



Etude des propriétés électro-optiques des cristaux de niobate de lithium en fonction de leur composition et de leur dopage par des ions chrome

Karima Chah

► To cite this version:

Karima Chah. Etude des propriétés électro-optiques des cristaux de niobate de lithium en fonction de leur composition et de leur dopage par des ions chrome. Matière Condensée [cond-mat]. Université Paul Verlaine - Metz, 1997. Français. NNT : 1997METZ058S . tel-01777235

HAL Id: tel-01777235

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01777235>

Submitted on 24 Apr 2018

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

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



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

THESE

présentée à

L'Université de Metz
pour l'obtention du titre de
DOCTEUR en Physique

Option: Optoélectronique

par

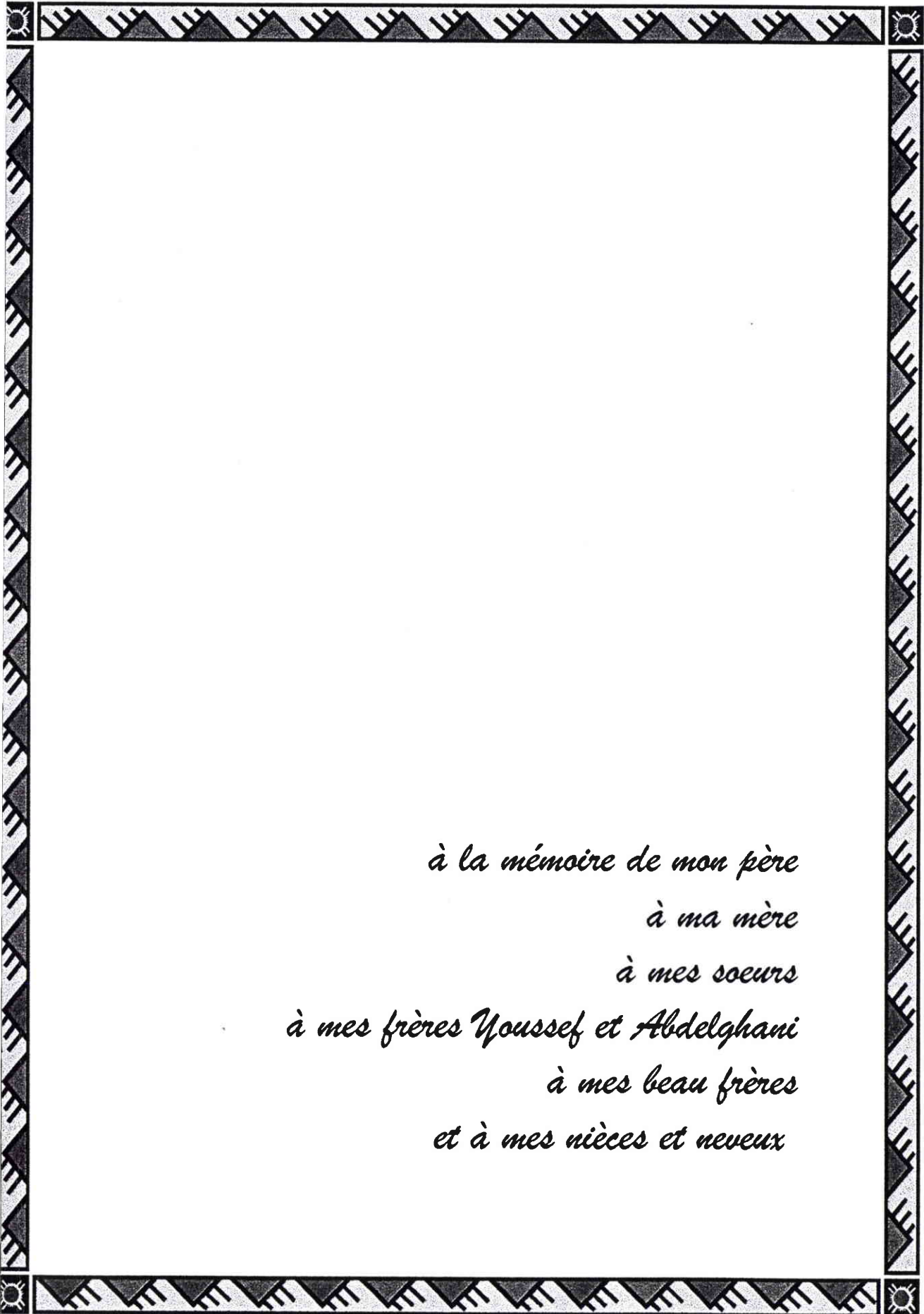
Karima CHAH

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	19971885
Cote	S/M3 97/58
Loc	Magasin

**ETUDE DES PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES
CRISTAUX DE NIOBATE DE LITHIUM EN FONCTION DE
LEUR COMPOSITION ET DE LEUR DOPAGE PAR DES IONS
CHROME**

Soutenue le mardi 01 juillet 1997 à 14h 30 à l'amphi théâtre de Supélec
devant le jury constitué de:

G. MALOVICHKO	Chercheur associé à l'Université d'Osnabrück (Rapporteur)
P. MORETTI	Maître de conférence, Université Lyon I (Rapporteur)
Y. LEVY	DR CNRS, IOTA (Orsay) (Examineur)
J. MANGIN	DR CNRS, Université de Dijon I (Examineur)
K. POLGAR	Chargée de Recherche, Académie des Sciences Hongroise (Invitée)
M. FONTANA	Professeur à l'Université de Metz (Directeur de thèse)
M. AILLERIE	Maître de conférence à l'Université de Metz (co-encadrant)



*à la mémoire de mon père
à ma mère
à mes soeurs
à mes frères Youssef et Abdelghani
à mes beau frères
et à mes nièces et neveux*

Remerciements



Le présent travail a été effectué sous la direction de messieurs Marc FONTANA et Michel AILLERIE au laboratoire Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques (M.O.P.S.) du Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides (C.L.O.E.S) laboratoire commun à l'Université de Metz et à l'école Supérieure d'électricité (Supélec).

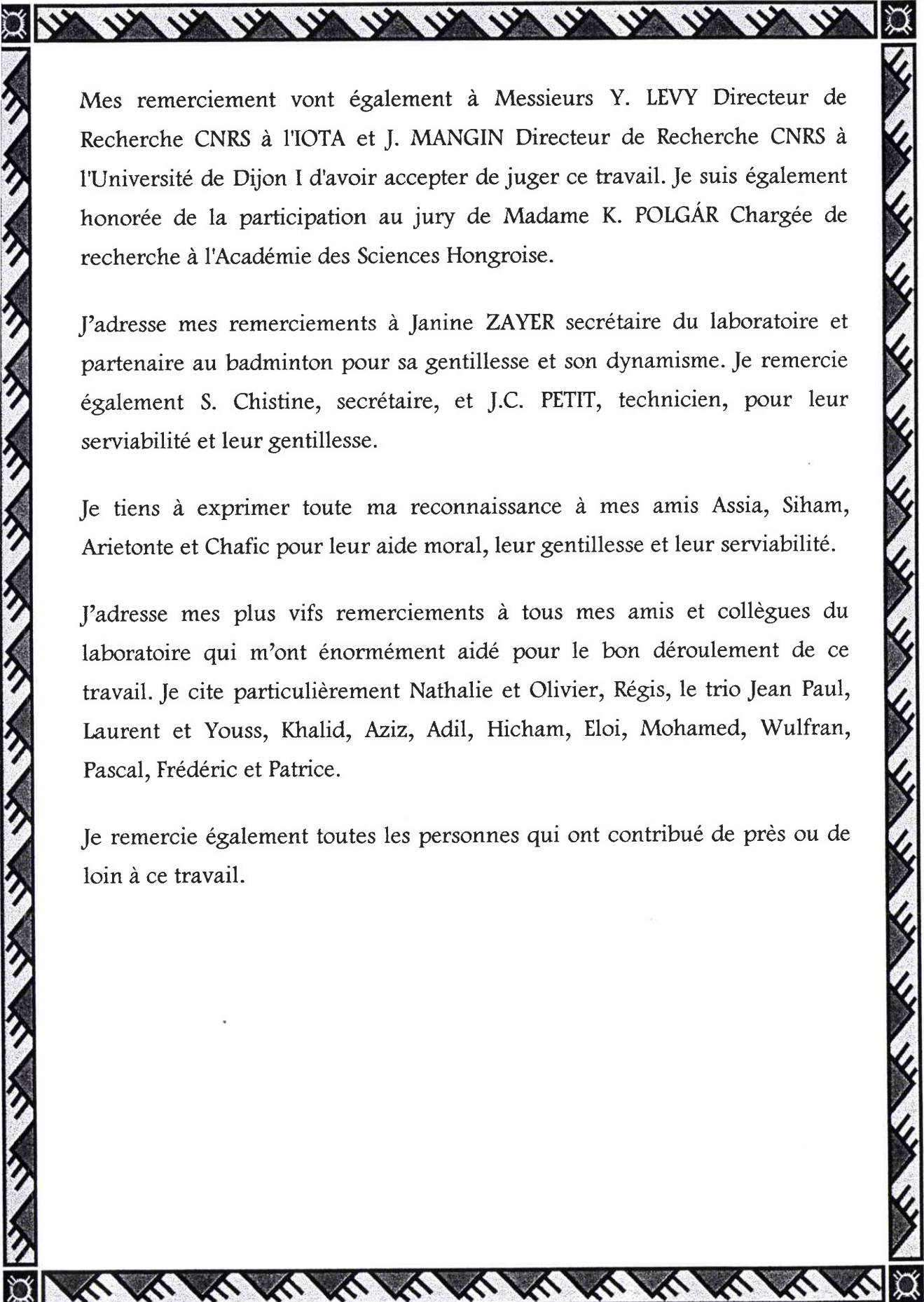
J'exprime mes plus vifs remerciements au Professeur Marc FONTANA de m'y avoir accueilli et de m'avoir fait bénéficier de ses compétences scientifiques pour mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier monsieur Michel AILLERIE pour la confiance qu'il m'a témoigné, pour sa rigueur expérimentale, sa gentillesse et pour son sens de l'humour unique.

Je remercie également monsieur Patrice BOURSON d'avoir participer à ce travail. Sa sympathie et sa serviabilité m'ont été d'une grande importance.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans la collaboration précieuse de madame Galina MALOVICHKO Chercheur associé à l'Université d'Osnabrück. Son expérience et ses compétences professionnelles ont énormément aidés à l'avancement de ce travail, qu'elle trouve ici l'expression de ma gratitude, je la remercie également d'avoir fait partie du jury de cette thèse.

J'adresse mes remerciements à Monsieur P. MORETTI Maître de conférence à l'Université de Lyon I d'avoir accepté, malgré ses nombreuses occupations, la tâche ingrate de rapporteur.



Mes remerciement vont également à Messieurs Y. LEVY Directeur de Recherche CNRS à l'IOTA et J. MANGIN Directeur de Recherche CNRS à l'Université de Dijon I d'avoir accepter de juger ce travail. Je suis également honorée de la participation au jury de Madame K. POLGÁR Chargée de recherche à l'Académie des Sciences Hongroise.

J'adresse mes remerciements à Janine ZAYER secrétaire du laboratoire et partenaire au badminton pour sa gentillesse et son dynamisme. Je remercie également S. Chistine, secrétaire, et J.C. PETIT, technicien, pour leur serviabilité et leur gentillesse.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes amis Assia, Siham, Arietonte et Chafic pour leur aide moral, leur gentillesse et leur serviabilité.

J'adresse mes plus vifs remerciements à tous mes amis et collègues du laboratoire qui m'ont énormément aidé pour le bon déroulement de ce travail. Je cite particulièrement Nathalie et Olivier, Régis, le trio Jean Paul, Laurent et Youss, Khalid, Aziz, Adil, Hicham, Eloi, Mohamed, Wulfran, Pascal, Frédéric et Patrice.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ce travail.

ETUDE DES PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES CRISTAUX DE NIOBATE
DE LITHIUM EN FONCTION DE LEUR COMPOSITION ET DE LEUR DOPAGE
PAR DES IONS CHROME

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

**Chapitre I: RAPPELS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES
DES CRISTAUX DE NIOBATE DE LITHIUM (LiNbO_3).....**

1. INTRODUCTION:	2
2. PREPARATION DES CRISTAUX DE LiNbO_3 :	3
2. 1. Cristaux purs:	3
2. 2. Dopage des cristaux de LiNbO_3 :	5
3. SYMETRIE DE LiNbO_3 ET SYSTEME D'AXES CRISTALLOGRAPHIQUES:	7
3. 1. Structure idéale des cristaux de LiNbO_3 :	7
3. 2. Système d'axes cristallographiques:	9
4. STRUCTURES DES DEFAUTS:	10
4. 1. Défauts intrinsèques et modèles:	10
4. 2. Eléments de symétrie et sites des défauts extrinsèques:	12
5. PROPRIETES OPTIQUES DES CRISTAUX PURS ET DOPES DE LiNbO_3 :	15
5. 1. Cristaux purs:	15
5. 2. Cristaux dopés de LiNbO_3 :	17
6. OBJECTIFS DU TRAVAIL:	18

**Chapitre II: DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES
ECHANTILLONS PURS ET DOPES DE LiNbO_3**

1. INTRODUCTION:	19
2. ECHANTILLONS DE LN UTILISES DANS CETTE ETUDE:	20
A. METHODES DE CARACTERISATION DES CRISTAUX PURS DE LN:	22
A. 1. Température de Curie (T_c):	23
A. 2. Indices de réfraction:	24
A. 3. Biréfringence:	26
A. 4. Température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique.....	28
A. 5. SNCFD (doublage de fréquence spontané non colinéaire):	30
A. 6. Largeur des pics RPE de Fe^{3+} :	31
A. 7. Absorption optique:	33
A. 8. Paramètres de maille:	39
A. 9. constante diélectrique:	40
A. 10. Largeur de pics Raman:	41
A. 11. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques sur les cristaux purs de LN:	44
A. 12. Conclusion:	46
B. CARACTERISATION DES CRISTAUX DOPES DE LN:	48
B. 1. Indices de réfraction:	50
B. 2. Résultats de biréfringence:	53
B. 3. Résultats expérimentaux obtenus par la technique SNCFD:	54
B. 4. Résultats des mesures d'absorption:	55
B. 5. Résultats des mesures diélectriques:	57

B. 6. Résultats des mesures Raman	58
B. 7. INTERPRETATION:	61
B. 8. Conclusion:	62

Chapitre III: PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES CRISTAUX PURS ET DOPES DE LN..... 64

1. INTRODUCTION:	64
2. INDICES DE REFRACTION:	65
2. 1. Résultats expérimentaux:	65
3. DESCRIPTION DES EFFETS ELECTRO-OPTIQUES DANS LN:	66
3. 1. Variation de l'ellipsoïde des indices et détermination des coefficients EO:	66
3. 2. Contribution piézo-optique aux différents coefficients EO:	69
4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES MESURES DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES EN STATIQUE:	70
4. 1. Conditions expérimentales:	70
4. 2. Résultats EO obtenus pour les échantillons de la Série 1:	73
4. 3. Résultats EO des échantillons de la série II:	76
4. 4. Résultats EO des échantillons de la série III:	78
4. 5. Résultats EO des échantillons de la série IV:	79
5. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EO OBTENUS SUR LES COMPOSES PURS ET DOPES:	81
5. 1. Analyse du comportement en fonction de la fréquence, de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c :	82
5. 2. Analyse du comportement en fonction de la composition de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c :	87
5. 3. Analyse de l'influence du dopage par les ions Cr sur la constante diélectrique ϵ'_{33} et le coefficient EO r_c :	90
5. 4. Conclusion:	92
5. 5. Détermination de la variation du coefficient E/O r_c sur la base du modèle de Wemple et DiDomenico:	93
5. 6. Rôles des défauts intrinsèques et extrinsèques dans la variation de la polarisabilité ionique du réseau:	99
6. CONCLUSION:	104

CONCLUSION ET PERSPECTIVES..... 105

1. CONCLUSION:	105
2. PERSPECTIVES:	106

Annexe A: METHODE DE MESURE DES INDICES DE REFRACTION

Annexe B: GENERALITES SUR L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE

Annexe C: DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURES EO

Annexe D: RESULTATS DE LUMINESCENCE OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DOPES DE LN

Références

L'utilisation du niobate de lithium dans un grand nombre d'applications acousto-optiques et optoélectroniques provient de ses propriétés piézo-électriques, électro-optiques et optiques non linéaires très intéressantes. Le dopage permet de changer intentionnellement ses propriétés physiques et ses performances dans les dispositifs. Récemment, avec l'amélioration des procédés de croissance et de préparation de monocristaux de niobate de lithium avec différentes compositions, l'intérêt attaché à ce matériau s'est renouvelé grâce à la possibilité de réaliser des composés stœchiométriques pour les applications en optique non linéaire.

Un grand nombre d'applications fait appel à l'effet électro-optique. Or il est connu que de nombreuses propriétés physiques dépendent (certaines avec une grande sensibilité) de la variation de la composition du cristal et/ou de l'addition de dopant. Il est possible que les propriétés électro-optiques en dépendent également. Il est donc nécessaire de caractériser d'une façon juste et précise les échantillons de niobate de lithium; en déterminant d'une part leur composition avec une incertitude inférieure à 1% et d'autre part leurs coefficients électro-optiques sans erreurs systématiques susceptibles de masquer les effets liés aux défauts intrinsèques (associés à la non stœchiométrie des échantillons) ou aux défauts extrinsèques (les dopants).

Ce mémoire a pour objectif de caractériser les échantillons purs et dopés chrome du niobate de lithium en déterminant d'une part leur composition par des techniques précises et d'autre part l'influence des défauts intrinsèques et extrinsèques sur les propriétés électro-optiques en utilisant une méthode très sensible basée sur le montage à compensation à une onde type Sénarmont. Plusieurs séries d'échantillons purs et dopés sont considérées.

Dans le chapitre I, nous présentons les propriétés structurales, les modèles de défauts intrinsèques et quelques propriétés optiques reportés dans la littérature. Le chapitre II a pour but de déterminer d'une part la composition des échantillons purs par des techniques d'analyse indirectes basées sur la détermination des propriétés physiques qui dépendent fortement de la composition du cristal et d'autre part d'utiliser les mêmes techniques pour déterminer la composition des échantillons dopés en discutant au fur et à mesure la limite de validité de ces méthodes. Le chapitre III est consacré à la caractérisation électro-optique des échantillons purs et dopés des cristaux de niobate de lithium et à l'interprétation des résultats obtenus. Enfin, nous présenterons une analyse synthétique des résultats obtenus dans les différents chapitres.

RAPPELS DES PROPRIETES STRUCTURALES ET OPTIQUES DES CRISTAUX DE NIOBATE DE LITHIUM (LiNbO_3)
--

1. INTRODUCTION:

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

La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants ont une grande influence sur les propriétés physiques du matériau. Pour mieux comprendre les mécanismes de ses propriétés physiques, il est nécessaire de bien connaître la structure des défauts.

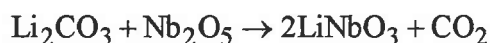
Ce chapitre sera consacré à une revue des principaux résultats antérieurs concernant la structure cristalline de LiNbO_3 , les différents modèles proposés sur la symétrie des défauts intrinsèques et les propriétés optiques du matériau.

2. PREPARATION DES CRISTAUX DE LiNbO_3 :

2. 1. Cristaux purs:

Il existe plusieurs techniques de croissance de cristaux de LiNbO_3 . On peut citer par exemple la méthode de croissance à partir d'un flux de LiCl , LiF , ou LiVO_3 [Räuber 1978] et la méthode de croissance hydrothermale. Néanmoins, tous les cristaux commercialement disponibles sont obtenus par la technique de tirage Czochralski [Ballman 1965], parce que cette méthode relativement facile à mettre au point, permet d'obtenir des monocristaux de grandes dimensions. Leur qualité optique, leur pureté ainsi que la concentration respective de Li et de Nb dépendent essentiellement de la qualité et du mélange des produits de départ.

LiNbO_3 est fabriqué à partir des produits Nb_2O_5 et Li_2CO_3 selon la réaction:



Il existe sur une vaste gamme de solution solide, de la composition proche de la stoechiométrie à la composition pauvre en lithium ~ 45 mole % Li_2O à 1200°C (fig. I.1). Cet écart de la composition stoechiométrique peut être décrit par deux variables indépendantes:

- i) Le rapport des concentrations molaires Li/Nb ou, si on suppose la structure idéale (pas de manque d'oxygène), le rapport de celles de $\text{Li}_2\text{O}/\text{Nb}_2\text{O}_5$.
- ii) Le rapport entre la somme des concentrations des métaux et l'oxygène.

Deux relations sont communément utilisées pour caractériser le rapport de concentration Li/Nb:

$$R_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Nb}]} \quad (\text{I-1})$$

ou

$$x_j = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]} \quad (\text{I-2})$$

En multipliant x_j par 100 elle s'exprime en %, mole % ou mole % Li_2O . L'indice j vaut m ou c, selon que l'on désigne respectivement les rapports des cations dans le bain (melt) ou dans le cristal.

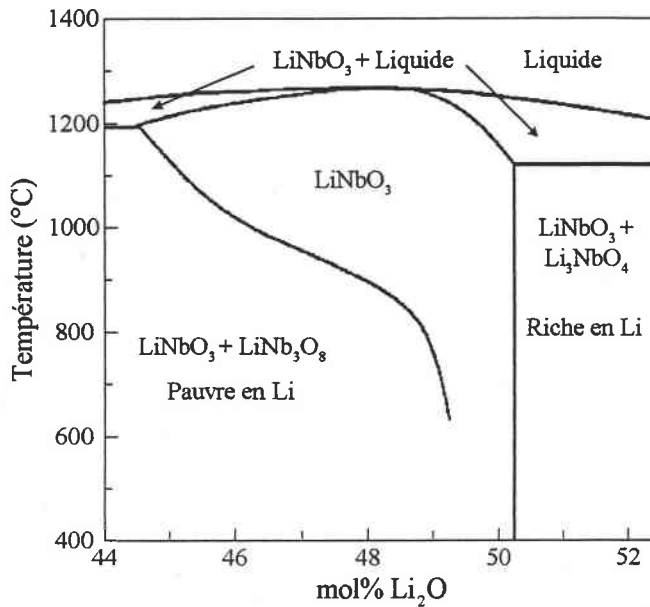


Figure I.1: Diagramme de phase approximatif de LiNbO₃ [Raüber 1978].

Le lien entre x_m et x_c est représenté sur la figure (I.2) montrant que cette dépendance n'est pas linéaire. La seule composition pour laquelle x_m et x_c sont égales est la composition congruente, qui selon les auteurs peu varier de 48,35 à 48,6 mole % Li₂O [Bordui 1991, Ballmann 1993, Kurminov 1995]. Le graphe montre également que pour obtenir des échantillons stoechiométriques ($x_c = 50$ mole% Li₂O) il est nécessaire d'utiliser une composition de départ très riche en lithium, ce qui n'est pas souvent réalisable [Malovichko 1986-a].

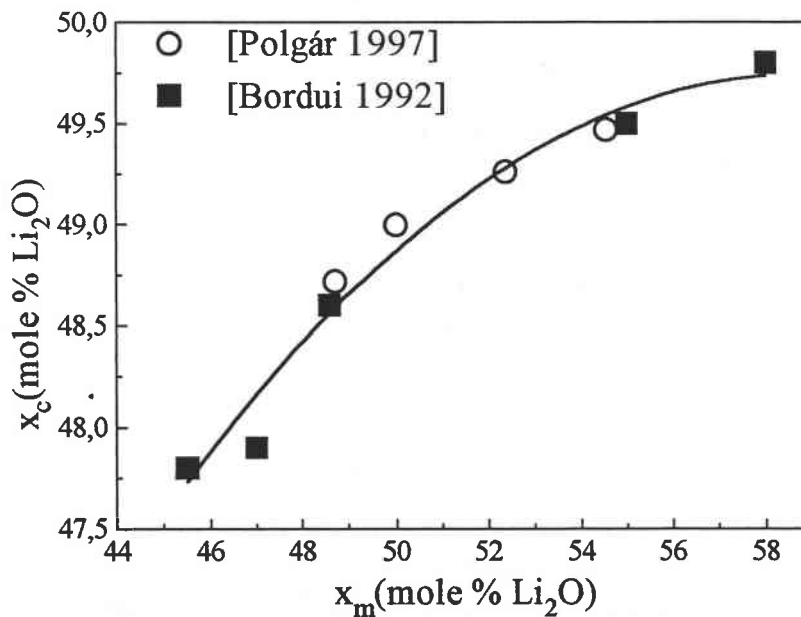


Figure I.2: Correspondance entre x_m et x_c dans LiNbO₃.

Afin de surmonter les problèmes de la non stoechiométrie des monocristaux de niobate de lithium, plusieurs techniques ont été développées. La technique de préparation V.T.E

(équilibre par transport de vapeur) consiste à réduire des cristaux au voisinage immédiat d'une masse de poudres de LN largement supérieure à celle du cristal. Pour une durée de traitement suffisante à une température assez élevée ($\sim 1100^\circ\text{C}$), le rapport Li/Nb dans le cristal s'équilibre à celui de la poudre via des mécanismes de transport de vapeur et de diffusion des états solides [Bordui 1992]. Cette technique permet de préparer des échantillons aux compositions désirées, sa seule limitation étant l'épaisseur des échantillons préparés qui est relativement petite (0,5 à 1 mm). Les échantillons épais suscitent un temps de diffusion très grand.

Malovichko et al. [1993] ont montré que l'addition de 6 % en poids (weight) de potassium (11 wt % K_2O) au bain congruent de LN permet d'obtenir, par la technique de tirage Czochralski des échantillons stoechiométriques. Le potassium ayant joué le rôle de catalyseur dans la réaction ne pénètre pratiquement pas dans le cristal ($[\text{K}] \leq 10^{-2}$ wt %). Le graphe de la figure (I.3), représente le diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{NbO}_3$ auquel on a ajouté du potassium [Malovichko 1995], il illustre l'influence du potassium sur la composition du mélange congruent.

Dernièrement, d'autres techniques ont été utilisées pour obtenir des cristaux stoechiométriques. On peut citer la technique du double creuset développée par Kitamura et al [1992], ou la technique HTSSG utilisée par K. Polgár et al. [1997].

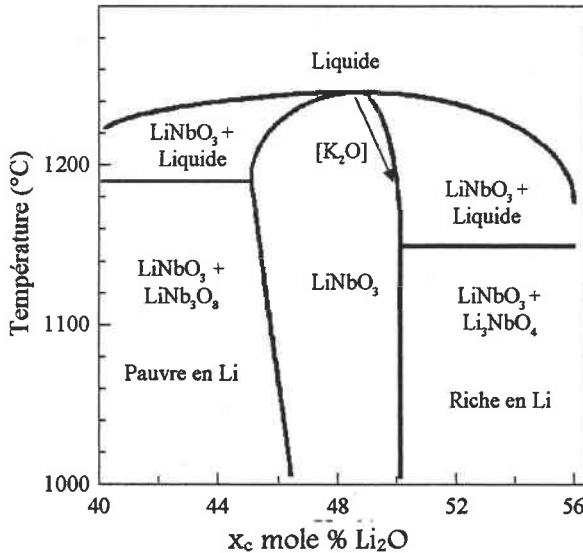


Figure I.3: Diagramme de phase de LiNbO_3 modifié par la présence de K_2O [Malovichko 1995].

2. 2. Dopage des cristaux de LiNbO_3 :

Bien que la plupart des cristaux de LiNbO_3 soient préparés sans adjonction d'impuretés, le besoin d'améliorer le rendement de certains dispositifs utilisant les propriétés

physiques de ces cristaux, a stimulé la recherche de dopants spécifiques. On peut citer les exemples suivants:

– le dopage par des métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Cr...) [Phillps 1972, Von Der Linde 1976, Krätzig 1988] a été intensivement étudié dans la recherche de bons matériaux photoréfractifs pour le stockage holographique en volume. Spécialement dans le cas de stockage à deux photons, Von Der Linde et al. [1976] et Ming et al. [1985] ont montré que lorsqu'un état intermédiaire de longue durée de vie comme Cr^{3+} est introduit dans la matrice LiNbO_3 , la photosensibilité du matériau augmente considérablement.

- l'addition d'ions tels que Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} ou Sc^{3+} [Yamamoto 1994, Volk 1994] augmente considérablement le seuil de dommage optique dans LiNbO_3 ce qui rend le matériau plus facilement utilisable dans des applications en optique nonlineaire (O.N.L).

-l'addition des terres rares (Nd, Er, Po...) a été envisagée dans le but d'utiliser LiNbO_3 dans les applications laser, surtout après la réalisation du laser $\text{LiNbO}_3\text{:Nd:MgO}$ [Cordova-Plaza 1987] qui, à la fois, associe les propriétés laser excellentes du Nd^{3+} aux caractéristiques électro-optiques et O.N.L. de la matrice d'accueil permettant ainsi un Q-switching et un doublage de fréquence automatiques. La large bande de luminescence des cristaux de $\text{LiNbO}_3\text{:Cr}$ rend le laser $\text{LiNbO}_3\text{:Nd:MgO}$ accordable [Qiu 1993]. Ceci explique l'intérêt renouvelé sur les terres rares et les métaux de transition ces dernières années.

Presque toutes les opérations de dopage des monocristaux s'effectuent en ajoutant des dopants sous forme d'oxydes au bain de la solution de départ. L'addition de dopant est régi par le coefficient de distribution effectif k_{eff} . Il est défini comme étant le rapport entre les concentrations du dopant dans le cristal et dans le bain. Il dépend de la nature et de la concentration du dopant [Hu 1991, Schlarb 1995] ainsi que de la composition du bain de départ. C'est pourquoi, on peut constater certaines dispersions dans les valeurs reportées dans la littérature comme par exemple le cas des ions Cr (tableau I.1).

Dopants	k_{eff}	Références
Mg^{2+}	1,2 à 0,9	[Hu 1991]
Zn^{2+}	$(1,649 - 0,082 / C_{\text{Zn,m}})$ avec $C_{\text{Zn,m}} \leq 9$ mole % ZnO	[Schlarb 1995]
Fe^{3+}	0,7 à 0,9	[Raüber 1978]
Cr^{3+}	2	[Nassau 1966]
Cr^{3+}	1,1	[Raüber 1978]

Tableau I.1: Coefficients de distribution effectifs de certains dopants dans LiNbO_3 . $C_{\text{Zn,m}}$ correspond à la concentration du zinc exprimée en mole % ZnO.

3. SYMETRIE DE LiNbO_3 ET SYSTEME D'AXES CRISTALLOGRAPHIQUES:

3. 1. Structure idéale des cristaux de LiNbO_3 :

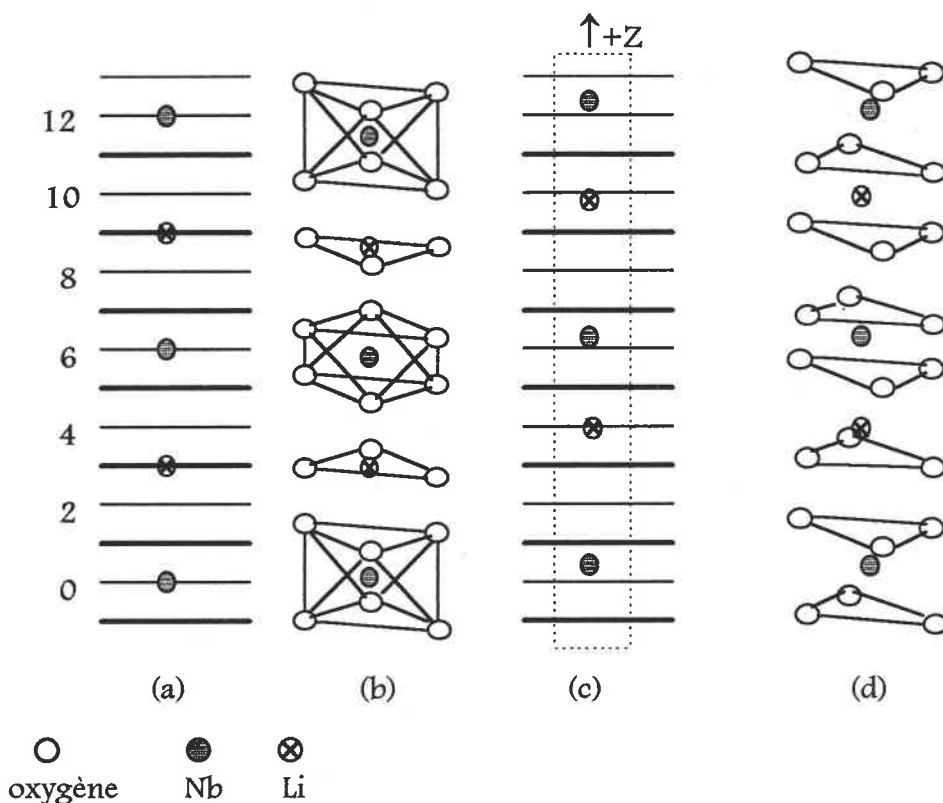


Figure I.4: Modèle de structure de LiNbO_3 . (a) et (b) dans la phase paraélectrique $R\bar{3}C$ (c) et (d) dans la phase ferroélectrique $R3C$.

Au-dessus de la température de transition $T_c \sim 1100 - 1200^\circ\text{C}$ (fonction de la concentration effective de l'échantillon), le cristal de niobate de lithium est rhomboédrique ($R\bar{3}C$), et appartient au groupe ponctuel de symétrie $\bar{3}m$. L'arrangement des cations peut être visualisé en prenant une colonne arbitraire selon l'axe c (voir fig. I.4a). Les oxygènes se trouvent ainsi dans les plans 1, 3, 5, 7, 9 et 11, tandis qu'il y a une alternance des cations, les Nb se situant dans les plans 0, 6, 12 et les Li sont dans les plans 3 et 9.

Chaque atome Nb est entouré de deux triangles d'oxygène de sommets opposés formant ainsi un octaèdre. L'atome Li est situé au centre du triangle d'oxygène. Comme on peut le constater sur la figure (I.4 b), les triangles d'oxygène sont alternativement tournés de 180° .

A température ambiante et au-dessous de T_c la symétrie devient $R3c$ avec le groupe ponctuel de symétrie $3m$. Cette phase (figures I.4 c et d et I. 5) est caractérisée par un déplacement des ions Li et Nb dans la direction de l'axe c , les environnements

deviennent similaires pour les deux cations. Li et Nb occupent à peu près les centres d'octaèdres d'oxygène distordus; les deux triangles d'oxygène formant l'octaèdre sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle α , laissant un octaèdre de centre vacant. La séquence des sites d'occupation devient: ...Nb □ Li Nb □ Li Nb □...

(□: représente l'octaèdre vacant appelé aussi lacune interstitielle.)

Cette structure (fig. I.5) laisse penser à la structure ilménite; elle en est un peu différente car dans la structure ilménite la séquence d'occupation des cations A B est la suivante:

...B □ B A □ A B □...

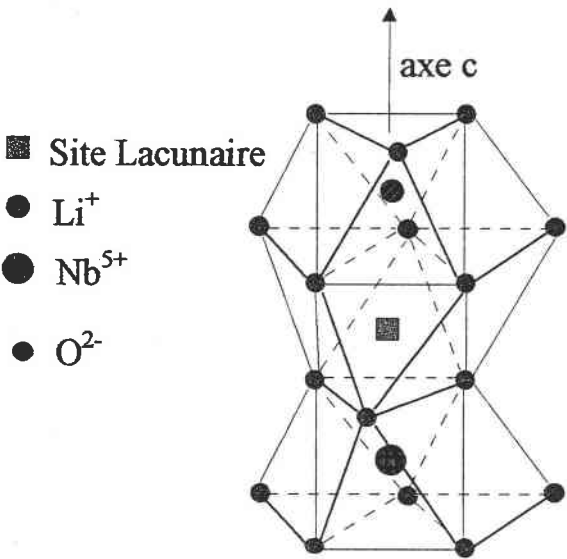


Figure I.5: Schéma partiel de la structure de LiNbO₃ à température ambiante

Dans le tableau (I.2), on reporte les distances entre les cations et l'oxygène ainsi que les angles de distorsion des octaèdres d'oxygène pour un cristal congruent de LiNbO₃ à température ambiante (24°C) [Abrahams 1966].

Distances en Å			
Nb-Nb 3,765		O-O 2,719	
Li-Li 3,765		2,801	
Nb-O 1,889		2,840	
· 2,112		2,879	
Nb-Li 3,010		3,042	
3,054		3,362	
3,381		Li-O 2,068	
3,922		2,238	
Angles en degrés			
O-Nb-O	89,6	O-Li-O	88,6

Tableau I.2: Distances entre cations et oxygène dans LiNbO₃ à 24°C. [Abrahams 1966]

3. 2. Système d'axes cristallographiques:

La figure (I.6) montre les trois systèmes d'axes conventionnels correspondant aux cellules trigonale, hexagonale et orthohexagonale légèrement déformée.

Dans le cas de la maille hexagonale les axes sont choisis perpendiculaires aux miroirs.

Pour la description des applications physiques, on préfère la maille orthohexagonale: les axes de la cellule sont orthogonaux mais différents en longueur: x_3 (z_{OH}) et x_2 (y_{OH} dans le plan du miroir) x_1 est choisi perpendiculaire à x_2 et à x_3 tel que x_1 , x_2 et x_3 forment un trièdre direct et tel que la direction de x_1 coïncide avec celle de x_H du système hexagonal ou tournée de 60° de x_H (image en pointillés sur la figure (I.6 a)). Tous les tenseurs des propriétés physiques sont donnés selon ce système d'axes.

Il existe une autre possibilité de système d'axes [Räuber 1978] qui relie la structure de LiNbO_3 à celle des perovskites ABO_3 , il s'agit de la cellule pseudo-cubique représentée par un grand rhomboèdre contenant 8 formules par cellule élémentaire. Ses axes forment un cube légèrement déformé.

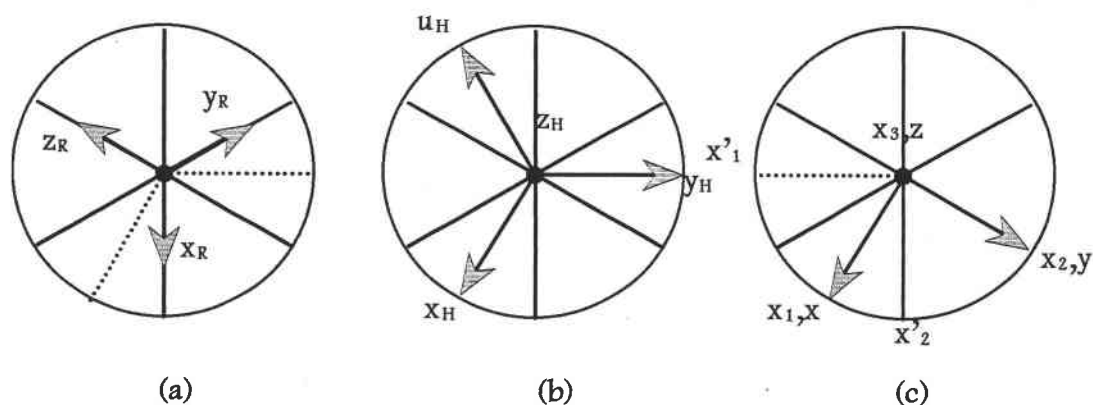


Figure I.6: Convention d'axes dans LiNbO_3 .

Dans la phase ferroélectrique, Li comme Nb se situent dans un octaèdre d'oxygène, les environnements des deux cations sont donc similaires (fig. I.5), et du fait de l'électronégativité de Nb qui est supérieure à celle de Li la liaison $\text{Nb}^{5+}-\text{O}^{2-}$ est plus forte que celle de $\text{Li}^{+}-\text{O}^{2-}$. Ceci donne à LiNbO_3 une tendance à la nonstoechiométrie $R_c < 1$. Les cristaux de LiNbO_3 présentent donc une grande concentration de défauts intrinsèques. Cette flexibilité de la structure peut expliquer aussi pourquoi LiNbO_3 peut accepter des concentrations de dopants parfois importantes.

A cause de la similitude des sites d'occupation de Li et de Nb (site octaédrique), la question de site substitué (Li ou Nb) est importante.

Une compréhension de la structure des défauts intrinsèques liés au déficit de Li et aux lacunes s'avère être nécessaire si on veut interpréter la dynamique des défauts extrinsèques. Elle doit permettre aussi d'expliquer l'origine des propriétés optiques et optiques non linéaires du niobate de lithium.

Une description détaillée des propriétés physiques et chimiques de LiNbO_3 et de la structure des défauts a été présentée dans un papier de Räuber [1978]. Une extension à cette étude synthétique a été réalisée par Schirmer et al. [1991] qui ont reporté les résultats expérimentaux obtenus sur l'analyse des défauts intrinsèques et extrinsèques. Donnerberg et al. [1989, 1991] ont fourni les calculs de simulation des défauts. C'est à partir de la lecture de ces articles que nous présentons ci-dessous les différents modèles.

4. STRUCTURES DES DEFAUTS:

4. 1. Défauts intrinsèques et modèles:

LiNbO_3 non stoechiométrique présente un déficit de Li. Dans la composition congruente, l'excès relatif de Nb n'est pas envisagé se trouver dans les sites tétraédriques [Nassau 1969], puisque ce sont des positions instables pour Nb. La substitution se fait plutôt dans les sites Li [Lerner 1968, Abrahams 1986, Iyi 1992]. Pour la compensation de charges requise, plusieurs modèles de défauts intrinsèques ont été proposés.

La compensation de charges par l'oxygène et les lacunes de Li a été considérée dans un premier temps [Fay 1968, Bolmann 1983]. Mais, Lerner et al. [1968] ont observé une augmentation de la densité des cristaux de composition riche en Nb, résultat qui ne peut pas être interprété par le modèle des lacunes d'oxygène. Ils ont donc proposé un autre modèle de défauts où les ions Nb en excès se mettent dans les sites Li vacants et la compensation de charges s'effectue par les lacunes aux sites Li: pour chaque Nb à la place d'un Li (charge +4), il y a quatre lacunes Li (charge -4). Ce modèle de substitution a été confirmé par les résultats de la conductivité électrique [Limb 1981, Smyth 1983].

Plus tard, Peterson et al. [1972] ont proposé un autre modèle de substitution de cation où la compensation de charges est réalisée par des lacunes sur les sites Nb: l'excès de charge de cinq Nb à la place de Li (charge +20) est compensé par quatre sites Nb vacants (charge -20). Ce modèle repose sur leurs résultats de RMN.

Les premières analyses de défauts effectuées par Abrahams et al. [1966, 1986] sur des cristaux congruents et dits stoechiométriques (obtenus à partir d'un bain riche en Li), donnent des paramètres de structure qui sont en accord avec le modèle des lacunes de Nb. Ce modèle fut accepté par plusieurs auteurs et l'effet des dopants fut discuté sur la base de ce modèle.

Pourtant, les résultats de calcul par le modèle de la coquille ont montré que la présence de lacunes fortement chargées de Nb n'est pas favorable énergétiquement. Donnerberg et al. [1989, 1991] ont alors suggéré la présence de séquences de structure ilménite favorisées par le réarrangement des cations (partie encadrée dans la figure I.6). Les défauts usuels $Nb_{Li} + \text{lacune Nb}$ (V_{Nb}) présents dans la structure $LiNbO_3$ correspondent aux lacunes Li dans la structure ilménite.

Le problème des défauts intrinsèques n'est pas tout à fait élucidé car d'autres résultats expérimentaux confirment ou infirment l'un ou l'autre des modèles proposés ci-haut. Ainsi, le modèle de Lerner ($Nb_{Li} + 4V_{Li}$) fut-il récemment soutenu par Iyi al. [1992] à partir d'un affinement de structure déterminée par la diffraction des rayons X sur des monocristaux et la diffraction des neutrons sur des poudres et ce pour plusieurs échantillons de compositions différentes (de $R_m = 0,498$ à $0,470$). Blümel et al. [1994] confirment ce modèle à partir de résultats RMN.

Les quatre modèles proposés ci-dessus sont résumés dans le Tableau (I.3) avec les formules paramétriques, dans le cas général, et chimiques dans le cas d'une composition congruente ($\sim 48,4\% Li_2O$).

Dans la figure (I.7), on représente l'arrangement des cations le long de l'axe c de la structure hexagonale relatif à ces modèles. L'interprétation du deuxième et du troisième modèle montre que l'atome Nb dans le site Li donne une séquence de deux cations Nb dans deux octaèdres voisins. Le modèle 3 a été proposé par Abrahams; il consiste en deux séquences (a) et (b). Dans le modèle de Donnerberg la séquence (a) peut être interprétée comme étant une structure type ilménite désordonnée. Le deuxième modèle (Lerner) comprend également deux séquences.

Modèle	Formule paramétrique	Formule chimique (48,4%Li ₂ O)	Auteurs
1. Lacune d'oxygène	$[Li_{1-2x}][Nb][O_{3-x}]$	$[Li_{0.9371}][Nb][O_{2.9686}]$	Bollmann
2. Lacune Li	$[Li_{1-5x}Nb_x\Box_{4x}][Nb]O_3$	$[Li_{0.947}Nb_{0.0106}][Nb]O_3$	Lerner
3. Lacune Nb	$[Li_{1-5x}Nb_{5x}][Nb_{1-4x}\Box_{4x}]O_3$	$[Li_{0.947}Nb_{0.053}][Nb_{0.9576}]O_3$	Abrahams
4. Lacune Li dans une structure ilménite	$[Li_{1-5x}Nb_{5x}(\Box_{Nb})_{4x}][Nb_{1-4x}]O_3$	//	Donnerberg

Tableau I.3: Modèles des défauts intrinsèques. Le symbole $\Box$ représente un site lacunaire.

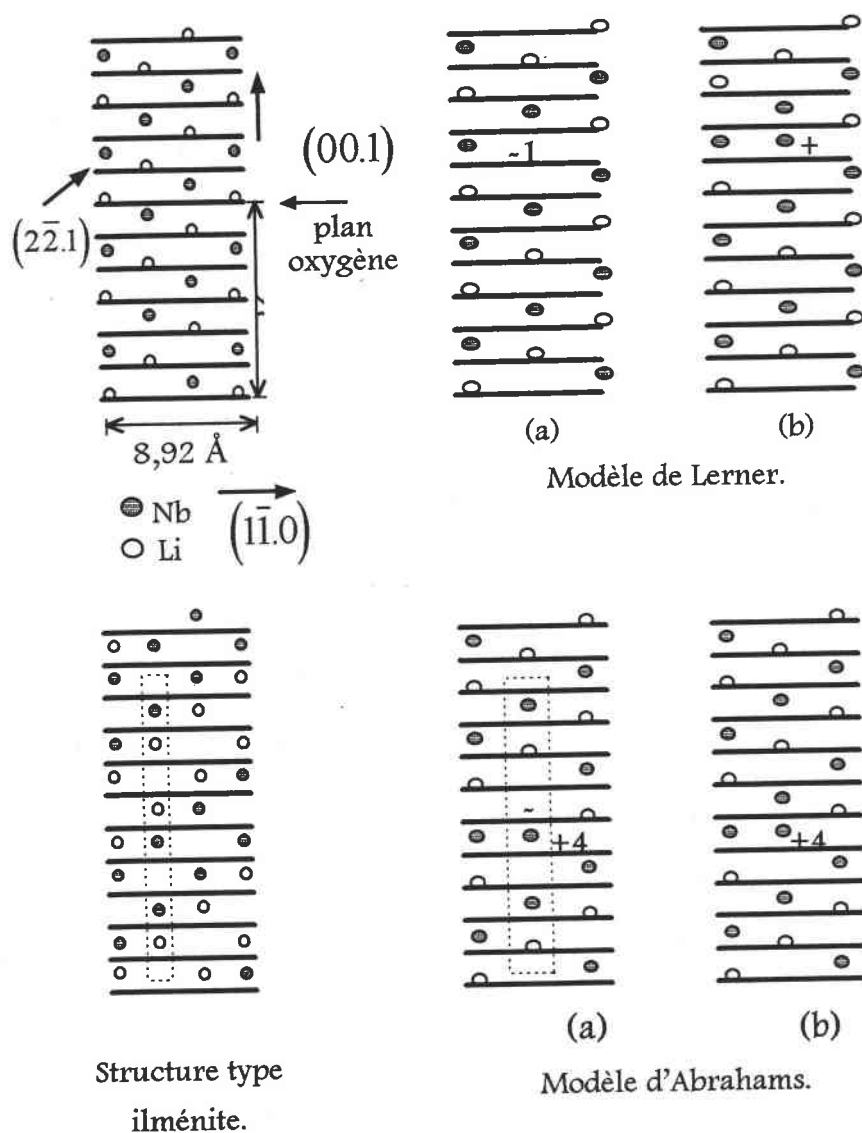


Figure I.7: Arrangement des cations dans le cas d'une structure idéale, dans le cas du modèle de Lerner et dans le cas du modèle de March, la structure ilménite idéale est donnée pour la comparaison.

4. 2. Eléments de symétrie et sites des défauts extrinsèques:

L'addition de dopants dans le niobate de lithium a une influence sur ses propriétés physiques, ce qui nécessite l'étude des mécanismes de substitution. Plusieurs techniques ont été utilisées dans ce sens. Le site préférentiel du dopant et sa structure peuvent être fournis par la résonance paraélectrique (RPE) et la résonance magnétique nucléaire (RMN), l'information est plus spécifique quand l'étude est étendue à la double résonance électron-noyau (ENDOR) [Grachev 1987]. D'autres techniques optiques comme les

mesures d'absorption, d'émission, fluorescence ou de luminescence sont des méthodes d'analyse indirectes mais permettent néanmoins de donner une information qualitative sur les sites de substitution et leurs symétries.

L'incorporation de l'impureté se fait dans la quasi totalité des cas dans un site trigonal, qui peut correspondre du point de vue symétrie aussi bien au sites laissés vacant par Li ou à Nb ou encore à la lacune structurale.

Selon Nassau [1967], l'incorporation d'une impureté est gouvernée par quatre facteurs: la taille de l'impureté, la différence de charges entre l'impureté et l'ion substitué, le caractère covalent des liaisons et la coordination.

Puisque Nb^{5+} et Li^+ ont presque le même rayon ionique (0,69 Å et 0,68 Å respectivement), on ne peut pas se baser sur leur taille pour distinguer entre les sites de substitution (Li ou Nb) des dopant.

Les liaisons Nb-O ayant un caractère covalent, il en serait de même pour les impuretés qui sont similaires au niobium comme Ta^{5+} , Ti^{4+} et V^{5+} . On peut donc s'attendre à ce qu'ils occupent les sites Nb.

Le plus gros problème dans la compréhension du phénomène de substitution vient lors de l'adjonction d'un métal de transition comme le chrome. En effet, il montre une différence de charge par rapport à Li^+ et à Nb^{5+} . Il est donc difficile de savoir lequel des deux sites est préférentiel pour l'impureté.

Les premières études sur le Cr étaient menées pour mieux comprendre l'origine de l'effet photoréfractif car quelques transitions optiques des ions Cr, les raies R (R-lines), sont en général très fines et sensibles aux variations locales dans le champ cristallin, et par conséquent à la distorsion de la maille et à la concentration des défauts [Glass 1969]. L'analyse des premiers spectres de LN:Cr a montré un caractère luminescent très important à très basse énergie. Ainsi les ions Cr n'ont-ils plus servi uniquement de sonde sensible dans ces matériaux mais la large bande de luminescence observée a été utilisée pour des applications Laser.

Plusieurs travaux sur les sites d'incorporation du chrome ont été publiés, mais il existe toujours des contradictions entre les résultats RPE et optiques et également entre les différents résultats d'analyse des spectres RPE.

Dans le tableau (I.4) on résume les différentes possibilités de structures des sites d'occupation proposées par les chercheurs qui ont travaillé sur ce sujet et les techniques employées pour les déterminer.

Techniques	Structure des sites d'occupation	Références
Compensation de charges	Nb^{5+}	[Evlanova 1968]
Absorption, fluorescence et calcul du champ cristallin	Nb^{5+}	[Glass 1969] [Clark 1973]
RPE, Compensation de charges et électronégativité	Nb^{5+} principal, Li^+ , □ probable	[Rexford 1970]
Caractère des bandes	deux sites différents	[Kim 1982]
RPE	Li^+	[Malovichko 1983]
RPE, groupe ponctuel de symétrie	Li^+ ou Nb^{5+}	[Grachev 1985]
RPE	Li^+ , Nb^{5+} et □. présence de dimères ($Cr^{3+}-Cr^{3+}$)	[Malovichko 1986]
Compensation de charges ESR et ENDOR		[Grachev 1987]
Modèle de calcul de la structure électronique de Cr^{3+}	Nb^{5+}	[Michel-Calendini 1987]
Absorption $LN:Cr$ et $LN:Mg:Cr$	Dans $LN:Cr$ c'est Nb^{5+} dans $LN:Mg:Cr$ existence de complexes $Cr^{3+}-Mg^{2+}-OH$	[Kovács 1988]
	Nb^{5+} et Li^+	[Glinchuk 1989]
RPE et ENDOR	Li^+	[Choh 1989] [Yeom 1991]
Fluorescence	dimères $Cr_{Li}-Cr_{Nb}$	[Jia 1990]
RPE et ENDOR $LN:Mg:Cr$	Nouvelles raies RPE associées à Li^+ , toutes les anciennes sont des sites Nb^{5+} .	[Corradi 1991]
ESR	dimères $Cr_{Li}-Cr_{Nb}$	[Siu 1991]
Absorption, émission, Fluorescence	$LN:Cr$ Nb^{5+} et Li^+	[Camarillo 1991] [Camarillo 1992]
Fluorescence	$LN:Mg:Cr$ centre $Cr-Mg$.	[Garcia solé 1991]
RPE et spectroscopie optique	Nb^{5+}	[Martin 1992]
Modèle de superposition analyse du champ cristallin.	Nb^{5+} et Li^+ simultanément	[Chang 1993]

Luminescence compensation de charges	Li ⁺ et Nb ⁵⁺ Dopage avec Mg diminution des centres Cr ³⁺ (Nb ⁵⁺)	[Nicholls 1993]
RPE modèle de superposition	Li ⁺ , Nb ⁵⁺ et □ probable (spectres non résolus)	[Yeom 1993]
RPE, ENDOR et spectroscopie optique	présence de dimères Cr _{Li} -Cr _{Nb} et de Cr _{Li} dilués dans le cristal	[Jaque 1993]
Absorption	Li ⁺ et Nb ⁵⁺	[Macalik 1993]
Absorption et fluorescence.	Dimères Cr _{Li} -Cr _{Nb} dans LN:Mg:Cr présence de Cr ³⁺ -Mg ²⁺	[Garcia-Solé 1993]
RPE	[Cr]<0.1at% 'single' [Cr]>0.1at% dimères [Cr]~2 - 3 at % trimères	[Grachev 1996]

Tableau I.4: Données bibliographiques des sites d'occupations des ions Cr³⁺ dans la matrice de LN.

5. PROPRIETES OPTIQUES DES CRISTAUX PURS ET DOPES DE LiNbO₃:

5. 1. Cristaux purs:

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des cristaux de LN ont été étudiées par plusieurs auteurs [Miller 1965, Turner 1966, Lenzo 1966, Günter 1980]. Les premières mesures ont été effectuées sur des cristaux de LN congruents ou obtenus à partir de bain riches en lithium. Récemment, la possibilité d'obtenir de très bons monocristaux stoechiométriques explique le regain d'intérêt du niobate de lithium. Depuis l'influence de la variation de la composition du cristal sur ses propriétés physiques étudiée par plusieurs auteurs.

Dans le paragraphe qui suit nous présentons quelques propriétés optiques linéaires d'un cristal congruent souvent pris comme référence. Pour les propriétés électro-optiques et optiques non linéaires une description est présentée par Kaminow et al. [1966] et Günter [1980].

5. 1. 1. Transmission optique de LiNbO_3 pur:

Les cristaux purs de LN sont transparents de 0,4 à 4 μm [Nassau 1966]. Le graphe de la figure I.6 montre la courbe de transmission d'un échantillon pur de LN de 6 mm d'épaisseur. En tenant compte des incertitudes expérimentales ainsi que des pertes dues aux réflexions sur les différentes faces du cristal, le coefficient de transmission peut être ramené à 90% voire 100%.

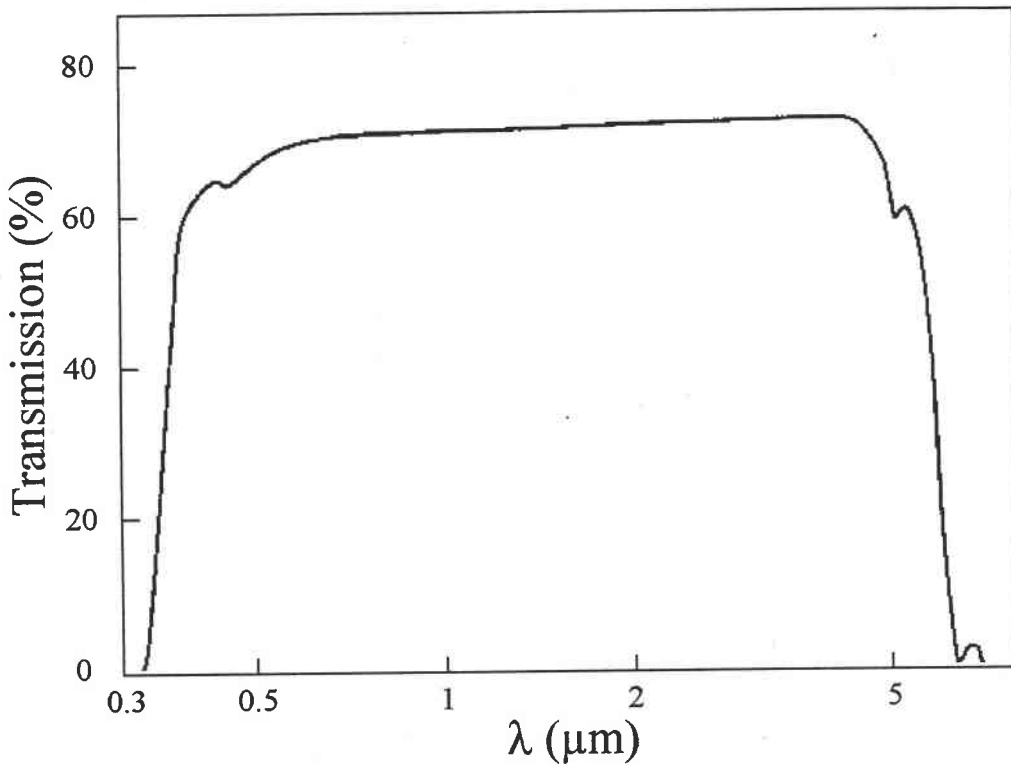


Figure I.7: Courbe de transmission d'un cristal pur de LN d'épaisseur 6mm [Nassau 1966].

5. 1. 2. Indices de réfraction de LiNbO_3 pur:

Le niobate de lithium est un cristal uniaxe négatif avec $n_o = 2,2847$ et $n_e = 2,2006$ pour une longueur d'onde de 6328 Å dans le cas d'un cristal de composition congruente [Schlarb 1993], ce qui donne une biréfringence de 0,0841.

Dans la figure I.7, on présente les courbes de dispersion de n_e pour quatre échantillons de LN de compositions différentes.

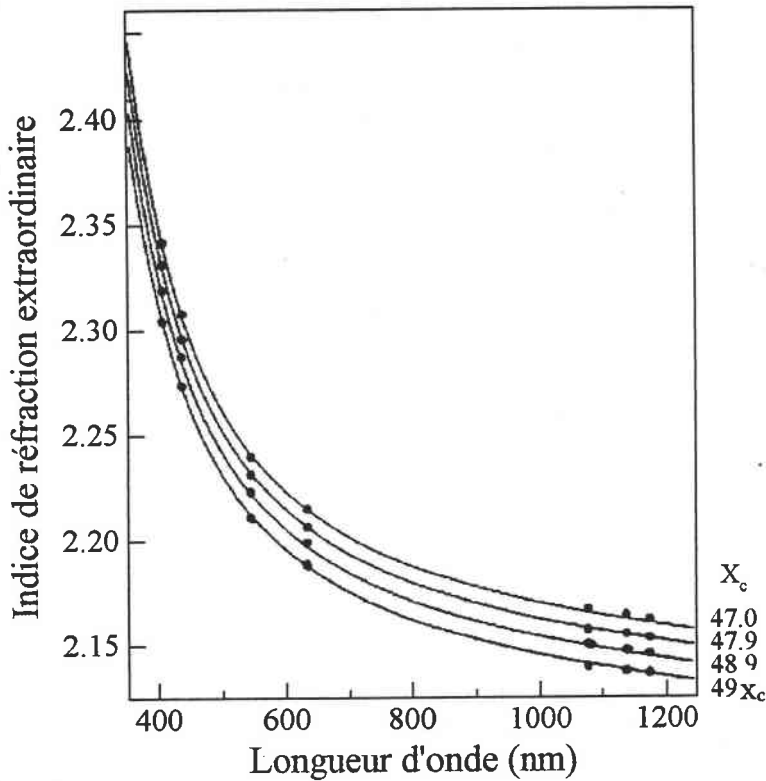


Figure I.8: Indice de réfraction extraordinaire n_e en fonction de la longueur d'onde pour quatre échantillons purs de LN de compositions x_c différentes [Schlarb 1993-b].

5. 2. Cristaux dopés de LiNbO_3 :

Le niobate de lithium peut accepter de grandes concentrations d'impuretés. Pour la plupart des métaux de transitions le pourcentage en dopants peut atteindre 3%. Une modification du champ de transparence du cristal est observée par les différentes couleurs apportées par les dopants. Pour une concentration de chrome de l'ordre de 0,1 % la couleur du cristal devient verte par les ions Cr. En chauffant le cristal dans une atmosphère riche en O_2 (oxydante) ou en Ar (réductrice) pendant 5h à 800°C l'absorption des échantillons dopés Cr ne subit aucune modification. Ce résultat montre que les ions chrome ayant un même état de valence (Cr^{3+}) dans le cristal sont majoritaire [Glass 1969, Malovichko 1986].

Les spectres d'absorption des différents ions 3d [Räuber 1978] montrent tous une large bande d'absorption et un recouvrement dû aux ions présents dans des états de charges différents. L'ion Cr^{3+} a été analysé en détail. Burns et al [1966] ont été les premiers à publier le spectre d'absorption des ions Cr dans LN et à montrer l'apparition des raies relativement fines "R-lines". Glass [1969] a analysé les Cr^{3+} dans LiNbO_3 et LiTaO_3 afin d'expliquer la faible force du champ cristallin et l'absence de l'activité laser dans ces

composés. Il a également analysé les centres possibles d'occupation de l'impureté dans la matrice LN.

Il est à noter que les échantillons de LN dopés aux ions Cr présentent un dichroïsme visible par une coloration « marron pale » quand la lumière est polarisée parallèlement à l'axe c (π) et par une coloration « bleue-verte » quand la lumière est polarisée perpendiculairement à l'axe c (σ) [Glass 1969].

6. OBJECTIFS DU TRAVAIL:

D'après la littérature on constate que la question du site et de la symétrie des défauts intrinsèques et extrinsèques est loin d'être résolue. A la fois la composition du bain de la solution de départ utilisée et la concentration du dopant présente dans le cristal jouent un rôle.

Aucune étude des propriétés électro-optiques de LN n'a été effectuée simultanément en fonction de la composition des échantillons et de la concentration du dopant. Seuls Turner et al. [1970] ont montré que les propriétés EO ne dépendaient pas de la composition des cristaux, ils ont effectué leurs mesures sur des échantillons obtenus à partir de bains de compositions variant de $R_m = 0,852$ à $R_m = 1,082$ (autour de la composition congruente $R_m = 0,945$).

Pour les propriétés optiques les études ont été effectuées principalement en fonction de la composition [Kovács 1986, Schlarb 1993]. Schlarb et al. [Schlarb 1994, 1996] ont étudié l'influence d'une variation de la composition et du dopage par le Zn et le In sur les indices de réfraction

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence des défauts intrinsèques liés à la non stoechiométrie du matériau et l'influence du dopant Cr sur les propriétés électro-optiques (EO) du cristal.

Afin de séparer les effets associés à chaque type de défaut (intrinsèques et extrinsèques), nous avons effectué l'étude en fonction de la composition des cristaux purs et en fonction de la concentration du dopant pour une composition fixe du cristal. Plusieurs séries d'échantillons purs et dopés ont donc été considérés.

Une connaissance parfaite de la composition des cristaux de LN est nécessaire. Dans le second chapitre de ce mémoire nous présentons les différentes techniques expérimentales qui ont servi à la détermination de la composition des échantillons utilisés dans cette étude.

DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES ECHANTILLONS PURS ET DOPES DE LiNbO_3

1. INTRODUCTION:

Comme on l'a vu dans le chapitre I, les échantillons de LN ont une tendance à la non stoechiométrie due à un déficit en Li. Cette variation de la composition ainsi que l'introduction de dopants influent sur certaines propriétés physiques du cristal. Il s'avère nécessaire de connaître la composition des échantillons avec une grande précision (incertitude inférieure à 1 %).

Après une présentation des différents cristaux de LN, purs et dopés, utilisés dans cette étude, nous donnerons les résultats d'analyse de ces échantillons dans deux parties.

Dans la partie A, nous présenterons quelques techniques indirectes de caractérisation souvent utilisées dans le cas de LN purs [Wöhlecke 1996]. Elles sont basées sur la mesure de propriétés physiques qui dépendent fortement de la composition du matériau. Néanmoins, parmi ces techniques seules les techniques Raman et diélectriques ont servi à la caractérisation de tous les échantillons utilisés dans cette étude. Nous présenterons quelques résultats obtenus sur certains de nos échantillons par d'autres méthodes d'analyse afin de vérifier la cohérence des différents résultats obtenus. Nous comparerons les résultats expérimentaux obtenus par les différentes méthodes de caractérisation ainsi que la précision relative à chaque méthode d'analyse sur la détermination de la composition du cristal. Enfin, nous donnerons la composition des échantillons qu'on utilisera par la suite.

Dans la partie B, nous utiliserons les mêmes techniques d'analyse que celles utilisées dans la partie A pour caractériser les composés dopés. Nous discuterons au fur et à mesure, la validité de ces techniques expérimentales quant à la détermination de la composition des échantillons dopés en étudiant l'évolution de la grandeur mesurée (g) en fonction du dopage. Enfin, nous discuterons les variations de g en fonction du dopage en comparant les concentrations des défauts extrinsèques à celles des défauts intrinsèques déterminées à l'aide des modèles proposés dans la littérature (Cf. Chap.I).

2. ECHANTILLONS DE LN UTILISES DANS CETTE ETUDE:

Tous les cristaux de LN utilisés, purs et dopés, ont été fournis par G. Malovichko dans le cadre d'une collaboration scientifique. Ils ont été obtenus par la technique de tirage Czochralski par E. P. Kokanyan. Les conditions de croissance ainsi que les proportions des éléments de départ sont données par Malovichko [1986-a].

La série d'échantillons purs a été obtenue soit en variant la proportion de la composition du bain de départ soit en ajoutant de l'oxyde de potassium (K_2O) au bain de composition congruente [Malovichko 1993]

Le dopage des cristaux de $LiNbO_3$ est obtenu par l'addition de Cr_2O_3 aux bains des solutions de départ, congruentes ($R_m = 0,9457$) ou riches en lithium ($R_m = 1,15; 1,2$ ou $1,5$). Nous donnerons les concentrations du dopant en pourcentage du poids (weight) des ions Cr exprimé en wt% et/ou en pourcentage atomique (at%).

Le tableau (II.1) liste les différents cristaux (purs et dopés). Ils ont été taillés suivant les axes cristallographiques du repère orthohexagonal, selon lesquels sont données les dimensions.

Les cristaux sont classés en 4 séries choisies en fonction de leurs intérêts dans cet étude et de la compréhension du rôle de la composition et du dopage dans les propriétés physiques du cristal.

Nous avons considéré la première série (série I) pour étudier l'effet propre du chrome. Les cristaux de cette série sont obtenus à partir d'un bain riche en Li ($R_m = 1,2$), ils contiennent donc une faible proportion de défauts intrinsèques.

Nous avons choisi la deuxième série d'échantillons (série II) purs afin d'étudier l'effet propre d'une variation de la composition.

La troisième série (série III) constitué d'échantillons obtenus à partir d'un bain congruent, concerne des cristaux de grande concentration en défauts intrinsèques. Elle est destinée à étudier simultanément les effets des défauts intrinsèques et extrinsèques.

Enfin, la quatrième série (série IV) correspond à des échantillons de même concentration Cr, mais obtenus à partir de compositions de bains (R_m) différentes. Cette série sert à mettre en évidence l'influence d'une même concentration de dopant sur les propriétés physiques lorsque la composition du cristal varie.

	Echantillons	Nom	Numéro	Dimensions (mm)		
				x ₁	x ₂	x ₃
Série I	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	5,34	11,76	1,62
R _m =1,2 (x _m = 54,54%) [Cr] varie [0; 0,275](wt%)	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	3,115	4,13	1,60
	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	4,60	9,6	1,635
	0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	4,00	6,47	1,59
Série II	[K] = 0	LN _{0,94} :Cr 0	II1	3,725	3,32	1,24
[Cr] = 0 wt% R _m =0,94 (x _m = 48,46%) [K] varie [0, 6] wt %	2 % K	LN 2K	II2	6,27	6,595	2,97
	4 % K	LN 4K	II3	2,89	7,502	3,60
	x _m = 54,54 %	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (I1)	5,34	11,76	1,62
	6 %K	LN 6K	II5	3,555	4,05	1,34
	6 % K	LN 6K nouveau	II6	4,515	3,895	2,61
Série III	[Cr] = 0	LN _{0,94} :Cr 0.	III1 (II1)	3,725	3,32	1,24
R _m = 0,94 (x _m = 48,46%) [Cr] varie [0, 1,08] wt %	0,02	LN _{0,94} :Cr 0,02	III2	3,72	1,32	1,80
	0,252	LN _{0,94} :Cr 0,252	III3	1,44	4,50	2,245
	1,08	LN _{0,94} :Cr 1,08	III4	2,775	3,92	1,775
Série IV	R _m = 0,75 (x _m = 42,86%)	LN _{0,75} :Cr 0,02	IV1	3,37	1,865	2,535
[Cr] = 0,02wt% R _m varie	R _m = 0,9457 (x _m = 48,6%)	LN _{0,945} :Cr 0,02	IV2 (III1)	3,72	1,32	1,80
	R _m = 1,15 (x _m = 53,49%)	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	1,50	5,55	1,415
	R _m = 1,2 (x _m = 54,54%)	LN _{1,2} :Cr 0,01	IV4 (I2)	3,115	4,13	1,6
	R _m = 1,5 (x _m = 60%)	LN _{1,5} :Cr 0,02	IV5	11,53 5	3,065	2,345

Tableau II.1: échantillons de LN utilisés dans cette étude.

L'utilisation de la courbe qui relie les compositions du bain x_m aux compositions du cristal x_c (fig. I.2) n'est pas valable pour déterminer la composition des échantillons purs de la série II. En effet, ceux-ci sont obtenus à partir d'un bain congruent auquel on a

rajouté du potassium pour améliorer la composition du cristal. Pour les cristaux obtenus en faisant varier les proportions du bain de départ, la qualité des produits utilisés influe sur la composition finale du cristal. Dans le cas des échantillons dopés, en raison de leur composition non stœchiométrique ($x_c < 50$ mole % Li_2O), il est possible que la substitution de Li ou de Nb par l'impureté puisse influencer, selon la nature et la concentration du dopant, sur le rapport Li/Nb dans le cristal par des mécanismes de compensation de charge mettant en jeux les lacunes de Li ou de Nb. Une analyse des différents échantillons purs et dopés est donc nécessaire pour déterminer leur composition.

Nous avons utilisé une série auxiliaire de cristaux purs pour faciliter l'étalonnage de la composition déterminée à partir de la technique Raman, méthode que l'on privilégie ici de part les résultats obtenus. Cette dernière série, constituée de trois échantillons de LN purs, nous a été gracieusement fournie par K. Polgár. On a antérieurement déterminé leur composition par d'autres techniques [Földvári 1984]. Les échantillons de cette cinquième série seront notés V1, V2 et V3.

				Dimensions (mm)		
Série V	Rm	x_m (mole %)	Numéro	x_1	x_2	x_3
Rm varie	0,95	48,72	V1	9,98	2,515	18,40
	1	50	V2	6,58	2,915	4,93
	1,1	52,38	V3	5,60	2,925	4,46

Tableau II.2: Echantillons étalons de la série V.

A. METHODES DE CARACTERISATION DES CRISTAUX PURS DE LN:

Une détermination directe de la composition des échantillons de LN peut être réalisée par analyse chimique [Grabmaier 1986], mais la précision est médiocre (inférieure à 0,2%) à cause de la différence des masses atomiques de Li et de Nb et de la difficulté de dissoudre LN. L'analyse thermique différentielle donne des valeurs semi-qualitatives qui permettent de situer approximativement la composition par rapport à la composition congruente.

Ces méthodes d'analyse sont destructives pour l'échantillon et donc peu favorables, surtout lorsqu'il s'agit de caractériser un même et seul échantillon pour plusieurs études.

On peut par contre déterminer la composition des échantillons de manière précise et non destructive en mesurant les propriétés physiques qui dépendent fortement du rapport Li/Nb dans le cristal. Un étalonnage des techniques utilisées pour mesurer les

grandeurs physiques est nécessaire. A cet effet, on utilise des échantillons standards primaires (des céramiques ou des cristaux VTE) [Bordui 1986, 1991] ou secondaires (cristaux de LN dont la composition a été déterminée par l'une des techniques déjà étalonnées). Les méthodes d'analyse les plus utilisées sont énumérées ci-dessous. Les résultats obtenus lors de la détermination de la composition de nos échantillons sont comparés entre eux et discutés selon la précision de la méthode.

Afin de faciliter la comparaison entre les différentes techniques, nous avons adopté la méthodologie suivante. On appelle g la grandeur physique mesurée, servant à la détermination de x_c . A priori g peut dépendre d'autres paramètres que x_c . Pour qu'une méthode soit valable, il s'agit de s'assurer que les autres paramètres soient indépendants de x_c (relation univoque entre g et x_c). De plus pour des raisons de commodité et de précision d'exploitation des résultats, il est préférable que g dépende linéairement de x_c . Dans ce cas la sensibilité de la technique est une constante S définie par:

$$S = \frac{\delta g}{\delta x_c} = \frac{\Delta g}{\Delta x_c} \quad (\text{II-1})$$

avec δg la variation de la grandeur physique g dans la gamme de composition δx_c considérée, Δg l'incertitude absolue sur la détermination de g et Δx_c l'incertitude absolue sur la détermination de x_c .

Cette quantité S ne nous permet pas de comparer les différentes techniques entre elles. Aussi utilisera-t-on le facteur de résolution d'une technique donnée pour la détermination de la composition x_c qu'on définit par:

$$F = \frac{\delta g}{\Delta g} = \frac{|g_c - g_{st}|}{\Delta g} \quad (\text{II-2})$$

où g_c et g_{st} sont les valeurs de g pour les composés congruent et stoechiométrique respectivement.

Plus F sera grand, plus la méthode sera fiable.

Les paragraphes suivants présentent les différentes techniques utilisées sur nos échantillons en respectant cette méthodologie.

A. 1. Température de Curie (T_c):

En faisant varier x_c de 46 à 50% la température de Curie peut varier de 150°C autour de la température 1200 °C. Une première connexion entre T_c et x_m a été faite par Bergman et al. [Bergman 1968]. Caruthers et al. [Carruthers 1971] ont eux relié T_c à x_c .

En effectuant des mesures diélectriques sur cinq échantillons de compositions différentes (céramiques et monocristaux), Bordui et Norwood [Bordui 1992] ont établi une équation qui relie T_c et x_c :

$$\begin{cases} \text{soit } T_c = -746,73 + 39,064 x_c & (a) \\ x_c = 19,149 + 2,557 \cdot 10^{-2} T_c & (b) \end{cases} \quad (II-3)$$

où T_c est exprimée en °C et x_c en mole % Li_2O .

Cette méthode d'analyse n'a pas été appliquée à nos échantillons pour les raisons suivantes: comme T_c est très élevée et proche de la température de fusion du matériau il y a risque de détérioration des échantillons. De plus des lacunes peuvent être créées et les échantillons sont réduits, ce qui peut diminuer considérablement la précision de la méthode et surtout empêche leur utilisation dans d'autres investigations.

A. 2. Indices de réfraction:

Bergman et al. [Bergman 1968] puis Schlarb et al. [Schlarb 1993-a] ont montré que l'indice extraordinaire (n_e) dépend fortement de la composition alors que l'indice ordinaire (n_o) reste pratiquement constant. Ainsi, la mesure de l'indice de réfraction n_e sert-elle de méthode d'analyse indirecte et précise pour la détermination de la composition des échantillons. Une description de la dépendance des indices de réfraction en fonction de la composition du matériau, de la température et de la longueur d'onde de la mesure est fournie par l'équation de Sellmeier généralisée [Schlarb 1993-b].

A température ambiante cette équation s'écrit:

$$n_i^2 = \frac{(50 + x_c)}{100} \frac{A_{0,i}}{\lambda_{0,i}^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{(50 - x_c)}{100} \frac{A_{1,i}}{\lambda_{1,i}^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR} \lambda^2 + A_{UV} \quad (II-4)$$

avec

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

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

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

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

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

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

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

Le tableau (II.3) donne les valeurs des paramètres d'ajustement de l'équation (II-4) supposés indépendants de la composition x_c du cristal, pour les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire.

Paramètres	(i = o)	(i = e)
$A_{0,i}$	$4,5312 \cdot 10^{-5}$	$3,9466 \cdot 10^{-5}$
$A_{1,i}$	$2,7322 \cdot 10^{-5}$	$8,3140 \cdot 10^{-5}$
$\lambda_{0,i}$	223,219	218,203
$\lambda_{1,i}$	260,26	250,847
$A_{IR,i}$	$3,6340 \cdot 10^{-8}$	$3,0998 \cdot 10^{-8}$
A_{UV}	2,6613	2,6613

Tableau II.3: Paramètres de l'équation de Sellmeier généralisée à température ambiante [Schlarb 1993-b].

– Résultats de mesures sur nos échantillons:

Nous avons utilisé les résultats de mesure des indices de réfraction n_o et n_e obtenus sur les échantillons purs $LN_{0,94}:Cr\ O$ (II1), $LN_{1,2}:Cr\ O$ (II4) et $LN\ 6K$ (II5) [Malovichko 1993]. L'ajustement des courbes de dispersion des différents échantillons considérés par l'équation de Sellmeier généralisée (Eq. II.4) a permis de déterminer leur composition. Le tableau II.4 donne les x_c obtenus pour les 3 échantillons. On note que pour le cristal congruent (II1) x_c est très proche de x_m alors que la différence entre x_c et x_m est très grande pour les cristaux (II4) et (II5). On constate également que l'échantillon congruent a une composition $x_c = 48,50\ \%$ alors que l'échantillon $LN\ 6K$ (II5) a une composition $x_c = 50,00\ \%$. On voit bien que l'addition de 6 wt% de potassium au bain de la solution congruente apporte une nette amélioration à la composition finale du cristal.

	Echantillons	Nom	Numéro	n_e à 633 nm	x_c (mole%)	Δx_c (mole%)
Série II	0	$LN_{0,94}:Cr\ O$	II1	2,200	48,50	non fournie
[Cr]=0wt% $x_m = 48,46\ \%$ [K] varie	[K= 0 wt%] $x_m = 54,54\ \%$	$LN_{1,2}:Cr\ O$	II4 (II)	2,191	49,50	non fournie
	6% K	$LN\ 6K$	II5	2,187	50,00	0,05

Tableau II.4: Composition de trois échantillons purs de LN [Malovichko 1993].

– Discussion:

Ici la grandeur mesurée g est l'indice de réfraction n_e . L'incertitude absolue sur les indices de réfraction peut atteindre $\Delta n = 10^{-3}$. En supposant que les paramètres d'ajustement soient indépendant de x_c , l'équation (II-4) et les valeurs des paramètres d'ajustement du tableau (II.3) nous permettent d'estimer l'incertitude sur la détermination de x_c .

On peut écrire l'équation (II-4) sous forme:

$$n_e^2 = (\alpha - \beta)x_c + \gamma$$

avec $\alpha = \frac{1}{100} \frac{A_{0,e}}{\lambda_{0,e}^{-2} - \lambda^{-2}}$, $\beta = \frac{1}{100} \frac{A_{1,e}}{\lambda_{1,e}^{-2} - \lambda^{-2}}$ et $\gamma = 50 (\alpha + \beta) - A_{\text{R}} \lambda^2 + A_{\text{UV}}$.

L'incertitude sur la détermination de n_e s'écrit:

$$2n_e \Delta n_e = |\alpha - \beta| \Delta x_c + x_c (\Delta \alpha + \Delta \beta) + \Delta \gamma$$

Si on néglige l'incertitude sur α , β et γ ce qui revient à négliger les incertitudes sur tous les paramètres d'ajustement on a:

$$\Delta x_c = \frac{2n_e \Delta n_e}{|\alpha - \beta|}$$

La valeur calculée de Δx_c sur la détermination de x_c est de 0,1 mole % Li_2O .

Néanmoins, en tenant compte de l'incertitude sur les paramètres d'ajustement, ce qui est beaucoup plus réaliste, l'incertitude sur la détermination de la composition devient $\Delta x_c = 0,2$ mole % Li_2O (cf. partie B.1).

En utilisant les relations (II-1) et (II-2), nous déterminons la sensibilité absolue $S = 10^{-2}$ mole %⁻¹ et le facteur de résolution $F = 14,8$ de cette technique.

Enfin, on peut remarquer que cette technique de caractérisation nécessite des échantillons avec deux faces polies et une faible épaisseur (2 à 3 mm mesurée au μm près) selon la direction de propagation de la lumière. Ceci est une cause importante d'erreur systématique jamais considérée et par conséquent constitue une importante de l'utilisation de cette technique.

A. 3. Biréfringence:

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

Parmi les nombreux travaux qui ont tenté de relier la biréfringence à la composition du cristal on cite ceux de Jundt et al. [Jundt 1990]. Schlarb et Betzler [Schlarb 1993-a] ont montré que pour une longueur d'onde donnée il est possible, par un ajustement des résultats obtenus sur une série d'échantillons de compositions différentes, d'établir une relation entre Δn et x_c . Ils donnent la relation suivante:

$$\begin{cases} \Delta n = \frac{[x_c - a(\lambda)]}{b(\lambda)} & (a) \\ \text{soit } x_c = a(\lambda) + b(\lambda) \Delta n & (b) \end{cases} \quad (\text{II-5})$$

avec $a(\lambda)$ et $b(\lambda)$ des paramètres qui dépendent de la composition du matériau. Le tableau ci-dessous (II.5) donne quelques valeurs de ces paramètres pour six longueurs d'ondes [Schlarb 1993-c].

λ (nm)	$a(\lambda)$	$b(\lambda)$
404,66	36,72	-107,20
435,83	36,68	-113,83
546,07	36,7	-128,79
633,00	36,73	-135,46
1079,81	36,85	-148,12
1176,68	36,86	-149,17

Tableau II.5: Paramètres $a(\lambda)$ et $b(\lambda)$ de l'équation II.5 pour plusieurs longueurs d'ondes [Schlarb 1993-c]. Le signe (-) de $b(\lambda)$ s'explique par le fait que Δn est négative (LN uniaxe négatif).

– Résultats de mesures sur nos échantillons:

Le graphe de la figure II.1 [Malovichko 1993] montre les résultats de la biréfringence en fonction de la longueur d'onde obtenus sur le cristal LN 6K (II5) comparés a un cristal VTE de composition $x_c = 50\%$ utilisé ici comme cristal de référence et au cristal $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0 (II1). Les résultats expérimentaux obtenus sur l'échantillon LN 6K (II5) sont très comparables à ceux obtenus sur le cristal VTE. Dans le tableau II.6, on reporte les

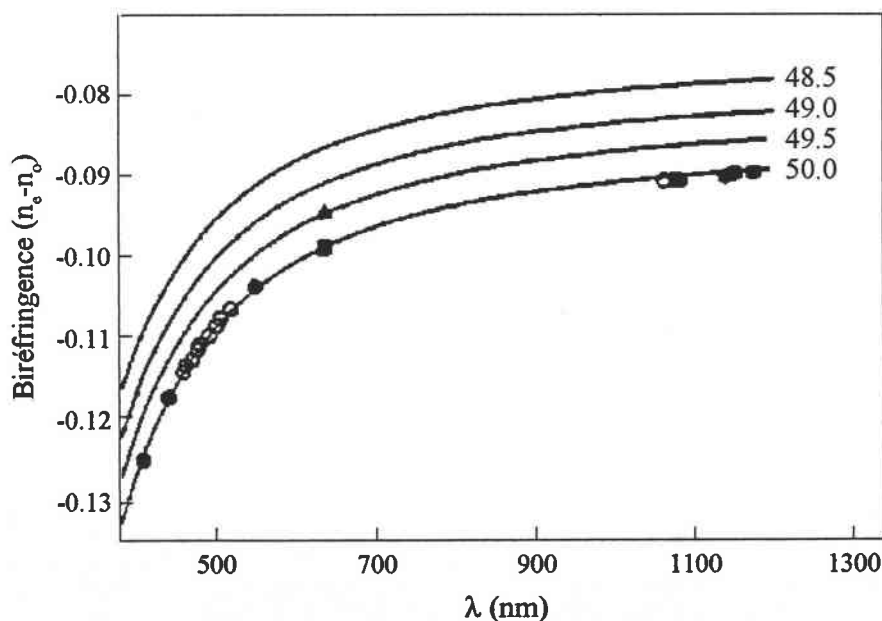


Figure II.1: Biréfringence de quatre échantillons purs de LN: $\text{LN}_{0,94}:\text{Cr}$ 0 (II1), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0 (II1), LN 6K (cercles vides) et LN VTE (cercles pleins). Les courbes en traits pleins représentent les biréfringences calculées en utilisant l'équation de Sellmeier généralisée (éq. II-4). [Malovichko 1993]

valeurs de la biréfringence déterminée pour les échantillons (II1), (II4) et (II5) à $\lambda = 632,8$ nm ainsi que la composition calculée des trois échantillons considérés.

	Echantillons	Nom	Numéro	$ \Delta n $ à 632,8 nm	x_c (mole%)	Δx_c (mole%)
Série II	0	LN _{0,945} :Cr 0	II1	0,0869	48,50	non fournie
[Cr]=0wt% $x_m = 48,46$ %	[K]= 0 wt% $x_m =$ 54,54%	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (II)	0,0943	49,50	non fournie
[K] varie	6% K	LN 6K	II5	0,0979	50,00	0,1

Tableau II.6: Biréfringence et composition des échantillons purs (II1), (II4) et (II5) déterminée à partir de la relation II-5.

-Discussion:

La grandeur g mesurée dans ce cas est la biréfringence Δn des échantillons. Pour une longueur d'onde fixe la relation entre g et x_c est linéaire. L'incertitude sur la détermination de la biréfringence peut atteindre $2 \cdot 10^{-3}$ ce qui correspond à une valeur d'incertitude absolue sur la détermination de x_c de 0,3 mole % Li₂O.

En utilisant les relations (II-1) et (II-2) on obtient les valeurs de la sensibilité $S = 6,7 \cdot 10^{-3}$ mole%⁻¹ à la longueur d'onde $\lambda = 633$ nm, souvent utilisée pour les mesures de biréfringence, et du facteur de résolution $F = 8$ de la méthode.

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

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

Puisque la biréfringence du cristal dépend fortement de la composition, il en est de même pour la T_{pm} . Bordui et Norwood [Bordui 1992] ont établi des relations reliant les T_{pm} aux compositions x_c des échantillons pour le doublage des fréquences correspondantes aux longueurs d'onde 1,064 μ m et 1,32 μ m. Pour le doublage d'une longueur d'onde donnée, ils ont montré que T_{pm} dépend linéairement de la composition des cristaux.

Pour le doublage de 1,064 μm :

$$\begin{cases} T_{\text{pm}} = -5927,8 + 122,61 x_c & (a) \\ \text{soit } x_c = 48,345 + 8,1543 \cdot 10^{-3} T_{\text{pm}} & (b) \end{cases} \quad (\text{II-6})$$

Pour le doublage de 1,32 μm :

$$\begin{cases} T_{\text{pm}} = -3285,9 + 75,409 x_c & (a) \\ \text{soit } x_c = 43,588 + 1,3225 \cdot 10^{-2} T_{\text{pm}} & (b) \end{cases} \quad (\text{II-7})$$

Les relations II-6 et II-7 sont valables pour des compositions comprises entre 47,9 et 49,6 mole % Li_2O . Pour un échantillon stoechiométrique, la température d'accord de phase T_{pm} mesurée pour le doublage de fréquence 1,064 μm vaut 240 °C [Bordui 1992].

– Résultats obtenus sur les échantillons standards (série V):

Les échantillons standard de la série V ont été caractérisés par cette technique par l'équipe de K. Polgár. Le tableau II.7 donne les valeurs de la T_{pm} pour le doublage de la longueur d'onde $\lambda = 1,064\mu\text{m}$ et les valeurs des x_c correspondantes obtenues en utilisant la relation II.6.

	Rm	x_m (mole %)	Numéro	T_{pm} (°C)	x_c (mole % Li_2O)
Série V	0,95	48,72	V1	2,5	48,55
Rm	1	50	V2	55	48,79
varie	1,1	52,38	V3	102,4	49,18

Tableau II.7: T_{pm} et composition des échantillons de la série V.

– Discussion:

Pour cette technique le paramètre g correspond à T_{pm} . La relation entre x_c et g est linéaire. g peut être déterminée avec une incertitude $\Delta g = 4$ °C, ce qui correspond à une incertitude $\Delta x_c = 0,03$ mole % Li_2O pour le doublage de la raie 1,064 μm et $\Delta x_c = 0,05$ mole % Li_2O pour le doublage de la raie à 1,32 μm .

Les relations (II-1) et (II-2) nous permettent de calculer les sensibilités S et les facteurs de résolution:

- pour le doublage de la longueur d'onde $\lambda = 1,064\mu\text{m}$, $S = 133,33$ °C mole⁻¹ et $F = 59$
- pour le doublage de la longueur d'onde $\lambda = 1,32\mu\text{m}$, $S = 80$ et $F = 27,5$

Cette méthode est très sensible et permet par la donnée des T_{pm} de remonter facilement à la composition des cristaux.

Cette technique de caractérisation n'étant pas encore disponible dans notre laboratoire, les autres échantillons purs et dopés des autres séries n'ont pas été caractérisés par cette méthode.

A. 5. SNCFD (doublage de fréquence spontané non colinéaire):

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

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

Les paramètres d'accord de phase pour tous les effets non linéaires peuvent être calculés à partir des conditions de conservation de l'énergie et du moment:

$$\begin{cases} \sum_i \omega_i = 0 \\ \sum_i \vec{k}_i = 0 \end{cases} \quad (\text{II-8})$$

où i est l'indice se référant aux ondes interagissantes dans le cristal tandis que ω_i et $\vec{k}_i$ sont respectivement la fréquence et le vecteur d'onde de l'onde i .

Dans la technique SNCFD initiée par Giordmaine [Giordmaine 1962] les conditions d'accord de phase de l'équation (II-8) doivent être remplies par une onde laser intense (ω_1, k_1) polarisée selon la direction d'axe ordinaire, l'onde Rayleigh diffusée correspondante ($\omega_2 = \omega_1, k_2$) et la seconde harmonique générée polarisée extraordinairement ($\omega_3 = -2\omega_1, k_3$) qui forme un cône elliptique autour de l'onde incidente.

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

$$\cos \phi_{\text{crist}} = \frac{n_e(\lambda_1/2)}{n_o(\lambda_1)} \quad (\text{II-9})$$

En appliquant la loi de Descartes, on obtient l'angle ϕ_{air} à l'extérieur du cristal. Sachant que $n_e(\lambda_1/2)$ dépend de la composition du cristal, cet angle peut être considéré comme un moyen sensible pour déterminer la composition des échantillons. Pour une onde fondamentale de longueur d'onde $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (laser YAG:Nd:) Schlarb et al. [Schlarb 1994-b] ont établi une relation qui relie x_c à ϕ_{air} :

$$x_c = 48,528 + 0,0013\phi_{\text{air}} + 0,00625\phi_{\text{air}}^2 \quad (\text{II-10})$$

On a utilisé cette technique pour déterminer la composition de l'échantillons pur LN 6K (II6). On a trouvé $\varphi_{\text{air}} = 15^\circ$ ce qui correspond à $x_c = (49,95 \pm 0,05)$ mole % Li_2O .

-Discussion:

Pour cette technique, la grandeur mesurée g est φ_{air} . La correspondance entre x_c et φ_{air} n'est pas linéaire. On peut déterminer g avec une incertitude absolue $\Delta g = 0,5^\circ$. En utilisant la relation II-10 on calcule l'incertitude sur la détermination de x_c :

$$\Delta x_c = |0,0013 + 2 \times 0,00625 \varphi_{\text{air}}| \Delta \varphi_{\text{air}}$$

En considérant la plus grande valeur de g , qui correspond dans ce cas à celle du cristal stoechiométrique, on trouve $\Delta x_c = 0,09$ mole % Li_2O .

Les relations II-1 et II-2 nous permettent de calculer la sensibilité S et le facteur de résolution F de cette méthode d'analyse:

$$S = 5,55^\circ \text{ mole}^{-1} \text{ et } F = 30.$$

Cette technique nécessite des échantillons avec deux faces polies pour la propagation de la lumière.

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

La résonance paramagnétique électronique (RPE) est un autre moyen sensible pour déterminer la composition des échantillons de LN. L'ion Fe^{3+} ($3d^5$, $S = 5/2$) présent dans le matériau sous forme de traces d'impuretés (quelques ppm), présente une résonance très intense à détecter. Cette résonance est sensible aux changements dans le gradient du champ local ce qui cause un élargissement de la raie dans le matériau non stoechiométrique. La détermination de la largeur de la raie ΔB permet de vérifier la qualité du cristal.

Malovichko et al. [Malovichko 1986, 1993] ont utilisé ce moyen pour déterminer la composition de leurs échantillons purs. Nous avons utilisé certains de ces échantillons dans le présent travail.

Les spectres de la figure (II.2) montrent l'allure de la raie correspondante à la résonance des ions Fe^{3+} pour un échantillon congruent (LN 48,6), l'échantillon $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr O}$ (II4), l'échantillon LN 6K (II5) et un échantillon VTE de composition $x_c = 50\%$. On constate que la largeur de la raie décroît lorsqu'on passe de l'échantillon congruent vers l'échantillon LN 6K.

La détermination de la largeur de la raie des différents échantillons a permis de déterminer leurs compositions. Les graphes 3a et 3b de la figure. II.3 montrent l'évolution de la largeur de la raie en fonction de la concentration du potassium dans le bain et de la composition des échantillons respectivement.

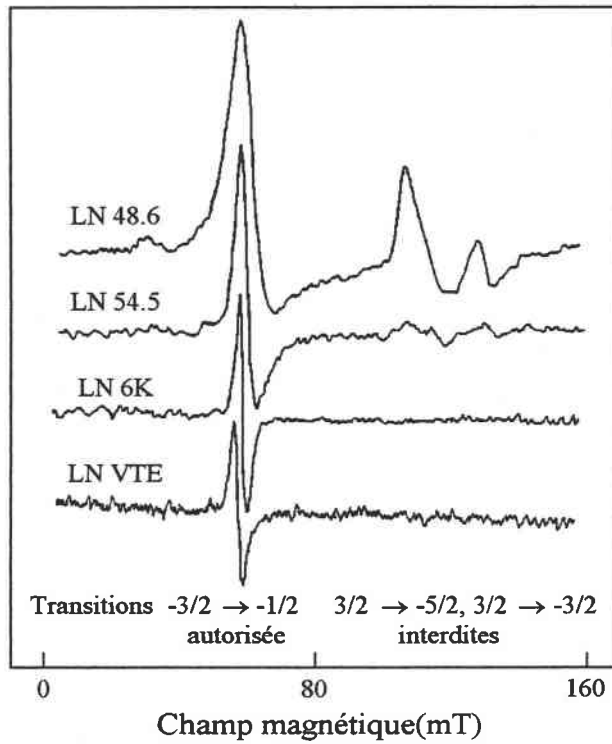


Figure II.2: Pics RPE des ions Fe^{3+} dans les cristaux de LiNbO_3 de plusieurs compositions pour un champ magnétique faible $B//c$ et une fréquence micro-onde $\nu = 9,018 \text{ GHz}$ à température ambiante.

Les valeurs des différents échantillons caractérisés seront comparées avec celles obtenues par d'autres méthodes d'analyses.

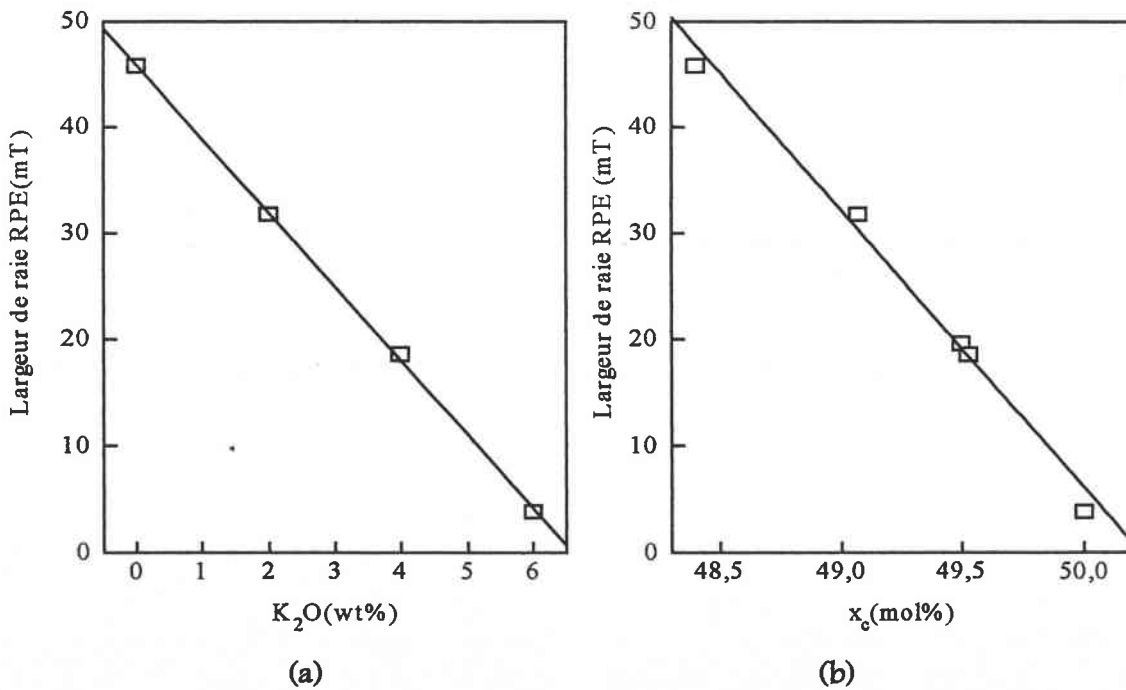


Figure II.3: Dépendance de la largeur des raies RPE de Fe^{3+} en fonction de: (a) la concentration du potassium introduite dans le bain, (b) la composition x_c des échantillons. Pour un champ magnétique $B \perp c$ et une fréquence micro-onde $\nu = 9,018 \text{ GHz}$ à 14K de la raie à 300 mT.

-Discussion:

Ici g correspond à la largeur de la raie RPE (ΔB). La dépendance entre x_c et g est linéaire (fig. II.3b). On peut déterminer g avec une incertitude absolue de 0,5 mT ce qui correspond à une incertitude absolue sur la détermination de la composition du cristal $\Delta x_c = 0,02$ mole % Li_2O .

Les relations (II-1) et (II-2) permettent de déterminer la sensibilité S et le facteur de résolution F . On obtient:

$$S = 26,05 \text{ mT mole } \%^{-1} \text{ et } F = 84$$

Cette technique est très sensible à basse température. L'intensité du signal détecté et donc la précision de la technique dépendent du volume des échantillons utilisés. On préfère donc utiliser des échantillons massifs dont le volume est compris entre 20 et 50 mm^3 .

A. 7. Absorption optique:

Les spectres d'absorption UV et IR des échantillons de LN montrent une dépendance en fonction du rapport Li/Nb . Cette propriété est utilisée afin de déterminer la composition des échantillons de LN [Földvári 1984]. On présente ci-dessous ces deux techniques avec les résultats expérimentaux que nous avons obtenu sur nos échantillons purs comparés dans le cas du spectre IR aux résultats de la littérature.

A. 7. 1. Méthode de mesure des coefficients d'absorption

Les appareils utilisés pour mesurer le spectre d'absorption sont des instrument de Bruins Omega 10 et un spectromètres Jasco UV-550 [Kovács 1997].

La méthode de mesure utilise deux faisceaux. La source de lumière est délivrée par une lampe rendue monochromatique à l'aide d'un monochromateur à prisme et à réseau puis séparée en deux faisceaux de même intensité. L'un des faisceaux traverse l'échantillon, l'autre sert de référence. Le système, en comparant les intensités des deux faisceaux, permet de mesurer l'absorbance définie par $A = \log \frac{I_T}{I_0}$ où I_0 et I_T sont respectivement les intensités incidente et transmise.

Dans le cas d'une incidence normale et pour une faible absorption, la transmission des échantillons est donnée par:

$$I_T = I_0(1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (\text{II-11})$$

où α est le coefficient d'absorption de l'échantillon, d son épaisseur et R est le coefficient de réflexion. Le coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'absorbance est donné par:

$$\alpha = \frac{A \ln 10 + 2 \ln(1 - R)}{d} \quad (\text{II-12})$$

Pour une propagation de l'onde lumineuse selon l'axe optique de l'échantillon, le coefficient de réflexion R en fonction de la longueur d'onde de mesure est donné par:

$$R = \left(\frac{n_o(\lambda) - 1}{n_o(\lambda) + 1} \right)^2 \quad (\text{II-13})$$

où $n_o(\lambda)$ est l'indice ordinaire du matériau à la longueur d'onde λ utilisée.

A. 7. 2. Absorption optique fondamentale:

La position de l'absorption fondamentale UV est un moyen sensible pour déterminer la composition des cristaux de LN [Földvári 1984]. Un déplacement prononcé vers le bleu apparaît quand la concentration en Li augmente dans le cristal.

Pour un coefficient d'absorption α de 20 cm^{-1} , Földvári et al. [Földvári 1984] ont trouvé que l'absorption fondamentale est située à 320 nm pour un échantillon congruent et à 303 nm pour un échantillon stoechiométrique [Polgár 1997].

– Résultats obtenus sur les échantillons standards (série V):

La technique du bord d'absorption fondamental a servi également à déterminer la composition des échantillons standards de la série V [Földvári 1984]. La figure (II.4) montre le déplacement du bord d'absorption vers les petites longueurs d'onde quand la composition de l'échantillon tend vers la composition stoechiométrique.

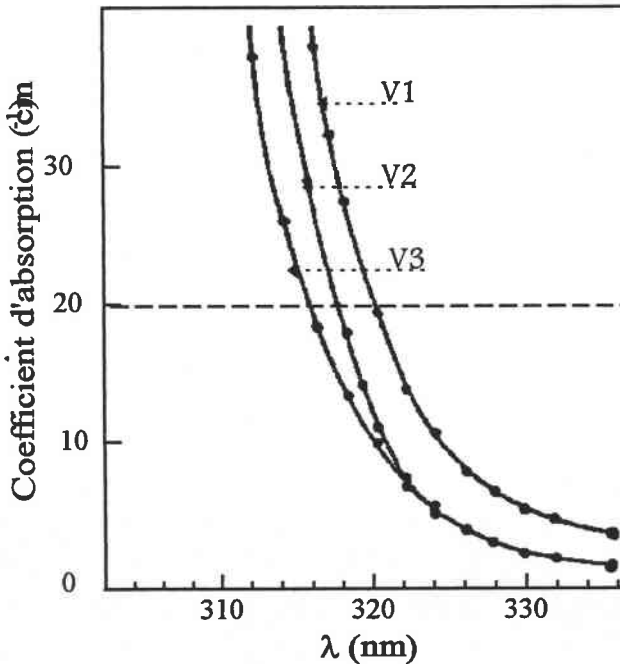


Figure II.4: Absorption optique fondamentale des échantillons standards de la série V [Földvári 1984].

Dans la figure (II.5), on reporte la variation du bord d'absorption en fonction de la composition du cristal. Une interpolation des résultats expérimentaux nous donne:

$$x_c = - 202,75 + 1,701\lambda_{20} - 0,00286 \lambda_{20}^2$$

(II-14)

On a déterminé la position du bord d'absorption à 20 cm⁻¹ ensuite on a utilisé la relation II-14 pour déterminer la composition des échantillons. Nous présentons les résultats dans le tableau II.8.

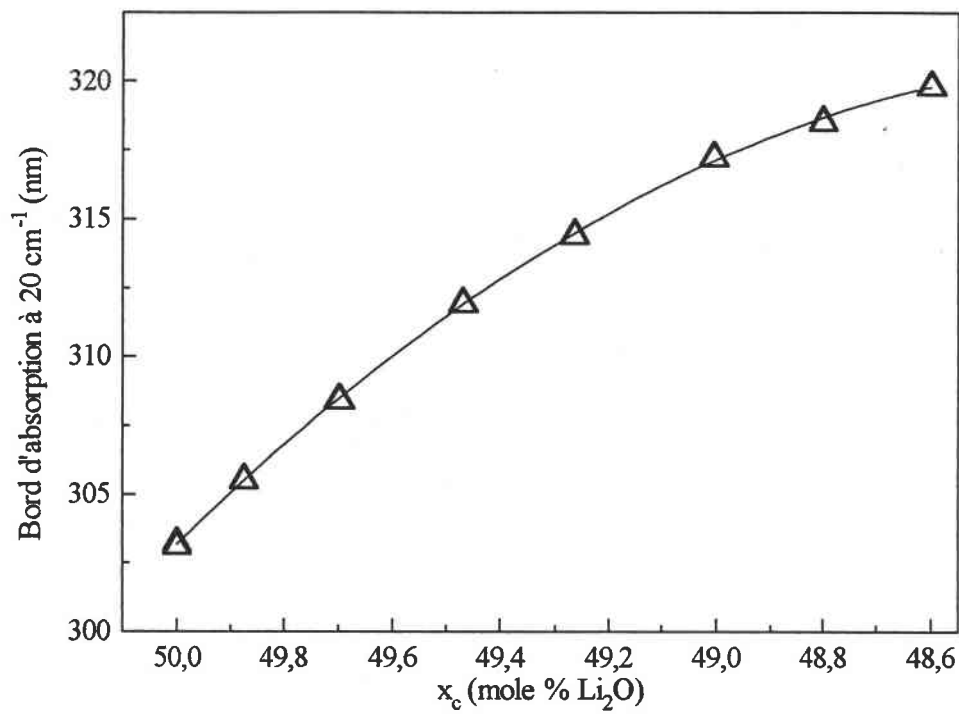


Figure II.5: Evolution de la position du bord d'absorption en fonction de la composition du cristal [Földvári 1984, Polgár 1997].

	Rm	x_m (mole %)	Numéro	λ_{20} (nm)	x_c (mole % Li_2O)
Série V	0,95	48,72	V1	319,8	48,6
Rm	1	50	V2	317,6	48,8
varie	1,1	52,38	V3	315,5	49,2

Tableau II.8: Compositions des échantillons standards de la série V.

– Résultats obtenus sur les échantillons purs de la série 2:

La technique de détermination du bord d'absorption a servi à la caractérisation des échantillons purs de la série II.

Dans la figure (II.6) on montre l'évolution du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde pour les échantillons de la série II LN 2K (II2), LN 4K (II3), LN_{1,2}:Cr O (II5) et LN 6K (II5). On constate que la position de l'absorption optique fondamentale

pour les quatre échantillons considérés est différente. Ceci reflète la variation de leur composition.

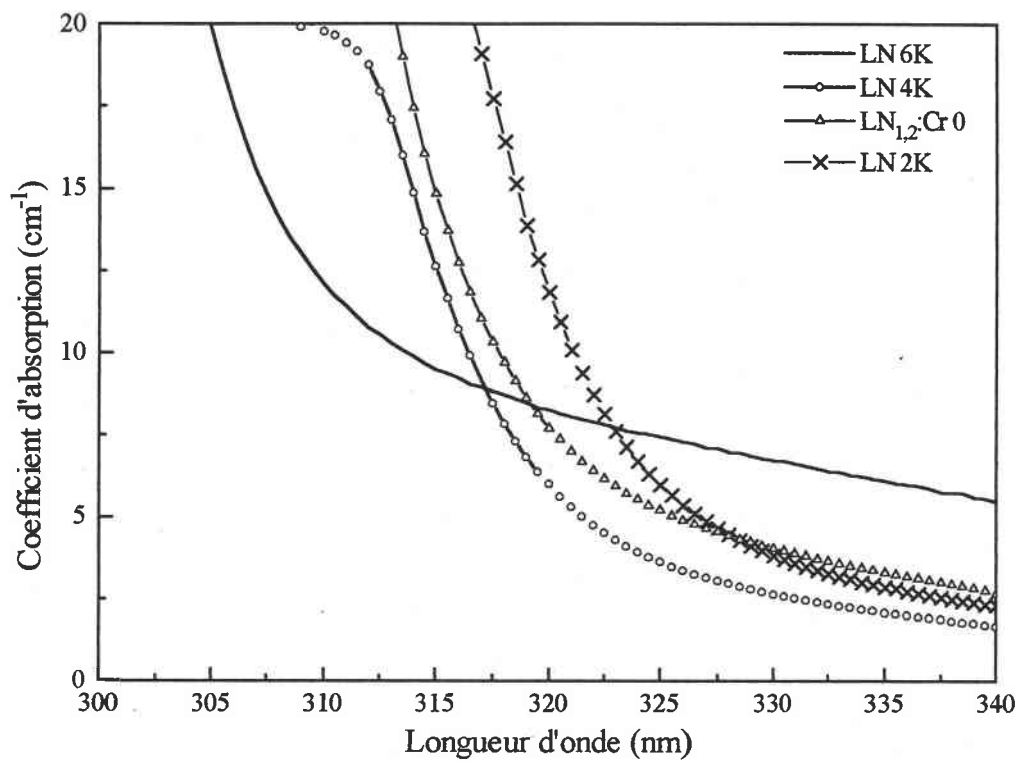


Figure II.6: Absorption optique des cristaux purs de LN.

Par la donnée de λ_{20} de nos échantillons purs, on a déterminé leurs compositions en utilisant la courbe d'étalonnage de la figure (II.5). On présente les résultats dans le tableau (II.9). L'échantillons LN 4K étant épais, l'incertitude sur la détermination de λ_{20} est plus grande (fig. II.5). On a donc recalculé sa composition en utilisant également la position de l'absorption fondamentale à 15 cm⁻¹. Les résultats des deux calculs sont comparables.

Série II	[K] wt%	Echantillons	Numéro	λ_{20} (nm)	x_c (%)	Δx_c (%)
[Cr] = 0 wt% Rm = 0,9457 ($x_m = 48,46\%$)	0% K	LN _{0,945} :Cr 0	II1	320	48,4	0,05
	2% K	LN 2K	II2	316,8	48,90	0,05
	4% K	LN 4K	II3	312	49,43	0,08
[K] varie $x_m = 54,54\%$	0% K	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (II)	313,2	49,35	0,05
	6% K	LN 6K	II5	304,9	49,95	0,05
[0,6] wt%						

Tableau II.9: Position λ_{20} de l'absorption fondamentale à 20 cm⁻¹ et composition des échantillons purs de la série 2.

-Discussion-

Pour cette méthode, la grandeur mesurée g correspond à λ_{20} . La dépendance entre g et x_c n'est pas linéaire. L'incertitude absolue sur la détermination de la composition x_c des échantillons s'écrit:

$$\Delta x_c = \left| \frac{dx_c}{d\lambda_{20}} \right| \Delta \lambda_{20} = |1,701 - 2 \times 0,00286 \times \lambda_{20}| \Delta \lambda_{20}$$

La position du bord d'absorption λ_{20} peut être déterminée avec une incertitude $\Delta \lambda_{20} = 0,5$ nm ce qui donne pour la plus grande valeur de λ_{20} (319,8 nm) une incertitude absolue sur la détermination de la composition du cristal $\Delta x_c = 0,06$ mole% Li_2O .

Des relations II-1 et II-2, on calcule la sensibilité $S = 8,33 \text{ cm}^{-1} \text{ mole } \%^{-1}$ et le facteur de résolution $F = 32$.

Cette technique nécessite des échantillons de faible épaisseur avec deux faces parfaitement polies. La précision diminue considérablement dans le cas d'échantillons épais.

A. 7. 3. Bande d'absorption IR des ion OH^- dans LN:

Le spectre d'absorption IR des cristaux de LN présente une bande d'absorption caractéristique de la vibration OH^- . L'allure de cette bande dépend fortement de la composition du cristal (x_c) [Kovács 1984]. En effet, elle est très large pour le cristal congruent (30 cm^{-1} de largeur à mi-hauteur) avec quelques pics supplémentaires vers les petites longueurs d'onde [Polgár 1997]. Elle devient très fine centrée à 3476 cm^{-1} ($2,87 \mu\text{m}$) sans pics supplémentaires dans le cristal stoechiométrique. Cette technique est en cours de développement pour permettre une détermination très précise de la composition des échantillons soit par la donnée de la largeur du pic soit par la détermination de son intensité intégrée.

K. Polgár et al. [Polgár 1997] ont utilisé ce moyen pour vérifier ou comparer les compositions de leurs échantillons. Le graphe de la figure (II.7) montre l'allure de la bande de vibration OH^- pour trois échantillons de compositions différentes: A ($x_c = 48,6\%$), E ($x_c = 49,7\%$) et H ($x_c = 50\%$).

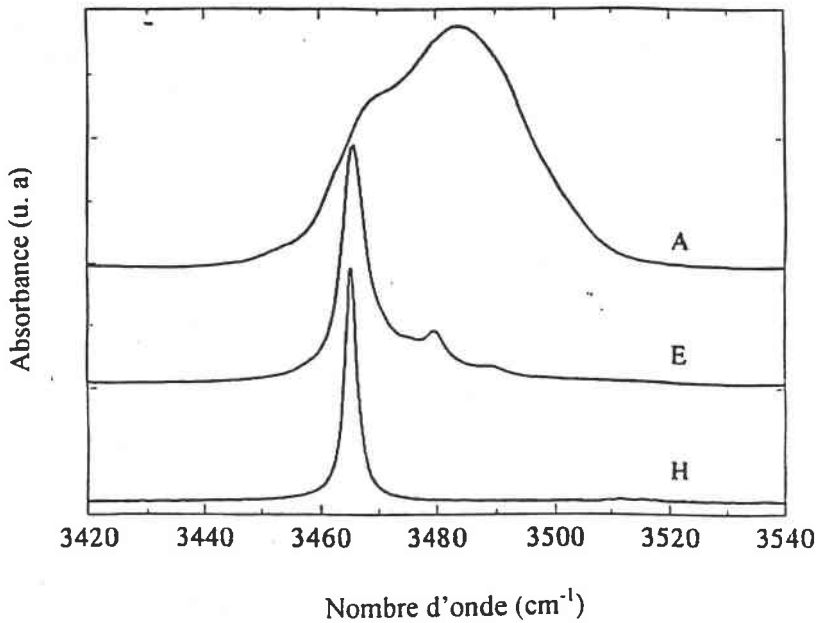


Figure II.7: Allure de la bande d'absorption liée à la vibration OH dans des cristaux de LN de compositions différentes: A ($x_c = 48,6\%$), E ($x_c = 49,7\%$) et H ($x_c = 50\%$). [Polgár 1997].

– Résultats obtenus sur quelques échantillons purs de la série 2:

On a mesuré le spectre d'absorption IR pour les échantillons de la série II LN 2K (II2), LN 4K (II3), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr O}$ (II4) et LN 6K (II5). Dans la figure (II.8), on montre l'allure de la bande d'absorption associée à la vibration OH dans ces échantillons. On constate que l'allure de la

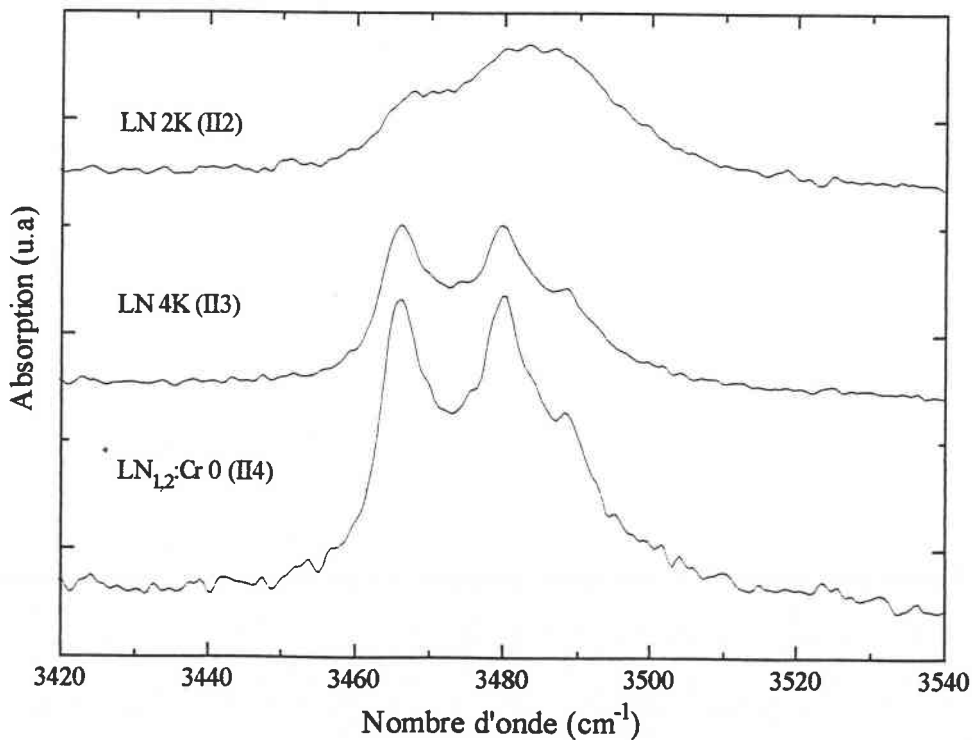


Figure II.8: Allure de la bande d'absorption liée à la vibration OH⁻ dans les cristaux LN 2K (II2), LN 4K (II3) et $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr O}$ (II4).

bande pour l'échantillon LN 2K (II2) est similaire à celle d'un cristal congruent. Celle de l'échantillon LN 4K (II3) est similaire à celle de $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr O}$ (II4). Ceci indique que ces deux derniers échantillons ont la même composition. Une détermination quantitative de la composition des échantillons n'est pas encore possible par cette méthode d'analyse.

-Discussion:

La précision de cette méthode de caractérisation dépend de la composition et du vécu des échantillons utilisés. L'allure des bandes OH^- dépend du temps mis entre la croissance des échantillons et la mesure du spectre d'absorption, des impuretés et des traitements thermiques. Il est donc nécessaire de considérer des échantillons qui n'ont subi aucun traitement thermique et qui ont une composition comprise entre 49 et 50 mole % Li_2O .

A. 8. Paramètres de maille:

Les paramètres de maille et la densité des échantillons du niobate de lithium dépendent fortement de la composition des échantillons [Lerner 1968, Malovichko 1995]. Ces deux grandeurs diminuent quand la composition de l'échantillon s'approche de la composition stoechiométrique.

Récemment Malovichko et al [Malovichko 1995] ont effectué une série de mesures par la méthode de diffraction des rayons X sur des poudres de LN. Un ajustement de leurs résultats expérimentaux et des résultats reportés dans la littérature a permis d'établir des relations reliant les paramètres a et c de la maille hexagonale à la composition des échantillons:

$$\begin{cases} a(x_c) = 5,2276 - 0,0016x_c & (a) \\ c(x_c) = 14,156 - 0,006x_c & (b) \\ v(x_c) = 334,536 - 0,3315x_c & (c) \end{cases} \quad (\text{II-15})$$

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

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

- Résultats de mesures sur les échantillons purs utilisés dans cette étude:

On a caractérisé les échantillons de la série II par cette technique [Malovichko 1995]. Le tableau (II.10) résume les paramètres de la maille hexagonale des échantillons ainsi que leurs compositions obtenues en utilisant la relation (II-15 c).

Série II	[K] wt%	Echantillons	Numéro	a(Å)	c(Å)	v(Å ³)	x _c (%)
[Cr] = 0 wt%	0% K	LN _{0,945} :Cr 0	II1	5,1497	13,8656	318,44	48,5
R _m = 0,9457	2% K	LN 2K	II2	5,1499	13,8654	318,46	48,5
(x _m = 48,46%)	4% K	LN 4K	II3	5,1488	13,8602	318,21	49,25
[K] varie	x _m =54,54 %	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (II)	5,1485	13,8590	318,14	49,45
	0% K						
[0,6] wt%	6% K	LN 6K	II5	5,1476	13,8599	317,96	50,0

Tableau II. 10: Paramètre a et c de la maille hexagonale et composition des échantillons purs de la série II calculées à partir de l'équation. (II-14 c) [Malovichko 1995].

-Discussion:

Le paramètre g considéré dans cette technique est le volume de la cellule hexagonale v. La relation entre x_c et g est linéaire. L'incertitude absolue sur la détermination de g est $\Delta g = 0,07 \text{ Å}^3$ ce qui donne une incertitude $\Delta x_c = 0,2 \text{ mole } \%$. Les relations (II-1) et (II-2) nous donnent la sensibilité absolue de la technique $S = 0,33 \text{ Å}^3 \text{ mole}^{-1}$ et le facteur de résolution $F = 6,86$. On constate que cette méthode de caractérisation n'est pas assez sensible pour déterminer avec précision la composition des échantillons de LN.

A. 9. constante diélectrique:

Une variation de la composition du matériau entraîne une variation de la polarisation ionique, plus généralement des éléments du tenseur diélectrique. Elle est visible dans les parties réelle ϵ et imaginaire. Cet argument peut être invoqué pour expliquer la dispersion dans les valeurs de ϵ reportées dans la littérature [Räuber 1978]. Turner et al. [1969] ont montré que les valeurs des constantes diélectriques peuvent être réduites de 11 % pour ϵ_{33} et de 7,5 % pour ϵ_{11} en changeant la composition du bain de x_m = 46 à 52 mole %. Par suite, on se propose d'utiliser cette variation de ϵ afin de déterminer la composition des échantillons de niobate de lithium.

Nous avons réalisé les mesures diélectriques (permittivité et pertes diélectriques) au moyen d'un analyseur d'impédance HP 4051 qui permet un balayage en fréquence de 5Hz à 13MHz.

Des électrodes en laque d'argent ont été déposées sur les faces z des échantillons permettant ainsi la mesure de la constante diélectrique ϵ_{33} .

– Résultats expérimentaux sur les échantillons purs de LN:

Le tableau (II.11) donne la constante diélectrique ϵ'_{33} à basse fréquence (10 kHz) pour les échantillons purs utilisés dans cette étude. On constate que ϵ'_{33} dépend fortement de la composition initiale (x_m) des échantillons. En effet, ϵ'_{33} diminue de 22 % pour une composition variant de $x_m = 48,46$ ($\epsilon'_{33} = 33,8$) à $x_m = 54,54$ ($\epsilon'_{33} = 27,1$).

Nous n'avons pas mesuré ϵ'_{33} de l'échantillon LN 6K (II5) car cet échantillon a été endommagé. Le second échantillon LN 6K (II6) a une constante diélectrique mesurée de 30,07; elle est différente de la valeur attendue pour un échantillon stœchiométrique (inférieure à 27). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'échantillon considéré n'est pas stœchiométrique ou alors que la dépendance de la constante diélectrique en fonction de la composition des échantillons n'est pas monotone; dans ce dernier cas on ne peut pas faire une extrapolation pour déterminer ϵ'_{33} du cristal stœchiométrique.

Série II	[K] wt%	Echantillons	Numéro	ϵ'_{33}	$\Delta\epsilon'_{33}$
[Cr] = 0 wt% Rm = 0,9457 ($x_m = 48,46\%$)	0% K	LN _{0,945} :Cr 0	II1	33,8	1,7
	2% K	LN 2K	II2	32,0	1,6
	4% K	LN 4K	II3	27,95	1,4
[K] varie	$x_m=54,54\%$	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (I1)	27,1	1,35
	0% K				
[0,6] wt%	6% K	LN 6K	II5		
	6% K	LN 6K	II6	30,1	1,5

Tableau II.11: Constante diélectrique ϵ_{33} des échantillons purs de LN.

– Discussion:

La constante diélectrique ϵ'_{33} montre une dépendance non monotone en fonction de la composition du bain de départ et donc du cristal, en plus l'incertitude absolue $\Delta\epsilon'_{33}$ est relativement grande (1,7) par rapport à la variation de la grandeur mesurée entre les échantillons congruent et stœchiométrique. Cette méthode n'est donc pas précise et ne peut pas être retenue pour déterminer la composition des échantillons.

A. 10. Largeur de pics Raman:

Une dépendance linéaire de la largeur à mi-hauteur (Γ) des raies Raman avec la composition a été observée [Schlarb 1993-c]. Le choix se porte généralement sur les raies E et A₁ à 153 cm⁻¹ et 876 cm⁻¹ [Malovichko 1993, Schlarb 1993-c] mesurables dans les configurations Z(YZ)X et Z(Y₂)X respectivement, car elles ne montrent que de faibles

dispersions directionnelles, sont bien résolues et ne recouvrent pas d'autres raies. La notation habituelle $e_1(e_3e_4)e_2$ permet de distinguer les directions de la lumière incidente e_1 et de la lumière diffusée e_2 ainsi que leurs directions de polarisations respectives e_3 et e_4 .

Nous avons effectué les expériences de la diffusion Raman à l'aide d'un spectromètre SPEX. Il est équipé d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur de type RCA C31034 refroidi par effet Peltier. L'ensemble spectromètre et acquisition des données est géré par un système de contrôle SPEX DATAMATE.

La lumière excitatrice est fournie par un laser SPECTRA PHYSICS à argon ionisé. Dans le cas de nos mesures nous avons utilisé la raie verte à 5145 Å dont la puissance a été fixée à 300 mW. Pour l'enregistrement de tous les spectres, nous avons adopté la géométrie de la diffusion à angle droit.

Nous avons mesuré les spectres Raman à température ambiante pour les trois configurations classiques $X(\alpha\beta)Y$, $X(\alpha\beta)Z$ et $Y(\alpha\beta)Z$.

– Résultats expérimentaux:

Pour pouvoir utiliser cette technique de caractérisation sur nos échantillons, nous avons étudié en premier lieu les échantillons standards de la série V, ainsi que de $LN_{1,2}:Cr\ O\ (II4)$ et de $LN6K\ (II5)$ dont la composition semble assez bien connue selon plusieurs méthodes. Nous nous sommes focalisés sur le mode de vibration du phonon E situé à $153\ cm^{-1}$ mesurable dans la configuration $Z(YZ)X$.

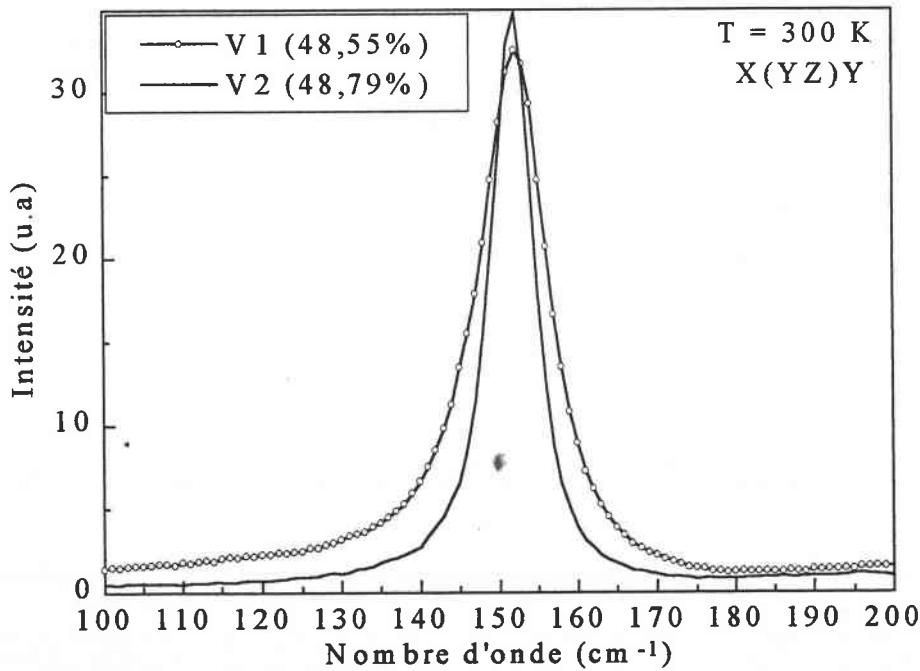


Figure II.9: Allure de la raie Raman située à $153\ cm^{-1}$ des échantillons standards V1 et V2 de compositions respectives 48,55 et 49,79 mole % Li_2O .

La figure (II.9) montre l'allure de la raie Raman à 153 cm^{-1} (phonon E TO) des échantillons standards V1 et V2 de compositions 48,6 et 48,8 mole % Li_2O respectivement. On constate que le maximum de cette raie ne varie pratiquement pas en fréquence (moins de $0,6\text{ cm}^{-1}$ pour toute la gamme de concentrations utilisée), alors que sa largeur devient de plus en plus faible au fur et à mesure que l'on s'approche du cristal le plus stoechiométrique. La raie Raman à 153 cm^{-1} est associée à la vibration de l'ion Li [Kojima 1993, Ridah 1997]. Dans un cristal non stoechiométrique, le site Li vacant étant occupé par un ion Nb, la symétrie de translation est brisée de sorte que la vibration du phonon correspondant n'est plus homogène. Par suite la raie associée subit un élargissement. Lorsque la composition du cristal tend vers la composition stoechiométrique, le nombre d'antisites diminue, le cristal est plus ordonné et par suite la raie de la vibration correspondante s'affine. Une composition stoechiométrique est donc caractérisée par la plus faible largeur de raie. L'ajustement des courbes expérimentales par des fonctions d'oscillateurs permettent de déterminer à la fois la fréquence et l'amortissement (Γ) pour les différents échantillons étudiés.

Sur la figure II.10 on représente la largeur à mi-hauteur (facteur d'amortissement Γ) de la raie à 153 cm^{-1} en fonction de la composition des échantillons étalons. La dépendance de Γ est linéaire. L'ajustement des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés nous a permis d'établir une relation entre Γ et x_c :

$$\begin{cases} \Gamma = -2,60028x_c + 136,5504 & (a) \\ x_c = 52,51 - 0,3846\Gamma & (b) \end{cases} \quad (\text{II-16})$$

Pour les autres échantillons non dopés la donnée de Γ nous a permis de déterminer la composition x_c en utilisant la relation (II-16). Nous présentons dans le tableau II.12 les résultats de mesures effectuées sur les échantillons purs de la série II.

Série II	[K] wt%	Echantillons	Numéro	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	x_c (%)	Δx_c (%)
[Cr] = 0 wt% Rm = 0,9457 ($x_m = 48,46\%$) [K] varie [0,6] wt%	0% K	$\text{LN}_{0,945}:\text{Cr O}$	II1	10,75	48,38	0,05
	2% K	LN 2K	II2	9,15	49,00	0,05
	4% K	LN 4K	II3	7,935	49,46	0,04
	$x_m=54,54\%$ 0% K	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr O}$	II4 (II)	7,755	49,53	0,04
	6% K	LN 6K	II5	6,485	50,01	0,03
	6% K	LN 6K	II6	7,186	49,75	0,03

Tableau II.12: Largeur à mi-hauteur Γ et composition des échantillons purs (série II).

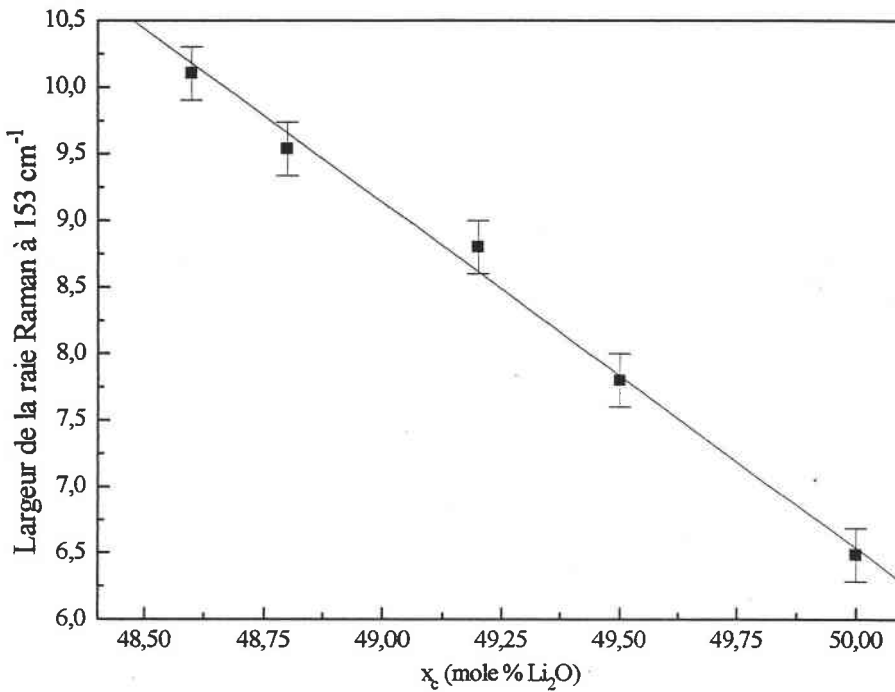


Figure II.10: Largeur à mi-hauteur Γ de la raie Raman située à 153 cm^{-1} en fonction de la composition des échantillons standards V1, V2, V3, LN :CrO et LN6K.

– Discussion:

Pour cette méthode de caractérisation, le paramètre mesuré g correspond à la largeur à mi-hauteur Γ . La relation entre g et x_c est linéaire. On détermine g avec une incertitude qui peut atteindre $0,14 \text{ cm}^{-1}$. L'incertitude sur la détermination de x_c est donc de $0,05 \text{ mole \% Li}_2\text{O}$.

Les relations (II-1) et (II-2) nous permettent de déterminer la sensibilité S et le facteur de résolution F . On trouve:

$$S = 2,6 \text{ cm}^{-1} \text{ mole \%}^{-1} \text{ et } F = 30,46.$$

La technique Raman, comme d'autres techniques optiques nécessite des échantillons polis et permet de caractériser des échantillons de petites tailles.

A. 11. Comparaison des résultats obtenus par les différentes techniques sur les cristaux purs de LN:

Dans le tableau (II.13), on résume les résultats expérimentaux obtenus sur la détermination de la composition x_c des échantillons purs.

On constate qu'en tenant compte de l'incertitude absolue de chaque méthode d'analyse, les valeurs de x_c pour un même échantillon, obtenues par les différentes méthodes se recouvrent pratiquement entre elles. D'autre part les évolutions de x_c semblent cohérentes entre les échantillons.

				n_c	Δn	RPE	Absorption UV	v de maille	Raman
Série II	[K] wt%	Echantillons	Numéro	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$	$(x_c \pm \Delta x_c)\%$
[Cr] = 0 wt% Rm = 0,9457 ($x_m = 48,46\%$)	0% K	LN _{0,945} :Cr O	II1			$48,40 \pm 0,02$	$48,40 \pm 0,05$	$48,5 \pm 0,2$	$48,38 \pm 0,05$
	2% K	LN 2K	II2			$49,07 \pm 0,02$	$48,90 \pm 0,05$	$48,5 \pm 0,2$	$49,00 \pm 0,05$
	4% K	LN 4K	II3			$49,53 \pm 0,02$	$49,43 \pm 0,08$	$49,25 \pm 0,2$	$49,46 \pm 0,04$
[K] varie	$x_m=54,54\%$	LN _{1,2} :Cr O	II4 (II1)	49,50	49,50	$49,50 \pm 0,01$	$49,35 \pm 0,05$	$49,45 \pm 0,2$	$49,53 \pm 0,04$
	0% K								
[0,6] wt%	6% K	LN 6K	II5	$50,00 \pm 0,05$	$50,0 \pm 0,1$	$50,00 \pm 0,01$	$49,95 \pm 0,05$	$50,0 \pm 0,2$	$50,01 \pm 0,03$

Tableau II.13: Tableau récapitulatif des résultats expérimentaux sur la détermination des compositions x_c des échantillons purs par différentes techniques

Le tableau II.14 permet de faire une comparaison entre les différentes techniques de caractérisation. On reporte la valeur de g pour les cristaux congruent et stoechiométrique, la plus grande valeur d'incertitude absolue (Δg) de g , le facteur de résolution de chaque méthode d'analyse et l'incertitude absolue Δx_c sur la détermination de la composition des échantillons.

Technique	g	g_{cg}	g_{st}	Δg	F	Δx_c (mole%)
Tpm	Tpm (°C)	4,1	240	4	59	0,03
Indice de réfraction	n_c à 633 nm	2,2017	2,1869	10^{-3}	14,8	0,1
Biréfringence	Δn	0,0829	0,0669	$2 \cdot 10^{-3}$	8	0,3
SNCFD	φ_{air} (°)	$g_{inf} = 0$	15	15	30	0,09
RPE	B (mT)	45,8	3,8	0,5	84	0,02
Absorption UV	λ_{20} (nm)	319,1	303,1	0,5	32	0,06
Paramètres de maille (v)	v (Å ³)	318,44	318,05	0,07	6,9	0,2
Raman	Γ (cm ⁻¹)	10,747	6,486	0,14	30,46	0,05

Tableau II.14: Comparaison entre les différentes méthodes d'analyse utilisées dans cette étude pour la détermination de la composition des cristaux purs.

On constate que les techniques de caractérisation basées sur la détermination des paramètres de maille, les indices de réfraction et la biréfringence ne sont pas assez sensibles pour déterminer la composition des cristaux avec la précision souhaitée car elles possèdent un facteur de résolution F faible et une grande valeur d'incertitude absolue Δx_c . Par contre les autres méthodes d'analyse citées dans le tableau (II.14) comme la Tpm, la RPE, le Raman, l'absorption UV sont très sensibles et permettent d'évaluer la composition des échantillons avec une incertitude inférieure à 0,06 mole % Li_2O .

A. 12. Conclusion:

Comme nous venons de le présenter dans les paragraphes précédents, plusieurs techniques indirectes sont utilisables pour déterminer la composition des échantillons de LN. La méthode d'analyse Raman permet une analyse relativement rapide à température ambiante sur des échantillons de taille quelconque. Elle est très sensible aux variations de la composition des échantillons et fournit des résultats identiques aux incertitudes près à ceux déduits d'autres techniques (comme la technique RPE et la technique du bord d'absorption). Elle permet également de discerner clairement entre les cristaux II1, II2, et II5 tandis que les cristaux II3 et II4, préparés par des techniques différentes, ne peuvent

être réellement distingués (figure II.11). Ce qui est aussi le cas si on considère les résultats déduits de la technique RPE. En plus, cette technique est disponible au laboratoire et a servi à la caractérisation de tous les échantillons purs et dopés. Pour pouvoir comparer les compositions de tous les échantillons utilisés dans cette étude, nous considérerons par la suite la composition des échantillons purs déterminée par la technique Raman (colonne en gras dans le Tableau II.13).

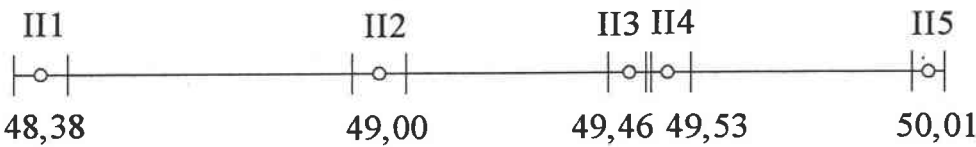


Figure II.11: Représentation de la composition des échantillons purs de la série II avec les barres d'incertitudes relatives.

B. CARACTERISATION DES CRISTAUX DOPES DE LN:

Comme nous l'avons montré précédemment dans la partie A, il existe plusieurs méthodes d'analyse indirectes pour déterminer la composition des échantillons purs. Dans cette partie, on se propose d'appliquer les mêmes techniques à la détermination de la composition des échantillons de LN dopés par des ions Cr. Or, jusqu'à présent aucune étude de ce type n'a été effectuée. Il s'agit donc de vérifier la validité d'utilisation de l'une ou l'autre des techniques.

On procède de la manière suivante:

Une méthode est considérée comme valable si la grandeur mesurée g ne dépend que de la composition du cristal x_c et non pas de la concentration de Cr. On peut imaginer que cela soit le cas pour les faibles concentrations de Cr, encore faut-il le vérifier.

Toutefois Cr peut avoir deux effets:

- un effet indirect sur g . Dans ce cas la technique peut être quand même retenue et on détermine la composition du cristal dopé. On peut parler de composition apparente du cristal $\tilde{x}_c$.
- un effet direct sur g . Dans ce cas il n'y a plus de relation univoque entre g et x_c et la technique est écartée.

On étudie, pour chaque technique, la variation de g .

- d'une part en comparant la valeur obtenue pour un cristal faiblement dopé au cristal pur de référence (de même composition dans le bain),
- d'autre part en comparant les valeurs de g selon la concentration du dopant.

Deux situations peuvent naître de cette étude:

- Si g ne varie pas selon la concentration de Cr, on suppose que l'on a affaire uniquement à un effet indirect de Cr sur x_c
- Si g varie fortement selon la concentration de Cr, l'effet direct est prépondérant et x_c ne peut être déterminée.

On peut s'interroger sur le mécanisme de l'introduction du chrome sur la modification de la composition du cristal. Du fait de la différence de charge entre Cr et le site de substitution (Li, Nb ou la lacune structurale), les mécanisme de compensation de charge mettant en jeux des lacunes Li et/ou Nb peuvent induire une modification du rapport Li/Nb dans le cristal. C'est ce qu'on appelle ici l'effet indirect de Cr. Or, il est connu [Polgár 1986] que de faibles concentrations de dopant n'ont pratiquement pas d'influence

sur la composition du cristal. On peut donc s'attendre à une faible influence sur x_c si la concentration de Cr est faible. On vérifiera ceci en comparant la valeur de la grandeur mesurée g pour le cristal pur à celle obtenue pour le cristal dopé. Toutefois cet effet peut être différent selon la concentration de défauts intrinsèques. En effet, si le cristal a une composition proche de la composition stoechiométrique, on peut supposer que l'introduction d'une faible quantité de Cr aura relativement plus d'effet sur la composition effective que dans un cristal congruent. C'est pourquoi on ne peut parler de concentration faible ou forte que relativement à la concentration des défauts intrinsèques.

En se basant sur le modèle de défauts intrinsèques proposé par Lerner [Lerner 1968] repris très récemment par Iyi et al. [Iyi 1992], ou celui suggéré par Abrahams et al. [Abrahams 1986] (Cf. Chap. I), nous avons déterminé la concentration de défauts intrinsèques dans une mole de LiNbO_3 du cristal pur dans les séries des échantillons dopés (séries I, III et IV). Nous avons également calculé le pourcentage atomique (at %) du dopant Cr présent dans le cristal en supposant que le coefficient de distribution k_{eff} du Cr est égal à 1. Le tableau (II.15) permet de faire la comparaison entre les concentrations de défauts intrinsèques du cristal pur et celles des défauts extrinsèques pour toutes les compositions considérées dans cette étude.

x_m (%)	x_c (%)	Nb (at%)	Li (at%)	$V_{\text{Li}}^{**} = V_{\text{Nb}}^*$ (at%)	Nb_{Li} (at%)		Cr (wt%)	Cr (at%)
60	49,85	100,100	99,501	0,399	0,499*	0,100**	0,02	0,055
54,54	49,50	100,311	98,445	1,244	1,555*	0,311**	0,01	0,028
							0,05	0,139
							0,275	0,764
53,49	49,30	100,462	97,688	1,849	2,312*	0,462**	0,02	0,055
48,46	48,38	101,057	94,714	4,229	5,285*	1,057**	0,02	0,055
							0,252	0,7
							1,08	3

Tableau II.15: Pourcentage atomique de Li, Nb, V_{Li} et Nb_{Li} calculé selon le modèle d'Abrahams(*) et/ou le modèle de Lerner (**) dans une mole de LiNbO_3 comparé à la concentration des ions Cr pour $k_{\text{eff}} = 1$. x_c provient de la détermination de la composition du cristal pur dans les séries des échantillons par la technique RPE.

On constate que quelque soit le modèle de défauts intrinsèques considéré, une augmentation de la composition x_c du cristal s'accompagne d'une diminution du nombre d'antisites Nb_{Li} . En effet, un x_c croissant se traduit par une augmentation du nombre d'ions

lithium dans le cristal; les ions Li occupent donc leurs sites ce qui entraîne une diminution du nombre d'antisites Nb_{Li} .

En comparant la concentration de Cr à celle des antisites Nb_{Li} , on constate que:

– selon le modèle d'Abrahams, à l'exception de la concentration 1,08 wt % (3 at %), toutes les concentrations de Cr considérées sont faibles devant les concentrations de défauts intrinsèques.

– selon le modèle de Lerner, pour une concentration de dopant pratiquement identique (0,7 at %), dans un cas le cristal est considéré comme fortement dopé ($x_c \geq 49,50$ mole % Li_2O) et de concentration moyenne voire faible ($x_c < 49,50$ mole % Li_2O). Pour définir les plages des faibles et des fortes concentrations de dopant, on va supposer que lorsque:

→ $[Cr] < [Nb_{Li}]$ le cristal est considéré comme faiblement dopé,

→ $[Cr] > [Nb_{Li}]$ le cristal est supposé fortement dopé.

Dans les paragraphes suivants, nous allons présenter les résultats d'analyse obtenus selon plusieurs techniques pour les échantillons dopés. Ces résultats vont nous permettre de désigner les techniques qui restent valables pour déterminer la composition des échantillons dopés.

B. 1. Indices de réfraction:

Nous avons effectué la mesure des indices de réfraction ordinaire et extraordinaire sur les échantillons dopés chrome de la série 1. On rappelle que les échantillons de cette série sont obtenus à partir d'un bain riche en lithium ($x_c = 54,54$ mole %) auquel on a rajouté des concentrations de Cr variant de 0,01 wt% à 0,275 wt%. La composition d'un cristal pur obtenu à partir du même bain est $x_c = 49,5$ mole %. On doit s'attendre à obtenir une composition voisine dans les échantillons dopés. Elle doit être indépendante de la concentration du Cr afin de valider les conditions sur la grandeur mesurée g qui ici correspond à l'indice de réfraction n_c .

Puisque les cristaux de LN dopés chrome absorbent fortement dans la gamme des longueurs d'onde du spectre visible (voir plus loin fig. II.12), nous avons effectué les mesures dans l'infrarouge. L'incertitude de la mesure est de 10^{-3} . Le tableau II.16 donne les valeurs des indices de réfraction n_o et n_c pour les échantillons $LN_{1,2}:Cr$ 0,01 (I2), $LN_{1,2}:Cr$ 0,05 (I3) et $LN_{1,2}:Cr$ 0,275 (I4).

					λ (nm)								
	[Cr] (wt%)	Nom	Numéro	Indice	404,7	435,8	546,1	633,0	1079,8	1084,4	1140,9	1152,3	1176,7
Série I Rm=1,2 ($x_m = 54,54\%$) [Cr] varie [0; 0,275](wt%)	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	n_o	2,425	2,389	2,314	2,284	2,228	2,228	2,226	2,224	2,222
				n_e	2,308	2,277	2,215	2,190	2,142	2,141	2,140	2,139	2,138
	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	n_o					2,227	2,228	2,228	2,223	2,222
				n_e				2,191	2,143	2,142	2,141	2,139	2,138
	0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	n_o					2,231	2,231	2,227	2,227	2,226
				n_e					2,143	2,144	2,143	2,140	2,139

Tableau II.16: Indices de réfraction n_o et n_e des échantillons LN_{1,2}:Cr 0,01 (I2), LN_{1,2}:Cr 0,05 (I3) et LN_{1,2}:Cr 0,275 (I4) de la série I9 ($x_m = 54,54$ mole %).

On constate qu'en tenant compte de l'incertitude de la mesure, les valeurs de n_o obtenues pour l'échantillon (I4) sont légèrement supérieures à celles obtenues pour les échantillons (I2) et (I3). Par contre n_e ne semble pas dépendre du dopage Cr. La composition apparente $\tilde{x}_c$ de ces échantillons est donc constante et correspond à leur composition réelle x_c . Un ajustement des valeurs expérimentales par l'équation de Sellmeier généralisée (équation II-4) permet d'obtenir la composition x_c des échantillons considérés.

Pour effectuer l'ajustement, on a choisi de considérer l'échantillon $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$ (I2), puisqu'on possède davantage de valeurs expérimentales. On a envisagé deux cas:

- 1) on fait varier uniquement x_c en fixant tous les autres paramètres aux valeurs obtenues par Schlarb et al. [1993-b] pour le composé pur en supposant qu'ils soient indépendants de la composition (hypothèse communément admise, mais discutable),
- 2) on fait varier tous les paramètres d'ajustement, en tenant compte du fait que les forces et les positions des oscillateurs de l'équation de Sellmeier puissent être influencés par la variation de la composition (fig. II.12) (hypothèse plus réaliste).

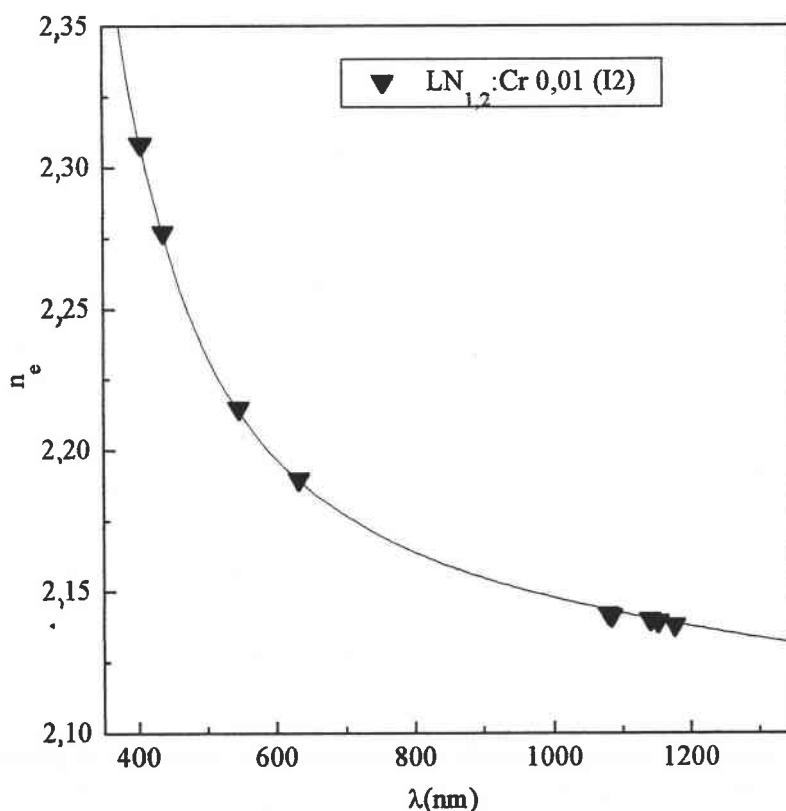


Figure II.12: Indice de réfraction extraordinaire n_e de l'échantillon $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$ en fonction de la longueur d'onde. La ligne représente la courbe d'ajustement de Sellmeier.

On reporte les résultats de cette ajustement dans le tableau II. 17. Le premier cas fournit une valeur de $x_c = (49,70 \pm 0,09)$ mole % Li_2O . Dans le deuxième cas, on aboutit à une valeur de $x_c = (49,5 \pm 0,2)$. Ce dernier cas est plus réaliste car dans le calcul de l'incertitude relative sur x_c on tient compte de l'incertitude sur la mesure des indices ainsi que celle provenant des paramètres d'ajustement. Dans les deux cas envisagés les valeurs de x_c obtenues sont comparables entre elles et proches de la valeur obtenue pour le composé pur ($x_c = (49,50 \pm 0,05)$ mole% Li_2O) [Malovichko 1993].

Paramètres	1 ^{ère} cas	2 ^{ème} cas
x_c (mole %)	$49,70 \pm 0,09$	$49,54 \pm 0,21$
$A_{0,e}$	$3,9466 \cdot 10^{-5}$	$(3,9420 \pm 0,0085) \cdot 10^{-5}$
$A_{1,e}$	$8,3140 \cdot 10^{-5}$	$(8,50 \pm 0,155) \cdot 10^{-5}$
$\lambda_{0,e}$	218,203	$(218,231 \pm 0,027)$
$\lambda_{1,e}$	250,847	$(252,555 \pm 8,589)$
$A_{IR,i}$	$3,0998 \cdot 10^{-8}$	$(3,2296 \pm 0,0551) \cdot 10^{-8}$
A_{UV}	2,6613	$(2,65585 \pm 0,0003)$
écart type absolu	$1,1257 \cdot 10^{-5}$	$0,4739 \cdot 10^{-5}$
écart type relatif	0,99967	0,99986

Tableau II.17: Paramètres d'ajustement de l'indice n_e de $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$ (I2) à l'aide de l'équation de Sellmeier (II-4).

Les composés dopés considérés semblent avoir une même composition $x_c = (49,54 \pm 0,15)$ mole % Li_2O . Une variation de x_c inférieure à 0,2 mole % est indécélable par cette méthode d'analyse.

Par conséquent dans le cas d'échantillons dopés chrome qui présentent de fortes absorptions dans le spectre visible (plage de la forte dispersion des indices de réfraction), cette méthode d'analyse manque de précision quant à la détermination de la composition des échantillons.

B. 2. Résultats de biréfringence:

Les résultats expérimentaux obtenus pour les indices de réfraction et par suite pour la biréfringence des échantillons dopés de la série I ne montrent pas de dépendance significative en fonction du dopage par les ions Cr dans la gamme de longueur d'onde considérée. De ce fait, on peut considérer que la composition des échantillons est soit constante ($x_c = (49,5 \pm 0,2)$ mole% Li_2O) ou subit une variation inférieure à 0,2 mole % Li_2O pour les concentrations de Cr considérées.

B. 3. Résultats expérimentaux obtenus par la technique SNCFD:

La grandeur g mesurée par cette méthode d'analyse est l'angle φ_{air} . Pour vérifier les conditions d'utilisation de cette technique, pour la détermination de la composition des échantillons dopés, on se propose de comparer les valeurs de φ_{air} entre le cristal pur et les cristaux dopés et d'étudier son évolution en fonction du dopage. On a donc considéré les échantillons dopés de la série I obtenus à partir d'un bain de composition $x_m = 54,54$ mole % et un cristal dopé de la série IV $\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$ (IV5) obtenu à partir d'un bain très riche en Li ($x_m = 60$ mole %). Si φ_{air} ne dépend pas du dopage on doit s'attendre à des valeurs proches de celles obtenues dans les composés purs à savoir, $(12,4 \pm 0,5)^\circ$ pour les échantillons de la série I et $(14,4 \pm 0,5)^\circ$ pour l'échantillon $\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0$ (éq. II-10). On reporte dans le tableau (II.18) les résultats de mesures de l'angle d'accord de phase φ_{air} et du calcul de la composition x_c des échantillons dopés.

	Echantillons	Nom	Numéro	$(\varphi_{\text{air}} \pm 0,5)^\circ$	$x_c(\%)$	$\Delta x_c(\%)$
Série I	[Cr] = 0	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$	I1	12,4*		
Rm=1,2 ($x_m = 54,54\%$)	0,01	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$	I2	11,9	49,43	0,04
	0,05	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$	I3	11,5		
	[Cr] varie	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$	I4	13,3		
Série IV	Rm = 1,5	$\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0$		14,4*		
[Cr] = 0,02wt%	($x_m = 60\%$)	$\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$	IV5	13,9	49,75	0,04

Tableau II.18: Angle d'accord de phase φ_{air} et composition des échantillons dopés de la série I. *: valeur calculée à partir de l'équation II-10.

D'après le tableau (II.18) on constate, compte tenu de l'incertitude de la méthode, que pour les concentrations inférieure à 0,05 wt% la valeur mesurée de φ_{air} est comparable à la valeur du composé pur. En conséquence pour les cristaux (I2) et (IV5) cette méthode d'analyse permet de déterminer leur composition par la donnée de φ_{air} . Par contre dans le cas des concentrations d'ions Cr supérieures à 0,05 wt %, φ_{air} est différent de la valeur attendue ($12,4^\circ$), ce qui montre l'effet direct du chrome sur la grandeur et que sa composition réelle du cristal ne peut être déterminée.

On en déduit que cette méthode d'analyse permet de déterminer la composition réelle du cristal que dans le cas de concentrations qu'on peut considérer faibles (voir tableau II.15).

B. 4. Résultats des mesures d'absorption:

Nous avons effectué les mesures d'absorption dans les domaines UV, visible et IR sur les échantillons dopés de la série 1. Tous les spectres enregistrés ont été obtenus à température ambiante en lumière non polarisée se propageant parallèlement à l'axe c . Nous présentons les résultats de cette étude ci-dessous.

a. Absorption optique fondamentale:

Comme on peut le voir sur le graphe de la figure (II.12) les échantillons dopés de LN montrent deux bandes d'absorption qui couvrent tout le spectre du visible. Ces absorptions sont caractéristiques des ions Cr^{3+} présents dans le cristal [Glass 1969, Redfield 1974]; elles

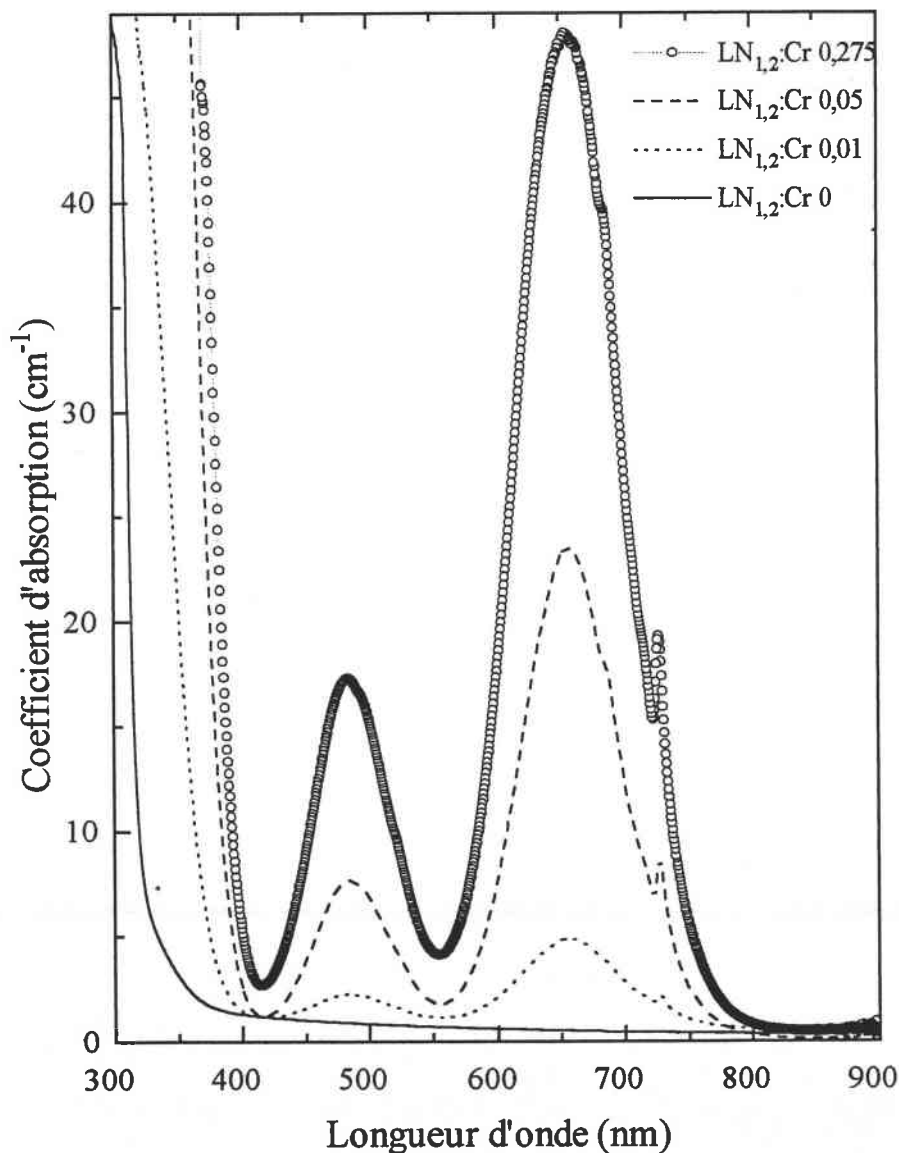


Figure II.13: Spectres d'absorption optique des échantillons $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$, $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$ et $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$ comparés au spectre de l'échantillon pur $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$.

sont d'autant plus fortes que les concentrations en Cr sont grandes. Les spectres d'absorption des échantillons dopés sont comparés au spectre obtenu sur le cristal pur $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr 0}$.

Dans les échantillons dopés, l'absorption fondamentale se superpose à une absorption liée au Cr. Ainsi, la détermination du bord d'absorption ne permet-elle pas de déterminer la composition des échantillons dopés.

b. Spectres de la bande d'absorption IR des ion OH^- dans LN:

Cette technique étant exclue (partie A) en tant que méthode d'analyse quantitative pour déterminer x_c , elle permet néanmoins d'observer les variations relatives de la composition avec une résolution inférieure à 0,05 mole % Li_2O dans la plage de composition [49,50] mole % Li_2O . On va donc étudier le comportement de la bande de vibration OH^- en fonction du dopage et comparer qualitativement les compositions apparentes des échantillons dopés.

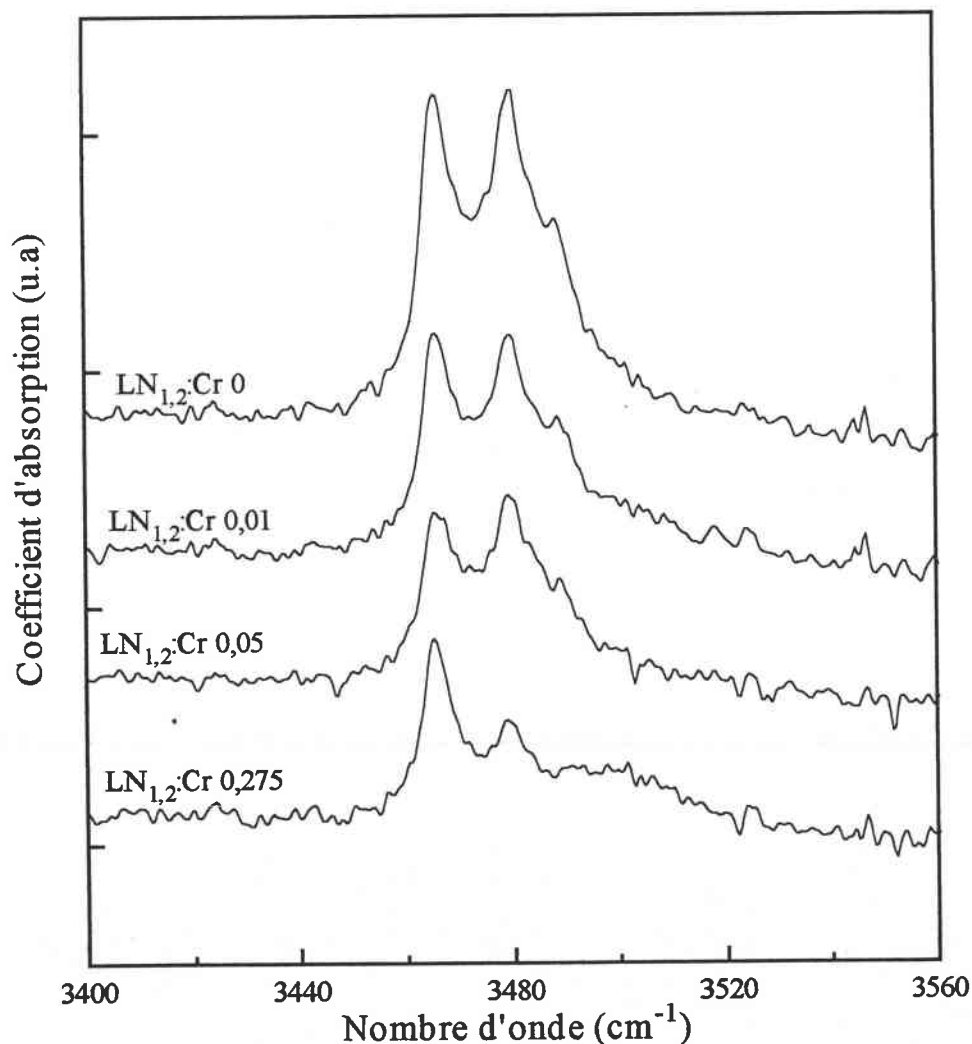


Figure II.14: Spectres d'absorption IR des ions OH^- dans les cristaux $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr 0}$ (I1), $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr 0,01}$ (I2), $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr 0,05}$ (I3) et $\text{LN}_{1,2}\text{:Cr 0,275}$ (I4).

Dans la figure II.14, on montre les spectres d'absorption IR obtenus pour les cristaux dopés, comparés au spectre IR obtenu pour le cristal pur.

On constate que l'allure de la bande d'absorption des ions OH⁻ des échantillons LN_{1,2}:Cr 0 (I1), LN_{1,2}:Cr 0,01 (I2) et LN_{1,2}:Cr 0,05 (I3) est similaire. Ceci montre que la composition de ces échantillons est pratiquement la même : x_c = 49,5 mole %. Par contre, dans le cas du cristal LN_{1,2}:Cr 0,275 (I4), l'allure de la bande s'approche de celle d'un cristal de composition plus riche en Li (proche de la composition stoechiométrique; voir fig. II.7. La composition apparente de cet échantillon paraît donc être supérieur à 49,5 mole % Li₂O. En conclusion, cette méthode d'analyse est sensible au dopage et ne permet donc pas de déterminer les variations de la composition réelle du cristal.

B. 5. Résultats des mesures diélectriques:

Comme nous l'avons précisé au paragraphe A.9, la variation de la grandeur mesurée ε₃₃ en fonction de la composition du cristal n'est pas monotone et ne peut être retenue. Dans ce paragraphe, nous nous intéressons uniquement à étudier l'influence du dopage par le chrome sur la constante diélectrique ε'₃₃. Nous avons donc considéré les cristaux dopés de la série 1 obtenus à partir d'un même bain de composition x_m = 54,54 mole % et les cristaux congruents (x_m = 48,46 mole %) dopés de la série III. Le tableau II.19 rassemble les résultats de mesure de ε'₃₃. En considérant l'incertitude sur la détermination de ε'₃₃ (5 %), on constate que ε'₃₃ ne subit pas de variation significative en fonction du dopage par les ions Cr. Ceci signifie que les propriétés diélectriques de LN ne sont pas affectées par le dopage en Cr.

	Echantillons	Nom	Numéro	ε' ₃₃	Δε' ₃₃
Série I	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	27,1	1,3
Rm=1,2 (x _m = 54,54 %)	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	28,1	1,4
	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	26,6	1,3
	[Cr] varie 0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	27,8	1,4
Série III	0	LN _{0,945} :Cr 0.	III1 (II1)	33,8	1,7
Rm = 0,9457 (x _m = 48,46 %)	0,02	LN _{0,945} :Cr 0,02	III2	31,3	1,56
	0,252	LN _{0,945} :Cr 0,252	III3	35,4	1,8
	[Cr] varie 3	LN _{0,945} :Cr 3	III4	35,9	1,8

Tableau II.19: Constante diélectrique et composition des échantillons dopés des séries I et III.

Sachant que la série IV est constituée de cristaux faiblement dopés (0,02 wt %) obtenus à partir de solutions de compositions différentes (x_m), on doit s'attendre à une dépendance de

ϵ'_{33} entre les échantillons de cette série comparable à celle obtenue entre les échantillons purs de la série II.

On reporte, dans le tableau II.20, les résultats de mesure de ϵ'_{33} . On constate que la variation de ϵ'_{33} observée entre les échantillons de cette série est de 23 %. Cette valeur est en effet comparable à celle trouvée pour les échantillons de la série II. Ce résultat montre une fois de plus que les propriétés diélectriques du cristal dépendent de la variation de la composition du bain de départ et donc du cristal par contre elles ne sont pas affectées par le dopage par des ions Cr.

	Echantillons	Nom	Numéro	ϵ'_{33}	$\Delta\epsilon'_{33}$
Série IV	Rm = 0,75 ($x_m = 42,86\%$)	LN _{0,75} :Cr 0,02	IV1	37,8	1,9
[Cr] = 0,02wt%	Rm = 0,94 ($x_m = 48,6\%$)	LN _{0,94} :Cr 0,02	IV2 (III1)	33,8	1,7
Rm varie	Rm = 1,15 ($x_m = 53,49\%$)	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	30,0	1,5

Tableau II.20: Constante diélectrique et composition des échantillons dopés de la série IV.

B. 6. Résultats des mesures Raman

Nous avons montré précédemment (partie A. 10) que la technique d'analyse Raman est une méthode de caractérisation fiable et que l'on peut privilégier dans l'étude des compositions des échantillons purs de LN. Dans le cas des échantillons dopés nous allons étudier l'effet du dopage par le chrome sur le paramètre mesuré, qui correspond dans le cas de cette méthode à la largeur à mi-hauteur Γ . Pour cet effet, nous avons considéré les échantillons dopés des séries I et III.

Le tableau (II.21) regroupe la largeur à mi-hauteur Γ de la raie Raman E (TO 1). En tenant compte de l'incertitude sur la détermination de Γ , on constate que son évolution en fonction du dopage n'est pas monotone.

Dans le cas de la série 1, on observe un changement de comportement de Γ pour les concentrations de Cr supérieures à 0,05 wt (0,139 at%).

Dans le cas de la série 3, on constate que le changement de comportement s'effectue pour les concentrations de Cr supérieures à 0,252 wt % (0,7 at %).

On peut expliquer ces comportements de la largeur à mi-hauteur Γ comme suit:

Dans les cristaux pauvres en Li (congruents), les faibles concentrations de chrome ont pour effet de diminuer la largeur à mi-hauteur Γ : le cristal apparaît plus ordonné et la composition apparente augmente (supérieure à celle du cristal pur).

Dans les cristaux plus riches en Li (donc faibles en concentration de défauts intrinsèques) ou les cristaux fortement dopés (III4) l'effet direct du chrome est prédominant: il conduit à l'élargissement des raies car la structure est moins ordonnée. Dans ce cas pour des concentrations de Cr supérieures ou égales à 0,05 wt% (0,139 at%) on ne peut pas déterminer la composition des cristaux dopés.

	Echantillons	Nom	Numéro	Γ (cm ⁻¹)	x_c (%)	Δx_c (%)
Série I	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	7,755	49,53	0,04
Rm=1,2	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	8,2	49,23	0,04
($x_m = 54,54$ %)	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	8,4	---	---
[Cr] varie	0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	7,6	---	---
Série III	0	LN _{0,94} :Cr 0.	III1 (II1)	10,747	48,38	0,05
Rm = 0,94	0,02	LN _{0,94} :Cr 0,02	III2	9,994	48,67	0,05
($x_m=48,46\%$)	0,252	LN _{0,94} :Cr 0,252	III3	9,804	48,74	0,05
[Cr] varie	3	LN _{0,94} :Cr 3	III4	13,8996	---	---

Tableau II.21: Largeur à mi-hauteur Γ et composition des cristaux dopés des séries I et III.

Pour déterminer l'effet d'une faible concentration de Cr (0,02 wt %) sur la largeur à mi-hauteur Γ , nous avons considéré les échantillons de la série 4 obtenus à partir de bains dont la compositions x_m varie de 42,86 à 60 mole %. Nous reportons les résultats dans le tableau II.22.

Nous constatons, que l'évolution de Γ est similaire à celle observée dans les composés purs. L'effet des défauts intrinsèques sur Γ est prédominant et par suite la composition apparente peut être calculée par cette technique. Nous donnons les résultats du calcul des compositions des échantillons dopés dans le tableau II.22.

	Echantillons	Nom	Numéro	$x_c(\text{purs})$	$\Gamma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	$x_c \text{ (}\%)$	$\Delta x_c \text{ (}\%)$
Série IV	Rm = 0,75 ($x_m = 42,86\%$)	LN _{0,75} :Cr 0,02	IV1	46,69*	14,15	47,07	0,06
[Cr] = 0,02wt% Rm varie	Rm = 0,94 ($x_m = 48,46 \%$)	LN _{0,94} :Cr 0,02	IV2 (III1)	48,38	9,99	48,67	0,05
	Rm = 1,15 ($x_m = 53,49 \%$)	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	49,3*	8,47	49,26	0,04
	Rm = 1,5 ($x_m = 60 \%$)	LN _{1,5} :Cr 0,02	IV4	49,85*	6,63	49,96	0,03

Tableau II.22: Largeur à mi-hauteur Γ et composition des cristaux dopés de la série IV.

*: x_c est déterminée par la technique RPE.

La figure II.15, résume les résultats obtenus pour les échantillons purs de la série II (Cf. tableau II.13) et pour les cristaux dopés de la série IV (Cf. tableau II.22). Nous constatons que la composition des cristaux dopés est supérieure à la composition des cristaux purs et que pour une composition de bain pauvre en Li ($R_m < 1$) les cristaux dopés présentent une composition supérieure aux cristaux purs. Cet écart s'annule pour des cristaux plus riche en lithium. On en déduit que des faibles concentrations de chrome apportent une amélioration à la composition apparente du cristal fonction de la composition du bain de départ (fig. II.15).

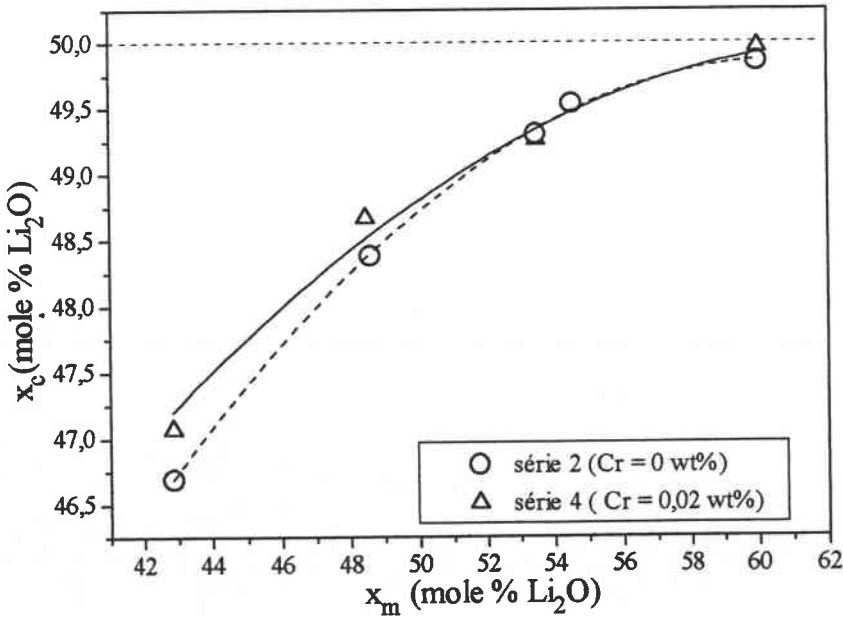


Figure II.15: Correspondance entre la composition du cristal et celle du bain pour les échantillons purs et les échantillons faiblement dopés de la série IV.

B. 7. INTERPRETATION:

Le tableau (II.23) résume les résultats de mesures effectuées par les différentes techniques de caractérisation sur les échantillons dopés de la série I (échantillons obtenus à partir de bain riche en Li). On constate que les indices de réfraction et donc la biréfringence des échantillons ne semblent dépendre ni directement ni indirectement du dopage Cr et par suite la composition $x_c = (49,54 \pm 0,15)$ mole % des échantillons calculée par cette technique est inchangée par rapport à celle de l'échantillon pur ($x_c = (49,50 \pm 0,05)$ mole %). Ces deux techniques sont correctes mais ne sont pas assez sensibles pour détecter des variations de la composition inférieures à 0,2 mole % Li_2O . Les techniques SNCFD et Raman sont des méthodes d'analyse sensibles à d'autres paramètres que x_c et montrent que la grandeur mesurée g dépend du dopage. On peut donc supposer que ces techniques puissent être retenues pour déterminer la composition des échantillons dopés avec des concentrations d'ions Cr inférieures à 0,05 wt % (0,139 wt %). Afin de valider cette hypothèse, on doit analyser le comportement de g en fonction de la concentration des ions Cr et comprendre l'origine des variations observées.

Echantillons		$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$
Techniques		(I1)	(I2)	(I3)	(I4)
n_c	n_c	2,1405	2,138	2,138	2,139
	Δn_c	0,0005	0,001	0,001	0,001
SNCFD	ϕ_{air}		11,9	11,5	13,3
	$\Delta \phi_{\text{air}}(^{\circ})$		0,5	0,5	0,5
Raman	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$	7,555	8,2	8,4	7,6
	$\Delta \Gamma(\text{cm}^{-1})$	0,15	0,15	0,15	0,15

Tableau II.23: Comparaison du comportement des grandeurs g mesurées dans les échantillons dopés de la série I par différentes techniques de caractérisation.

Dans le cas des échantillons congruents dopés de la série III, nous avons également observé un changement de comportement de la grandeur mesurée g déterminée par la technique Raman (§ B. 6) autour de la concentration 0,252 wt% (0,7 at%) d'ions Cr.

On peut se poser la question suivante:

à quoi correspondent les concentrations particulières 0,05wt% (0,139at%) et 0,252wt% (0,7at%) et pourquoi sont-elles différentes pour les deux séries I et III?

La largeur à mi-hauteur Γ , comme les grandeurs g mesurées par les technique sensibles, dépend à la fois du dopage et de la concentration des défauts intrinsèques du cristal. Les

deux effets se superposent; selon la composition du cristal ou la concentration du dopage, l'effet de l'un est prédominant par rapport à l'effet de l'autre.

Dans le tableau de comparaison des défauts intrinsèques et extrinsèques (Tableau II.15) nous avons montré que la concentration des défauts intrinsèques (Nb_{Li} et V_{Li}) calculée d'après le modèle d'Abrahams était relativement grande par rapport aux concentrations de Cr considérées. Ce modèle ne permet donc pas d'expliquer les variations de la grandeur mesurée g observées par les techniques sensibles. Par contre les concentrations de Nb_{Li} et de V_{Li} déterminées en utilisant le modèle de Lerner sont du même ordre de grandeur que les concentrations de Cr considérées et tiennent compte des variations observées par la grandeur g .

En considérant donc le modèle de Lerner nous allons donner quelques réponses à la question posée:

1. les concentrations de Cr considérées sont comparables aux concentrations de défauts intrinsèques calculées selon le modèle de Lerner. Du fait de la différence de charge entre Cr et le centre de substitution (Li et/ou Nb), les mécanismes de compensation de charges induisent une variation du rapport Li/Nb.

2. la concentration des défauts intrinsèques dans un cristal de composition $x_c = 49,5 \%$ est trois fois plus faible que celle d'un cristal congruent $x_c = 48,38 \%$. Les mécanismes de substitution de Cr sont donc différents et par suite les concentrations particulières, qui correspondent au fait à un changement de régime de substitution (Annexe D), sont différentes entre un cristal pseudo-stoechiométrique ($x_c = 49,5 \%$) et un cristal congruent ($x_c = 48,38 \%$).

Les différents résultats montrent que:

– l'effet indirect du chrome se manifeste pour des concentrations de Cr inférieures à la concentration des défauts intrinsèques (antisites Nb_{Li}). Il induit une faible modification de la composition du cristal.

– l'effet direct prend de l'importance quand la concentration de Cr est supérieure à la concentration des défauts intrinsèques. Il agit directement sur la grandeur mesurée et masque les effets dus à la variation de la composition du cristal.

Les résultats de cette analyse nous permettent de déduire que les techniques Raman et SNCFD ne peuvent être retenues pour déterminer la composition des cristaux dopés que lorsque la concentration du dopant est inférieure à la concentration des défauts intrinsèques (antisites Nb_{Li}).

B. 8. Conclusion:

Les méthodes d'analyse indirectes d'une manière générale et la technique Raman en particulier montrent clairement que la composition des échantillons purs de LN peut être

déterminée avec une faible valeur d'incertitude absolue (0,05 mol% Li₂O). Dans le cas des échantillons dopés, nous avons montré que certaines techniques restent valables pour déterminer la composition globale du cristal pour de faibles concentrations de dopant. Quand la concentration du dopant devient comparable à la concentration des défauts intrinsèques l'effet direct du dopant devient prédominant et les techniques ne sont plus valables pour déterminer la composition réelle du cristal.

En analysant les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation utilisées sur nos échantillons, nous avons montré que le modèle des défauts intrinsèques proposé par Lerner permet d'une part d'expliquer le comportement du paramètre g mesuré par les différentes techniques et de définir les faibles concentrations de dopant relativement à la concentrations des défauts intrinsèques contenue dans le cristal donc de sa composition x_c .

Dans le tableau II.24 nous présentons la composition des échantillons faiblement dopés déterminée par la technique Raman. La composition des échantillons dopés est très peu modifiée par rapport à celles des cristaux purs. Dans le chapitre III, nous allons considérer que les échantillons dopés des séries I et III admettent la même composition que le cristal pur provenant de la même série.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	Δx_c (%)
Série 1	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	49,53	0,04
Rm = 1,2	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	49,23	0,04
($x_m = 54,54$ %)	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	---	---
[Cr] varie	0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	---	---
Série 3	0	LN _{0,945} :Cr 0.	III1 (II1)	48,38	0,05
Rm = 0,9457	0,02	LN _{0,945} :Cr 0,02	III2	48,67	0,05
($x_m = 48,46$ %)	0,252	LN _{0,945} :Cr 0,252	III3	48,74	0,05
[Cr] varie	3	LN _{0,945} :Cr 3	III4	---	---
Série 4	Rm = 0,75	LN _{0,75} :Cr 0,02	IV1	47,07	0,06
	($x_m = 42,86$ %)				
[Cr] =	Rm = 0,9457	LN _{0,945} :Cr 0,02	IV2 (III1)	48,67	0,05
0,02wt%	($x_m = 48,6$ %)				
Rm varie	Rm = 1,15	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	49,26	0,04
	($x_m = 53,49$ %)				
	Rm = 1,5	LN _{1,5} :Cr 0,02	IV4	49,96	0,03
	($x_m = 60$ %)				

Tableau II.24: Compositions des échantillons faiblement dopés de LN déterminées par la technique Raman.

PROPRIETES ELECTRO-OPTIQUES DES CRISTAUX PURS ET DOPES DE LN

1. INTRODUCTION:

La variation des indices de réfraction, ou de la biréfringence, sous l'action du champ électrique définit l'effet électro-optique (EO). Il se manifeste sous deux formes: un effet quadratique ou effet Kerr [Kerr 1875] (dépendance de la biréfringence quadratique en champ) présent quelle que soit la symétrie du milieu, et un effet linéaire ou effet Pockels [Pockels 1906] (dépendance de la biréfringence linéaire en champ) pouvant apparaître uniquement dans les milieux dépourvus de centre de symétrie.

Les propriétés EO d'un matériau peuvent être utilisées pour modifier la phase et/ou l'intensité d'un faisceau laser. Cette modulation est utilisée dans un grand nombre d'applications comme le transfert d'informations, la correction d'un front d'onde, les filtres optiques accordables, les laser Q-switch ...

Dans la plupart de ces applications il s'agit de considérer:

- les valeurs des propriétés EO du matériau,
- l'orientation du matériau EO par rapport à la direction du faisceau laser,
- l'amplitude du champ électrique (tension demi-onde) et l'épaisseur de l'échantillon.

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'analyse des coefficients EO obtenus dans des cristaux qui sont différents de part leur composition et la concentration de dopage des ions Cr. La méthode de mesure des coefficients EO $r_{ij,k}$ (voir Annexe C) adoptée dans cette étude est basée sur la modulation d'un faisceau laser. Elle fournit en fait la quantité $n_{ij}^3 r_{ij,k}$ définie comme facteur de mérite de l'échantillon. Néanmoins, il est souhaitable de découpler les deux grandeurs afin d'analyser le rôle de chaque contribution. On présentera donc dans le paragraphe suivant les résultats expérimentaux de la mesure des indices de réfraction obtenus sur nos cristaux. Le troisième paragraphe sera consacré à quelques outils nécessaires à l'exploitation des résultats expérimentaux électro-optiques. Dans le quatrième paragraphe on présentera les résultats expérimentaux obtenus sur les différentes séries d'échantillons. Enfin, nous analyserons les résultats et discuterons l'origine des variations observées.

2. INDICES DE REFRACTION:

Les mesures d'indices de réfraction, sur les échantillons dopés chrome de la série 1, ont été effectuées en collaboration avec le Dr K. Betzler au laboratoire de physique de l'université d'Osnabrück [Chah 1997].

Nous avons utilisé la méthode interférométrique présentée en Annexe A [Schlarb 1992], et nous reportons ici les résultats expérimentaux. Nous avons effectué un ajustement des résultats de mesure des indices de réfraction en fonction de la longueur d'onde avec l'équation de Sellmeier généralisée. Une extrapolation de $n_e(\lambda)$ à la valeur de la longueur d'onde utilisée lors des mesures EO (1,3 μm) a ainsi été obtenue.

2. 1. Résultats expérimentaux:

On détermine les indices n_o ou n_e en polarisant la lumière incidente respectivement parallèlement ou perpendiculairement à l'axe ferroélectrique.

Nous avons effectué les mesures à température ambiante pour des longueurs d'onde variant de 404,7 nm à 1176,7 nm. Pour les échantillons $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$ (I3) et $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$ (I4), à cause de leur forte absorption dans le spectre du visible (voir figure II.13), nous avons effectué les mesures uniquement à partir de 1079,8 nm (voir tableau II.16).

Comme nous l'avons déjà montré au chp. II, le dopage par les ions chrome est sans influence notable sur les indices de réfraction de l'échantillon. En tenant compte de ce résultat, nous avons considéré la composition des échantillons déterminée au chapitre II (tableau II.13 et II.24). Nous avons ensuite calculé l'indice n_e à 1,321 μm des échantillons purs en utilisant l'équation de Sellmeier généralisée (équation II-4). Enfin, nous avons déduit les indices de réfraction des échantillons dopés pour cette même longueur d'onde. On reporte les résultats de ce calcul dans le tableau III.1.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	n_e
Série I	[Cr] = 0	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$	I1	49,53	2,134
Rm=1,2 ($x_m = 54,54\%$) [Cr] varie [0;0,275](wt%)	0,01	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$	I2	49,23	2,134
	0,05	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$	I3		2,134
	0,275	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$	I4		2,134
Série II	[K] = 0	$\text{LN}_{0,945}:\text{Cr } 0$	II1	48,38	2,144
[Cr] = 0 wt% Rm=0,94 ($x_m = 48,46\%$) [K] varie [0, 6] wt %	2 % K	LN 2K	II2	49,00	2,139
	4 % K	LN 4K	II3	49,46	2,135
	$x_m = 54,54 \%$	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$	II4 (I1)	49,53	2,134
	6 %K	LN 6K	II5	50,01	2,130
	6 % K	LN 6K nouveau	II6	49,75	2,132

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	n_c
Série III	[Cr] = 0	LN _{0,94} :Cr 0.	III1 (III1)	48,38	2,144
Rm = 0,94 ($x_m = 48,46\%$) [Cr] varie [0, 3] wt %	0,02	LN _{0,94} :Cr 0,02	III2	48,67	2,141
	0,252	LN _{0,94} :Cr 0,252	III3	48,74	2,141
	3	LN _{0,94} :Cr 3	III4		2,141
Série IV	Rm = 0,75 ($x_m = 42,86\%$)	LN _{0,75} :Cr 0,02	IV1	47,07	2,154
[Cr] = 0,02wt% Rm varie [0,75; 1,5]	Rm = 0,94 ($x_m = 48,6\%$)	LN _{0,945} :Cr 0,02	IV2 (III1)	48,67	2,141
	Rm = 1,15 ($x_m = 53,49\%$)	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	49,26	2,137
	Rm = 1,5 ($x_m = 60\%$)	LN _{1,5} :Cr 0,02	IV5	49,96	2,131

Tableau III.1: Indices n_c des échantillons purs et dopés Cr calculés à partir de l'équation de Sellmeier généralisée (éq. II-4) à $\lambda = 1,321\mu\text{m}$.

3. DESCRIPTION DES EFFETS ELECTRO-OPTIQUES DANS LN:

3. 1. Variation de l'ellipsoïde des indices et détermination des coefficients EO:

Dans ce paragraphe nous décrivons, à partir de considérations de symétrie, l'effet du champ électrique E sur l'ellipsoïde des indices de LN.

Dans le groupe ponctuel de symétrie $3m$ auquel appartient LN en dessous de sa température de Curie T_c , les tenseurs des coefficients EO linéaires et des indices de réfraction s'écrivent respectivement selon la notation contractée de Voigt [Nye 1957]:

$$r = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad n = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix}$$

où $n_o = n_1 = n_2$ et $n_e = n_3$.

L'ellipsoïde des indices en présence d'un champ électrique de composantes E_1 , E_2 et E_3 s'écrit alors:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right) x_1^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right) x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 - 2r_{22}E_1x_1x_2 = 1 \quad (\text{III-1})$$

Les directions d'application du champ électrique et de propagation de l'onde lumineuse définissent le ou les coefficients EO à mesurer [Aillerie 1991].

Nous allons étudier une configuration particulière dans laquelle le champ électrique est appliqué parallèlement à l'axe ferroélectrique (x_3) et où l'onde lumineuse se propage selon la direction x_1 . Dans cette configuration l'ellipsoïde des indices s'écrit:

$$\left(\frac{1}{n_0^2} + r_{13}E_3 \right) x_2^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right) x_3^2 = 1 \quad (\text{III-2})$$

$$\text{En posant } \begin{cases} \frac{1}{n_2^2} = \frac{1}{n_0^2} + r_{13}E_3 = \frac{1}{n_0^2} (1 + n_0^2 r_{13}E_3) \\ \frac{1}{n_3^2} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 = \frac{1}{n_e^2} (1 + n_e^2 r_{33}E_3) \end{cases} \quad (\text{III-3})$$

avec n_2 et n_3 les indices de réfractions modifiés par le champs électrique E selon les directions des axes principaux x_2 et x_3 respectivement.

En première approximation, du fait de l'ordre de grandeur des coefficients EO (10^{-12}mV^{-1}), ces équations peuvent s'écrire sous la forme:

$$\begin{cases} n_2 = n_0 \left(1 - \frac{1}{2} n_0^2 r_{13} E_3 \right) \\ n_3 = n_e \left(1 - \frac{1}{2} n_e^2 r_{33} E_3 \right) \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

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

$$\Delta n_{23} = (n_3 - n_2) = (n_e - n_0) - \frac{1}{2} n_e^3 r_c E_3 = \Delta n_{23}(0) + \Delta n_{23}(E) \quad (\text{III-5})$$

où $\Delta n_{23}(0)$ est la biréfringence naturelle, $\Delta n_{23}(E)$ est la biréfringence induite par le champ et r_c le coefficient EO effectif défini par:

$$r_c = r_{33} - \left(\frac{n_0}{n_e} \right)^3 r_{13} \quad (\text{III-6})$$

Dans cette configuration le déphasage Γ_{23} induit dans le cristal s'exprime en fonction de la biréfringence par:

$$\Gamma_{23} = \frac{2\pi}{\lambda} L \Delta n_{23} \quad (\text{III-7})$$

avec L la dimension de l'échantillon le long de la direction de propagation de l'onde lumineuse (x_1) et λ la longueur d'onde de la radiation considérée.

Des relations (III-5) et (III-7), on en déduit la contribution EO au déphasage induit par le cristal:

$$\Gamma_{23}(E) = -\frac{\pi}{\lambda} L n_e^3 r_c \frac{V}{d} \quad (\text{III-8})$$

où V est la tension électrique appliquée à l'échantillon ($V = Ed$) et d sa dimension le long de la direction du champ électrique (x_3)

Pour le traitement et l'analyse des propriétés EO, il est commode de définir un coefficient A caractéristique de l'échantillon étudié dans la configuration optogéométrique utilisée. Soit A défini par:

$$A = \frac{\lambda d}{\pi n_e^3 L} \quad (\text{III-9})$$

on obtient:

$$\Gamma_{23}(E) = -r_c \frac{V}{A} \quad (\text{III-10})$$

La tension électrique appliquée au cristal et induisant un déphasage $\Gamma(E) = \pm\pi$ est appelée tension demi-onde et notée V_π . Son expression est déduite de l'équation III-10:

$$V_\pi = \frac{\pi A}{r_c} \quad (\text{III-11})$$

La tension demi-onde constitue une deuxième figure de mérite caractéristique des cristaux EO utilisés en modulation. Afin de pouvoir comparer les tensions demi-onde des différents cristaux indépendamment de leurs dimensions, on définit également la tension demi-onde réduite:

$$V_\pi^* = V_\pi \frac{L}{d} \quad (\text{III-12})$$

Selon la même démarche de calcul que pour le coefficient EO r_c , on obtient les deux autres coefficients EO indépendants r_{51} et r_{22} selon les directions d'application du champ électrique et de propagation de la lumière données dans le tableau III.2.

	E_1	E_2	E_3
$k_L // x_1$	Effet EO absent	$\lambda/n_o^3 r_{22}$	$\lambda/n_e^3 r_c$
$k_L // x_2$	$(\lambda L_2/n_s^3 r_{51}^2)^{1/2}$	$\lambda/n_o^3 r_{22}$	$\lambda/n_e^3 r_c$
$k_L // x_3$	$\lambda/n_o^3 r_{22}$	$\lambda/n_o^3 2r_{22}$	Effet EO absent

Tableau III.2: Expression de V_π^* obtenue selon les directions d'application du champ électrique et de propagation de l'onde lumineuse. k_L désigne la direction de propagation de l'onde lumineuse, L_2 est la dimension de l'échantillon selon l'axe x_2 et $n_s^3 = (n_o^3 + n_e^3)n_o^2 n_e^2 / (n_o^2 - n_e^2)$.

3. 2. Contribution piézo-optique aux différents coefficients EO:

Les coefficients EO basses fréquences r^T incluent toute les contributions du réseau cristallin: piézo-optiques, ioniques et électronique (les origines de ces contribution sont expliquées dans l'annexe B). Ces contribution peuvent être positives, négatives ou nulles. La contribution piézo-optique disparaît au-delà des fréquences de résonances piézo-électriques de l'échantillons qui peuvent se situées entre quelques centaines de kHz à quelques MHz (elles dépendent des dimensions de l'échantillon). Notre banc de mesure EO permet d'effectuer un balayage en fréquence de modulation de 1 kHz à 1 MHz. Il permet donc de mesurer la contribution piézo-optique pour des échantillons possédant une dimension L_2 le long de la propagation du faisceau laser relativement grande ($L_2 \geq 10$ mm pour un cristal de niobate de lithium). Dans ce paragraphe, on se propose de donner les expressions de cette contribution dans le cas des coefficients r_{13} et r_{33} pour obtenir la contribution piézo-optique associée au coefficient r_c .

Les tenseurs des coefficient piezo-électriques ($d_{k,mn}$) et photoélastiques ($p_{ij,mn}$) dans le cas de la symétrie 3m sont [Nye 1957]:

$$d = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -2d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}; p = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & p_{66} \end{pmatrix}$$

La contribution piézo-optique $r_{ij,k}^a$ aux coefficients EO s'exprime par:

$$r_{ij,k}^a = p_{ij,mn} d_{k,mn} \quad (\text{III-13})$$

Dans le cas des coefficient r_{13} et r_{33} on obtient:

$$\begin{cases} r_{13}^a = p_{1x} d_{3x} = (p_{11} + p_{12}) d_{31} + p_{13} d_{33} \\ r_{33}^a = p_{3x} d_{3x} = 2p_{31} d_{31} + p_{33} d_{33} \end{cases} \quad (\text{III-14})$$

Du fait que le coefficient r_c soit relié aux coefficients r_{13} et r_{33} (équation III-6) la contribution piézo-optique au coefficient r_c s'écrit:

$$\begin{aligned} r_c^a &= (2p_{31} d_{31} + p_{33} d_{33}) - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 ((p_{11} + p_{12}) d_{31} + p_{13} d_{33}) \\ &= \left(p_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 p_{13} \right) d_{33} + \left(2p_{31} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 (p_{11} + p_{12}) \right) d_{31} \end{aligned} \quad (\text{III-15})$$

Nous présentons dans le tableau III.3 les résultats de calcul correspondants à cette contribution dans le cas des autres coefficients EO.

	r_{22}	r_{13}	r_{33}	r_{51}
$r_{ij,k}^a$	$(p_{11}+p_{12})d_{22}-p_{14}d_{15}$	$(p_{11}+p_{12})d_{31}+p_{13}d_{33}$	$2p_{31}d_{31}+p_{33}d_{33}$	$p_{44}d_{15}-2p_{41}d_{22}$

Tableau III.3: contribution piézo-optique aux coefficients EO de LN.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX DES MESURES DES COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES EN STATIQUE:

Dans un premier temps, nous présentons les conditions expérimentales adoptées pour réaliser les mesures des coefficients EO en statique. Nous avons adopté la méthode de mesure de suivi du point du minimum de transmission (FDEOM) présentée en Annexe C. Nous donnerons ensuite les résultats expérimentaux obtenus sur les différentes séries d'échantillons.

4. 1. Conditions expérimentales:

-Conditions liées au contrôle de la température:

La méthode de mesure FDEOM utilisée dans cette étude est basée sur la mesure du déphasage induit dans le cristal (voir annexe C). Ce déphasage est proportionnelle aux biréfringences du cristal naturelle $\Delta n(0)$ et induite sous l'action d'un champ électrique $\Delta n(E)$ (voir équations III-5 et III-7). Cette méthode est une méthode différentielle et nécessite au minimum deux points de mesure. Une variation de la température peut perturber les mesures si les dépendances en température des indices $\delta n_2(T)$ et $\delta n_3(T)$ sont différentes ce qui produit une variation de la biréfringence et par suite un déphasage dans le cristal. Cet effet est appelé effet thermo-optique.

Les cristaux purs de LN possèdent un effet thermo-optique important [Aillerie 1989] qui doit être considéré lors de la caractérisation EO. En effet, pour un échantillon de LN pur congruent de longueur 10 mm, une faible variation de la température du cristal (0,1°C) induit un retard de phase de l'ordre de 6 degrés [Aillerie 1991]. Ce déphasage est comparable à celui induit dans le même échantillon sous l'influence d'une tension continue de 500 V. Par conséquent, il est nécessaire de tenir compte dans la détermination des coefficients EO de cette source d'erreurs systématiques induite par la température même si elle semble parfaitement contrôlée. Afin de séparer les deux effets (thermo-optique et électro-optique), les mesures ont été effectuées selon une procédure expérimentale précise présentée un peu plus loin.

L'échantillon à étudier est placé dans une enceinte thermostatée à l'aide d'un contrôleur de température type PID. En plus de la sonde de température du PID, une deuxième sonde d'un thermomètre digital est placée à quelques millimètres du cristal pour afficher la température à proximité de l'échantillon. Toutes les mesures de déphasage sont alors faites en fonction de la température.

– Conditions liées à l'application de la tension:

Pour mesurer le coefficient EO r_c , nous déposons des électrodes en laque d'argent sur les faces x_3 de l'échantillon à étudier. Ensuite, nous superposons une tension continue V_{dc} à une tension alternative V_{ac} d'amplitude 200 V crête à crête et de fréquence 1 kHz aux bornes de l'échantillon (Cf. figure III.1). Les éléments optiques sont positionnés au point de fonctionnement correspondant au minimum de transmission (Cf. Annexe C). A ce point de fonctionnement, le signal optique de sortie visualisé sur l'écran de l'oscilloscope (signal modulé) a une fréquence double par rapport au signal électrique appliqué au cristal (signal modulant). La moindre variation de température ($<0,1^\circ\text{C}$), indécélable par le thermomètre digital, se traduit par un déplacement du point de fonctionnement et donc par une dissymétrie du signal modulé. Une température stable de l'échantillon correspond donc à une stabilité et une parfaite symétrie des alternances du signal modulé.

– Procédure:

Après avoir indiqué les précautions expérimentales à prendre en fonction de la température et de la tension électrique, on peut maintenant définir une procédure expérimentale adéquate pour déterminer les coefficients EO.

On fait varier la température à l'aide du P.I.D et on relève les mesures selon les deux méthodes suivantes:

– méthode (a): on fait varier la température par pas de $0,5^\circ\text{C}$ dans la plage 22 - 30 $^\circ\text{C}$.

On rattrape le point de doublement par rotation de l'angle de l'analyseur β_{2f} . A chaque palier de température, après stabilité du signal modulé, on prélève les valeurs $\beta_{2f}(0)$ et $\beta_{2f}(V_{dc})$ correspondantes à $V_{dc} = 0 \text{ V}$ et à $V_{dc} \neq 0 \text{ V}$.

– méthode (b): on fixe la consigne à 30°C et on impose une variation lente ($0,02^\circ\text{C} / \text{mn}$) et linéaire de la température. On prélève les valeurs de β_{2f} en fonction du temps, donc de la température. Une première mesure est effectuée sans champ continu, puis la même expérience est répétée, dans les mêmes conditions, pour une tension continue appliquée au cristal.

Au point de transmission minimum considéré dans les méthodes (a) et (b), l'angle de l'analyseur $\beta_{2\omega}$ est proportionnel au déphasage induit dans le cristal Γ :

En combinant les équations (III-10) et (III-16), pour une température donnée, l'écart entre les deux droites d'ajustement $\beta_{2\omega}(0)$ et $\beta_{2\omega}(V_{dc})$ fournit le coefficient EO associé à l'échantillon selon:

$$r_c = 2A \frac{\beta_{2\omega}(V_{dc}) - \beta_{2\omega}(0)}{V_{dc}} = 2A \frac{\Delta\beta_{2\omega}(V_{dc})}{V_{dc}} \quad (III-17)$$

Les deux types de mesures fournissent le même résultat avec une même précision. La méthode (b) est généralement privilégiée dans le cas d'échantillons à faible polarisation spontanée, pour ne pas favoriser l'apparition de domaines ferroélectriques par une mise répétée sous tension continue. Dans le cas des cristaux de LN on n'est pas confronté à ce problème car la valeur de la polarisation spontanée est très importante ($\sim 70\mu\text{C cm}^{-2}$) et difficile à retourner. Tous les échantillons que l'on a étudié sont monodomains.

Nous avons vérifié que les deux méthodes utilisées pour l'échantillon $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr O (II)}$ fournissent la même valeur du coefficient EO ($19,0 \text{ pm/V}$). Les graphes correspondants aux deux types de mesures sont représentés sur la figure III.2.

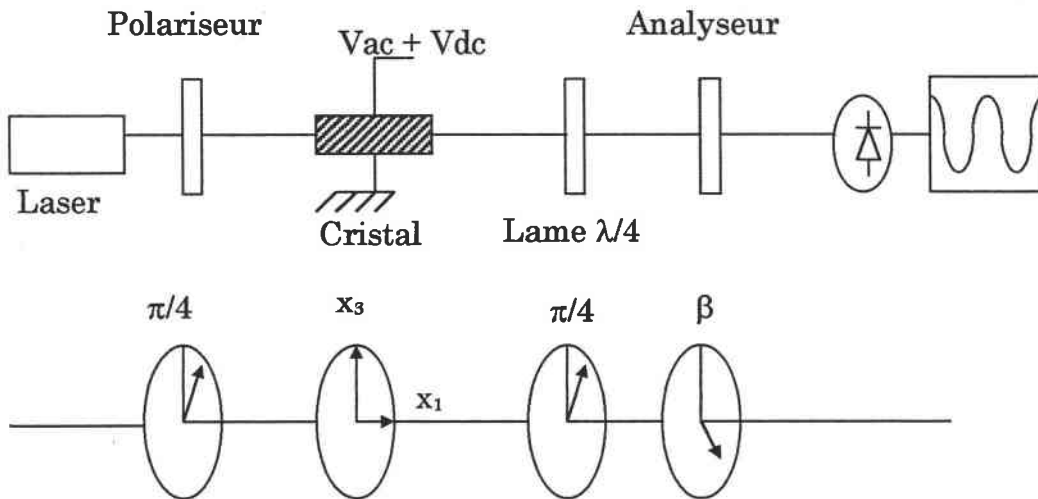


Figure III.1: Schéma du montage à polarisation linéaire type Sénarmont.

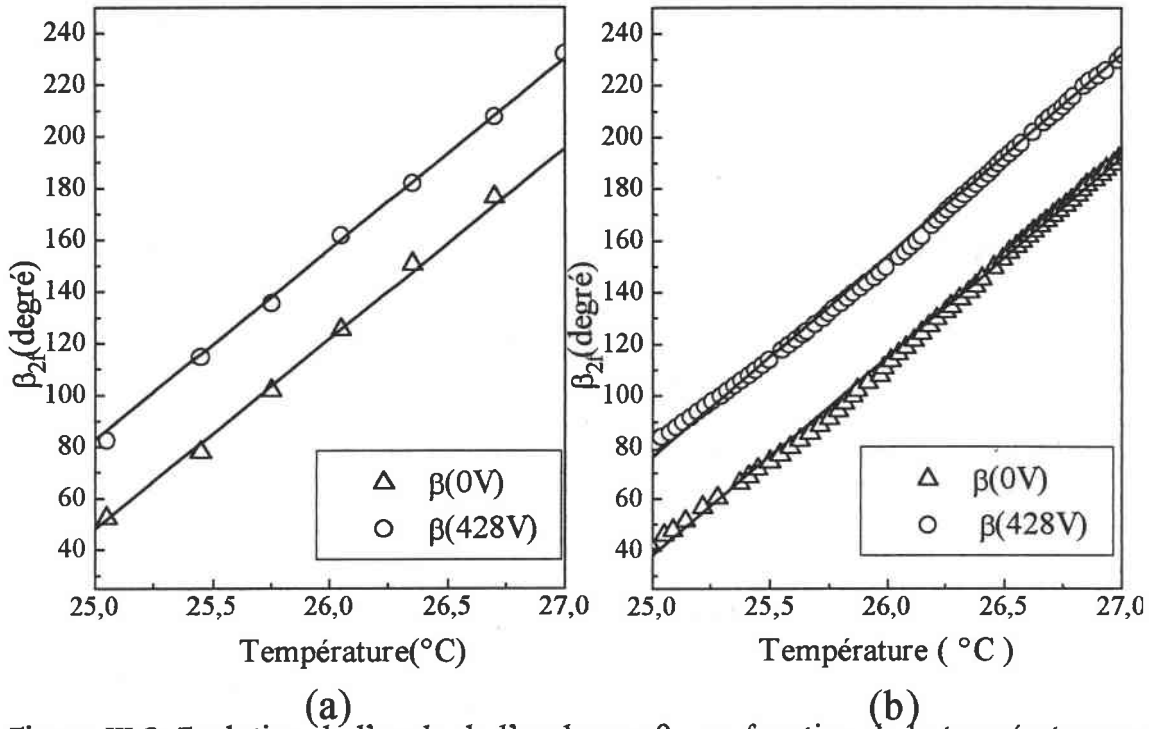


Figure III.2: Evolution de l'angle de l'analyseur β_{2f} en fonction de la température pour l'échantillon LN_{1,2}:Cr 0 (I1) mesurée de deux façons différentes: (a) par palier de température, (b) par variation monotone de la température.

Du fait de la forte absorption dans le spectre du visible des échantillons dopés au Cr (chap. II), Nous avons effectué les mesures EO, pour toutes les séries d'échantillons, dans l'IR à la longueur d'onde $\lambda = 1,321\mu\text{m}$ émise par un laser Nd:YLF pompé par diode ayant une puissance réglable de 0 à 40 mW. Lors des mesures, nous avons utilisé la puissance maximale du laser (40 mW).

4. 2. Résultats EO obtenus pour les échantillons de la Série 1:

Nous avons utilisé la méthode décrite ci-dessus (§ 4. 1) pour mesurer les coefficients EO r_c des échantillons de la série 1. Les graphes de la figure III.3 illustrent la dépendance de l'angle $\beta_{2\omega}$ en température pour les échantillons LN_{1,2}:Cr 0 (I1), LN_{1,2}:Cr 0,01 (I2), LN_{1,2}:Cr 0,05 (I3) et LN_{1,2}:Cr 0,275 (I4). On montre également les droites d'ajustement des points expérimentaux par la méthode des moindres carrés.

On constate que, mis à part les très faibles ondulations autour de la droite d'ajustement, d'une part $\beta_{2\omega}$ évolue d'une façon linéaire en température et que d'autre part les droites d'ajustement, pour chaque échantillon, sont parallèles. Ceci montre que:

1) dans cette gamme de température la biréfringence naturelle des cristaux de LN est une fonction linéaire de la température ce qui est attendu d'après les mesures des indices de réfraction en fonction de la température [Boyd 1967, Hobden 1966, Ghosh 1994]

2) les coefficients EO sont indépendants de la température dans une plage de température proche de l'ambiante.

Le parallélisme entre les droites d'ajustement confirme, également dans notre cas, que la température a été bien contrôlée. Quant aux ondulations observées, elles correspondent à l'effet propre de la dilatation thermique de l'échantillon. Cet effet est dû aux multiples réflexions du faisceau laser sur les faces d'entrée et de sortie de l'échantillon qui, associées à la dilatation thermique selon la direction de propagation du faisceau, donnent des rayons transmis avec des intensités et des déphasages différents [Abdi 1997].

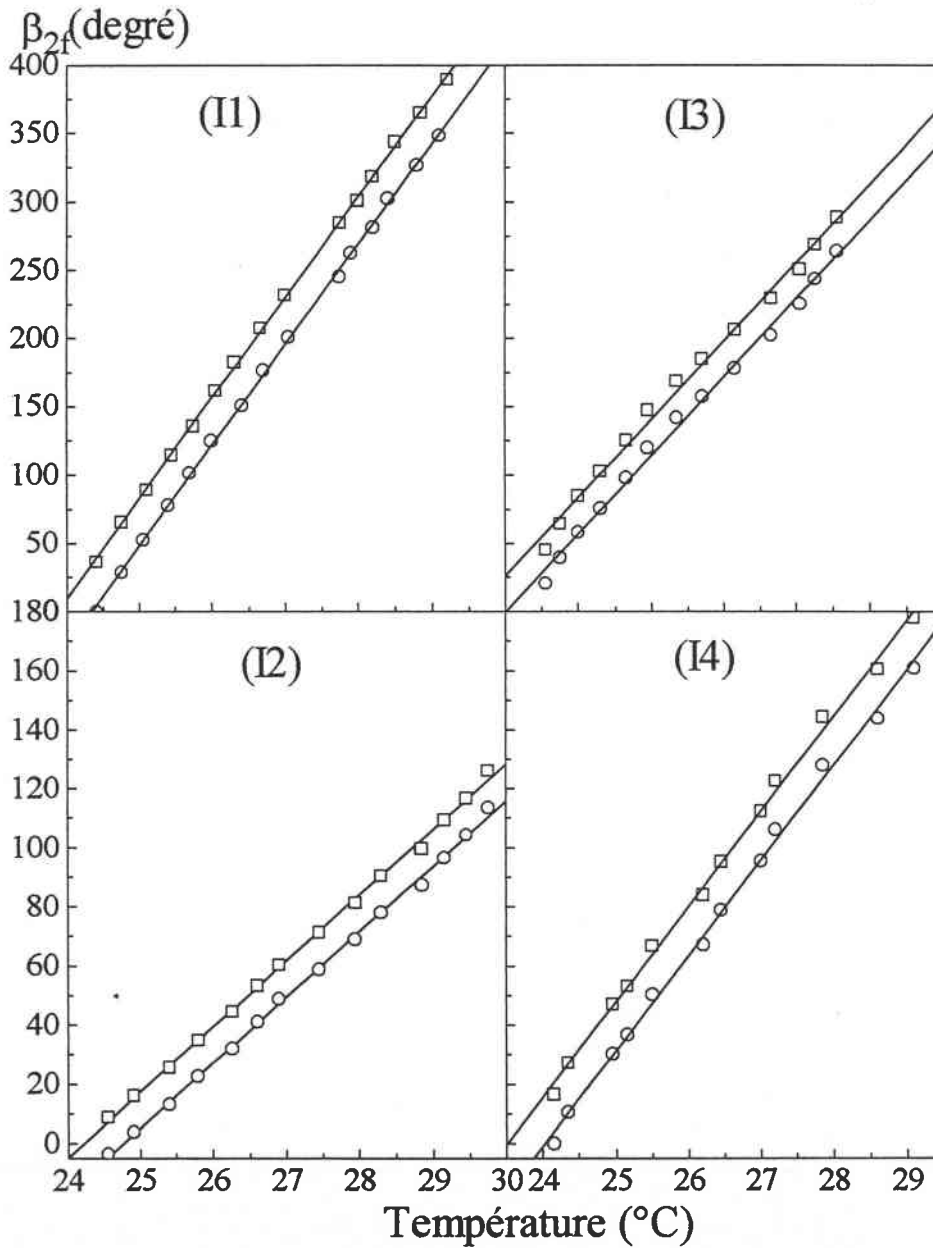


Figure III.3: Variation de l'angle β_{2f} en fonction de la température, (O) 0 V et (□) 428V de tension dc appliquée, pour les échantillons $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0 (I1), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0,01 (I2), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0,05 (I3) et $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr}$ 0,275 (I4). Les lignes correspondent aux droites d'ajustement des points expérimentaux.

Le tableau III.4 donne les valeurs du coefficient EO effectif r_c calculé pour chaque échantillon à partir des droites d'ajustement à la température $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. On reporte également les incertitudes absolues correspondantes (Δr_c).

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	$r_c(\text{pm/V})$	$\Delta r_c(\text{pm/V})$
Série I	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	49,53	19,0	0,3
Rm=1,2 ($x_m = 54,54\%$) [Cr] varie [0;0,275] wt%	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	49,23	18,5	0,5
	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	---	17,5	0,3
	0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	---	13,9	0,5

Tableau III.4: Coefficients EO effectifs r_c des échantillons de la série I

D'après le graphe de la figure III.4, on constate que lorsque la concentration en chrome augmente, le coefficient EO r_c diminue considérablement. Cette diminution n'est pas due aux erreurs expérimentales puisque qu'elle vaut $dr_c=5\text{ pm/V}$ entre les coefficients r_c obtenus pour le composé pur et celui le plus fortement dopé alors que la valeur d'incertitude est dix fois plus petite ($\Delta r_c = 0,5\text{ pm/V}$).

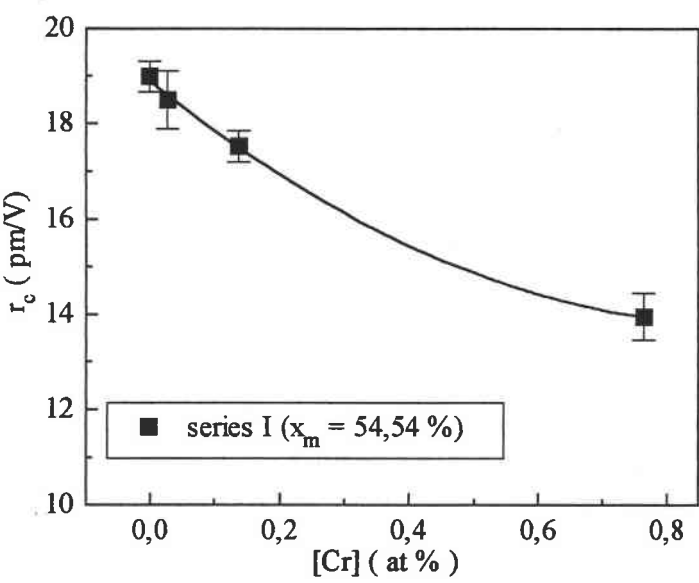


Figure III.4: Coefficients EO effectifs r_c des échantillons LN_{1,2}:Cr 0 (I1), LN_{1,2}:Cr 0,01 (I2), LN_{1,2}:Cr 0,05 (I3) et LN_{1,2}:Cr 0,275 (I4) en fonction de la concentration de Cr.

Comme nous l'avons déjà montré au chapitre (II), dans un échantillon dopé au Cr il existe deux effets conjugués: un effet indirect (variation de la grandeur physique due à un changement la composition du cristal liée à des effets de compensation de charge) et un effet direct (variation de la grandeur physique due à l'effet propre du Cr).

Afin de dissocier les deux effets sur les coefficients EO nous avons considéré dans nos mesures une série d'échantillons purs dont la composition varie de la composition congruente (48,38 %) à la composition stoechiométrique (50%); il s'agit de la série II.

4. 3. Résultats EO des échantillons de la série II:

Pour mesurer les coefficients EO des échantillons de la série II, nous avons adopté la méthode (b) décrite au § 4. 1.. Les graphes de la figure III.5 donnent la dépendance en température de β_{2f} pour les tensions $V_{dc} = 0$ V et $V_{dc} \neq 0$ V des échantillons $\text{LN}_{0,945}\text{Cr O}$ (II1), LN 2K (II2), LN 4K (II3) et LN 6K (II5) à $\lambda=1,321\mu\text{m}$.

De la même manière que précédemment (série I), nous déterminons le coefficient EO r_e relatif à chaque échantillon à partir des droites d'ajustement à la température $T = 25^\circ\text{C}$. Les résultats de ces calculs sont donnés dans le tableau (III.5) avec les incertitudes absolues.

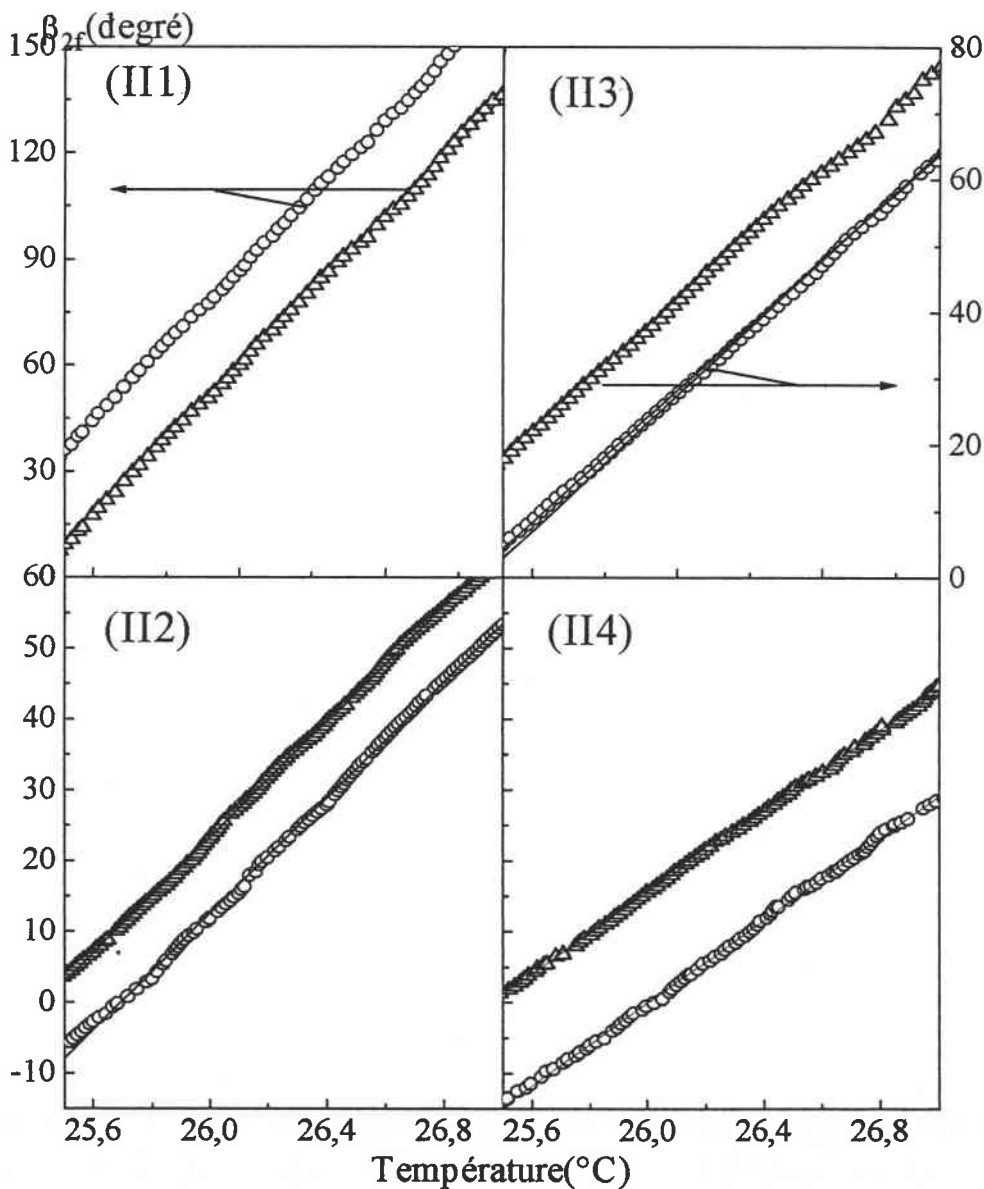


Figure III.5: Evolution de l'angle β_{2f} en fonction de la température, pour (O) $V_{dc} = 0$ V et (Δ) $V_{dc} \neq 0$ V, pour les échantillons $\text{LN}_{0,945}\text{Cr O}$ (II1), LN 2K (II2), LN 4K (II3) et LN 6K (II5). Les lignes correspondent aux droites d'ajustement des points expérimentaux.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	r_c (pm/V)	Δr_c (pm/V)
Série II	[K] = 0	LN _{0,945} :Cr 0	II1	48,38	20,4	0,5
[Cr] = 0 wt% R _m =0,94 ($x_m = 48,46\%$) [K] varie [0, 6] wt %	2 % K	LN 2K	II2	49,00	20,05	0,5
	4 % K	LN 4K	II3	49,46	17,9	0,6
	$x_m = 54,54$ %	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (II)	49,53	19,0	0,3
	6 %K	LN 6K	II5	50,01	19,9	0,5
	6 % K	LN 6K nouveau	II6	49,75	19,5	0,5

Tableau III.5: Coefficients EO r_c des échantillons LN_{0,945}:Cr 0, LN 2K, LN 4K et LN 6K. Le graphe de la figure III.6 montre que le coefficient EO r_c dépend de la variation de la composition du cristal. Ici aussi cet effet ne peut être attribué aux imprécisions expérimentales. En effet, la plus grande incertitude est de 0,6 pm/V alors que la diminution trouvée est de 2,5 pm/V (14%) entre le cristal congruent ($x_c = 48,38$ %) et LN 4K ($x_c = 49,46$ %). Cette variation due à la variation de la composition reste inférieure à celle observée en fonction du dopage pour les cristaux de la série I (5 pm/V soit 36 %).

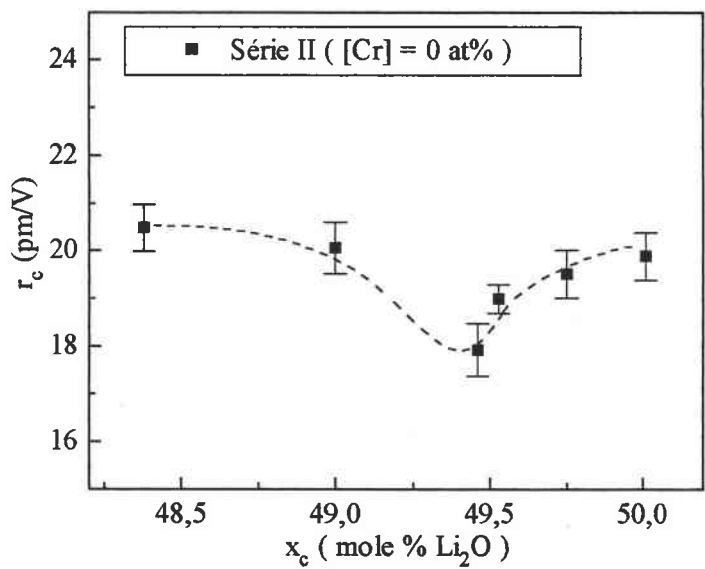


Figure III.6: coefficient EO effectif r_c en fonction de la composition pour les échantillons de la série II. Afin de mettre en évidence l'influence des ions Cr sur les propriétés EO de cristaux plus riches en défauts intrinsèques, nous avons étudié les cristaux congruents dopés de la série III. Nous présentons dans le paragraphe suivant les résultats expérimentaux obtenus sur les échantillons de cette série.

4. 4. Résultats EO des échantillons de la série III:

Nous avons déterminé les coefficients EO r_c des échantillons de la série III ($R_m = 0,94$; $[Cr] = 0,02$ à $1,08$ wt%), de la même manière que précédemment, à la longueur d'onde $\lambda = 1,321 \mu m$ avec la méthode (a) décrite au § 4. 1. Les graphes de la figure III.7 montrent les variations des déphasages $\beta_{2f}(0)$ et $\beta_{2f}(V_{dc})$. Nous avons déterminé les coefficients EO effectifs r_c à $T = 25^\circ C$. Le tableau III.6 donne les résultats pour les échantillons $LN_{0,94}:Cr 0,02$ (III2), $LN_{0,94}:Cr 0,252$ (III3) et $LN_{0,94}:Cr 3$ (III4). Ceux obtenus pour l'échantillon $LN_{0,94}:Cr 0$ (III1 = II1) sont également reportés pour la comparaison.

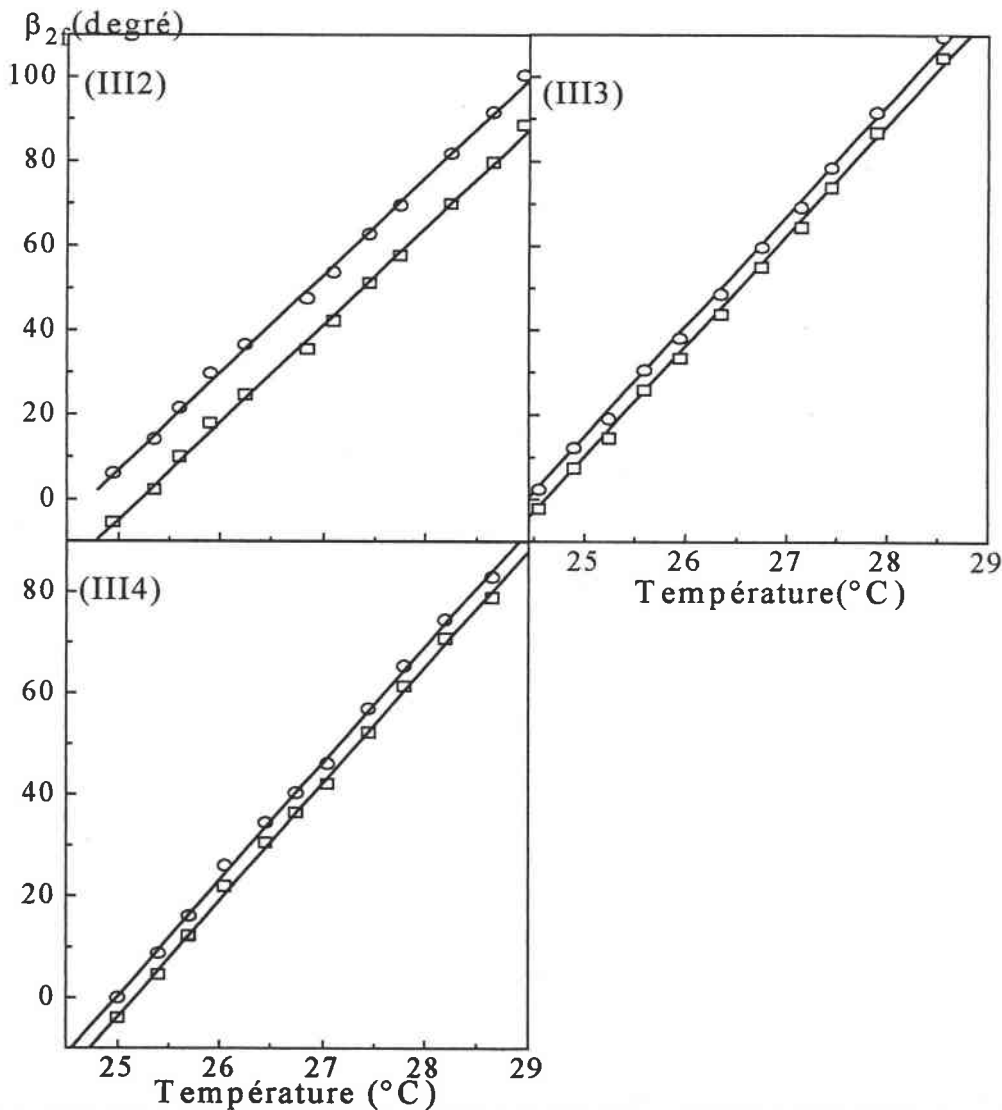


Figure III.7: Evolution de l'angle de l'analyseur en fonction de la température à (O) $V_{dc}=0V$ (□) et à $V_{dc}0V$: 445V pour $LN_{0,945}:Cr 0,02$ (III2) et $LN_{0,945}:Cr 0,252$ (III3) et 244 V pour $LN_{0,945}:Cr$ (III4).

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	r_c (pm/V)	Δr_c (pm/V)
Série III	[Cr] = 0	LN _{0,94} :Cr 0.	III1 (II1)	48,38	20,4	0,5
R _m = 0,94	0,02	LN _{0,94} :Cr 0,02	III2	48,67	18,8	0,6
(x_m = 48,46%)	0,252	LN _{0,94} :Cr 0,252	III3	48,74	7,9	0,5
[Cr] varie [0, 3] wt %	1,08	LN _{0,94} :Cr 1,08	III4	---	11,0	0,8

Tableau III.6: Coefficients EO effectifs r_c des échantillons de la série III (LN_{0,94}:Cr 0, LN_{0,94}:Cr 0,02; LN_{0,94}:Cr 0,252 et LN_{0,94}:Cr 1,08).

D’après le graphe de la figure III.8, on constate une forte variation de r_c en fonction du dopage en Cr. Entre les échantillons LN_{0,94}:Cr 0 et LN_{0,94}:Cr 0,252 la diminution est de 12,5 pm/V. Elle est plus importante comparée à celle observée entre les échantillons de la série 1. Ceci montre que dans les cristaux congruents (plus riches en défauts intrinsèques) l’effet de Cr sur les propriétés EO de LN est plus important.

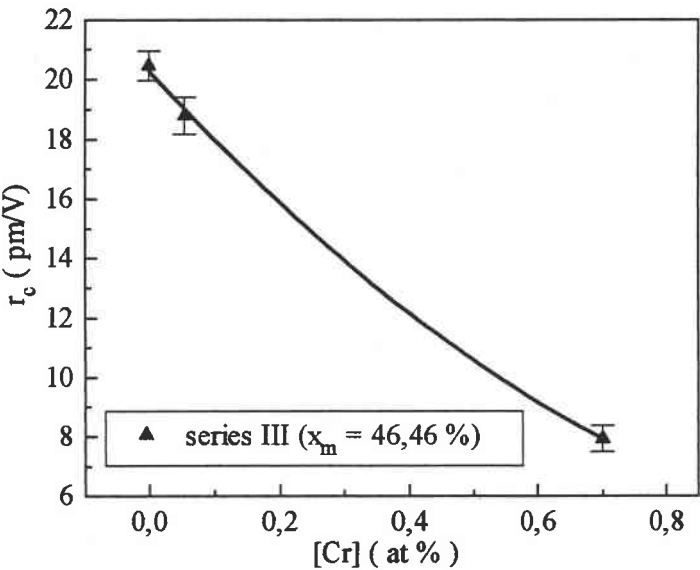


Figure III.8: Coefficient EO effectif r_c en fonction de la concentration de Cr pour les échantillons de la série III.

On va également étudier l’effet de Cr sur les propriétés EO de LN quand la composition du cristal change. On a donc considéré la série IV qui est composée d’échantillons de même concentration de chrome (0,02 wt% soit 0,055 at%) obtenus à partir de bains de compositions différentes.

4. 5. Résultats EO des échantillons de la série IV:

En utilisant la méthode (a) (voir § 4. 1), nous avons déterminé les coefficients EO des échantillons LN_{1,15}:Cr 0,02 (IV3) et LN_{1,5}:Cr 0,02 (IV4) à $\lambda = 1,321\mu\text{m}$.

Dans la figure III.9, nous montrons les graphes correspondants aux échantillons $\text{LN}_{1,15}:\text{Cr } 0,02$ (IV3) et $\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$ (IV4). Nous reportons les résultats de mesures des coefficients EO de tous les échantillons de la série dans le tableau III.7.

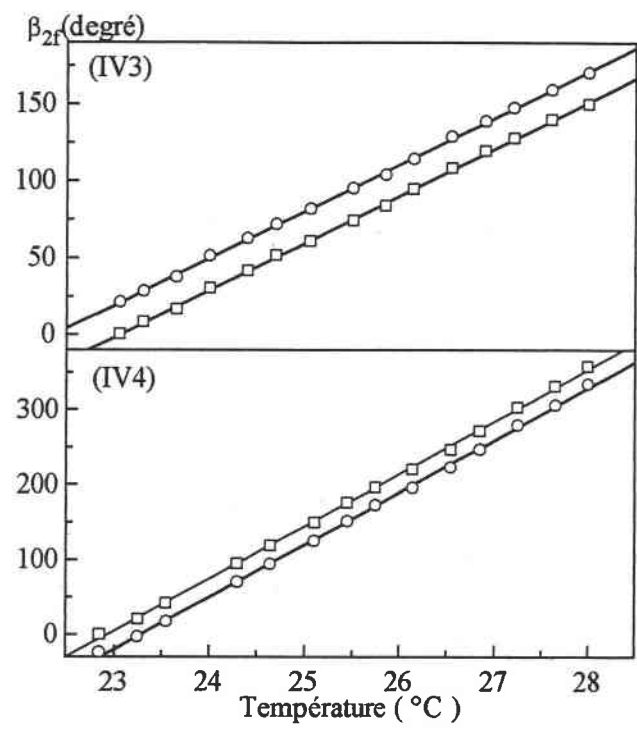


Figure III.9: Evolution de l'angle de β_{2f} en fonction de la température pour les échantillons $\text{LN}_{1,15}:\text{Cr } 0,02$ (IV3) et $\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$ (IV4).

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	$r_c(\text{pm/V})$	$\Delta r_c(\text{pm/V})$
Série 4	$R_m = 0,94$	$\text{LN}_{0,945}:\text{Cr } 0,02$	IV2	48,67	18,8	0,6
[Cr]=0,02wt%	$(x_m = 48,6\%)$		(III1)			
	$R_m = 1,15$	$\text{LN}_{1,15}:\text{Cr } 0,02$	IV3	49,26	17,3	0,35
	$(x_m = 53,49\%)$					
Rm varie	$R_m = 1,5$	$\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$	IV5	49,96	19,8	0,8
[0,75; 1,5]	$(x_m = 60\%)$					

Tableau III.7: coefficients EO r_c des échantillons de la série 4 à $T=25^\circ\text{C}$ et à $\lambda=1,321\mu\text{m}$.

D'après le graphe de la figure III.10, on remarque que l'évolution du coefficient EO effectif r_c en fonction de la composition du cristal n'est pas monotone. Cette évolution rappelle celle observée entre les échantillons purs de la série II. Les effets simultanés d'une variation de la composition et du dopage par le chrome sont bien mis en évidence en dépit de la faible concentration de Cr (0,02wt%).

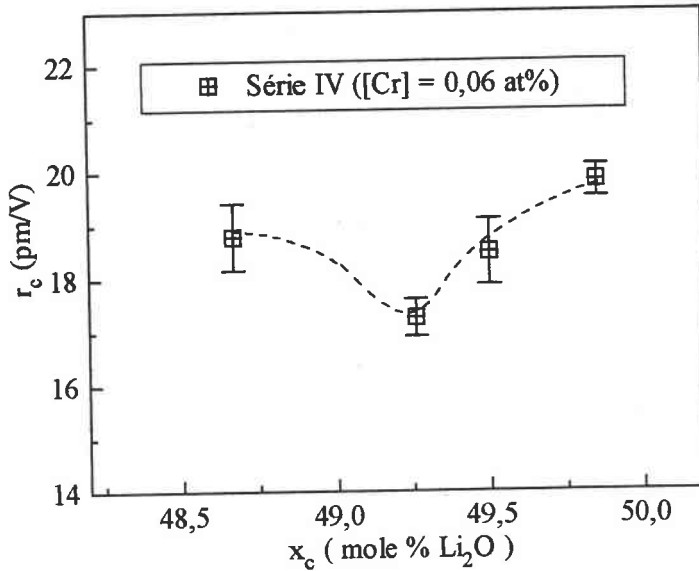


Figure III.10: Coefficient EO r_c en fonction de la composition pour les échantillons dopés de la série IV.

5. DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS EO OBTENUS SUR LES COMPOSES PURS ET DOPES:

Nous avons observé que les coefficients EO de LN dépendent à la fois de la composition x_c du cristal et de la concentration du dopage par les ions Cr.

Or les coefficients r_c que nous avons déterminés sont des coefficients EO statiques mesurés à basse fréquence au-dessous des fréquences de résonances piézo-électriques, que l'on peut noter également r^T (cf. Annexes B et C). Ils incluent donc les différentes contributions à l'effet EO qu'on rappelle ici:

$$r^T = r^a + r^I + r^e \quad (\text{III-18})$$

avec

- r^a coefficient EO correspondant aux contributions basses fréquences ou piézo-optiques dues à la variation de la polarisabilité liée à la déformation mécanique du cristal.
- r^I coefficient EO associé aux contributions des fréquences intermédiaires ou ioniques due à la variation de la polarisabilité ionique via le réseau cristallin, donc via les polarisations ioniques.
- r^e le coefficient EO qui traduit les contributions hautes fréquences ou électroniques, due à la variation de la polarisabilité électronique liée directement à l'application du champ électrique.

Ces contributions peuvent être observées par la dépendance en fréquence du coefficient EO. Le coefficient EO r_c dépend donc de trois paramètres $r_c = r_c(\omega, x_c, \text{Cr})$. On veut

étudier à la fois l'origine des propriétés EO de LN et leur variation en fonction de la composition et de la concentration de dopant.

5. 1. Analyse du comportement en fonction de la fréquence, de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c :

Pour mieux comprendre l'origine des variations observées dans les valeurs de la constante diélectrique ϵ'_{33} (Cf. Chap. II) et du coefficient EO r_c , on étudie leurs comportements en fonction de la fréquence du signal de modulation.

5. 1. a. Analyse du comportement en fréquence de la constante diélectrique ϵ'_{33} :

Nous avons effectué les mesures de la constante diélectrique ϵ_{33} en fonction de la fréquence de 1 KHz à 10 MHz. Pour certains échantillons (petites dimensions) nous avons pu réaliser les mesures jusqu'à 1 GHz à l'aide d'un analyseur d'impédance HP 4191A.

i. Contributions piézo-électrique à la constante diélectrique ϵ'_{33} :

Le graphe de la figure III.11 montre le comportement en fréquence des parties réelle ϵ'_{33} et imaginaire ϵ''_{33} de la constante diélectrique mesurée pour un échantillon de LN pur congruent dans la plage 1kHz - 1MHz. Les pics situés entre 500 kHz et 1,2 MHz correspondent aux fréquences de résonances piézo-électriques de l'échantillon.

La partie imaginaire de la constante diélectrique est pratiquement nulle et ne montre pas de dépendance en fonction de la fréquence.

Pour la partie réelle, on constate que de part et d'autres des pics correspondant aux fréquences de résonances de l'échantillon, ϵ'_{33} est pratiquement constant. En effectuant la différence entre les valeurs obtenues de part et d'autre de ces fréquences de résonances, on trouve: $\epsilon'_{33} = 1,64 \pm 2$. Cette valeur montre que, pour cette configuration, le couplage électro-mécanique est absent.

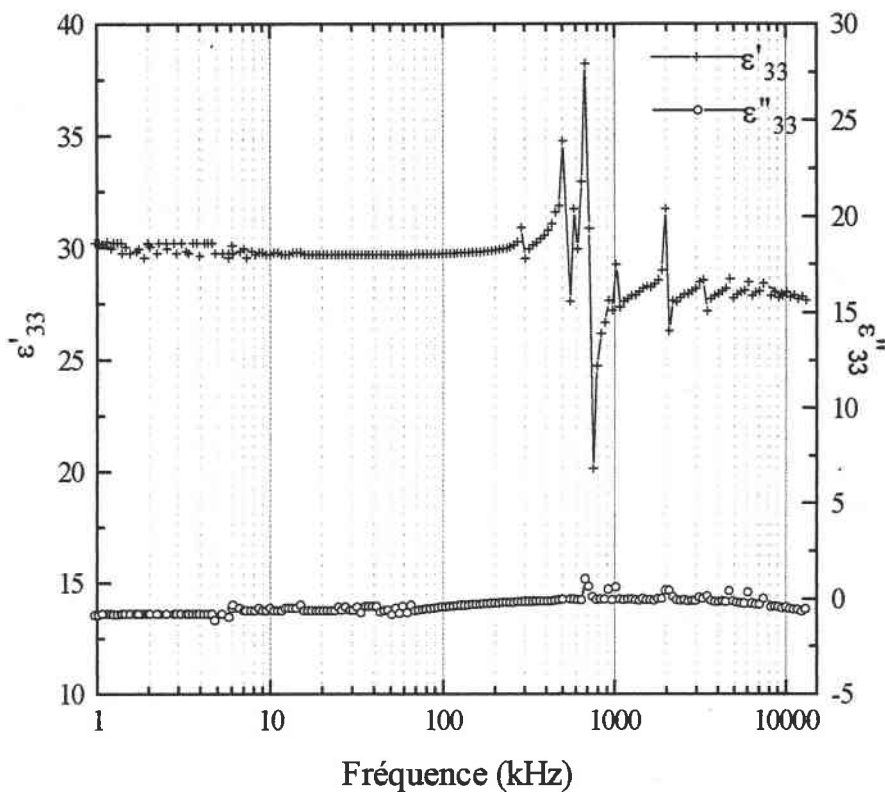


Figure III.11: Dépendance en fréquence des parties réelle ϵ'_{33} et imaginaire ϵ''_{33} de la constante diélectrique d'un échantillon congruent pur de LN.

ii. Contributions électroniques à ϵ'_{33} :

La constante diélectrique basse fréquence s'écrit:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\text{réseau}}(\omega) + \epsilon(\infty) \tag{III-19}$$

avec $\epsilon_{\text{réseau}}(\omega)$ la contribution du réseau et $\epsilon(\infty)$ la contribution électronique ou tout simplement le carré de l'indice de réfraction du matériau.

Pour la longueur d'onde $\lambda = 1,3 \mu\text{m}$, l'indice de réfraction d'un cristal congruent est $n_e = 2,1428$ (Cf. éq. II-4). La contribution électronique à la constante diélectrique ϵ'_{33} est:

$$\epsilon(\infty) = (4,592 \pm 0,004).$$

iii. Contribution ionique à ϵ'_{33} :

Les mesures de ϵ'_{33} que nous avons réalisées dans la plage de fréquence 1 kHz - 1 GHz ainsi que les calculs effectués par Ridah et al. [Ridah 1997] montrent que la constante diélectrique ϵ'_{33} reste constante sur une large bande de fréquence de 1 kHz à quelques dizaines de THz. Ensuite elle subit une diminution brutale et la valeur calculée de ϵ'_{33} correspond à la contribution du réseau. En utilisant la relation III-22 ainsi que la valeur

de ϵ'_{33} déterminée à basse fréquence, la contribution du réseau pour un cristal congruent est:

$$\epsilon_{\text{réseau}}(\omega) = (29,2 \pm 1,7)$$

Cette valeur montre que la contribution à la constante diélectrique est essentiellement ionique.

5. 1. b. Analyse du comportement en fréquence du coefficient EO effectif r_c :

Pour mesurer les coefficients EO en fonction de la fréquence, nous avons adopté la méthode de mesure en dynamique décrite dans l'annexe C. Nous avons effectué les mesures sans champ continu mais avec une tension a.c de 220V crête à crête appliquée au cristal. Nous avons fait un balayage de la fréquence du signal de modulation de 1 kHz à 1 MHz correspondant à la limite des appareils de mesure.

i. Contribution piézo-optique au coefficient EO r_c :

Le graphe de la figure III.12 montre les résultats des mesures obtenus sur un échantillon congruent. On observe un pic principal situé à 545 kHz qui correspond à la résonance piézo-électrique fondamentale. Les pics secondaires correspondent aux harmoniques. On constate également que la valeur du coefficient EO effectif r_c reste pratiquement constante de part et d'autre des fréquences de résonances piézo-électriques. Une légère augmentation est obtenue si on considère la différence entre les valeurs obtenues à 1 kHz et à 1 MHz: $r_c(1\text{kHz}) - r_c(1\text{MHz}) = (-0,69 \pm 1,5) \text{ pm/V}$. Ce résultat peut être comparé à ce qui est attendu d'après le calcul de la contribution piézo-optique au coefficient r_c .

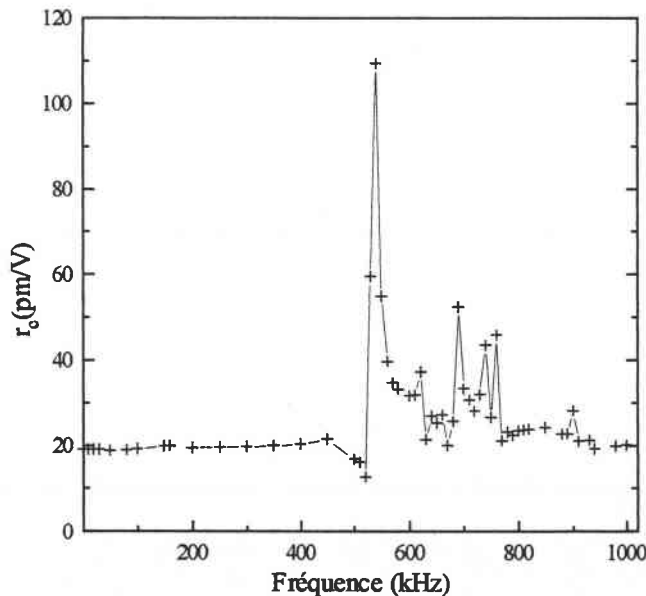


Figure III.12: Dépendance en fréquence du coefficient EO effectif r_c d'un échantillon congruent $\text{LN}_{0,94}\text{:Cr O (II1)}$.

En utilisant l'équation III-15 ainsi que les valeurs des coefficients photoélastique p et piézo-électrique d données dans la littérature pour LN pur congruent [Smith 1971], nous avons calculé la contribution piézo-optique. On trouve:

$$\delta r_c^a = \left(p_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 p_{13} \right) d_{33} + \left(2p_{31} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 (p_{11} + p_{12}) \right) d_{31} \approx -0.7 \text{ pm / V}$$

Cette variation, en accord avec celle déterminée expérimentalement, est très faible.

ii. Contribution électronique à r_c :

Pour évaluer la contribution électronique à r_c , on considère la relation qui relie les coefficients de génération de second harmonique $d_{k,jj}$ aux coefficients EO hautes fréquences $r_{ij,k}^e$ [Wemple 1972]:

$$r_{ij,k}^e = -\frac{4}{n_i^2 n_j^2} d_{k,jj} \quad (\text{III-20})$$

Dans le cas du coefficient EO r_c^e on trouve:

$$r_c^e = r_{33}^e - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13}^e = \left(-\frac{4}{n_e^4} d_{33} \right) - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 \left(-\frac{4}{n_o^4} d_{31} \right) \quad (\text{III-21})$$

Pour la longueur d'onde $\lambda = 1,3 \text{ } \mu\text{m}$, les valeurs des coefficients de génération de seconde harmonique pour un cristal congruent [Miller 1971] sont $d_{33} = -27,0 \text{ pm/V}$ et $d_{31} = -4,7 \text{ pm/V}$. Ces valeurs sont obtenues avec une incertitude relative de l'ordre de 25 %. Les indices de réfractions calculés en utilisant la relation de Sellmeier généralisée (II-4) sont $n_o = 2,2172$ et $n_e = 2,1428$. On trouve donc une contribution électronique au coefficient r_c d'un cristal congruent:

$$r_c^e = (4,26 \pm 1,30) \text{ pm/V.}$$

En comparant cette valeur à celle obtenue à basse fréquence $r_c^T = 20,05 \text{ pm / V}$, on constate que la contribution électronique est loin d'être négligeable, mais la question est de savoir si on peut attendre des variations de r^e telle qu'elles puissent expliquer celles globales de r en fonction de la composition du cristal x_c et/ou en fonction du dopage par les ions Cr. C'est ce que nous allons vérifier plus loin dans les paragraphes 5. 2 et 5.3.

iii. Contribution ionique à r_c :

Nous rappelons que le coefficient EO basse fréquence s'écrit (relation III-18):

$$r_c^T = r_c^a + r_c^i + r_c^e$$

Dans les paragraphes précédents, nous avons déterminé pour un cristal congruent les contributions piézo-optiques $\delta r_c^a = \sim 0,7 \text{ pm/V}$ et les contributions électroniques $r_c^e = 4,26 \text{ pm/V}$. Nous en déduisons donc la contribution ionique du réseau:

$$\delta r_c^i = (16,8 \pm 3,3) \text{ pm/V}$$

Cette valeur, comparée à celles des contributions piézo-optique et électronique, montre que la contribution au coefficient EO r_c est principalement d'origine ionique.

5. 1. c. Conclusion:

Dans le graphe de la figure III.13, nous résumons les dépendances en fréquence de ϵ'_{33} et de r_c . Nous constatons que les deux grandeurs ont le même comportement.

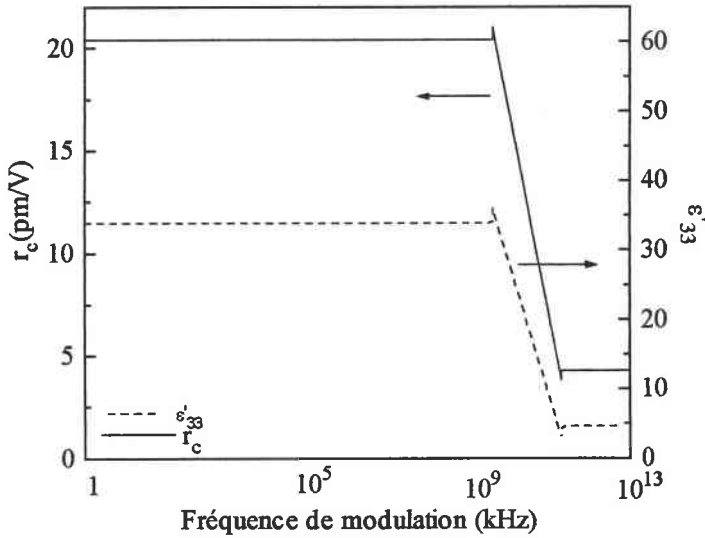


Figure III.13: Comportement en fréquence de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c .

Nous en déduisons que:

- les contributions piézo-électriques et piézo-optiques respectivement à ϵ'_{33} et à r_c sont pratiquement nulles.
- les plus grandes contributions à ϵ'_{33} et à r_c sont d'origine ionique.
- les contribution électroniques à ϵ'_{33} et à r_c sont non négligeables.

Le comportement en fréquence du coefficient EO r est donc le reflet de celui de ϵ , ceci est traduit par la relation (Annexe B):

$$r_c = \epsilon_0 (\epsilon'_{33} - 1) f_c \quad (\text{III-22})$$

5. 2. Analyse du comportement en fonction de la composition de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c :

Nous venons de montrer que la constante diélectrique ϵ'_{33} et par suite le coefficient EO r_c restent constants sur une large bande de fréquence et que le coefficient EO mesuré à basse fréquence provient principalement de la contribution ionique du réseau. Nous avons montré également que la contribution électronique n'est pas négligeable.

Dans ce paragraphes nous allons étudier l'influence de la variation de la composition sur les contributions électroniques et ioniques (basses fréquences) à la constante diélectrique ϵ'_{33} et au coefficient EO r_c .

5. 2. a. Analyse du comportement en fonction de la composition de la constante diélectrique ϵ'_{33} :

Nous rappelons ci-dessous (Tableau III.8) les valeurs de ϵ'_{33} basses fréquences obtenues pour les échantillons purs de la série II. Nous constatons que la diminution de ϵ'_{33} n'est pas monotone. La différence entre les valeurs de ϵ'_{33} obtenues pour les échantillons $LN_{0,94}:Cr\ O$ et $LN_{1,2}:Cr\ O$ est de 6,7 soit une diminution de 22 % .

Pour déterminer l'origine de ces variations il est nécessaire d'analyser également la contribution électronique $\epsilon(\infty)$.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	ϵ'_{33}
Série II	[K] = 0	$LN_{0,94}:Cr\ O$	II1	48,38	33,79
[Cr] = 0 wt% Rm=0,94 ($x_m = 48,46\%$) [K] varie [0, 6] wt %	2 % K	LN 2K	II2	49,00	31,97
	4 % K	LN 4K	II3	49,46	27,95
	$x_m = 54,54\ %$	$LN_{1,2}:Cr\ O$	II4 (I1)	49,53	27,09
	6 %K	LN 6K	II5	50,01	
	6 % K	LN 6K	II6	49,75	30,07

Tableau III.8: Constante diélectrique ϵ'_{33} obtenue pour les échantillons purs de la série II

– Etude de l'influence de la composition du cristal sur $\epsilon(\infty)$:

Nous rappelons que $\epsilon(\infty)$ est le carré de l'indice de réfraction. En considérant la relation de Sellmeier généralisée, nous avons déterminé les variations des indices de réfractons attendues pour les échantillons purs de la série II. Nous trouvons 0,04 % pour n_o et 0,39 % pour n_e .

Nous en déduisons donc que $\varepsilon(\infty)$ est pratiquement indépendante de x_c et qu'en conséquence les variations observées entre les valeurs de ε'_{33} sont d'origine purement ionique.

5. 2. b. Analyse du comportement en fonction de la composition du coefficient EO r_c :

D'après les résultats EO obtenus pour les échantillons de la série II. Nous avons constaté que le coefficient EO basse fréquence r_c subit une variation non monotone en fonction de la composition. La contribution électronique (r_c^e) au coefficient EO r_c n'étant pas négligeable, nous allons donc étudier son comportement en fonction de la composition.

– Etude du comportement en fonction de la composition de r_c^e :

D'après Miller et Norland [1971] les coefficients de génération du second harmonique d_{22} et d_{33} dépendent peu de la composition et la variation observée est comprise dans la marge d'incertitude, alors que le coefficient d_{31} augmente de 50% quand R_m varie de 0,852 à 1,083. Les valeurs d'indices de réfraction calculées pour une composition $x_c = 49\%$ sont $n_o = 2,2176$ et $n_c = 2,1387$ en tenant compte de cette augmentation du coefficient d_{31} on trouve une valeur de $r_c^e = 3,40 \text{ pm/V}$. Cette diminution calculée ($\Delta r_c^e \sim 1,30 \text{ pm/V}$) n'est pas significative car elle est comprise dans la marge des incertitudes.

Le coefficient r_c^e traduit les variation de la polarisabilité électronique (α_e) du réseau. Un autre moyen d'étudier la dépendance en fonction de la composition de r_c^e est d'analyser celle de α_e .

$\varepsilon(\infty)$ est reliée à la polarisabilité électronique α_e du réseau par la relation de Clausius-Mossotti:

$$\varepsilon(\infty) = n^2 = \frac{1 + \frac{8}{3} \pi \alpha_e}{1 - \frac{4}{3} \pi \alpha_e} \quad (\text{III-23})$$

Nous avons montré que les indices de réfraction et donc $\varepsilon(\infty)$ sont indépendants de la composition du cristal. On en déduit donc que la polarisabilité électronique reste inchangée dans la gamme de composition considérée.

Les variations trouvées dans les valeurs de r_c sont donc d'origine purement ionique.

Le graphe de la figure III.14 résume la dépendance simultanée de ϵ'_{33} et de r_c en fonction de la composition. On constate que là encore les deux grandeurs ont le même comportement. Pour évaluer numériquement que les variations de r_c traduisent celle de ϵ'_{33} , nous avons calculé à l'aide de la relation III.22 les valeurs du coefficient de polarisation optique f_c pour toutes les compositions considérés. Nous reportons les résultats de ce calcul dans le tableau III.9.

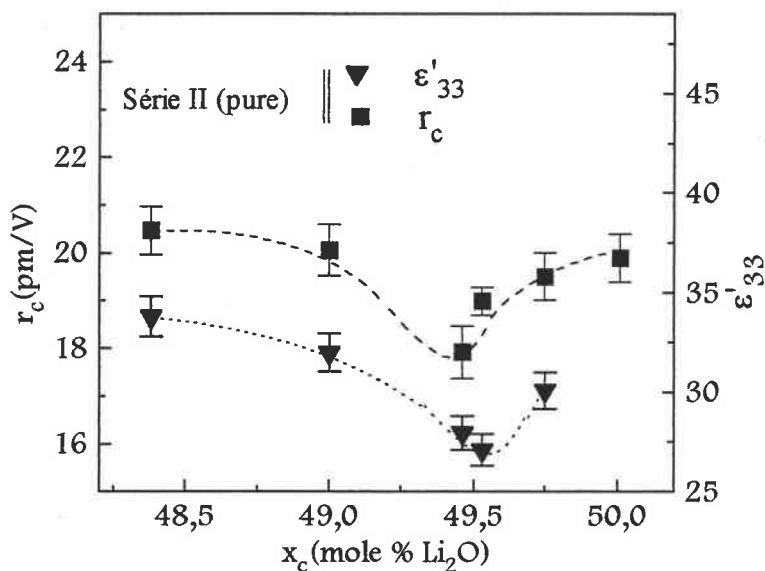


Figure III.14: Coefficient EO effectif r_c et constante diélectrique ϵ'_{33} en fonction de la composition x_c des cristaux purs de LN.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	f_c (m ² /C)	Δf_c (m ² /C)
Série II	[K] = 0	LN _{0,945} :Cr 0	II1	48,38	0,070	0,004
[Cr] = 0 wt% Rm=0,94 (x_m = 48,46%)	2 % K	LN 2K	II2	49,00	0,073	0,004
	4 % K	LN 4K	II3	49,46	0,075	0,005
	x_m = 54,54 %	LN _{1,2} :Cr 0	II4 (II)	49,53	0,082	0,004
[K] varie [0, 6] wt %	6 %K	LN 6K	II5	50,01	----	
	6 % K	LN 6K nouveau	II6	49,75	0,076	0,004

Tableau III.9: Coefficient de polarisation optique f_c calculé d’après l’équation (III-18) pour les échantillons purs de la série II.

D’après le tableau III.9, on constate que le coefficient de polarisation optique f_c est indépendant de la variation de la composition du cristal x_c .

5. 2. c. Conclusion:

De cette étude nous avons montré que les variations de ϵ'_{33} et de r_c en fonction de la composition sont d’origine purement ionique. Nous avons également montré que le coefficient de polarisation optique f_c ne varie pratiquement pas en fonction de la

composition du cristal. Dans ce cas là aussi, le comportement de r_c en fonction de la composition est le reflet de celui de ϵ'_{33} .

5. 3. Analyse de l'influence du dopage par les ions Cr sur la constante diélectrique ϵ'_{33} et le coefficient EO r_c :

Nous avons étudié également les comportements simultanés en fréquence de la constante diélectrique ϵ'_{33} et du coefficient EO r_c des échantillons dopés de la série 1. Le comportement en fréquence de ϵ'_{33} (figure III.15) montre que les résonances piézo-électriques des échantillons sont situées à ~ 2 MHz et que de part et d'autre de ces résonances ϵ'_{33} reste pratiquement constant.

D'après les graphes de la figure III.16, on remarque que le coefficient EO r_c est constant pour tous les échantillons considérés dans la gamme de fréquence 1 kHz $\sim$ 1 MHz.

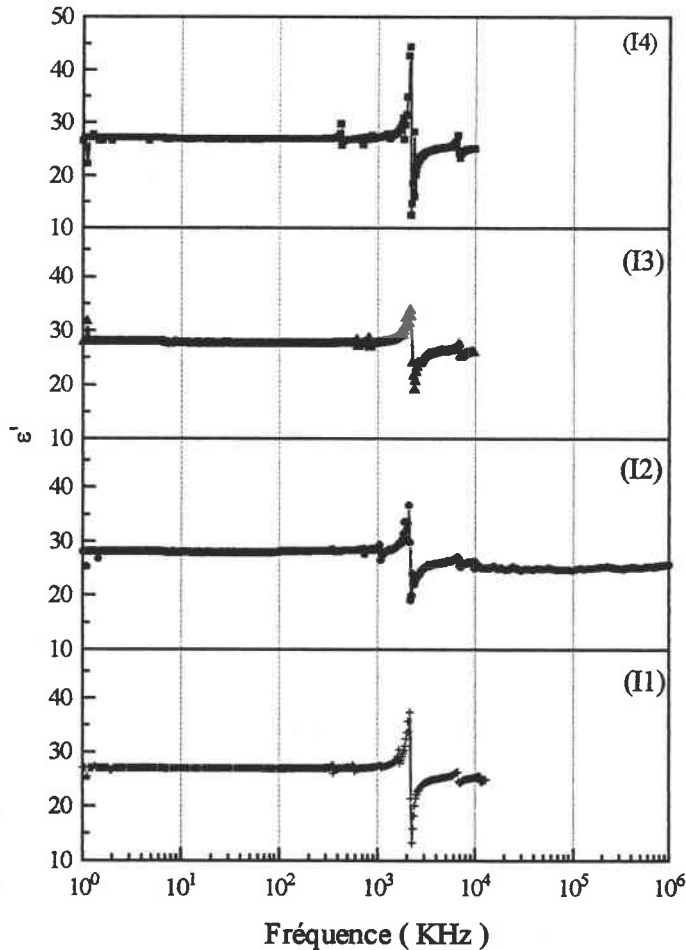


Figure III.15: Evolution de la constante diélectrique ϵ'_{33} en fréquence pour les échantillons $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$ (I1), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$ (I2), $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$ (I3) et $\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$ (I4).

Nous en déduisons que les coefficients EO r_c mesurés dans cette gamme de fréquence concernent les coefficients r^T du cristal libre et incluent donc la contribution piézo-optique puisque les résonances piézo-électriques pour les mêmes échantillons sont situées au dessus de 1 MHz. D'autre part, puisque ϵ'_{33} reste constant de part et d'autre de ces fréquences de résonances, alors r_c est également constant.

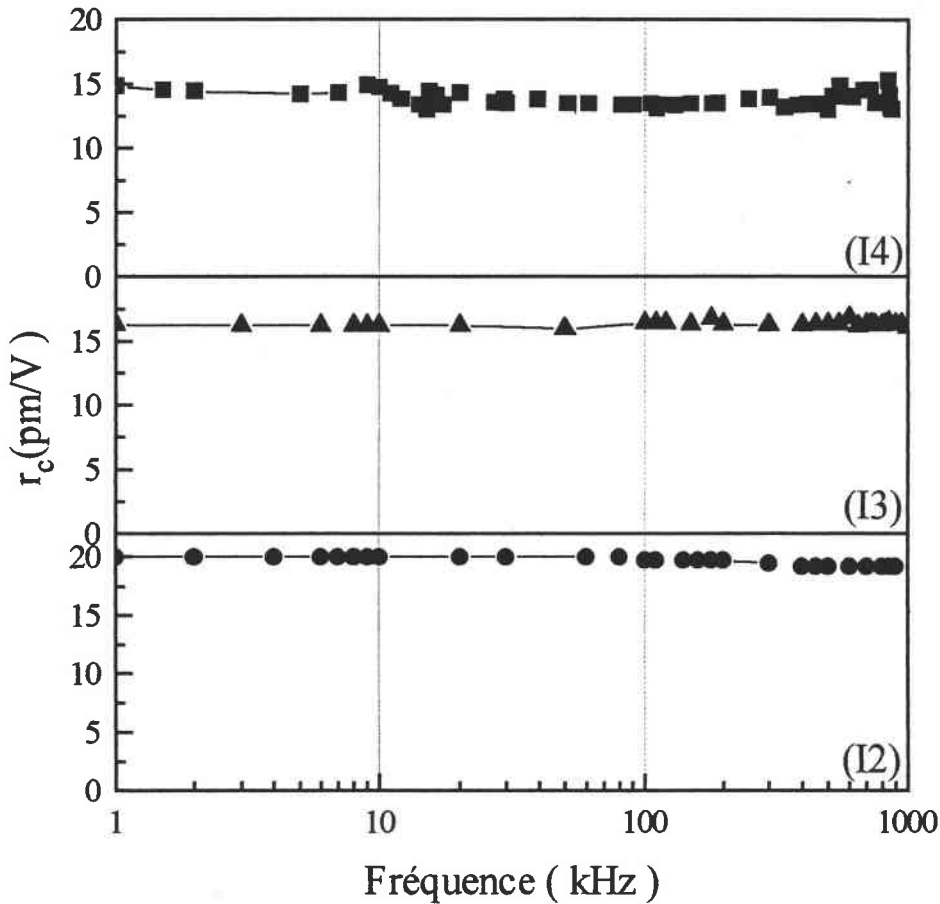


Figure III.16: Dépendance des coefficients EO en fréquence pour les échantillons $\text{LN}_{1,2}\text{Cr}$ 0,01 (I2), $\text{LN}_{1,2}\text{Cr}$ 0,05 (I3), $\text{LN}_{1,2}\text{Cr}$ 0,275 (I4).

L'origine de la variation de r_c en fonction du dopage n'est ni photo-élastique puisque cette contribution est absente dans cette configuration, ni électronique car les indices de réfraction (Cf. Chap. II) et donc la polarisabilité électronique (eq. III-23) sont indépendants du dopage par les ions Cr.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment (Chap. II) que la constante diélectrique ϵ'_{33} dépend peu du dopage par les ions Cr. En suivant la même procédure que celle du paragraphe 5. 2, nous avons calculé le coefficient f_c pour différentes concentration de Cr en considérant les valeurs expérimentales de r_c et de ϵ'_{33} obtenues pour les composés dopés. Nous présentons les résultats dans le tableau III.10.

	Echantillons	Nom	Numéro	ϵ'_{33}	$r_c(\text{pm/V})$	$f_c (\text{m/C}^2)$
Série I	[Cr] = 0	LN _{1,2} :Cr 0	I1	27,1	19,0	0,082
R _m =1,2 (x _m =54,54%)	0,01	LN _{1,2} :Cr 0,01	I2	28,1	18,5	0,077
	0,05	LN _{1,2} :Cr 0,05	I3	26,6	17,5	0,077
	[Cr] varie 0,275	LN _{1,2} :Cr 0,275	I4	27,8	13,9	0,059
Série III	0	LN _{0,94} :Cr 0.	III1 (II1)	33,8	20,4	0,070
R _m = 0,94 (x _m =48,46%)	0,02	LN _{0,94} :Cr 0,02	III2	31,3	18,8	0,070
	0,252	LN _{0,94} :Cr 0,252	III3	35,4	7,9	0,026
	[Cr] varie 1,08	LN _{0,945} :Cr 3	III4	35,9	11,0	0,036
Série IV	R _m = 0,94	LN _{0,94} :Cr 0,02	IV2	31,3	18,8	0,070
[Cr] = 0.02wt%	(x _m =48,6%)		(III1)			
	R _m = 1,15	LN _{1,15} :Cr 0,02	IV3	30,8	17,3	0,066
	(x _m =53,49%)					

Tableau III.10: Coefficient de polarisation optique f_c calculé d'après l'équation (III-18) pour les échantillons dopés des séries I, III et IV.

On constate que dans le cas de la série I et pour les faibles concentrations des ions Cr (< 0,275 wt %) le coefficient linéaire de polarisation optique f_c est toujours compris entre 0,07 et 0,08 m/C². C'est aussi le cas pour la série III pour Cr < 0,252 wt% et pour la série IV. Par contre f_c est nettement plus faible pour des concentrations plus élevées. Ce résultat intéressant sera analysé plus loin.

Comme ϵ'_{33} dépend peu du dopage par les ions Cr, on a donc besoin de faire appel aux variations de f_c en fonction de la concentration des ions Cr. pour expliquer celles de r_c .

5. 4. Conclusion:

D'après les résultats d'analyse effectuée aux paragraphes précédents (5. 1, 5. 2. et 5. 3.), nous avons montré que:

- le coefficients EO r_c est le reflet du comportement en fréquence de la constante diélectrique ϵ'_{33} .
- r_c traduit le comportement de ϵ'_{33} en fonction de la composition des échantillon.
- par contre, pour les échantillons dopés, ϵ'_{33} reste pratiquement constant en fonction du dopage et ce sont les variations de f_c qui permettent d'expliquer la dépendance de r_c en fonction du dopage par les ions Cr.

En conséquence cette étude pose à nouveau deux questions:

- 1) Pourquoi f_c reste constant dans le cas des composés purs alors que ϵ'_{33} et r_c varient?
- 2) Quelle est l'origine de la variation de f_c en fonction de la concentration des ions Cr dans les composés dopés?

Pour répondre à ces questions nous allons analyser séparément les résultats obtenus dans les composés purs et dans les composés dopés en utilisant un modèle théorique.

5. 5. Détermination de la variation du coefficient E/O r_c sur la base du modèle de Wemple et DiDomenico:

Dans leurs travaux, Wemple et DiDomenico [1968] ont proposé une expression théorique qui relie les coefficients EO linéaires aux coefficients quadratiques de polarisation optique g des oxydes perovskites non distordus. L'effet linéaire est interprété comme un prolongement dans la phase ferroélectrique de l'effet EO quadratique de la phase cubique qui serait induit par la polarisation spontanée P_s .

Pour les coefficients r_{13} et r_{33} ils donnent:

$$r_{13} = \frac{2}{3} \left[(g_{11})_p + 2(g_{12})_p - (g_{44})_p \right] \epsilon_o (\epsilon_3 - 1) P_s / \xi^3 \quad (\text{III-24})$$

$$r_{33} = \frac{2}{3} \left[(g_{11})_p + 2(g_{12})_p + 2(g_{44})_p \right] \epsilon_o (\epsilon_3 - 1) P_s / \xi^3 \quad (\text{III-25})$$

où l'indice p désigne la structure perovskite, g les coefficients quadratiques de polarisation optique et ξ est la densité de compacité. En posant:

$$B = (g_{11})_p + 2(g_{12})_p - (g_{44})_p \text{ et } A = (g_{11})_p + 2(g_{12})_p + 2(g_{44})_p$$

avec $(g_{11})_p = 0,17 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$, $(g_{12})_p = 0,04 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$ et $(g_{44})_p = 0,12 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$, le coefficient E/O r_c s'exprime par:

$$r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} = \frac{2}{3} \left[A - B \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 \right] \epsilon_o (\epsilon_3 - 1) P_s / \xi^3 \quad (\text{III-26})$$

En combinant les relations (III-22) et (III-26) on obtient le coefficient linéaire de polarisation optique f_c :

$$f_c = \frac{2}{3} \left[A - B \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 \right] P_s / \xi^3 \quad (\text{III-27})$$

Dans ce modèle les coefficients quadratiques de polarisation optique g sont supposés constants pour un grand nombre d'oxydes. Nous avons montré précédemment (tableau III.9) que le coefficient f_c reste pratiquement constant pour toute la gamme de composition considérée. On doit donc s'attendre à avoir un rapport P_s/ξ^3 relativement constant (Cf. éq. III-27) pour pouvoir expliquer le comportement de f_c en fonction de la composition.

Dans les paragraphes suivants on calcule les variations de la polarisation spontanée P_s et de la densité de compacité ξ .

i. Variation de la polarisation spontanée:

Pour un certain nombre de ferroélectriques, une relation empirique reliant la polarisation spontanée P_s (C/m²) à la température de transition T_c (K) a été établie par Abrahams et al. [1968]:

$$T_c = 3000 P_s^2 \quad (\text{III-28})$$

Cette relation s'applique parfaitement au niobate de lithium. Pour le cristal congruent la valeur de P_s calculée est de 0,69 C/m² pour $T_c = 1150$ °C, cette valeur de P_s est comparable à la valeur mesurée de 0,71 C/m² [Ballman 1965]. Dans la gamme de composition considérée l'expression (II.3) nous permet d'évaluer la variation de T_c ($\delta T_c = 56$ K) et par suite P_s , on trouve

$$\frac{dP_s}{P_s} = +0,0196$$

Soit une variation de P_s de 2 %. Cette valeur n'est pas significative puisque l'incertitude sur la détermination de T_c et donc de P_s est du même ordre de grandeur (2 % à 4 %). On doit donc s'attendre à une variation équivalente ou une constance du coefficient de la densité de compacité ξ en fonction de la composition du cristal.

ii. Variation du facteur de la densité de compacité ξ :

Le facteur ξ est défini comme étant le rapport entre le nombre des ions Nb par unité de volume dans la maille trigonale ou hexagonale de LiNbO₃ et le nombre de Nb par unité de volume dans la structure type perovskite idéale:

$$\xi = \frac{Z_{NbH}/V_H}{Z_{NbP}/V_P} = \frac{Z_{NbH}}{Z_{NbP}} \frac{V_P}{V_H} \quad (\text{III-29})$$

H et p désignent respectivement les structures hexagonale et pérovskite. Z_{Nb} est le nombre d'ions Nb et V est le volume de la cellule élémentaire.

Dans un cristal parfait le nombre de motifs LiNbO_3 par maille hexagonale et donc celui des ions Nb est de 6. Le volume de la maille hexagonale [Malovichko 1995] est $V_H = 317,961 \text{ \AA}^3$.

La structure perovskite idéale est une maille cubique où l'ion Nb occupe le centre, les ions oxygène sont aux centres des faces et les ions Li aux sommets des cubes (figure III.17). Z_{Nb} vaut 1 et le volume de la maille élémentaire $V_p = (\text{Nb-O} + \text{O-Nb})^3$ où Nb-O et O-Nb désignent les distances entre deux plans oxygènes entourant un ion Nb.

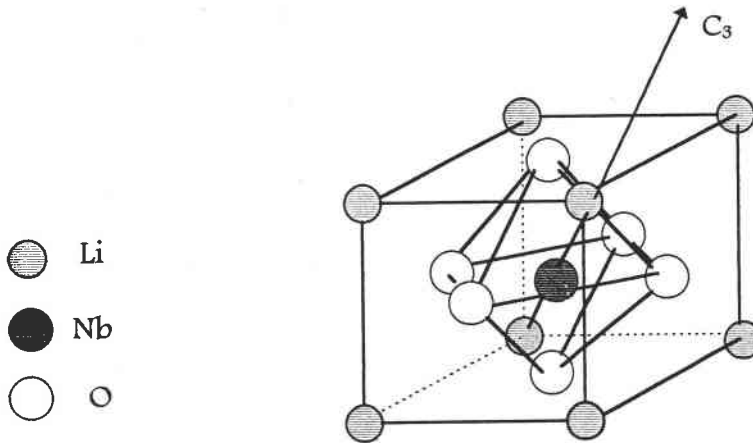


Figure III.17: Structure pérovskite idéale.

La donnée des paramètres de structures (tableau I.2) permet de calculer:

$$\text{O-Nb} + \text{Nb-O} = 1,889 + 2,112 = 4,001 \text{ \AA}.$$

On obtient donc:

$$\xi = 1,2076.$$

Cette valeur est comparable à celle donnée par Wemple et DiDoménico [1968].

Pour déterminer les variations de ξ relatives à une variation de la composition du cristal, il faut considérer à la fois les variations de V_H et de Z_{NbH} en fonction de la composition du cristal.

On considère donc les modèles de défauts intrinsèques pour calculer Z_{Nb} et les données de littérature pour déterminer la variation de V_H en fonction de la composition.

On rappelle que le modèle de défauts intrinsèques proposé par Lerner et al. (chp. I) et représenté par la formule paramétrique $[\text{Li}_{1-5x}\text{Nb}_x\Box_{4x}][\text{Nb}]\text{O}_3$ prédit que le nombre d'ions Nb dans un cristal non stoechiométrique sera augmenté de x et par suite le nombre Z_{NbH} sera augmenté de $6x$.

Malovichko et al [1995] ont établi une expression qui relie V_H aux x_c (équation II-15-c) qu'on rappelle ici:

$$V_H = 334,536 - 0,3315 x_c$$

Dans le tableau (III.11) on donne les valeurs calculées de ξ correspondant à chaque composition x_c du cristal pur.

	Echantillons	Nom	Numéro	x_c (%)	V_H	Z_{Nb}	ξ
Série II	[K] = 0	LN _{0,945} :Cr O	II1	48,38	318,498	6,06342	1,2184
[Cr]=0 wt%	2 % K	LN 2K	II2	49,00	318,292	6,03948	1,2144
Rm=0,94	4 % K	LN 4K	II3	49,46	318,140	6,02142	1,2113
$x_m=48,46\%$	$x_m = 54,54 \%$	LN _{1,2} :Cr O	II4 (II)	49,53	318,117	6,01866	1,2108
[K] varie	6 %K	LN 6K	II5	50,01	317,961	6	1,2077

Tableau III.11: Coefficient de la densité de compacité ξ calculé pour différentes compositions.

D'après les valeurs reportées dans le tableau III.11, nous calculons la variation relative de ξ :

$$\frac{d\xi}{\xi} = - 8,86 \cdot 10^{-3}$$

Les variations de ξ peuvent être également évaluées en utilisant les données de littérature sur la mesure de la densité des échantillons de LN pour différentes compositions du cristal pur [Kovács 1986].

La densité ρ d'un matériau est définie par:

$$\rho = \frac{MZ}{NV}$$

avec Z le nombre de motif LiNbO₃ par maille élémentaire, N = 6,0231 10²³ le nombre d'Avogadro, M la masse atomique d'une mole de LiNbO₃ et V le volume d'une cellule élémentaire.

$$\xi = \frac{Z_{NbH}}{Z_p} \frac{V_p}{V_{NbH}} = \frac{\rho_H}{\rho_p} \frac{M_p}{M_H}$$

où ρ_p et M_p sont respectivement la densité et la masse d'une mole de LiNbO₃ dans une structure de type perovskite.

Les variations de ξ sont relatives aux variations de la densité ρ_H et de la masse M_H d'une mole de LiNbO₃ dans une cellule hexagonale. La masse M_p est donnée par:

$$M_p = M(\text{LiNbO}_3) = M(\text{Li}) + M(\text{Nb}) + 3M(\text{O}) = 147,842$$

et la densité ρ_p par:

$$\rho_p = \frac{M_p Z_p}{NV_p} = 3,835 \text{ g cm}^{-3}$$

En considérant le modèle des défauts intrinsèques de Lerner (Cf. Chap. I), on calcule M_H selon:

$$M_H = (1-5x) M(Li) + (1+x) M(Nb) + 3M(O).$$

Dans le tableau (III.12) on donne les masses M_H calculées et les densités ρ_H mesurées sur des échantillons de compositions différentes.

Rm	Rc	x_c (mole %)	M_H (g)	ρ_H (g cm ⁻³)	ξ
0,82	0,9	47,37	148,8286	4,647	1,2037
0,945	0,945	48,59	148,3805	4,643	1,2062
1,2	0,99	49,75	147,9391	4,636	1,2080

Tableau III.12: Coefficient de la densité de compacité ξ calculé à partir des valeurs mesurées de la densité des cristaux de LN purs. [Kovács 1986]

Entre l'échantillon congruent et l'échantillon de composition $x_c = 49,75$ mole %, on constate que le facteur ξ est pratiquement constant. En comparant ces valeurs de ξ aux valeurs déterminées précédemment (tableau III.11), on constate qu'à une incertitude de $5 \cdot 10^{-3}$ près, les variations du coefficient ξ en fonction de la composition du cristal ne sont pas significatives.

iii. Conclusion:

On en déduit que la polarisation spontanée P_s et le facteur ξ dépendent peu d'une variation de la composition du cristal. Par conséquent, le coefficient linéaire de polarisation optique f_c en est également indépendant.

On se propose à présent de calculer la variation relative attendue dans r_c en fonction de la composition.

5. 5. a. Détermination de la variation attendue de r_c en fonction de la composition du cristal:

D'après la relation III-26, on donne l'expression de la variation relative du coefficient EO r_c par:

$$\frac{dr_c}{r_c} = \frac{d\varepsilon_3}{(\varepsilon_3 - 1)} + \frac{dP_s}{P_s} - 3\frac{d\xi}{\xi} - 3B\left(\frac{n_o}{n_e}\right)^3 \left[\frac{dn_o}{n_o} - \frac{dn_e}{n_e} \right] \quad (III-30)$$

Les variations de P_s et de ξ ont été déjà décrites précédemment. Dans la suite nous donnerons les autres contributions à l'expression (III.26). On va considérer d'abord la

plage de composition $x_c = 48,4 \%$ ($\text{LN}_{0.945}\text{CrO}$) à $x_c = 49,0 \%$ (LN 4K) qui correspond à une diminution du coefficient r_c .

i. Variation de la constante diélectrique:

D'après les résultats expérimentaux de la constante diélectrique ϵ'_{33} obtenus sur les composés purs (figure III.11) ϵ'_{33} varie de 33,8 pour le cristal congruent ($x_c = 48,38$) à 27,95 pour l'échantillon LN 4K ($x_c = 49,46$). Ceci correspond donc à une diminution de:

$$\frac{d\epsilon_3}{(\epsilon_3 - 1)} = -0,209$$

ii. Variation des indices de réfraction:

D'après les données de littérature [Schlarb 1991] l'indice ordinaire reste pratiquement constant alors que l'indice extraordinaire diminue quand la composition x_c du cristal varie dans le sens plus riche en Li (voir chapitre II). On trouve des variations:

$$\frac{dn_e}{n_e} = -3,827 \cdot 10^{-3} \text{ et } \frac{dn_o}{n_o} = -0,045 \cdot 10^{-3}.$$

En considérant les différentes variations déterminées précédemment et la valeur de la constante B ($0,13 \text{ m}^4 \text{ C}^{-2}$) déterminée à partir des valeurs des coefficients quadratiques de polarisation optique g, on trouve une variation globale du coefficient EO effectif r_c d'après l'équation III-29:

$$\frac{dr_c}{r_c} = -0,1735$$

La diminution attendue dans le coefficient E/O est donc de 17,35 % cette valeur est comparable à la valeur obtenue à partir de nos mesures ($14,24\% \pm 3\%$).

iii. Conclusion:

Nous avons montré que la polarisation spontanée dépend très peu de la composition du cristal et que la densité et la structure du cristal sont inchangées pour la gamme de composition considérée. On retrouve que la variation de ϵ'_{33} est prédominante.

Dans le paragraphe suivant, nous allons déterminer la variation du coefficient EO r_c attendue dans les composés dopés.

5. 5. b. Détermination de la variation du coefficient EO attendue dans les composés dopés:

Nous avons montré précédemment que le coefficient EO r_c dépend du dopage par les ions Cr et que le coefficient linéaire de polarisation optique permet d'expliquer ces variations. D'après la relation (III-27) le coefficient f_c est relié au coefficient quadratique g de polarisation optique, à la polarisation spontanée P_s du cristal et à la densité de compacité ξ . Le coefficient quadratique g est constant pour un grand nombre d'oxydes. Pour déterminer l'origine de la variation du coefficient f_c , il est nécessaire de déterminer la contribution de P_s et celle de ξ .

Dans les ferroélectriques, la variation de P_s reproduit celle de ϵ qui ne peut expliquer celle de f_c et donc celle de r_c (Cf. Tableau III. 10). Il faut donc rechercher l'origine de la dépendance de r_c en fonction de la composition dans les variations de ξ .

Si on se réfère au tableau III. 10, on en déduit que la diminution de f_c implique l'augmentation de ξ . On s'attend donc à un accroissement de la densité du cristal qui peut être liée à l'introduction d'ions Cr. Nous allons analyser ce résultat dans le paragraphe suivant.

5. 5. c. Conclusion:

En utilisant le modèle théorique de Wemple et DiDomenico, nous avons montré que les variations dans les valeurs du coefficient EO r_c en fonction de la composition du cristal x_c sont dues à celle de ϵ'_{33} , tandis que la dépendance de r_c en fonction de la concentration des ions Cr est liée à la variation de la densité du réseau.

Il s'agit à présent de comprendre l'origine microscopique de ces variations. Il s'avère donc nécessaire d'analyser et de comprendre la nature des défauts intrinsèques et les sites de substitution des dopants dans la matrice de LN ainsi que leur contribution aux variations de la polarisabilité ionique du réseau cristallin.

5. 6. Rôles des défauts intrinsèques et extrinsèques dans la variation de la polarisabilité ionique du réseau:

Dans ce paragraphe nous allons essayer, pour les composés purs, de comparer les variations du coefficient EO r_c à celles des défauts intrinsèques et des ions Li en fonction de la composition du cristal pour déterminer le rôle de chaque entité. Ensuite nous analyserons les résultats en fonction du dopage.

5. 6. a. Analyse des résultats EO des composés purs:

D'après les modèles de défauts intrinsèques (voire chapitre I), une augmentation de la composition x_c du cristal est accompagnée à la fois d'une diminution du nombre d'antisites Nb_{Li} , et des lacunes Li (V_{Li}) et d'une augmentation du nombre de Li. Nous avons calculé les concentrations des ions Li, Nb_{Li} et V_{Li} présents dans une mole de $LiNbO_3$ en utilisant le modèle de Lerner (Cf. Chp. I). Nous présentons les résultats de ce calcul dans le graphe de la figure III.18.

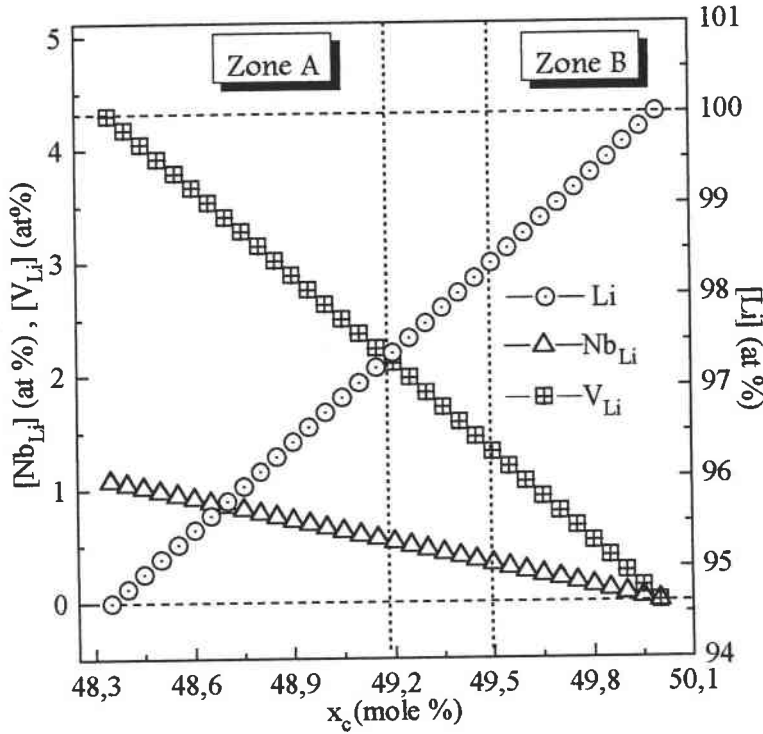


Figure III.18: Concentrations de Li et de Nb_{Li} comprises dans une mole de $LiNbO_3$ calculées selon le modèle de Lerner. Les deux droites verticales délimitent la zone de transition entre la composition riche en défauts intrinsèques (Zone A) et celle pauvre en défauts intrinsèques (Zone B).

On constate qu'un cristal congruent contient une grande concentration d'antisites Nb_{Li} et de lacunes Li. Les ions Nb sont d'une part plus polarisables [Glass 1968] que les ions Li, et d'autre part ils sont situés dans des octaèdres moins distordus que ceux des ions Li (Cf. chapitre I). Le cristal est plus déformable et par suite sa polarisabilité ionique est grande. Au fur et à mesure que x_c augmente, le nombre d'antisites Nb_{Li} diminue et donc la polarisation ionique diminue ce qui induit la diminution de la permittivité électrique, et par suite du coefficient EO. Au-delà d'une certaine limite (49,5 mole % Li_2O zone B) le nombre d'antisites Nb_{Li} devient très faible et par conséquent l'effet des ions Li dans leur site (Nb_{Li}) devient prédominant. L'augmentation du nombre d'ions Li provoque des distorsions de la maille qui deviennent prédominantes quand le nombre d'antisites Nb_{Li}

décroît considérablement. La polarisabilité du réseau augmente ce qui augmente de nouveau la permittivité et donc l'effet EO dans le cristal.

En particulier l'évolution du coefficient EO r_c en fonction de la composition x_c du cristal traduit les effets des défauts intrinsèques cités ci-dessus.

Dans la zone A du graphe de la figure III.18, l'effet des antisites Nb_{Li} associé à celui des lacunes V_{Li} sur la polarisabilité ionique du réseau est prédominant.

Dans la zone B l'effet de Li devient plus important. Les deux droites verticales du graphe de la figure III.18 délimitent la zone où la plus grande diminution du coefficient EO peut être attendue.

En se basant sur les résultats d'analyse obtenus pour les cristaux purs nous allons expliquer dans le paragraphe suivant le comportement du coefficient EO effectif r_c en fonction du dopage par les ions Cr.

5. 6. b. Analyse des résultats EO des composés dopés:

Le graphe de la figure III.19 montre le comportement du coefficient EO r_c dans les échantillons dopés de la série 4 comparé à celui des cristaux purs de la série 2. On constate que pour les cristaux proches de la composition stoechiométrique (zone B de la fig. III.18) l'écart entre les valeurs de r_c pour un échantillon pur et un échantillon dopé est très faible alors que pour les cristaux pauvres en Li (zone A) l'écart est plus important.

Nous avons montré dans le chapitre II que les faibles concentrations de Cr ont pour effet une légère augmentation de la composition apparente du cristal. Les résultats de luminescence reportés dans la littérature [Jia 1990] et ceux obtenus au laboratoire (annexe D) montrent que pour les faibles concentrations de Cr un seul centre d'occupation est prédominant et correspond à celui des ions Cr dans les antisites Nb_{Li} .

L'ensemble de ces résultats montre que les ions Cr ont pour effet de diminuer le nombre d'antisites Nb_{Li} et de lacunes V_{Li} dans le cristal.

Puisque dans la zone A l'effet EO dans le cristal est lié à Nb_{Li} et à V_{Li} (Cf. § 5. 2. b), l'effet EO est donc plus faible dans les composés dopés que dans les cristaux purs. Dans la zone B l'effet étant associé au Li et puisque le nombre de Li est faiblement modifié par le dopant, l'effet EO n'est pas influencé par l'introduction de faibles concentrations de Cr.

L'introduction de faibles concentrations de Cr est sans influence sur ξ puisque le nombre d'antisites Nb_{Li} et donc d'ions Nb par volume élémentaire est faiblement modifié. Le coefficient linéaire de polarisation optique f_c n'est donc pas modifié par des concentrations si faibles d'ions Cr.

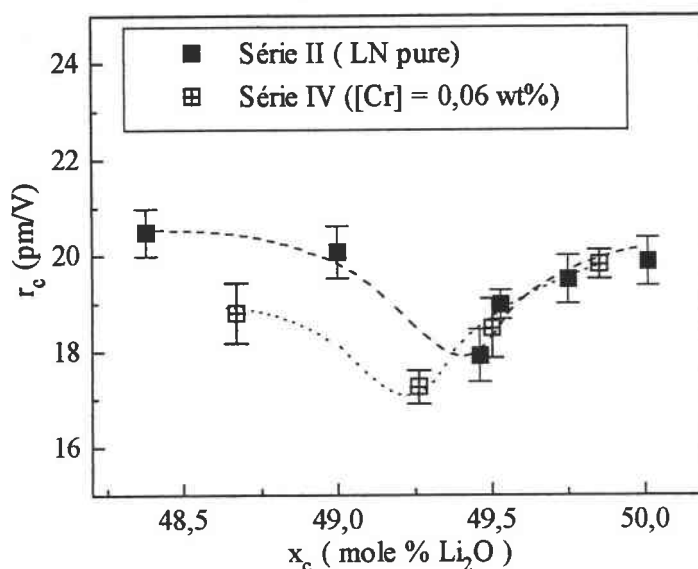


Figure III.19: Coefficient EO effectif r_c en fonction de la composition des cristaux purs de la série 2 ($\neq x_c [\text{Cr}] = 0$ at %) et des cristaux dopés de la série IV (x_c varie et $[\text{Cr}] = 0,055$ at%).

Voyons à présent ce qui se passe quand la concentration de Cr devient supérieure à la concentration des défauts intrinsèques. On doit donc s'attendre à une grande modification de la densité de compacité du réseau ξ en fonction de la concentration des ions Cr puisque f_c en dépend fortement.

Nous allons donc analyser simultanément les résultats EO obtenus pour les échantillons dopés de la série 3 dont la composition se situe dans la zone A, et les échantillons dopés de la série I dont la composition se trouve dans la zone B.

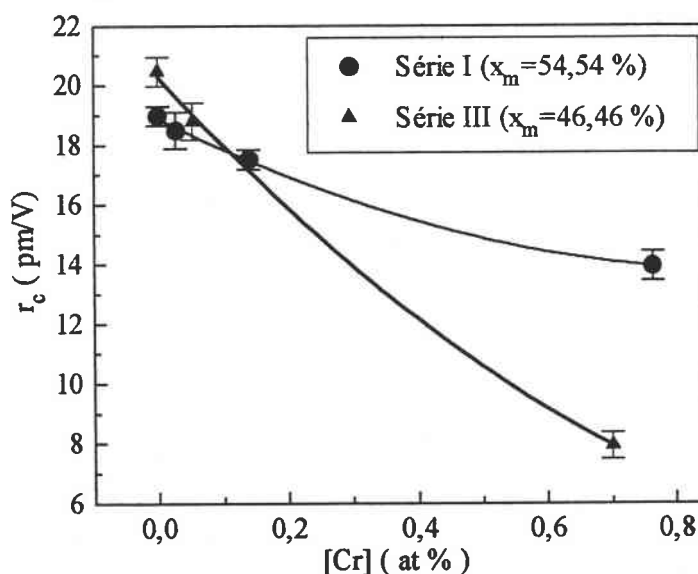


Figure III.20: Coefficient E/O r_c en fonction de la concentration Cr pour les échantillons de la série I ($x_m = 54,54$) et ceux de la série III ($x_m = 48,46$).

Le graphe de la figure III.20 résume le comportement du coefficient EO r_c en fonction de la concentration Cr pour les deux séries I et III. On constate que le coefficient r_c diminue au fur et à mesure que l'on s'approche du cristal le plus fortement dopé. On constate également que l'effet du Cr sur les propriétés EO est plus important dans les échantillons congruents.

Il s'agit à présent d'expliquer pourquoi la diminution des propriétés EO est plus prononcée dans le cas des échantillons congruents de la série III.

Pour y répondre, nous allons utiliser les résultats obtenus au chap. II ainsi que les résultats de luminescence (Annexe D) et d'analyse RPE.

L'analyse des résultats sur la détermination de la composition des échantillons dopés (chap. II) nous a permis de déduire que les ions Cr ont deux effets:

- un effet indirect qui s'explique par la variation de la composition du cristal. Le chrome entre dans le réseau principalement sous forme d'ion Cr^{3+} . En plus de la diminution du nombre d'antisites Nb_{Li} , les mécanismes de compensations de charges dus à la nature non isovalente des ions remplacés dans la matrice LN induisent une modification de la composition du cristal.
- un effet direct du dopant. Quand la concentration du dopant devient supérieure à la concentration des défauts intrinsèques, la substitution de Cr dans la matrice de LN induit la création de complexes de défauts d'ions Cr^{3+} . En effet, les résultats de luminescence obtenus au laboratoire (Annexe D) ainsi que l'analyse par la technique RPE effectuée par Grachev et al. [1987,1995] montrent qu'en plus des centres de Cr isolés, plusieurs centres de symétrie axiale (C_3) et de basse symétrie sont observés dans LN à différentes concentrations de Cr. Des paires $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (dimères) se forment par l'occupation d'ions Li et Nb voisins pour des concentrations de Cr supérieures à 0,036 wt% (0,1 at %). La création de ces dimères est énergiquement favorable grâce à la neutralité électrique assurée par l'auto-compensation de charges. Pour des concentrations de Cr supérieures à 0,72 et à 1,08 wt% (2 à 3 at%) les dimères deviennent prédominants et des raies RPE associées aux trimères apparaissent clairement.

L'ensemble de ces résultats nous permet d'expliquer le comportement de f_c et donc celui de r_c en fonction du dopage par les ions Cr.

La création de complexes d'ions Cr dans la matrice de LN induit la réduction considérable des défauts intrinsèques (Nb_{Li} et V_{Li} dont la concentration est 4 fois plus importante que celle des Nb_{Li}) ce qui a pour effet une augmentation de la densité du cristal à cause de la différence de densité entre les V_{Li} (densité nulle) les ions Cr et les ions Li. Ce phénomène a déjà été observé dans des échantillons dopés avec des ions Mg

par Katsumata et al. [1994]. Le facteur ξ va augmenter également et en conséquence le coefficient de polarisation optique f_c diminuer.

On en déduit que dans le cas des composés dopés les variations du coefficient EO r_c sont liées à variation de la densité du cristal.

– Dans la zone B c'est à dire dans les composés plus riches en Li (cas des échantillons de la série I) et pour des grandes concentrations d'ions Cr, la diminution de l'effet EO est liée principalement à la création des complexes d'ions Cr qui créent des contraintes élastiques locales dans le réseau et le rendent moins déformable, ce qui provoque une diminution de sa polarisabilité ionique et donc des propriétés EO.

– Dans la zone A et donc dans les composés congruents (série III) la diminution du coefficient EO effectif r_c est lié à deux phénomènes: la réduction voire la disparition du nombre d'antisites Nb_{Li} et la création de complexes (dimères et trimères) qui diminuent la 'déformabilité' du cristal.

6. CONCLUSION:

Nous avons montré que:

- le coefficient EO r_c mesuré à basse fréquence est principalement la contribution ionique.
- les variations de r_c en fonction de la composition et du dopage sont d'origine purement ionique.
- la variation de r_c en fonction de la composition traduit celle de ϵ'_{33} . Dans les composés riches en défauts intrinsèques l'effet EO est favorisé par les antisites Nb_{Li} et les lacunes V_{Li} tandis que dans les composés plus pauvres en défauts intrinsèques l'effet EO est lié au nombre de Li dans le cristal
- pour expliquer la variation de r_c en fonction du dopage par les ions Cr il faut considérer celle de f_c et donc celle de ξ . Dans les composés dopés au ions Cr et pour de faibles concentrations de Cr la variation du coefficient EO r_c est comparable aux variations obtenus dans les cristaux purs. Quand la concentration du dopant devient grande la diminution du coefficient EO provient de l'augmentation de la densité du cristal. Des contraintes locales associées à la création de complexes d'ions Cr diminuent la polarisabilité ionique du cristal.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

1. CONCLUSION:

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à analyser l'influence de la variation de la composition du cristal et du dopage par les ions Cr sur les propriétés électro-optiques du niobate de lithium. Nous avons donc considéré plusieurs séries d'échantillons purs et dopés.

Afin de bien caractériser ces échantillons, nous avons commencé par déterminer leurs compositions.

Pour les composés purs, l'utilisation et la comparaison de plusieurs méthodes nous a permis d'obtenir des résultats cohérents entre eux. Nous avons montré que les techniques basées sur la détermination de la largeur de la raie associée à la résonance paramagnétique électronique des ions Fe, la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique, l'absorption optique fondamentale, l'angle d'accord de phase non colinéaire en la génération de seconde harmonique et la largeur de raies Raman sont des méthodes d'analyse très sensibles et permettent de déterminer la composition des échantillons avec une incertitude absolue inférieure à 0,06 mole % pour une valeur de la composition variant entre 48,4 et 50 mole % Li_2O .

Pour les composés dopés, l'utilisation des mêmes techniques que celles adoptées pour déterminer la composition des échantillons purs montre que:

- pour de faibles concentrations d'ions Cr, relatives à la concentration des défauts intrinsèques, certaines techniques restent valables pour déterminer la composition du cristal comme la méthode Raman et celle basée sur la détermination de l'angle d'accord de phase non colinéaire en génération de seconde harmonique.
- lorsque la concentration devient relativement grande, aucune technique ne peut être retenue pour déterminer la composition des cristaux dopés puisque la grandeur mesurée est fortement modifiée par la présence du dopant.

Dans la partie qui concerne la caractérisation électro-optique des échantillons, nous avons déterminé le coefficient EO effectif r_c des différents échantillons. Les résultats expérimentaux montrent que:

- la dépendance de r_c en fonction de la composition des échantillons purs n'est pas monotone. Elle reproduit celle de la constante diélectrique ϵ'_{33} .

- dans les composés dopés r_c diminue fortement en fonction de la concentration des ions Cr alors que ϵ'_{33} ne varie pas.
- r_c reste constant sur une large bande de fréquence quelles que soient la composition du cristal et la concentration du dopant.

En utilisant le modèle théorique de Wemple et DiDomenico, nous avons pu déduire l'origine des variations de r_c :

- dans les composés purs, la variation de ϵ'_{33} est suffisante pour expliquer les variations de r_c .
- dans les composés dopés, le coefficient de polarisation optique f_c qui est inversement proportionnel à la densité du cristal, permet d'expliquer les variations de r_c .

Une analyse microscopique de la structure des défauts intrinsèques et les sites de substitution des défauts extrinsèques nous a permis de mieux comprendre les mécanismes qui sont à l'origine des variations de la constante diélectrique dans les composés purs et de la densité du cristal dans les composés dopés et par conséquent des comportements du coefficient EO r_c .

2. PERSPECTIVES:

L'analyse des différents résultats obtenus lors de cette étude soulève de nouveau plusieurs questions qui nécessitent de nouvelles expériences.

Pour les composés purs, il serait nécessaire d'étudier

- des échantillons stœchiométriques obtenus par d'autres méthodes de croissance
- des échantillons dont les compositions, différentes par pas de 0,06 mole % Li_2O , se situant dans la plage de 49,00 à 49,60 mole % Li_2O pour mieux situer la concentration correspondante à la diminution de r_c .
- la constante diélectrique en fonction de la composition sur des grandes lames z afin d'obtenir pour une meilleure précision sur la détermination de ϵ'_{33} .

Pour les composés dopés, il serait intéressant d'envisager des études complémentaires:

- en utilisant des échantillons avec plusieurs concentrations de dopage par les ions Cr pour mieux établir la frontière entre les régimes faibles et fortes concentrations.
- en considérant d'autres dopants avec différents états de valences et de comparer les effets liés au dopage sur les propriétés EO.
- en effectuant des mesures de la densité des cristaux en fonction de la concentration des ions Cr.

Pour déterminer la composition des échantillons dopés d'une façon juste, précise et non destructive et mettre en évidence l'influence du dopant sur la composition réelle du cristal, il semble nécessaire d'envisager d'utiliser un modèle de substitution des ions Cr dans la matrice de LN et de déterminer le coefficient de distribution k_{eff} des ions Cr dans la matrice de LN, pour plusieurs compositions et concentrations du dopant, pour un calcul plus précis des différentes entités présentes dans le cristal.

ANNEXE A : METHODE DE MESURE DES INDICES DE REFRACTION

1. INTRODUCTION:

Parmi les méthodes couramment utilisées pour déterminer les indices de réfraction des matériaux transparents, seules deux méthodes sont applicables aux matériaux à indices de réfraction supérieurs à 1,8:

- la méthode du minimum de déviation,
- la méthode interférométrique.

La première méthode est relativement précise mais nécessite la fabrication de prismes de grandes tailles. Or la croissance cristalline ne permet pas d'avoir toujours des monocristaux avec les dimensions souhaitées. La méthode interférométrique est la seule technique qui permet de mesurer les indices de réfraction avec une grande précision sur des échantillons à faces parallèles sans limitations sur les valeurs d'indices à déterminer.

2. INDICES DE REFRACTION ET ELLIPSOÏDE DES INDICES:

La propagation d'une onde lumineuse dans un milieu est complètement décrite par les équations de Maxwell et le tenseur d'imperméabilité (B_{ij}). Dans un milieu isotrope le vecteur déplacement électrique (D) et le vecteur champ électrique (E) sont colinéaire ce qui n'est pas toujours le cas lorsqu'il s'agit d'un milieu anisotrope car la relation reliant les deux grandeurs est tensorielle:

$$E_i = \frac{1}{\epsilon_0} B_{ij} D_j \quad (A-1)$$

$$\text{ou } B_{ij} = \left(\frac{1}{n} \right)_{ij}^2$$

Il existe en général deux directions de propagation particulières pour lesquelles l'onde se comporte comme étant dans un milieu isotrope. Ce sont les directions des axes optiques du milieu anisotrope. Pour toute autre direction de propagation, l'indice de réfraction vu par les composantes du vecteur de polarisation ne sont pas les mêmes. La résolution des

équations de Maxwell et du tenseur d'imperméabilité fournit les différentes valeurs des indices rencontrés par l'onde. C'est un ellipsoïde qu'on peut représenter dans le système d'axes principaux (x_1, x_2, x_3) lié aux axes du cristal par:

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad (\text{A-2})$$

n_1, n_2 et n_3 sont les indices de réfraction suivant les axes principaux.

Cet ellipsoïde admet trois axes différents pour les cristaux biaxes (symétries tricliniques, monocliniques et orthorhombiques), un ellipsoïde de révolution pour les systèmes uniaxes (classes trigonales, hexagonales et tétragonales) et une sphère pour les cristaux isotropes du système cubique.

Dans le cas des cristaux de LN (uniaxes négatifs), l'ellipsoïde étant de révolution, son axe qui est également l'axe optique est conventionnellement confondu avec l'axe x_3 du cristal (axe ferroélectrique), il lui correspond l'indice extraordinaire n_e . Aux axes x_1 et x_2 correspond l'indice n_o (indice ordinaire). Comme $n_e < n_o$, le niobate de lithium est un uniaxe négatif.

3. PRINCIPE DE LA METHODE INTERFEROMETRIQUE A DEUX ONDES TYPE MICHELSON:

Pour mesurer les variations du chemin optique, les interféromètres à deux ondes (Mach-Zender ou Michelson) sont les plus appropriés. Pourtant quand un échantillon est placé dans l'un des bras de l'interféromètre, la variation du chemin optique qui en résulte ne peut pas être mesurée directement parce que l'ordre d'interférence change considérablement. La méthode utilisée ne tient donc pas compte du chemin optique à travers l'échantillon, mais s'intéresse plutôt à l'augmentation de l'ordre d'interférence quand l'échantillon est tourné d'un certain angle par rapport à son incidence normale.

La figure A.1 montre l'échantillon tourné d'un angle θ entre deux plans de référence. L'axe de rotation est situé au centre géométrique de l'échantillon.

Les longueurs physiques des différentes parties du chemin l_1, l_2 et l_3 peuvent être exprimées en fonction de l, y, l_s et θ . Le chemin optique entre les plans est donc:

$$P = n_o l + \left[(n^2 - n_e^2 \sin^2 \theta)^{1/2} - n_e \cos \theta \right] l_s \quad (\text{A-3})$$

La variation du chemin optique quand l'échantillon est tourné par rapport à l'incidence normale d'un angle θ est:

$$P(\theta) - P(0) = l_s \left[\left(n^2 - n_a^2 \sin^2 \theta \right)^{1/2} - n_a \cos \theta - (n - n_a) \right] \quad (\text{A-4})$$

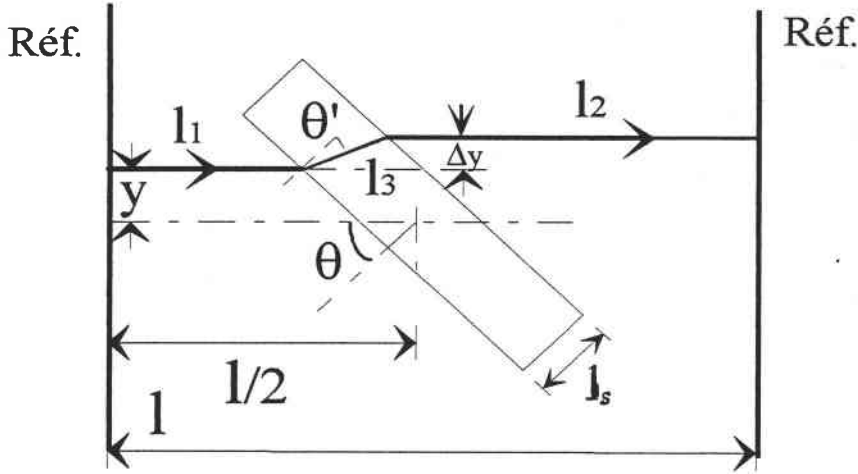


Figure A.1: Chemin optique à travers un échantillon tourné entre deux plans de référence.

La variation dans l'ordre d'interférence dans un interféromètre type Michelson est donné par:

$$m = \frac{2\Delta P}{\lambda_0} \quad (\text{A-5})$$

on a donc l'expression:

$$m(\theta) = \frac{2l_s n_a}{\lambda_0} \left[\sqrt{\frac{n^2}{n_a^2} - \sin^2 \theta} - \cos \theta - \frac{n}{n_a} + 1 \right] - m_0 \quad (\text{A-6})$$

où l_s est l'épaisseur de l'échantillon, n_a l'indice de réfraction du milieu entourant l'échantillon (souvent l'air), λ_0 la longueur d'onde utilisée et m_0 la constante représentant la partie fractionnelle de l'ordre d'interférence.

On utilise alors l'expression A-4 en prenant n et m_0 comme paramètres d'ajustement.

Le dispositif expérimental du montage interférométrique type Michelson est constitué d'une source laser Helium-Neon qui sert de source dans le visible et le proche infrarouge, d'une lampe de mercure combinée à un monochromateur utilisée pour les mesures dans la plage des courtes longueurs d'onde. L'échantillon est posé sur un porte échantillon à entraînement par moteur. L'angle de rotation est mesuré avec une grande précision par un encodeur incrémentiel ayant une résolution d'angle d'à peu près $(5 \cdot 10^{-4})^\circ$. Le signal de sortie de l'interféromètre est détecté par une photodiode de silicium; ce signal ainsi que celui de l'encodeur sont enregistrés sur un ordinateur.

Avec ce montage, une mesure précise de la fonction d'intensité des franges est possible. De cette fonction, le minimum et le maximum sont déduits en utilisant un polynôme d'ajustement du troisième ordre. Tous les maxima et minima des franges devant être décrits par l'équation A-4, on peut trouver les meilleurs valeurs pour n et m_0 en minimisant l'erreur quadratique:

$$\sigma^2 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{2I_s n_a}{\lambda} \left(\sqrt{\left(\frac{n^2}{n_a^2} - \sin^2 \theta_i \right)} - \cos \theta_i - \frac{n}{n_a} + 1 \right) - m_0 - m_i \right]^2 \quad (A-7)$$

Le problème peut être réduit à une seule dimension en éliminant m_0 de l'équation A-7. Le minimum de la fonction résultante et par suite n peuvent être rapidement déterminés.

L'une des limitations de la méthode est l'incertitude dans la détermination de l'épaisseur de l'échantillon l_s .

En tenant compte de toutes les erreurs expérimentales aussi bien les aberrations émanant de la forme non idéale de l'échantillon que les procédures d'ajustement numérique, une incertitude absolue maximale d'à peu près 10^{-3} est obtenue sur la détermination des indices de réfraction.

ANNEXE B : GENERALITES SUR L'EFFET ELECTRO-OPTIQUE

1. EFFETS ET COEFFICIENTS ELECTRO-OPTIQUES:

Les propriétés optiques des cristaux peuvent être définies à partir de l'ellipsoïde des indices ou indicatrice:

$$B_{ij}^0 x_i x_j = 1 \quad (B-1)$$

avec B_{ij}^0 le tenseur d'imperméabilité pour un cristal sans champ électrique appliqué et i, j les indices des trois coordonnées cartésiennes (x_1, x_2, x_3).

Cette indicatrice est définie par un tenseur symétrique de rang 2. Sous l'action d'un champ électrique, il y a, en général, une variation à la fois de l'amplitude et de la direction des axes principaux du tenseur. Les effets EO décrivant la relation entre cette perturbation de l'ellipsoïde des indices ΔB_{ij} et le champ électrique appliqué s'écrit:

$$\Delta B_{ij} = B_{ij} - B_{ij}^0 = r_{ij,k} E_k + R_{ij,kl} E_k E_l \quad (B-2)$$

soit, en terme de polarisation induite:

$$\Delta B_{ij} = f_{ij,k} P_k + g_{ij,kl} P_k P_l \quad (B-3)$$

avec:

$i, j, k, l = 1, 2, 3$.

B_{ij} : tenseur d'imperméabilité en présence d'un champ électrique.

E_k : $k^{\text{ème}}$ composante du champ électrique appliqué.

P_k : polarisation induite dans le cristal selon la direction k .

$r_{ij,k}$: coefficient E O linéaire.

$R_{ij,kl}$: coefficient E O quadratique.

$f_{ij,k}$: coefficient du tenseur de polarisation optique linéaire.

$g_{ij,kl}$: coefficient du tenseur de polarisation optique quadratique.

Dans cette écriture la convention d'Einstein est adoptée (les sommations ne sont pas explicites, elles s'effectuent pour les indices répétés). Les virgules entre les indices indiquent qu'ils peuvent être interchangés (i avec j et k avec l).

Par conséquent les relations B-2 et B-3 permettent de décrire l'ellipsoïde des indices en présence d'un champ électrique sous la forme:

$$\left(\frac{1}{n_{ij}^2} + r_{ij,k} E_k + R_{ij,kl} E_k E_l \right) x_i x_j = 1 \quad (B-4)$$

Dans les milieux centrosymétriques, seul l'effet quadratique existe. Par contre, dans les milieux non centrosymétriques, il est souvent négligeable devant l'effet linéaire.

D'après les relation de Maxwell les vecteurs P et E sont reliés par:

$$P_k = \epsilon_0 (\epsilon_{kl} - \delta_{kl}) E_l \quad (B-5)$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide et ϵ_l , ϵ_k les permittivités relatives suivant les directions l et k respectivement. δ_{kl} représente l'indice de Kronecker ($\delta_{kl} = 1$ pour $k = l$, $\delta_{kl} = 0$ pour $k \neq l$).

Les coefficients EO $r_{ij,k}$ et $R_{ij,kl}$ sont donc respectivement reliés aux coefficients de polarisation optique $f_{ij,k}$ et $g_{ij,kl}$ par les relations:

$$f_{ij,k} = \frac{r_{ij,k}}{\epsilon_0 (\epsilon_{kk} - 1)} \quad (B-6)$$

$$g_{ij,kl} = \frac{R_{ij,kl}}{\epsilon_0 (\epsilon_{kk} - 1)(\epsilon_{ll} - 1)} \quad (B-7)$$

2. CONTRIBUTIONS PIEZO-ELECTRIQUE ET ELECTROSTRICTIVE AUX EFFETS ELECTRO-OPTIQUES:

Les propriétés EO dépendent, en général, des paramètres physiques externes auxquels le matériau est soumis. Pratiquement, deux cas présentent de l'importance:

1. le cristal peut se déformer par effet piézo-électrique inverse. Ceci est le cas quand les contraintes mécaniques sont nulles ou quand le champ électrique appliqué est à basse fréquence. On notera les coefficients correspondants r^T et R^T .
2. le cristal ne peut pas se déformer. Ce cas se présente quand le cristal est mécaniquement comprimé ou quand le champ électrique appliqué est à haute fréquence. On notera les coefficients correspondants r^S et R^S .

Les différences $(r^T - r^S)$ et $(R^T - R^S)$ sont les contributions acoustiques du réseau r^a et R^a respectivement. Afin d'évaluer r^a et R^a , nous allons étudier l'action simultanée des effets EO et photo-élastique ainsi que les déformations engendrées dans le cristal sous l'influence du champ électrique et du champ des contraintes mécaniques.

L'effet photo élastique ou piézo-optique est défini comme étant la variation de B_{ij} d'une substance sous l'action des contraintes mécaniques. Il est présent dans les milieux de symétrie quelconque, y compris les corps isotropes [Cady 1946, Sirotine 1984].

Pour les cristaux, cet effet est déjà fournie par la première approximation linéaire:

$$\Delta B_{ij} = p_{ij,mn} S_{mn} \quad (B-8)$$

avec $p_{ij,mn}$ le coefficients du tenseur photoélastique et S_{mn} le coefficients du tenseur des petites déformations.

Le tenseur des déformations en fonction du champ électrique et du champ des contraintes mécaniques s'écrit sous la forme:

$$S_{mn} = d_{mn,k} E_k + s_{mn,kl} T_{kl} + \gamma_{mn,kl} E_k E_l \quad (B-9)$$

avec m, n, k et l des indices varient de 1 à 3, $d_{mn,k}$ les coefficients du tenseur piézo-électrique, $s_{mn,kl}$ les coefficients du tenseur des déformations élastiques et $\gamma_{mn,kl}$ les coefficients du tenseur d'électrostriction.

En considérant les effets EO et photo-élastique simultanément l'équation de ΔB_{ij} (équ. B-2) devient

$$\Delta B_{ij} = r_{ij,k} E_k + R_{ij,kl} E_k E_l + p_{ij,mn} S_{mn} \quad (B-10)$$

Quand le cristal est libre de se déformer, ce qui correspond à $T = 0$; la déformation est dans ce cas induite uniquement par effets piézo-électrique et électrostrictif.

$$S_{mn} = d_{k,mn} E_k + \gamma_{kl,mn} E_k E_l \quad (B-11)$$

En injectant la relation (B-11) dans l'équation (B-10) on obtient:

$$\Delta B_{ij} = (r_{ij,k}^S + p_{ij,mn} d_{k,mn}) E_k + (R_{ij,kl}^S + p_{ijmn} \gamma_{kl,mn}) E_k E_l \quad (B-12)$$

De cette relation on en déduit la contribution linéaire en champ E à la valeur de r :

$$r_{ij,k}^T = r_{ij,k}^S + p_{ij,mn} d_{k,mn} = r_{ij,k}^S + r_{ij,k}^a \quad (B-13)$$

et la contribution quadratique:

$$R_{ij,kl}^T = R_{ij,kl}^S + p_{ij,mn} \gamma_{kl,mn} = R_{ij,kl}^S + R_{ij,kl}^a \quad (B-14)$$

3. CONTRIBUTIONS IONIQUES ET ELECTRONIQUES AUX EFFETS ELECTRO-OPTIQUES:

Au-delà des fréquences de résonance des modes acoustiques de l'échantillons ($f > f_a$), qui peuvent varier de 1 MHz à 100 MHz (dépendant des dimensions, des propriétés élastiques et des modes de vibration de l'échantillon), les contributions acoustiques n'existent plus.

L'échantillon est considéré efficacement comprimé; on ne mesure que les coefficients r^S et R^S .

A partir de la relation (B-12) le coefficient r^S peut être écrit sous forme de dérivée partielle de B_{ij} :

$$r_{ijk}^S = \left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial E_k} \right)_{E_1} = \left(\frac{\partial B_{ij}}{\partial Q_k} \right)_{E_k} \left(\frac{\partial Q_k}{\partial E_k} + \frac{\partial B_{ij}}{\partial E_k} \right)_{Q_k} = r_{ij,k}^I + r_{ij,k}^e \quad (B-15)$$

où Q_k est la coordonnée généralisée associée à la vibration ionique le long de la direction k .

Dans l'équation B-15, le premier terme correspond à la contribution ionique (r^I) du réseau. Il est quantifiable par des mesures Raman; quant au deuxième terme, il correspond à la contribution électronique (r^e) qui peut être fournie par les mesures de génération de seconde harmonique.

Par un raisonnement similaire (en considérant la dérivée seconde du tenseur d'imperméabilité par rapport au champ) on peut séparer les contributions ioniques et électroniques dans l'expression de R^S .

Pour des fréquences supérieures aux fréquences optiques seules les contributions électroniques subsistent (r^e et R^e).

Dans la figure B.1, on illustre les différentes contributions (supposées de même signe) dans le cas des coefficients r en fonction des fréquences de modulation du champ électrique.

En particulier, il est important de noter que les mesures E/O sont généralement effectuées en présence d'un champ électrique statique et/ou basse fréquence. Par conséquent, les coefficients mesurés sont alors r^T et R^T et ils intègrent les différentes contributions présentées dans ce chapitre.

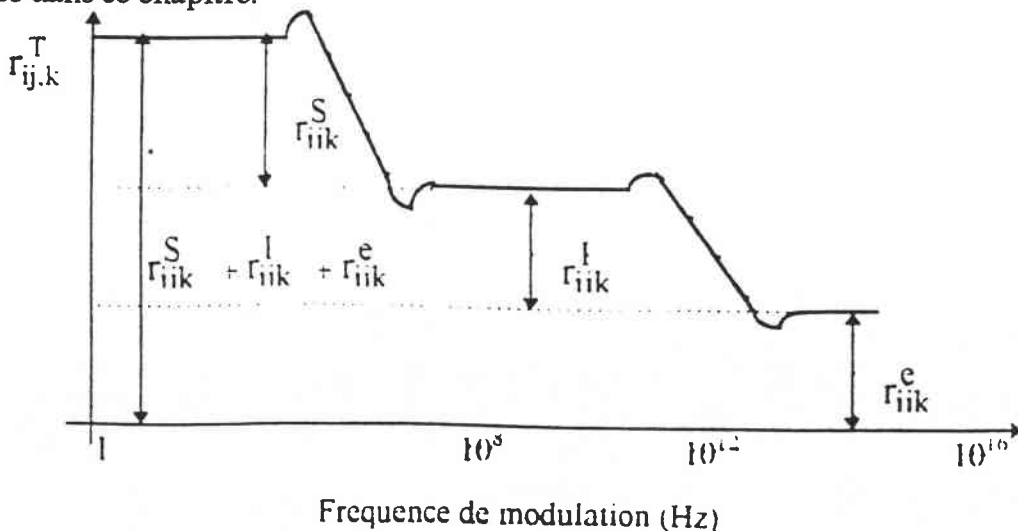


Figure B.1: Différentes contributions, supposées de même signe, à l'effet EO linéaire.

ANNEXE C : DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET METHODES DE MESURES EO:

1. INTRODUCTION:

Les coefficients EO sont reliés au retard de phase induit $\Gamma(E)$ dans l'échantillon sous l'effet d'un champ électrique appliqué (voir Annexe B). Une détermination expérimentale des coefficients E/O se fait, en général, par la mesure de ce déphasage induit. Différents montages expérimentaux sont basés sur ce principe. On peut les classer en deux grandes catégories:

- Les montages interférométriques à deux ondes où l'échantillon à étudier est inséré dans l'un des deux bras de l'interféromètre. Ces montages ont l'avantage de donner séparément les coefficients E/O directs. La méthode la plus utilisée est basée sur le montage interférométrique de Mach-Zehnder [Mathieu 1965].
- Les montages à une onde basés sur la modulation de l'une des caractéristiques du faisceau laser (amplitude ou phase). L'échantillon à étudier placé entre deux polariseurs induit une différence de phase entre les composantes principales de la polarisation de l'onde lumineuse.

Ces derniers montages permettent, pour certaines configurations de l'échantillon et de la propagation du faisceau lumineux, de déterminer des coefficients EO combinés. Afin d'améliorer la sensibilité de ces montages et de compenser le déphasage induit par le cristal, une ou plusieurs lames optiques biréfringentes sont insérées judicieusement dans le dispositif. Il existe trois familles des montages à compensation basées sur:

- les méthodes à compensation directe (compensation de Babinet-Soleil, de Forest-Palmer),
- les méthodes de mesure de l'angle de rotation du compensateur (compensateurs de Brace, Szivessy),
- les méthodes de mesure de l'angle de rotation de l'analyseur (compensateurs de Brace et Szivessy modifiés, compensateurs de Sénarmont et de Tardy).

Ce sont ces dernières méthodes appliquées directement ou modifiées qui sont les plus utilisées. Elles ont le mérite de fournir, avec une bonne précision, les coefficients EO linéaires et quadratiques.

En fonction de la méthode utilisée et de la forme ac ou dc du champ électrique appliqué, on peut obtenir les coefficients EO basse fréquence (r^T) ou haute fréquence (r^s).

Dans le paragraphe qui suit on présentera le montage à compensation linéaire de type Sénarmont. Ensuite on présentera les méthodes de mesure adoptées dans cette étude pour mesurer les coefficients EO

2. MONTAGE A COMPENSATION A POLARISATION LINEAIRE DE TYPE SENARMONT:

On représente dans la figure C.1 le schéma de principe du montage à compensation de type Sénarmont. L'échantillon EO est placé entre un polariseur et un analyseur orientés respectivement à 45° et à β° des axes principaux du cristal. Une lame quart d'onde, dont les axes principaux sont à 45° des axes de référence (x_1, x_3), est placée entre l'échantillon et l'analyseur.

La fonction de transfert d'un tel montage est donnée par [Aillerie 1991]:

$$T = \frac{I}{I_0} = [1 - \sin(\Gamma - 2\beta)] \quad (C-1)$$

où I_0 et I sont, respectivement, les intensités incidentes sur l'échantillon et en sortie du montage et Γ le retard de phase induit dans le cristal entre les composantes de la polarisation du faisceau lumineux.

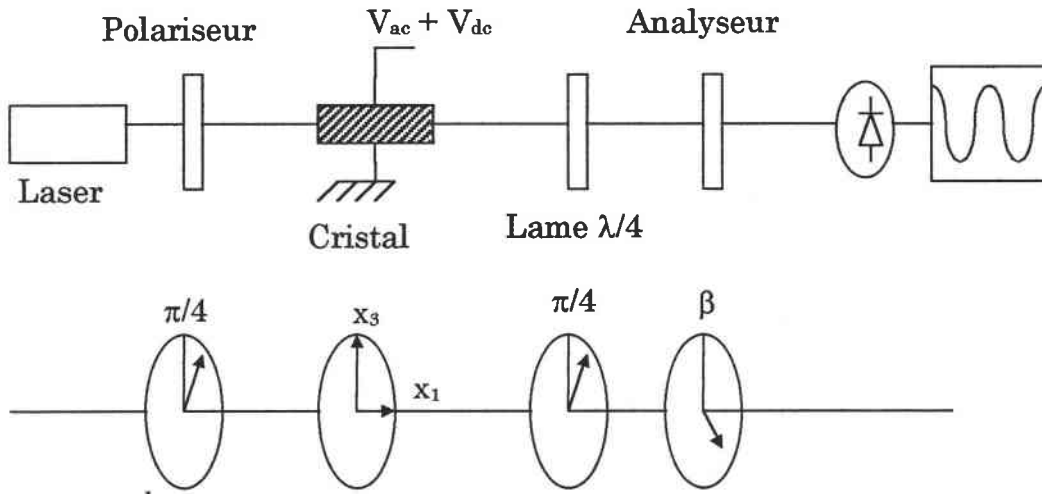


Figure C.1: Schéma du montage à polarisation linéaire type Sénarmont.

Sous l'action simultanée d'une tension continue V_{dc} et d'une tension alternative $V_{ac}=U_m\sin(\omega_m t)$, le déphasage induit s'écrit:

$$\Gamma = \Gamma(0) + \Gamma_{dc} + \Gamma_m \sin(\omega_m t) = \Gamma' + \Gamma_m \sin(\omega_m t) \quad (C-2)$$

En combinant les équations (C-1) et (C-2) après un développement et transformation des fonctions sinus et cosinus en série de Bessel, on obtient lorsque Γ_m est faible [Aillerie 1991]:

$$T = \frac{1}{2}(1 - \sin(\Gamma' - 2\beta)) - \frac{1}{2}\Gamma_m \cos(\Gamma' - 2\beta) \sin \omega_m t - \frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \sin(\Gamma' - 2\beta) \cos(2\omega_m t) \quad (C-3)$$

L'équation (C-3) montre que la fonction de transfert comprend trois composantes:

- une composante continue:

$$T_{dc} = \frac{1}{2}(1 - \sin(\Gamma' - 2\beta)) \quad (C-4)$$

$$T_{\omega} = -\frac{1}{2}\Gamma_m \cos(\Gamma' - 2\beta) \sin \omega_m t \quad (C-5)$$

- une composante alternative de pulsation ω :

- et une composante alternative de pulsation 2ω :

$$T_{2\omega} = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \sin(\Gamma' - 2\beta) \cos(2\omega_m t) \quad (C-6)$$

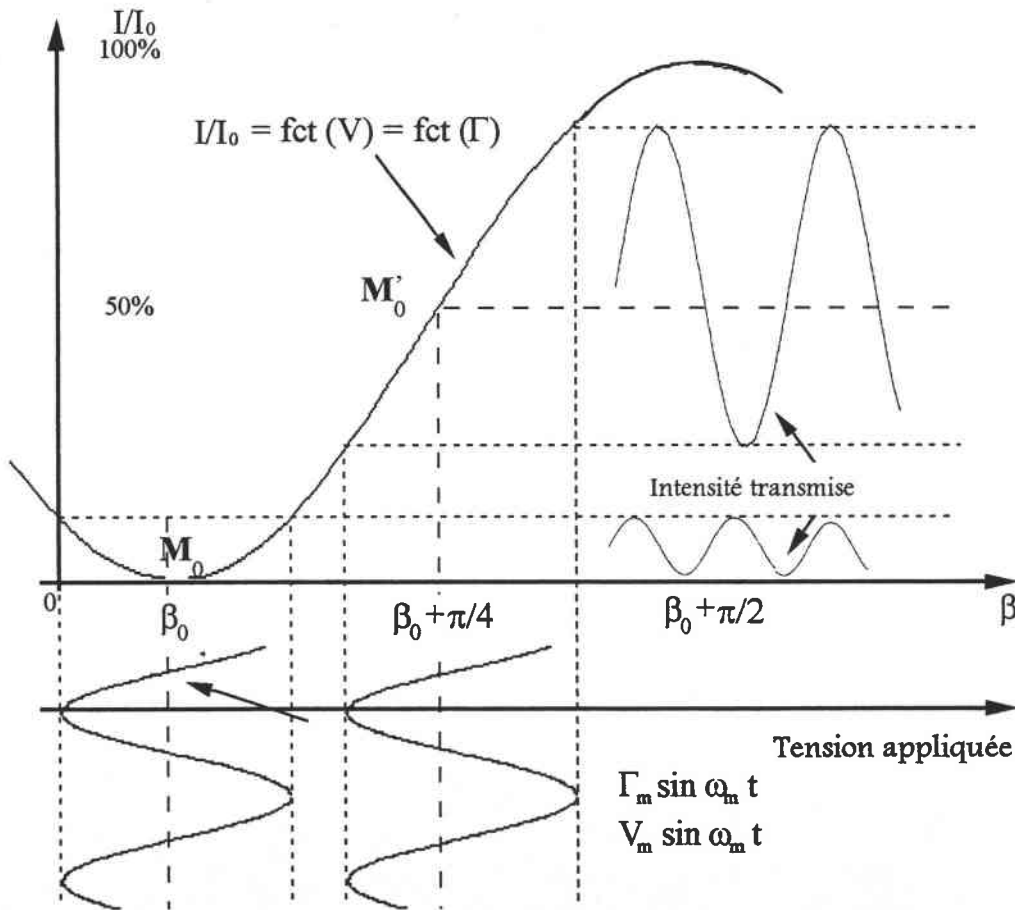


Figure C.2: Courbe représentative de la transmission optique du montage Sénarmont en fonction de la tension dc appliquée et de l'angle de l'analyseur β .

Par ajustement de l'angle β on peut choisir le point de fonctionnement correspondant à des valeurs particulières de la transmission donc de l'intensité transmise.

La figure C.2 décrivant l'équation C-3 montre la courbe représentative de la fonction de transfert T en fonction du déphasage et/ou de la tension appliquée. Deux points de fonctionnement présentent de l'importance pour le choix de la méthode de mesure des coefficients EO. Il s'agit du point de minimum de transmission correspondant représenté par M_0 sur la courbe, et le point M'_0 qui correspond à 50% de l'intensité transmise.

2. METHODES DE MESURES EO:

Les équations décrivant le montage de Sénarmont (C-4, C-5 et C-6), montrent que différents paramètres physiques sont influencés par l'application du champ électrique et permettent par leur mesure d'obtenir les coefficients EO. On présente la méthode de mesure des coefficients EO en statique dans le paragraphe suivant. Celle associée aux mesures en dynamique est présentée dans le paragraphe 2. b.

2. a. Mesure des coefficients E/O en statique: Méthode de suivi du point du minimum de transmission:

La méthode de mesure qu'on va décrire ci-dessous correspond à la méthode de mesure E/O du suivi du doublement de fréquence (FDEOM) [Aillerie 1988]

En ajustant l'angle de l'analyseur à $\beta = \beta_{2\omega} = \frac{\Gamma'}{2} - \frac{\pi}{4} + k\pi$ avec k entier on obtient le point de fonctionnement M_0 . Seule la composante à la pulsation $2\omega_m$ subsiste à la sortie du montage et l'équation (C-6) devient:

$$T_{2\omega} = -\frac{1}{2} \frac{\Gamma_m^2}{4} \cos(2\omega_m t) \quad (C-7)$$

Pour une température donnée, l'application d'une tension continue V_{dc} à l'échantillon induit un déplacement du point de fonctionnement M_0 . La rotation de l'analyseur d'un angle $\Delta\beta_{2\omega}$ permet de revenir au point de fonctionnement initial. La donnée de la variation de l'angle de l'analyseur $\Delta\beta_{2\omega}$ correspondante à la tension V_{dc} appliquée permet de calculer le coefficient EO r_c selon:

$$r_c = 2A \frac{\beta_{2\omega}(V_{dc}) - \beta_{2\omega}(0)}{V_{dc}} = 2A \frac{\Delta\beta_{2\omega}(V_{dc})}{V_{dc}} \quad (C-8)$$

Dans un matériau thermo-optique (TO) tel que le niobate de lithium, pour une tension V_{dc} constante, une variation ΔT de la température de l'échantillon entraîne également un

déplacement du point de fonctionnement M_0 que l'on peut de la même manière compenser par rotation de l'analyseur. Cette compensation s'exprime par:

$$\Delta\beta_{2\omega}(\Delta T) = \beta_{2\omega}(T_2) - \beta_{2\omega}(T_1) = \frac{\Gamma(\Delta T)}{2} = \frac{\pi L}{\lambda} \frac{d\Delta n}{dT} \Delta T \quad (C-9)$$

Lorsque $V_{dc} = 0V$ l'équation (43) permet d'évaluer le coefficient $T/O \frac{d\Delta n(O)}{dT}$ selon:

$$\frac{d\Delta n}{dT} = \frac{\lambda}{\pi L} \frac{\Delta\beta(\Delta T)}{\Delta T} \quad (C-10)$$

Ce point de fonctionnement est très sensible, car il associe une detection dynamique à une mesure des coefficients EO statiques. Le point de fonctionnement sera donc positionné en ce point pour la détermination des coefficients EO r_c statique et TO $\left(\frac{d\Delta n}{dT}\right)$ des échantillons.

2. b. Méthode de Mesure des coefficients EO en dynamique: méthode de l'approximation linéaire de V_π :

Lorsqu'une tension DC est appliquée à l'échantillon le coefficient EO mesuré correspond à un coefficient statique (cas de la méthode FDEOM). Pour pouvoir faire des mesures en dynamique et étudier le comportement des coefficients EO en fonction de la fréquence de la tension ac appliquée on choisit le point de fonctionnement M'_0 sur la courbe de transmission (zone linéaire) ce qui correspond à un ajustement de l'angle de l'analyseur à une valeur telle que $\beta = \frac{\Gamma'}{2} + k\frac{\pi}{2}$ où k est un entier naturel non nul. L'équation C-3 devient alors:

$$T = T_\omega = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \Gamma_m \sin \omega_m t \quad (C-11)$$

Pour Γ_m petit (< 0.1 rd), ce qui se vérifie en pratique par $\pi V_m < V_\pi$ car $\Gamma_m = \frac{\pi V_m}{V_\pi}$, les variations d'intensité du faisceau lumineux dues à la tension de modulation V_m sont:

$$J_\omega = \left(\frac{dI}{dV_m} \right) V_m \quad (C-12)$$

avec J_ω la valeur crête de l'intensité du faisceau modulé. En considérant l'équation C-5 et la relation qui relie Γ_m à V_π , J_ω s'exprime par:

$$J_\omega = \frac{I_0}{2} \frac{d\Gamma_m}{dV_m} V_m = \frac{I_0}{2} \frac{d}{dV_m} \left(\frac{\pi V_m}{V_\pi} \right) V_m = \frac{I_0 \pi V_m}{2 V_\pi} \quad (C-13)$$

d'où

$$V_{\pi} = \pi I_0 \frac{V_m}{2J_{\omega}} \quad (C-14)$$

Le facteur de modulation m à ce point de fonctionnement M'_0 s'exprime par:

$$m = \frac{2J_{\omega}}{I_0} \quad (C-15)$$

la tension demi-onde s'écrit alors:

$$V_{\pi} = \frac{\pi}{m} V_m \quad (C-16)$$

En combinant les équations (33) et (47), on peut exprimer le coefficient EO r_c par:

$$r_c = A \frac{m}{V_m} \quad (C-17)$$

Ces relations restent inchangées pour les autres coefficients EO. Il suffit de remplacer à chaque fois r_c par le coefficient EO que l'on se propose de mesurer.

La méthode dynamique est moins sensible que celle statique. Elle est néanmoins indispensable pour la mesure des coefficients dynamiques.

ANNEXE D : RESULTATS DE LUMINESCENCE OBTENUS SUR LES ECHANTILLONS DOPES DE LN.

1. INTRODUCTION:

Les expériences de luminescence ont été réalisées au laboratoire par Patrice Bourson et Frédéric Lhommé. La longueur d'onde excitatrice choisie est à 514 nm délivrée par un laser Argon. Le rayon lumineux est polarisée parallèlement à l'axe ferroélectrique c du cristal et se propage perpendiculairement à cet axe. Les échantillons étudiés ont été placés dans un cryostat refroidi jusqu'à 15 K. L'enregistrement des spectres a été réalisé à l'aide d'un spectromètre à double monochromateur SPEX 1401.

Dans cet annexe nous présentons uniquement quelques résultats expérimentaux publiés en partie par P. Bourson [1996]. L'analyse de ces résultats nous sera utile pour l'interprétation des différents résultats obtenus aux chapitres II et III. Pour les outils théoriques et les applications j'invite le lecteur à consulter la revue réalisée par de G. Boulon [1994].

2. RESULTATS EXPERIMENTAUX:

Les spectres d'émission des échantillons de LN dopés aux ions Cr^{3+} présentent une large bande de luminescence caractéristiques des transitions des ions Cr^{3+} entre le niveau d'énergie ${}^4\text{T}_2$ et le niveau fondamental ${}^4\text{A}_2$. A des longueurs d'ondes plus faibles des raies plus fines, appelées R lines, apparaissent. Ils sont associées à la transition ${}^2\text{E} \Rightarrow {}^4\text{A}_2$.

Comme on peut le voir sur le graphe de la figure D.1, les raies R apparaissent à 7304 Å (c_1) et à 7342 Å (c_2). Ces deux raies sont associées à deux centres différents de substitution des ions Cr^{3+} dans la matrice de LN qu'on appellera par la suite $\text{Cr}(c_1)$ et $\text{Cr}(c_2)$ correspondant aux pics 7304 Å et 7342 Å respectivement.

Les deux pics associés aux centres c_1 et c_2 sont présents quelle que soit la composition du cristal (figure D.2), et quelle que soit la concentration en ions Cr (fig. D.1 et D.3). Le coefficient d'absorption est proportionnel à la concentration des ions Cr^{3+} dans chacun des centres $\text{Cr}(c_1)$ et $\text{Cr}(c_2)$. Le rapport des intensités ou des intensités intégrées des deux pics $R_{\text{Cr}} = \text{Cr}(c_2)/\text{Cr}(c_1)$ fournit donc une indication sur la répartition de Cr dans chaque centre.

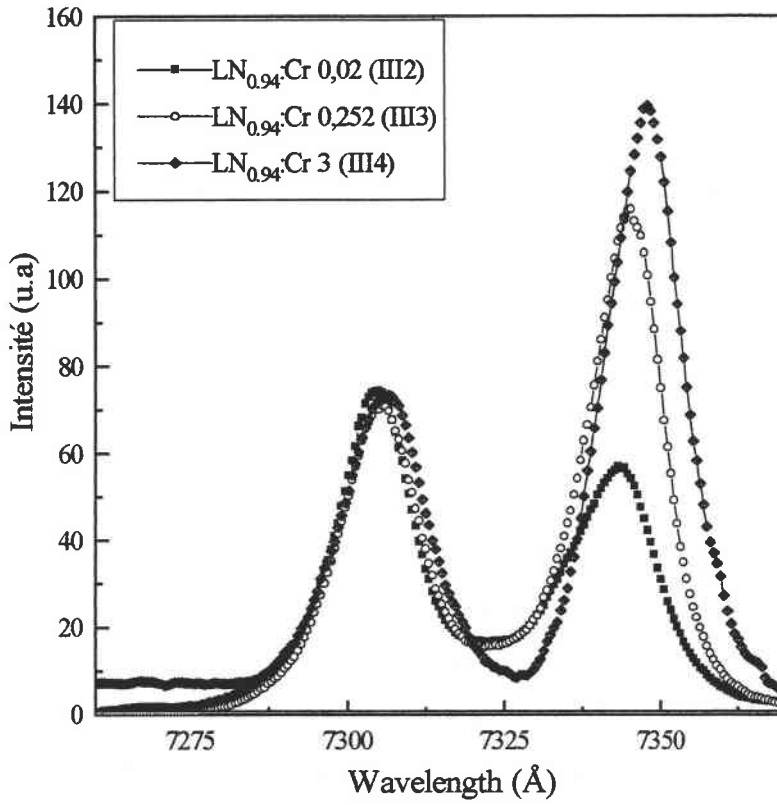


Figure D.1: Spectres de luminescence des échantillons congruents dopés de la série III.

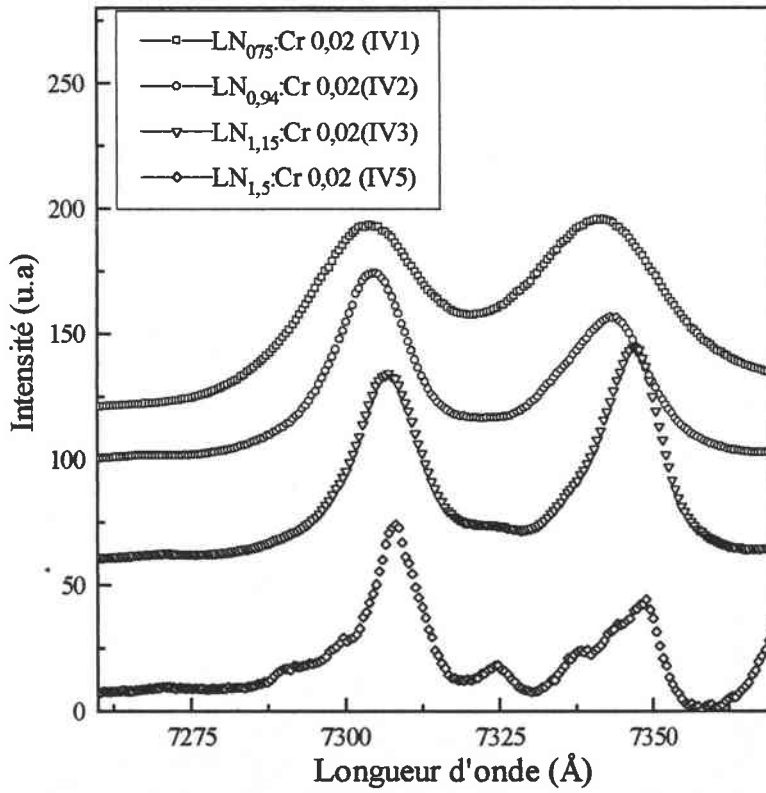


Figure D.2: Spectres de luminescence des échantillons dopés de la série IV.

3. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION:

Pour l'analyse des résultats de luminescence obtenus sur les différents échantillons dopés, nous avons calculé le rapport des intensités intégrées des deux pics R_{Cr} associés aux centres c_1 et c_2 . Dans le tableau D.1 nous présentons les résultats de ce calcul effectué pour les échantillons dopés de la série 1 ($x_m = 54,54$ mole %, $[Cr] = 0,028 - 0,764$ at %), les échantillons congruents dopés de la série 3 ($x_m = 48,46$ mole %, $[Cr] = 0,055 - 8,33$ at%) et les échantillons dopés de la série 4 ($x_m = 42,86 - 60$ mole %, $[Cr] = 0,055$ at%).

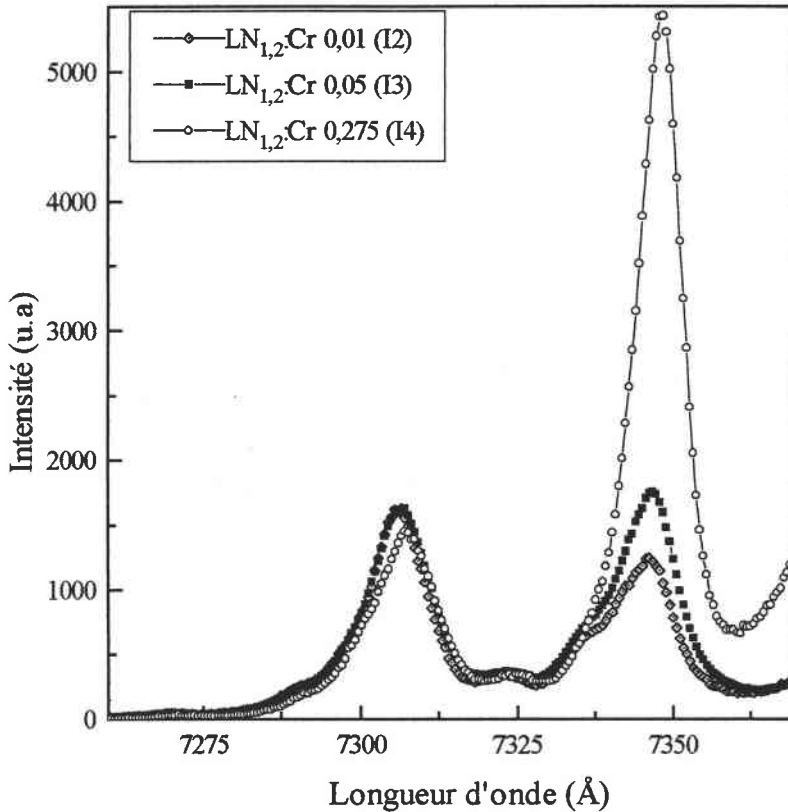


Figure D.3: Spectres de luminescence des échantillons dopés de la série I.

En comparant les résultats de calcul obtenus pour les échantillons des séries 1 et 3 (Tableau D.1), on constate que:

- le rapport d'intensité intégrée des deux centres R_{Cr} augmente en fonction de la concentration des ions Cr,
- pour une même concentration de Cr, le rapport R_{Cr} calculé pour les échantillons de la série 1 ($x_m = 54,54$ mole%) est approximativement 1,5 fois plus important que celui calculé pour les échantillons congruents de la série 3.

Pour les échantillons de la série 4 à l'exception de l'échantillon $LN_{0,75}Cr$ 0,02 (IV1), on constate que pour une même concentration de Cr le taux d'occupation R_{Cr} diminue quand la composition du cristal tend vers la composition stœchiométrique.

Les mêmes phénomènes ont déjà été observés dans des échantillons de $LN:Cr$ [Macalik 1993] et des échantillons de $LN:Eu$ [Macalik 1990].

Ceci indique que les mécanismes d'incorporation du chrome dans la matrice de LN dépendent de la composition du cristal. En d'autres termes la concentration des défauts intrinsèques liés à la non stoechiométrie du cristal joue un rôle essentiel dans l'insertion de Cr^{3+} dans la matrice de LN.

	Echantillons	Nom	Numéro	R_{Cr}
Série 1	$[\text{Cr}] = 0$	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0$	I1	--
$R_{\text{m}} = 1,2$ ($x_{\text{m}} = 54,54\%$) [Cr] varie [0; 0,275](wt%)	0,01	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,01$	I2	0,570
	0,05	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,05$	I3	1,410
	0,275	$\text{LN}_{1,2}:\text{Cr } 0,275$	I4	2,017
Série 3	$[\text{Cr}] = 0$	$\text{LN}_{0,94}:\text{Cr } 0$	III1 (III1)	--
$R_{\text{m}} = 0,94$ ($x_{\text{m}} = 48,46\%$) [Cr] varie	0,02	$\text{LN}_{0,94}:\text{Cr } 0,02$	III2	0,869
	0,252	$\text{LN}_{0,94}:\text{Cr } 0,252$	III3	1,384
	1,08	$\text{LN}_{0,94}:\text{Cr } 1,08$	III4	1,626
Série 4	$R_{\text{m}} = 0,75$ ($x_{\text{m}} = 42,86\%$)	$\text{LN}_{0,75}:\text{Cr } 0,02$	IV1	1,199
[Cr] = 0,02wt% R _m varie	$R_{\text{m}} = 0,9457$ ($x_{\text{m}} = 48,6\%$)	$\text{LN}_{0,945}:\text{Cr } 0,02$	IV2 (III1)	0,869
	$R_{\text{m}} = 1,15$ ($x_{\text{m}} = 53,49\%$)	$\text{LN}_{1,15}:\text{Cr } 0,02$	IV3	1,24
	$R_{\text{m}} = 1,5$ ($x_{\text{m}} = 60\%$)	$\text{LN}_{1,5}:\text{Cr } 0,02$	IV5	0,4

Tableau D.1: Taux d'occupation R_{Cr} calculé pour les échantillons dopés des séries 1, 3 et 4.

On constate également (Tableau D.1) que pour les concentration de $\text{Cr} < 0,139$ at% dans le cas des cristaux $R_{\text{m}} = 1,2$ et pour $\text{Cr} < 0,7$ at % dans le cas des cristaux congruents la substitution de Cr^{3+} dans LN se fait en majorité dans le centre c_1 . Pour des concentrations supérieures, Cr est majoritaire dans le centre c_2 . Donc autour des concentrations 0,139 at% et 0,7 at% on assiste à un changement de régime d'incorporation de Cr dans la matrice de LN.

Les résultats d'analyse RPE effectués par Grachev et al. [1996] montrent que pour des concentrations de Cr supérieures à 0,1 at % (0,036 wt %).des paires $\text{Cr}^{3+}-\text{Cr}^{3+}$ (dimères) se forment par la substitution d'ions Li et Nb voisins.

Etant donné que les deux raies ont des comportements indépendants en fonction de la composition du cristal et de la concentration du dopant, les centres c_1 et c_2 ne peuvent être associés à un seul site d'occupation de Cr^{3+} dans la matrice de LN. Ces deux centres sont donc différents et correspondent à deux sites différents (s_1 et s_2).

L'indexation des raies effectuée par Glass et al. [1969] et Jia et al. [1990] associe le centre c_1 à l'occupation de l'ion Cr d'un octaèdre Li (Nb_{Li}) et le centre c_2 à l'occupation de Cr d'un octaèdre Nb.

Les différents résultats nous amènent à la conclusion suivante: le rapport $R_{\text{Cr}} > 1$ pourrait correspondre à la formation de paires Cr – Cr paramagnétiques détectables par la technique RPE. Pour $R_{\text{Cr}} < 1$, les ions Cr^{3+} sont majoritaires dans le site s_1 , et il est possible que le site s_2 occupé par l'ion Cr ne soit pas un site voisin à s_1 ou alors que les paires susceptibles de se former pour $R_{\text{Cr}} < 1$ ne soient pas paramagnétiques donc non détectables par la technique RPE.

On en déduit donc que le site s_1 correspond à un site Li ou un antisite Nb_{Li} et que le site s_2 correspond à un site Nb. Par suite pour les faibles concentrations de Cr (inférieures à 0,1 at %) se sont les antisites Nb_{Li} qui sont occupés en majorité par les ions Cr et pour des concentrations de Cr $> 0,1$ at % les ions Cr substituent des ions Li et Nb voisins.

- [Abdi 1997] F. Abdi, M. Aillerie et M. D. Fontana, *Opt. Quantum Electron.* 29 (1997) 441
- [Abrahams 1966] S. C. Abrahams, J. M. Reddy et J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* 27 (1966) 997
- [Abrahams 1986] S. C. Abrahams et P. Mars, *Acta Cryst.* B42 (1986) 61
- [Aillerie 1988] M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, C. Carabatos-Nedelec, et N. Theofanos, *SPIE, Hambourg*, 1018 (1988) 94.
- [Aillerie 1989] M. Aillerie, M. D. Fontana, F. Abdi, et C. Carabatos-Nedelec, *J. Appl. Phys.* 65 (1989) 2406.
- [Aillerie 1991] M. Aillerie, Thèse de l'Université de Metz (1991)
- [Amundsen 1987] P. C. Amundsen et Gunnar Wang, *IEEE J. Quantum Electelectron.* QE-23 12 (1987)
- [Ballman 1965] A. A. Ballman, *J. AM. Ceram. Soc.* 48 (1965) 112
- [Baumann 1993] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krab and R. Schalge, *J. Cryst. Growth* 128 (1993) 903.
- [Bergman 1968] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein et R. G. Smith, *Appl. Phys. Letters* 12 (1968) 92
- [Betzler 1988] K. Betzler, A. Gröne, N. Schmidt et P. Voigt, *Rev. Sci. Instrument* 59 4 (1988)
- [Blümel 1994] J. Blümel, E. Born et T. Metzger, *J. Phys. Chem. Solids* 55 7 (1994) 589
- [Bordui 1991] P. F. Bordui et R. G. Norwood, C. D. Bird et G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* 113 1 / 2 (1991) 61.
- [Bordui 1992] P. F. Bordui et R. G. Norwood, *J. Appl. Phys.* 71 2 (1992) 875.
- [Boulon 1996] G. Boulon, *Les laser et leurs applications scientifiques et médicales*, Ed. C. Fabre, J. P. Pocholle, France, 4 (1994) p 259.
- [Bourson 1996] P. Bourson, G. Malovichko, A. Ridah, E. Kokanyan, *Ferroelectrics* 185 (1996) 273.
- [Cady 1946] W. G. Cady, "Piezoelectricity", Mac Graw-Hill, (1946)
- [Camarillo 1991] E. Camarillo, J. García Solé, F. Cussó, F. Agulló-López, J. A. Sanz-García, T. P. J. Han, F. H. Jaque et B. Henderson, *Chem. Phys. Lett.* 185 (1991) 505
- [Camarillo 1992] E. Camarillo, J. Tocho, I. Vergara, E. Díezuez, J. García Solé et F. Jaque, *Phys. Rev. B* 45 9 (1992) part. I.
- [Carruthers 1971] J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso et P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 1846
- [Chah 1997] K. Chah, M. Aillerie, M. D. Fontana, G. I. Malovichko, K. Betzler, E. Kokanyan, *Optics Comm.* 136 (1997) 231.
- [Chang. 1993] Y. M. Chang, T. H. Yeom, Y. Y. Yeung and Rudowicz, *J. Phys. Condens. Matter* 5 (1993) 6221
- [Clark 1973] M. G. Clark, F. G. Disalvo, A. M. Glass et G. E. Peterson, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 6209.
- [Corradi 1991] G. Corradi, H. Söthe, J. M. Spaeth et K. Polgàr, *J. Phys. Condens. Matter* 3 (1991)
- [Donnerberg 1989] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow et O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* 40 (1989) 11909.
- [Donnerberg 1991] H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow et O. F. Schirmer, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 4877.
- [Evlanova 1968] N. F. Evlanova, L. S. Kornienko, L. N. Rachkovivich et A. O. Rybaltovskii, *Sov. Phys. JETP* 26 (1968) 1090.

- [Fay 1968] H. Fay, W. J. Alford et H. M. Dess, *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968) 89.
- [Földvári 1984] I. Földvári, K. Polgár, R. Voszka et R. N. Balasanyan, *Crystal Res. Technol.* 19 (1984) 1659.
- [García Solé 1991] J. García Solé, A. Monteil, G. Boulon, E. Camarillo, J. O. Tocho, I. Vergara et F. Jaque, *J. de Phys. IV Colloque* 1 (1991).
- [Giordmaine 1962] J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Lett.*, 8 (1962) 19.
- [Glass 1969] A. M. Glass, *J. Chem. Phys.* 50 4 (1969) 1501.
- [Glass 1972] A. M. Glass et D. H. Auston, *Optics Comm.* 5 (1972) 45.
- [Godefroy 1986] G. Godefroy, G. Ormancey, P. Jullien, W. Ousi Benomar et Y. Semanou, *Proc. of 6th conf. IEEE* 12 (1986).
- [Grabmaier 1986] B. Grabmaier et F. Otto, *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 682.
- [Grachev 1985] V. G. Grachev, G. I. Malovichko, I. P. Bykov, I. P. Kolomiets et T. A. Nachal'naya, *Sov. Phys. Solid. State* 29 (1987) 349.
- [Grachev 1987] V. G. Grachev, G. I. Malovichko et V. V. Troivskii, *Sov. Phys. Solid state*, 29 (1987) 349.
- [Grachev 1996] V. Grachev, G. Malovichko, O. Schirmer, *Ferroelectrics* 185 3 (1996) 5.
- [Günter 1980] P. Günter, *Ferroelectrics*, 24 (1980) 35.
- [Hu 1991] L. J. Hu, Y.H. Chang, I. N. Lin et S. J. Yang, *J. Cryst. Growth* 114 (1991) 191.
- [Iyi 1992] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano et S. Kimura, *J. Sol. State Chem.* 101 (1992) 34.
- [Jia 1990] Weiyi Jia, Huimin Liu, R. Knutson et W. M. Yen, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 10906.
- [Jundt 1990] D. H. Jundt, M. M. Feijer et R. L. Byer, *IEEE J. Quantum Electron.* 26 (1990) 135.
- [Kaminow 1966] I. P. Kaminow et E. H. Turner, *App. Optics* 5 (1966) 1612.
- [Kerr 1875] J. Kerr, *Phil Mag.*, 50 337 (1875) 446.
- [Kim 1982] J. N. Kim et H. L. Park, *J. Korean Phys. Soc.* 15 (1982) 122.
- [Kitamura 1992] K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura and T. Hayashi, *J. Cryst. Growth*, 116 (1992) 327.
- [Kojima 1993] Seiji Kojima, *Jpn. J. App. Phys.* 32 (1993) 4373.
- [Kovács 1986] L. Kovács, K. Polgár, *Cryst. Res. Technol.* 21 (1986) K101.
- [Kovács 1988] L. Kovács, I. Földvári, I. Cravero et K. Polgár, *Phys. Lett. A* 133 (1988) 433.
- [Kovács 1997] L. Kovács, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, M. Wölecke, à paraître.
- [Krätzig 1988] E. Krätzig et O. F. Schirmer, *Topics in Applied Physics* (Ed. P. Günter and J.-P. Huignard), Berlin, (1988) p 131.
- [Kurminov 1995] Yu. S. Kuzminov, *Kristallografiya* 40 (1995) 1034.
- [Lenzo 1966] P. V. Lenzo, E. G. Spencer, et K. Nassau, *J. Opt. Soc. America* 56 5 (1966) 633.
- [Lerner 1968] P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* 3 (1968) 231.

- [Limb 1981] Y. Limb, K. W. Cheng et D. M. Smith, *Ferroelectrics* 38 (1981) 813.
- [Macalik 1990] B. Macalik, J. A. Sanz-García, and J. García Solé, *Ferroelectr. Lett.* 12 (1990) 123.
- [Macalik 1993] B. Macalik, J. E. Bausá, García Solé et F. Jaque, *App. Phys. Letters* 62 (1993) 16.
- [Malovichko 1983] G. I. Malovichko, A. A. Karmazin, I. P. Bykov, V. V. Laguta, et V. P. Yaronichev, *Sov. Phys. Solid State* 25 (1983) 2038.
- [Malovichko 1986-a] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, V. T. Gabrielyan, et E. P. Kokanyan, *Sov. Phys. Solid State* 28 (1986) 1453.
- [Malovichko 1986-b] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, et S. N. Lukin, *Sov. Phys. Solid State* 28 4 (1986) 553.
- [Malovichko 1992] G. I. Malovichko, V.G.Grachev, L. P. Yurchenko, V. Ya.Proshko, E. P. Kokanyan, et V. Gabrielyan. *Phys. Stat. Sol. (a)* 133 (1992) K29.
- [Malovichko 1993] G. I. Malovichko, V.G.Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, et M. Wöhlecke. *Appl. Phys. A* 56 (1993) 103.
- [Malovichko 1995] G. Malovichko, O. Cerclier, J. Estienne, V. Grachev, E. Kokanyan and C. Boulesteix, *J. Phys. Solids* 56 (1995) 1285.
- [Mathieu 1965] J. P. Mathieu, "Optique", "Optique électromagnétique", SEDES Ed., Paris, 1 (1965).
- [Michel-Calendini 1987] F. M. Michel-Calendini, P. Moretti et Chermette, *Cryst. Latt. Def. and amorph. Mat.* 15 (1987) 65.
- [Miller 1965] Robert C. Miller, G. D. Boyd, et A. Savage, *Appl. Phys. Lett.* 6 4 (1965) 77.
- [Miller 1971] Robert C. Miller, W. A. Nordland and P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 4145
- [Ming 1985] Ye Ming, E. Krätzig, R. Orlowski, *Phys. Stat. Sol. a* 92 (1985) 221.
- [Nassau 1966] K. Nassau, H. J. Levinstein et G.M. Laiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, 27 (1966) 989.
- [Nassau 1967] K. Nassau, E. F. Weller, ed. Elsevier, Amsterdam, (1967)
- [Nassau 1969] K. Nassau et M. E. Lines, *J. Appl. Phys.* 41 (1970) 533
- [Nicholls 1993] J. F. H. Nicholls, T. P. J. Han, B. Henderson and F. Jaqué, *Chem. Phys. Lett.* 202 6 (1993).
- [Peterson 1972] G. E. Peterson et A. Carnevale, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 4848.
- [Phillips 1972] W. Phillips, J. J. Amodei et D. L. Staebler, *RCA Review* 33 (1972)
- [Pockels 1906] F. Pockels, "Lehrbuck der Krystalloptik", Tübner, Leipzig, (1906).
- [Polgár 1986] K. Polgár, L. Kovács, I. Földvári, I. Graverro, *Solid State Comm.* 59 6 (1986) 375.
- [Polgár 1997] K. Polgár, A. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller, *J. Cryst. growth*, 177 (1997) 211.
- [Qiu 1993] Y. Qiu, *J. Phys. Condens. Matter* 5 (1993).
- [Räuber 1978] A. Räuber, *Current Topics in Material Sciences*, Ed. E. Kaldis North-Holland, (1978) 481.
- [Rexford 1970] D. J. Rexford, Y. M. Kim et H. S. Story, *J. Chem. Phys.* 52 2 (1970) 860
- [Redfield 1974] D. Redfield et W. J. Burke, *J. Appl. Phys.* 45 (1974) 4566.

- [Ridah 1997] R. Ridah, M. D. Fontana, P. Bourson, Phys. Rev. B **56** (1997) 5967.
- [Schirmer 1991] O. F. Schirmer, O. Thiemann et M. Wöhlecke, J. Phys. Chem. Solids **52** 1 (1991) 185.
- [Schlarb 1992] U. Schlarb et K. Betzler, Ferroelectrics, **126** (1992) 39.
- [Schlarb 1993-a] U. Schlarb et K. Betzler, J. Appl. Phys. **73** 7 (1993) 3472.
- [Schlarb 1993-b] U. Schlarb et K. Betzler, Phys. Rev. B **48** 21 (1993) 15613.
- [Schlarb 1993-c] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler et M. Wöhlecke, Appl. Phys. A **56** (1993) 311.
- [Schlarb 1994] U. Schlarb et K. Betzler, Phys. Rev. B **50** 2 (1994).
- [Schlarb 1994-b] U. Schlarb et K. Betzler, Ferroelectrics **156** (1994) 99.
- [Schlarb 1995] U. Schlarb, M. Wöhlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk, N. Rubinina Optical Materials **4** (1995) 791.
- [Schlarb 1996] U. Schlarb, B. Matzas, A. Reichert, K. Betzler, M. Wöhlecke, B. Gather et T. Volk, Ferroelectrics **185** (1996) 269.
- [Siu 1991] G. G. Siu, Z. Min-Guang, Phys. Rev. B **43** 16 (1991).
- [Sirotine 1984] Y. Sirotine et M. Chaskolskaïa, "Fondements de la physique des cristaux", Ed. Mir (1984).
- [Smyth 1983] D. M. Smyth Ferroelectrics **50** (1983) 813.
- [Trepakov 1984] V. A. Trepakov, A. V. Babinskii, A. V. Davidov, P. P. Syrnikov, L. Yastrabik, Sov. Phys. Sol. Stat., **26** (1984).
- [Turner 1966] E. H. Turner App. Phys. Lett. **8** 11 (1966) 303.
- [Turner 1970] E. H. Turner, F. R. Nash, and P. M. Bridenbaugh, J. Appl. Phys. **41** (1970) 5278.
- [Volk 1994] T. Volk, N. Rubinina et M. Wöhlecke, J. Opt. Soc. Am. B **11** 9 (1994) 1681
- [Von Der Linde 1976] D. Von Der Linde, A. M. Glass et K. F. Rogers, J. Appl. Phys. **47** (1976) 217
- [Weiyi 1991] J. Weiyi, H. Liu, S. Jaffe, W. M. Yen, Phys. Rev. B, **43** (1991) 5234.
- [Wemple 1972] S. H. Wemple et M. DiDomenico Jr., "Electrooptical and Non Linear Optical Properties of Crystals", Appl. Sol. State Sciences, R. Wolfe ed., **3**, Academic Press, (1972).
- [Wöhlecke 1996] M. Wöhlecke, G. Corradi, K. Betzler, Appl. Phys. B (1996).
- [Yeom 1993] T. H. Yeom, Y. M. Chang, C. Rudowicz et S.H. Choh, Solid State Comm. **87** 3 (1993) 245.

RESUME

Le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) est un matériau utilisé dans un grand nombre de dispositifs acoustiques et optoélectroniques grâce à ses propriétés piézo-électriques, électro-optiques (EO) et optiques non linéaires. Récemment, de nouvelles techniques de préparation permettent d'obtenir des monocristaux de différentes compositions. La possibilité de réaliser des échantillons de composition stoechiométrique a relancé les études fondamentales sur ce matériau.

Cette étude concerne la détermination et l'analyse des propriétés EO de plusieurs cristaux de LiNbO_3 : cristaux purs dont la composition (concentration en défauts intrinsèques) varie; cristaux dopés au chrome pour différentes compositions initiales.

Nous avons déterminé la composition des échantillons purs par différentes techniques d'analyse à l'aide de la calibration sur des

cristaux standards. Nous avons aussi utilisé les mêmes techniques pour déterminer la composition des échantillons dopés en discutant de la limite de validité de ces méthodes.

Nous avons déterminé les propriétés électro-optiques des différents échantillons à l'aide d'une méthode très sensible basée sur le montage à compensation à une onde type Sénarmont.

Ces propriétés sont comparées au comportement diélectrique du matériau en fonction de la fréquence, de la composition et du dopage.

Une analyse microscopique de la structure des défauts intrinsèques et de la dynamique du site de substitution des ions Cr^{3+} dans la matrice de LN, basée sur les résultats de luminescence, nous a permis d'interpréter les variations du coefficient EO effectif r_e obtenues pour les cristaux purs et dopés.

ABSTRACT

Lithium niobate (LiNbO_3 , LN) is a material used in many acousto and optoelectronic devices thanks to its piezo-electric, electro-optic (EO) and nonlinear optical properties. Recently, new techniques of preparation allowed the achievement of crystals with different compositions. The possibility of preparing stoichiometric samples renewed the interest on studying the basic properties of this material.

This study is devoted to the determination and the analysis of the EO properties of several crystals of LiNbO_3 : pure crystals with different compositions (concentration of intrinsic defects) and chromium-doped crystals with different initial compositions.

We have determined the composition of the pure crystals by different analysis techniques calibrated with standard

crystals. We have also used the same techniques to determine the composition of doped-crystals by discussing the limit of validity of these methods.

We have determined the EO properties of the different samples by using a very sensitive method based on the Sénarmont type compensating arrangement.

The behaviour of the EO and dielectric properties are compared as a function of frequency of the applied electric field, composition and doping of the samples.

Microscopic analysis of intrinsic defects structure and the dynamic site of substitution for Cr^{3+} ions in LN matrix, based on the luminescence results, allowed us to interpret the variation of the effective EO r_e coefficient in pure and Cr-doped crystals.

RESUME

Le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) est un matériau utilisé dans un grand nombre de dispositifs acoustiques et optoélectroniques grâce à ses propriétés piézo-électriques, électro-optiques (EO) et optiques non linéaires. Récemment, de nouvelles techniques de préparation permettent d'obtenir des monocristaux de différentes compositions. La possibilité de réaliser des échantillons de composition stoechiométrique a relancé les études fondamentales sur ce matériau.

Cette étude concerne la détermination et l'analyse des propriétés EO de plusieurs cristaux de LiNbO_3 : cristaux purs dont la composition (concentration en défauts intrinsèques) varie; cristaux dopés au chrome pour différentes compositions initiales.

Nous avons déterminé la composition des échantillons purs par différentes techniques d'analyse à l'aide de la calibration sur des

cristaux standards. Nous avons aussi utilisé les mêmes techniques pour déterminer la composition des échantillons dopés en discutant de la limite de validité de ces méthodes.

Nous avons déterminé les propriétés électro-optiques des différents échantillons à l'aide d'une méthode très sensible basée sur le montage à compensation à une onde type Sénarmont.

Ces propriétés sont comparées au comportement diélectrique du matériau en fonction de la fréquence, de la composition et du dopage.

Une analyse microscopique de la structure des défauts intrinsèques et de la dynamique du site de substitution des ions Cr^{3+} dans la matrice de LN, basée sur les résultats de luminescence, nous a permis d'interpréter les variations du coefficient EO effectif r_e obtenues pour les cristaux purs et dopés.

ABSTRACT

Lithium niobate (LiNbO_3 , LN) is a material used in many acousto and optoelectronic devices thanks to its piezo-electric, electro-optic (EO) and nonlinear optical properties. Recently, new techniques of preparation allowed the achievement of crystals with different compositions. The possibility of preparing stoichiometric samples renewed the interest on studying the basic properties of this material.

This study is devoted to the determination and the analysis of the EO properties of several crystals of LiNbO_3 : pure crystals with different compositions (concentration of intrinsic defects) and chromium-doped crystals with different initial compositions.

We have determined the composition of the pure crystals by different analysis techniques calibrated with standard

crystals. We have also used the same techniques to determine the composition of doped-crystals by discussing the limit of validity of these methods.

We have determined the EO properties of the different samples by using a very sensitive method based on the Sénarmont type compensating arrangement.

The behaviour of the EO and dielectric properties are compared as a function of frequency of the applied electric field, composition and doping of the samples.

Microscopic analysis of intrinsic defects structure and the dynamic site of substitution for Cr^{3+} ions in LN matrix, based on the luminescence results, allowed us to interpret the variation of the effective EO r_e coefficient in pure and Cr-doped crystals.