'on a du tantale. Ce faible couplage se traduit par de faibles valeurs de  $T_c$ .

Ceci est cohérent avec les résultats du modèle à polarisabilité électronique non linéaire qui montre que l'ion  $Nb^{5+}$  induit beaucoup plus de non-linéarités au niveau du déplacement coeur-coquille de l'ion  $O^{2-}$  dans la direction O-B-O que l'ion  $Ta^{5+}$ . Ceci se répercute également sur les spectres Raman de pérovskites où la présence du niobium favorise l'apparition de diffusions quasiélastiques dues à la fluctuation du niobium.

Pour les systèmes tungstène-bronze, si l'on n'a que des octaèdres  $TaO_6$ , la diffusion quasiélastique ( qui est en fait la manifestation d'un mode mou suramorti relié à la ferroélectricité) tend probablement à disparaître avec la disparition de la ferroélectricité. Ceci reste cependant à vérifier expérimentalement.

Du point des propriétés non-linéaires et par comparaison avec ce qui se passe dans les systèmes pérovskites, la substitution de Nb par Ta aura comme conséquence de diminuer les non-linéarités, donc de réduire la valeur des coefficients de génération de seconde harmonique correspondant.

Cette assertion reste également à confirmer expérimentalement.

### III.2.3. Influence de la non-stoechiométrie: déficit et excès en ions $Nb^{5+}$ .

Un déficit en ions  $Nb^{5+}$  par rapport à la stoechiométrie correspond structurellement à modifier les chaînes Nb-O-Nb. L'influence sera donc de diminuer les non-linéarités optiques correspondantes.

Un excès de Nb au delà de la stoechiométrie correspondant à remplacer des ions Li et à greffer des ions Nb latéralement sur les chaînes Nb-O-Nb, nous nous attendons alors à deux conséquences:

- une diminution des coefficients non-linéaires le long des chaînes Nb-O-Nb le long de l'axe c.
- une augmentation des non-linéarités latérales, donc une réduction de l'anisotropie (la biréfringence diminue pour un excès croissant de Nb).

### III.2.4. Influence des déformations des octaèdres sur les propriétés non-linéaires en optique.

Il est connu que les propriétés non-linéaires se développent bien dans des composés où les groupements moléculaires sont déformés sans que les polarisabilités électroniques soient empêchées de se développer.

Trois cristaux de type P ou TB sont bien connus pour leur propriétés non linéaires en optique:  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  et  $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{NbO}_3)_5$ . Dans ces cristaux non linéaires, la structure commune de base est l'octaèdre  $\text{NbO}_6$  qui est déformé de façon différente pour chaque type de composé:

- pour  $\text{LiNbO}_3$ , il est déformé le long d'un axe ternaire
- pour  $\text{KNbO}_3$ , il est déformé le long d'un axe binaire
- pour BNN, il est déformé le long d'un axe quaternaire

D'après la théorie du groupe anionique, la valeur des coefficients de GSH dans ces trois cristaux doit dépendre de la localisation des orbitales moléculaires de ces trois octaèdres déformés, et en particulier des modes de déformation, avec une contribution négligeable des cations.

Chen et al. (1977) ont calculé en détail, sur la base de la théorie du groupe anionique et sans l'introduction de paramètres ajustables, les coefficients de GSH de ces trois cristaux, en utilisant le théorème de Wigner-Eckart dans la représentation du groupe. Un bon accord fut observé par ces auteurs (Tableau III-1).

Le fait que les coefficients de GSH diffèrent de façon significative d'un cristal à un autre (signe et valeur absolue) est une indication supplémentaire que ces différences dépendent essentiellement des types de déformation des octaèdres  $\text{NbO}_6$ .



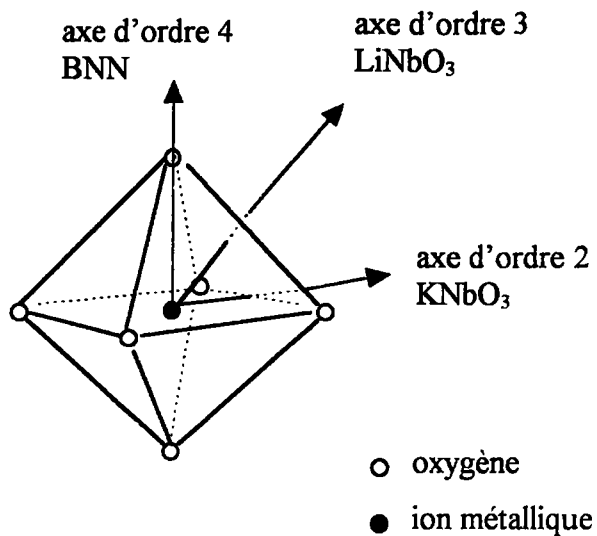


Figure III-1: octaèdre  $MO_6$  et ces trois modes de déformation.

D'après leur calculs théoriques (Chen et al. 1979 et 1985), les coefficients de GSH dans les P et TB sont très dépendants de la valeur du champ moyen d'interaction entre le groupe ionique considéré et les cations, induit par la polarisation spontanée  $P_s$  dans le cristal. La présence d'une polarisation spontanée issue de la déformation des octaèdres favorise grandement le processus de GSH. Les composés à base de structure  $NbO_6$  observés précédemment sont beaucoup plus ferroélectriques que ceux basés sur une structure  $TaO_6$ . Ainsi, il n'est pas étonnant que la plus part des matériaux utilisés en GSH soient basés sur la structure  $NbO_6$ . Nous pouvons citer KLN, BNN,  $LiNbO_3$  et  $KNbO_3$ .

Cristal	$\chi_{333}$	$\chi_{311}$	$\chi_{322}$	$\chi_{113}$	$\chi_{223}$
LiNbO <sub>3</sub>	Exp: $\pm 72 \pm 18$ Calc: -77.5	$\pm 12 \pm 1$ -15.26			
KNbO <sub>3</sub>	Exp: $\pm 53 \pm 2.8$ Calc: -57.85	$\pm 30.7 \pm 2.8$ 28.15	$\pm 34.9 \pm 2.8$ -35.9	$\pm 32.1 \pm 5.6$ 33.2	$\pm 33.47 \pm 5.6$ -28
BNN	Exp: $\pm 47.6 \pm 3.5$ Calc: -46.98	$\pm 36.65 \pm 1.7$ -47.24	$\pm 34.65 \pm 3.5$ -47.24	$\pm 34.65 \pm 3.5$ -35.85	$\pm 32.95 \pm 1.7$ -35.85

Tableau III-1: Coefficients de génération de seconde harmonique pour LiNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> et BNN ( $10^{-9}$  esu,  $\lambda=1.064\mu\text{m}$ ). D'après Chen (1993).

### III.2.5. Influence de l'environnement de l'octaèdre sur les propriétés non-linéaires, cas de ATN.

L'environnement de l'octaèdre joue probablement un rôle qu'il ne faut pas négliger, puisqu'il peut favoriser ou défavoriser la présence de polarisation spontanée en bloquant les déformations de l'octaèdre et surtout, il peut modifier la polarisabilité des chaînes Nb-O-Nb.

En effet, il faut considérer le cas très particulier de AgNbO<sub>3</sub>: bien que ce cristal possède une structure basée sur l'octaèdre NbO<sub>6</sub>, la polarisation spontanée est très faible (voir l'étude bibliographique, section B) et difficilement mesurable à température ambiante. De plus, l'ion Ag<sup>-</sup> possède une électronégativité similaire à celle des ions Nb<sup>5-</sup> et Ta<sup>5-</sup>. De ce fait, est-il légitime de faire la séparation NbO<sub>6</sub> et Ag<sup>-</sup>, puisque les chaînes Nb-O-Nb sont fortement perturbées par les ions Ag<sup>-</sup> ?

La ferroélectricité issue normalement du déplacement de l'ion Nb<sup>5-</sup> dans la cage O<sub>6</sub>, ne peut peut-être plus avoir lieu dans AgNbO<sub>3</sub>.

Cependant, il existe un mouvement de relaxation très sensible à la concentration en Nb (voir section B). S'agit-il alors d'un mouvement de relaxation de cet ion par

rapport à une position d'équilibre très proche du centre de l'octaèdre (puisqu'il ne semble pas y avoir de ferroélectricité) ?

Une autre question reste en suspens: peut-on prévoir les propriétés en optique non-linéaire de  $\text{AgNbO}_3$  ? L'absence d'une forte polarisation spontanée est-elle nuisible à de bonnes propriétés de doublage ?

Si les propriétés de génération de seconde harmonique sont fortement compromises par l'absence d'une forte polarisation spontanée, en est-il de même des propriétés électro-optiques ? En effet, il faut alors considérer non seulement les contributions électroniques mais aussi ioniques, et ces dernières risquent d'être importantes grâce à l'intense mouvement de relaxation des ions  $\text{Nb}^{5+}$ .

Les réponses à ces questions pourront être données expérimentalement quand nous disposerons d'échantillons de  $\text{AgNbO}_3$  de meilleure qualité.

## IV CONCLUSION

Dans cette section C, sur la base de données :

- trouvées dans la littérature
- issues des sections A et B,
- et de travaux effectués au laboratoire grâce au modèle de dynamique cristalline

de Migoni, nous avons étudié l'influence:

- des octaèdres  $XO_6$ ,
- de la nature de l'ion central X ( $Nb^{5+}$ ,  $Ta^{5+}$ ),
- de l'environnement de cet octaèdre en terme de défauts ou de structures (pérovskite, tungstène-bronze),

sur les propriétés de transition de phase (nature et température critique), sur les spectres Raman et les propriétés non-linéaires en optique.

Nous avons observé que:

- la substitution de  $Nb^{5+}$  par  $Ta^{5+}$  au centre de l'octaèdre  $XO_6$  diminue les températures de transition de phase et tend à faire disparaître la ou les transitions.

- la dimensionnalité des chaînes Nb-O-Nb conditionne le nombre de transition de phase. Ainsi, il n'existe en général qu'une seule transition de phase dans les systèmes tungstène-bronzes où les chaînes Nb-O-Nb ne s'étendent que le long de l'axe c alors que pour les structures pérovskites qui possèdent des chaînes dans les trois directions de l'espace, il existe au moins trois transitions.

- la polarisabilité non-linéaire de l'oxygène, fortement favorisée en présence de l'ion  $Nb^{5+}$  est responsable du caractère second-ordre des spectres Raman, et de la forte anisotropie des propriétés non-linéaires optiques dans les pérovskites et les tungstène-bronzes.

## ANNEXE:

### *Relations et expressions essentielles utilisées dans le modèle de Migoni.*

- Potentiel d'interaction coeur coquille de l'ion oxygène:

\* dans le plan O-A:

$$\phi(O-A) = \phi_2 = \frac{1}{2} k_{OA}^{(2)} \sum_{\beta \neq \alpha} w_{\beta}^2(O_{\alpha}^1) \quad (1)$$

\* le long des liaisons O-B

$$\phi(O-B) = \phi_2(O-B) + \phi_4(O-B) = \frac{1}{2} k_{OB}^{(2)} \sum_{l,\alpha} w_{\alpha}^2(O_{\alpha}^1) + \frac{1}{4!} k_{OB}^{(4)} \sum_{l,\alpha} w_{\alpha}^4(O_{\alpha}^1) \quad (2)$$

$k_{OA}^{(2)}$  est la constante de force harmonique coeur-coquille de l'ion  $O^{2-}$  dans le plan O-A.

$k_{OB}^{(2)}$  est la constante de force harmonique coeur-coquille de l'ion  $O^{2-}$  dans le plan O-B

$k_{OB}^{(4)}$  est la constante de force anharmonique coeur-coquille de l'ion  $O^{2-}$  dans le plan O-B

$w_{\beta}(O_{\alpha}^1)$  est le déplacement relatif selon la direction  $\beta$  de l'ion oxygène  $O_{\alpha}$  de la cellule l.

- Dans l'espace des vecteurs d'onde  $\mathbf{q}$ , les déplacements des coquilles d'oxygène  $w_{\beta}(O_{\alpha}^1)$  correspondent aux transformées de Fourier:

$$w_{\alpha}(O_{\alpha}^1) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}} w_{\alpha}(O_{\alpha}^{\mathbf{q}}) \cdot \exp j\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(O_{\alpha}^1) \quad (3)$$

où le déplacement  $w_{\beta}(O_{\alpha}^{\mathbf{q}})$  peut s'exprimer en fonction des vecteurs propres de

la coquille  $f_{\alpha}(O_{\alpha}^{\mathbf{q}})$ :

$$w_{\alpha}(\mathbf{O}_{\alpha}^{\mathbf{q}}) = \sum_j \sqrt{m_{\alpha}} f_{\alpha} \left( \mathbf{O}_{\alpha} \begin{matrix} \mathbf{q} \\ j \end{matrix} \right) \cdot Q(\mathbf{q}, j) \quad (4)$$

- Moyenne thermique du carré du déplacement coeur-coquille de l'oxygène:

$$\langle w_{\text{OB}}^2 \rangle_T = \frac{1}{N} \frac{\hbar}{2m_{\text{O}}} \sum_{\mathbf{q}, j} \frac{|f_{\alpha}(\mathbf{O}_{\alpha} \begin{matrix} \mathbf{q} \\ j \end{matrix})|^2}{\omega_j(\mathbf{q})} \cdot \coth \frac{\hbar \omega_j(\mathbf{q})}{2k_{\text{B}}T} \quad (5)$$

- Expression de la dépendance en température de la constante de force  $k_{\text{OB}}(T)$ :

$$k_{\text{OB}}(T) = k_{\text{OB}}^{(2)} + \frac{1}{2} \cdot k_{\text{OB}}^{(4)} \langle w_{\text{OB}}^2 \rangle_T \quad (6)$$

- Tenseur Raman du second-ordre:

Le spectre Raman du second ordre est proportionnel à la quantité  $I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega)$ :

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}^{(2)}(\omega) = \sum_{\mathbf{q}, j_1, j_2} P_{\alpha\beta}^* \begin{pmatrix} \mathbf{q} & -\mathbf{q} \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} \cdot P_{\gamma\delta} \begin{pmatrix} \mathbf{q} & -\mathbf{q} \\ j_1 & j_2 \end{pmatrix} \cdot \rho(\omega, \mathbf{q}, j_1, j_2) \quad (7)$$

où les  $P_{\alpha\beta}$  sont les polarisabilités Raman du second ordre qui s'expriment en fonction des vecteurs propres de vibration des coquilles  $f$  est des constantes de forces  $k_{\text{OB}}^{(4)}$ .  $\rho(\omega, \mathbf{q}, j_1, j_2)$  est la fonction densité d'état à deux phonons.

## CONCLUSION GENERALE

Dans ce mémoire, les propriétés physiques de deux types de cristaux à structure tungstène-bronze (KLN) et pérovskite (ATN), basées sur un motif commun (octaèdre  $\text{NbO}_6$ ) ont été étudiés.

Dans la section A, une étude par spectroscopie Raman et par génération de seconde harmonique effectuée sur des cristaux de type  $\text{K}_6\text{Li}_4\text{Nb}_{10}\text{O}_{30}$  (KLN) de la famille des tungstène-bronzes, a permis de mettre en place un procédé de caractérisation non destructive du degré de non stoechiométrie de nos échantillons: il existe une relation entre la fréquence caractéristique d'un mode Raman et l'excès de niobium dans le cristal. L'étude par spectroscopie Raman a également mis en évidence la possible présence d'un mode mou suramorti visible lors de la transition de phase ferroélectrique-paraélectrique. Les concentrations en Nb de nos échantillons furent également validés par une étude de l'accord de phase non colinéaire lors de mesures de génération de seconde harmonique. En effet, la forte dépendance en concentration de l'indice extraordinaire se répercute sur la valeur de l'angle d'accord de phase. Il a été montré théoriquement que l'accord de phase non critique peut être réalisé en ajustant la longueur fondamentale et/ou le degré de non stoechiométrie.

Dans la section B de ce mémoire, nous avons réexaminé les propriétés dynamiques d'un composé de la famille des pérovskites:  $\text{AgNb}_x\text{Ta}_{1-x}\text{O}_3$  (ATN). En effet, une étude précédente avait montré la présence d'une forte diffusion centrale dans les spectres Raman d'ATN dont la nature exacte avait été mal cernée.

Grâce à une collaboration avec des laboratoires Russes (A. Volkov) et Lithuaniens (J. Grigas), une étude de la réponse diélectrique de ce système, sur une très vaste gamme de fréquence ( 1 MHz - 30 THz) a mis en évidence les faits suivants:

- il n'existe qu'une seule dispersion diélectrique très haute fréquence (vers 0.5 THz) de nature relaxationnelle.
- le caractère relaxationnel impliquant les ions  $\text{Nb}^{5+}$  a été validé par le test de deux types de fonctions réponses. Elles permettent de décrire de façon cohérente la transition de phase  $M_2$ - $M_3$  du système ATN.
- le contrôle précis du taux de substitution de l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  par  $\text{Ta}^{5+}$  permet d'ajuster la permittivité diélectrique entre 0 et 700, ce qui rend ATN très intéressant pour des dispositifs diélectriques haute fréquence (résonateurs).

Enfin, dans la section C, une réflexion plus générale sur les origines du comportement et de la nature des transitions de phase des cristaux à structure pérovskite et tungstène-bronze, ainsi que sur celles des non-linéarités est réalisée. Le rôle primordial de l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ , d'une éventuelle substitution du  $\text{Nb}^{5+}$  par des ions  $\text{Ta}^{5+}$ , et de son environnement a été mis en évidence sur la base des résultats des sections A et B, et de données de la littérature.

Ce travail est une première étape d'une étude fondamentale des propriétés physiques des systèmes KLN et ATN en vue d'éventuelles applications technologiques utilisant ces matériaux.

Ceci est particulièrement le cas du système KLN: notre partenaire industriel (Dr. D. Rytz) envisage d'utiliser ce composé pour fabriquer des guides d'onde doubleurs de fréquence (laser bleu). La première étape (caractérisation non destructive de la concentration en Nb) est atteinte. Il s'agit maintenant de caractériser les propriétés de doublage (effet du niobium, présence de domaines à  $180^\circ$ ), d'améliorer et mieux contrôler la fabrication des échantillons. Ainsi cette thèse n'est que le début d'un projet plus général à finalité industrielle. D'éventuelles collaborations avec d'autres laboratoires synthétisant des composés KLN sont envisagées pour l'étude d'échantillons avec des concentrations en Nb variées (notamment des compositions sous stoechiométriques).



## Bibliographie:

- Abrahams (1968) S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson, *Phys. Rev.* **172** 531 (1968)
- Abrahams (1971) S.C. Abrahams, P.B. Jamieson, J.L. Bernstein, *J. Chem. Phys.* **54**, 6, 2355 (1971)
- Adachi (1978) M. Adachi, A. Kawabata, *Jap. J. Appl. Phys.* **17** 11 1969 (1978)
- Amzallag (1971) E. Amzallag, T.S. Chang, R.H. Pantell, R.S. Feigelson, *J. Appl. Phys.* **42** 8 3254 (1971)
- Anderson (1971) A. Anderson, « the Raman Effect 1 », Marcel Dekker, New York (1971)
- Barker (1975) Barker A S , *Phys. Rev. B* **12** 4071 (1975).
- Belayev (1978) Belayev I N, Lupeiko T G, Nakbandyev V B, *Kristallografiya* **23** 620 (1978), en russe.
- Bilz (1984) Bilz H, Weber W, *Physics of Latent images in silver halides, ed. Baldireschri, D. Zaya, E Forsatt et M. Cossi (Singapore World Scientific)* p. 24 (1984).
- Birnbaum (1970) Birnbaum G, Cohen E R, *J. Chem. Phys.* **53** 2885 (1970).
- Blinc (1978) Blinc, *Ferroelectrics* **20** 121 (1978).
- Bobb (1970) L.C. Bobb, J. Dahl, I. Lefkowitz, L. Muldower, *ferroelectrics* **1** 247 (1970)
- Bonner (1967) W. Bonner, W.H. Grodkiewicz, L.G. Van Uitert, *J. Crystal Groth* **1** 318 (1967)
- Born (1954) M. Born, K. Huang, « Dynamical theory of crystal lattices », Oxford University Press, Oxford (1954)
- Bouziane (1992) E Bouziane, M D Fontana, G E Kugel, *Ferroelectrics* **125** 757-762 (1992)
- Bouziane (1994) E Bouziane, M D Fontana, W Kleemann *J. Phys. Condens. Matter* **6** 1965-84 (1994)
- Brilingas (1986) Brilingas A, Davidovich R I, Grigas J, Lapinskas S, Medkov M, Samulionis V, Stritskij V, *Phys. Status Solidi a* **96** 101 (1986).

- Burns (1969) G. Burns, J.D. Axe, D.F. O'Kane, *Solid. State Commu.* **7** 933 (1969)
- Chen (1977) C T Chen, *Acta Phys. Sinica* **26** 486 (1977)
- Chen (1979) C T Chen, *Sci. Sinica* **22** 756 (1976)
- Chen (1985) C T Chen, *Adv. Sci. China (Chem.)* **1** 223 (1985)
- Chen (1993) C T Chen, « Development of New Non linear optical Crystals in the Borate Series », *Laser Science and technology*, vol 15 editeur: V S Letokhov, C V Shank, Y R Shen et H Walther, Harwood Academic (1993).
- Chen Ting (1988) Chen Ting, S. Xiaohong, X. Yumuan, Chen Huanchu, *Ferroelectrics* **82** 37 (1988)
- Clarke (1975) R. Clarke, D. Siapkas, *J. Phys.:Solid State Phys.* **8** 377 (1975)
- Comes (1970) R Comes, M Lambert, A Guinier, *Acta Cryst. A* **26** 244 (1970)
- Couture (1948) L. Couture, J.P. Mathieu, *Ann. Physique (Paris)* **3**, 521, (1948)
- Denoyer (1977) F Denoyer, Thèse d'état, centre de documentation CNRS N° A09547, Université de Paris sud, Orsay, 1977.
- Di Domenico (1968) M. Di Domenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* **174** 2 522 (1968)
- Di Domenico (1969) M. Di Domenico Jr., S.H. Wemple, *J. Appl. Phys.*, **40** 3 720 (1969)
- Fontana (1985) M D Fontana, Thèse d'état, Université de Metz, 1985.
- Fontana (1990) M D Fontana, E Bouziane, G E Kugel, *J. Phys.: Condens. Matter*, **2** 8681 (1990)
- Fontana (1991) M D Fontana, H Idrissi, G E Kugel, K Wojcik, *J. Phys.: Condens. Matter* **3** 8695 (1991)
- Francombe (1958) Francombe M H et Lewis B, *Acta Crystallogr.* **11** 175 (1958).
- Franken (1961) P A Franken, A E Hill, C W Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, **7** 118 (1961)
- Fukuda (1969) T Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **8** 122 (1969)
- Fukuda (1970) T Fukuda, *Jap. J. Appl. Phys.* **9** 6 (1970)
- Giordmaine (1961) J A Giordmaine, *Phys. Rev. Letters*, **8** 19 (1961)
- Grigas (1990) Grigas J, Brilingas A, Kalesinskas V, *Ferroelectrics* **107** 61 (1990).

- Gunter (1979) P.Gunter, P.M. Asbeck, S.K. Kurtz, *Appl. Phys. Letter* **35** 461-463 (1979)
- Hafid (1987) M Hafid, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Metz 1987
- Hafid (1992) Hafid M, Kugel G E, Kania A, Roleder K, Fontana M D, *J. Phys.: Condens. Matter* **4** 2333 (1992).
- Herzberg (1975) G. Herzberg, « Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules », N.Y. Van Nostrand (1975)
- Ikeda (1970) T. Ikeda, K. Kiyohashi, *Jap. J. Appl. Phys.* **9**, 1541-1542 (1970)
- Ismailzade (1973) I.G. Ismailzade, V.I. Nesterenko, E.A. Il'yasov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **18** 114 (1973)
- Jankovska (1995) I Jankovska-Sumara, G E Kugel, K Roleder, J Dec, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** (1995)
- Jannot (1981) B Jannot, L Gnininvi, G Godefroy, *ferroelectrics* **37** (1981)
- Kania (1981) Kania A et Ratuszna A, *Phase transitions* **2** 7 (1981).
- Kania (1983) Kania A, *Phase Transitions* **3** 131 (1983).
- Kania (1984) Kania A, Roleder K, Lukaszewski M, *Ferroelectrics* **52** 265 (1984).
- Kassan-Ogly (1985) F A Kassan-Ogly, V E Naish, *Acta Cryst.* (1985)
- Kozlovsky (1990) W.J. Kozlovsky, W. Lenth, E.E. Lotta, A. Moser, G.L. Bona *Appl. Phys. Lett* **56** 2291-2292 (1990)
- Kubo (1957) Kubo R, *J. Phys. Soc. Jap.* **12** 570 (1957).
- Kugel (1991) G E Kugel, M D Fontana, *Ferroelectrics* **120** 89 (1991)
- Kugel (1987) G E Kugel, M D Fontana, W Kress, *Phys. Rev B* **35** 2 813 (1986)
- Landolt-Börnstein Landolt-Börnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg NewYork.
- Last (1957) J.T. Last, *Phys. Rev.* **105** A 1740-50 (1957)
- Lukaszewski (1980) Lukaszewski M, Kania A, Ratuszna A, *J. Cryst. Growth* **48** 493 (1980).
- Migoni (1976) R L Migoni, H Bilz, D Bauerle, *Phys. Rev. Lett.* **37** 1155(1976)
- Ming-Sheng Zhang (1986) Ming-Sheng Zhang, J F Scott, *Phys. Rev. B.* **34** 3 (1986)
- Nagai (1973) T. Nagai, T. Ikeda, *Jap. J. Appl. Phys.* **12** 2 199 (1973)

- Neurgaonkar (1989) R.R. Neurgaonkar, W.K. Cory, J.R. Oliver, L.E. Cross, *Mat. Res. Bull.* **24** 1025 (1989).
- Okamoto (1985) Y Okamoto, Ping-chu Wang, J F Scott, *Phys. Rev. B* **32** 10 (1985)
- Ouwerkerk (1991) M. Ouwerkerk *Adv. Mater.* **3** 399 (1991)
- Pawelczyk (1987) Pawelczyk M, *Phase Transitions* **8** 273 (1987).
- Poulet (1970) Poulet et Mathieu, « Spectre de vibration et symétrie des cristaux », ed. Gordon et Breach, (1970)
- Powles (1948) Powles J G, *Trans. Faraday Soc.* **44** 802 (1948).
- Reid (1992) J.J.E. Reid, M. Ouwerkerk, L.J.A.M. Beckers, *Philips J. Res.* **46** 199 (1992)
- Reismann (1958) Reismann A, Holtzberg F, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** 37 (1958).
- Risk (1988) W.P. Risk, J.C. Baumert, G.C. Bjorklund, F.M. Schellenberg and W.Lenth, *Appl. Pyys. Lett.* **52** 85-87 (1988)
- Rocchiccioli (1973) Rocchiccioli-Deltcheff C, *Spectrochim. Acta A* **29** 93 (1973).
- Roleder (1990) K Roleder, G Kugel, M D Fontana, *ferroelectrics* **112** 225 (1990)
- Ross (1970) S.D. Ross, *J. Phys.C: Solid St. Phys.* **3** 1785 (1970)
- Rousseau (1981) D.L. Rousseau, R.P. Bauman, S.P.S. Porto, *J. of Raman Spectroscopy*, **10** 253 (1981)
- Rytz (1983) D Rytz, Thèse, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, 1983
- Scott (1970) B.A. Scott, E.A. Giess, B.L. Olson, G. Burns, A.W. Smith, D.F. Okane, *Mat. res. Bull.* **5**, 47-56 (1970)
- Shapiro (1972) S M Shapiro, J D Axe, G Shirane, T Riste, *Phys. Rev. B* **6** 2420 (1972)
- Siapkas (1974) D. Siapkas, R. Clarke, *Phys. Stat. sol. (b)*, **62** 43 (1974)
- Smith (1971) A.W.Smith, G. Burns, B.A. Scott, H.D. Edmonds, J; *Appl. Phys.* **42** 2 685 (1971)
- Van Uitert (1967) L.G. Van Uitert, S. Singh, H.J. Levinstein, J.E. Geusic, W.A. Bonner, *Appl. Phys. Lett.* **11** 161 (1967)
- Volkov (1995) Volkov A A, Gorshunov B P, Komendin G, Fortin W, Kugel G E, Kania A, Grigas J, *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 785 (1995).
- Wilson (1941) E.B. Wilson, *J.Chem. Phys.* 76-84 (1941)