



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>

GROUPE
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

THESE

présentée à l'Université de METZ par

Ballo MOHAMADOU

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN SCIENCES PHYSIQUES

Mention: Sciences des Matériaux

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES ET
OPTIQUES NON-LINEAIRES DES FERROELECTRIQUES DE LA FAMILLE
KTiOPO₄ PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE**

Le 4 Octobre 1993 à 10H00, à l'amphithéâtre de l'Ecole Supérieure d'Electricité

Devant la commission d'examen:

J. LAJZEROWICZ, Professeur à l'Université de Grenoble I (Président)
J. ETCHEPARE, Directeur des Recherches CNRS à l'ENSTA - Ecole Polytechnique
(Rapporteur)
P. MOCH, Professeur à l'Université de Paris-Nord (Rapporteur)
H. SCHMIDT, Professeur, Directeur de l'INM de Sarrebruck (Allemagne)
F. BREHAT,
G. KIRCH,
G. MARNIE,
G. KUGEL,

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 420442 8

de Thèse)

vb 79364.

GROUPE
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides

THESE

présentée à l'Université de METZ par

Ballo MOHAMADOU

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE METZ

EN SCIENCES PHYSIQUES
Mention: Sciences des Matériaux

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE - METZ	
N° inv.	1993 0505
Cote	S/M ₃ 93/16
Loc	Magasin

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PROPRIETES DYNAMIQUES ET
OPTIQUES NON-LINEAIRES DES FERROELECTRIQUES DE LA FAMILLE
KTIPOPO₄ PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE**

Le 4 Octobre 1993 à 10H00, à l'amphithéâtre de l'Ecole Supérieure d'Electricité

Devant la commission d'examen:

- J. LAJZEROWICZ**, Professeur à l'Université de Grenoble I (Président)
J. ETCHEPARE, Directeur des Recherches CNRS à l'ENSTA - Ecole Polytechnique
(Rapporteur)
P. MOCH, Professeur à l'Université de Paris-Nord (Rapporteur)
H. SCHMIDT, Professeur, Directeur de l'INM de Sarrebruck (Allemagne)
F. BREHAT, Professeur à l'Université de Nancy I
G. KIRCH, Professeur à l'Université de Metz
G. MARNIER, Professeur à l'Université de Dijon
G. KUGEL, Professeur à l'Université de Metz (Directeur de Thèse)

"Ne vois en toute chose qu'une. C'est la seconde qui te fourvoie"

Kabir

à la mémoire de mes parents Outia Hayatou et Sarki Sanou Sali

à Aïssatou, Marcus et Ishaac

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été préparé sous la direction de Monsieur le professeur G. KUGEL au sein du groupe 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'Ecole Supérieure d'Electricité (Supelec).

Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde gratitude et de ma reconnaissance pour l'esprit avec lequel il m'a conseillé et guidé au cours de ce travail. Je lui suis reconnaissant d'avoir bien voulu me faire profiter de ses compétences scientifiques. Je le remercie pour les encouragements qu'il m'a prodigués pendant ces années.

Je remercie sincèrement Monsieur P. MOCH, Professeur à l'Université de Paris XIII (Villetaneuse) ainsi que Monsieur J. ETCHEPARE, Directeur des Recherches CNRS à l'Ecole Nationale Supérieure de Techniques Avancées (Palaiseau) d'avoir accepté d'examiner ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis reconnaissant à Monsieur J. LAJZEROWICZ, Professeur à l'Université de Grenoble I, d'avoir bien voulu présider mon jury de thèse, Monsieur H. SCHMIDT, Professeur à l'Institut des Nouveaux Matériaux de L'Université de Saarlandes (Allemagne) et Monsieur G. KIRCH, Professeur à l'Université de Metz qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail et d'accepter de le juger.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur G. MARNIER, Professeur à l'Université de Dijon qui a bien voulu juger ce travail et qui nous a gracieusement fourni les échantillons.

Je remercie Monsieur F. BREHAT, Professeur à l'Université de Nancy I qui a apporté une contribution importante à la réalisation de ce travail et accepté de participer au jury.

J'exprime une pensée amicale, pour leur soutien et encouragements, à l'égard de P. TCHOROWSKI, des Docteurs B. NSOM et P-J. PANET ainsi qu'à Madame M. VALLIN.

Mes remerciements et ma gratitude vont aussi à tous les membres du "C.L.O.E.S." qui ont contribué à une ambiance amicale et chaleureuse tout au long de la période de préparation de cette thèse. En particulier, que M. KEMICHE, M. ELBOUABDELLATTI, M. SOLTANI, H. HASSAN et W. FORTIN trouvent ici le témoignage de ma sincère amitié.

Enfin je remercie Madame J. ZAYER, secrétaire et Monsieur J.C. PETIT, Technicien du Laboratoire pour leur disponibilité et leur aide.

Introduction

L'orthophosphate de titanyl de potassium KTiOPO_4 (KTP) et composés isostructuraux sont des substances ferroélectriques couramment utilisées en optique non-linéaire notamment dans la génération de seconde harmonique des faisceaux laser intenses. En particulier KTP présente une combinaison optimale des caractéristiques le situant parmi les matériaux de référence pour le mélange d'harmoniques optiques et la modulation électro-optique.

Le travail présenté dans cette thèse est une contribution à l'étude des propriétés dynamiques et optiques non-linéaires des composés de la famille KTP par spectroscopie optique. L'intérêt de cette étude réside dans la compréhension des propriétés vibratoires de KTP par comparaison avec celles des composés isotypes ou d'autres substances telles que les composés de la famille KDP ou les composés de formule ABO_3 d'une part et les origines des non-linéarités optiques d'autre part.

Afin d'atteindre ces objectifs les spectres de diffusion Raman et de réflexion infra-rouge de KTP feront préalablement l'objet d'une analyse en terme de modes de vibration internes et externes associés aux mouvements des ions K, PO_4 et TiO_6 . Cette analyse sera toutefois complétée par la nécessité de tenir compte des interactions électrostatiques qui sont souvent responsables de la modification des règles de sélection qui se traduit par des déplacement de fréquences ou par l'apparition d'autres modes d'origine électro-optique.

Par ailleurs l'étude en fonction de la température de la diffusion Raman et de la réflexion infra-rouge révélera l'apparition d'une diffusion quasi-élastique (QE) largement étendue en fréquence traitée et interprétée sur la base d'un modèle de fonction réponse à une sonde lumineuse. Cette étude met en évidence le comportement du mode basse fréquence impliquant les mouvements des ions alcalins K; ce comportement se manifeste par un faible amollissement de ce mode dans la gamme des températures étudiées. Nous montrerons par une étude comparative des composés isotypes que ces deux propriétés (diffusion QE et mode mou) dépendent fortement de la composition chimique du cristal.

L'étude des origines des non-linéarités optiques permettra de relier le caractère polaire des modes mis en évidence par des fortes intensités en diffusion Raman aux coefficients électro-optique d'une part et de déterminer les différentes contributions des liaisons de KTP aux non-linéarités optiques intrinsèques d'autre part.

Notre mémoire se compose de six chapitres:

- Le chapitre A rappelle les propriétés connues des composés de la famille KTP en résumant les résultats antérieurs à notre travail en ce qui concerne le bilan des études spectroscopiques.

- Le chapitre B présente les principes de mesure et les dispositifs expérimentaux.
- Le chapitre C est consacré à des rappels de principes de base des modèles théoriques utilisés
- Le chapitre D concernant exclusivement les résultats de KTP regroupe quatre parties: la partie I présente les résultats expérimentaux qui sont analysés en détail dans la partie II. Dans la partie III, nous présenterons l'analyse et l'interprétation du spectre basse fréquence notamment la diffusion quasi élastique tandis que la partie IV est consacrée aux calculs des courbes de dispersion angulaires des modes.
- Le chapitre E est consacré à l'étude des propriétés dynamiques des autres composés isotopes de KTP.
- Au chapitre F nous présenterons les résultats ayant trait aux non-linéarités optiques.

CHAPITRE A : Rappels bibliographiques des travaux antérieurs menés sur KTP et isotopes.

La mise en oeuvre des phénomènes optiques non-linéaires (ONL) dans des dispositifs à haute technologie a suscité un grand besoin en matériaux non-linéaires présentant des caractéristiques optimales indispensables à leurs applications technologiques.

Les travaux de Zumsteg et al (1974) ont montré que le titanyl orthophosphate de potassium de formule chimique KTiOPO_4 (KTP) se trouvait être un des matériaux modèles en ONL les mieux adaptés pour la génération de seconde harmonique de faisceaux laser IR. En outre, la structure de ce matériau offre la possibilité de mettre en oeuvre, selon les substitutions réalisées, la synthèse de nouveaux composés tels que les composés à base de phosphate MTiOPO_4 ($M = \text{Rb}, \text{Tl}, \text{K}, \text{Na}$) et ceux à base d'arséniate MTiOAsO_4 ($M = \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Cs}, \text{K}$). Une autre isotypie, bien que moins courante, est également possible par substitution du titane par des métaux tels que vanadium, zirconium, germanium et étain ($\text{NaGeOPO}_4, \text{CsSnOAsO}_4$). Cette grande diversité de matériaux accessibles offre une opportunité excellente d'étudier le rôle joué par chacun des éléments constitutifs du point de vue fondamental (comme dans les propriétés physiques et structurales) comme du point de vue appliqué en ce qui concerne les propriétés optiques non-linéaires.

Dans ce chapitre nous faisons une synthèse succincte des principaux travaux réalisés par d'autres auteurs sur KTP et ses isotopes. Dans un premier temps, nous rappelons les propriétés structurales, diélectriques et de transition de phase; puis nous donnons un aperçu sur les travaux relatifs aux applications de KTP. Nous terminons par le bilan des études spectroscopiques réalisées sur cette famille de composés et ceci, antérieurement à notre étude. Nous précisons par la suite le but de notre travail.

I: Propriétés structurales, diélectriques et de transition de phase structurale (TPS).

II) Structure cristalline de KTP

Historiquement, la synthèse de KTP date des travaux d'Ouvrard (1890) qui décrivait les cristaux obtenus comme étant monocliniques et légèrement biaxes. En 1971, Masse et Grenier (1971) mesurent les paramètres de la maille cristalline de KTiOPO_4 (KTP), RbTiOPO_4 (RTP) et TiTiOPO_4 (TTP).

Cependant c'est à Tordjman et al (1974) que l'on doit le mérite de l'étude complète de la structure de KTP.

A la température ambiante, le KTP est de symétrie orthorhombique non centro-symétrique avec des groupes ponctuel et spatial respectivement $\text{mm}2$ (C_{2v}) et $\text{Pna}2_1$ (C_{2v}^9). Les paramètres de la maille cristalline sont: $a = 12,814 \text{ \AA}$; $b = 6,404 \text{ \AA}$ et $c = 10,616 \text{ \AA}$ d'où un volume de cellule unitaire $V_{\text{cell}} = 871,16 \text{ \AA}^3$. La maille élémentaire contient 8 unités de formule chimique KTiOPO_4 . Deux sites distincts de K aussi bien que de Ti et P y sont observés.

La structure de KTP contient des groupements PO_4 comme KDP et des groupements TiO_6 comme les pérovskites oxydiques ABO_3 . Celle-ci est décrite comme une chaîne tridimensionnelle d'octaèdres TiO_6 et de tétraèdres PO_4 reliés par leurs sommets et dont le développement bi-dimensionnel suivant les axes cristallins a et b de la séquence PO_4 et TiO_6 est présenté par la figure A1. Les octaèdres TiO_6 (site Ti1) alternent avec les tétraèdres PO_4 (site P2) le long de l'axe polaire c .

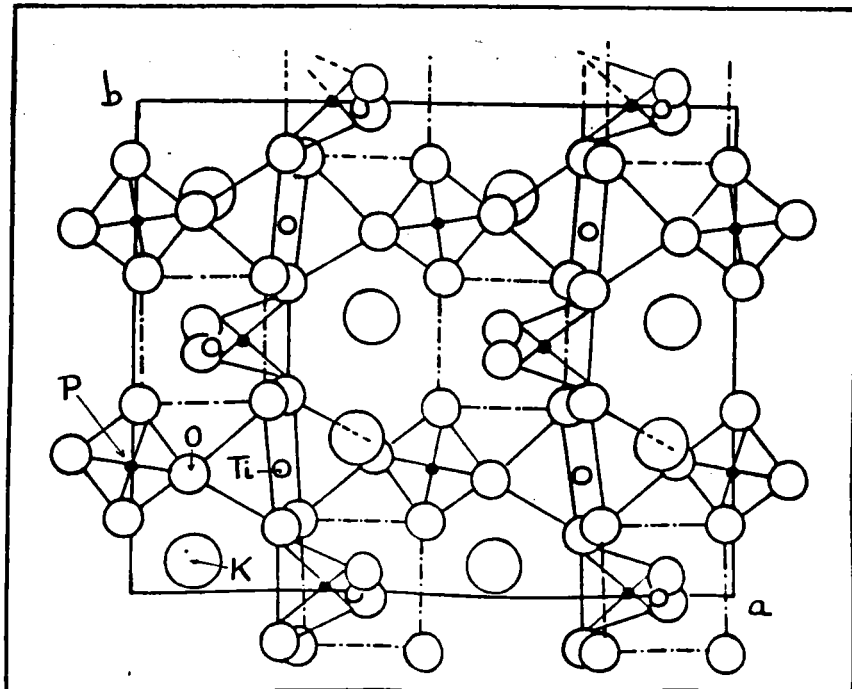
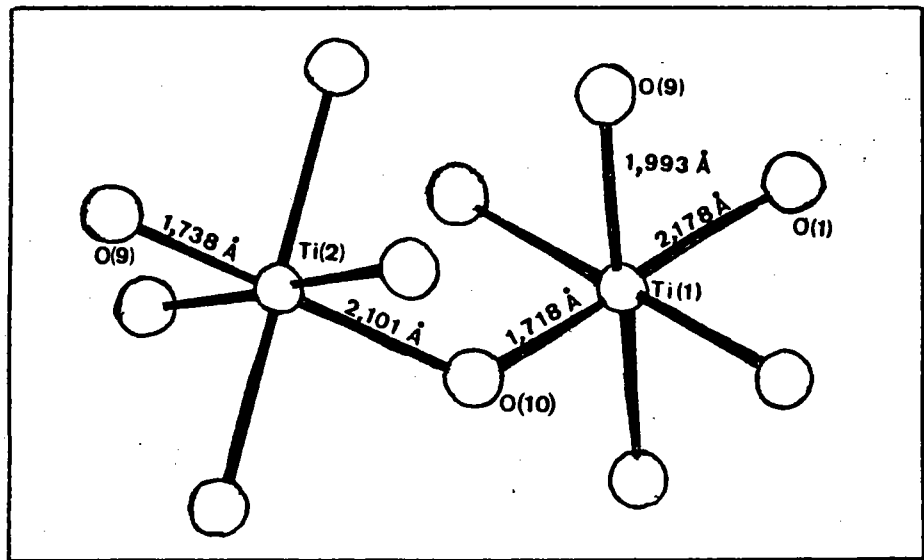


Figure A1: Projection de la structure de KTP sur le plan (a,b)
(Tordjman et al 1974)

Les octaèdres TiO_6 (sites Ti1 et Ti2) sont liés par leurs sommets, les sites d'oxygène O(T1) et O(T2) qui sont indépendants, n'appartenant à aucun tétraèdre PO_4 ; ces sites sont propres à chaque atome de titane. La figure A2 montre la file alternée $(\text{TiO}_6)_1-(\text{TiO}_6)_2$. Dans cette configuration les octaèdres TiO_6 sont déformés et se caractérisent par une liaison Ti-O longue distance (2,10 à 2,15 Å), une liaison courte distance (1,72 Å) et quatre liaisons de distance intermédiaire (1,95 à 2,07 Å). Par contre les tétraèdres sont moins déformés avec la liaison P-O moyenne (1,54 Å). Cet aspect présente un intérêt dans l'étude des raies Raman dues aux vibrations des groupes PO_4 .



FigureA 2: Représentation de la coordination des atomes Ti dans les sites Ti1 et Ti2 (Stucky et al 1989)

Les cations K^+ sont localisés dans des espaces vides de la structure, occupant deux positions par rapport à l'axe hélicoïdal 2_1 et sont respectivement entourés par huit et neuf atomes d'oxygène.

L'étude de la structure de KTP faite par Tordjman et al (1974) est confirmée et complétée par des études de densité électronique entreprises par Voloshina et al (1985), Hansen et Protas (1988) montrant aussi l'importance du rôle joué par la liaison courte distance Ti-O.

I12) Structure cristalline dans les autres composés de la famille KTP.

Des études analogues à celles de Tordjman et al (1974) montrent que les composés dérivés de KTP cristallisent également dans le système orthorhombique ($mm2$ (C_{2v}); $Pna2_1$ (C_{2v}^9)) à la température ambiante. Une revue détaillée de la structure de tous les composés de la famille KTP est publiée par Stucky et al (1989).

I2) Transition de phase structurale (TPS) et propriétés diélectriques.

I21) Résultats diélectriques en fonction de la température et TPS

Yanovskii et al (1986) ont étudié les propriétés de TPS des composés KTP, RTP et TTP par des mesures diélectriques à 1MHz en fonction de la température; ces mesures mettent en évidence des anomalies des constantes diélectriques ϵ_{33} des trois composés (figure A3). Cette étude montre que pour chaque composé, la TPS s'accompagne d'un changement de symétrie de la phase ferroélectrique (polaire) non-centrosymétrique $Pna2_1$ (C_{2v}^9) à la phase haute température (paraélectrique) centrosymétrique $Pnam$.

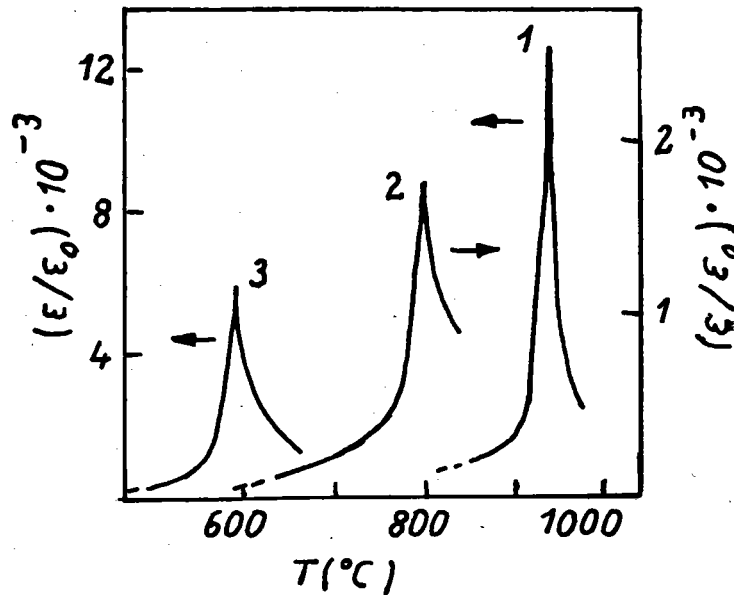


Figure A3: Comportement en fonction de la température des constantes diélectriques de KTP, RTP et TTP (Yanovskii et al 1986) (1): KTP; (2): RTP; (3): TTP

La symétrie attribuée à la phase haute température est en désaccord avec les études récentes de Thomas et al (1990) et Harrisson et al (1989) portant respectivement sur les cartes de densité électronique et la diffraction des neutrons identifiant la symétrie de la phase haute température au groupe spatial centro-symétrique Pnan.

Yanovskii et al (1986) ont caractérisé cette TPS comme étant de type displacif et de second ordre, ce qui a été confirmé par les mesures diélectriques faites sur RTP par Wang et al (1991).

Récemment Bierlein et al (1989) ont mis en évidence une TPS de même type dans KTA par des mesures de capacité à 1MHz en fonction de la température.

Pour tous ces composés, la TPS semble être décrite par une loi de Curie-Weiss. Dans le tableau (TA2) sont présentées les constantes de Curie et les températures de transition de KTP et ses isotypes.

	T _c (K)	C (K)
KTiOPO ₄	1207 (a)	10 ⁵ (a)
RbTiOPO ₄	1062 (a)	6,4.10 ⁴ (a)
	1002 (b)	6,5.10 ⁴ (b)
TiTiOPO ₄	854 (a)	6,5.10 ⁴ (a)
KTiOAsO ₄	1153 (c)	-

Tableau TA1: Températures et constantes de Curie de KTP et isotypes

(a): Yanovskii et al (1986)

(b): Wang et al (1991)

(c): Bierlein et al (1989)

I22) Comportement en fréquence des constantes diélectriques.

Différents auteurs (Yanovskii et al 1986, Bierlein et al 1986, 1989, Kalesienskas et al 1982 et Wang et al 1991) ont entrepris sur KTP et RTP des études de dispersion des constantes diélectriques dans un domaine de fréquence allant de 1kHz à 3GHz conduisant aux principaux résultats suivants:

- mise en évidence des fluctuations diélectriques anisotropes concernant notamment les composantes (zz) des constantes et pertes diélectriques dans le domaine des résonances piézo-électriques (Bierlein et al 1986). L'origine de ces pertes a été attribuée par Kalesienskas et al (1982) aux effets de relaxation d'une part et à la conductivité ionique d'autre part.
- dispersion diélectrique de ϵ_{33} de KTP obéissant à la distribution des temps de relaxation de type Cole-Cole et dont le paramètre α exprimant l'étendue de cette distribution vaut 1/3 pour ce composé.

- le diagramme des impédances complexes associé à la dispersion diélectrique de ϵ_{33} de RTP, étudié par Wang et al (1991), présente une déviation de $9,9^\circ$ par rapport à celui de Debye pur (figure A4). Ce comportement est équivalent à celui observé dans le cas de KTP. Dans les deux cas (KTP et RTP), l'origine de ce comportement a été attribuée par les auteurs à la conductivité ionique

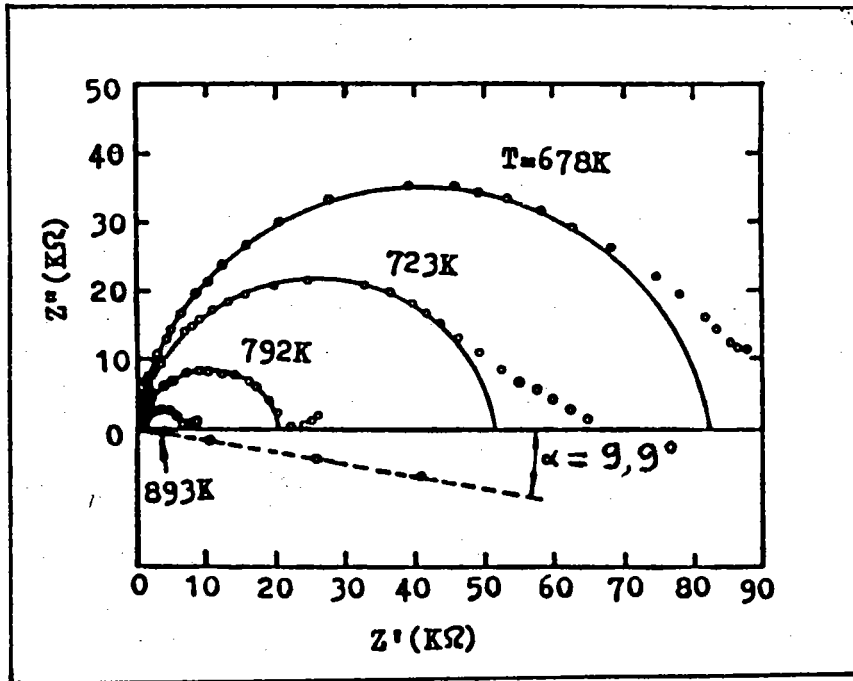


Figure A4: Diagramme d'impédance complexe en fonction de la fréquence de la composante (zz) de la constante diélectrique de RTP (Wang et al 1991)

Remarque: Bierlein et al (1989) ont observé entre 10Hz et 1MHz une différence dans le comportement en fréquence des constantes diélectriques selon la méthode de croissance employée (méthode hydrothermale (KTP-H), méthode des flux (KTP-F)). Cette différence de comportement se manifeste par les faits suivants:

- dans le composé KTP-F, les valeurs des parties réelle (ϵ'_{33}) et imaginaire (ϵ''_{33}) présentent moins d'écart et à 1MHz environ, on observe un changement de pente de ϵ'_{33} qui devient plus grand que ϵ''_{33} .
- dans le composé KTP-H, l'écart entre les valeurs de ϵ'_{33} et ϵ''_{33} augmente avec la fréquence. Ces remarques sont illustrées par la figure A5

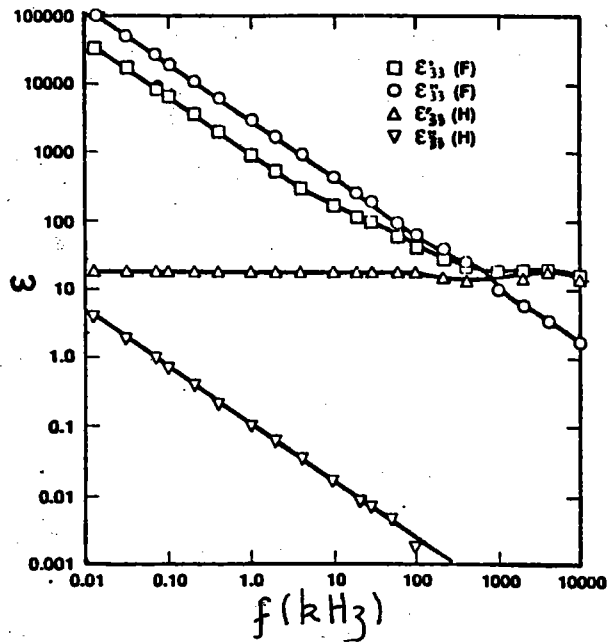


Figure A5: Comportement en fonction de la fréquence des constantes diélectriques ϵ'_{33} et ϵ''_{33} de KTP-H et KTP-F (Bierlein et al 1989)

I23) Comportement diélectrique spécifique

Il résulte des mesures diélectriques en fonction de la fréquence et de la température faites sur KTP et sur RTP respectivement par Yanovskii et al (1986) et Wang et al (1989) un comportement diélectrique spécifique à ces composés. En effet ces auteurs ont observé:

- dans l'évolution en fonction de la température de la constante $\epsilon_{33}(\omega, T)$ de KTP entre 200 et 700°C une anomalie fortement anisotrope avec un maximum secondaire autour de 600°C; cette anomalie est amplifiée quand la fréquence décroît de 3GHz à 60MHz (figure A6)
- un comportement analogue concernant l'évolution en fonction de la température de la composante ϵ correspondant à l'axe polaire de RTP (figure A7).

Nous remarquons que dans le cas de KTP, l'anomalie diélectrique s'installe à des fréquences relativement plus élevées que dans le cas de RTP. Ce comportement a été attribuée par Yanovskii et al 1986 aux effets de relaxation des ions K^+ . Cet aspect sera considéré dans l'étude de la diffusion quasi-élastique de lumière de KTP.

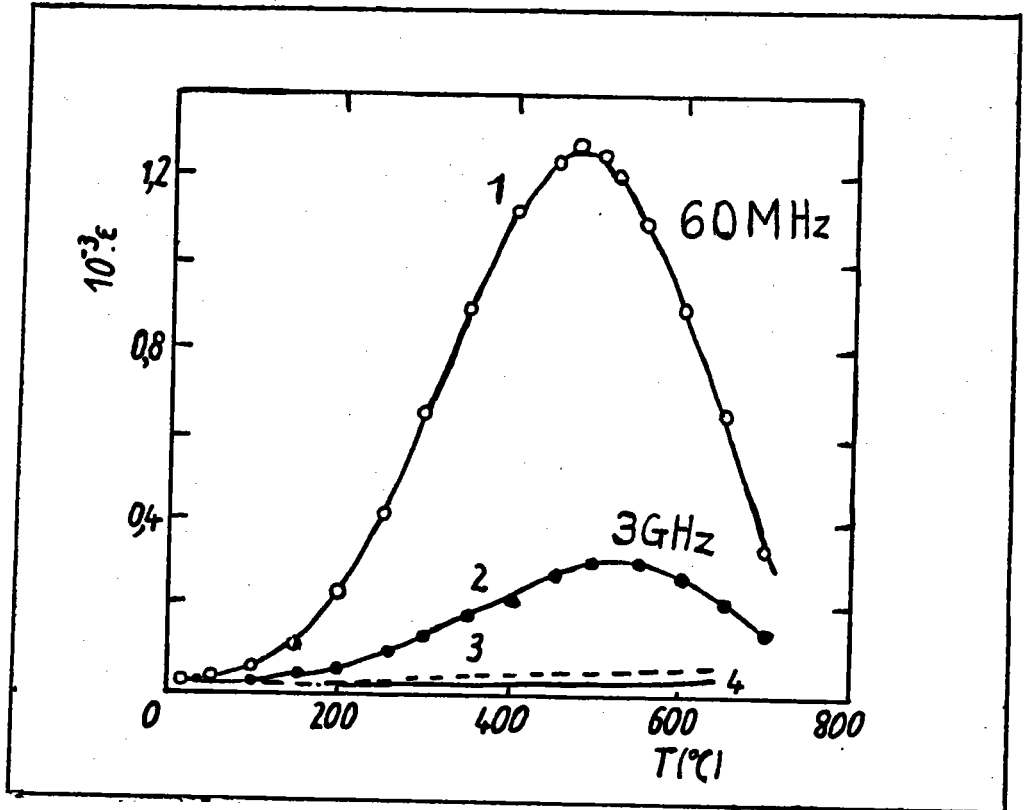


Figure A6: Evolution en fonction de la température et de la fréquence des constantes diélectriques de KTP. (Yanovskii et al 1986).

(1): ϵ_{33} à 60MHz; (2): ϵ_{33} à 3GHz; (3): ϵ_{22} ; (4): ϵ_{11}

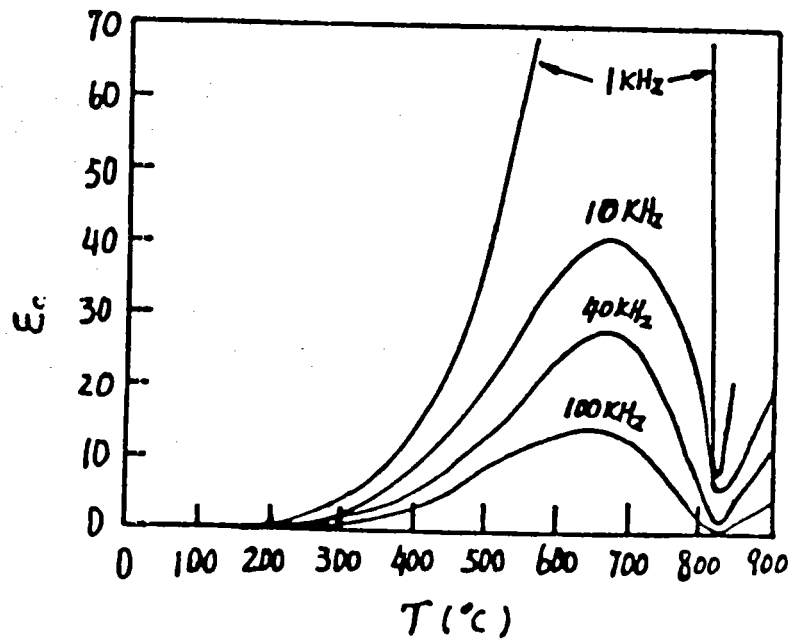


Figure A7: Comportement en fonction de la température et de la fréquence des constantes diélectriques de RTP. (Wang et al 1991).

I24) Propriétés polaires et ferroélectriques

Comme nous l'avons vu, la phase basse température du composé KTP est ferroélectrique, l'axe c étant l'axe polaire. Cependant ce cristal n'est pas ferroélectrique dans le sens conventionnel du terme puisque l'inversion du sens du vecteur polarisation semble impossible à réaliser selon Mangin et al 1987 du fait de l'intense force coercitive et de la conduction ionique.

I241) Propriétés ferroélectriques

Les travaux visant à mettre en évidence les domaines ferroélectriques dans KTP sont controversés. En effet, l'étude faite par Zumsteg et al (1976) conduit ces auteurs à postuler que si les domaines ferroélectriques existent, ils seraient orientés à 180° . Remarquons que ce fait n'est pas gênant pour étudier l'anisotropie des spectres de diffusion Raman de KTP.

Par ailleurs, notons que Loiacono et al (1988) ont observé que l'apparition de certains domaines ferroélectriques de formes complexes dépend plutôt du processus de croissance du cristal.

Remarque: l'inversion des domaines ferroélectriques a été aussi observée dans les composés solutions solides obtenus par échange des ions K et Rb (Laurell et al 1992).

I242) Propriétés polaires

Il résulte de ce qui précède, que les mesures directes de la polarisation spontanée sont difficiles à mettre en oeuvre; cependant Shaldin et al (1990) ont déterminé indirectement le comportement en fonction de la température de cette polarisation dans les cas suivants:

- basse température: l'évolution en fonction de la température de la polarisation spontanée, ΔP_s , entre 4,2 et 260K est mesurée en déterminant les charges pyroélectriques. Cette évolution reportée par la figure A8, présente une anomalie au voisinage de 200K similaire à celle observée par Kalesienskaskas et al (1982).
- haute température: le comportement en fonction de la température de la polarisation spontanée est indirectement mesuré par l'intermédiaire de la biréfringence spontanée (figure A9). Le fait que ΔP_s soit continu jusqu'à la température de transition confirme la nature second ordre de la TPS subie par le cristal KTP.

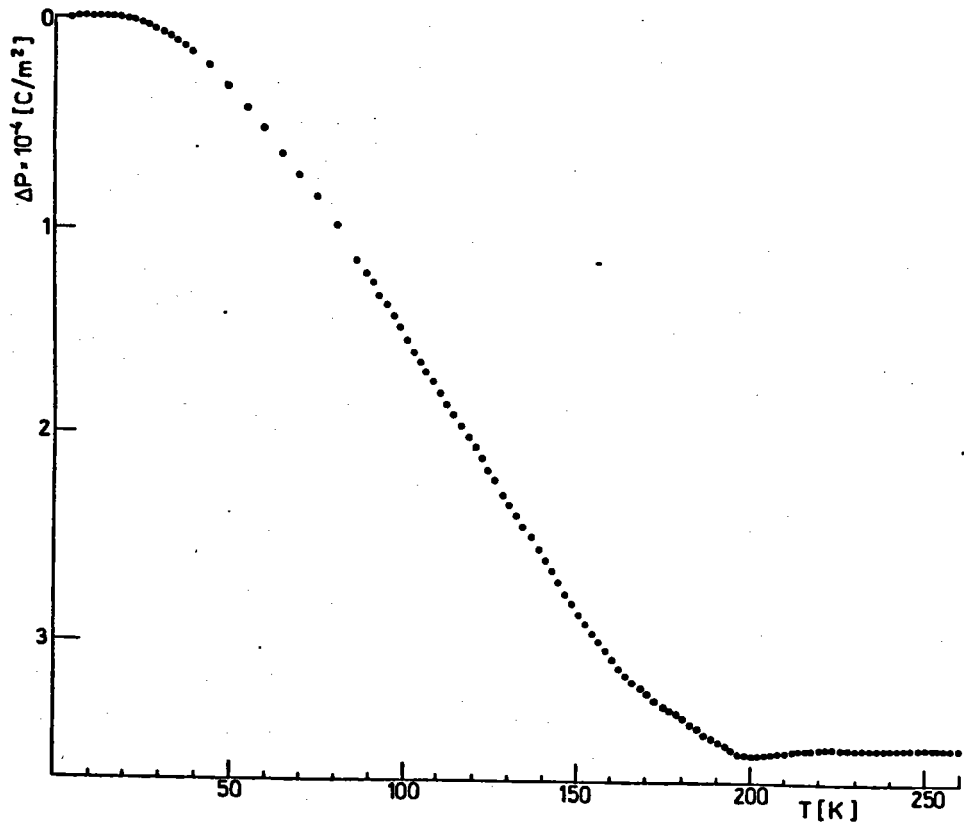


Figure A8: Evolution en fonction des basses températures (4,2-260K) de la variation de la polarisation spontanée. On peut noter l'anomalie au voisinage de 200K.
(Shaldin et al 1990)

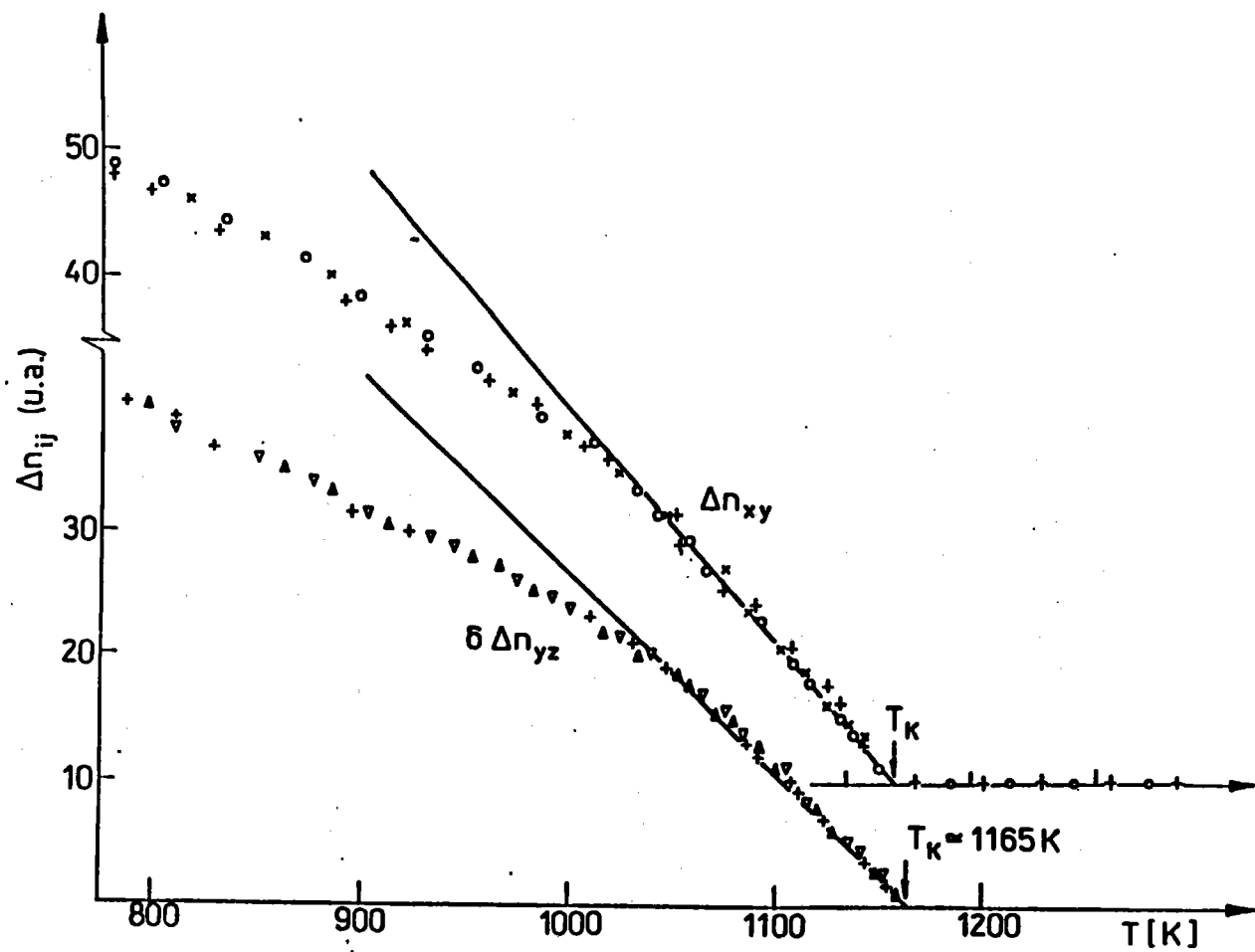


Figure A9: Evolution en fonction de la température de la variation de la biréfringence spontanée proportionnelle à celle de la polarisation spontanée (Shaldin et al 1990)

II: Propriétés optiques non-linéaires

Le cristal KTP et certains de ses isotopes trouvent de multiples applications dans le domaine de l'optique non-linéaire. Dans cette section nous allons rappeler brièvement les performances non-linéaires de ce matériau et des composés isostructuraux plus particulièrement la génération de seconde harmonique (GSH), le mélange d'ondes, les effets électro-optiques (E/O) et les propriétés de guidage d'ondes.

Les notions en optique non-linéaire et en électro-optique que nous utiliserons dans cette section sont rappelées avec plus de détail en annexe de ce rapport.

II1) Propriétés de GSH

Une des applications optique non-linéaire de KTP est la GSH des faisceaux intenses des systèmes laser dopés au Néodyme (Nd) émettant généralement dans le proche infrarouge (1,06 μ m). Ce cristal est un des plus performants pour cette application en raison de la combinaison optimale des différentes propriétés.

(i) Coefficients de susceptibilité de second ordre (d_{ijk})

Ce composé présente des fortes valeurs des coefficients de susceptibilité NL du second ordre (Zumsteg et al 1976) et qui sont en outre comparables à des coefficients d'autres composés doubleurs de fréquence performants tels que LiBO₃ (LBO) et KNbO₃ appartenant comme KTP au groupe ponctuel orthorhombique mm2 à l'ambiante (tableau TA2)

	d_{15} (pm/V)	d_{24} (pm/V)	d_{31} (pm/V)	d_{32} (pm/V)	d_{33} (pm/V)
KTP (a)	6,1	7,6	6,5	5	13,7
KNbO ₃ (b)	16,5	17,1	15,8	18,3	27,4
LBO (c)	1,1	-1,2	1,1	-1,2	-0,06

Tableau TA2: Coefficients de GSH de KTP, KNbO₃ et LBO

(1): Zumsteg et al 1976

(2): Baumert et al 1985

(3): Kaschke et 1989

(ii) Propriétés d'accord de phase

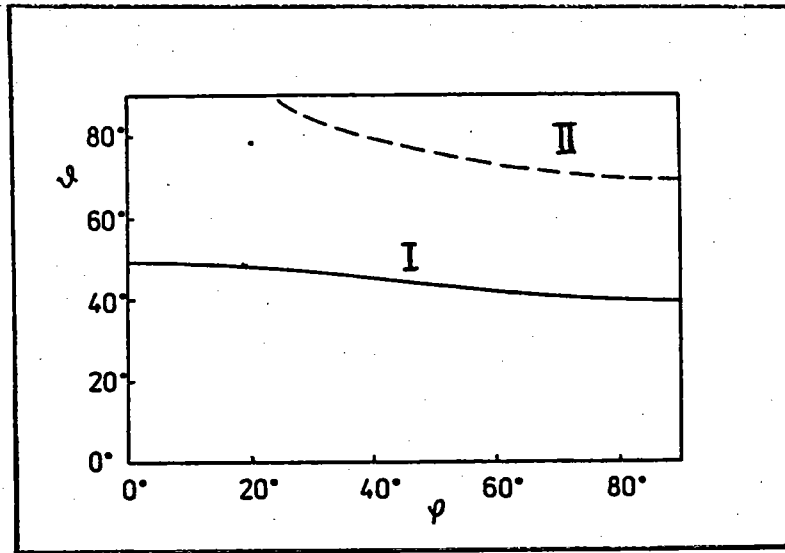


Figure A10: Angles d'accord de phase critiques de types I et II (Kaschke et al 1989)

Les coefficients ONL (d_{ijk}) effectifs de ce cristal sont améliorés par les conditions d'accord de phase. Différents auteurs (Liu et al 1982, Yao et al 1984, Fan et al 1987, Kato et al 1988 et Kaschke et al 1989) ont montré que les conditions d'accord de phase critiques sont accomplies dans KTP pour les deux types d'interaction (type I et II). Les angles d'accord de phase critiques $\theta(\varphi)$ (où θ et φ représentent les coordonnées polaires dans l'espace) calculés par Yao et al (1984) puis par Kaschke et al (1989) sont reportés par la figure A10.

L'angle de pseudo-double réfraction ("walk-off") de ce cristal atteint sa valeur minimale correspondant à l'interaction de type II pour lequel d_{eff} est maximal pour $\theta=90^\circ$.

En dehors de ces deux propriétés fondamentales à la GSH, KTP réunit d'autres propriétés remarquables lui conférant le caractère de doubleur exceptionnel. Parmi ces propriétés on distingue:

- le seuil de dommage optique qui, combiné à une faible absorption à environ $1\mu\text{m}$, a permis de mettre en oeuvre le doublage intra-cavité avec un fort rendement quantique (80%) (Perkins et al 1987)
- la stabilité thermique;
- la stabilité en longueur d'onde du faisceau harmonique (Liu et al 1982);

Une étude détaillée des propriétés de GHS dans KTP est donnée par Bierlein et al (1989). D'autres expériences de GHS menées sur KTA (Brahimi et al (1989)) et sur les solutions solides $A_xB_{1-x}\text{TiOAsO}_4$ ($A, B = \text{K, Rb, Cs}$) (Boulanger et al 1990) prouvent que les composés isotypes de KTP sont également compétitifs du point de vue de la GSH.

II2) Autres propriétés optiques non-linéaires

Bien que le succès principal de KTP réside principalement dans le doublage efficace de type II de la radiation YAG:Nd de longueur d'onde $1,06\text{ }\mu\text{m}$, d'autres processus de second ordre de mixage d'ondes tels que la génération de fréquence somme (GFS) et l'oscillation paramétrique optique (OPO) sont étudiés sur ce composé.

II21) Génération de fréquence somme (GFS)

Baumert et al (1987) ont observé la GFS lorsque les radiations incidentes de longueurs d'onde 1064 nm et 809 nm interagissent dans le cristal KTP produisant un faisceau de longueur d'onde de 459 nm dans les conditions d'accord de phase non-critiques de type II. Lors de cette expérience, ces auteurs ont mis en évidence un intervalle de température de 348°C pour lequel ce matériau peut être utilisé. Cet intervalle de température est reporté par la figure A12 présentant l'évolution en fonction de la température de la puissance de l'onde générée par somme de fréquence.

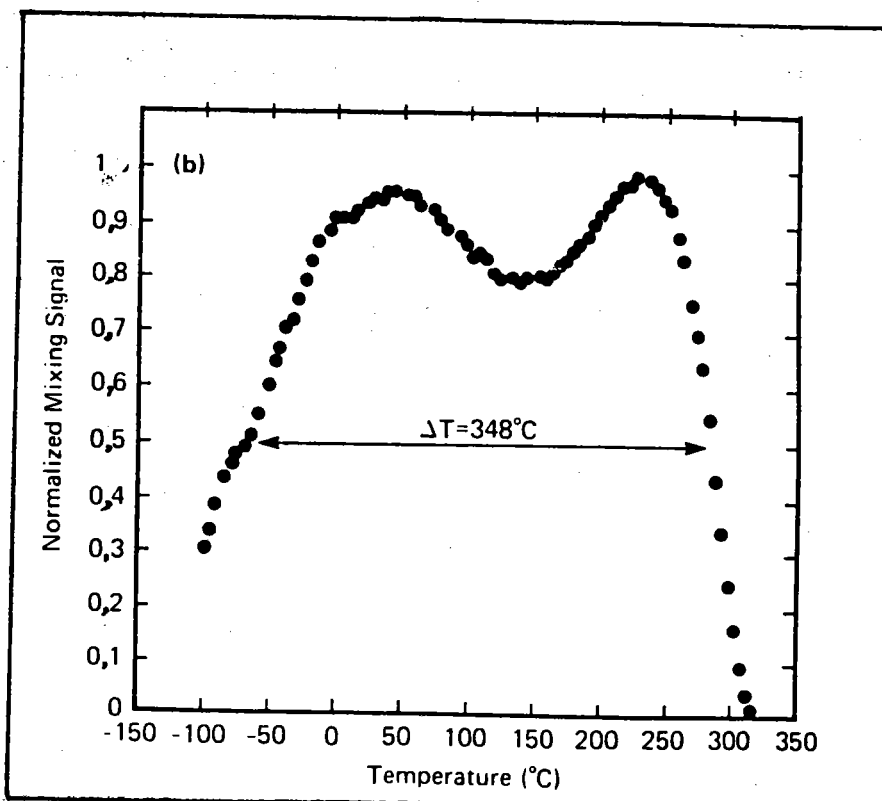


Figure A12: Evolution en fonction de la température de la puissance de l'onde générée par GFS dans KTP (Baumert et al 1987)

II22) Oscillation paramétrique optique (OPO)

L'emploi des équations de Sellmeier a permis d'exploiter d'autres phénomènes ONL dans KTP notamment l'oscillation paramétrique optique (OPO).

Vanherzeele et al (1988) ont obtenu l'OPO sur KTP en adoptant l'accord de phase de type II, c'est à dire l'interaction des ondes signal et "idler" dans les plans xz et yz, la source lumineuse étant la raie à 526 nm obtenue en doublant le laser Nd:YLF.

En outre, ces auteurs montrent que le signal d'OPO sur KTP à la longueur d'onde source de 526 nm est accordable en phase angulairement de 0,60 μm à 4,3 μm . Par conséquent, le KTP peut être utilisé comme source de longueurs d'onde accordables sur une largeur de bande de 0,71 μm environ. A titre d'exemple de comparaison pour LiNbO_3 , la bande correspondante s'étend de 0,68 à 2,36 μm .

II23) Effets électro-optiques (E/O)

II231) Coefficients électro-optiques

Le composé KTP présente également des potentialités dans les applications E/O à cause du fait que les coefficients E/O (tableau TA3) de ce matériau, mesurés par Massey et al (1980), puis par Bierlein et al (1986) sont comparables aux coefficients des matériaux typiques utilisés dans la modulation E/O tels que KDP, LiIO_3 , LiNbO_3

Coefficients électro-optiques	r_{51} (pm/V)	r_{42} (pm/V)	r_{13} (pm/V)	r_{23} (pm/V)	r_{33} (pm/V)	r_{c1} (pm/V)	r_{c2} (pm/V)
basse fréquence (1-10MHz)	7,3	9,3	9,5	15,7	36,3	28,6	22,2
haute fréquence (> 10 MHz)	6,9	8,8	8,8	13,8	35	27	21,5

Tableau TA3: Coefficients E/O de KTP (Bierlein et al 1986 et 1989)

Les coefficients r_{c1} et r_{c2} sont les coefficients effectifs utilisés en modulation d'amplitude de faisceaux laser se propageant respectivement le long des axes y et x. Par ailleurs les coefficients E/O de KTA (voir chapitre E) mesurés par Bierlein et al (1989) présentant des modules supérieurs à ceux relatifs au KTP attestent les performances du composé KTiOAsO_4 du point de vue de la modulation E/O.

II232) Comportement en fonction de la température et de la fréquence des coefficients E/O

Massey et al (1980) ont étudié le comportement en fonction des basses fréquences ($\leq 1\text{MHz}$) des coefficients E/O de KTP et en ont conclu que ce composé ne présentait pas des effets de résonance acoustique importants. Ceci a été confirmé par Bierlein et al (1986) qui ont montré que la réponse du coefficient r_{c1} en fonction de la fréquence du champ électrique inducteur reste constante excepté dans le domaine des résonances piézo-électriques (1-10MHz) où l'on observe des fluctuations de ce coefficient (figure A13).

Par ailleurs l'étude du comportement en fonction de la température des coefficients r_{ijk} et plus particulièrement r_{c1} révèle que ces coefficients ne dépendent pas de la température jusqu'à 900K (Bierlein et al 1986).

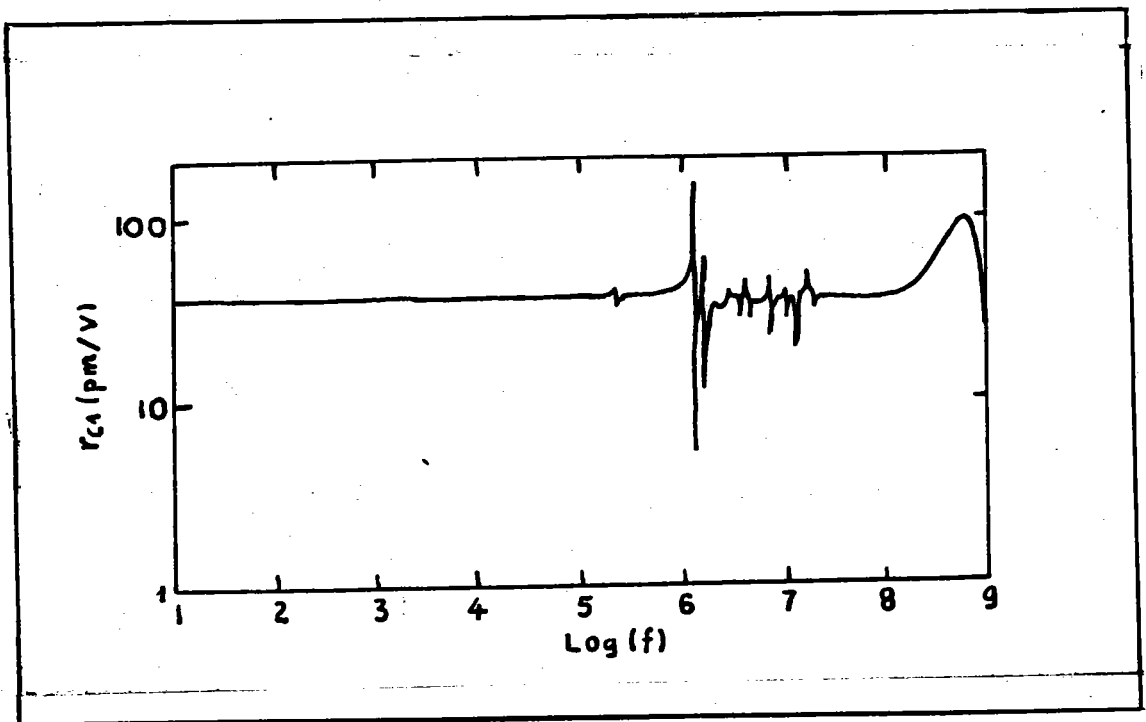


Figure A13: Evolution en fonction de la fréquence du coefficient E/O de modulation (Bierlein et al 1986)

II24) Propriétés de guidage d'ondes

Le guide d'onde à base de KTP consiste en un cristal ONL de KTP à la surface duquel est déposé un dopant formant ainsi une région dont l'indice de réfraction est supérieur à celui du cristal. Ce type de guidage peut-être contrôlé par l'application d'un champ électrique modulant l'indice de réfraction par l'effet électro-optique (E/O) du premier ordre ou effet Pockels.

La fabrication des guides d'ondes sur substrats KTP et composés isotypes repose sur deux procédés:

- on exploite la conductivité ionique pour créer des zones de formule $\text{Rb}_x\text{K}_{1-x}\text{TiOPO}_4$ d'indice de réfraction différent de celui du substrat. La fabrication et la caractérisation de tels guides est publiée par Bierlein et al 1989.
- la croissance par la phase liquide épitaxiée permet d'obtenir des guides d'onde avec des canaux de formule $\text{KTiOP}_x\text{As}_{1-x}\text{O}_4$ (Cheng et al 1991). L'intérêt de ce processus réside dans le fait qu'on minimise les fluctuations d'indice de réfraction due à l'échange d'ions pouvant induire une certaine dispersion. Rappelons que les utilisations potentielles de ces guides sont nombreuses et ne cessent de faire l'objet de publications.

III: Bilan des études spectroscopiques

Cette section est consacrée au bilan des études concernant exclusivement les aspects dynamiques faites par d'autres auteurs et visant à déterminer les propriétés vibratoires du composé KTP antérieurement à notre travail. Nous focalisons sur les techniques de spectroscopie optique tels que la diffusion Raman, la réflexion infrarouge (IR) qui permettent de déterminer les énergies des phonons au centre de la zone de Brillouin.

III1) Symétrie de vibrations des modes pour la structure de KTP

Voloshina et al (1984) ont montré qu'au centre de la zone de Brillouin c'est à dire pour les longueurs d'ondes infinies, les représentations irréductibles des modes de vibration des phonons optiques dans le groupe ponctuel orthorhombique $mm2$ s'écrivent:

$$\Gamma_{vib} = 47A_1(x, y, z) + 48A_2(x, y) + 47B_1(x, y) + 47B_2(y, z) \quad (1)$$

A_1 , B_1 , B_2 et A_2 sont les représentations irréductibles des modes. Comme les fonctions de base associées à ces représentations irréductibles se présentent sous la forme des éléments de tenseur, toutes ces représentations sont par conséquent actives en Raman tandis que les représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 dont les fonctions de base associées se transformant comme des vecteurs sont actives en infrarouge avec des moments dipolaires respectivement orientés le long des axes z , x et y . Les tenseurs de diffusion Raman associés à ces représentations irréductibles s'écrivent sous la forme:

$$A_1 = \begin{pmatrix} a & \cdot & \cdot \\ \cdot & b & \cdot \\ \cdot & \cdot & c \end{pmatrix}; \quad B_1 = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & d \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ d & \cdot & \cdot \end{pmatrix}; \quad B_2 = \begin{pmatrix} \cdot & \cdot & e \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & e & \cdot \end{pmatrix}; \quad A_2 = \begin{pmatrix} \cdot & f & \cdot \\ f & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix} \quad (2)$$

III2) Spectroscopie infrarouge

Les figures A14 et A15 représentent les spectres de réflectivité IR de KTP de symétries A_1 ($E//c$) et B_2 ($E//b$) mesurés à 7K entre 0-400 cm^{-1} d'une part et 300K entre 400 et 4000 cm^{-1} d'autre part par Wyncke et al (1987). Les modes de vibrations situés à 56, 58, 145, 166, 311, 390 et 465 cm^{-1} dans le spectre de symétrie A_1 ne sont pas observés dans le spectre de symétrie B_2 . En revanche le mode basse fréquence activé à 80 cm^{-1} pour le spectre de symétrie B_2 n'est pas

En revanche le mode basse fréquence activé à 80 cm^{-1} pour le spectre de symétrie B_2 n'est pas observé sur le spectre de symétrie A_1 . Les autres modes activés dans les deux spectres diffèrent par leur niveau de réflexion.

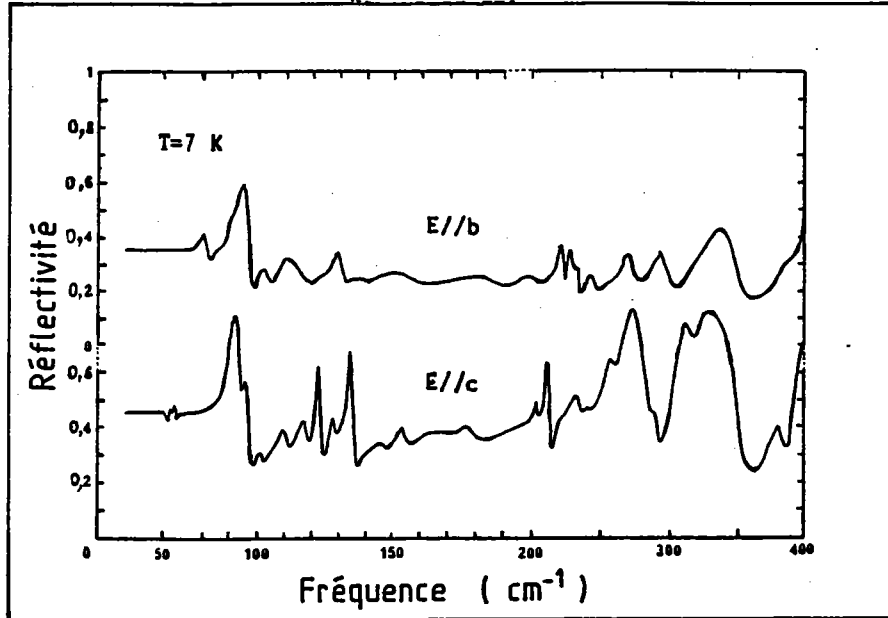


Figure A14: Spectres de réflectivité à 7K (wyncke et al 1987)

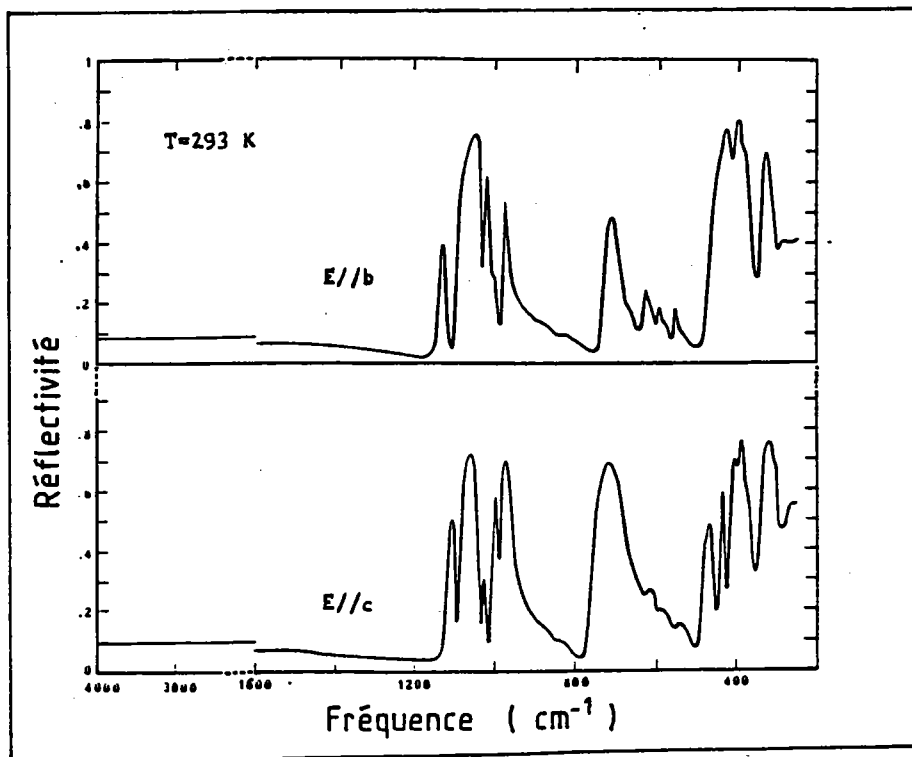


Figure A15: Spectres de réflectivité mesurés à 300K (Wyncke et al 1987)

III3) Diffusion Raman

III31) Spectre Raman de KTP à température ambiante.

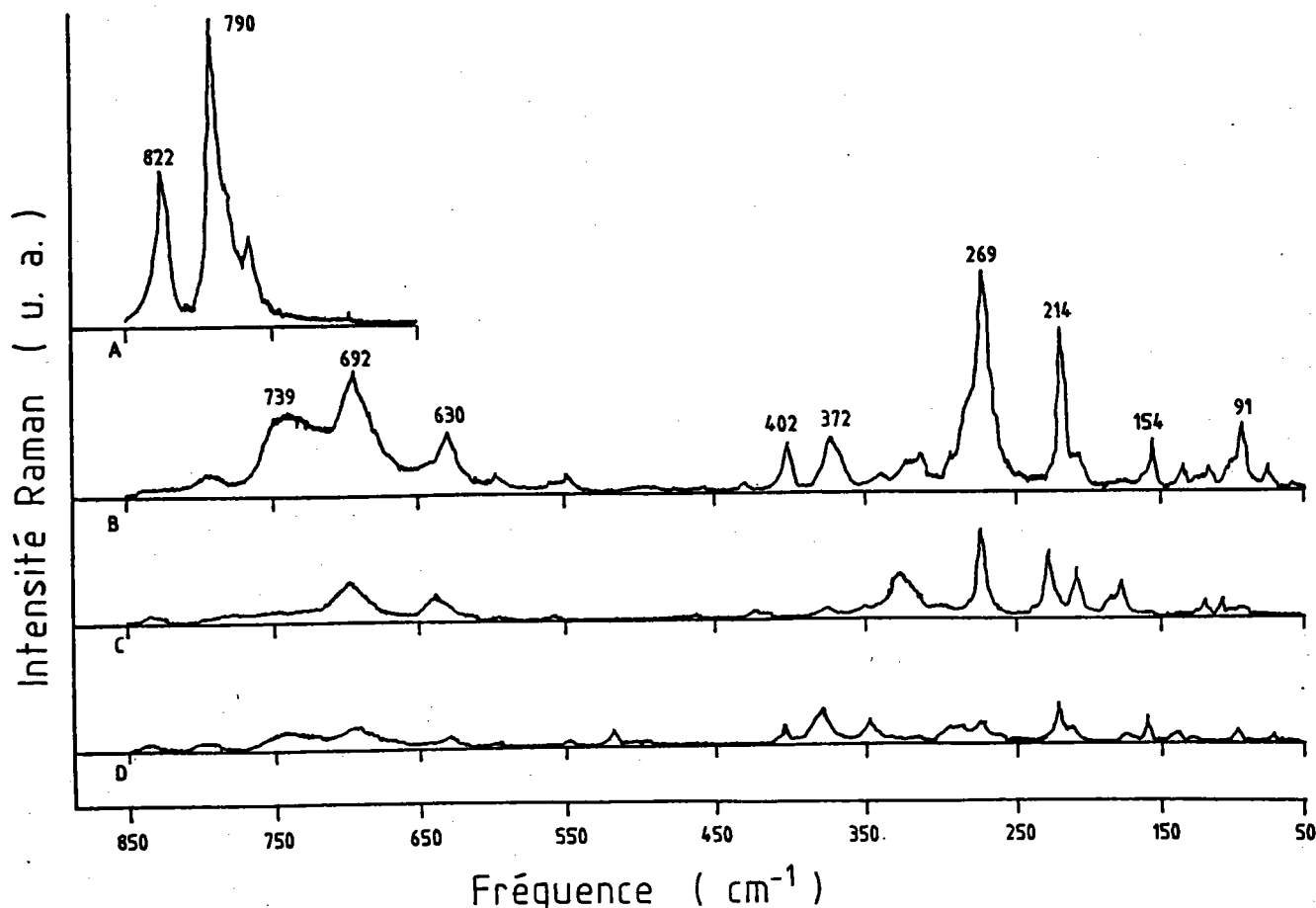


Figure A16: Spectres Raman de KTP à 300K. En encart spectre de LiIO_3 donné pour comparaison (Massey et al 1980)

A: Spectre de LiIO_3 donné pour comparaison; B: Composante zz du spectre de KTP
C: Composante zy du spectre de KTP; D: Composante zx du spectre de KTP.

Les spectres Raman mesurés à la température ambiante sur KTP par Massey et al (1980) présentent des intensités intégrées de diffusion plus importantes que celles du composé LiIO_3 considéré jusqu'alors comme la référence des cristaux inorganiques sources de raies Raman stimulé (figure A16).

En particulier les raies situées à 270 cm^{-1} et 700 cm^{-1} du spectre de KTP orienté selon la configuration géométrique correspondant à l'élément (zz) du tenseur de diffusion sont

respectivement 70% et 40% plus intenses que celle diffusé par le mode de fréquence 790 cm^{-1} observé sur le spectre de LiIO_3 . Ces auteurs remarquent, en outre, que cette configuration correspond à celle associée aux processus de GSH et GFS.

L'anisotropie des spectres Raman de KTP a été confirmée par Garmash et al (1985) qui ont, par ailleurs, sommairement attribué les bandes $350 - 400\text{ cm}^{-1}$ et $900 - 1300\text{ cm}^{-1}$ d'une part et les bandes $400 - 500\text{ cm}^{-1}$ et $700 - 800\text{ cm}^{-1}$ d'autre part aux modes impliquant respectivement les vibrations des groupements PO_4 et TiO_6 . Cet aspect sera étudié en détail au chapitre D.

III32) Spectre Raman en fonction de la pression

Le spectre Raman de KTP de symétrie A_1 fonction des pressions hydrostatiques est mesuré par Kouroukoulis et al (1987) de la pression atmosphérique jusqu'à 17 GPa. Ces auteurs ont observé une séquence de deux TPS:

- la première TPS apparaissant à la pression critique de 5,4 GPa est caractérisé par le mode mou localisé à 56 cm^{-1} dans les conditions normales de température et de pression. Ce mode mou présente un saut à la pression critique indiquant ainsi la nature premier ordre de cette transition confirmée par la suite par Allan et al (1992). En outre aucune loi de type Curie-Weiss n'est vérifiée de part et d'autre de la pression critique.
- La seconde TPS de type ferroélectrique paraélectrique pour la pression critique de 10 GPa n'est pas étudiée en détail par les auteurs.

III4) Conclusions et objet de notre étude

Au cours de ce chapitre, nous avons rappelé les propriétés remarquables de KTP et ses isotopes. Celles-ci concernent différents aspects:

- du point de vue structural, le caractère "ouvert" de la structure cristalline de KTP présente des avantages qui ne se limitent pas seulement à la synthèse de diverses combinaisons de solutions solides mais permettent aussi la fabrication des guides d'onde soit par échange d'ions soit par croissance de couches minces épitaxiées. D'autre part, contrairement au cas des pérovskites oxydiques, ce composé et certains de ses isotopes présentent des transitions ferroélectriques à haute température dont les mécanismes transitionnels ne sont pas encore, à notre connaissance, bien compris. En vertu de la mobilité des ions alcalins (K, Rb, Tl), cette famille de composés présente aussi une conductivité ionique quasi-unidimensionnelle dans la direction de l'axe ferroélectrique.
- du point de vue diélectrique, la "bosse" observée dans l'évolution en température de la composante diélectrique ϵ_{33} a été attribuée aux relaxations des cations alcalins. La dispersion en fréquence des constantes diélectriques étudiées pour KTP et RTP montre que ces relaxations sont décrites par un modèle de relaxation de Debye généralisé par une distribution des temps de relaxation de type Cole-Cole.
- du point de vue dynamique, les spectres de vibration des composés de cette famille sont complexes et n'ont pas fait, jusqu'ici, l'objet d'une interprétation rigoureuse. En outre, au début de notre travail, aucun résultat concernant le comportement du spectre Raman en fonction de la température n'était publié dans le but de comprendre les dynamiques liées aux TPS en complément des travaux de Kouroukoulis et al (1987)
- du point de vue des propriétés ONL, ce matériau réunit les caractéristiques optimales pour les applications ONL telles que la GSH, GFS, l'OPO, l'électro-optique et le guidage d'ondes. Parmi ces caractéristiques, on distingue le seuil de dommage optique, les coefficients des non-linéarités optiques et les conditions d'accord de phase. Remarquons enfin que l'origine des mécanismes physiques responsables de ces non-linéarités optiques dans KTP n'est pas suffisamment bien comprise.

Objet de notre étude

Dans ce travail nous nous proposons d'atteindre les objectifs suivants:

- comprendre les propriétés vibratoires de KTP par le biais des spectroscopies optiques telles que les diffusions Raman et Brillouin et la réflexion infra-rouge (chapitre D). Pour ce faire nous assignons les modes de vibration impliquant les groupements moléculaires de KTP dans le cadre

de la description des modes internes d'une part et les modes externes impliquant les vibrations des groupements moléculaires et les ions alcalins d'autre part.

- étudier les mélanges des modes dûs aux interactions électrostatiques et qui ont pour effet la modification des règles de sélection du spectre Raman. A cet effet nous montrerons expérimentalement et théoriquement que ces spectres dépendent de la direction du vecteur de propagation du phonon. Du point de vue expérimental, nous rendrons compte de ce type de comportement en étudiant les spectres Raman enregistrés selon la propagation du vecteur d'onde du phonon le long des directions cristallographiques différentes. Dans l'approche théorique nous calculerons les courbes de dispersion angulaire des modes mélangés de type A_1-B_1 ou B_1-B_2 en utilisant le modèle phénoménologique de Shapiro et Axe (1972). Les résultats des calculs seront confrontés aux résultats de diffusion Raman à angle droit.

- interpréter le comportement en fonction de la température de la partie basse fréquence du spectre Raman de KTP notamment la diffusion quasi-élastique et le phonon basse fréquence. Les spectres de symétrie A_1 seront ajustés selon le modèle de fonction réponse comportant deux relaxateurs de type Debye découplés entre eux et une lorentzienne pour ajuster le phonon. Les paramètres déduits des résultats d'ajustement seront analysés et discutés en tenant compte des résultats équivalents provenant d'autres méthodes d'investigation publiées au cours de ce travail. Les mouvements de relaxation seront attribués à certains phénomènes liés à la diffusion quasi-élastique telles que la conduction ionique. La TPS sera également discutée.

- analyser et discuter, par une démarche analogue à celle relative au KTP, le comportement en fonction de la température du spectre Raman de KTA d'une part et étudier le rôle des différentes substitutions dans KTP en comparant les spectres des composés solutions solides à base de phosphate ou à base d'arséniate avec les composés de base tels que KTP, RTP et KTA tant du point de vue des propriétés vibratoires que du point de vue des aspects liés à la diffusion centrale d'autre part. Nous verrons que notre hypothèse de description des modes internes sera confirmée par l'analyse des spectres Raman des composés solutions solides.

- effectuer un lien entre les fortes intensités intégrées de diffusion Raman (auxquelles correspondent par ailleurs des valeurs importantes des forces d'oscillateur déduites des spectres de réflectivité IR) avec les non-linéarités optiques contribuant à l'excellence des performances de ce cristal au niveau des applications ONL. Nous calculerons par ailleurs les non-linéarités optiques (NLO) intrinsèques des liaisons de KTP en modifiant le modèle de charge de liaison de Levine (1973). Nous tentons ainsi de comprendre l'origine des mécanismes physiques responsables de ces non-linéarités optiques.

CHAPITRE B : Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour objectif de rappeler brièvement les notions essentielles intervenant dans les mesures par diffusion inélastique de la lumière et par réflexion infrarouge d'une part et de décrire les montages expérimentaux d'autre part.

I) Rappels des principes de mesure de spectroscopie optique

II) Rappels généraux sur la diffusion inélastique de lumière

La diffusion inélastique de la lumière est un processus impliquant l'interaction entre deux photons et une ou plusieurs excitations élémentaires du milieu (phonon, magnon, exciton...). Dans un milieu ordonné, ces excitations sont décrites par leur énergie et leur moment.

On distingue deux processus d'interaction, les processus de création et d'annihilation qui sont gouvernés par les lois de conservation de l'énergie et du moment:

Anti-Stockes (annihilation)

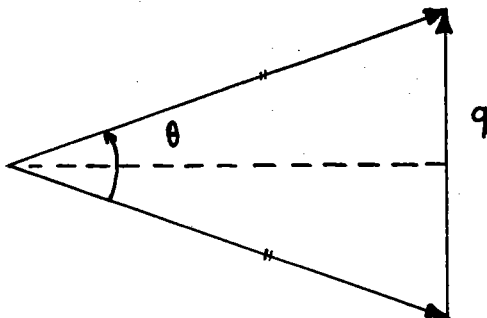
$$\left. \begin{aligned} \nu_d &= \nu_e + \nu_i \\ \vec{k}_d &= \vec{q} + \vec{k}_i \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Stockes (création)

$$\left. \begin{aligned} \nu_i &= \nu_d + \nu_e \\ \vec{k}_i &= \vec{k}_d + \vec{q} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

où ν_i et $\vec{k}_i$ d'une part et ν_d et $\vec{k}_d$ d'autre sont respectivement les énergies et les moments des ondes incidente et diffusée.

Si $\nu_e \ll \nu_i \Rightarrow k_i \approx k_d$, nous obtenons alors la situation suivante:



$$q = 2k_i \sin(\theta/2) \quad (3)$$

Comme $\vec{k}_i$, $\vec{k}_d$, et $\vec{q}$ ont des modules environ 1000 fois plus faibles que les dimensions de la zone du Brillouin d'un solide (environ $2\pi/a$ où a est de l'ordre des dimensions d'une maille élémentaire), ces processus permettent donc d'avoir accès au voisinage du centre de la zone de Brillouin (ZB) lorsqu'on est dans un processus du premier ordre.

Deux cas limites se présentent:

- (i) Au centre de zone (ZB), l'énergie des excitations est élevée, elle n'est pas fonction du module du vecteur d'onde si les effets polaires sont négligés; c'est le cas des phonons optiques.
- (ii) Au centre de zone (ZB), l'énergie des excitations élémentaires est nulle et varie linéairement en fonction du vecteur d'onde q ($\vec{q} \sim 0$); c'est le cas des phonons acoustiques dont la fréquence s'écrit :

$$\nu_p = (1/2\pi) \vec{v} \cdot \vec{k}_p \quad (4)$$

où v est la vitesse de propagation dépendant de la direction de propagation.

Ainsi selon les cas limites, deux domaines de fréquences sont étudiés :

$\sim 10 < |v - v_i| < \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; c'est la diffusion Raman

$\sim 0,05 < |v - v_i| < \sim 10 \text{ cm}^{-1}$; c'est la diffusion Brillouin

Le principe de mesure des phonons optiques ou acoustiques est le suivant :

un cristal est illuminé par une source monochromatique polarisée de fréquence v_i de puissance P_i . Le faisceau diffusé par ce milieu présente des raies qui sont caractérisées par un déplacement $v_i - v$ ou $v + v_i$

Le domaine de fréquence étudié par la diffusion Raman est également accessible par la spectroscopie infrarouge.

I2) Principe de la spectroscopie de réflexion IR

Les constantes optiques caractérisant un matériau du point de vue de ses propriétés optiques linéaires sont l'indice de réfraction n et le coefficient d'extinction k . Ces constantes sont reliées à des grandeurs plus directement accessibles aux mesures comme le facteur de réflexion R et le facteur de transmission T . La spectroscopie de réflexion infrarouge permet de mesurer la dispersion du facteur de réflexion $R(\omega)$. L'onde réfléchie normalement subit un déphasage ψ lié au coefficient de réflexion complexe r par :

$$r = |r|e^{i\psi} \quad \text{avec} \quad R = |r|^2 \quad (5)$$

r est relié à l'indice complexe de réfraction ou à la fonction diélectrique $\epsilon(\omega)$ par les relations de Fresnell :

$$r = \frac{N-1}{N+1} = \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \quad (6)$$

avec $N = n - ik$

Le facteur de réflexion est donné par :

$$R = \left| \frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{\sqrt{\epsilon} + 1} \right|^2 \quad (7)$$

La mesure de $R(\omega)$ permet d'avoir accès à $\epsilon(\omega)$, valeur à partir de laquelle on déduit les caractéristiques des modes de vibration (fréquence et amortissement). Nous définirons plus loin la forme de la réponse diélectrique.

On procède à l'exploitation des spectres de réflectivité selon deux étapes :

- (i) Les spectres bruts sont traités par une analyse préliminaire selon les relations d'inversion de Kramers-Krönig en vue de déterminer les fréquences transverses optiques (TO) et longitudinales optiques (LO). A partir des décompositions TO-LO, nous calculons les forces d'oscillateurs associées aux modes TO.
- (ii) Les spectres sont alors ajustés en utilisant le modèle de dispersion classique :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon^\infty + \sum_j \Delta\epsilon_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega} \quad (8)$$

où Ω_{jTO} et γ_{jTO} sont respectivement la fréquence et l'amortissement du jème mode TO et $\Delta\epsilon_j$ est la force d'oscillateur ; ϵ^∞ est la constante diélectrique haute fréquence. Les valeurs de Ω_{jTO} et $\Delta\epsilon_j$ déduite de l'analyse de Kramers-Krönig sont ensuite utilisées comme paramètres initiaux de l'ajustement.

Les fréquences Ω_{jLO} sont calculées en cherchant les solutions de l'équation suivante:

$$\epsilon^\infty + \sum_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2} = 0 \quad (9)$$

II) Description des montages expérimentaux

II1) Montage de diffusion Raman

Le spectromètre Raman qui a servi aux expériences de mesure de phonons optiques se compose:

- d'un double monochromateur SPEX équipé de réseaux asservis par des moteurs pas à pas.
 - d'un dispositif de comptage de photons couplé au monochromateur. Cet ensemble consiste en un photomultiplicateur refroidi par effet Peltier.
 - d'une source monochromatique. En fonction des impératifs des manipulations envisagés, nous disposons:
 - du rayonnement émis par le laser He-Ne type Spectra Physics modèle 125 de longueur d'onde 6328 de puissance 90 mW.
 - d'une des radiations émises par le laser à argon ionisé type Spectra Physics modèle 2000 émettant un faisceau de longueur d'onde 5145Å ou la raie bleu de longueur d'onde 4880Å.
- Un processeur de type SPEX Datamate permet l'acquisition de données, qui sont stockées sur disquettes ou transmises à un micro-ordinateur.

Pour nos mesures aux basses températures (8K à 280K), les échantillons sont placés dans un cryostat (Air-Product Displex) asservi en contrôle de température tandis que pour les mesures à haute température, l'échantillon est introduit dans un four (300 K à 1100 K) contrôlé automatiquement en température par un régulateur type PID; le détecteur de température étant un thermocouple chromel-alumel situé dans le voisinage immédiat de l'échantillon.

L'ensemble tel qu'il se présente sur la figure B1 s'adapte à deux arrangements de mesure:

- l'arrangement pour avoir la diffusion Raman à angle droit;
- l'arrangement permettant d'obtenir la rétrodiffusion Raman.

La première configuration est préférable à la seconde en raison de sa facilité de mise en oeuvre. Toutefois la rétrodiffusion peut concurrencer, si la symétrie cristalline le permet, la spectroscopie infrarouge de réflexion en ce qui concerne la détermination directe des fréquences fondamentales TO ou LO.

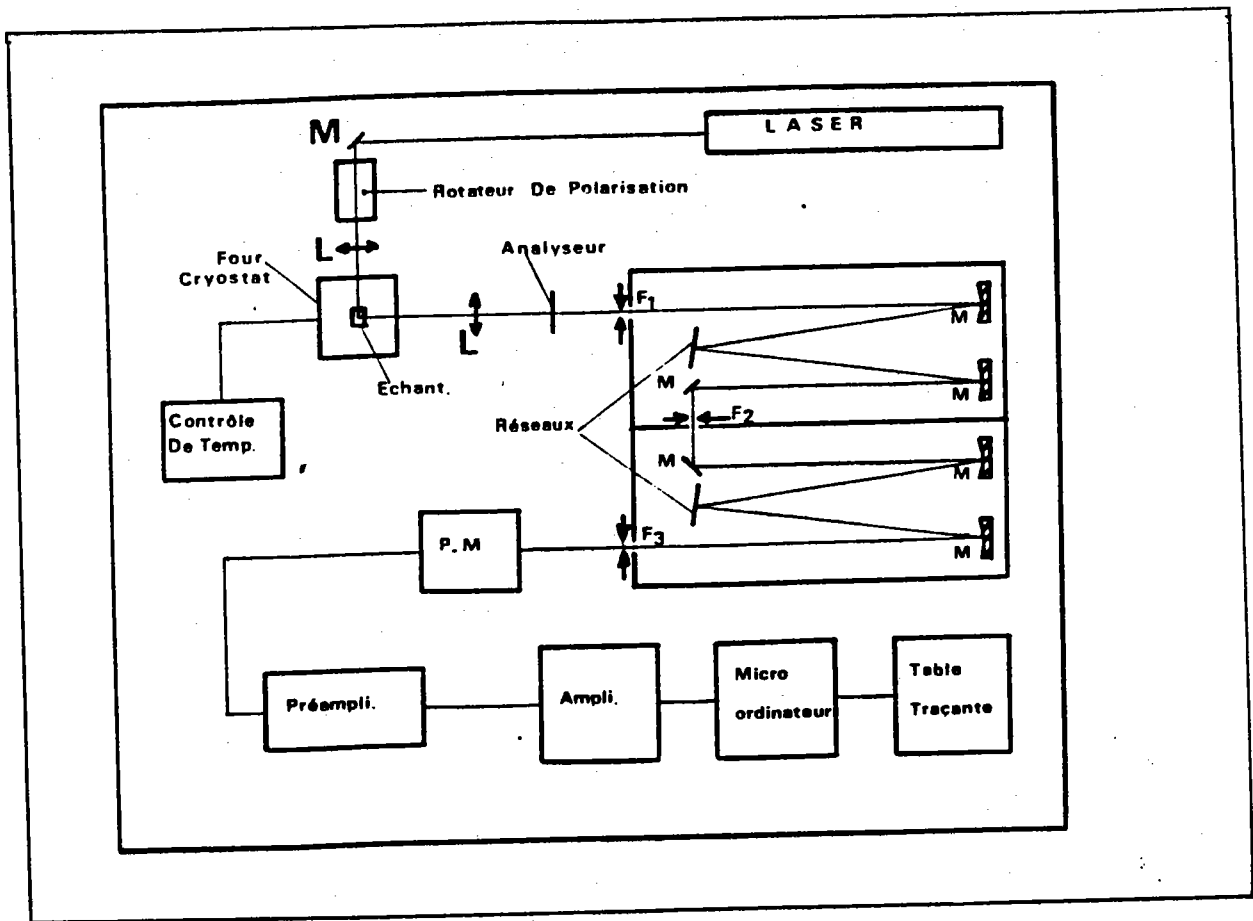


Figure B1: Spectromètre Raman

III) Description du montage expérimental de diffusion Brillouin

Les expériences de diffusion Brillouin ont été faites sur l'interféromètre Fabry-Pérot à cinq passages conçu et réalisé par Dugautier (1978) et installé au Laboratoire de Propriétés Mécaniques et thermodynamiques des Matériaux de l'Université de Paris-Nord dirigé par le Professeur Moch.

Le montage expérimental (figure B2) est composé, outre l'analyseur de Fabry-Pérot, d'un ensemble électronique d'asservissement, d'une optique d'entrée, d'un système de filtrage optique qui a pour but l'adaptation de l'intervalle spectral correspondant aux "fréquences" Brillouin et d'un ensemble d'acquisition du signal Brillouin. Le dispositif de comptage de photons diffusés est un photomultiplicateur de marque EMI 9558 refroidi par un groupe moto-compresseur (PRODUCTS FOR RESEARCH INC. TE. 149 RF). Celui-ci offre la possibilité de faire varier la température au niveau de la photocathode (de 0° à -50°C) et donc du courant d'obscurité relié ou bruit noir. La source de lumière monochromatique est le laser à argon ionisé émettant un faisceau monomode de longueur d'onde 5145Å de marque "Cohérent Radiation Laboratories". Le dispositif de l'optique d'entrée est tel qu'on peut utiliser toutes les géométries de diffusion.

Pour les mesures à haute température, l'échantillon est placé dans un four régulé en température avec une précision de 1K.

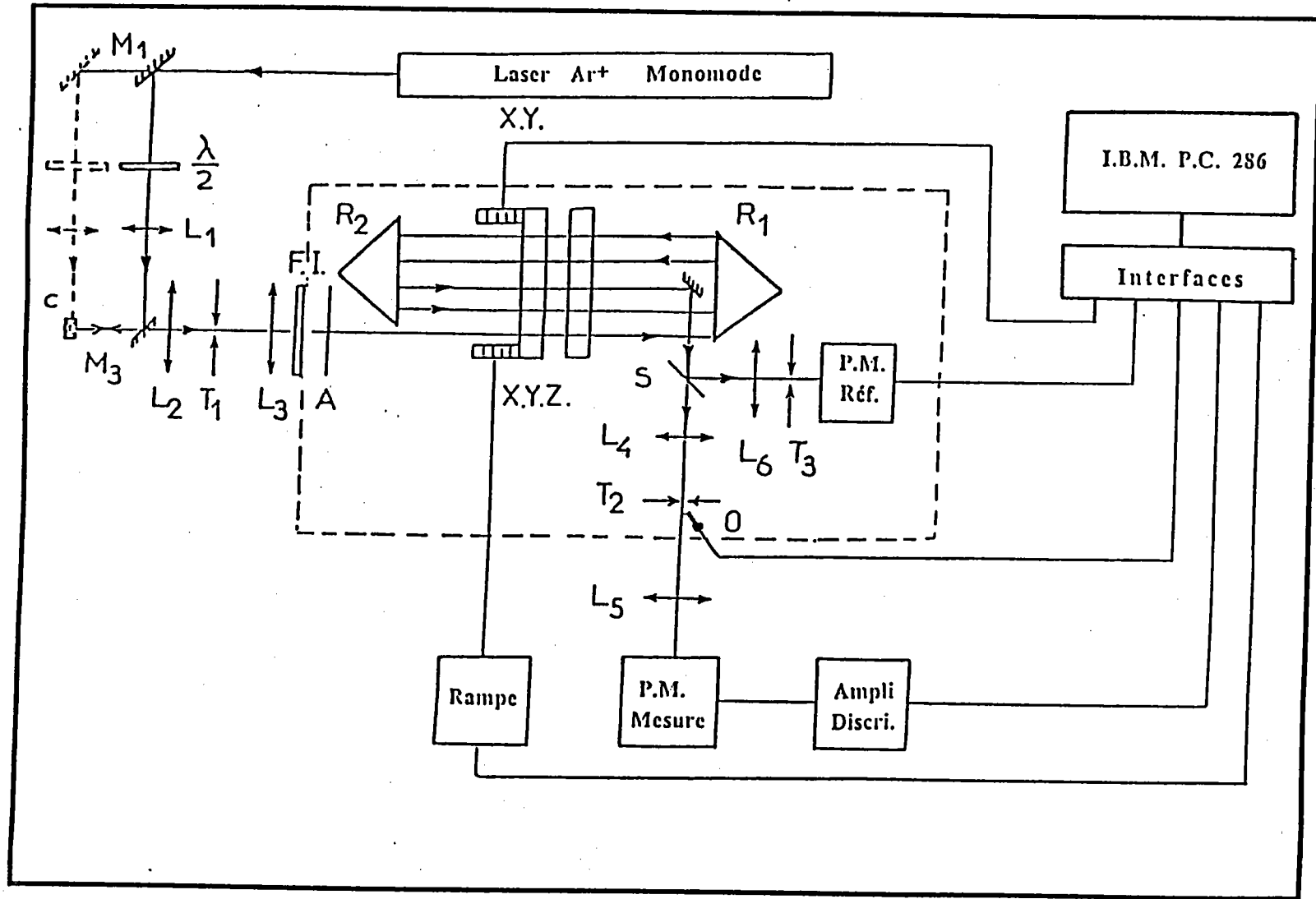


Fig. B2 : spectromètre Brillouin (Dugauthier 1979)

II3) Dispositif de mesure de spectres IR de réflexion

Les expériences de réflexion infrarouge ont été faites au Laboratoire d'Infrarouge Lointain de l'Université de Nancy I par F. Bréhat et B. Wyncke.

Les principaux éléments du montage expérimental sont :

- le spectromètre CAMECA SI 36 (Wyncke et al 1983) à la sortie duquel est connecté un guide de lumière de haute réflectance qui permet de coupler le dispositif au spectromètre (figure B3).
- la source lumineuse est une lampe à vapeur de mercure de type HPK 125W.

A l'intérieur du spectromètre, le filtrage réalisé par des miroirs M2, M3, M5 ou par des réseaux échelette, permet d'isoler les radiations d'ordre 1 émises par la source de 0 à 600 cm^{-1} . Les mesures aux basses températures sont faites à l'aide d'un dispositif mis au point par le Laboratoire (Wyncke et al 1983). L'ensemble du cryostat comprend une enceinte à azote liquide, un cryostat à hélium liquide pompé, le porte-échantillon et la cellule de détection (figure B4). Le cryostat est équipé, en outre, d'une unité de contrôle en température SMC type BT 300 donnant ainsi une précision de $\pm 1\text{ K}$ et une stabilisation de température entre 1,6 K et 270 K.

Le détecteur infrarouge utilisé avec le cryostat est un bolomètre au germanium dopé au gallium, refroidi à 1,6K.

Le module électronique de traitement de signal par détection synchrone permet de faire l'acquisition des données numériques.

Ce montage offre la possibilité de faire des expériences de réflexion ou de transmission IR en lumière polarisée. Une description plus détaillée du montage expérimental IR avec l'étude de fonctionnement est faite dans la thèse de M. El Sherif (1984).

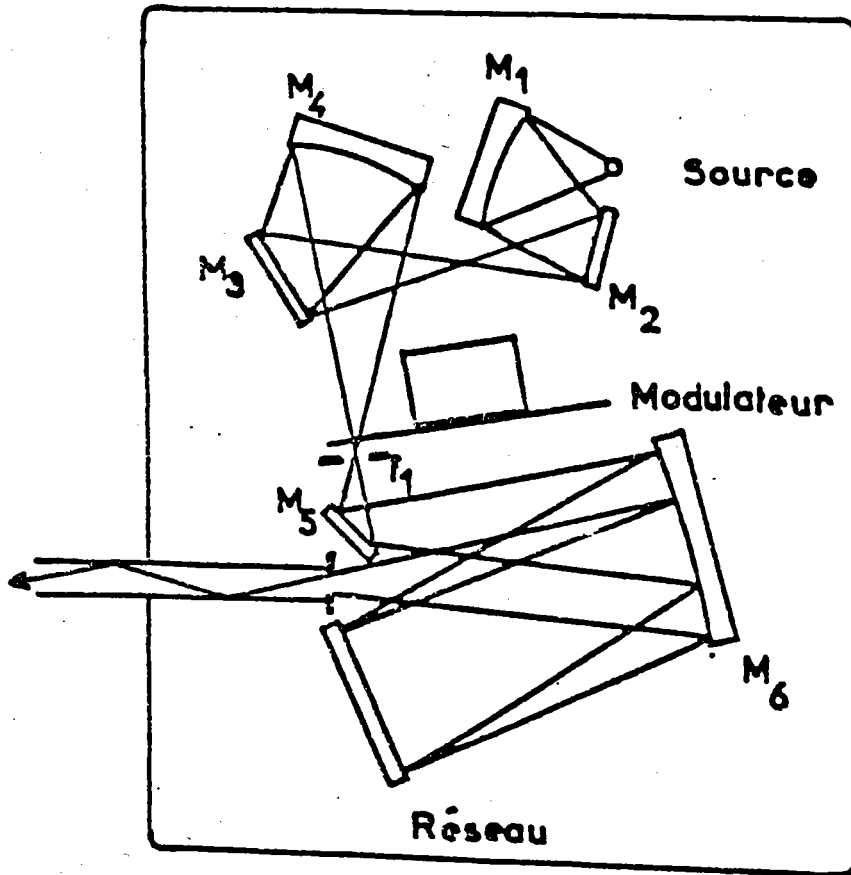


Figure B3: Schéma de la partie optique du spectromètre (El Shérif 1984)

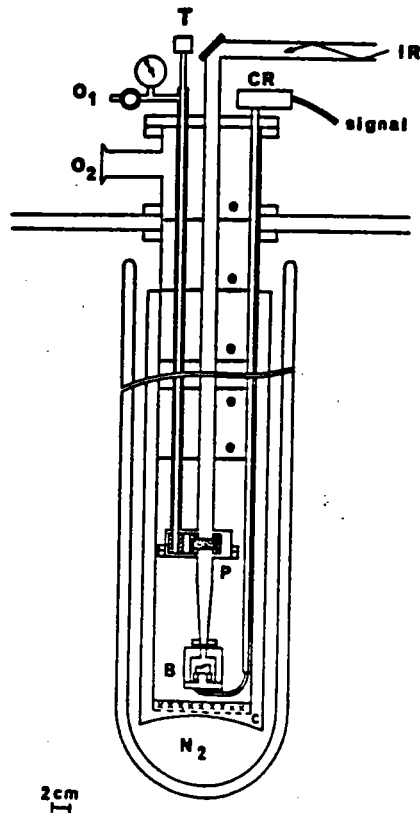


Figure B4: Ensemble du cryostat (Wyncke et al 1983)

CHAPITRE C: Elements de dynamique cristalline et traitement théorique du spectre basse fréquence

Dans ce chapitre, nous rappelons quelques notions fondamentales sur les outils théoriques dont nous nous sommes servis pour interpréter les spectres enregistrés dans KTP et KTA.

La section I sera consacrée à des éléments de dynamique cristalline basés sur le modèle phénoménologique de Born et Huang (1954); elle nous permet de résoudre le problème de mélange des modes observé dans les résultats expérimentaux de diffusion Raman. Nous rappellerons les étapes ayant permis d'établir l'équation de Merten (1968) donnant la dispersion angulaire des fréquences des modes optiques polaires d'une part et l'extension de Shapiro et Axe (1972) d'autre part. Cette démarche nous permettra de choisir le modèle qui s'adapte à notre étude.

Dans la section II sera abordé le traitement théorique du spectre basse fréquence utilisé pour interpréter la diffusion quasi-élastique observée. Sur la base de la fonction réponse d'un réseau cristallin à une sonde lumineuse, nous rappellerons les modèles de fonction réponse que nous avons envisagés pour interpréter le comportement en température du spectre Raman basse fréquence.

I: Eléments de dynamique cristalline

I1) Introduction

Les modes optiques polaires associés aux interactions longue portée modifient les règles de sélection des spectres de phonons optiques pour les valeurs même extrêmement faibles mais finies du vecteur d'onde $\vec{q}$. Un exemple typique de ce comportement est le "splitting" des modes LO, TO, dont Loudon et al (1964), Poulet (1955) ont tenté d'expliquer l'origine.

L'approche développée par Onstott et Lucovsky (1970), valable pour les cristaux uniaxes, n'est pas suffisante pour décrire la dispersion angulaire des modes optiques. Toutefois par des considérations de dynamique de réseau basé sur un modèle phénoménologique proposé par Born et Huang (1954), il est possible de mieux appréhender ce phénomène.

I2) Théorie phénoménologique de la dispersion dans les réseaux cristallins

Suivant le traitement de Born et Huang (1954), on considère une densité d'énergie η définie en tout point du milieu. On entend par point une petite région macroscopique pouvant encore contenir un certain nombre de cellules du réseau. On suppose les approximations harmonique, adiabatique et électrostatique; dans ces conditions, la densité d'énergie s'écrit :

$$\eta = \frac{1}{2} \sum_{\kappa \kappa'} \sum_{\alpha \beta} D(\alpha \beta^{\kappa \kappa'}) u_{\alpha}(\kappa) u_{\beta}(\kappa') + \sum_{\kappa \alpha} \sum_{\beta} Q(\alpha \beta^{\kappa}) u_{\alpha}(\kappa) E_{\beta} - \frac{1}{2} \sum_{\alpha \beta} \chi_{\alpha \beta}^{\infty} E_{\alpha} E_{\beta} \quad (1)$$

avec

$$D(\alpha \beta^{\kappa \kappa'}) = D(\beta^{\kappa' \kappa} \alpha) \quad \text{et} \quad \chi_{\alpha \beta}^{\infty} = \chi_{\beta \alpha}^{\infty} \quad (2)$$

où $D(\alpha \beta^{\kappa \kappa'})$ est l'élément de la matrice dynamique de dimension $3n$ qui représente les interactions des sous-réseaux des atomes κ et κ' ; $Q(\alpha \beta^{\kappa})$, est l'élément de la matrice de dimension $3n \times 3$ représentant la densité des charges apparentes; $\chi_{\alpha \beta}^{\infty} (3 \times 3)$ est la composante haute fréquence du tenseur susceptibilité diélectrique et E le champ électrique; $u(\kappa)$ vecteur déplacement du sous-réseau. En posant $\rho_{\kappa} = m_{\kappa}/V_a$ la masse volumique des particules κ , l'équation du mouvement s'écrit alors:

$$\rho_{\kappa} \ddot{u}_{\alpha}(\kappa) = - \frac{\partial \eta}{\partial u_{\alpha}(\kappa)} = - \sum_{\kappa'} \sum_{\beta} D(\alpha \beta^{\kappa \kappa'}) u_{\beta}(\kappa') - \sum_{\beta} Q(\alpha \beta^{\kappa}) E_{\beta} \quad (3)$$

La densité des moments dipolaires électriques s'obtient en différenciant la densité d'énergie par rapport à $-E$; ainsi il vient :

$$P_{\alpha} = - \frac{\partial \eta}{\partial E_{\alpha}} = - \sum_{\kappa} \sum_{\beta} Q(\alpha\beta)_{\kappa} \mu_{\alpha}(\kappa) + \sum_{\beta} \chi_{\alpha\beta}^{\infty} E_{\beta} \quad (3)$$

L'invariance translationnelle sur η permet d'écrire les relations suivantes :

$$\sum_{\kappa} D(\alpha\beta)_{\kappa}^{\kappa'} = \sum_{\kappa'} D(\alpha\beta)_{\kappa'}^{\kappa} = 0$$

$$\sum_{\alpha\beta} Q(\alpha\beta)_{\kappa} = 0$$

En l'absence de tout champ électrique, l'équation (2) s'écrit :

$$f_{\kappa} \ddot{\mu}_{\alpha}(\kappa) = \sum_{\kappa'} \sum_{\beta} D(\alpha\beta)_{\kappa}^{\kappa'} \mu_{\beta}(\kappa') \quad (4)$$

Les solutions périodiques de l'équation (4) ont la forme:

$$\omega^2 e_{\alpha}(\kappa) = \sum_{\kappa\beta} (f_{\kappa} f_{\kappa'})^{\frac{1}{2}} D(\alpha\beta)_{\kappa}^{\kappa'} e_{\beta}(\kappa')$$

avec $\mu_{\alpha}(\kappa) = a(f_{\kappa})^{\frac{1}{2}} e_{\alpha}(\kappa)$

L'équation (4) admet $3n$ solutions indépendantes ω_j , $e_{\alpha}(\kappa/j) \rightarrow e_{\alpha}(\kappa/j)$ $j = 1, 2, \dots, 3n$ qui vérifient les relations d'orthogonalité suivantes:

$$\sum_{\kappa} \sum_{\alpha} e_{\alpha}(\kappa/j) e_{\alpha}(\kappa'/j') = \delta_{jj'} \quad ; \quad \sum_j e_{\alpha}(\kappa/j) e_{\beta}(\kappa'/j) = \delta_{\kappa\kappa'} \delta_{\alpha\beta} \quad (5)$$

L'étude des vibrations optiques aux grandes longueurs d'onde implique la résolution simultanée des équations (2) et (3) pour prendre en compte les interactions électrostatiques.

Dans ces conditions, on définit pour chaque sous-réseau κ :

$$\left. \begin{matrix} \mu_{\kappa}(\vec{r}) \\ P_{\alpha}(\vec{r}) \\ E_{\alpha}(\vec{r}) \end{matrix} \right\} = \left\{ \begin{matrix} \mu_{\kappa\alpha} \\ P_{\alpha} \\ E_{\alpha} \end{matrix} \right\} e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} \quad (6)$$

$$\quad \quad \quad (7)$$

$$\quad \quad \quad (8)$$

où $\vec{P}(\vec{r})$, $\vec{E}(\vec{r})$ sont respectivement la polarisation et le champ électrique macroscopiques.

Pour la suite, sauf spécification contraire, nous adopterons la convention de somme d'Einstein.

En remplaçant les équations (6) et (7) dans les équations (2) et (3), on obtient:

$$\omega^2 f_{\kappa} \mu_{\kappa\alpha} = D(\alpha\beta)_{\kappa}^{\kappa'} \mu_{\kappa'\beta} - Q(\alpha\beta)_{\kappa} E_{\beta} \quad (9)$$

$$P_{\alpha} = Q(\alpha\beta)_{\kappa} \mu_{\kappa\beta} + \chi_{\alpha\beta}^{\infty} E_{\beta} \quad (10)$$

$$E_\alpha = v_\alpha v_\beta P_\beta \quad (11)$$

où $\vec{v} = \frac{\vec{q}}{q}$ est le vecteur unitaire portant le vecteur de propagation du phonon, v_α et v_β étant les cosinus directeurs.

Les solutions du système des équations (9), (10) et (11) sont obtenus par élimination de $u_{K\alpha}$ entre les équations 9 et 10. Il en résulte une équation de la forme $\vec{P} = \chi \vec{E}$ qui combinée à l'équation (4) donne:

$$[\delta_{\alpha\beta} + v_\alpha v_\beta \chi_{\beta\gamma}^\omega] E_\gamma = 0 \quad (12)$$

En annulant le déterminant de la matrice des coefficients de E_γ , les solutions de l'équation (12) s'écrivent:

$$v_\alpha \varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) v_\beta = 0 \quad (13)$$

$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega)$ est la fonction réponse diélectrique que l'on peut encore écrire sous la forme suivante:

$$\varepsilon_{\alpha\beta}(\omega) = \varepsilon_{\alpha\beta}^\infty + \sum_j \frac{\vec{M}(j) M(j')}{\Omega_j^2 - \omega^2} \quad (14)$$

où $\varepsilon_{\alpha\beta}^\infty$ est la réponse diélectrique aux fréquences optiques, $\vec{M}(j)$ est la composante du 1er ordre du tenseur moment dipolaire associé au phonon ($q=0, j$) et Ω_j sa fréquence de résonance.

Lorsque les axes du tenseur diélectrique coïncident avec les axes principaux du cristal, la forme factorielle de l'équation (14) s'écrit:

$$\varepsilon_{\alpha\alpha}(\omega) = \varepsilon_{\alpha\alpha}^\infty v_\alpha v_\alpha \prod_j^{\frac{3n-3}{2}} \frac{(\omega_{jLO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{jTO}^2 - \omega^2)} \quad (15)$$

avec $\alpha=x, y, z$ les axes principaux de l'ellipsoïde des constantes diélectriques; n étant le nombre total des modes de vibration et ω_{jLO} , ω_{jTO} sont respectivement les fréquences optiques longitudinales et transverses.

En portant l'équation (15) dans l'équation (13), il vient::

$$t_g^2 \varphi = - \frac{\varepsilon_\beta^\infty}{\varepsilon_\alpha^\infty} \prod_i^{N_\alpha} \prod_j^{N_\beta} \frac{(\omega_{i\alpha LO}^2 - \omega_\varphi^2)(\omega_{j\beta LO}^2 - \omega_\varphi^2)}{(\omega_{j\beta TO}^2 - \omega_\varphi^2)(\omega_{i\alpha TO}^2 - \omega_\varphi^2)} \quad (16)$$

où N_α , N_β sont les nombres de modes optiques polaires pour les symétries correspondant aux directions polaires α, β ; ω est la fréquence dépendant de l'angle φ ($\varphi = (\vec{v}, \vec{q})$)

L'équation (16) est connue sous l'appellation de l'équation de Merten (Merten et al 1968). Cette équation donne la dispersion angulaire des fréquences des modes optiques polaires. L'exploitation de cette équation du point de vue de la mise en oeuvre des courbes de dispersion des modes nécessite, Harwig et al (1971), les remarques suivantes :

(i) aux extrémités des courbes de dispersion (pour $\varphi = 0$ ou $\pi/2$) l'attribution des modes présente quelques ambiguïtés. En effet, si nous considérons l'exemple d'une symétrie orthorhombique pour une interaction des modes des symétries B_1 et B_2 , les comportements suivants sont possibles : $B_1(TO) \rightarrow B_2(TO)$ $B_1(TO) \rightarrow B_1(LO)$ $B_1(LO) \rightarrow B_2(LO)$ et $B_2(LO) \rightarrow B_1(TO)$.

(ii) les solutions de l'équation (16) supposent qu'aucun croisement n'est possible entre les courbes de dispersion. Cette remarque posera, comme nous le verrons plus tard, le problème au niveau des attributions des couples LO, TO de certains modes.

(iii) Les courbes de dispersion doivent être monotones croissantes ou monotones décroissantes.

Compte tenu de ces remarques, l'équation de Merten a été exploitée pour calculer les courbes de dispersion des structures moins complexes comportant peu de modes de vibration; c'est le cas, en effet, de NaNO_2 (Hartwig et al 1971; 1972). Toutefois, nous verrons que l'application de l'équation (16) dans les systèmes possédant un nombre conséquent des modes, à l'exemple de KTP, est très ardue et susceptible de fournir des interprétations erronées.

L'approche que nous venons de décrire, ne rend pas compte des échanges qui s'opèrent entre les modes Raman actifs et les modes Raman inactifs comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant:

13) Extension de Shapiro et Axe (1972)

Les équations (9), (10) et (11) présentent plusieurs possibilités de résolution. Une d'elles consiste à éliminer P des équations (10) et (11), puis E de la combinaison résultant de celle des équations (9) et (10) d'une part et de l'équation (2) d'autre part; il en résulte alors un problème aux valeurs propres qui s'écrit:

$$\omega^2 \rho_{\kappa} \mu_{\alpha}(\kappa) = [D(\alpha\beta) + Q(\alpha\beta) \Lambda_{\gamma\delta} Q(\delta\beta)] \mu_{\beta}(\kappa) \quad (17)$$

L'évaluation explicite de la matrice Λ nécessite une inversion de matrice qui n'a pas été reportée par Born et Huang. Cependant Maradudin et al (1971) ont montré que Λ s'écrit de la manière suivante :

$$\Lambda_{\gamma\delta} = \frac{1}{\varepsilon_{\infty}(\vec{U})} \nu_{\gamma} \nu_{\delta} \quad (18)$$

avec $\varepsilon^\infty(\vec{v}) = \varepsilon_x^\infty v_x^2 + \varepsilon_y^\infty v_y^2 + \varepsilon_z^\infty v_z^2$ le long des axes principaux.

Remarquons que l'équation (17) ne permet pas, malgré l'équation (18), de calculer la dispersion angulaire des fréquences $\omega_{\vec{q}}$; ceci à cause du fait qu'elle contient des termes qui ne sont pas accessibles expérimentalement. Afin de rendre l'équation (17) plus exploitable, Shapiro et Axe l'ont écrit sous une forme différente.

En effet, soit $\vec{e}(j)$ une base orthonormale diagonalisant la matrice fondamentale, il vient :

$$\Omega_j^2 e(j)_{\kappa\alpha} = [(\rho_\kappa \rho_{\kappa'})^{\frac{1}{2}} D(\kappa\kappa')_{\alpha\beta}] e_{\kappa\beta}(j) \quad (19)$$

Dans ces conditions, le vecteur déplacement du κ^{eme} sous-réseau s'écrit en termes de $e(j)$ de la manière suivante:

$$u_{\kappa\alpha} = a_j (\rho_\kappa)^{\frac{1}{2}} e_{\kappa\alpha}(j) \quad (20)$$

où a_j est un coefficient de proportionnalité dépendant des fréquences des modes. En remplaçant $D(\kappa\kappa')_{\alpha\beta}$ déduit de l'équation (19), $u_{\alpha}(\kappa)$ et $\Lambda_{\gamma\delta}$ (données respectivement par les équations (20) et (18)) dans l'équation (17), il en résulte l'expression suivante :

$$\{(\Omega_j^2 - \omega^2) \delta_{jj'} + \frac{1}{\varepsilon^\infty(\vec{v})} [\vec{v} \vec{M}(j)] [\vec{v} \vec{M}(j')]\} a_j = 0 \quad (21)$$

$$\vec{M}(j) = Q(\alpha\beta) \rho_\kappa^{-\frac{1}{2}} \vec{e}_{\kappa\beta}(j) \quad (22)$$

$\vec{M}(j)$ est lié à la force d'oscillateur du j^{eme} mode polaire et est parallèle aux axes diélectriques.

Ainsi on a accès à tous les termes de l'équation (21a) par exploitation du spectre de réflectivité infrarouge ou de la rétrodiffusion Raman si la géométrie le permet dans ce dernier cas.

L'étude de l'équation (21a) peut nous renseigner que les modes fondamentaux se subdivisent en deux groupes:

(a) Les modes pour lesquels $\vec{M}(j) = 0$ sont des modes non polaires. C'est le cas notamment des modes infrarouge inactifs ou les modes accoustiques dont les fréquences sont isotrpes à l'exemple des modes de symétrie A_2 .

(b) Les modes pour lesquels $\vec{M}(j) \neq 0$ sont des modes polaires; les fréquences peuvent dépendre de la direction de propagation du phonon; pour une direction donnée, elles sont solutions de l'équation:

$$\left| (\Omega_j^2 - \omega^2) \delta_{jj'} + \frac{1}{\varepsilon^\infty(\vec{v})} [\vec{v} \vec{M}(j)] [\vec{v} \vec{M}(j')] \right| = 0 \quad (21b)$$

A partir des données tirées des résultats infrarouges, l'équation (21) peut être résolue pour donner les valeurs propres $\omega_p(j)$ et les coefficients a_j du vecteur propre $e(j)$. Le coefficient a_j renseigne sur l'interaction du mode j aux modes j' . Les vecteurs propres étant liés aux intensités diffusées Raman, les coefficients a_j jouent donc un rôle prépondérant quant à l'évaluation de ces intensités.

L'intensité diffusée Raman du 1^{er} ordre d'un mode normal de vibration λ est calculée selon l'expression suivante :

$$I = k^2 |\vec{n}_o R(\lambda) \vec{n}_i|^2 \quad (23)$$

où $k\lambda$ est un facteur de proportionnalité pouvant être évalué par le rapport des intensités des raies Stokes et anti-Stokes (Harwig et al 1971); $\vec{n}_i$, $\vec{n}_s$ sont respectivement les vecteurs de polarisation des ondes incidente et diffusée ; $R(\lambda)$ est le tenseur de diffusion Raman d'ordre 1 qui s'écrit :

$$R(\lambda \vec{v}) = \alpha_j(\lambda) [R_{\alpha\beta}^i(j) + R_{\alpha\beta}^e(j \vec{v})] \quad (24)$$

$R(\lambda v)$ comporte donc deux contributions: la contribution ionique $R^i(j)$ et la contribution électro-optique $R^e(jv)$. Cette contribution est liée au coefficient électro-optique (aux fréquences électroniques) par:

$$R_{\alpha\beta}^e(j \vec{v}) = \frac{1}{\epsilon^p(\vec{v})} [\vec{v} \vec{M}(j)] b_{\alpha\beta\gamma} \vec{v}_\gamma$$

L'équation (24) montre qu'un mode originellement Raman inactif est 'vu' en spectroscopie Raman à travers les termes de couplage a_j et le coefficient électro-optique $b_{\alpha\beta\gamma}$: c'est le quasi-mode

Compte tenu du fait que les modes purement ioniques obéissent aux règles de sélection, les quasi-modes dépendant des coefficients électro-optiques ne satisfont pas ces règles de sélection. C'est pourquoi les quasi-modes ne respectent pas les symétries des modes entraînant ainsi des nouvelles règles de sélection.

Les deux approches que nous venons de décrire présentent un avantage commun en ce qui concerne le calcul des courbes de dispersion angulaire des modes. Cependant le modèle de Shapiro et Axe est seul adapté pour l'interprétation des intensités diffusées Raman. En outre, ce modèle est plus compétitif tant de point de vue de l'attribution des modes que du point de vue des valeurs numériques. En effet pour les modes peu polaires, l'équation de Merten va s'avérer pratiquement inexploitable. Pour ces raisons, nous adopterons systématiquement, dans l'exploitation des spectres Raman, l'approche de Shapiro et Axe.

II : Traitement théorique du spectre Raman basse fréquence

Le comportement du spectre Raman basse fréquence de KTP se traduit par une nette évolution en fonction de la température de la composante centrale d'une part et deux structures phononiques situées de part et d'autre de cette diffusion centrale. L'étude en fonction de la température de ces entités peut contribuer à la compréhension des mécanismes transitionnels. Nous présentons dans cette section le rappel de fonctions réponses relatives à la contribution diélectrique des phonons d'une part et à celle concernant la diffusion quasi-élastique d'autre part.

II1) Fonction réponse du phonon

II11) Forme générale

La réponse d'un réseau cristallin à une excitation extérieure est généralement décrite par la susceptibilité généralisée. En particulier si l'excitation élémentaire est un champ électrique, la fonction réponse est la susceptibilité diélectrique. Elle peut se définir comme une somme sur plusieurs oscillateurs de produit de composantes du moment dipolaire par les fonctions réponse des oscillateurs :

$$\chi_{\alpha\beta}(\omega) = \frac{1}{\hbar V} \sum_{\alpha_j} M_{\alpha_j} M_{\beta_j} R_j(0, \omega) \omega_{TOj} \quad (26)$$

où V est le volume du cristal

M_{α_j} et M_{β_j} sont les composantes du 1er ordre de la variation du moment dipolaire

ω_{TOj} la fréquence harmonique du phonon TO

$R_j(0, \omega)$ est la fonction réponse pour $|\vec{q}| = 0$

Seule $R_j(0, \omega)$ dépend de la réponse à l'excitation élémentaire et de ce fait, elle peut prendre plusieurs formes selon l'approximation envisagée (harmonique ou quasi-harmonique)

II12) Cristal harmonique

Sur la base de cette approximation, la fonction réponse est donnée par :

$$R_j(0, \omega) = \frac{1}{\Omega_j^2 - \omega^2} \quad (27)$$

$R_j(0, \omega)$ est une fonction réelle qui présente une résonance pour $\omega = \Omega_j$

III13) Cristal quasi-harmonique

Dans cette situation, on suppose que les interactions entre phonons sont décrites dans le cadre de l'approximation harmonique par une force de frottement. La fonction réponse est alors décrite comme une somme d'oscillateurs harmoniques amortis. Pour le $j^{\text{ème}}$ oscillateur, $R_j(0, \omega)$ s'écrit :

$$R_j(\omega) = \frac{1}{\Omega_j^2 - i\gamma_j\omega - \omega^2} \quad (28)$$

où γ_j est l'amortissement du $j^{\text{ème}}$ mode.

Cette fonction étant à valeur complexe, elle ne présente pas de ce fait une résonance pour $\omega = \Omega_j$. Le pôle de $R_j(0, \omega)$, solution de l'équation $\Omega_j^2 + i\gamma_j\omega - \omega^2 = 0$ donne la résonance. On distingue alors deux cas :

* 1er cas: $\gamma/\Omega < 2$

Le pôle complexe s'écrit :

$$\omega = i\gamma^* \pm \omega^*$$

avec $\gamma^* = \gamma/2$, l'amortissement effectif et $\omega^* = \left[\Omega^2 - \left(\frac{\gamma^2}{4} \right) \right]$ étant la fréquence

effective du mode ; $\omega = \pm \left[\Omega^2 - \left(\frac{\gamma}{2} \right)^2 \right]^{1/2} - i \left(\frac{\gamma}{2} \right)$ étant le pôle complexe.

Comme $R(0, \omega)$ est une fonction à valeur complexe, sa partie réelle et sa partie imaginaire sont données par les relations :

$$R'_j(\omega) = \frac{\omega^2 - \Omega_j^2}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (29)$$

$$R''_j(\omega) = \frac{\gamma_j \omega}{(\Omega_j^2 - \omega^2)^2 + \gamma_j^2 \omega^2} \quad (30)$$

$R''(\omega)$ présente la forme d'une lorentzienne centrée sur Ω avec la largeur à mi-hauteur γ . Si $\gamma^2 \ll \Omega^2$, dans ce cas la fréquence de résonance coïncide avec Ω . le sous-amortissement du mode est critique lorsque $\gamma/\omega \rightarrow 1$. Par contre si $\gamma/\omega > \sqrt{2}$, l'écart entre ω et la fréquence de résonance augmente (cas des modes suramortis).

* 2ème cas : $\gamma/\Omega > 2$

Dans ce cas le pôle de la fonction réponse est un imaginaire pur, solution de l'équation $\Omega^2 - \omega^2 + i\gamma\omega = 0$

$$\omega_{\pm} = i \left[\frac{\gamma}{2} \pm \left(\frac{\gamma^2}{4} - \Omega^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (31)$$

On est alors en présence d'une relaxation, caractérisée par un temps dit temps de relaxation de Debye, défini par $\tau = \frac{\gamma}{\Omega^2}$. la fonction réponse correspondante s'écrit:

$$R(\omega) = \left[\Omega^2 \left(1 - i\omega\tau - \frac{\omega^2}{\Omega^2} \right) \right]^{-1} \quad (32)$$

II2) Diffusion quasi-élastique

Le concept de la diffusion quasi-élastique ou pic central mis en évidence par Riste et al (1971) se traduit par l'apparition d'une intensité diffusée aux très basses fréquences centrée autour de $\omega = 0$

L'existence d'une telle diffusion suppose la présence des fluctuations de la susceptibilité dues à des excitations de fréquences du réseau inférieures à celles des excitations phononiques. Ces fluctuations proviennent de causes d'origine physique différentes. Elles peuvent par exemple correspondre à des phonons acoustiques (Fleury et al 1972). Dans certains cas, par exemple la conduction ionique contribue à la présence de ces fluctuations.

Compte tenu de diverses causes de fluctuations donnant lieu à la diffusion quasi-élastique, il est donc indispensable de choisir convenablement la fonction réponse qui rend compte du ou des phénomènes qui sont son origine de la diffusion centrale.

D'une manière générale, le spectre de la diffusion quasi-élastique est théoriquement prédit à partir du théorème de fluctuation dissipation par :

$$I(\pm\omega) = K \left\{ \frac{n(\omega)+1}{n(\omega)} \right\} \text{Im}(\chi(\omega, q)) \quad (34)$$

$$\chi(\omega, q) = \chi(0) R(\omega, q) \quad (35)$$

$R(q, \omega)$ est la fonction réponse, $\chi(0)$ est lié à la constante diélectrique statique.

K est un coefficient de proportionnalité dont nous donnerons les détails ultérieurement.

Suivant l'origine des fluctuations, $R_j(q, \omega)$ peut prendre plusieurs formes.

II21) Relaxateur de Debye

Dans l'approximation des relaxations dipolaires, la fonction réponse s'écrit :

$$R(\omega) = (1 + i\omega\tau)^{-1} \quad (34)$$

où τ est le temps de relaxation qui est théoriquement supérieur à la durée de vie des phonons. Cette fonction réponse résulte de la transformation de Fourier de la composition de la réponse temporelle avec la distribution de Dirac:

$$R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\delta(\tau) e^{i\omega\tau}}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (37)$$

En fait $\delta(\tau)$ exprime la distribution des temps de relaxation dans l'hypothèse que les relaxations dipolaires sont toutes identiques.

II22) Relaxateurs distribués

Le concept de distribution des temps de relaxation a été introduit pour la première fois par Von Schweider (1907) et repris par Fuoss et Kirkwood (1941) ainsi que par Gross (1968); ces auteurs ont montré qu'il est possible de décrire la réponse expérimentale de $\varepsilon''(\omega)$ avec une distribution de temps de relaxation. C'est ainsi que plusieurs distributions furent adoptées pour interpréter les résultats expérimentaux, parmi lesquels la distribution Gaussienne, la distribution de Fuoss et Kirkwood adoptée notamment par Cole et Cole (1941). Cette distribution s'écrit:

$$f(\tau) d\tau = \frac{1}{2\pi} \frac{(\sin \pi\alpha) d\tau}{\cosh(1-\alpha) - \cos \pi\alpha} \quad (37)$$

où α exprime l'aire de la distribution dans l'espace des temps de relaxation. La fonction réponse correspondant à cette distribution calculée par Cole et Cole a la forme :

$$R''(\omega) = \frac{\frac{1}{2} \cos(\pi\alpha/2) (\omega\tau_0)^{1-\alpha}}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (38)$$

où τ_0 exprime le temps de relaxation caractéristique.

Une autre distribution des temps de relaxation couramment exploitée autant que la distribution Fuoss et Kirkwood est la distribution de Cole-Davidson (1951) qui s'écrit :

$$f_{CD}(\tau) = \begin{cases} \frac{\sin \pi\beta}{\pi\tau} \cdot \left(\frac{\tau_0}{\tau_0 - \tau}\right)^\beta & \tau < \tau_0 \\ 0 & \tau \geq \tau_0 \end{cases} \quad (40)$$

où β est un paramètre qui dépend de la distribution.

La fonction réponse associée à cette distribution est donnée par la relation :

$$R(\omega) = (1 + i\omega\tau_0)^{-\beta} \quad (41)$$

et les parties imaginaire et réelle de $R(\omega)$ s'écrivent

$$R''(\omega) = [\cos \varphi]^\beta \sin \beta \varphi \quad (42)$$

$$R''(\omega) = [1 - (\cos 4\psi)^\beta \cos 2\psi] \quad (43)$$

Si on pose $\beta = 1$ on retrouve la fonction réponse de Debye

Les fonctions réponses de Cole-Cole et Cole-Davidson expriment en fait les déviations par rapport au comportement type Debye. Ces déviations se manifestent au niveau du diagramme des impédances complexes par une excentricité (réponse de Cole-Cole) de la réponse de Debye. En fait ces déviations mettent en évidence d'autres causes physiques responsables des fluctuations de la susceptibilité diélectriques correspondant à la diffusion quasi-élastique. Exprimer d'autres relaxations que celles de Debye, ces déviations d'origine mathématique n'identifient pas toujours clairement les phénomènes physiques impliqués dans le processus de la diffusion quasi-élastique. Cependant plusieurs exemples montrent que la fonction réponse de type Cole-Cole s'adapte aux conducteurs ioniques (Jonscher 1978).

II23) Cas de deux relaxateurs

La différence entre les relaxations type Debye et les relaxations de type non-Debye est définie par la fonction mémoire $B(t)$ (Claderwood 1983, Guo et Guo 1983). Cette fonction s'écrit:

$$\frac{dP(t)}{dt} = - \int_0^t B(t-x) P(x) dx \quad (44)$$

La fonction mémoire est donc corrélée avec la polarisation et sa réponse spectrale est donnée par la relation:

$$B(\omega) = \tau^{-1} (\chi(0)/\chi(\omega)) - i\omega = \tau^{-1} (R_f^{-1}(\omega) - i\omega) \quad (45)$$

Pour des relaxations type Debye, $B_I(\omega) = \tau_I^{-1} \delta(0)$ et $B_{II}(t) = \tau_{II}^{-1} \delta(0)$.

Pour plusieurs processus de relaxation (cas deux relaxateurs), Hill et Dissado (1985) ont proposé la démarche suivante pour déterminer la fonction mémoire.

On considère deux sous-ensembles de processus de relaxation I et II pour lesquels les dipôles se relaxent indépendamment les uns des autres d'une part et indépendamment des dipôles de l'autre processus d'autre part. Les fonctions mémoires associées sont $B_I(t) = \tau_I^{-1} \delta(0)$ et $B_{II}(t) = \tau_{II}^{-1} \delta(0)$ si on suppose que les processus I et II des relaxateurs de Debye. Cette situation exclut toute coopération entre les deux processus. Cependant il est plus réaliste d'envisager un modèle de processus de relaxation coopératif. Hill montre que la fonction mémoire correspondant à ce cas s'écrit :

$$B(t) = \frac{b\tau_a^2 + a\tau_b^2}{(a\tau_b + b\tau_a)\tau_a\tau_b} \delta(0) - \frac{ab(\tau_a - \tau_b)^2}{(a\tau_b + b\tau_a)\tau_a\tau_b} \exp\left[\frac{-(a+b)t}{a\tau_b + b\tau_a}\right] \quad (47)$$

et dont la réponse spectrale pour deux relaxateurs se présente sous la forme:

$$R(\omega) = \frac{a}{1+i\omega\tau_a} + \frac{b}{1+i\omega\tau_b} \quad (48)$$

où a , b sont respectivement équivalents aux $\chi(0)$ des processus I et II; τ_a et τ_b sont les temps de relaxation correspondants.

Ce modèle de processus de relaxation coopératifs peut décrire les relaxations d'un amas dipolaire par exemple. Il est intéressant d'étudier le cas où les dipôles d'un système présentent deux relaxations dont l'une très rapide et l'autre très lente. C'est-à-dire que si $\tau_b \gg \tau_a$, la fonction mémoire de l'équation (47) devient:

$$B(t) = \tau_a^{-1} \delta(t) - \frac{b}{a\tau_a\tau_b} \exp[-(a+b)t/a\tau_b] \quad (49)$$

où le premier terme représente la relaxation pure de Debye tandis que le second terme de l'équation (49) se rapporte à un autre type de relaxation que celle de Debye. Ce processus de relaxation peut être lié à la conductivité ionique ou peut être du à un couplage avec une autre excitation.

En résumé, nous avons décrit ici trois modèles de relaxation dipolaire à l'aide desquels nous envisageons de comprendre le spectre Raman de la diffusion quasi-élastique dans KTP.

CHAPITRE D : Etude des propriétés dynamiques de KTP

I : Résultats expérimentaux et commentaires

Nous exposons dans cette section les principaux résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie Raman, infrarouge (IR) et Brillouin. Après la présentation des données expérimentales, une première analyse est faite; elle portera plus particulièrement sur les spectres de diffusion Raman et de réflexion infrarouge enregistrés entre 7K et 1000K et selon différentes configurations géométriques de diffusion et de réflexion.

Les modes fondamentaux de vibration sont systématiquement caractérisés du point de vue de leur fréquence, leur amortissement et leur force d'oscillateur.

Ces résultats sont commentés selon les conditions expérimentales et analysés comparativement puis confrontés avec d'autres résultats publiés par d'autres auteurs avant ou en cours de nos propres études.

I1) Résultats de la diffusion Raman

I11) Diagrammes de diffusion Raman de KTP

Nous avons utilisé pour nos expériences de spectroscopie Raman les géométries de la diffusion à angle droit et la rétro-diffusion. Les différentes configurations et les diagrammes de diffusion correspondants sont présentés par la figure D1 conformément aux représentations utilisées par Hartwig et al (1972).

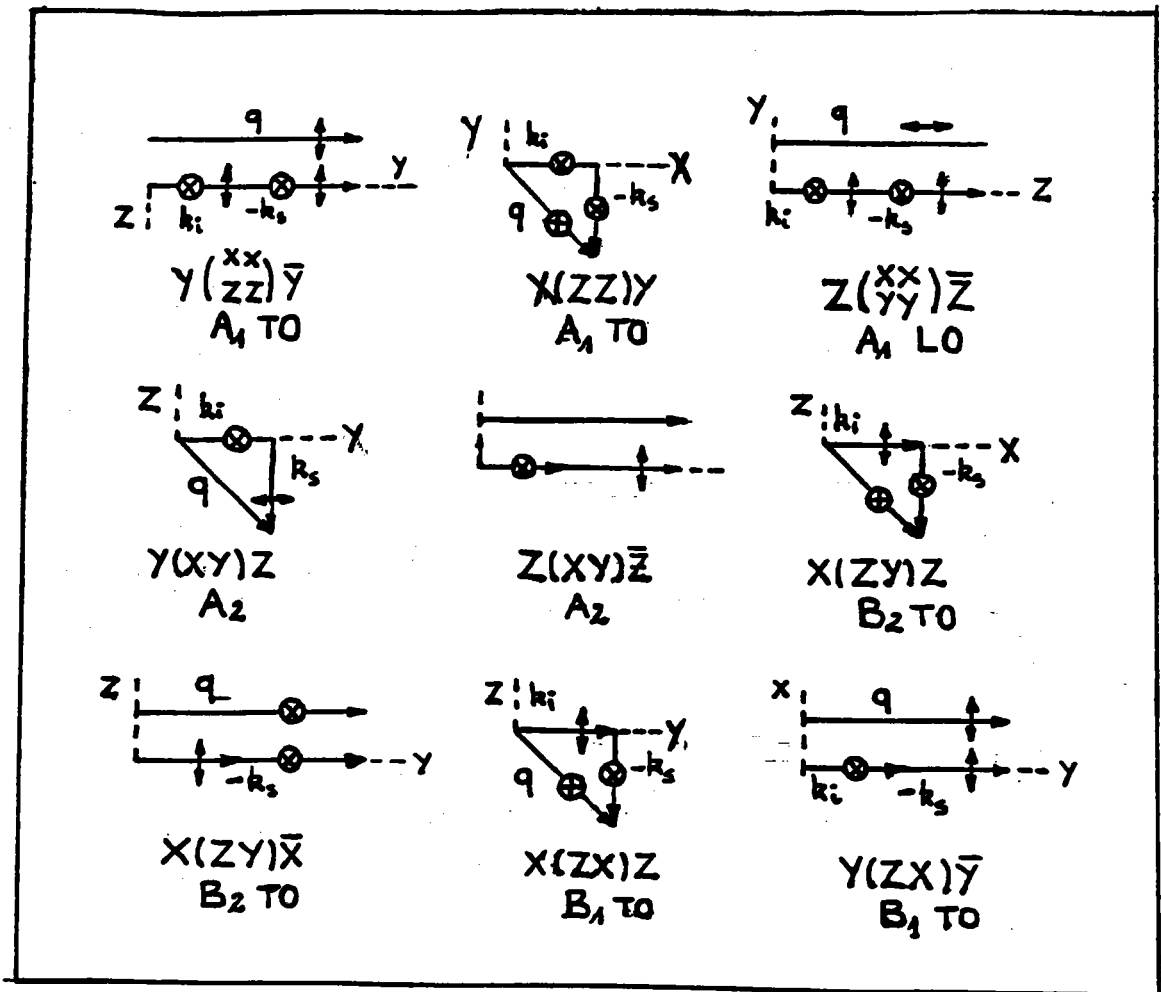


Figure D1: Diagrammes de diffusion Raman mise en oeuvre sur KTP

Dans ce diagramme $\vec{k}_i$, $\vec{k}_s$ et $\vec{q}$ désignent respectivement les vecteurs d'onde incident, diffusé et le vecteur de propagation du phonon, les flèches perpendiculaires et parallèles au plan de la figure indiquent les directions des polarisations des ondes.

Remarquons que la nature biaxe du cristal ne permet pas d'observer les phonons LO pour les symétries B_1 , B_2 et les modes prédominants de la symétrie A_1 . Ces fréquences peuvent par contre être déterminées à partir du spectre de réflectivité infrarouge.

Pour la diffusion à angle droit, nous avons utilisé deux géométries de diffusion parmi les trois possibles:

- Géométrie A: $Z(\alpha\beta)X$ avec $\alpha, \beta = X, Y, Z$.

Cette géométrie correspond à la propagation des phonons dans la direction $[101]$. Elle permet d'observer les éléments du tenseur de diffusion Raman suivants: α_{YY} , α_{YZ} , α_{XY} et α_{XZ} .

- Géométrie B: $Y(\alpha\beta)X$ avec $\alpha, \beta = X, Y, Z$.

Pour cette géométrie, les phonons se propagent dans la direction $[110]$. Elle permet d'obtenir les spectres de configurations $Y(ZZ)X$, $Y(ZY)X$, $Y(XZ)X$ et $Y(XY)X$.

I12) Spectres Raman à température ambiante

I121) Etude du spectre global non polarisé

La figure D2 présente le spectre enregistré à la température ambiante pour l'intervalle de fréquence de 0 à 1200 cm^{-1} . Comme nous n'avons privilégié aucune configuration de diffusion, ce spectre ne correspond a priori à aucune symétrie. Pour simplifier son analyse nous partageons la bande d'énergie 0 - 1200 cm^{-1} en neuf sous-intervalles indexés de I à IX dans lesquels peuvent se localiser les différentes bandes des modes internes des groupements moléculaires.

Le spectre global comporte de nombreuses structures d'intensité largement dispersée. Les structures les plus intenses proviennent des bandes III [$250\text{-}300 \text{ cm}^{-1}$] et VII [$600\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$] dont les principales contributions proviennent des raies de fréquences 269 et 700 cm^{-1} .

I122) Spectres de rétro-diffusion Raman

Sur la figure D3 sont représentés les spectres de KTP mesurés à 300K selon la géométrie de rétro-diffusion $X(\alpha, \beta)\bar{X}$. Ces spectres concernent les phonons TO de la symétrie A_1 pour les configurations de diffusion $X(ZZ)\bar{X}$ et $X(YY)\bar{X}$ d'une part et les modes TO de la symétrie B_2 ($X(ZY)\bar{X}$) d'autre part. Les deux spectres de symétrie A_1 sont globalement identiques dans leur forme avec des aires intégrées plus importantes que celles relatives au spectre de symétrie B_2 . Les structures phononiques les plus intenses sont celles situées à 269 et 700 cm^{-1} . D'autre part le phonon TO basse fréquence est observé à 58 cm^{-1} dans les spectres de la symétrie A_1 . Ceci indique la cohérence des spectres enregistrés selon les configurations $X(ZZ)\bar{X}$ et $X(YY)\bar{X}$ d'une part et met en évidence l'anisotropie de ces spectres qui résulte des effets de polarisation (comparaison des spectres associés aux symétries A_1 et B_2) d'autre part. Cette anisotropie

part. Cette anisotropie témoigne de l'absence des domaines orientés à 90° comme l'indiquent les résultats de la littérature (Zumsteg et al 1976 et Loiacono et al 1986).

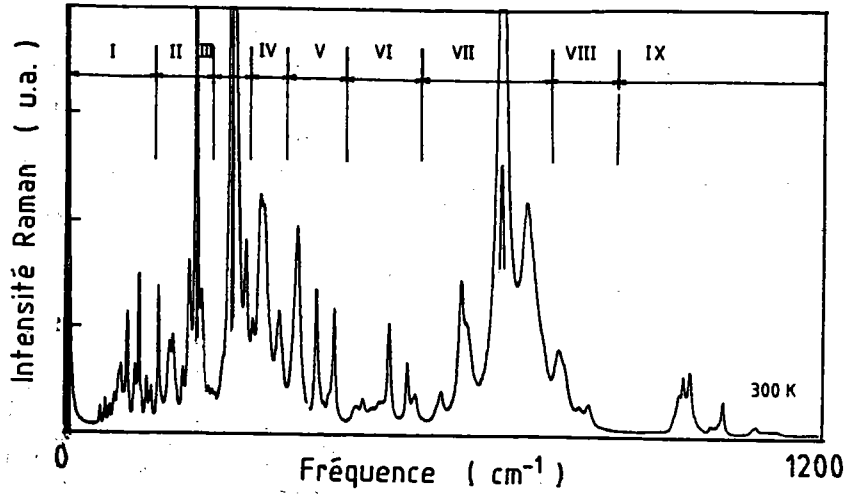


Figure D2: Spectre global non-polarisé avec division de l'intervalle spectral

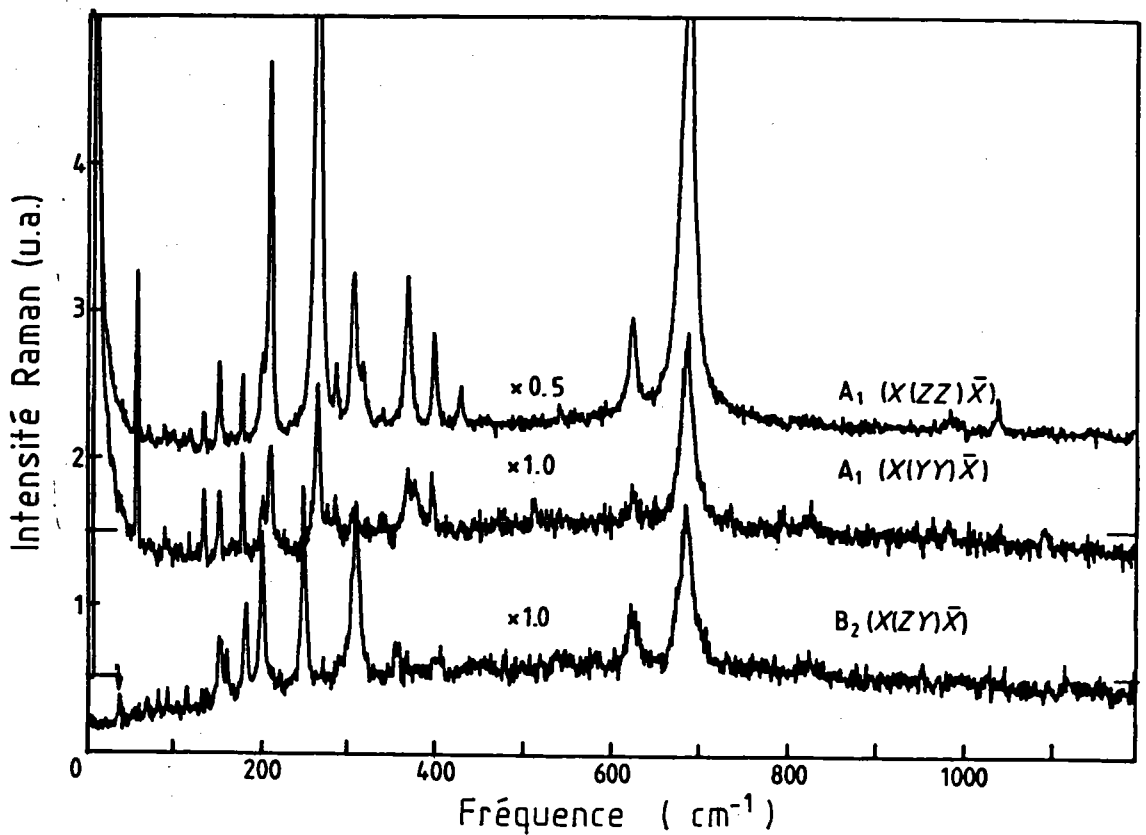


Figure D3: Spectres de rétro-diffusion de KTP à 300K pour $X(ZZ)\bar{X}$, $X(YZ)\bar{X}$ et $X(YZ)\bar{X}$

I123) Spectres à 300K enregistrés en fonction des géométries de diffusion.

Dans l'étude à température ambiante qui suit, nous avons mesuré les spectres Raman des phonons qui se propagent selon les directions [101] et [110] pour différentes configurations de diffusion possibles.

La figure D4 représente comparativement les spectres Raman enregistrés à 300K selon la configuration générale de diffusion $X(\alpha\beta)Y$ (Géométrie B). L'examen des spectres révèle deux faits importants:

- les arrangements géométriques $X(ZZ)Y$ et $X(YZ)Y$ fournissent les spectres les plus intenses. Nous verrons que ceci est en accord avec les coefficients électro-optiques;
- les fréquences et les profils de certaines raies des spectres de configurations $X(YZ)Y$ et $X(ZX)Y$ semblent être identiques comme cela sera confirmé par la suite en étudiant les spectres aux basses températures.

Sur les figures D5 et D6 sont représentés les spectres de configurations $X(ZY)Z$ et $X(YY)Z$, $X(ZX)Z$ et $X(YX)Z$ respectivement. En dehors des structures de faible intensité observées autour de 900 cm^{-1} et celles situées entre 400 et 500 cm^{-1} , les spectres de configuration $X(ZY)Z$ et $X(YY)Z$ ne présentent guère de différences notables entre eux; ils sont, par contre, fortement distincts des spectres de la figure D6 (symétrie B_1 et A_2) qui sont globalement moins intenses. Les fréquences détectées dans les différentes configurations de mesures précédemment mentionnées sont reportées dans le tableau TD1. Dans ce tableau est également reportée une comparaison entre les aires intégrées de certaines raies caractéristiques mesurées sur les spectres.

Ces spectres ne sont pas superposables à cause des écarts que présentent les fréquences et les intensités de certaines structures; en dehors de la similitude observée entre les spectres de configuration $X(YX)Z$ et $X(YX)Y$, on remarque que les spectres mesurés selon les géométries de diffusion A et B sont presque tous différents. Cette différence est plus nette si l'on considère les spectres de configurations $X(YZ)Y$ et $X(ZY)Z$ d'une part et les spectres correspondant aux configurations $X(ZX)Y$ et $X(ZY)Z$ d'autre part.

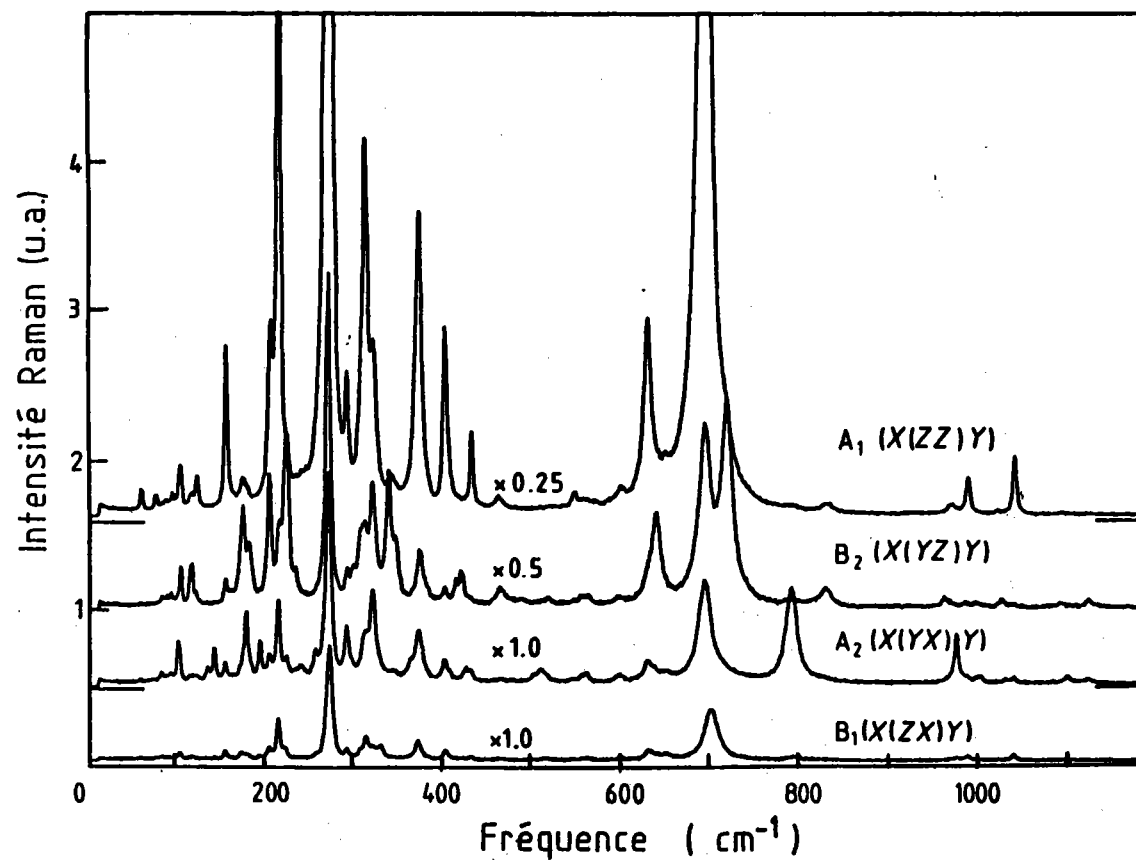


Figure D4 : Spectres Raman enregistrés dans KTP pour les 4 configurations de diffusion $X(ab)Y$ à 300K

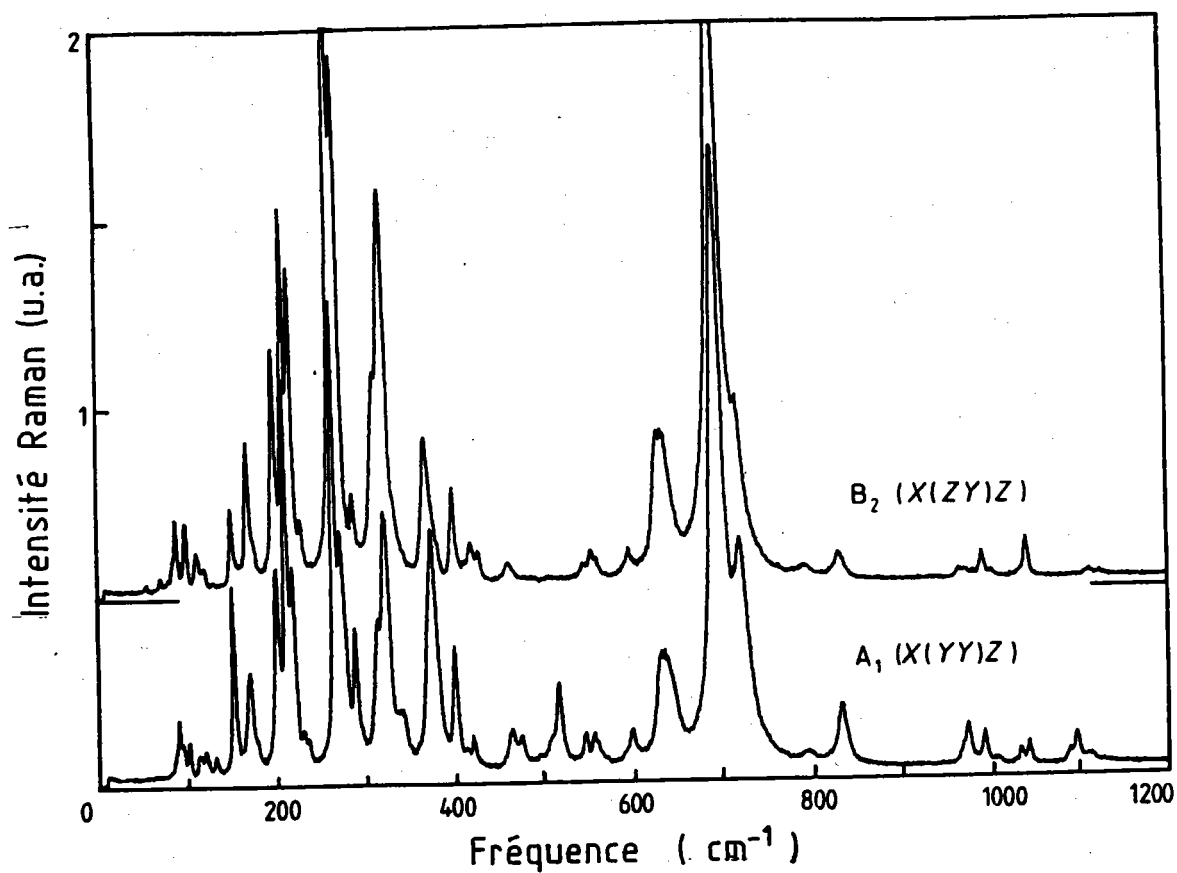


Figure D5: Spectres Raman de KTP de configuration $X(ZY)Z$ et $X(YY)Z$ enregistrés à 300K

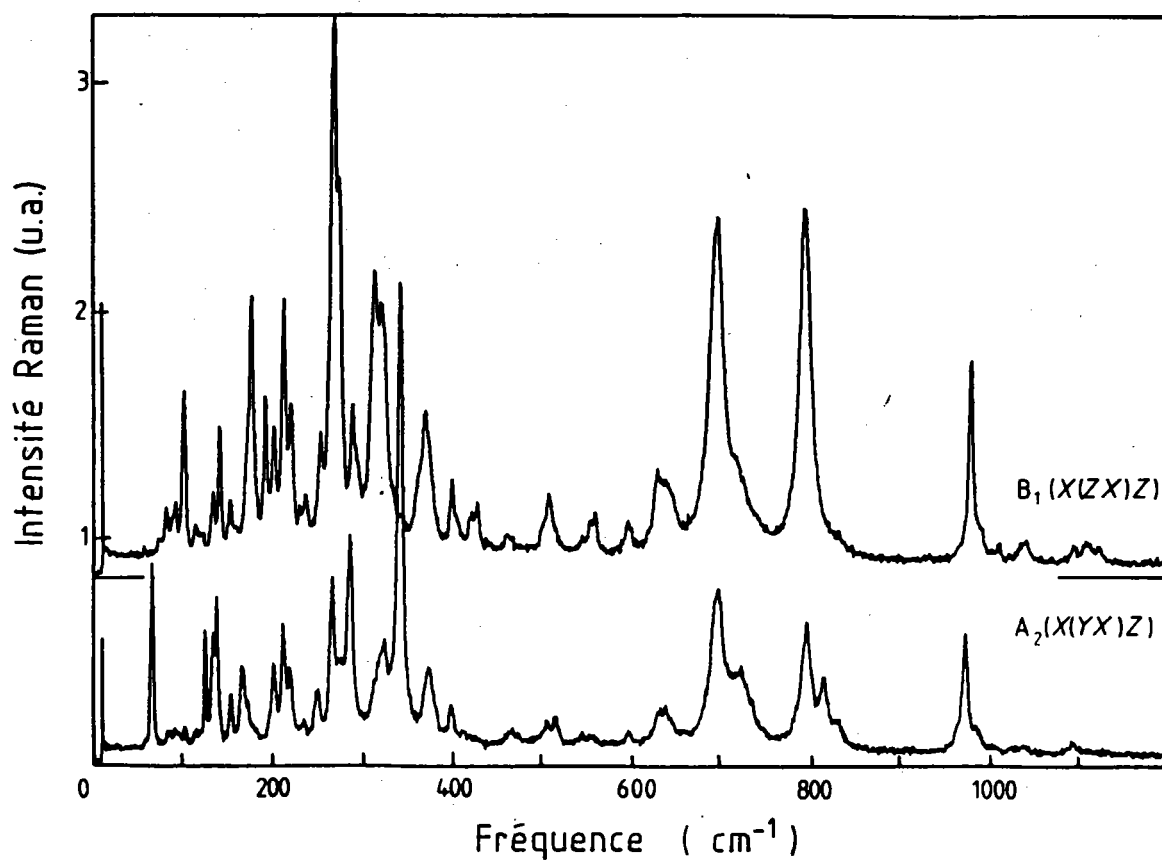


Figure D6: Spectres Raman de KTP enregistrés à 300K sous les configurations $X(ZX)Z$ et $X(YX)Z$

X(YY)Z cm ⁻¹ Irel(%)	X(ZY)Z cm ⁻¹ Irel(%)	X(ZX)Z cm ⁻¹ Irel(%)	X(YX)Z
88 e	57 fa	74 fae	67 fo
91 fa	74 fa	82 fa	84 fa
95 e	88 fae 1,9	88 m	91 fa
114 db 1,3	114 fa	92 fa	102 fa
116 db	123 fa	101m 1,8	114 fa
121 fa	132 fa	114 fa	125 m
132 fal		122 fae	134 m
		134 m	138 fo
153 m	153 m	141 m	
172 m	172 m		153 m
178 e	178 fae	153 fa	166 m
202 m 16,7	202 m 15,2	172 fae	173 me
213 fo	213 fo	177 fo	202 m
231 fae	221 fo	192 m	213 m
237 fae	231 fae	202 m 14,5	220 m
		213 fo	236 fa
268 tfi	268 tfi	221 m	
275 fo 11,6	275 fo 17,8	231 fa	252 fa
289 m	290 m	238 fa	268 m
			278 fa
314 m	314 m	254 me	287 fo
323 m 8,5	323 fo 11,2	268 tfi	
340 fo	334 fae	275 fo 17,5	317 me
349 fe		289 m	323 m
	369 m	295 fae	342 tfi
375 m	381 fae		
400 m 9	401 m 5,4	313 fo	375 m
412 fa	420 fa	312 fo 11,3	400 m
420 fa	429 fa	325 foe	
			467 fal
464 fa	462 fal	363 me	507 fa
475 fa	547 fa 1	371 m	548 fa
508 fae	556 fa	400 m 6,3	560 fa
517 m 5	561 fae	421 fa	
546 fa		430 fa	598 fa
557 fa	598 fa		631 fa
561 fe	632 mdb	463 fa	640 fa
	639 mdb	509 fal 3	700 m
598 fa	700 tfi 45,5	556 fa	727 me
632	727 m	561 fa	
639 mdb 42,3			798 m
700 tfi	793 fal 0,5	598 fa	818 m
724 fo	834 fa	631 fa	834 fae
		643 fa 27,2	
794 fal 1,8	968 tfa	699 tfi	967 fae
834 m	994 fa	717 me	977 m
	1044 fa 1,5		988 fae
968 fae	1110 fa	795 tfi	1007 fal
974 m	1129 fa	833 fae 11,5	1040 fal
993 m			1097 fal
1008fae 3,8		984 fo	
1034 fa		994 fae 6,6	
1043 m			
1089 fae			
1113 fae			

Tableau TD1: Liste des fréquences mesurés sur les spectres de configuration X(YY)Z, X(ZY)Z, X(ZX)Z et X(YX)Z

Le tableau TD1 reporte les fréquences Raman pour les quatre configurations de diffusion. Les raies sont décrites par les notations : fo, fort; m, moyen; fa, faible; l, large; e, épaulement; db, doublet; tfl, très forte intensité.

I124) Analyse des spectres à 300K

Le fait que la cellule unitaire de KTP comporte de nombreux atomes (64 atomes par maille élémentaire) implique que le spectre Raman de ce cristal présente un nombre important de modes de vibration pouvant apporter des complications au niveau de son analyse; à cela s'ajoute également une complication supplémentaire due aux mélanges et couplages des modes; cet aspect sera par la suite étudiée en détail. Néanmoins on peut avoir des indications concernant notamment l'anisotropie des spectres et le caractère polaire des modes en étudiant les aires intégrées des spectres globaux et celles relatives aux structures correspondant à ces modes. Le tableau TD2 présente les valeurs des aires intégrées des spectres globaux déterminées en fonction des quatre configurations de diffusion selon les géométries A et B.

Configuration	AI (ph s ⁻¹)	(%)	Configuration	AI (ph s ⁻¹)	(%)
X(ZY)Z	1,7.10 ⁶	100	X(ZZ)Y	3,4.10 ⁶	100
X(YY)Z	1,68.10 ⁶	98	X(YZ)Y	7,2.10 ⁵	21,4
X(ZX)Z	3,8.10 ⁶	22,3	X(ZX)Y	2,55.10 ⁵	7,5
X(YX)Z	2,5.10 ⁵	15	X(YX)Y	8,5.10 ⁴	2,5
GEOMETRIE A			GEOMETRIE B		

Tableau TD2: Aires intégrées (AI) des spectres enregistrés en fonction des polarisation des ondes et en fonction des géométries de diffusion

Géométrie A: les spectres enregistrés selon cette géométrie (configurations X(YY)Z et X(ZY)Z) présentent des aires intégrées équivalentes (environ 1,7.10⁶ photons/s). Par contre les spectres de symétrie A₂ et celui correspondant à la configuration de diffusion X(ZX)Z affichent des intensités diffusées (respectivement 22,3 % et 15 %) plus faibles que celles des spectres précédents.

Géométrie B: la contribution la plus importante provient du spectre de symétrie A₁ (X(ZZ)Y) qui présente une aire intégrée de 3,4.10⁶ photons s⁻¹ tandis que les spectres de configuration X(YX)Y et X(ZX)Y et X(YX)Y ont des aires intégrées représentant respectivement environ 21,4 %, 7,5 % et 2,5 % de celle du spectre de symétrie A₁ (X(ZZ)Y). De

plus les mesures de rétro-diffusion indiquent que la composante ZZ du tenseur de diffusion A_1 est approximativement quatre fois plus intense que la composante YY.

I13) Spectres Raman basses températures

I131) Evolution des spectres de 10K à l'ambiante

La figure D7 représente comparativement les spectres Raman non polarisés enregistrés sur KTP à l'ambiante (300K) et à basse température (10K).

Contrairement à Xu et al (1989), aucune redistribution en intensité diffusée, ni aucun mode situé à 135 cm^{-1} ou 800 cm^{-1} ne sont observé à 77K.

Ce qui suggère l'inexistence d'une TPS en dessous de la température ambiante.

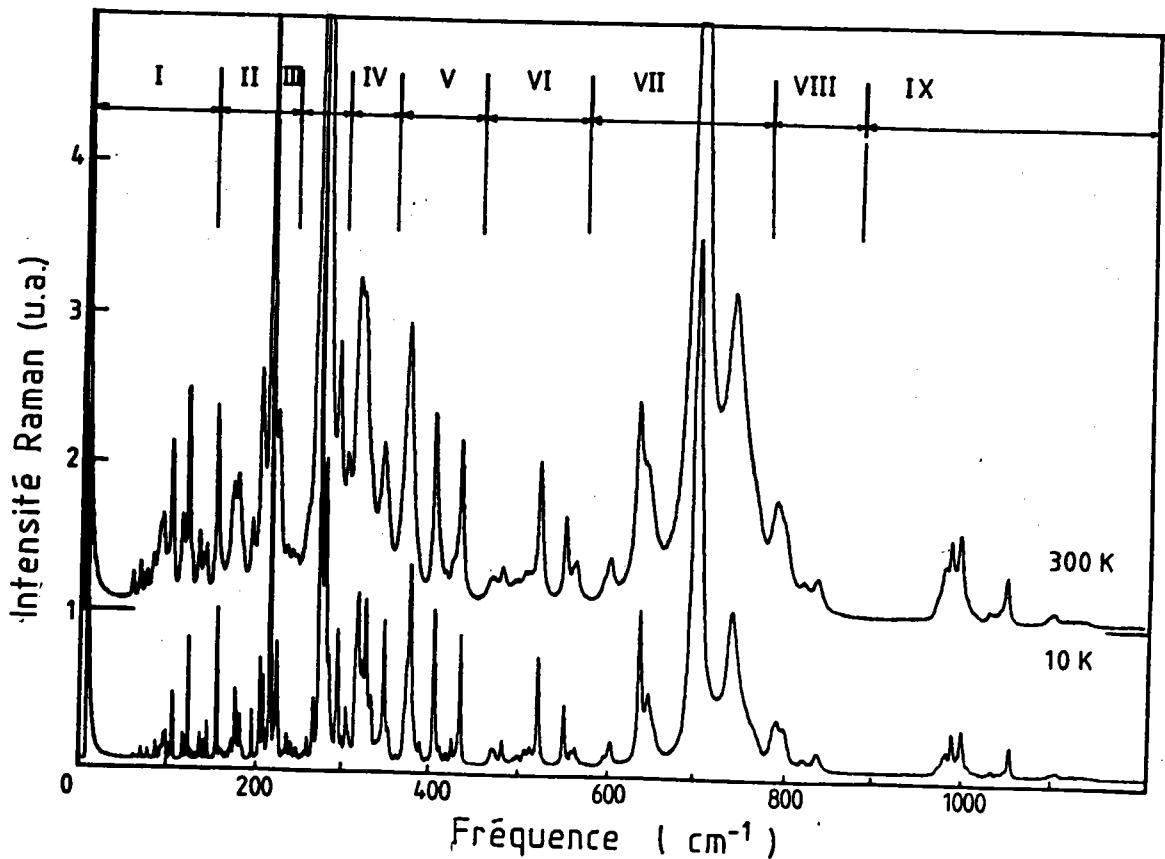


Figure D7: Comparaison des spectres Raman de KTP enregistrés à 10K et 300 K selon la configuration X(ZY)Z

I132) Etude des spectres Raman à 10K en fonction des géométries de diffusion A et B

Dans cette expérience, nous comparons les spectres correspondant aux fonctions de base ZX et ZY enregistrés en fonction des géométries de diffusion A [$X(\alpha\beta)Z$] et B [$X(\alpha\beta)Y$].

Spectres de configuration $X(ZX)Z$ et $X(ZX)Y$

Les spectres représentant la composante ZX du tenseur de diffusion B_1 enregistrés selon les géométries de diffusion A et B sont reportés par la figure D8. Un examen attentif de ces spectres permet de faire les remarques suivantes:

- 55 modes de vibration sont observés sur le spectre configuration $X(ZX)Z$ tandis que le spectre de configuration $X(ZX)Y$ présente 50 modes de vibration alors qu'on devrait observer au plus 47 modes selon la théorie des groupes;
- les deux spectres ne sont pas superposables; en effet, des décalages en fréquence sont observés ainsi que des différences dans les intensités des modes mesurées.
- le phonon TO basse fréquence mesuré à 59 cm^{-1} sur le spectre des modes "nus" de symétrie A_1 ($X(ZZ)Y$) est également détecté sur le spectre de configuration $X(ZX)Z$.

Spectres de configuration $X(ZY)Z$ et $X(YZ)Y$

La figure D9 compare les spectres mesurés à 10K selon les configurations de diffusion $X(ZY)Z$ (géométrie A) et $X(YZ)Y$ (géométrie B). On observe 50 modes sur le spectre de configuration $X(YZ)Y$ et seulement 36 modes sur le spectre de configuration $X(ZY)Z$. Nous verrons que la configuration de $X(ZY)Z$ permet de mesurer les modes TO de symétrie B_2 ;

Le tableau TD3 synthétise les fréquences de vibration observées à 10K pour ces différentes configuration.

I133) Discussion des spectres mesurés en fonction de la géométrie de diffusion

L'examen attentif des figures D8 et D9 d'une part et l'étude du tableau TD3 d'autre part nous amène à constater les faits suivants:

- les spectres associés à la même représentation irréductible B_1 ou B_2 ne présentent pas le même nombre de modes de vibration;
- les structures des spectres appartenant à la même composante ((XZ) ou (ZY)) du tenseur de diffusion ne présentent pas systématiquement des positions identiques ni des aires intégrées comparables; les différences les plus marquantes sont observées dans les bandes d'énergie III ($250\text{--}300\text{ cm}^{-1}$) et VII ($600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$)

Ceci montre que les différences entre ces spectres dépendent de la direction de propagation des phonons; il résulte de cette dépendance la modification des règles de sélection mise en évidence par les spectres et dont la cause sera discutée ultérieurement.

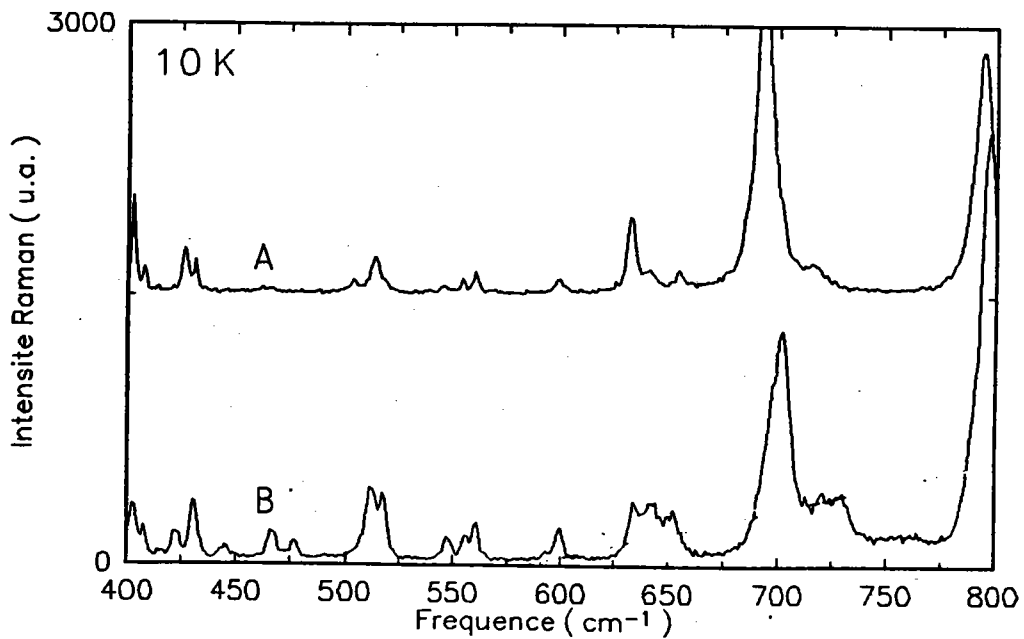
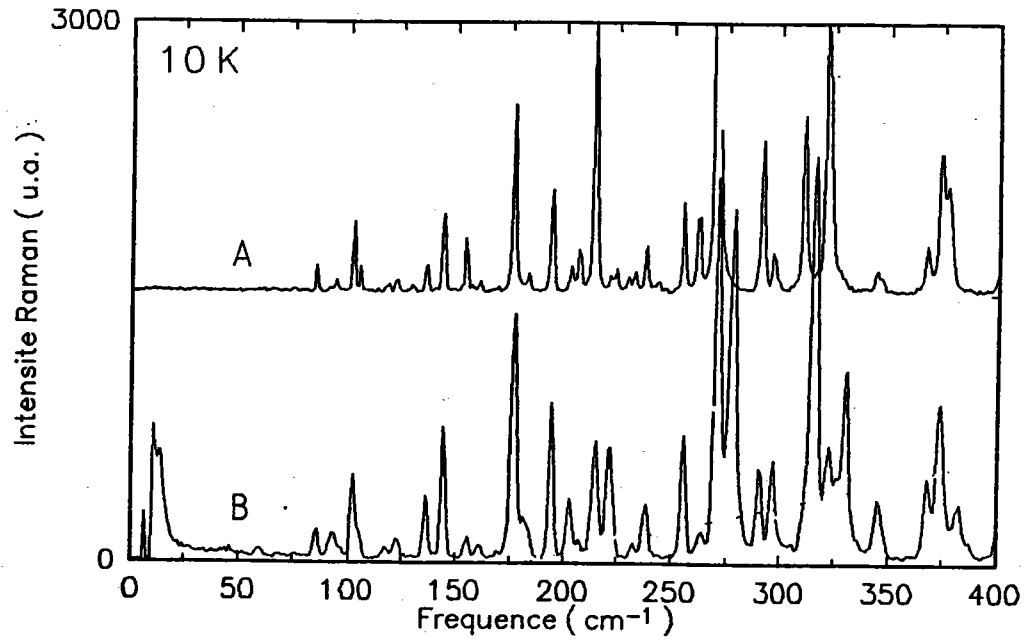


Figure D8: Spectres Raman à 10K représentant la composante (ZX) enregistrés à 10K selon les géométries A et B

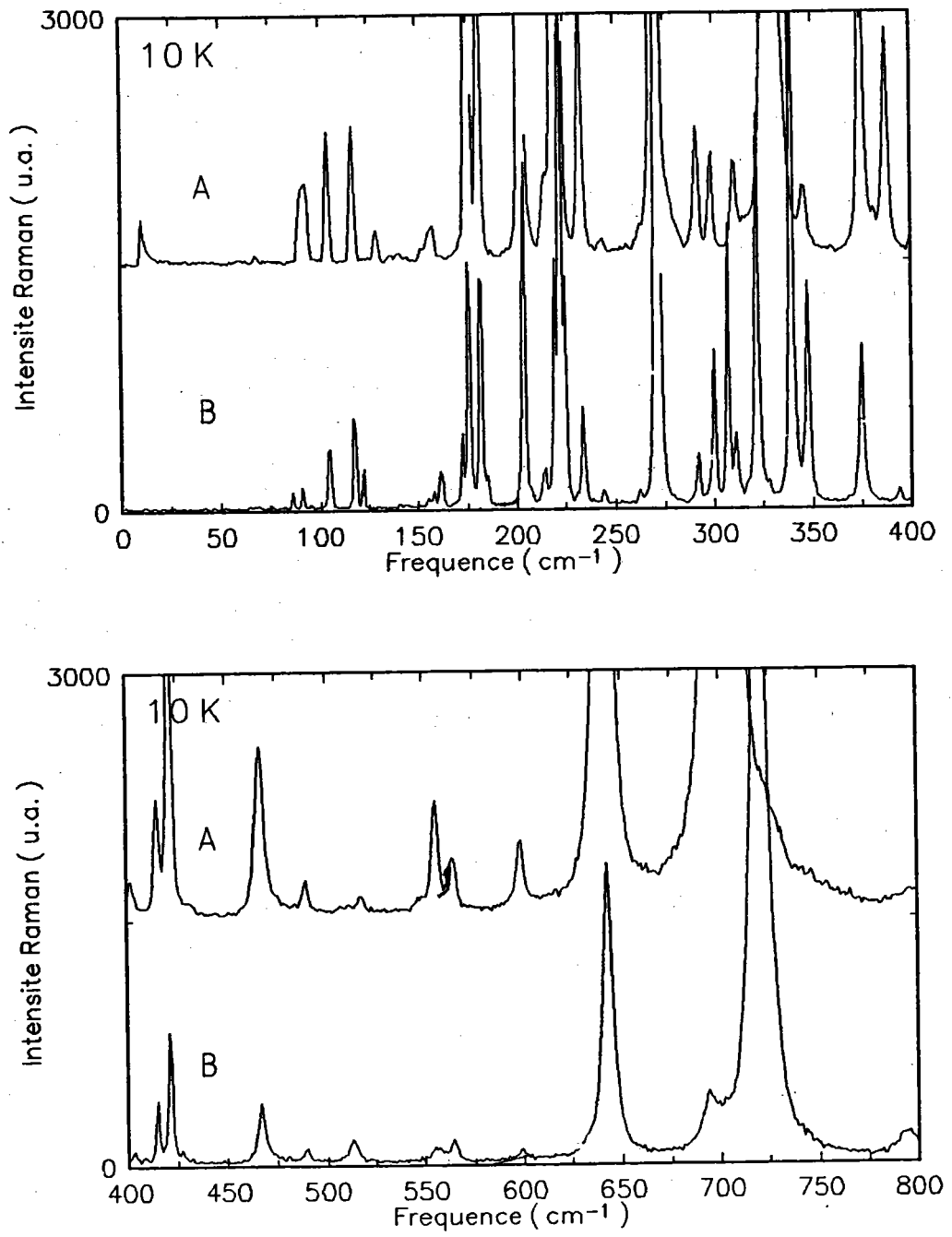


Figure D9: Spectre Raman à 10K représentant la composante ZY enregistrés selon les géométries A et B

X(ZX)Z (cm ⁻¹)	X(ZX)Y (cm ⁻¹)	X(ZY)Z (cm ⁻¹)	X(YZ)Y (cm ⁻¹)	X(ZX)Z (cm ⁻¹)	X(ZX)Y (cm ⁻¹)	X(ZY)Z (cm ⁻¹)	X(YZ)Y (cm ⁻¹)
59	85	92	85	368	377	598	402
86	94	104	90	374	402	642	414
93	102	117	104	383	407	703	420
102	105	129	116	403	426	834	466
117	122	158	121	422	431	970	479
123	129	175	157	430	503	993	489
136	136	181	171	445	513	1008	512
144	144	203	174	466	545	1042	554
156	154	220	180	477	554	1126	563
161	161	233	203	511	560		598
177	176	244	214	517	599		642
194	183	270	219	547	632		693
203	203	291	222	561	640		719
215	206	299	224	600	654		793
222	214	310	233	634	693		824
233	224	331	243	644	715		835
239	238	345	252	702	794		968
256	255	375	271	721	982		974
264	262	388	291	729	993		985
270	269	402	299	797	1010		991
278	291	415	306	830	1042		1035
290	296	421	310	985	1050		1116
297	311	467	321	997	1108		1135
316	321	490	338	1019			
323	344	518	346	1029			
328	367	556	374	1047			
345	373	564	393	1102			
				1122			

Tableau TD3: Fréquences mesurées à 10K sur les spectres de configuration X(ZX)Z, X(ZX)Y, X(YZ)Z et X(YZ)Y

I134) Mise en évidence des mélanges des modes

Les résultats portés dans le tableau TD3 entraînent aussi les remarques suivantes:

- 50 modes sont mesurés sur chacun des spectres de représentations irréductibles B₁ (X(ZX)Y) et B₂ (X(YZ)Y); en outre, ces deux spectres ne présentent guère de différences notables comme cela a déjà été remarqué au niveau des spectres mesurés à l'ambiante;
- plusieurs modes de vibration notamment les modes TO de symétrie B₂ sont "anormalement" détectés sur les deux spectres qui sont en outre semblables.

Ces caractéristiques qui sont à l'origine des modifications des règles de sélection sont certainement dues au mélange des modes $B_1 - B_2$.

De la même manière en comparant les fréquences mesurées sur le spectre $X(ZX)Z$ de représentation irréductible B_1 (tableau TD3) et sur le spectre de configuration $X(YY)Z$ de représentation irréductible A_1 (tableau TD1), nous repérons sur chaque spectre des modes TO de symétrie A_1 et B_1 . Ce qui nous conduit à envisager également l'hypothèse d'un mélange des modes $A_1 - B_1$.

Notons que parallèlement à cette étude, Pisarev et al (1990) et Serhane (1993) ont analysé les spectres de TTP en termes du mélange des modes selon le modèle de Shapiro et Axe (1973) avec une approximation à deux modes.

Le mélange des modes a été aussi étudié expérimentalement dans plusieurs matériaux notamment NaNO_2 (Hartwig et al (1970), (1972)) de symétrie orthorhombique $mm2$ (C_{2v}) comme KTP. Ces auteurs ont analysé le mélange des modes $A_1 - B_1$ selon les géométries de diffusion suivantes: $(\alpha Z + \beta X)(XY)Z$, $(\alpha Z + \beta X)(YX)X$ et $(\alpha Z + \beta X)(X + Z; Y)X$ (α, β étant des cosinus directeurs arbitraires). Cette méthode est toutefois lourde à mettre en oeuvre puisqu'elle nécessite, contrairement à la géométrie à angle droit, une contrainte supplémentaire due à l'orientation de l'échantillon. Nous n'avons pas eu l'occasion d'exploiter cette technique à cause de cette contrainte. Cependant nous avons essayé de résoudre un certain nombre de problèmes concernant cet aspect par des méthodes théoriques en termes de mélanges de modes (voir partie III).

I14) Spectres de diffusion Raman et Brillouin au-dessus de l'ambiante

I141) Résultats Raman en fonction de la température

La figure D10 présente les spectres Raman de configuration $Y(ZY)X$ enregistrés de 10 à 1200 cm^{-1} en fonction de la température jusqu'à 800°C .

Le comportement en fonction de la température de ces spectres se caractérise par l'apparition progressive d'une diffusion quasi-élastique à 200°C dont l'intensité augmente régulièrement jusqu'à 600°C , température au-dessus de laquelle a lieu une autre évolution plus prononcée (figure D11); cette diffusion présente les caractéristiques suivantes:

(a) elle est anisotrope; ce fait est illustrée par la figure D12 montrant les spectres mesurés à 600°C selon les quatre configurations. Comme cela a été précédemment vu les spectres $Y(ZZ)X$ et $Y(ZY)X$ présentent les structures les plus intenses.

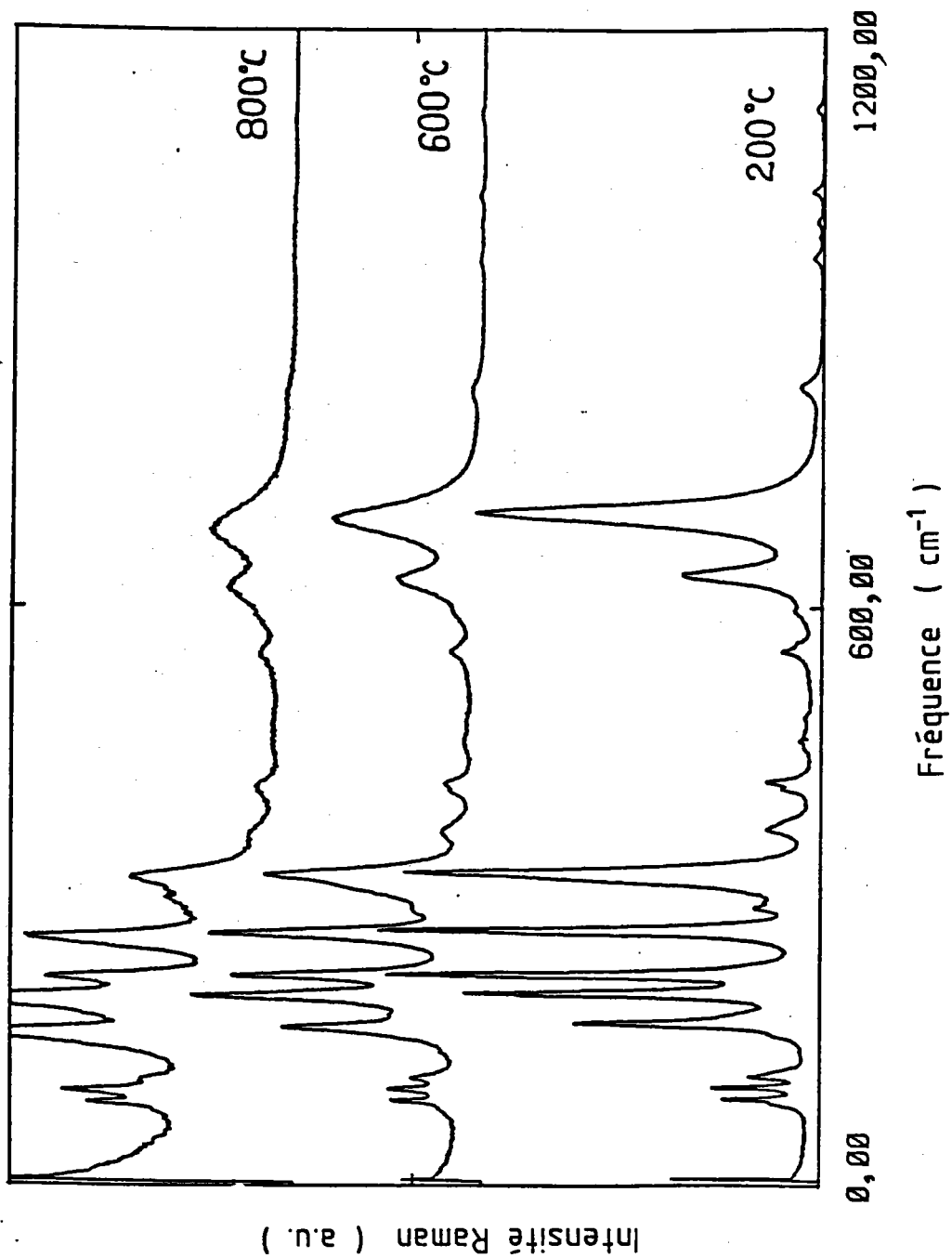


Figure D10: Evolution en fonction de la température des spectres Raman de configuration X(ZY)Z enregistrés entre 0 et 1200 cm^{-1} .

(b) elle semble présenter deux régimes d'évolution consistant en une augmentation du signal quasi-élastique entre 200 et 600°C suivie d'une forte augmentation au-dessus de 600°C; cette caractéristique indique que la diffusion quasi-élastique peut résulter des contributions correspondant aux régimes d'évolution observés sur les spectres.

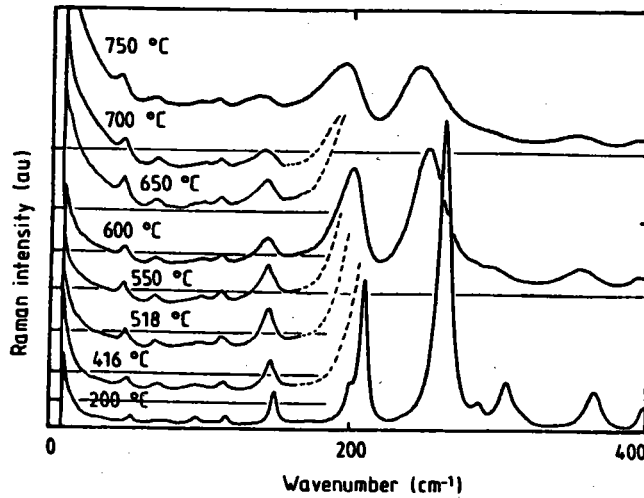


Figure D11: Evolution du spectre basse fréquence de configuration X(ZZ)Y en fonction de la température

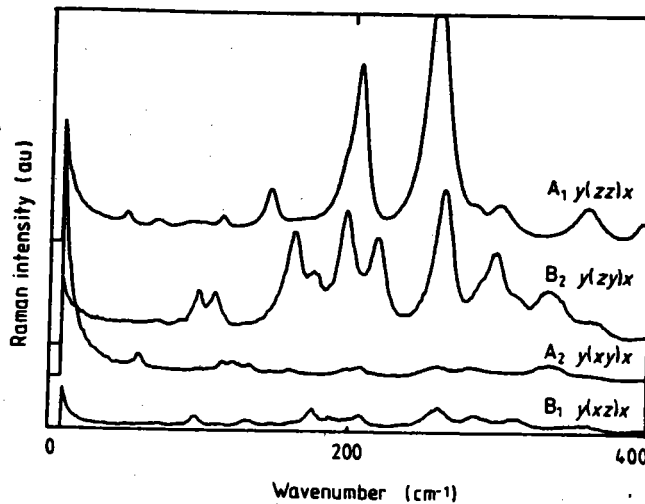


Figure D12 : spectre Raman enregistré à 600°C pour les configurations géométriques Y(ZZ)X et Y(ZY)X Y(XZ)X et Y(XY)X

I142) Résultats de diffusion Brillouin

Sur les figures D13 et D14 sont représentés les spectres Brillouin de KTP enregistrés en fonction de la température selon les configurations géométriques Y(ZZ)Y et X(YY)X. Les structures Brillouin observées ne présentent pas un amollissement considérable en fonction de la température. Cependant, il apparaît un signal qui augmente avec la température jusqu'à 1000K (température limite de nos mesures); ce signal est plus intense dans le spectre de configuration Y(ZZ)Y. Notons que, selon Serhane (1993), ce signal est constant sur un intervalle spectral s'étendant sur une dizaine de cm^{-1} couvrant par conséquent l'aire de la diffusion quasi-élastique; d'où l'appellation de signal quasi-élastique.

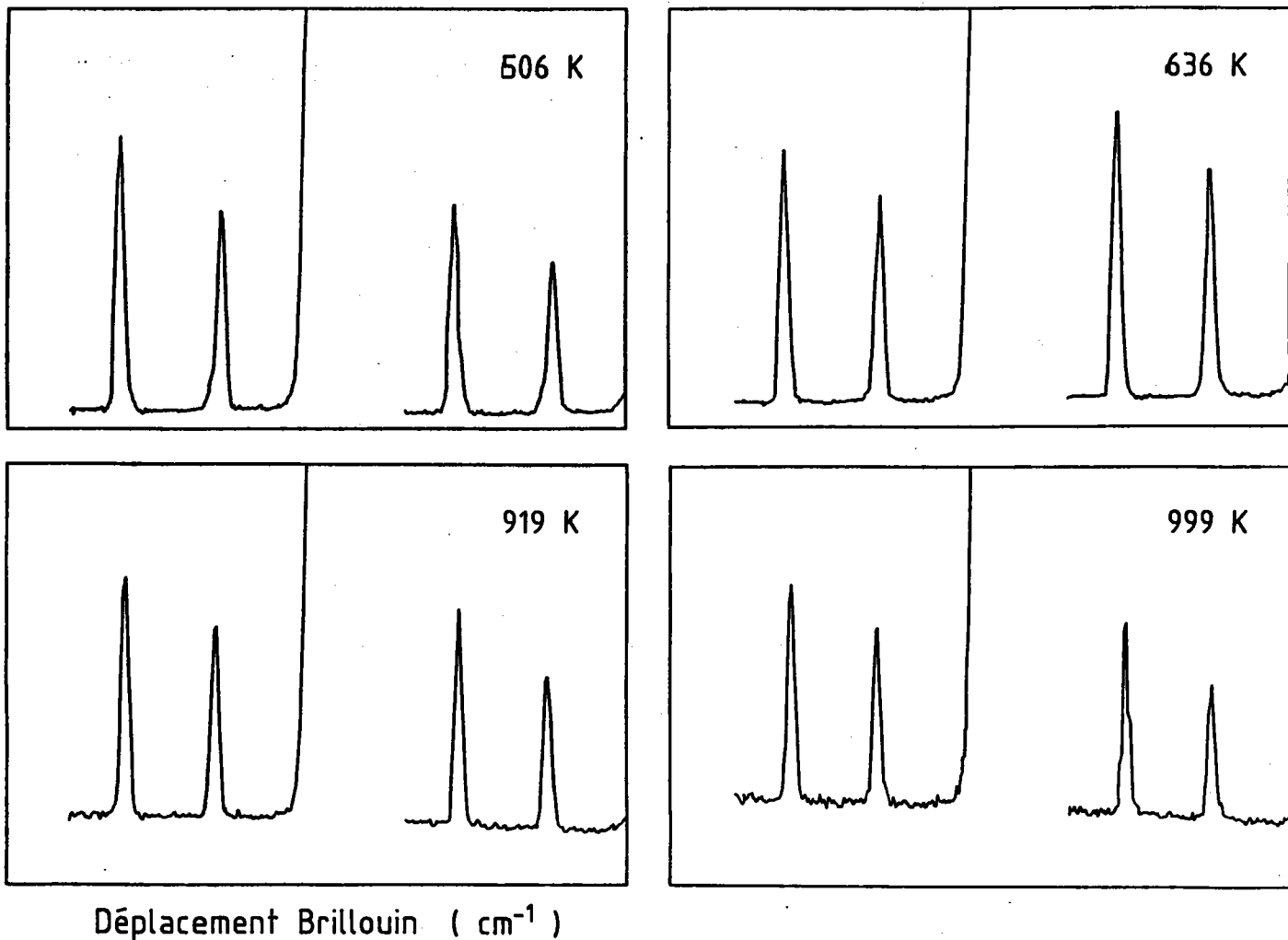


Figure D13 : Spectres Brillouin de configuration Z(YY)Z en fonction de la température.
L'intervalle spectral libre $\sigma_L = 2,35 \text{ cm}^{-1}$ avec croisement des raies.

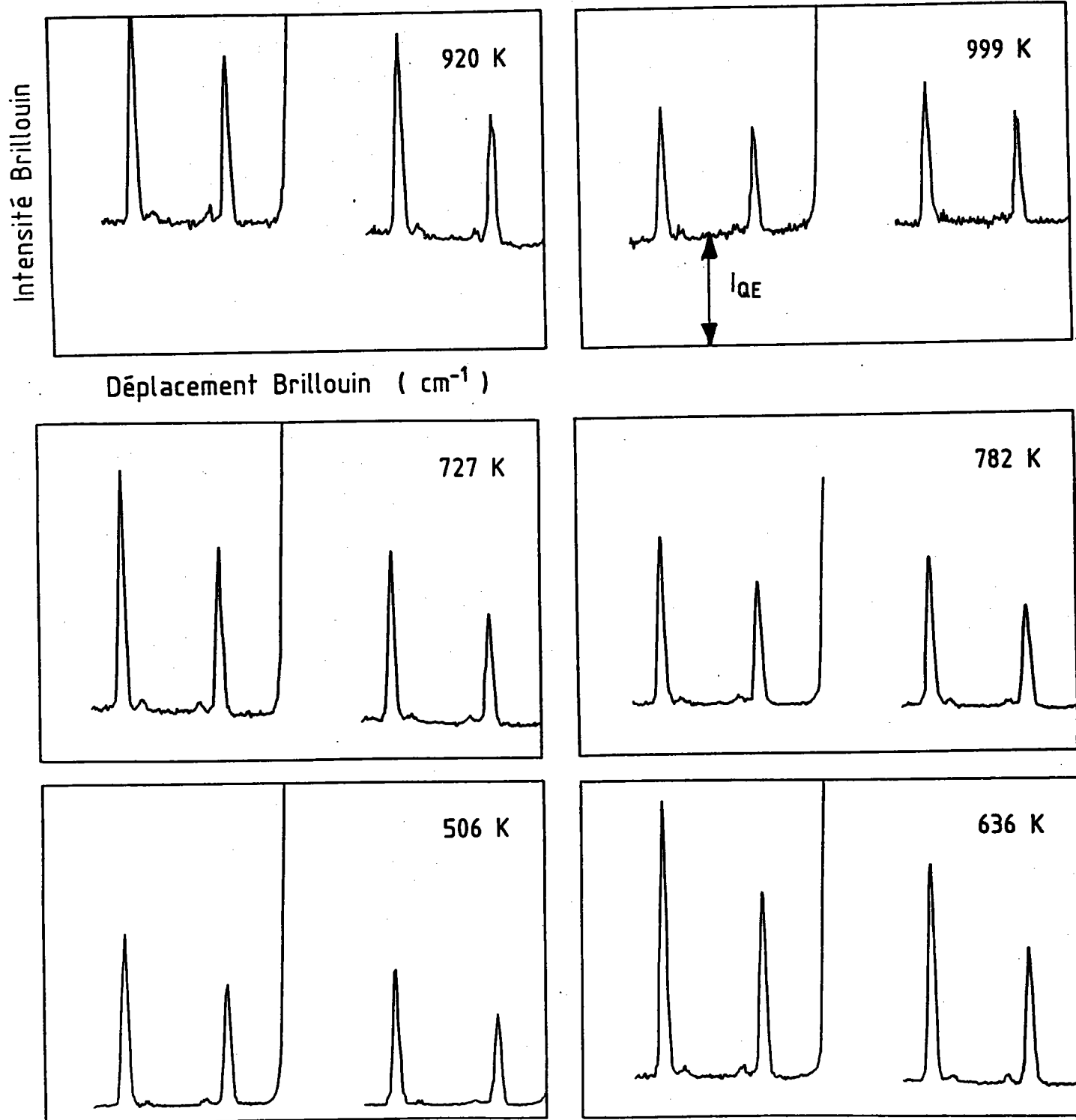


Figure D14: Spectres Brillouin de configuration X(ZZ)X en fonction de la température

I15) Analyse des résultats de diffusions Brillouin et Raman en fonction de la température

I151) Etude des spectres Brillouin

La figure D15 présente l'évolution en fonction de la température du signal quasi-élastique prélevé à la même fréquence ($1,17 \text{ cm}^{-1}$) sur les spectres Brillouin de configuration X(ZZ)X et X(YY)X.

Signalons que l'intensité de signal quasi-élastique a été normalisée par rapport à celle de la raie Rayleigh afin de tenir compte des variations éventuelles des signaux de diffusion lumineuse.

Le signal quasi-élastique relatif au spectre de composante ZZ du tenseur A1 est environ quatre fois plus important que celui correspondant au spectre de composante YY; ceci est en accord avec l'observation parallèle faite dans l'analyse du spectre de rétro-diffusion Raman

Par ailleurs, les deux signaux quasi-élastiques présentent des "bosses" semblables au maximum secondaire mis en évidence par Yanovskii et al (1986) dans leur analyse des propriétés diélectriques de KTP (chapitre A).

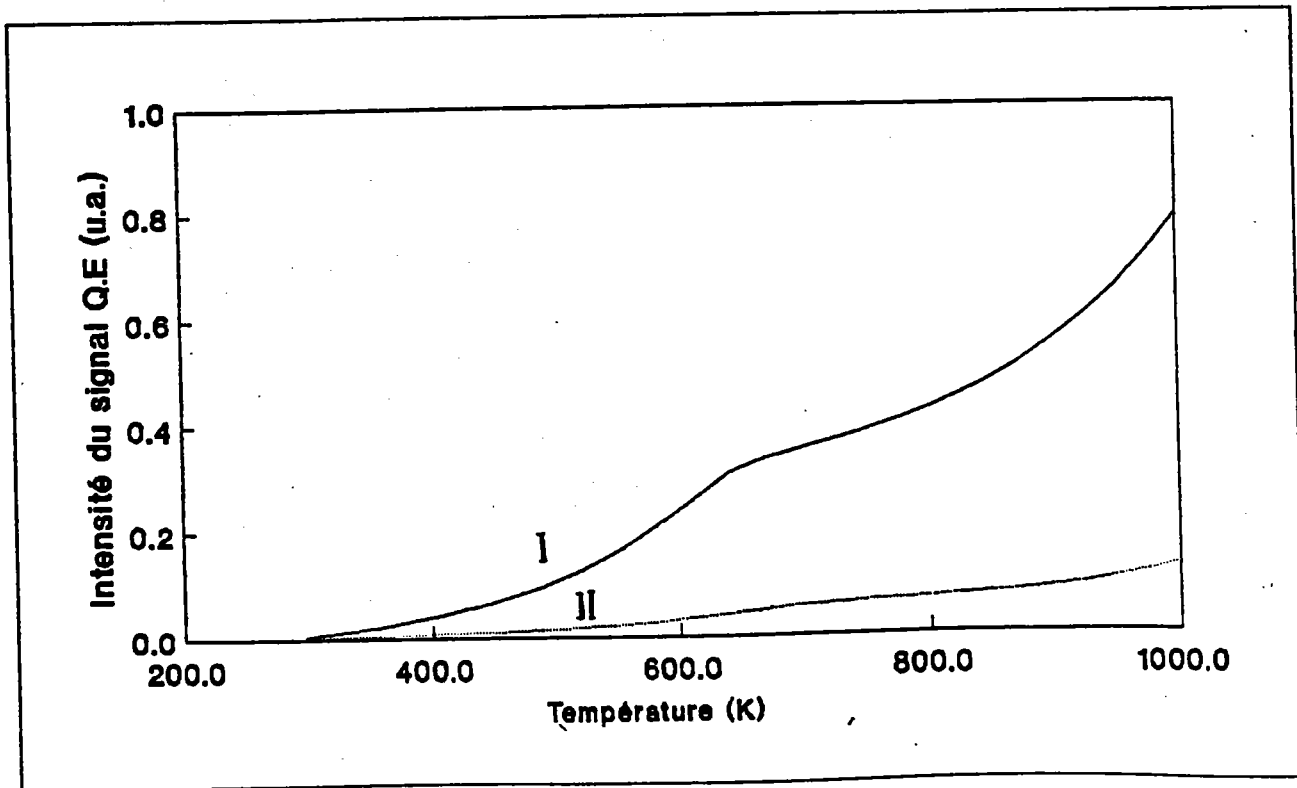


Figure D15: Evolution en fonction de la température du signal quasi-élastique de la composante ZZ [I] et la composante YY [II] des spectres Brillouin de symétrie A1

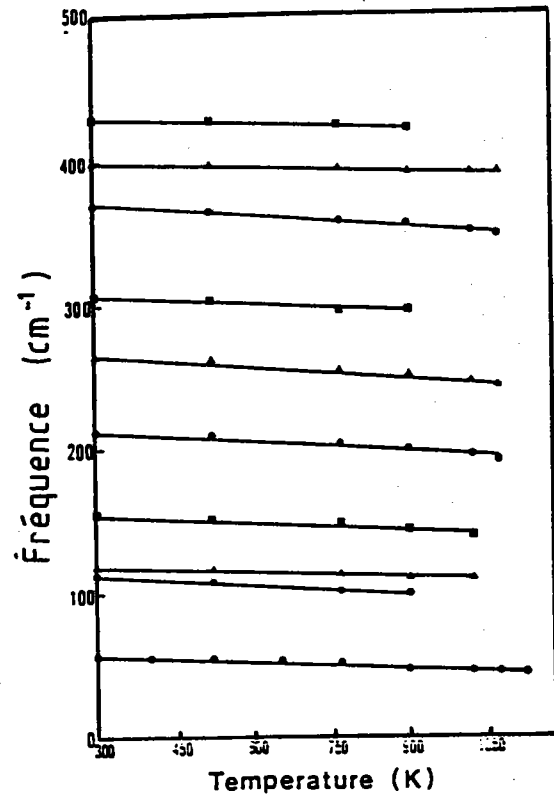
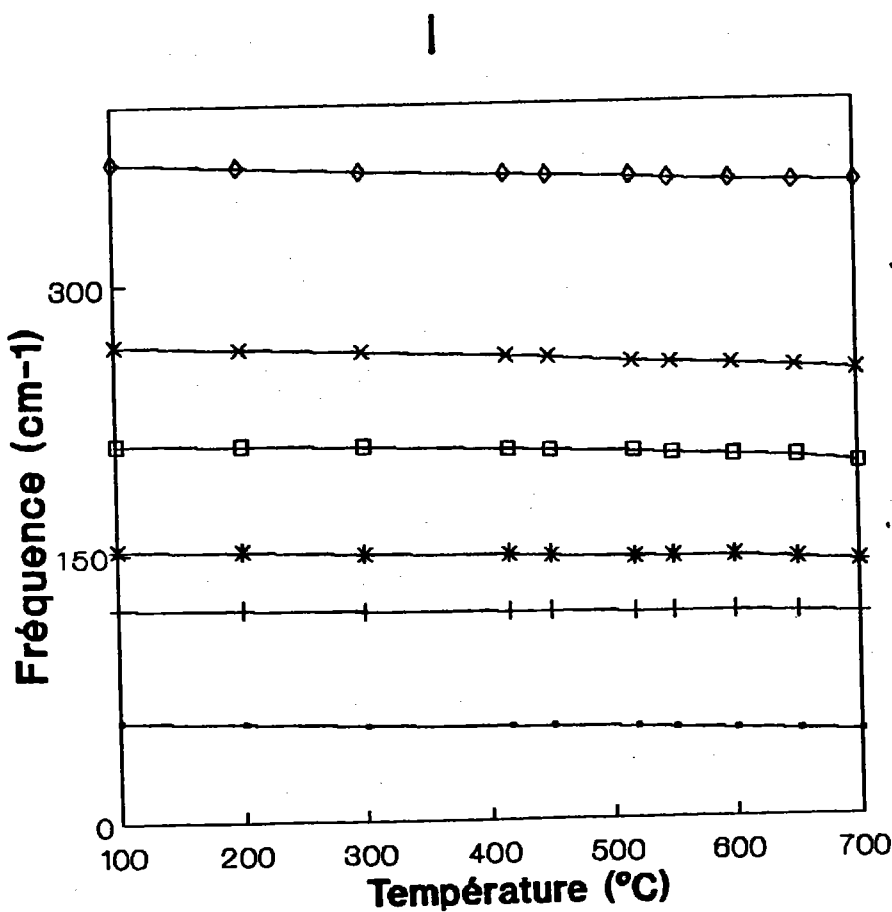
I152) Etude des résultats Raman

Le comportement en fonction de la température de quelques modes de symétrie A_1 est représenté par la figure D16; les particularités suivantes peuvent être mentionnées:

*- sur la partie basse fréquence on constate un amollissement qui semble être plus fort par rapport au reste du spectre notamment le mode TO de symétrie A_1 ($Y(ZZ)X$).

*- sur la partie haute fréquence ($> 200 \text{ cm}^{-1}$) on constate un léger amollissement des modes avec une augmentation importante des largeurs de raies associées à ces modes.

Cette évolution des modes est en accord avec les observations parallèles de Furusawa (1991) (figure D16)



Figures D16: Fréquences de quelques modes représentées en fonction de la température
[I]: notre travail et [II]: résultats de Furusawa et al (1991)

I2) Résultats de la réflexion infrarouge

Nous présentons les résultats concernant les spectres de réflectivité infrarouge mesurés et analysés au Laboratoire d'Infrarouge Lointain de l'Université de Nancy I par Wyncke B et Brehat F. Ces résultats concernent les spectres enregistrés à 7K et 300K d'une part et les spectres mesurés aux hautes températures (416°C et 580°C) d'autre part.

I21) Spectres IR de réflexion à 7K

La figure D17 représente les spectres enregistrés entre 15 et 400 cm^{-1} à 7K selon les configurations E//a, E//b et E//c correspondant respectivement aux modes TO des symétries B_1 , B_2 et A_1 .

En dessous de 50 cm^{-1} , on observe un niveau de réflexion plat pour chaque spectre. Entre 80 et 200 cm^{-1} on distingue un mode de haut niveau de réflexion pour les spectres des symétries B_2 et A_1 . Dans la bande 200 - 300 cm^{-1} , le spectre mesuré selon la configuration E//c présente un mode de haut niveau de réflexion comme cela a été observé pour le spectre Raman de même symétrie et dans la même bande d'énergie. D'autres modes de niveau de réflexion intermédiaire sont observés dans la bande d'énergie 300 - 400 cm^{-1} .

I22) Spectres à température ambiante

Les spectres de symétries B_1 (E//x), B_2 (E//y) et A_1 (E//z) mesurés à 300K entre 400 et 4000 cm^{-1} sont représentés par la figure D18. Notons que les trois configurations de réflexion fournissent des spectres strictement différents. Les modes activés par la bande 400 - 500 cm^{-1} d'une part et la bande 900 - 1100 cm^{-1} d'autre part présentent des niveaux de réflexion importants. Entre 600 - 800 cm^{-1} on distingue un mode très polaire sur les spectres de symétrie A_1 et B_2 . les niveaux de réflexion des structures situées dans la bande 500 - 600 cm^{-1} sont par contre relativement faibles.

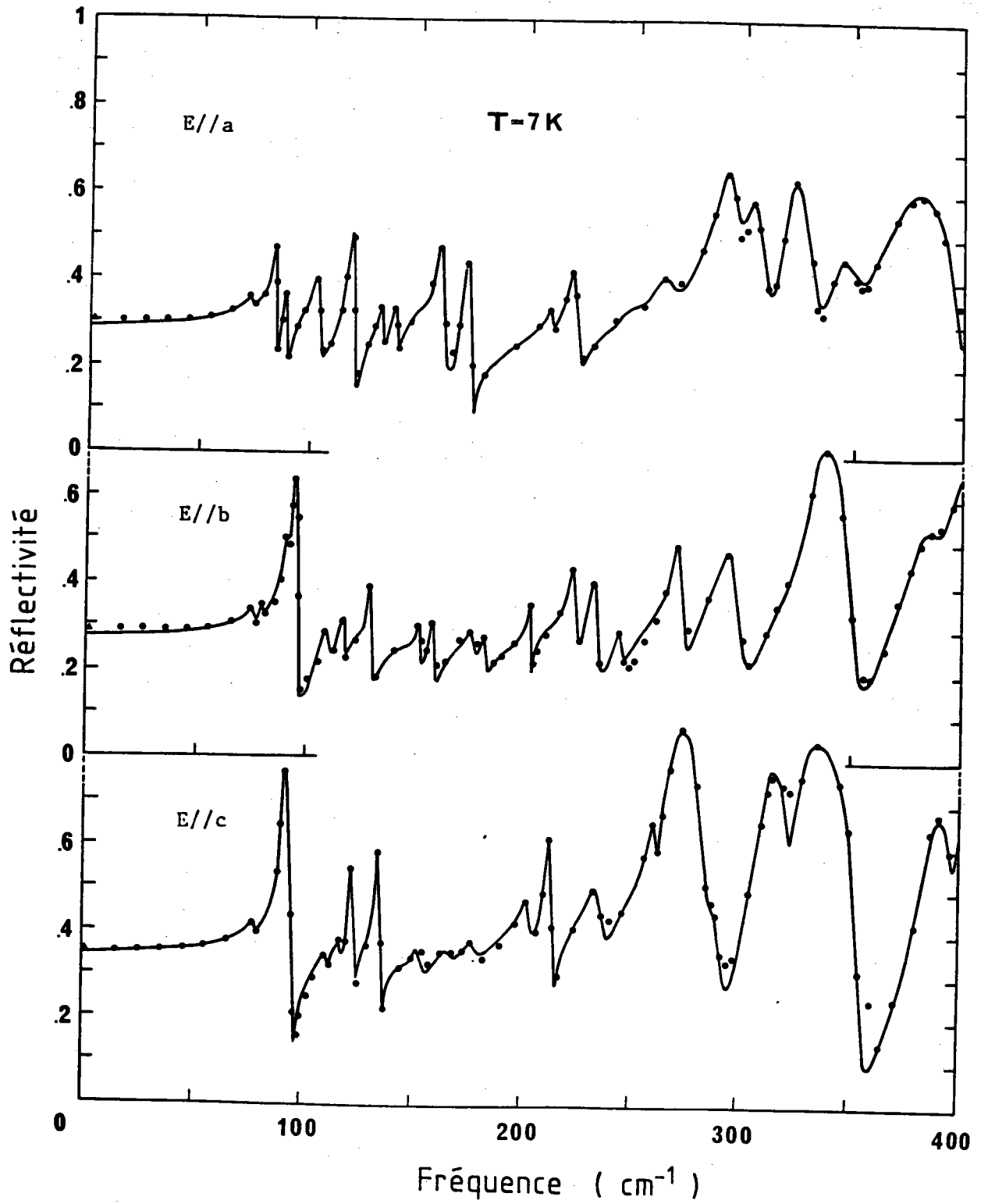


Figure D17: Spectres de réflectivité enregistrés à 7K selon les configurations de réflexion $E//a$, $E//b$ et $E//c$

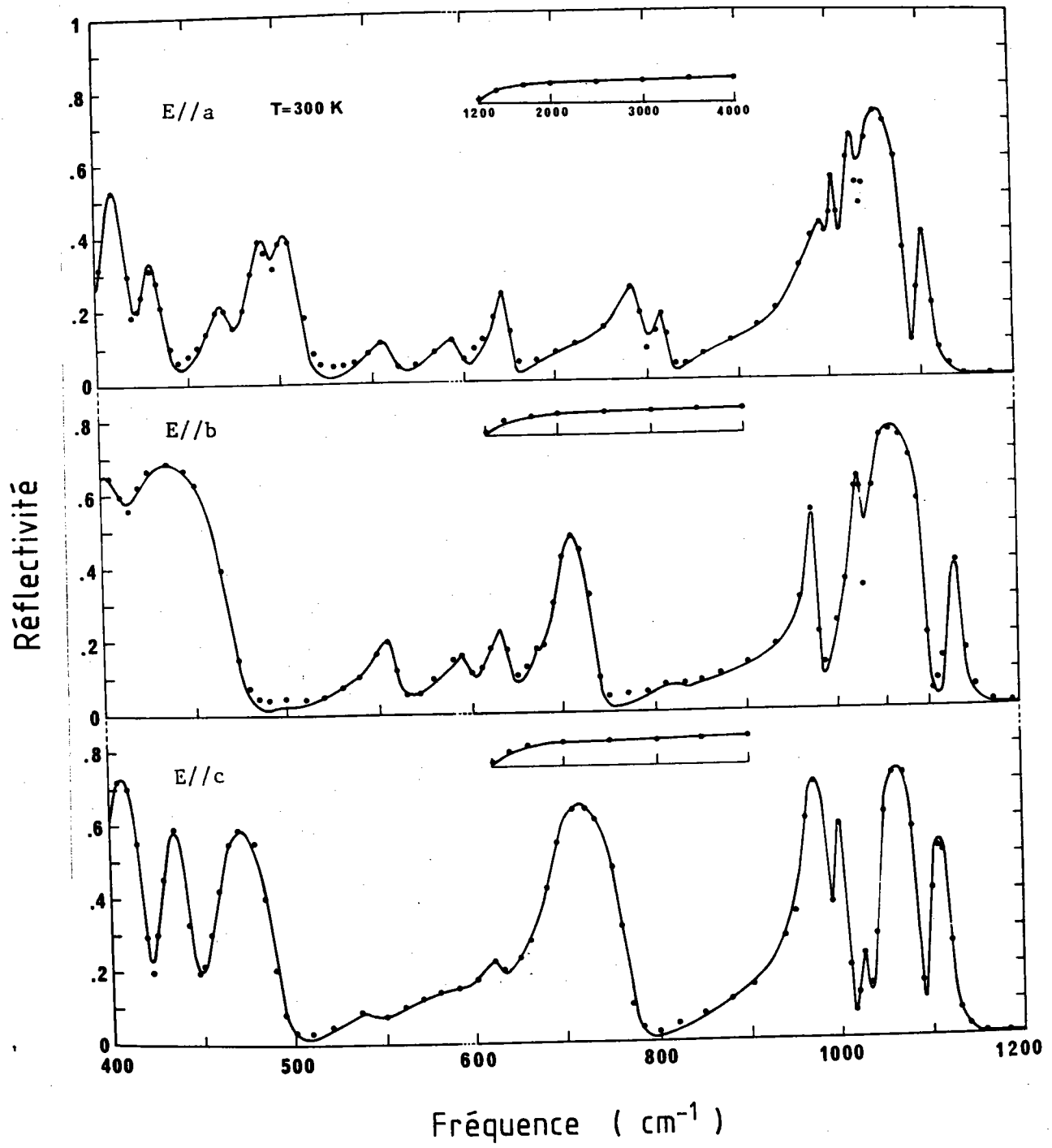


Figure D18: Spectre de réflectivité à 300K enregistrés pour les symétries A_1 , B_1 et B_2

I23) Spectres de réflectivité infrarouge à haute température

Les spectres de réflectivité IR mesurés à 416°C et 580°C selon les configurations de réflexion E//c (A_1) et E//b (B_2) sont reportées respectivement par les figures D19 et D20. La comparaison entre ces spectres (416°C et 580°C) et les spectres à 300K met en évidence trois différences principales:

(i) tous les modes infrarouge actifs dans la partie basse fréquence (20 - 200 cm^{-1}) ne sont plus guère résolus sur les spectres à 416°C et 580°C. Ainsi, des 33 modes de symétrie A_1 et 35 modes de symétrie B_2 actifs à 7K, seuls 16 et 19 modes de symétries A_1 et B_2 restent infrarouge actifs à haute température.

(ii) dans la région des basses fréquences, le spectre de réflectivité de symétrie A_1 présente un haut niveau de réflexion tandis que pour les spectres de symétrie B_2 ce niveau reste pratiquement inchangé par rapport aux spectres à 300K malgré la "disparition" des modes de réseau.

I24) Analyse des spectres infrarouges à l'ambiante et aux basses températures

Les spectres de réflexion infrarouge sont analysés conformément à la procédure d'exploitation déjà vu au chapitre B. Les paramètres initiaux de l'ajustement des spectres sont les valeurs de $\Omega_{j\text{TO}}$ et $\Delta\epsilon_j$ déterminées initialement par l'analyse de Kramers-Krönig.

Les résultats de l'ajustement sont reportés et comparés avec les spectres expérimentaux sur les figures D17 et D18. Les paramètres finals sont calculés à partir des spectres mesurés à 7K et 300K respectivement pour les fréquences comprises entre 15 et 400 cm^{-1} et 400 et 4000 cm^{-1} . Les valeurs de $\Omega_{j\text{TO}}$, $\gamma_{j\text{TO}}$, $\Omega_{j\text{LO}}$ et $\Delta\epsilon_j$ sont reportés sur les tableaux TD4, TD5 et TD6 concernant respectivement les symétries A_1 , B_1 et B_2 .

Les fréquences des modes TO de symétrie B_2 reportées par le tableau TD6 sont en bon accord avec les fréquences mesurées sur les spectres de configuration X(ZY)Z (tableau TD3).

Les constantes diélectriques déduites de ces résultats prennent les valeurs 10,0 , 10,2 et 14,8 associées respectivement aux directions a, b, c. Ces valeurs sont en bon accord avec les constantes diélectriques mesurés à 1 GHz par Bierlein et al (1987). Les réflectivités haute fréquence déduites du spectre à 300K sont aussi en bon accord avec les indices de réfraction mesurés par Zusmtég et al (1976).

ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon$	ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon$
78,5	78,7	2,5	0,1	385	397,2	10	0,7
91	94,2	1,7	1,5	400	419,8	8	0,14
95	96,5	2	0,1				
111	111,2	3	0,06	428,7	444,9	9	0,15
117,5	117,7	2	0,06	458,7	492,6	15	0,19
122,5	123,3	1	0,2				
129,5	129,6	2	0,03				
134	135,8	1,5	0,37				
145	145,5	7	0,1	540	542,9	19	0,03
154	154,8	4	0,14				
167	167,4	4	0,07				
178,7	179,4	6	0,11	585	586,2	25	0,02
203,7	204,6	3,5	0,2	622,5	629,1	30	0,13
213	219,2	2	0,4				
				687,5	769	27	0,74
235	237,6	7	0,5				
260	261	2,7	0,45				
268	284,5	4,5	2,5				
				958,7	986,3	12	0,37
288	293,2	10	0,2	991,2	1010,5	9	0,03
311	322,5	7	1,4				
326	356,4	7	0,4	1023,7	1028,9	8	0,02
				1043,7	1086,4	10	0,09
				1096,2	1119	9	0,01

Tableau TD4: Caractéristiques des modes de symétrie A₁ obtenus par l'ajustement des spectres (Kugel et al 1988)

ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon$	ω_{TO} (cm ⁻¹)	ω_{LO} (cm ⁻¹)	γ (cm ⁻¹)	$\Delta\epsilon$
301	309	9	0,38	74	74,4	4	0,15
318,5	331,3	9	0,55	80	80,4	5	0,18
				84,2	85,6	1,5	0,4
342	350	15	0,32	89,5	90,2	1,5	0,15
363,7	398,2	25	0,69	103,5	105,9	5	0,53
404	419,1	8	0,08	119	121,3	2	0,37
426	438	10	0,05	133	133,6	2	0,1
467	472,4	12	0,08	139	139,7	2,5	0,1
486	496,6	13	0,15	152	152,8	8	0,15
499	514,5	10	0,02	158,7	162,5	4	0,45
556,5	562,7	15	0,05	171	173,8	2	0,21
594	598,1	12	0,03				
639	651,7	15	0,1	210,5	210,8	2	0,03
				221	223,5	4	0,25
781	796	25	0,16	250	250,2	9	0,03
812	821,5	15	0,04	265	266,8	10	0,25
975	977,3	15	0,07	289	297	9	1,4
987	995	17	0,18				

Tableau TD5: Caractéristiques des modes de symétrie B₁ obtenus par l'ajustement des spectres (Kugel et al 1988)

ν_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	$\Delta\varepsilon$	ω_{TO} (cm^{-1})	ω_{LO} (cm^{-1})	γ (cm^{-1})	$\Delta\varepsilon$
75	75,1	2	0,05	331,5	351	8	1,13
80	80,1	2	0,03				
90	90,1	1	0,1				
				380	388,3	15	0,7
92,5	97	2,5	1	393,7	410,3	14	0,4
104,5	109,8	2	0,06				
116,2	116,6	1,5	0,06	416,2	472,4	25	0,22
123	124,7	15	0,3				
128,5	130	2	0,15	499	500,8	20	0,01
145	146,6	15	0,2	553,7	561,2	12	0,08
151,2	151,9	2	0,06				
157,5	158,4	2	0,08				
175	175,7	4	0,28	596,2	598,7	9	0,03
181	181,7	3	0,06	631,2	642,3	20	0,13
202	202,4	1	0,04				
				673,7	674	3	0,004
221,5	223,1	3,5	0,2	698,7	737,6	20	0,28
231	233,7	4,5	0,23				
243	243,8	4	0,06	826,2	827,8	20	0,01
268,7	272,3	5	0,35	863,7	864	25	0,002
291,2	299,1	10	0,6	970	982	8	0,15
				1019	1028,7	8	0,2
				1035	1098,4	16	0,11
				1119	1136,2	10	0,01

Tableau TD6: Caractéristiques des modes de symétrie B_2 obtenus par l'ajustement des spectres (Kugel et al 1988)

125) Analyse des spectres de réflectivité à haute température

Les parties des spectres de réflectivité comprises entre 80 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} représentés par les figures D19 et D20 sont analysées en utilisant la procédure d'ajustement étudiée dans la partie I. Les résultats d'ajustement à l'aide de l'équation (50) des spectres mesurés à 27°C pour 25 modes de symétrie A_1 et 26 modes de symétrie B_2 sont reportés sur les tableaux TD7 et TD8;. Les constantes diélectriques déduites de ces résultats (14 et 10.2 pour les symétries A_1 et B_2) sont en bon accord avec celles antérieurement déduites (partie I) et avec celles de Bierlein et al (1986).

L'augmentation du niveau de réflexion basse fréquence observé en dessous de 80 cm^{-1} sur les spectres à 410°C et 580°C est ajusté par un relaxateur de Debye ajouté à la fonction diélectrique avec une équation de la forme:

$$\epsilon_D(\omega) = \frac{S_D}{1 + i\omega\tau_D} \quad (1)$$

où S_D est la force d'oscillateur de Debye et τ_D le temps de relaxation correspondant.

Les paramètres obtenus après l'ajustement de ces spectres basse fréquence à 416°C et 580°C en utilisant l'équation (1) sont respectivement 12.5 cm^{-1} et 19 cm^{-1} pour $\gamma_D = 1/\tau_D$; la force d'oscillateur S_0 garde la même valeur de l'ordre de 20 à ces deux températures. Ce traitement fait simultanément avec celui des modes infrarouge actifs de symétrie A_1 (figure D19) montre un accord satisfaisant entre les spectres expérimentaux et les spectres calculés.

Les spectres de symétrie B_2 calculés à l'aide de l'équation 50 pour 19 modes de vibration sont également en bon accord avec les spectres expérimentaux (figure D20). Les tableaux TD7 et TD8 présentent les valeurs des fréquences TO, LO, les amortissement γ_{TO} et les forces d'oscillateurs Δ_{ej} associées aux modes TO des symétries A_1 et B_2 pour les trois températures étudiées (27°C , 418°C et 580°C).

L'écrasement de structures liées aux modes basse fréquence de réseau peut être dû à l'augmentation de la mobilité des ions K^+ le long de l'axe polaire donnant lieu à un état désordonné à haute température pour lequel les modes externes perdent leur activité.

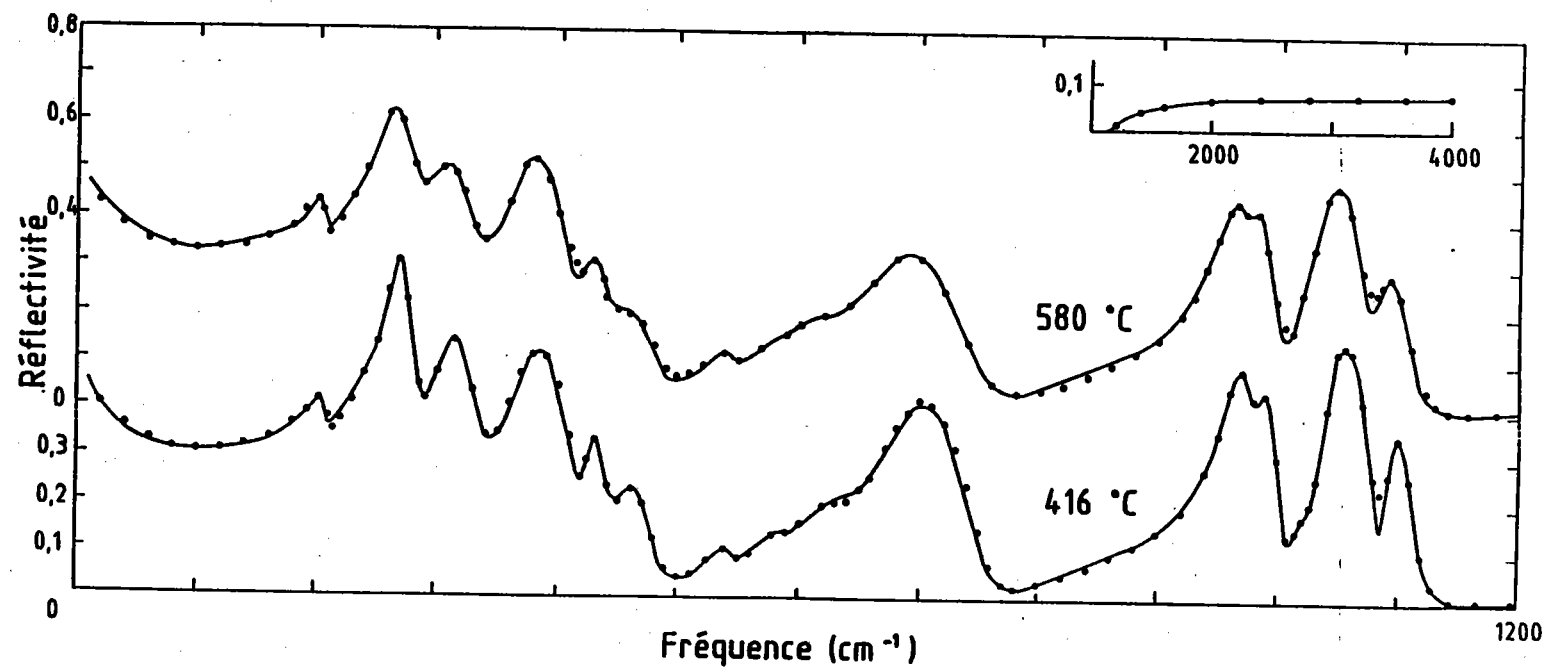


Figure D19: Spectres de réflectivité I.R de symétrie A1 enregistrés à 416°C et 580°C

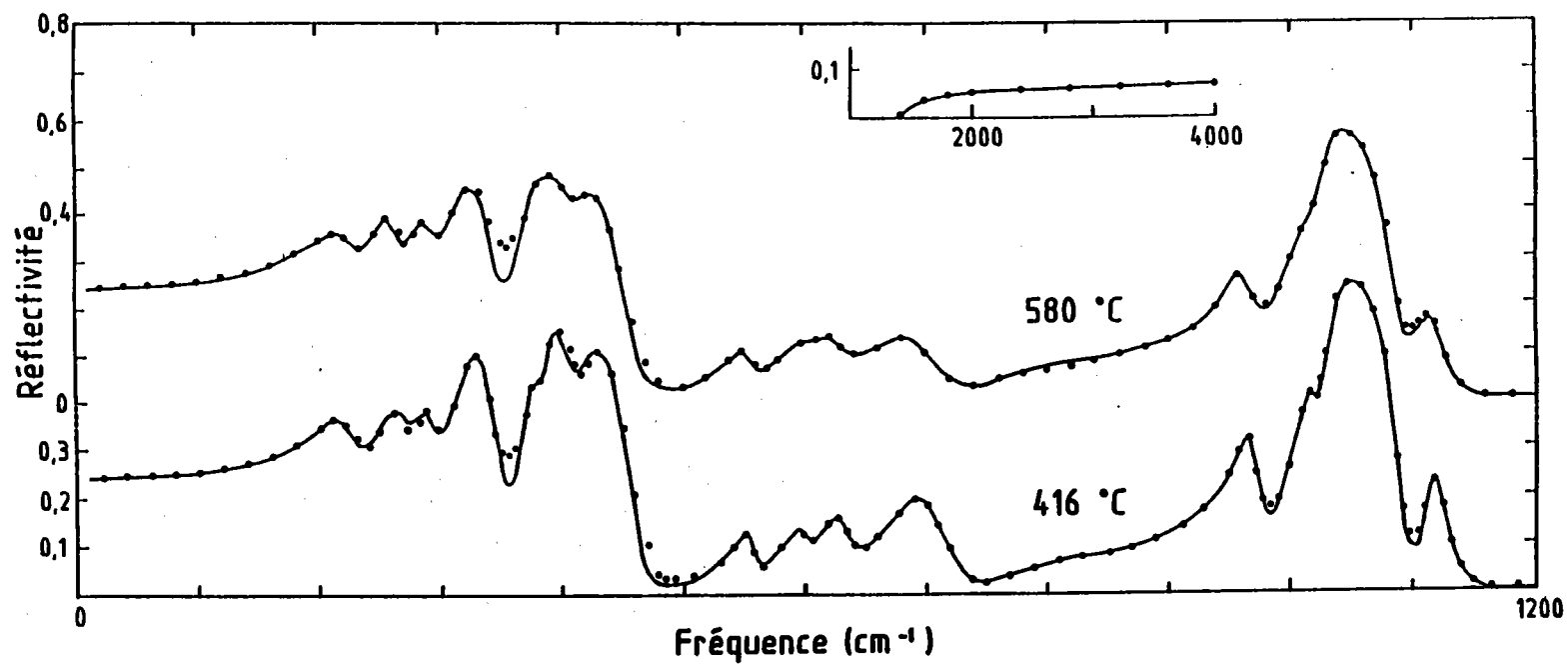


Figure D20: Spectre de réflectivité I.R de symétrie B2 mesurés à 416°C et 580°C

KTiOPO4

 $E // c (A_1)$ $\epsilon_{\infty} = 3,2761$

27 °C				416 °C				580 °C			
$\Omega_{TO}(cm^{-1})$	$\Omega_{LO}(cm^{-1})$	$\gamma_{TO}(cm^{-1})$	$\Delta \epsilon$	$\Omega_{TO}(cm^{-1})$	$\Omega_{LO}(cm^{-1})$	$\gamma_{TO}(cm^{-1})$	$\Delta \epsilon$	$\Omega_{TO}(cm^{-1})$	$\Omega_{LO}(cm^{-1})$	$\gamma_{TO}(cm^{-1})$	$\Delta \epsilon$
78.5	78,6	10	0,07								
86	90,5	4,5	1,5								
94	94,4	2	0,05								
121	121,9	2	0,2								
132.5	133,59	4	0,2								
213	215	3,5	0,4	205	207	10	0,35	204	206,1	10	0,4
240	242,1	17	0,5								
260	260,9	5	0,45	255	255,6	10	0,3	255	255,3	10	0,3
268	284,4	3,3	2,7	262.5	282.2	14	2,7	259	259,4	24	3
288	293,3	10	0,2								
311	322,5	7	1,4	305	336.2	33	1,6	300	331,3	42	1,6
326	356,4	7	0,4								
385	397,2	10	0,7	367.5	414.2	40	1,1	362	411,5	42	1,15
400	419,7	8	0,14								
428.75	444,8	9	0,15	425	439	18	0,1	423	436,6	23	0,1
458.75	492,5	15	0,19	457	481.1	35	0,15	457	481,5	48	0,17
540	542,9	19	0,03	540	542.6	19	0,03	540	542,9	19	0,035
585	586,3	22	0,02	585	586.3	22	0,02	585	586,1	22	0,02
630	636,2	28	0,13	635	639.3	40	0,1	615	620,1	47	0,1
690	771,9	20	0,74	683	751.6	49	0,64	676	746,6	69	0,66
968	989,8	9,5	0,37	960	982.3	26	0,37	956	976,7	31	0,37
993	1017	9	0,034	985	1005	15	0,025	979	1000,4	16	0,025
1030	1035,2	10	0,023	1020	1023.5	15	0,02	1020	1021,7	15	0,02
1050	1090,7	8	0,09	1038	1079.1	19	0,105	1030	1071,9	26	0,105
1099	1124,5	9	0,012	1090	1113	15	0,015	1082	1106,6	23	0,015

Tableau TD7: Caractéristiques des modes TO de symétrie A_1 à 416°C et 580°C

KTiOPO₄E // b (B₂) $\epsilon_{\infty} = 2.9756$

27 °C				416 °C				580 °C			
ΩTO (cm ⁻¹)	ΩLO (cm ⁻¹)	γ TO (cm ⁻¹)	Δε	ΩTO (cm ⁻¹)	ΩLO (cm ⁻¹)	γ TO (cm ⁻¹)	Δε	ΩTO (cm ⁻¹)	ΩLO (cm ⁻¹)	γ TO (cm ⁻¹)	Δε
91	94,30	4	0,8								
123	123,8	17	0,15								
130	131	10	0,15								
145	146	18	0,15								
151	151,5	10	0,06								
160	160,6	10	0,08								
201	202,9	5	0,3								
222	231	15	1	218	223,5	35	1	218	223,5	40	1
243	244,3	8	0,1	225	228,8	20	0,1	225	228,6	20	0,1
264	270,8	10	0,6	263	269,5	25	0,7	257	264,5	23	0,7
291	299,9	10	0,6	285	293,4	25	0,6	285	292,8	25	0,6
331,5	352	8	1,13	321	349,3	28	1,3	319	347,8	35	1,3
380	388,4	15	0,7	373	379,3	16	0,35	373	378,4	20	0,35
393,75	410,6	14	0,4	387	406,7	20	0,4	385	406,1	33	0,4
416,25	478,7	25	0,22	415	462,7	32	0,2	415	462,5	40	0,2
499	501,5	20	0,01	499	500,5	30	0,01	499	500,5	30	0,01
553,75	559	11	0,05	553	557,5	15	0,05	552	556,7	20	0,05
596,25	598,9	9	0,03	596	599	17	0,04	600	602,6	27	0,039
635,5	643,9	19	0,1	625	633,8	27	0,1	620	628,6	35	0,09
700	740,5	16,5	0,3	688	721,3	49	0,25	680	708,4	62	0,21
826,25	827,8	20	0,01	826,25	827,6	25	0,01	826	827,3	30	0,01
863,75	864	25	0,002	863,75	864	25	0,002	863	863,2	28	0,002
972	984,5	8	0,15	965	976,8	20	0,15	959	970,4	29	0,147
1022	1031	8	0,17	1012	1020,9	14	0,17	1008	1015,6	30	0,17
1040	1104,7	9	0,15	1030	1091,5	20	0,15	1024	1086,8	25	0,165
1124	1142,4	9	0,016	1110	1127,7	19	0,016	1104	1122,5	28	0,016

Tableau TD8: Caractéristiques des modes TO de symétrie B₂ à 416°C et 580°C

II) Analyse et discussion des résultats expérimentaux.

Les spectres expérimentaux de diffusion Raman et de réflexion IR mesurés entre 10 et 300K sont difficiles à interpréter à cause du nombre important de modes de vibration observés. Dans cette analyse nous proposons de comprendre la dynamique cristalline de KTP en assignant les modes de vibration par un essai de description des modes internes.

II1) Vibrations internes des groupements XO_4 et TiO_6

La structure cristalline de KTP indique clairement que ce composé présente des groupements TiO_6 déformés et des groupements PO_4 réguliers. Cela nous offre l'opportunité d'envisager un premier essai de description en termes de modes internes des sous-groupes (PO_4 et TiO_6) de l'unité KTP

Dans les annexes qui suivent nous rappelons succinctement l'étude des modes de vibration des groupements moléculaires libres tels que les tétraèdres XO_4 et les octaèdres MO_6

II1) Modes de vibration de XO_4

L'attribution des modes de vibration d'un tétraèdre régulier XO_4 a été faite par Herzberg (1945) et elle consiste en:

- un mode $\nu_1(\text{R})$ non dégénéré de représentation irréductible A_1
- deux modes $\nu_2(\text{R})$ doublement dégénérés de représentation irréductible E
- deux modes triplement dégénérés $\nu_3(\text{R,IR})$ et $\nu_4(\text{R,IR})$ correspondant à la représentation irréductible F_2

R, IR traduisent respectivement les activités Raman et IR de ces modes

La représentation schématique des vecteurs déplacement associés à ces modes est présentée par la figure D21

Les fréquences des modes de vibration ν_i ($i=1, 4$) du tétraèdre libre PO_4 sont calculés par Herzberg(1945) selon le modèle des forces centrales (voir annexe EA2 du chapitre E). Les résultats de ces calculs sont reportés en même temps que les résultats équivalents de Farmer (1974) au tableau TD9. D'autre part Agrawal et al (1971) ont mesuré par spectroscopie Raman les fréquences des modes ν_i ($i=1, 4$) impliquant les vibrations des groupements PO_4 du composé KH_2PO_4 (KDP). Leur résultats ont été confirmés par les mesures de réflectivité IR faites sur le même composé par Simon et al (1986)

Par analogie avec ce qui précède, les modes équivalents dus aux groupements PO_4 de KTP sont attribués sur nos spectres Raman à 300K de la manière suivante:

- le mode totalement symétrique ν_1 est observé à 834 cm^{-1}
- les modes ν_2 correspondent aux structures larges situées à 370 cm^{-1} et 400 cm^{-1}
- les modes ν_3 correspondant aux vibrations de haute fréquence sont localisés dans la bande $950 - 1100 \text{ cm}^{-1}$
- les modes ν_4 sont situés entre 450 et 575 cm^{-1}

Nos résultats sont reportés au tableau TD9 en comparaison avec les résultats d'autres auteurs

Fréquences (cm^{-1})	a	b	c	d	e
ν_1	980	938	918	870	834
ν_2	363	420	360	356	370, 400
ν_3	1082	1017	-	986-1185	950-1100
ν_4	515	515	514	592, 520	450-575, 517

Tableau TD9: Comparaison des modes dus aux vibrations des groupements PO_4

- (a): Herzberg (1945)
 (b): Farmer (1970)
 (c): Agrawal et al (1974)
 (d): Jacco (1980)
 (e): Ce travail

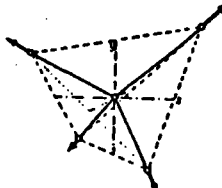
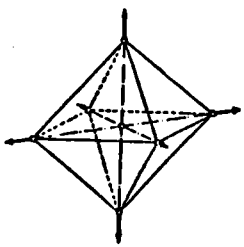
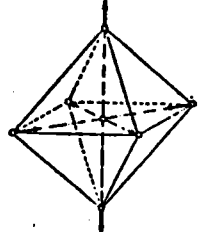
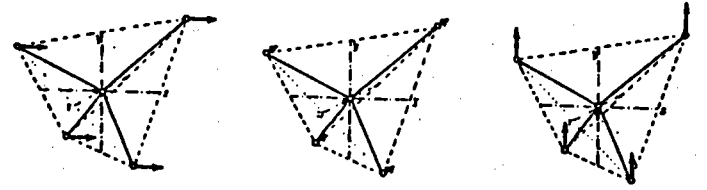
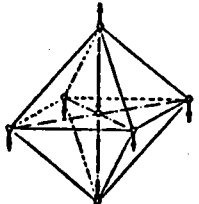
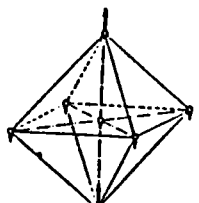
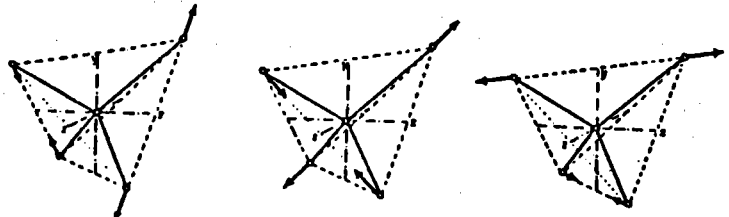
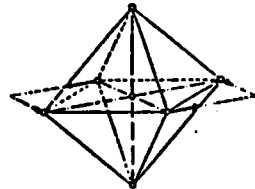
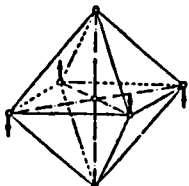
PO ₄ : tétraèdre			TiO ₆ : octaèdre			
ν_1^T A ₁ R			ν_1^O A _{1g} R			
ν_2^T E R			ν_2^O E _g R			
ν_3^T F ₂ R, IR			ν_3^O F _{1u} IR		ν_4^O F _{1u} IR	
ν_4^T F ₂ R, IR			ν_5^O F _{2g} R		ν_6^O F _{2u} IR	
				Silent		

Figure D21: Représentation schématique des mouvements associés aux modes de vibration du groupement XO_4 (Herzberg 1945)

Figure D22: Modes de vibration de l'octaèdre TiO_6 (Herzberg 1945)

II12) Modes internes de TiO_6

Les modes de vibration d'un octaèdre régulier se décomposent selon Herzberg (1945) de la manière suivante:

- deux modes ν_1 et ν_2 de symétrie A_{1g} et E_{2g} impliquant principalement les liaisons de valence
- deux modes ν_5 et ν_6 de symétries F_{2g} et F_{2u} dus aux liaisons de déformation
- deux modes ν_3 et ν_4 de symétrie F_{1u} résultant de la combinaison des mouvements de valence et de déformation angulaire.

Les modes paires indexés g sont Raman actifs et seul le mode F_{1u} est IR actif; le mode F_{2u} n'a pas d'activité Raman et infrarouge.

La représentation schématique des mouvements associés à ces modes est reporté par la figure D22

Les structures situées à 221, 269 et 700 cm^{-1} dont les aires intégrées représentent environ 75 % du spectre global, comme l'avaient suggéré Massey et al (1980) et Jacco (1986), ont pour origine les vibrations impliquant l'octaèdre TiO_6 .

En effet dans la plupart des octaèdres d'oxygène MO_6 ($M = \text{Ti, Ta, Nb, Zr, V}$ etc.) les énergies de vibration intra-groupes étant plus fortes que celles des vibration intergroupes, une description en termes de modes internes semble être, en première approximation, raisonnable.

Une telle description a été testé avec succès dans les tungstènes-bronzes tels que $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ (BNN) ou $\text{Ba}_2\text{NaTa}_5\text{O}_{15}$ (BNT) par l'analyse des résultats Raman et IR faite par Ross (1970).

Etant donné que ces composés appartiennent aussi au groupe ponctuel $\text{mm}2$ et contiennent comme KTP des groupements octaédriques MO_6 ($M = \text{Nb, Ta}$), les propriétés des modes dues à ces groupements peuvent certainement être similaires à celles des groupements TiO_6 de KTP. Le tableau TD10 présente des fréquences ainsi que les caractéristiques des raies correspondant aux modes ν_i des groupements MO_6 des 3 composés.

Ba₂NaNb₅O₁₅ (a) (BNN)		Ba₂NaTa₅O₁₅ (a) (BNN)		KTiOPO₄ (b) (KTP)	
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR
v₆ 186m	190fa	v₆ 200m	198m	v₆ 213fo	213m
206fa	218fa		240m	221fo	235m
v₅ 290tfi		276fa	v₄ 282m	v₅ 268tfi 275fo	v₅ 268tfi 288m
v₄ 300m	v₄ 300m	v₅ 304fo	302m	290m	311fo
338m	324m	320m		v₄ 323fo	326m
386fa			374m		
410fa	428m	436m		334fae	
500fa		v₂ 484m	480m		
v₂ 546m			602db	v₂ 639mdb	602.5fa
v₁ 660tfi	v₃ 650tfi,l	v₁ 616m	v₃ 662tfi	v₁ 700tfi	v₃ 687tfi

Tableau TD10: Extrait des fréquences liées aux modes internes de MO₆ (a): Ross(1970); (b): ce travail

fo, fort; m, moyen; fa, faible; l, large; e, épaulement; db, doublet; tfi, très forte intensité; toutes les fréquences sont cm⁻¹

Par analogie avec les assignations faites par Ross (1970) (tableau TD10), la bande la plus intense centrée autour de 700 cm⁻¹ est reliée au mode v₁ (A_{1g}). Le mode v₂ moyennement intense correspond à la raie à 639 cm⁻¹.

Le mode v₃ actif IR dans le cas de BNN et BNT correspond dans notre cas au niveau de réflexion activé à 687,5 cm⁻¹.

Le mode v₄ relativement intense correspond à la structure situées à 323 cm⁻¹.

Le mode v₅ très intense est détecté sur nos spectres à 268 cm⁻¹.

Le mode v₆ dont l'activité Raman est certainement due à la distorsion de l'octaèdre TiO₆ correspond à la structure situées à 213 cm⁻¹.

Ces assignations sont en accord avec celles de Kugel et al (1988) qui ont analysé les modes internes des groupements TiO₆ de KTP par analogie avec les résultats concernant d'autres composés contenant des groupements MO₆ tels que BaBiO₃ (Tajima et al 1982), SnNbO₄ et BiNbO₄ (Ayyub et al 1986).

III: Exploitation des résultats expérimentaux correspondant à la diffusion quasi-élastique

Dans un premier temps le spectre Raman basse fréquence de symétrie A_1 est ajusté selon le modèle à deux relaxations type Debye (chapitre C). Dans la deuxième phase, les paramètres déduits de cet ajustement sont critiquement analysés et confrontés avec les résultats d'autres auteurs puis interprétés en relation avec les relaxations et la conduction ionique.

III1) Traitement numérique du spectre Raman basse fréquence

III11) Fonction réponse avec un oscillateur et deux relaxateurs

Plusieurs essais d'ajustement des spectres ont montré que la fonction réponse consistant en un relaxateur et un oscillateur n'est pas adaptée et ne peut pas décrire raisonnablement le comportement en fonction de la température de la diffusion quasi-élastique. Nous allons donc envisager une fonction réponse comportant deux relaxateurs et un oscillateur qui rend mieux compte de la double contribution que semble présenter la diffusion centrale. Cette fonction réponse s'écrit:

$$I(\omega, T) = K \left\{ \frac{\eta(\omega, T) + 1}{\eta(\omega, T)} \right\} \left[\frac{S_n \omega \tau_n}{1 + \omega^2 \tau_n^2} + \frac{S_b \omega \tau_b}{1 + \omega^2 \tau_b^2} + \frac{\omega \omega_c^2 \tau_c^2 S_o}{(\omega_c^2 - \omega^2)^2 + \tau_c^2 \omega_c^4} \right] \quad (2)$$

avec $K = GS_{ijk}$, le coefficient de proportionnalité qui est fonction de:

- G ; coefficient dépendant des conditions expérimentales (volume diffusant de l'échantillon, puissance de l'onde incidente etc.) supposé constant pour une symétrie donnée.

- S_{ijk} dépendant de l'état de polarisation des ondes incidente et diffusée; il correspond à la variation de la composante ij du tenseur de polarisabilité due à une vibration selon k .

où S_n et S_b sont les forces d'oscillateurs de Debye, τ_n et τ_b sont les temps de relaxation; τ_n et τ_b sont reliés aux largeurs à mi-hauteur γ_n et γ_b par:

$$\tau_n = \frac{1}{\gamma_n} \quad ; \quad \tau_b = \frac{1}{\gamma_b} \quad (3)$$

III12) Résultats de l'ajustement

Les paramètres S_0 , Γ_0 , ω_0 , γ_n , γ_b , S_n et S_b de l'équation (2) ont été déterminés pour chaque température en utilisant la procédure d'ajustement par la méthode des moindres carrés non-linéaire. La figure D23 montre en exemple la comparaison à 600°C entre le spectre calculé et le spectre expérimental. Les contributions séparées de chaque mouvement de relaxation sont présentées par la figure D24 en même temps que le profil de la raie basse fréquence; ceci pour montrer la nécessité de tenir compte des deux régimes d'évolution observés sur le pic central. Le comportement en fonction de la température des paramètres liés aux mouvements de relaxation est illustré par les figures D25 et D26.

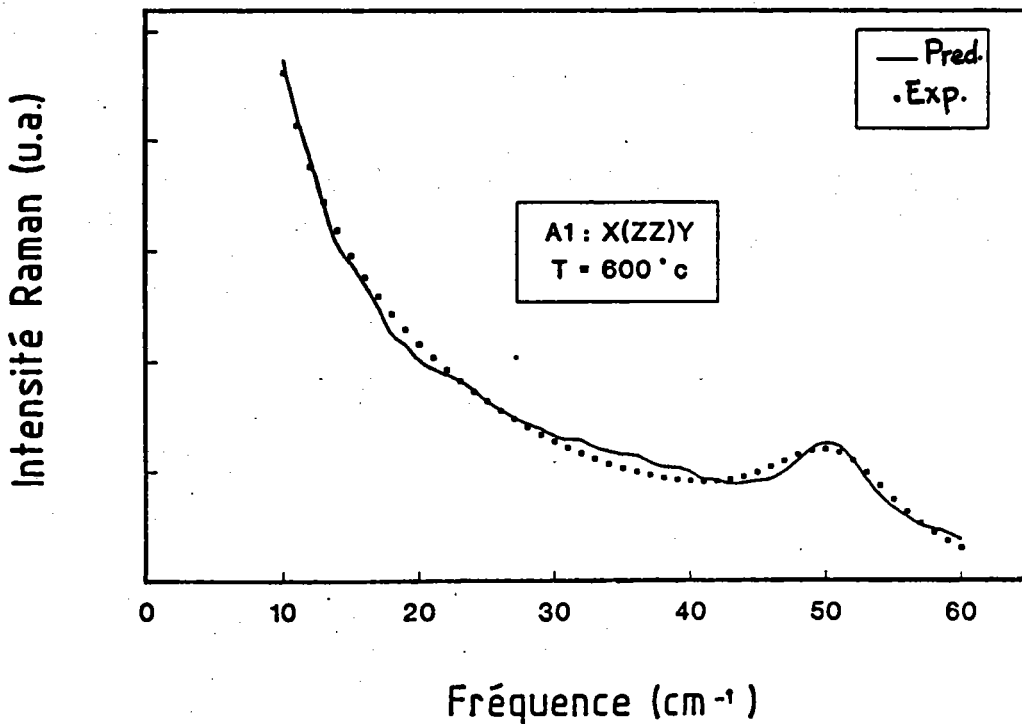


Figure D23: Comparaison typique entre le spectre calculé et le spectre mesuré à 600°C

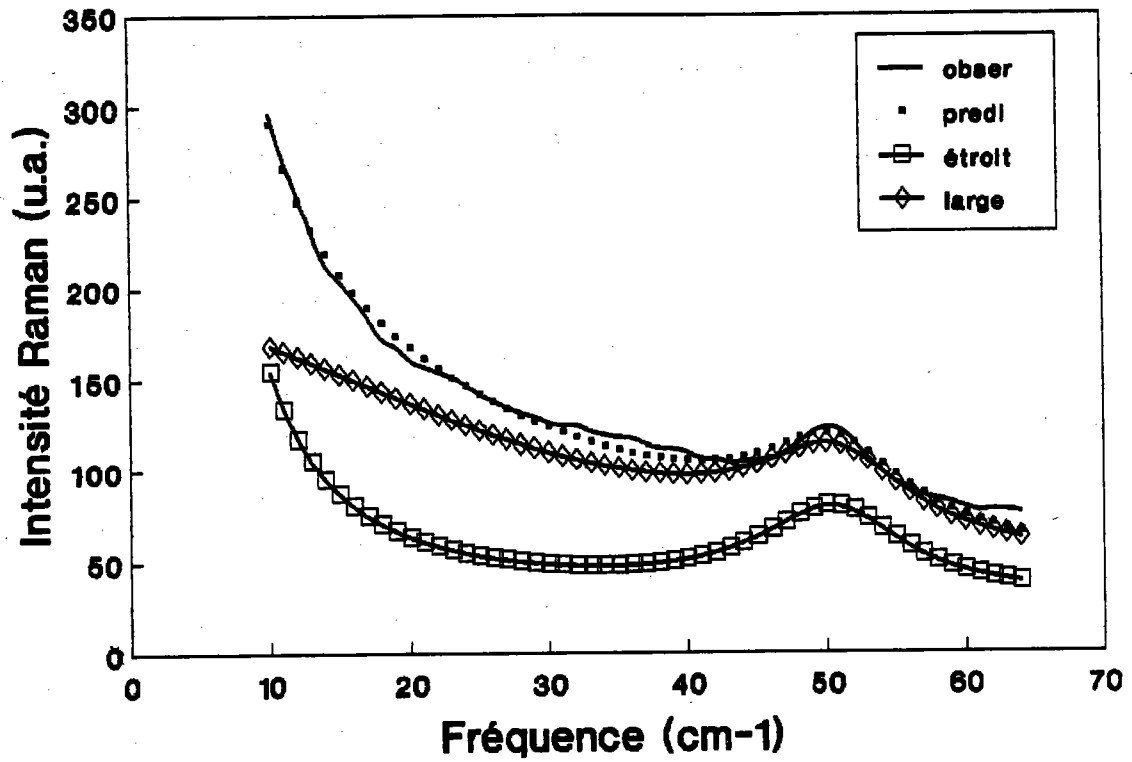
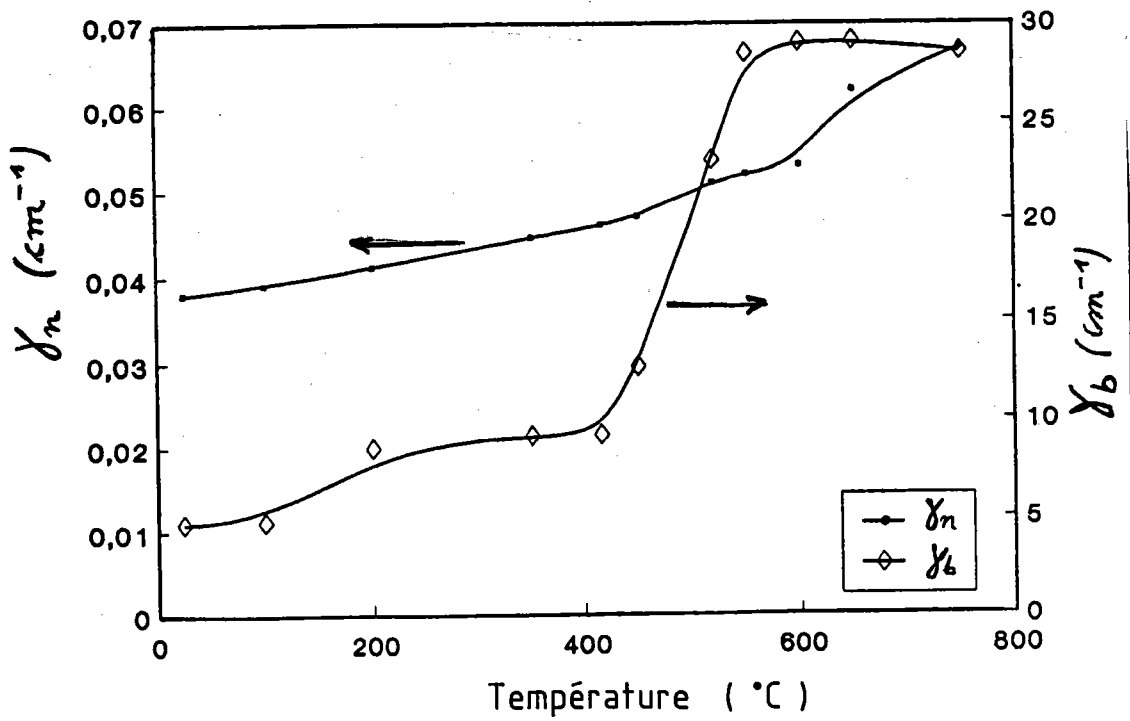


Figure D24: Contributions séparées de chaque relaxation

Figure D25: Comportement en température γ_n et γ_b

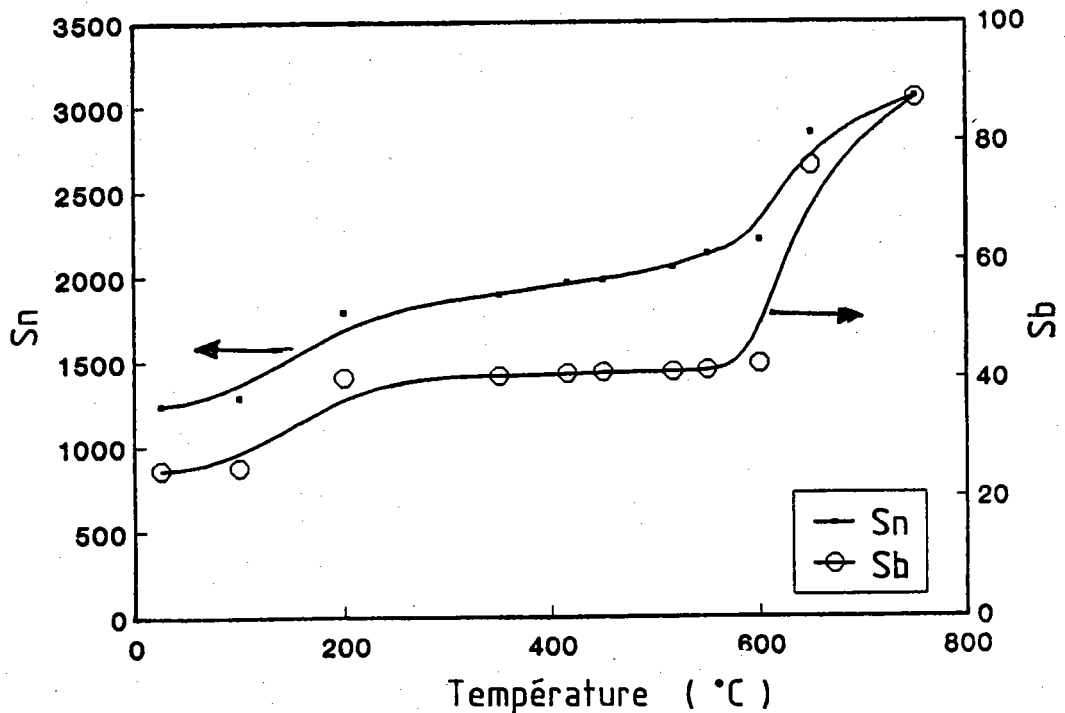


Figure D26: Evolution en température de forces d'oscillateur Sn et Sb

III2) Discussion des résultats

III21) Analyse du comportement des modes basse fréquence

Les résultats d'ajustement des spectres expérimentaux montrent que le phonon basse fréquence ne présente pas une condensation critique dans la gamme des températures étudiées (100 à 750°C) (figure D27); le carré de la fréquence de ce phonon ne s'extrapole pas à zéro à la température de transition (934°C) contrairement à un mode mou. Un comportement différent a été observé dans TiTiOPO_4 (Pisarev et al, 1990) pour lequel la condensation critique du mode basse fréquence a été mis en évidence (figure D27).

Les coefficients d'amortissement relatif $\left(\frac{\Gamma}{\omega_0} \right)$ des modes impliquant les ions monovalents K^+ présentent une évolution en fonction de la température plus significative que celles relatives aux modes de TiO_6 ou PO_4 (figure D28). Ceci est en accord avec les résultats de Voron'ko et al (1989) qui ont interprété le pic central fortement intense et étroit comme un mode mou suramorti d'origine purement relaxationnelle.

Ces résultats indiquent que l'ion alcalin pourrait jouer un rôle fondamental au niveau des mécanismes de TPS dans ces composés. En effet dans le cas particulier de TTP, contrairement au

KTP, les mouvements basse fréquence et éventuellement les mécanismes de TPS sont essentiellement connectés aux modes diffusifs souvent responsables de la conduction ionique.

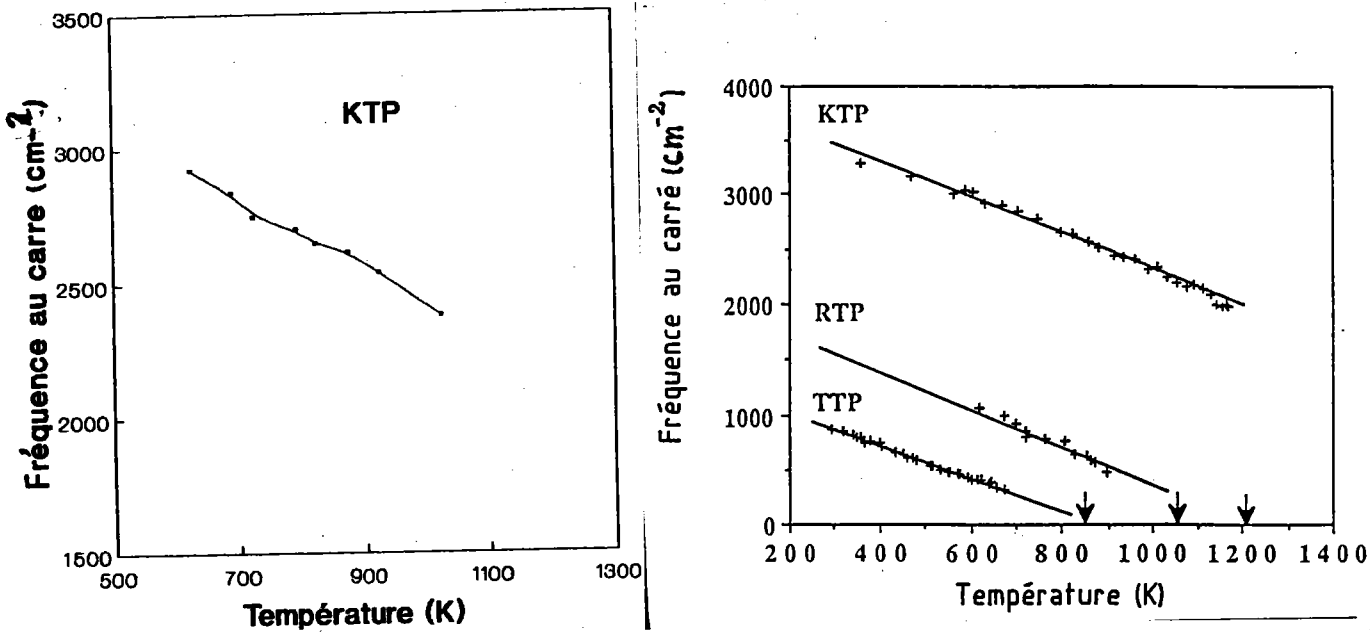


Figure D27: Evolution en fonction de la température du carré de la fréquence du phonon TO
(a): ce travail; (b): d'Après Pisarev et al 1990

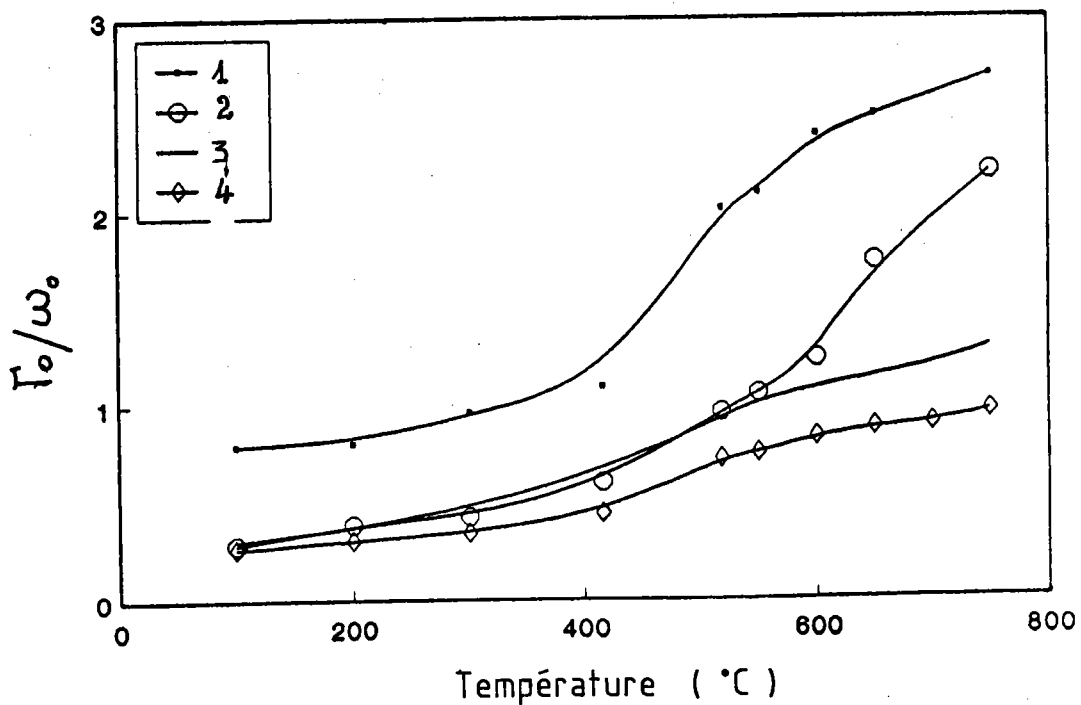


Figure D28 : Largeurs à mi-hauteur relatives pour les phonons mesuré à 300K
(1): mode à 56 cm^{-1} ; (2): mode à 154 cm^{-1} ; (3): mode à 268 cm^{-1} et (4): mode à 360 cm^{-1}

III22) Analyse de la diffusion quasi-élastique

Le traitement numérique du pic central a nécessité, comme nous l'avons déjà vu, la prise en compte de deux modes de relaxation découplés entre eux et présentant chacun un comportement en température critique. Les forces d'oscillateur S_h et S_b associées à ces modes présentent respectivement des évolutions graduelle et continue entre 200 et 600°C suivies d'une autre augmentation plus notable.

L'amortissement du pic central fin a une valeur typique de $0,05 \text{ cm}^{-1}$ (1,5 GHz) et varie peu en fonction de la température (figure D25) contrairement à l'amortissement du relaxateur large. En effet les valeurs de γ_b varient de 5 à 10 cm^{-1} entre 25 et 400°C suivi d'une forte augmentation au voisinage de 500°C pour atteindre les valeurs finales de l'ordre de 30 cm^{-1} . Deux autres faits expérimentaux confirment nos résultats:

a) Un comportement analogue (figure D29) confortant par ailleurs nos valeurs de γ_b a été mise en évidence par spectroscopie micro-ondes couvrant un intervalle spectral 8-18 cm^{-1} (Volkov et al 1992)

b) L'ajustement du spectre de symétrie A_1 a nécessité la prise en compte d'un relaxateur type Debye dont les largeurs à mi-hauteur varient de $12,5$ à 19 cm^{-1} à 416°C et 580°C tandis que la force d'oscillateur reste constante de l'ordre de 20. Cette relaxation correspond à la relaxation rapide déterminée par l'analyse des spectres Raman. Ce mode contribue en outre à l'augmentation de la constante diélectrique ϵ_{33} témoignant de l'aspect désordre de la structure de KTP dû aux oscillations des ions K^+ le long de l'axe c.

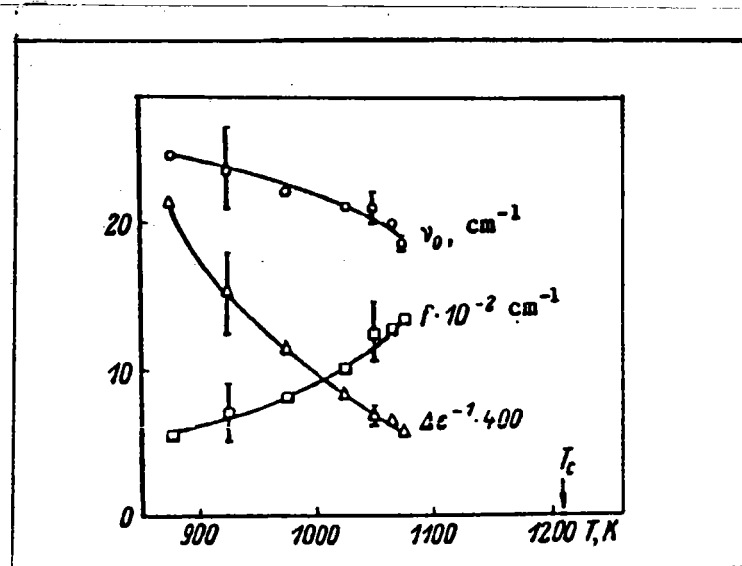


Figure D29: Comportement en fonction de la température des paramètres d'une relaxation diélectrique (Volkov et al 1992)

III3) Interprétation des résultats à haute température

La nécessité de prendre en considération deux relaxateurs de Debye pour décrire la diffusion centrale résulte d'une double contribution aux processus de diffusion lumineuse. Deux dynamiques semblent être présentes:

(i) une dynamique de type relaxationnel concernant les mouvements de l'ion dans l'environnement de son site.

Cette dynamique relaxationnelle, reliée aux mouvements des ions sur les sites des atomes K, est principalement due au fait que ces ions sont localisés dans des sites cristallins avec une faible énergie de liaison. La symétrie particulière du cristal fournit de canaux libres permettant des degrés de liberté des mouvements (oscillatoires ou diffusifs) à caractère anisotrope.

(ii) une dynamique de type diffusif conduisant à la conduction ionique.

Les déplacements de type "sauts d'ions" de site en site conduisant à la conduction ionique implique toutefois deux échelles de temps différentes:

a) un temps de vol pendant lequel l'ion effectue un saut d'un site à un autre

b) un temps de résidence de l'ion entre deux sauts consécutifs

En conséquence, le mécanisme de saut ou de diffusion implique à lui seul deux contributions séparées du processus de diffusion basse fréquence. Malheureusement l'opacification de l'échantillon s'installant vers 600°C ne permet pas d'identifier clairement les mécanismes responsables de la diffusion quasi-élastique (QE). Cette opacification contribue manifestement à augmenter la largeur de la diffusion QE large pour laquelle les paramètres S_b et γ_b prennent à partir de 600°C des valeurs qui ne sont plus physiquement réalistes.

La valeur de γ_b (5 cm^{-1}) impliquant un temps de relaxation d'environ 1 ps (avant son augmentation anormale) et son comportement en température favorise l'interprétation des mouvements de relaxation des ions K^+ sur site dans l'échelle de la picoseconde.

Par ailleurs, il est intéressant de savoir si le processus de saut d'ions est également impliqué au niveau du pic central large. Field et al (1978) ont déterminé à partir de leur résultat de diffusion lumineuse dans $RbAg_4I_5$ un temps de vol de 5 ps (40 GHz car $\Delta f = (2\pi t_d)$) comparables à nos calculs donnant $\gamma_b = 5 \text{ cm}^{-1}$ (150 GHz), il n'est donc pas exclu que ce processus contribue également aux mouvements de relaxation rapide.

Le pic central fin dont l'évolution en fonction de la température est similaire à celle du signal quasi-élastique détecté sur les spectres Brillouin présente des valeurs de γ_n variant de $0,04 \text{ cm}^{-1}$ (1,2 GHz) à $0,07 \text{ cm}^{-1}$ (2,1 GHz); ces valeurs sont évidemment fortement contestables compte tenu des conditions expérimentales en spectroscopie Raman. Cette diffusion pourrait être reliée au temps de résidence précédemment mentionné.

Conformément aux calculs de Klein (1976) concernant les processus de relaxation des ions dans un réseau de translation des sites inéquivalents, si on calcule les coefficients de diffusion correspondant au temps de résidence t_d en utilisant les distances entre deux sites de potassium K_1 et K_2 [$d(k_1 - K_2) = 4.388\text{\AA}$] déterminées par Massey et al (1980), il vient:

$$D = d^2/6t_d = 2.43 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \quad (4)$$

Cette valeur est comparable à celle obtenue dans RbAg_4I_5 par Field et al (1978) ($3,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). D'autre part, comme le coefficient de diffusion D est proportionnel à γ_n (équation 4), le changement de pente observé dans l'évolution en fonction de la température de γ_n au voisinage de 500°C indique qu'il y a un changement dans l'énergie d'activation; ce fait est confirmé par les mesures de conduction faites par Shaldin et al 1990 (figure D30).

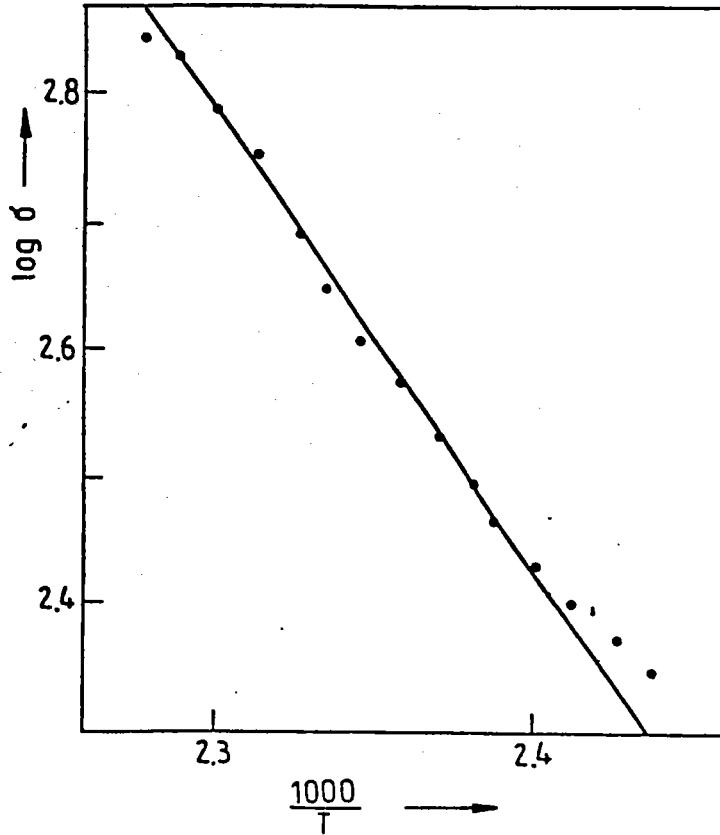


Figure D30: Evolution en fonction de la température de la conductivité ionique. (Shaldin et al 1990)

IV) Analyse des spectres en termes de quasi-modes

Comme nous l'avons déjà mis en évidence au chapitre D, l'étude expérimentale des spectres Raman à 300K en fonction des géométries de diffusion a révélé la nécessité d'interpréter ces spectres en termes de mélange de modes. Parallèlement au présent travail, ce problème a été évoqué par Pisarev et al (1991) et Serhane (1993) dans l'analysant les spectres Raman de TTP à 110K.

Cependant aucune étude théorique n'a permis, à notre connaissance, de traiter systématiquement cet aspect.

Dans cette partie nous tenterons d'atteindre les objectifs suivants:

- *- tester le modèle de Shapiro et Axe (1972) pour recalculer les fréquences LO des modes de symétries A_1 , B_1 et B_2 que nous comparerons aux résultats expérimentaux de Kugel et al (1988); certains désaccords constatés seront discutés.

- *- calculer les courbes de dispersion angulaires dans le cas des mélanges des modes B_1 - B_2 et A_1 - B_1 .

Les résultats de ces différents calculs seront par la suite comparés au résultats expérimentaux de diffusion lumineuse à angle droit pour laquelle le vecteur d'onde du phonon fait un angle de 45° avec les axes principaux diélectriques.

IV1) Position du problème

Comme nous l'avons vu au chapitre C, le mélange des modes dépend de la compétition entre deux forces:

- les forces électrostatiques de type longue-portée
- les forces d'anisotropie de type courte-portée.

- * Si les interactions longue-portée dominent les interactions courte-portée, les décompositions LO-TO des modes d'une même représentation irréductible sont plus importantes que celles dues à des symétries différentes (modes B_1 - B_2 par exemple). Selon la polarisation du phonon, on distinguera deux cas illustrés par les figures D31 et D32 et présentant schématiquement les structures des modes quasi-longitudinaux ou quasi-transverses.

- * Si les interactions courte-portée sont plus grandes que les interactions longue-portée, c'est au contraire les décompositions en symétrie (modes B_1 - B_2 par exemple) qui seront mises en

évidence par les spectres Raman (figures D33 et D34); les raies que l'on observera dans ce cas correspondent aux quasi-modes. Nous verrons que ces deux situations se manifestent au niveau des spectres Raman de KTP enregistrés en fonction de la géométrie de diffusion.

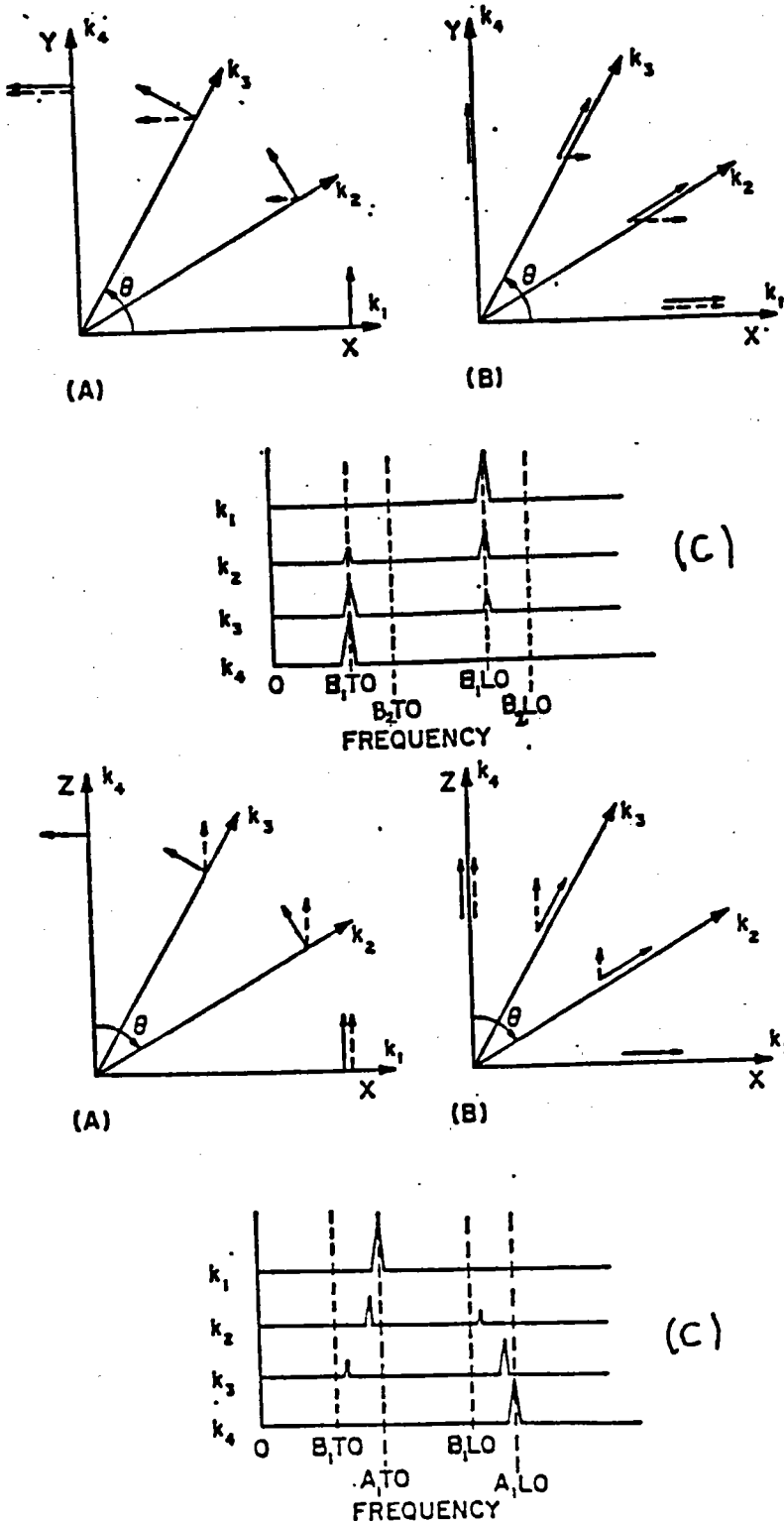


Figure D31: Propagation du phonon B1 dans le plan XY lorsque les interactions électrostatiques dominent les forces d'anisotropie.

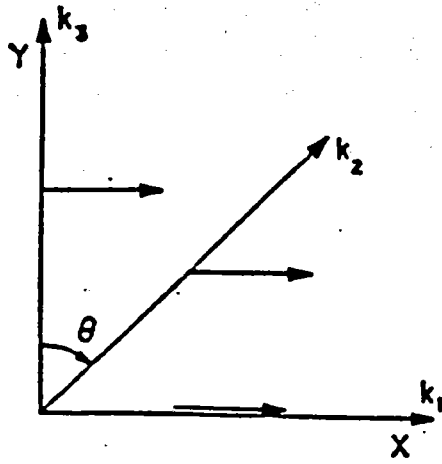
(A): polarisation du phonon perpendiculaire à la direction de propagation

(B): polarisation du phonon parallèle à la direction de propagation

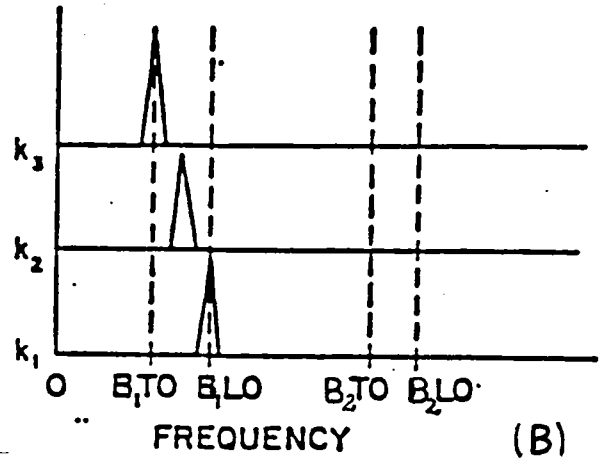
(C): Représentation schématique du spectre Raman correspondant

Les flèches en traits interrompus représentent la composante vectorielle du phonon.

Figure D32: Propagation du phonon dans le plan XZ (Arguello et al 1969) mêmes légendes que la figure D31



(A)

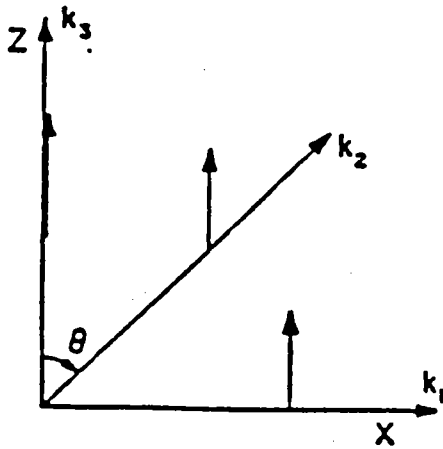


(B)

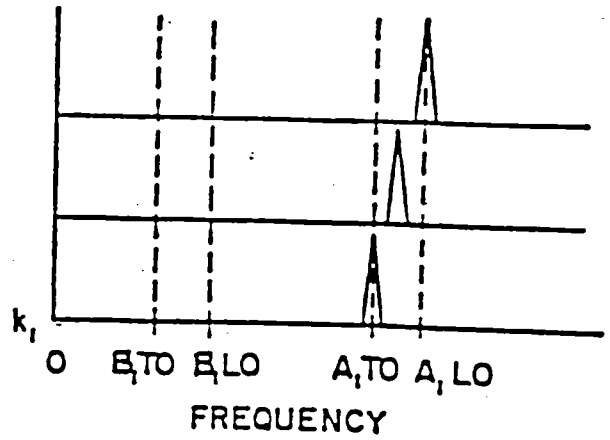
Figure D33: propagation du phonon B1 dans le plan XY lorsque les forces d'anisotropie dominent les forces électrostatiques. (Arguello et al 1970)

(A) représente les directions de propagation et de polarisation du phonon.

(B) représente schématiquement le spectre Raman correspondant.



(A)



(B)

Figure D34: propagation du phonon A1 dans le plan XZ lorsque les forces d'anisotropie dominent les forces électrostatiques. (Arguello et al 1970) mêmes légendes que la figure D33

IV2) Calcul des fréquences LO et discussion

IV21) Procédure de calcul

Rappelons que compte tenu du groupe ponctuel du cristal KTP, aucun arrangement géométrique ne permet de mesurer, par la diffusion Raman, les modes LO de symétrie B_1 ou B_2 . Ces fréquences sont par contre déterminées par exploitation des spectres de réflectivité ou en utilisant des modèles de calculs théoriques comme par exemple le modèle de Shapiro et Axe (1972); ce modèle permet d'évaluer les fréquences ω_ϕ (figures D31 à D34) selon l'équation 21 (chapitre C) à partir des seules valeurs ω_{TO} et $\Delta\epsilon$ extraites des résultats de Kugel et al (1988). La résolution de l'équation 21 consiste à diagonaliser une matrice dont les dimensions sont égales au nombre total des modes observés sur les spectres IR de symétries B_1 , B_2 ou A_1 , B_1 respectivement dans le cas des mélanges B_1 - B_2 ou A_1 - B_1

Les fréquences LO sont calculées de la manière suivante :

- cas du mélange des modes B_1 - B_2

On pose $\phi = 0$ pour calculer les fréquences LO des modes de symétrie B_1 et $\phi = 90$ pour les fréquences des modes LO de symétrie B_1 (figure D31)

- cas du mélange des modes A_1 - B_1

En posant $\phi = 0$, on calcule les fréquences LO des modes de symétrie A_1 tandis que pour $\phi = 90^\circ$ on obtient les fréquences LO des modes de symétrie B_1 . Les résultats de ces calculs sont reportés et comparés avec ceux de Kugel et al (1988) sur les tableaux TD11, TD12 et TD13

IV22) Discussion

La comparaison entre les fréquences LO calculées et expérimentales (tableaux TD11, TD12 et TD13) appelle les remarques suivantes:

(i) nous avons un accord satisfaisant de point de vue numérique entre ω_{LO} expérimentales et ω_{LO} calculées.

(ii) à partir de certaines fréquences TO correspondant à de grandes forces d'oscillateurs, les résultats des calculs mettent en évidence un autre type d'attribution certainement dû à la forte décomposition LO-TO et qui se traduit par le fait que $\omega_{LO} < \omega_{TO}$. C'est en effet le cas de $\omega_{TO} = 268 \text{ cm}^{-1}$ pour la symétrie A_1 , $\omega_{TO} = 289 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode B_1 et $\omega_{TO} = 380 \text{ cm}^{-1}$ pour le mode B_2 dont les forces d'oscillateurs correspondantes sont respectivement 2.5 , 1.4 et .07.

Une situation analogue a été observée dans KNbO_3 par Fontana (1985) et récemment dans KTaO_3 dopé par Jandl et al (1991). Ce comportement singulier est souvent controversé et a connu de nombreuses interprétations dont quelques unes nous semblent pourtant raisonnables:

ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\epsilon$ (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{calc} (cm ⁻¹) (b)	ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\epsilon$ (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{calc} (cm ⁻¹) (b)
74	0,15	74,4	74,37	342	0,32	350	331,36
80	0,18	80,4	80,44	363,7	0,69	398,2	350,07
84,2	0,4	85,6	85,55	404	0,08	419,1	398,19
89,5	0,15	90,2	90,2	426	0,05	438	419,23
103,5	0,53	105,9	105,96	467	0,08	472,4	439,10
119	0,37	121,3	121,26	486	0,015	496,6	472,40
133	0,1	133,6	133,63	499	0,02	514,5	497,00
139	0,1	139,7	139,7	556,5	0,05	562,7	563,4
152	0,15	152,8	152,77	594	0,03	598,1	597,76
158,7	0,45	162,5	162,43	639	0,1	651,7	652,47
171	0,21	173,8	173,76	781	0,16	796	797,29
210,5	0,03	210,8	210,75	812	0,04	821,5	823,11
221	0,25	223,5	223,54	975	0,07	977,3	977,87
250	0,03	250,2	250,24	987	0,18	995	1036,62
265	0,25	266,8	266,8				
289	1,4	297	514,72				
301	0,38	309	297,05				
318,5	0,55	331,3	309,07				

Tableau TD11: Comparaison des fréquences LO calculées et expérimentales des modes de symétrie B1

a: résultats expérimentaux de Kugel et (1988)

b: ce travail

ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\varepsilon$ (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{calc} (cm ⁻¹) (b)	ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\varepsilon$ (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{calc} (cm ⁻¹) (b)
75	0,05	75,1	75,13	268,7	0,35	272,3	272,22
80	0,03	80,1	80,08	291,2	0,6	299,1	299,03
90	0,1	90,1	90,14	331,5	1,13	351	350,84
92,5	1	97	96,74	380	0,7	388,3	469,66
104,5	0,06	109,8	104,89	393,7	0,4	410,3	388,20
116,2	0,06	116,6	116,49	416,2	0,22	472,2	410,19
123	0,3	124,7	124,6	499	0,01	500,8	500,51
128,5	0,15	130	129,83	553,7	0,08	561,2	560,72
145	0,2	146,6	146,44	596,2	0,03	598,7	598,50
151,2	0,06	151,9	151,75	631,2	0,13	642,3	641,8
157,5	0,08	158,4	158,24	673,7	0,004	674	673,8
175	0,28	175,7	177,37	698,7	0,28	737,6	735,15
181	0,06	181,7	181,94	826,2	0,01	827,8	827,62
202	0,04	202,4	202,39	863,7	0,002	864	863,95
221,5	0,2	223,1	223,16	970	0,15	982	981,81
231	0,23	233,7	233,75	1019	0,2	1028,7	1096,34
234	0,06	243,8	243,81	1035	0,11	1098,4	1028,78
				1119	0,01	1136,2	1128,03

Tableau TD12: Comparaison des fréquences LO calculées et expérimentales des modes de symétrie B₂
a: résultats expérimentaux de Kugel et al (1988)
b: ce travail

ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\epsilon$ (a)	$\omega_{\text{LO}}^{\text{exp}}$ (cm ⁻¹) (a)	$\omega_{\text{LO}}^{\text{calc}}$ (cm ⁻¹) (b)	ω_{TO} (cm ⁻¹) (a)	$\Delta\epsilon$ (a)	$\omega_{\text{LO}}^{\text{exp}}$ (cm ⁻¹) (a)	$\omega_{\text{LO}}^{\text{calc}}$ (cm ⁻¹) (b)
78,5	0,1	78,7	78,78	268	2,5	284,5	542,61
91	1,5	94,2	96,42	288	0,2	293,2	284,01
95	0,1	96,5	94,17	311	1,4	322,5	292,94
111	0,06	111,2	111,23	326	0,4	356,4	322,45
117,5	0,06	117,7	117,71	385	0,7	397,2	355,69
122,5	0,2	123,3	123,3	400	0,14	419,8	397,16
129,5	0,03	129,6	129,60	428,7	0,15	444,9	419,28
134	0,37	135,8	135,79	458,7	0,19	492,6	444,17
145	0,1	145,5	145,55	540	0,03	542,9	489,57
154	0,14	154,8	154,79	585	0,02	586,2	586,14
167	0,07	167,4	167,39	622,5	0,13	629,1	628,83
178,7	0,11	179,4	179,31	687,5	0,74	769	763,84
203,7	0,2	204,6	204,58	958,7	0,37	986,3	1027,99
213	0,4	219,2	215,21	991,2	0,03	1010,5	986,46
235	0,5	237,6	237,53	1023,7	0,02	1028,9	1009,22
260	0,45	261	260,99	1043,7	0,09	1086,4	1083,89
				1096,2	0,01	1119	1109,57

Tableau TD13: Comparaison des fréquences LO calculées et expérimentales des modes de symétrie A₁
a: résultats expérimentaux de Kugel et al (1988)
b: ce travail

- En effet ce phénomène peut être expliqué, selon Gervais (1993) par la relation de Lyddane-Sachs-Teller si l'on admet que les forces d'oscillateur puissent être négatives. Ceci peut être le cas si l'on tient compte du déphasage aléatoire du vecteur polarisation diélectrique M_j associé au mode j.
- Par ailleurs Jandl et al (1991) ont montré que ce comportement résulte du recouvrement des modes peu polaires par des modes très polaires et qui a pour effet d'abaisser la fréquence Ω_L

du mode peu polaire (Ω_L étant la fréquence longitudinale du mode peu polaire dans le cas où les interactions électrostatiques n'interviennent pas); de telles fréquences Ω_L sont calculées par Jandl et al (1991) selon l'expression:

$$\Omega_{jL} = \omega_{jTO} \left(\frac{\Delta \epsilon_j}{S_k} + 1 \right)^{1/2} \quad (5)$$

avec

$$S_k = \epsilon^\infty + \sum_{j=1}^{N_j} \frac{\Delta \epsilon_j}{k^2 + 1}$$

où $\Delta \epsilon_j$ est la force d'oscillateur du j ème mode polaire et N_j de nombre total des modes polaires.

Les fréquences Ω_L calculées selon l'équation (5) sont reportées sur le tableau TD13 en comparaison avec les fréquences ω_{LO} expérimentales dans les intervalles de fréquence pour lesquels ont lieu les singularités de comportement TO, LO.

Ce calcul montre que si l'on tient compte de la distribution des forces d'oscillateur conformément à l'équation (5), on retrouve les assignations habituelles avec $\omega_{TO} < \Omega_L$ (tableau TD13).

Symétrie A ₁				Symétrie B ₁			
ω_{TO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{cal} (cm ⁻¹) (b)	Ω_L (cm ⁻¹) (c)	ω_{TO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{exp} (cm ⁻¹) (a)	ω_{LO}^{cal} (cm ⁻¹) (b)	Ω_L (cm ⁻¹) (c)
268	284,5	542,61	304,79	289	297	514,72	320,35
288	293,2	284,01	291,44	301	309	297,05	310,8
311	322,5	292,94	341,014	318,5	331,3	309,07	334,95
326	356,4	322,45	335,85	342	350	331,36	353,05
385	397,2	355,69	407,49	363,7	398,2	350,07	392,57
400	419,8	397,16	404,89	404	419,1	398,19	407,92
428,7	444,9	419,28	434,47	426	438	419,23	428,62
458,7	492,6	444,17	466,78	467	472,4	439,10	471,68
540	542,9	489,54	541,52	486	496,6	472,40	495,45
				499	514,5	497,00	500,31

Tableau TD14: Comparaison entre les fréquences longitudinales des modes isolées et celles calculées et expérimentales pour l'intervalle spectral où a lieu le recouvrement

a: résultats de Kugel et al (1988)

b: nos calculs selon le modèle de Shapiro et Axe (1973)

c: calculs de Ω_L selon les expressions de Jandl et al (1991)

IV3) Calcul des courbes de dispersion angulaire

Ce paragraphe est consacré à l'étude des cas où le vecteur d'onde du phonon fait un angle φ variant de 0 à $\pi/2$ avec les axes principaux diélectriques (axes X pour le mélange B₁-B₂ et axe Z pour le mélange A₁-B₁). Pour chaque valeur de φ , les solutions de l'équation (11) sont $\omega_{\varphi B1}$ et $\omega_{\varphi B2}$ pour le mélange des modes B₁-B₂ et $\omega_{\varphi A1}$, $\omega_{\varphi B1}$ pour le mélange A₁-B₁.

IV31) Cas de mélange B₁-B₂

La figure D34 présente l'évolution angulaire des fréquences des quasi-modes B₁-B₂ dans l'intervalle spectral [250 - 550 cm⁻¹]. L'examen des courbes met en évidence deux types de comportement selon que φ varie de 0 à 90°:

α) le mode gardant son caractère TO ou LO mais changeant de symétrie; c'est le cas notamment des modes associés aux courbes de dispersion K1, K2, K3, K5, K6, K7, K12, K14, K15, K16.

β) le mode conservant la symétrie B₁ ou B₂ tout en passant de LO à TO; c'est ce qui est illustré par les courbes K4, K8, K9, K10, K11 et K13.

Les dispersions angulaires des modes à haute fréquence (550 - 1100 cm⁻¹) sont présentées par la figure D35. Contrairement au cas précédent, on a majoritairement des modes obliques, c'est à dire des modes conservant la symétrie B₁ ou B₂ mais changeant de caractère TO, LO quand φ varie de 0 à $\pi/2$.

Le tableau TD13 présente comparativement les fréquences calculées pour $\varphi = 45^\circ$ et les fréquences mesurées sur les spectres de diffusion Raman à angle droit selon les configurations géométriques X(ZX)Y et X(YZ)Y (tableau TD13).

Mélange des modes B1-B2

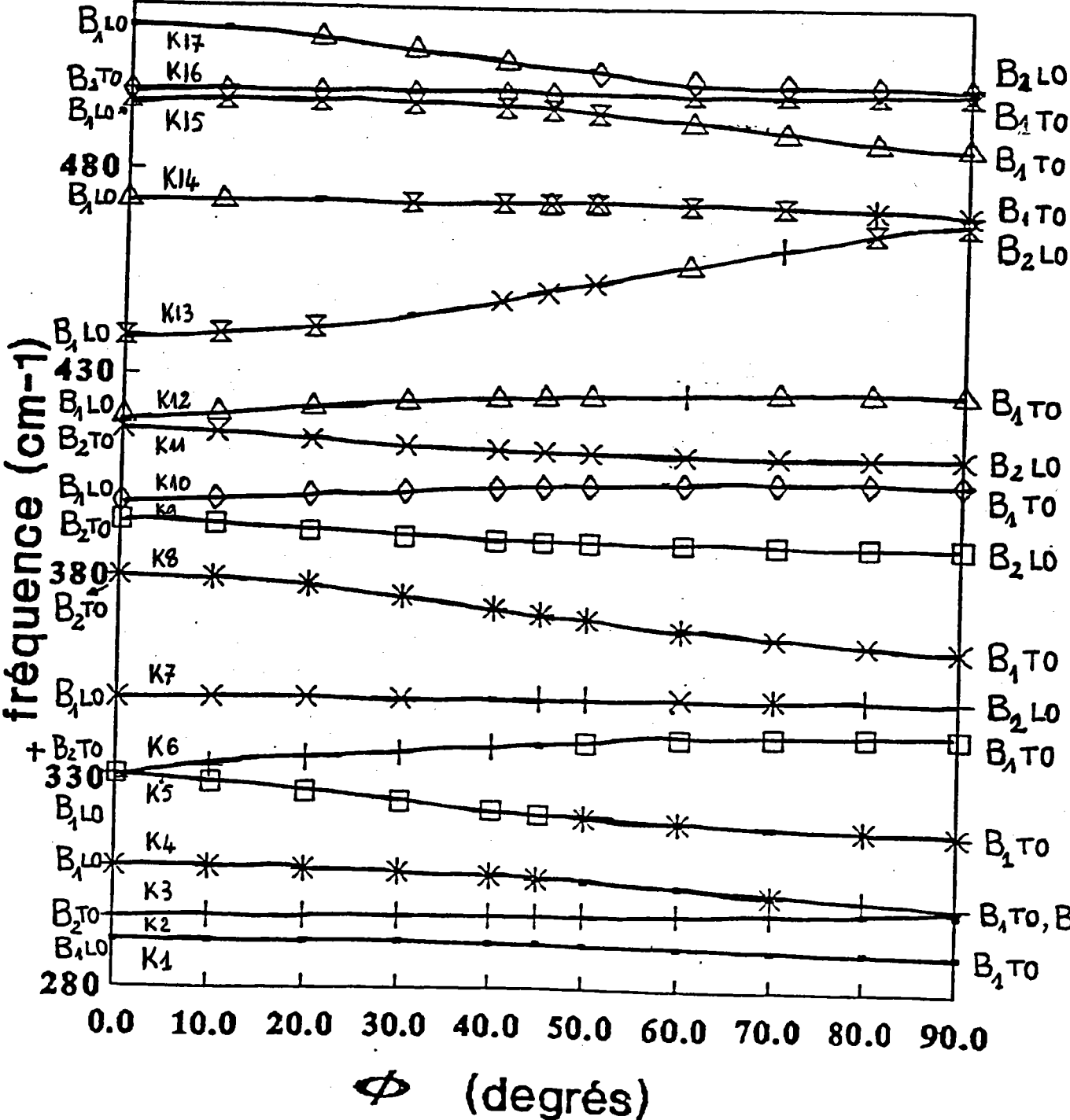


Figure D35: Dispersion angulaire des modes B₁-B₂ dans la bande 250-550 cm⁻¹

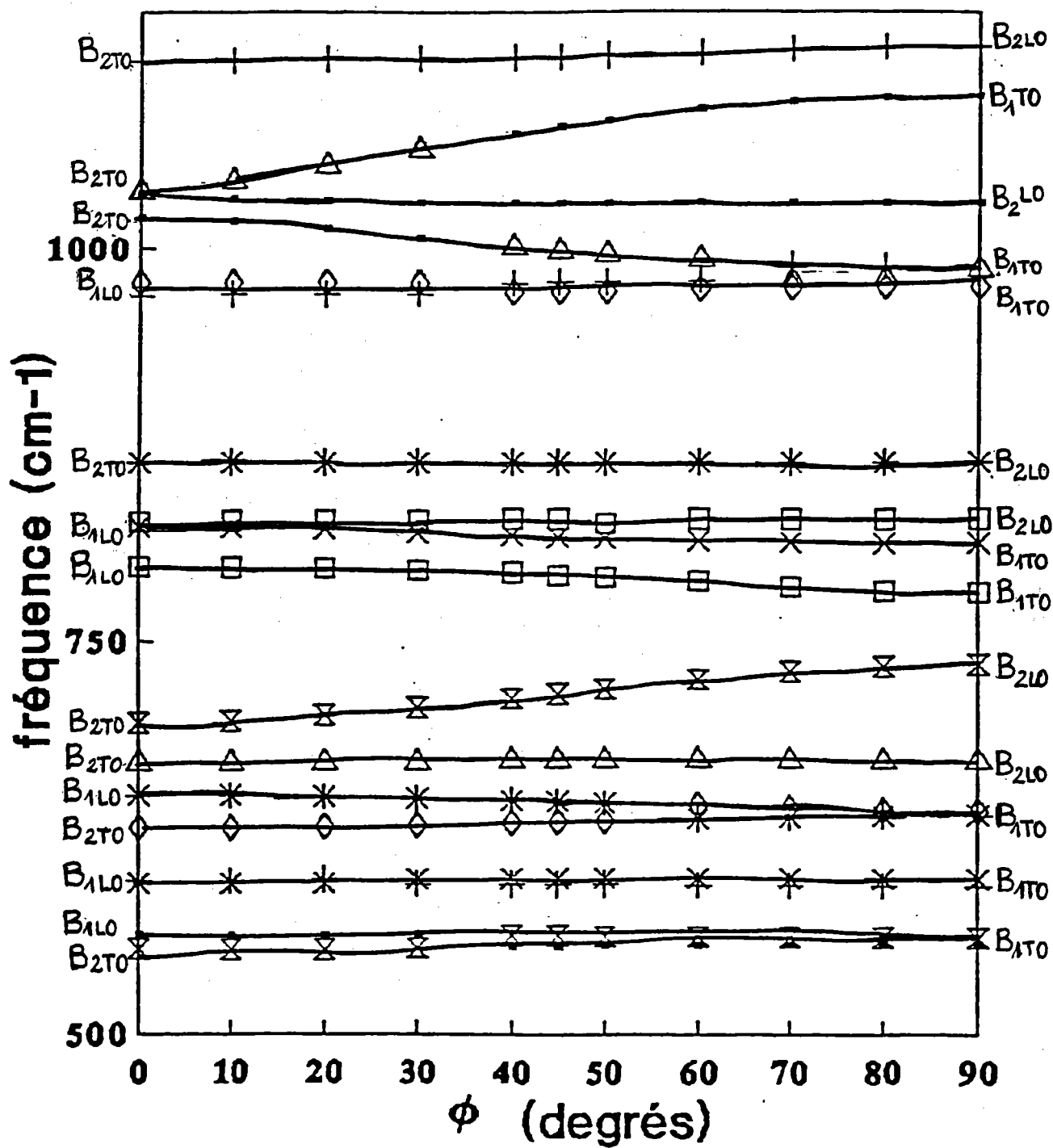


Figure D36: Dispersion angulaire des modes B_1 - B_2 dans la bande 550-1100 cm^{-1}

Calcul (cm ⁻¹)	X(ZX)Y (cm ⁻¹)	X(YZ)Y (cm ⁻¹)	Calcul (cm ⁻¹)	X(ZX)Y (cm ⁻¹)	X(YZ)Y (cm ⁻¹)
290.44	291	291	555,16	554	554
297.48	296	299	562,04	560	563
306.93		306	594,74	-	-
321.96	321	321	598,33	598	598
338.97		338	634,45	632	-
350.31		348	647,25	-	-
371.22	373	374	673,25	675	-
388.97	-	393	716,39	715	-
402.60	402	402	791,75	794	793
411.51	407		815,81	-	-
424.86	426	426	827,39	-	824
450.39	-		863,85	-	-
472.20	-	479	972,60	-	968
495.00	-	489	975,46	-	974
499.00	503	-	999,01	995	-
508.00	513	512	1028,94	-	1035
	-		1077	1050	1035
	-		1121	-	1116

Tableau TD15: Comparaison entre les fréquences calculées pour $\varphi = 45^\circ$ et les fréquences mesurées sur les spectres de configurations X(ZX)Y et X(YZ)Y

IV32) Mélange des modes A₁-B₁

La figure D37 présente les courbes de dispersion concernant le mélange des modes A₁ et B₁ dans la bande 250 - 550 cm⁻¹. L'observation des courbes met en évidence un comportement des modes analogue à celui concernant le mélange des modes B₁-B₂. La contribution haute fréquence (550 - 1100 cm⁻¹) de la dispersion des modes est présentée par la figure D38. En dehors de deux modes de vibration des liaisons P-O situés entre 1000 et 1100 cm⁻¹, les autres modes présentent un comportement type modes obliques. En outre, la comparaison des fréquences des modes calculées pour $\varphi = 45^\circ$ et celles mesurées par la diffusion Raman correspondantes montre un accord satisfaisant (tableau TD16).

Mélange des modes A1-B1

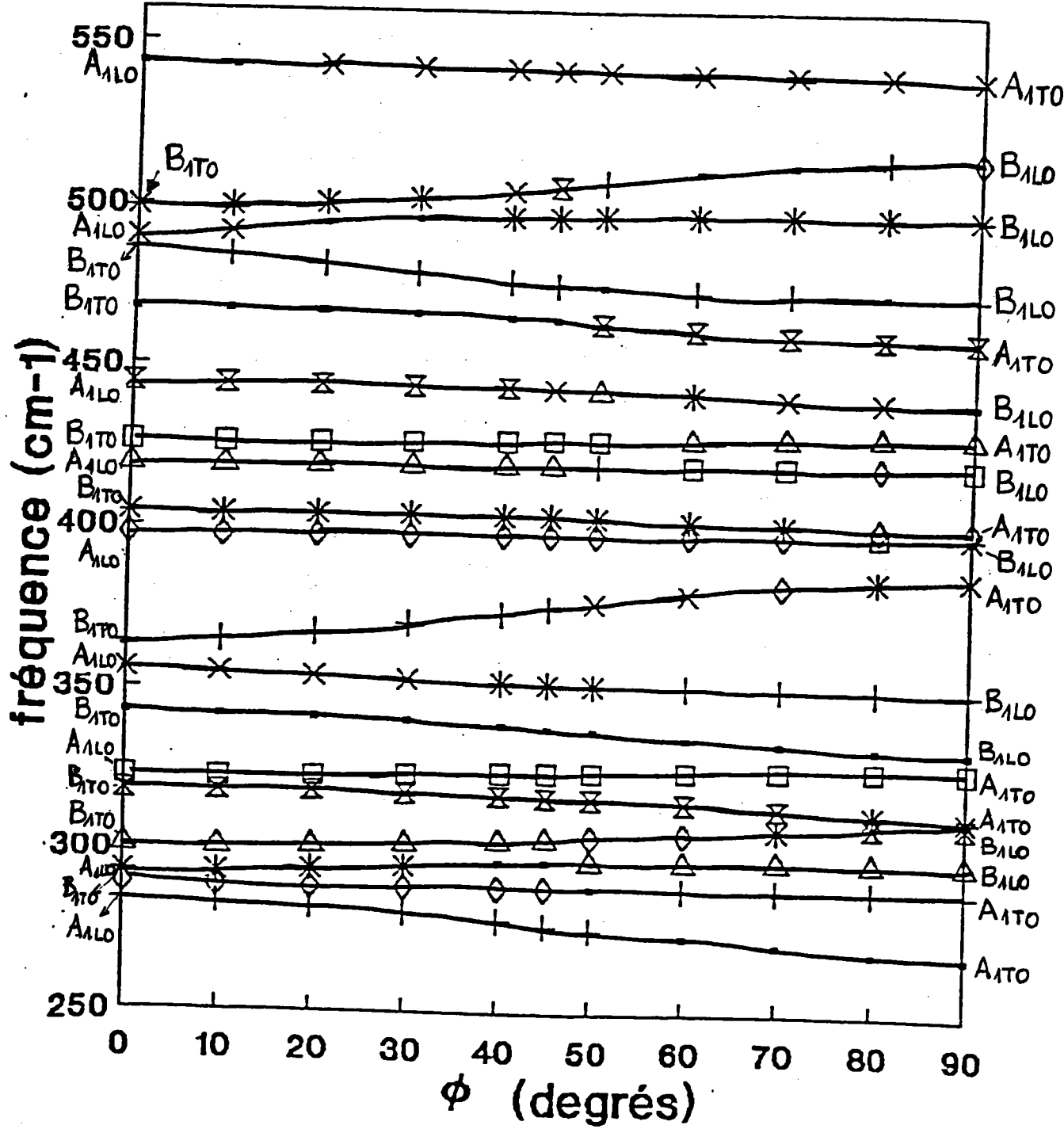


Figure D37: Dispersion angulaire des modes A1-B2 dans la bande 250 - 550

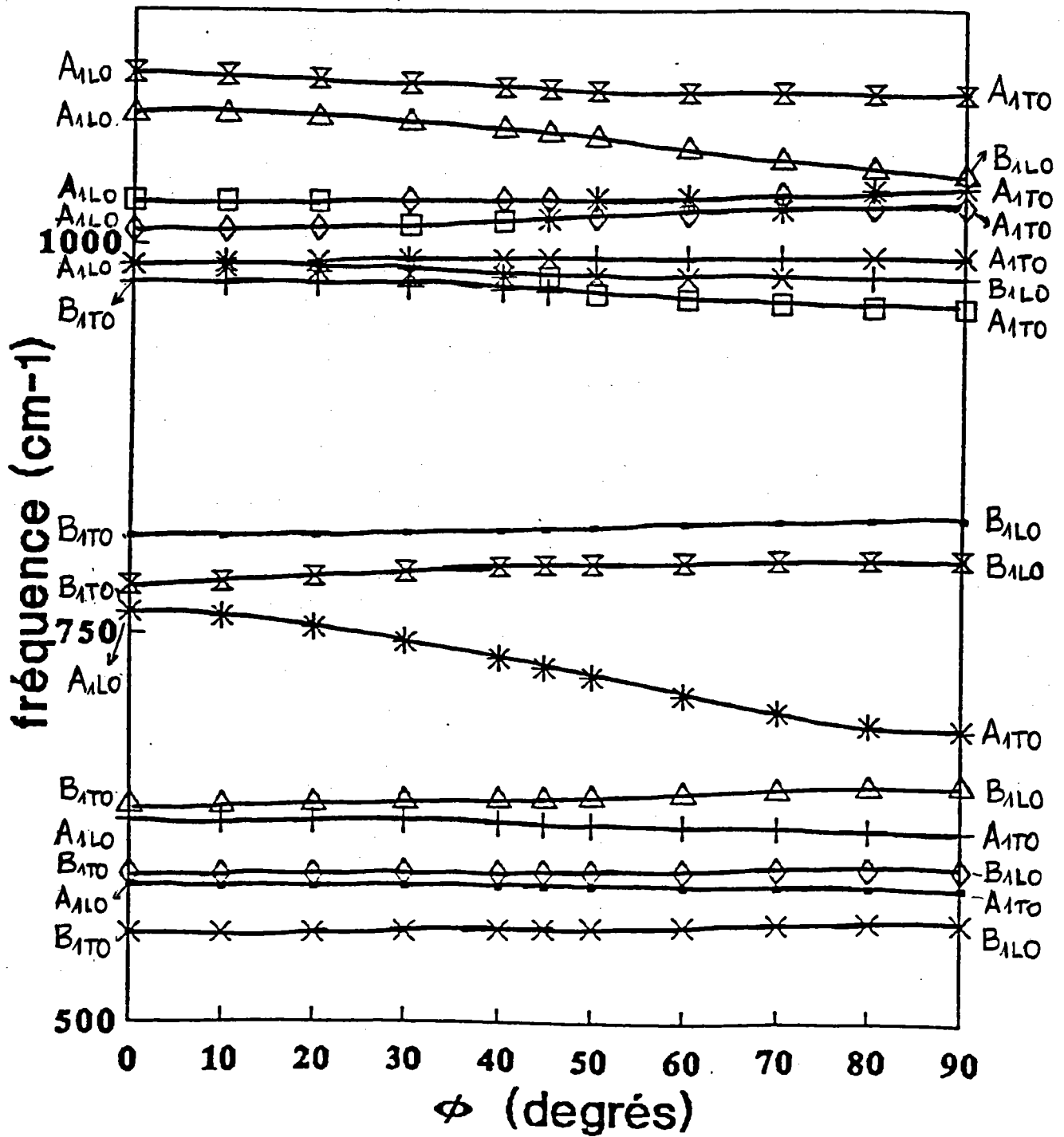


Figure D38: Dispersion angulaire des modes A1-B2 dans la bande 550 -1100

Calcul (cm ⁻¹)	X(YY)Z (cm ⁻¹)	X(ZX)Z (cm ⁻¹)	Calcul (cm ⁻¹)	X(YY)Z (cm ⁻¹)	X(ZX)Z (cm ⁻¹)
276,88	275	278	505,76	508	
288,11	289	290	541,56	546	547
296,05	-	297	559,08	561	561
303,30	-	-	585	-	-
316,21	314	316	595	598	600
323,84	323	323	627,33	632	634
337,31	340	-	642	639	644
351,24	349	-	727	724	-
374,60	375	374	793	794	797
397,28	400	-	817	-	-
403,03		403	969	968	-
419,26	420	422	978	974	-
426,74	-	430	990,0	993	994
442,81	-	445	1015	1018	1019
496,53	-	-	1028	-	1029
	-	-	1071	-	-
	-	-	1099	1099	1102

Tableau TD16 Comparaison entre les fréquences calculées pour $\varphi = 45^\circ$ et les fréquences mesurées sur les spectres de configurations X(YY)Z et X(ZX)Z

IV33) Discussion

Nous remarquons un accord satisfaisant entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux. Quelque soit le mélange des modes considérés, les courbes de dispersion mettent en évidence deux types de comportement (modes quasi-transverses ou quasi-longitudinaux et modes obliques) particulièrement notables dans la bande 250 - 550 cm⁻¹. Rappelons que cet intervalle de fréquence correspond par ailleurs à celui pour lequel les modes peu polaires ont des fréquences LO inférieures aux fréquences TO (tableaux TD9, TD10 et TD11).

D'après Loudon (1969), ce comportement provient de la compétition entre deux types de forces. Dans le cas des modes pour lesquels on a par exemple $B_1TO \rightarrow B_2TO$ ou $B_1LO \rightarrow B_2LO$,

c'est la contribution des forces électrostatiques longue-portée qui l'emporte sur les forces anisotropes courte-portée en maintenant le caractère LO ou TO tandis que dans le second cas (modes obliques), ce sont les forces anisotropes courte-portée qui dominent.

L'intervalle de fréquence $250 - 550 \text{ cm}^{-1}$ correspond selon nos assignations et celles de Kugel et al (1988) à des modes impliquant les vibrations des octaèdres TiO_6 , les déformations mixtes $\text{TiO}_6 - \text{PO}_4$ et dans une moindre mesure les déformations antisymétriques de PO_4 (O-P-O). Dans les composés ferroélectriques à octaèdres d'oxygène KNbO_3 , PbTiO_3 et KTaO_3 dopé, l'étude des quasi-modes ont révélé des comportements analogues à ceux que nous avons observés dans KTP.

CHAPITRE E: Etude des propriétés dynamiques dans les autres systèmes isotopes de KTiOPO_4

Ce chapitre est consacré à l'étude, par spectroscopie Raman des propriétés vibratoires des composés isostructuraux de KTP. Il s'articule autour de trois investigations:

1) - Etude du composés pur KTiOAsO_4 (KTA)

Les spectres enregistrés à 300K et à 10K sont analysés et comparés par rapport à ceux de KTP. La description des spectres en termes des modes de vibration internes sera confortée par l'analyse comparative comparative des spectres de ces deux composés.

D'autre part la diffusion quasi-élastique dépendant de la température sera analysée et interprétée sur la base d'une distribution des temps de relaxation de Debye.

2) - Etude des solutions solides à base d'arséniates ($\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiOAsO}_4$; $0 \leq x \leq 1$)

Les spectres seront étudiés comparativement par rapport à ceux de KTA, notamment les parties basse fréquence concernant les modes externes pour lesquels sont impliqués les ions alcalins.

3) - Etude des solutions solides à base de phosphates ($\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiOPO}_4$; $0 \leq x \leq 1$).

Les spectres seront étudiés comparativement avec ceux de KTP. Le comportement en fonction de la température des spectres de RbTiOPO_4 sera analysé. L'assignation des raies en termes des modes internes des groupements PO_4 et AsO_4 sera confortée par l'étude comparative des propriétés vibratoires du composé $\text{KTiO}(\text{PO}_4)_{1-x}(\text{AsO}_4)_y$.

I: Etude du cristal KTA

D'après Marnier et al (1988) et Bierlein et al (1989), le composé KTA présente des propriétés structurales, optiques non linéaires et plus généralement des propriétés physiques comparables à celles de KTP (voir annexe EA₁ encadré):

ANNEXE EA1

Propriétés	KTA	KTP
* paramètres du réseau		
a (Å)	13,103	12,814
b (Å)	6,558 (a)	6,404 (b)
c (Å)	10,746	10,616
* liaison Ti-O courte distance		
Ti(1) - O(10) (Å)	1,735 (a) (c)	1,718 (b) (c)
Ti(2) - O(9) (Å)	1,770	1,738
* indices de réfraction à 1,064 μm		
n _x	1,782	1,740
n _y	1,790 (d)	1,743 (e)
n _z	1,865	1,830
* coefficient E/O haute fréquence		
r ₃₃ (pm/v)	40	35,3
r ₃₂ (pm/v)	21 (d)	13,8 (e)
r ₁₃ (pm/v)	15	8,8
* facteur de mérite pour des propriétés de guidage n ³ r ₃₃ /eff	19 (e)	17,3 (e)
* coefficient effectif de susceptibilité du 2 ^e ordre pour l'interaction II d ^{II} _{eff} (KTA) = 1,6 d ^{II} _{eff} (KTP) (d) (e)		
* constantes diélectriques		
ε ₃₃	18 ± 1	> 17,5
ε ₂₂	12 ± 1 (d)	11,3 (e)
ε ₁₁	12 ± 1	11,9
* température de transition T _c (°C)	880	934
* conductivité ionique (σ ₃₃)	σ ₃₃ (KTA) ~ $\frac{1}{10}$ σ ₃₃ (KTP) (d)	

a: Brahini et al (1989); b: Zumsteg et al (1976); c: Stucky et al (1989)
d: Bierlein et al (1989); e: Bierlein et al (1988)

I1) Spectres Raman mesurés entre 10K et l'ambiante

Les spectres Raman mesurés dans KTA entre 10K et 300K dans l'intervalle spectral 0 - 1200 cm^{-1} selon les configurations géométriques X(ZZ)Y, X(YZ)X, X(ZX)Y et X(YX)Y sont reportés sur les figures E1 et E2. L'examen attentif et comparatif de ces spectres révèle les faits suivants:

* Cas des spectres Raman à 300K.

- la composante ZZ du tenseur de diffusion fournit le spectre le plus intense;
- Les composantes YZ, ZX et YX fournissent, de manière cohérente aux spectres de KTP, des spectres dont les aires intégrées représentent respectivement 23,3 %, 8,22 % et 3,15 % du spectre de symétrie A1 (X(ZZ)Y);
- les structures les plus intenses proviennent principalement des régions d'énergie 171 - 285 cm^{-1} et 600 - 741 cm^{-1} . D'autres structures d'intensité intermédiaires sont localisées dans la bande 300 - 400 cm^{-1} ;
- les quatre spectres sont globalement différents; ce qui révèle la forte anisotropie du tenseur de diffusion. Par ailleurs, cela témoigne aussi de l'absence des domaines orientés à 90°;
- le mode basse fréquence est repéré à 40 cm^{-1} sur le spectre de configuration X(ZZ)Y.

* Cas des spectres basses températures

- les spectres mesurés entre 10 et 300K ne mettent pas en évidence d'autres structures que celles déjà observées à l'ambiante;
- le spectre à 10K (figure E2) confirme, en outre, que la raie à 41 cm^{-1} correspond au mode basse fréquence.

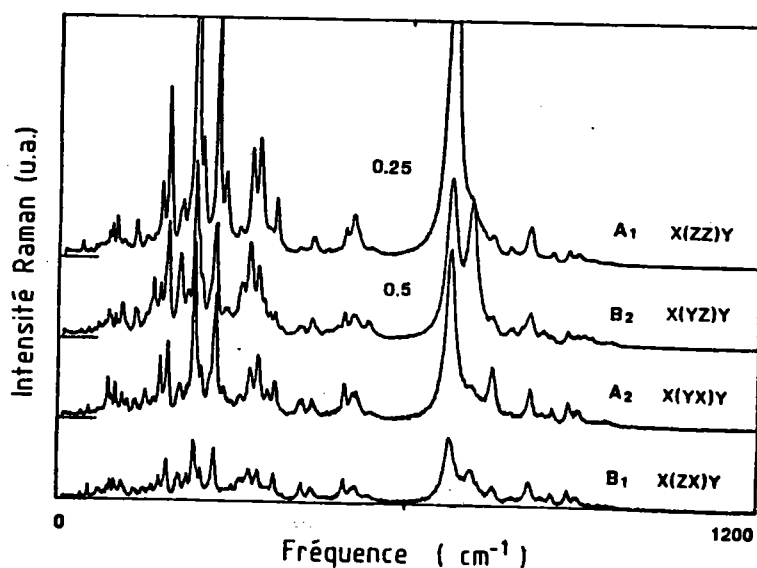


Figure E1: Spectres Raman à 300K enregistrés dans KTA pour les quatre configurations géométriques

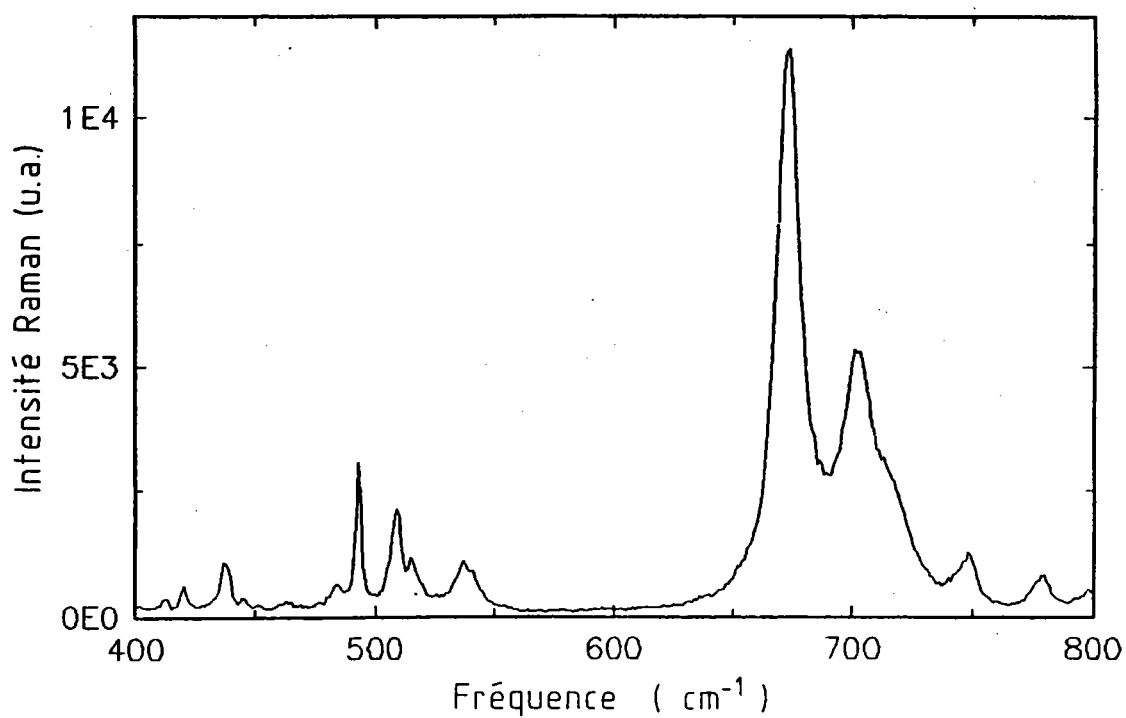
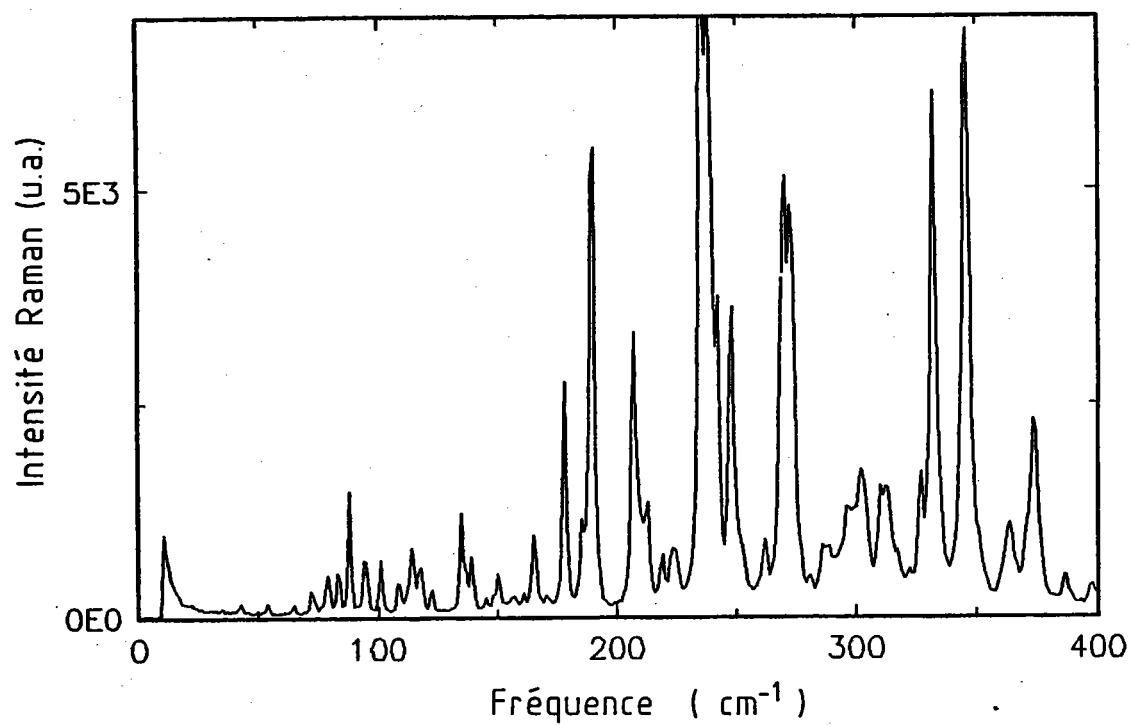


Figure E2: Spectre Raman enregistré sur KTA à 10K sans conditions de polarisation

I2) Analyse des spectres à 10K et 300K

I21) Comparaison entre les spectres de KTA et KTP

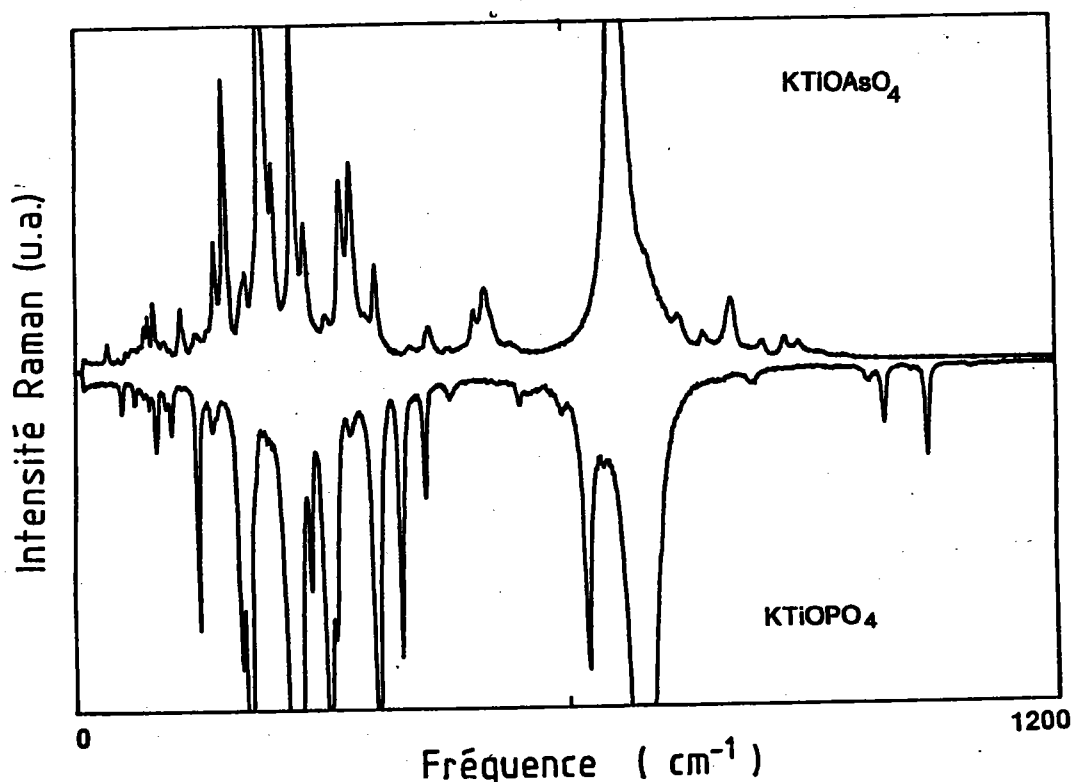


Figure E3: Comparaison entre les spectres de KTA et KTP enregistrés à 300 K

La figure E3 présente comparativement les spectres Raman de KTP et KTA enregistrés à 300K selon la configuration géométrique X(ZZ)Y; ces spectres sont représentés de façon inversés afin de faciliter leur comparaison. Cette comparaison nous permet d'identifier les modes impliquant les vibrations propres des groupements AsO_4 et TiO_6 dans le cadre de la description en termes des modes internes déjà étudiée pour KTP au chapitre D.

Modes internes de AsO_4

Le groupement AsO_4 est légèrement déformé avec la distance caractéristique As-O moyenne de $1,68\text{\AA}$ supérieure à la distance P-O ($1,54\text{\AA}$). Les fréquences de vibrations internes ν_1 , ν_2 , ν_3 , et ν_4 d'un tétraèdre isolé AsO_4 telles qu'elles sont assignées par Nakamoto (1978) présentent respectivement les valeurs 837 , 349 , 878 et 463 cm^{-1} . Les modes internes équivalents de KTA sont observés à 804 cm^{-1} pour la vibration non-dégénérée ν_1 , à 327 et 370 cm^{-1} pour la vibration doublement dégénérée ν_2 . Les modes ν_3 sont actifs dans la bande

771-948 cm^{-1} dont les principales structures sont localisées à 843, 873 et 891 cm^{-1} tandis que les modes ν_4 sont observés entre 422 et 537 cm^{-1} .

Ces fréquences sont consignées et comparées avec d'autres résultats, notamment les composés contenant également les groupes AsO_4 , sur le tableau TE1.

	KTA (cm^{-1})	$\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (cm^{-1})	RDA (100K) (cm^{-1})	KDA (cm^{-1})
ν_1	804	778	766	790
ν_2	327	()	253	276
	370	288	289	199
ν_3	774; 847	786; 836	781; 880	796
	875; 891	864; 896	910	865
ν_4	435; 491	344; 364	340; 369	365
	506	386; 404	407	433
	a	b	c	d

TE1: Comparaison des fréquences internes de AsO_4

a: ce travail; b: Driss (1990)

c: Sook-II-Kwum et al (1990)

d: Hammer (1972)

Modes internes de TiO_6

Les structures intenses provenant des bandes d'énergie 171 - 285 cm^{-1} d'une part et 600 - 741 cm^{-1} d'autre part sont attribuables, de manière équivalente au KTP, aux modes ν_i impliquant les vibrations des groupements TiO_6 . Conformément à l'analyse concernant les modes internes de TiO_6 de KTP (chapitre D), les modes équivalents de KTA peuvent être assignés de la manière suivante:

- la bande la plus intense centrée autour de 670 cm^{-1} est relié au mode ν_1 ;
- la raie à 536 cm^{-1} correspond dans notre cas au mode ν_2 ;
- le mode ν_4 correspond à la raie à 310 cm^{-1} ;
- le mode ν_5 correspond à la structure très intense située à 238 cm^{-1} ;
- le mode ν_6 est observé par la raie située à 188 cm^{-1}

Notons que le mode ν_3 ne peut être observé en raison de son activité uniquement IR. Cela n'est certainement pas le cas dans le cristal.

Modes externes de réseau cristallin

Le spectre basse fréquence impliquant les modes externes de KTA s'étend de 0 à 160 cm^{-1} environ tandis que le spectre équivalent de KTP se situe dans la bande 0 - 190 cm^{-1} . L'origine de ces déplacements de fréquence peut être attribuée à la substitution des atomes P (masse atomique 31 g) par les atomes As (masse atomique 75 g) pouvant certainement causer la modification des constantes de forces dans le sous-réseau de l'atome alcalin. Nous verrons que les phonons optiques mesurés dans $\text{KTiO}(\text{AsO}_4)_{1-x}(\text{PO}_4)_x$ vibrent dans des bandes d'énergie intermédiaires.

I22) Analyse numérique de la consistance des modes internes de AsO_4

L'hypothèse des modes internes suppose que les groupements AsO_4 ou PO_4 puissent être considérés comme des boîtes régulières, rigides agissant comme une molécule isolée. Dans ces conditions les fréquences de vibration seront calculées dans l'hypothèse d'un groupement libre selon le formalisme développé par Herzberg (1975) dans l'appendice encadré

ANNEXE EA2

Considérons une molécule tétraédrique de formule générale XY_4 schématisée par la figure AE1

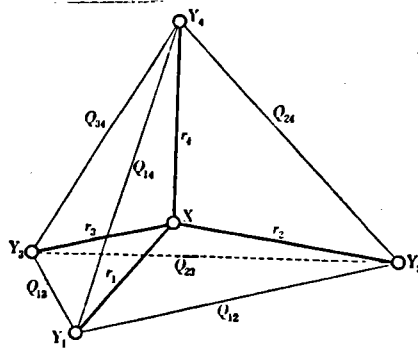


Figure AE1: Représentation schématique des groupements XY_4 d'après Herzberg (1975)

Soit Q_{12} , Q_{13} , Q_{14} , Q_{23} , Q_{24} et Q_{34} les déplacements relatifs le long des sommets des atomes Y_i et r_1 , r_2 , r_3 , r_4 désignent les déplacements des atomes Y_i par rapport à l'atome central X. Dans l'approximation des forces centrales et des faibles déplacements, l'énergie potentielle de la molécule s'écrit:

$$V = a(Q_{12} + Q_{13} + \dots + Q_{34}) + b \sum_{i=1}^4 r_i + \frac{1}{2} k_1 (Q_{12}^2 + \dots + Q_{34}^2) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 k_2 r_i^2 \quad (\text{AE1})$$

où k_1 et k_2 désignent respectivement les constantes de forces des interactions de type Y-Y et X-Y, a et b sont reliées par la condition d'équilibre:

$$3a \cos \varphi = b \quad \text{AE2}$$

où φ est l'angle entre les liaisons Y-Y et Y-X. Pour un tétraèdre régulier φ est calculé par $\sin \varphi = \frac{1}{3}\sqrt{3}$ et de ce fait, on en déduit $b = a\sqrt{6}$.

Les forces interatomiques sont données par les relations:

$$F_{Y_i-Y_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_{ij}} \quad \text{(AE3)}$$

$$F_{Y_i-X} = -\frac{\partial V}{\partial R_i} \quad \text{(AE4)}$$

Les solutions de l'équation séculaire obtenue selon la transformation du Hamiltonien par les opérateurs de symétrie du groupe ponctuel T_d s'écrivent:

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4\pi^2 \gamma_1^2 = \frac{k'}{m_Y} + 4 \frac{k_1}{m_X} \\ \lambda_2 &= 4\pi^2 \gamma_2^2 = \frac{k_1}{m_Y} - \frac{k'}{m_X} \\ \lambda_3 + \lambda_4 &= 4\pi^2 (\gamma_3^2 + \gamma_4^2) = \frac{2k_1}{m_Y} + \frac{4m_Y + 3m_X}{3m_X m_Y} k_2 - \frac{2(3m_X + 16m_Y)}{3m_X m_Y} k' \\ \lambda_3 \lambda_4 &= (4\pi^2)^2 \gamma_3^2 \gamma_4^2 = \frac{2(4m_Y + 3m_X)}{3m_X m_Y} (k_1 k_2 - 8k_1 k' - 5k_2 k' - 8k'^2) \end{aligned} \quad \text{(AE5)}$$

avec $k' = \frac{a}{l}$ (l étant la longueur de la liaison Y-Y)

où γ_i , m_X , m_Y désignent respectivement les fréquences normales et les masses des atomes X, Y et k_1 , k_2 sont les constantes de forces.

Les relations AE5 permettent de calculer les fréquences normales γ_i ($i = 1, 4$) en utilisant les valeurs des constantes de forces k_1 , k_2 , k' . Inversement, les constantes sont calculées à partir des valeurs propres γ_i . En particulier k_1 est facilement déterminé à l'aide de la relation:

$$\lambda_3 + \lambda_4 = \frac{4m_Y + 3m_X}{3m_X} \lambda_1 - 2 \frac{(3m_X + 16m_Y)}{3m_X} \lambda_2 = - \frac{4(m_X + 4m_Y)}{m_X m_Y} k_1 \quad \text{(AE6)}$$

On remarquera que la condition $k_1 < k_2$ est toujours vérifiée par le fait que la constante de force d'une liaison de valence domine sur celle de liaison de déformation.

La consistance d'une attribution en termes de modes internes est dans notre cas vérifiée sur la base du modèle à ions rigides d'Herzberg (1945) de la manière suivante:

- détermination sur les spectres Raman de KTA et KTP des fréquences des modes internes ν_i des groupements AsO_4 et PO_4 .

- déduction pour chaque groupement des constantes de forces k_1 , k_2 et k' à l'aide desquelles nous calculons, en utilisant les relations AE5, les fréquences théoriques ν_i .

- calcul des rapports $\frac{\nu_i^{\text{AsO}_4}}{\nu_i^{\text{PO}_4}}$ des fréquences mesurées d'une part et les fréquences calculées d'autre part.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau TE2.

		ν_1 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	$\nu_3+\nu_4$ (cm^{-1})	$\nu_3 \nu_3$ (cm^{-2})	k_1	k_2	k'
I	AsO_4	837	349	878+463	878x463	0.553	4.389	-0.554
XO_4	PO_4	980	363	1082+515	1082x515	0.90	5.44	-0.339
libres		0.854	0.96	0.84	072	-	-	-

II	AsO_4 (KTA)	804	327	873	456	0.403	4.47	-0.684
résultats	PO_4 (KTP)	834	370	1043	517	0.65	3.95	- 0.64
pour KTA et		0.929	0.780	0.715	0.569			
KTP		0.923	0.781	0.715	0.545			

III	AsO_4 (KDA)	790	276	865+433	865x433	0.243	4.908	-0.474
résultats	PO_4 (KDP)	918	360	1017+514	1017x514	0.843	4.570	-3.378
pour KDA et		0.86	0.76	0.847	0.71			
KDP		0.86	0.766	0.84	0.72			

Tableau TE2: Comparaison des rapports de fréquences calculées et mesurées.

La partie I concerne les résultats pour les groupements libres XO_4 ($\text{X} = \text{As}, \text{P}$) obtenus à partir des fréquences assignées par Herzberg (1975) pour PO_4 et Nakamoto (1978) pour AsO_4 . Les parties II et III correspondent respectivement au calcul des rapports des fréquences internes des groupements XO_4 de KTA et KTP d'une part et les fréquences internes des groupements XO_4 de KDA et KDP d'autre part.

Ce tableau met en évidence les éléments suivants:

- on obtient un accord satisfaisant entre les rapports $\left(\frac{\gamma_i^{AsO_4}}{\gamma_i^{PO_4}} \right)$ des fréquences mesurées sur les spectres de KTA et KTP d'une part et celui concernant les fréquences calculées d'autre part;

- la condition $k_1 < k_2$ est satisfaite aussi bien pour les composés à base d'arséniates que pour les composés à base de phosphates;

- on remarque que les constantes de force k_2 des liaisons O - O présentent un comportement différent selon que les groupements XO_4 ($X = P, As$) sont libres ou non. En effet, on a $k_2(PO_4) > k_2(AsO_4)$ dans le cas des groupements libres tandis que c'est la situation contraire qui se présente en ce qui concerne les groupements XO_4 ($X = P, As$) de KTP, KTA d'une part et KDP, KDA d'autre part; nous pensons que ceci peut être dû à la levée de dégénérescence ou à la basse symétrie de site.

I3) Etude des spectres Raman de KTA au dessus de l'ambiante

I31) Résultats expérimentaux et commentaires

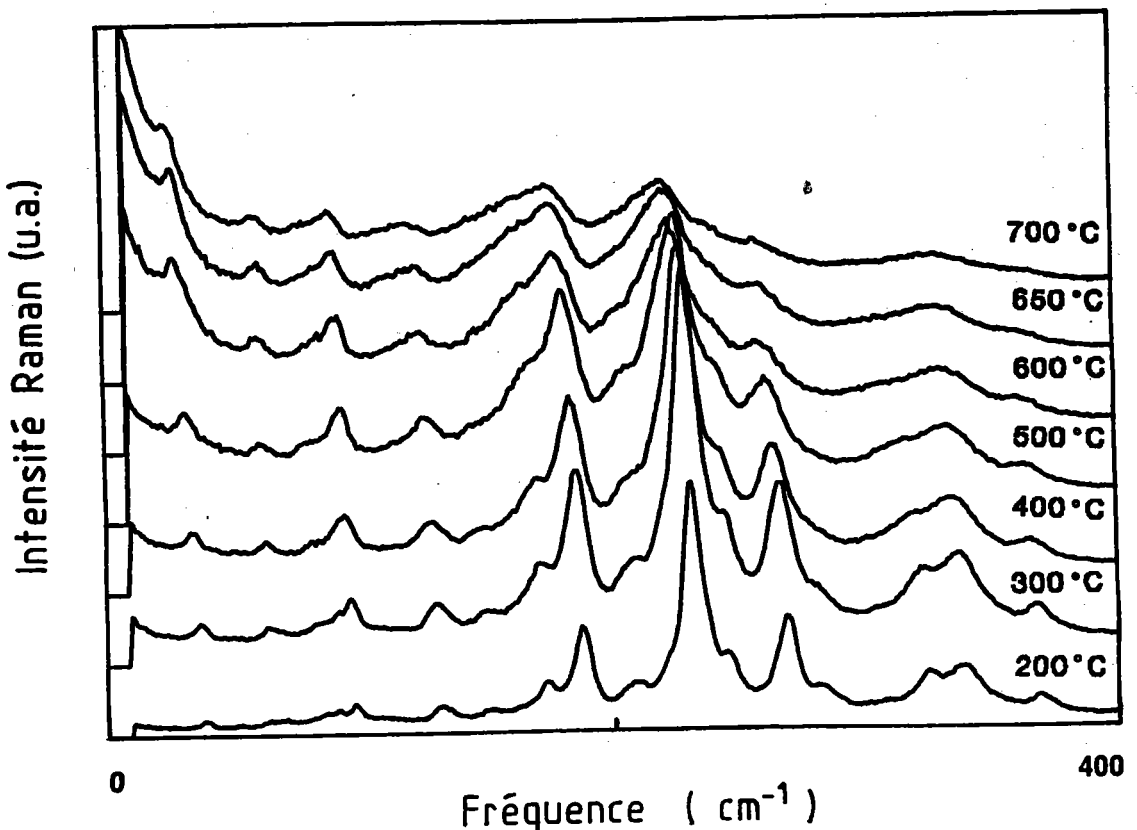


Figure E4: Spectres de configuration X(ZZ)Y enregistrés dans KTA en fonction de la température

La figure E4 présente le spectre de composante ZZ enregistré entre 0 et 400 cm^{-1} ; l'évolution en fonction de la température se caractérise par:

- une légère condensation du mode basse fréquence (40 cm^{-1} à 300K jusqu'à 27 cm^{-1} à 700K).
- un faible amollissement et une augmentation des coefficients d'amortissement des modes situés dans la bande $190 - 280 \text{ cm}^{-1}$ principalement dus aux fréquences propres des groupement BO_6 d'une part et les modes situés dans la bande $350 - 400 \text{ cm}^{-1}$ impliquant d'autres modes de réseau et le mode ν_2 de AsO_4 d'autre part (figure E5);
- l'apparition, au-dessus de 200°C , d'une diffusion quasi-élastique intense augmentant continûment avec la température jusqu'à 700°C (la plus haute température de nos mesures). Contrairement au cas de KTP (voir chapitre D), la diffusion quasi-élastique de KTA ne semble pas comporter deux régimes d'évolution (figure E6).

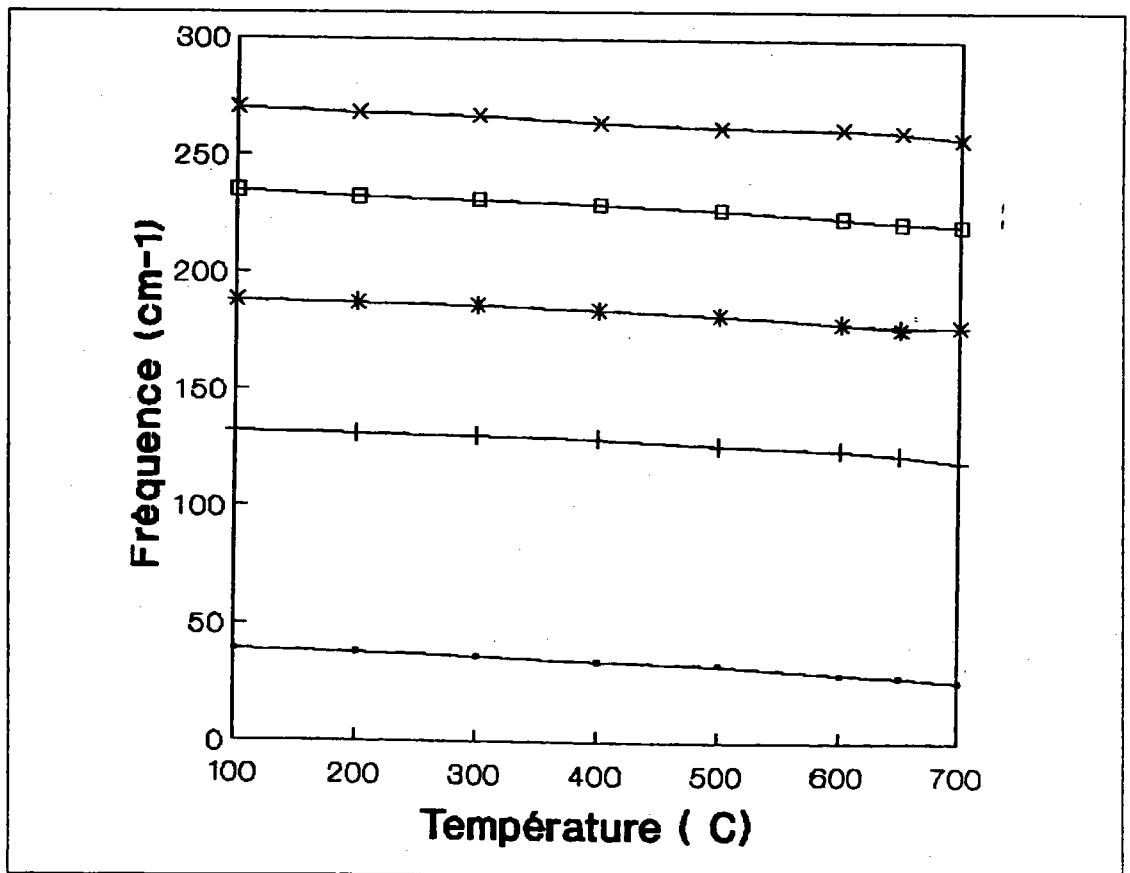


Figure E5: Comportement en fonction de la température des modes internes et externes de KTA

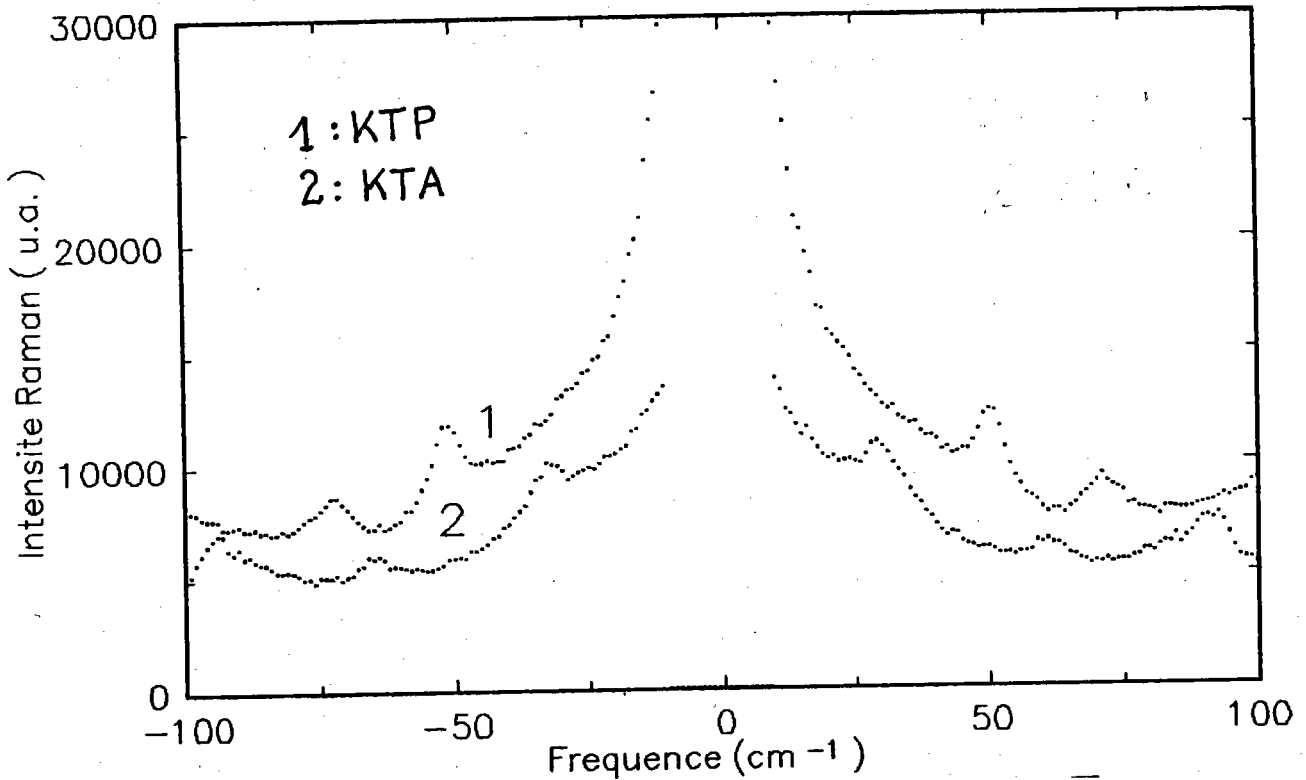


Figure E6: Comparaison des parties basse fréquence des spectres de KTP et KTA enregistrés à 600°C.

I33) Traitement du spectre basse fréquence de KTA

Dans cette section, nous analysons le comportement en fonction de la température du spectre de diffusion basse fréquence notamment la diffusion QE et le mode basse fréquence et ceci sur la base des mêmes concepts que ceux utilisés dans l'étude équivalente de KTP.

I331) Choix de la fonction réponse.

Nos essais numériques ont mis en évidence les faits suivants:

- le comportement en fonction de la température de la diffusion quasi-élastique dévie d'une loi de type Debye classique.
- une fonction réponse intégrant une distribution des temps de relaxation de type Cole-Cole ou Cole-Davidson est à prendre en compte.

A cause de la conduction ionique existant dans KTA et conformément à Jonscher (1978), la réponse diélectrique associée à la distribution de Cole-Cole semble plus adapté pour ajuster la diffusion quasi-élastique de KTA. L'expression de la fonction réponse résultante est alors donnée par la relation:

$$I(\omega, T) = K \left\{ \frac{n(\omega, T) + 1}{n(\omega, T)} \right\} \left[\frac{S_r (Y_r \omega)^{1-\alpha} \cos(\pi\alpha/2)}{Y_r^{2(1-\alpha)} + 2(Y_r)^{1-\alpha} \sin(\pi\alpha/2) \omega^{2(1-\alpha)} + \omega^{2(1-\alpha)}} + \frac{\omega_0^2 S_0 \Gamma_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \right]$$

Dans ce cas, le paramètre α est une mesure de la déviation par rapport à la réponse de Debye et τ est le temps de relaxation moyen dans l'aire de la distribution symétrique des temps de relaxation.

Cette fonction a le mérite de décrire les spectres expérimentaux de manière satisfaisante (Figure E7). Les paramètres α , γ_r , S_r , ω_0 , Γ_0 et S_0 sont déterminés en utilisant la même procédure d'ajustement que celle employée dans le cas de KTP. Les comportements en fonction de la température des paramètres α , γ_r , S_r , sont présentés par les figures E8, et E9.

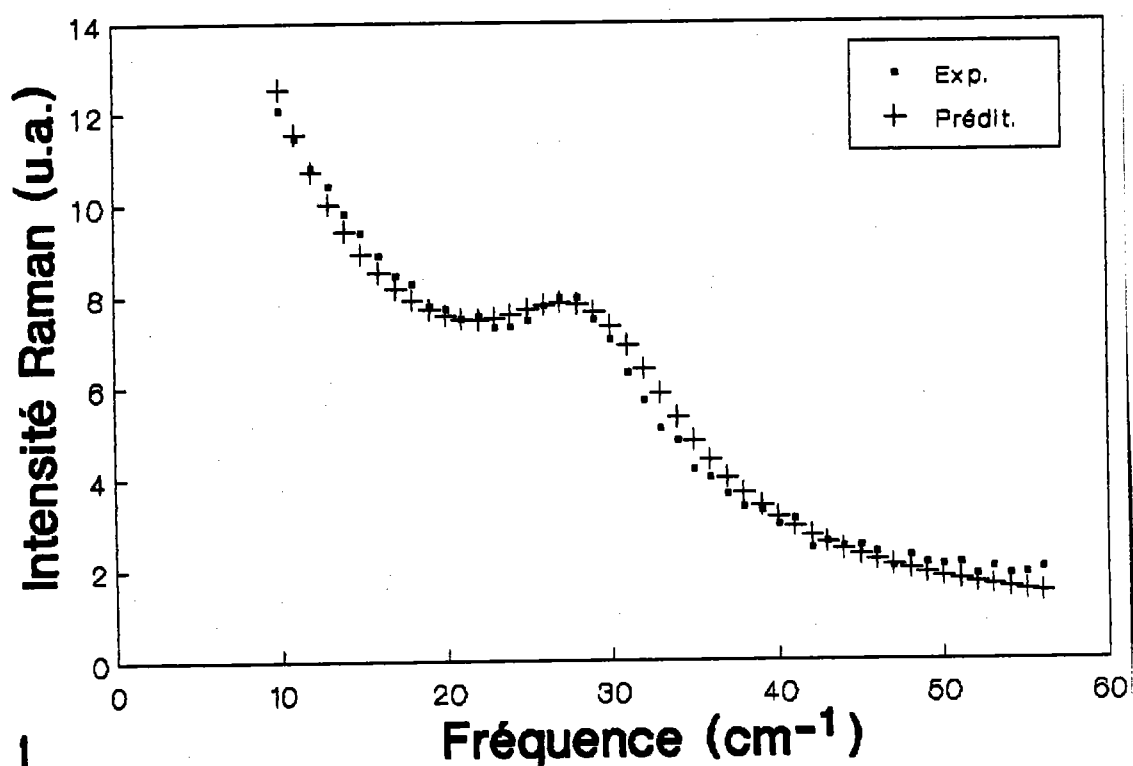


Figure E7: comparaison typique des spectres expérimental et prédit à 650°C dans KTA.

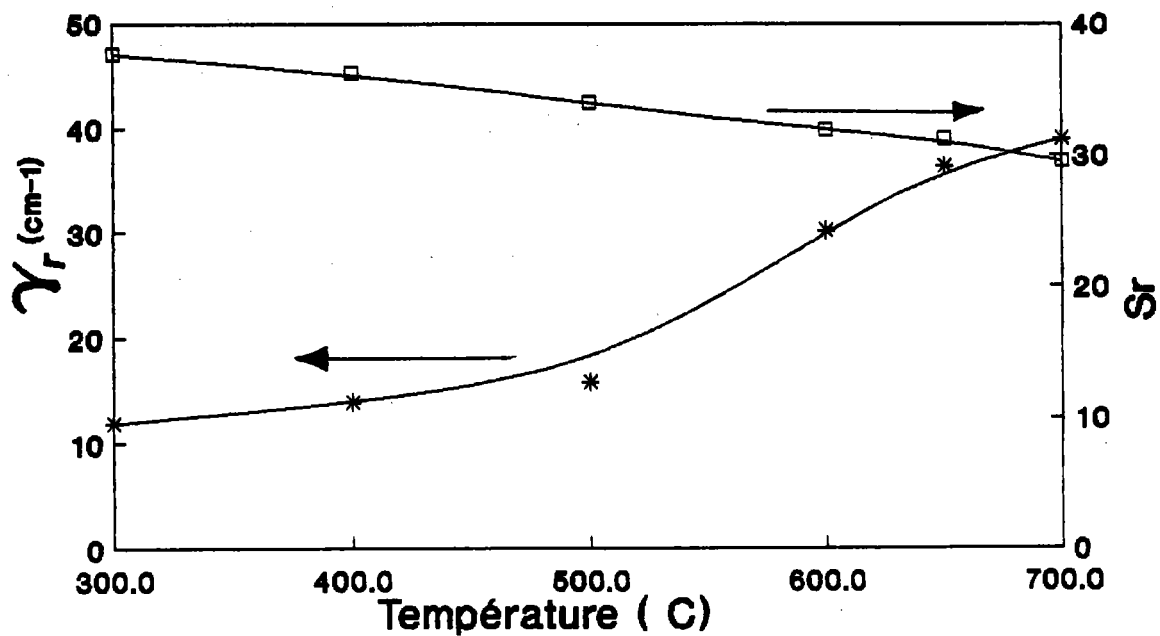
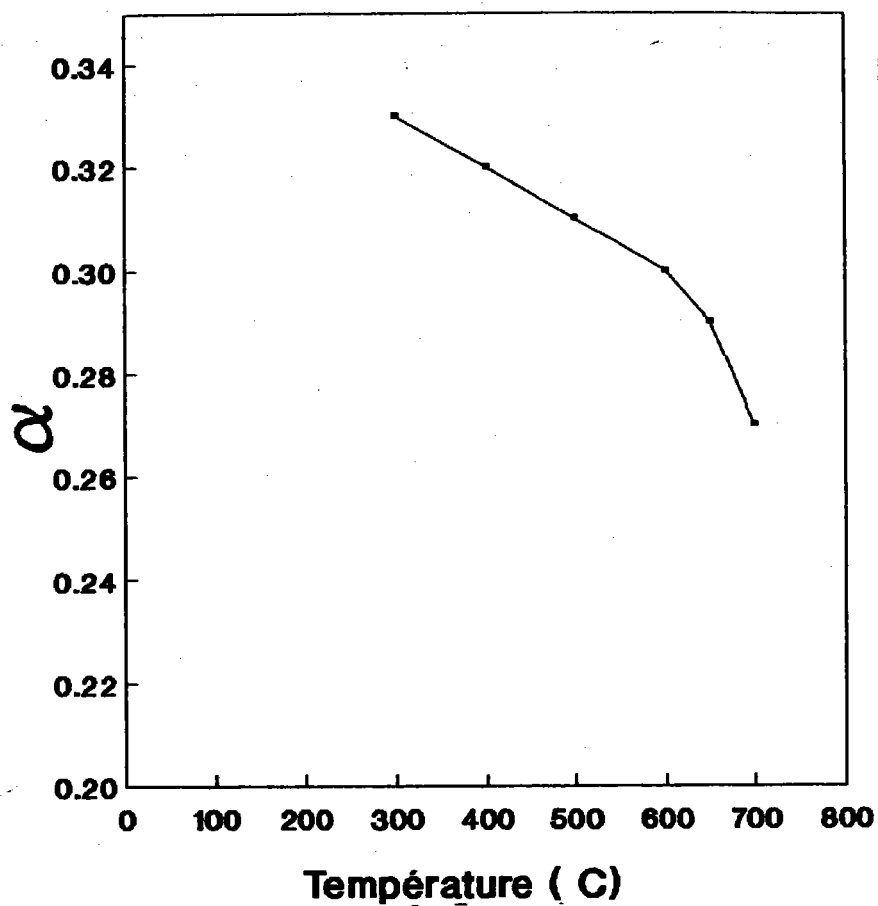


Figure E8: Evolution du paramètre α en fonction de T

Figure E9: Comportement en fonction de T de la fréquence de relaxation moyenne γ_r et de la force d'oscillateur S_r

I3.) Discussion des résultats d'ajustement

Spectre basse fréquence

Les résultats d'ajustement des spectres expérimentaux de KTA montrent que le phonon basse fréquence ne présente pas une condensation critique jusqu'à 700°C. D'autre part, comme dans le cas de KTP, le carré de la fréquence de ce phonon ne s'extrapole pas à zéro à la température de transition (1153K). Toutefois ce mode présente un amollissement plus prononcé que le mode basse fréquence de KTP. La figure E10 présente comparativement l'évolution en fonction de la température des fréquences quadratiques des modes basse fréquence de KTA et KTP.

Ce comportement est par ailleurs confirmé par l'évolution en fonction de la température des coefficients d'amortissement relatifs $\frac{\Gamma_0}{\omega_n}$ des modes basse fréquence (figure E11).

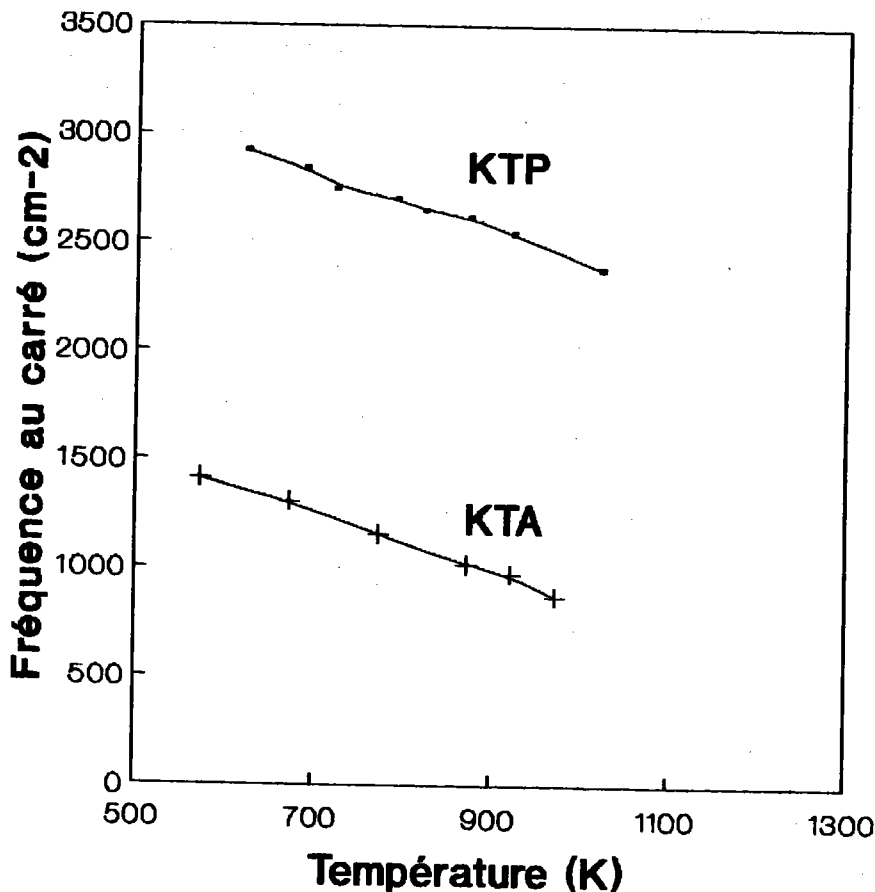


Figure E10: Comparaison de ω_{TO}^2 des modes basses fréquences de KTP et KTA

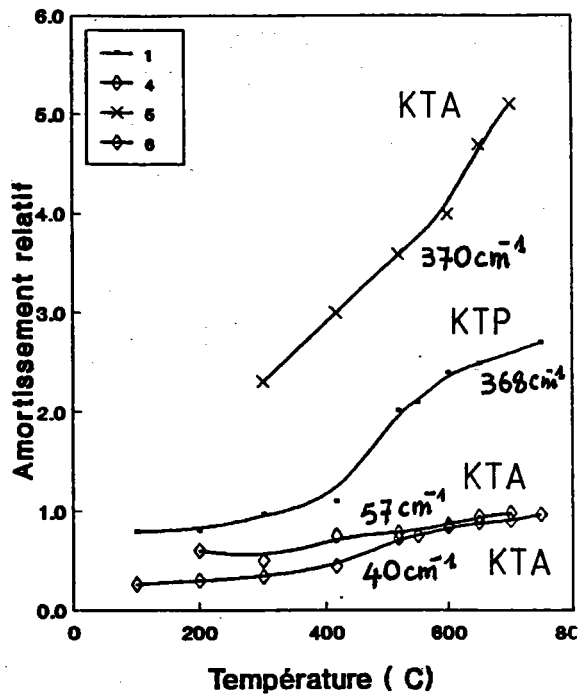


Figure E11: Comportement en température de $\frac{\Gamma_0}{\omega_0}$ pour les raies à 40 cm^{-1} , 370 cm^{-1} pour KTA et les raies à 57 cm^{-1} et 368 cm^{-1} pour KTP à 300K

Diffusion quasi-élastique

Les paramètres de la fonction réponse décrivant le comportement en fonction de la température présentent les évolutions suivantes:

- le paramètre α , décroît de 0,32 à 0,27. Ces valeurs se situent entre celles proposées par Bierlein et al (1986) pour KTP (0,33) et la valeur de α obtenue par ajustement des mesures diélectriques à 1KHz sur RTP (0,11) par Wang et al 1991 (chapitre A);
- la force de relaxateur Sr présente une faible augmentation jusqu'à 500°C suivi d'une augmentation plus importante;
- la fréquence de relaxation moyenne γ_r augmente de façon quasiment linéaire à partir de $2,1 \text{ cm}^{-1}$ à 300°C jusqu'à $6,31 \text{ cm}^{-1}$ à 600°C ; à cette température, le temps de relaxation correspondant (1,06 ps) est comparable à celui obtenu dans le cas de KTP.

Interprétation des résultats de diffusion quasi-élastique.

Essayons de relier cette réponse de type Cole-Cole avec les mouvements impliqués dans les mécanismes diffusifs. Selon, Suemoto et al 1990, deux origines possibles de la distribution des temps de relaxation interviennent dans les mécanismes diffusifs dans les conducteurs ioniques:

- a)- la distribution de la hauteur de barrière de potentiel: elle est due à la présence des défauts ou au désordre dans le réseau de cristal.

b)- les interactions de l'ion avec son environnement: de telles interactions donnent lieu à une grande densité d'excitations de faible énergie; ce qui modifie en conséquence la fonction de corrélation de la polarisabilité pouvant se manifester par l'apparition d'une composante de diffusion centrale.

Dans les conducteurs ioniques unidimensionnels typiques telle que la hollandite dont l'ion migrateur est le cation K^+ , la fréquence de relaxation de l'ordre de 1,5 GHz ($0,05 \text{ cm}^{-1}$) est attribuée, selon Suemoto et al (1990), à la distribution de la hauteur de barrière de potentiel. Ainsi, la fréquence de relaxation moyenne ($6,31 \text{ cm}^{-1}$) obtenue par ajustement du spectre à 600°C ne représente pas une valeur physiquement réaliste permettant de calculer le coefficient de diffusion. Ces faits ne privilégient donc pas une interprétation de type distribution de la hauteur de barrière.

Par contre le temps de relaxation moyen de 1,06 ps à 600°C est comparable au temps de relaxation de l'ion K^+ obtenu dans le cas de KTP (chapitre D). Ce qui laisse supposer que les mouvements de relaxation sur site dominant en moyenne sur les mouvements impliquant les sauts d'ion d'un site à un autre. Ceci indique par conséquent que la dynamique relaxationnelle est prépondérante par rapport à la dynamique diffusive conduisant à la conduction ionique. Le fait que la conduction ionique de KTA soit dix fois plus faible que dans KTP confirme cette observation.

D'autre part, l'augmentation de γ_r est simplement dû à un effet normal de température indiquant, en outre, que ce type de relaxation qui ne présente pas un amollissement critique ne paraît guère connectable à la TPS.

II : Etude des solutions des composés à base d'arséniates

Dans cette section, nous exposons l'étude spectroscopique comparative des modes de vibration des solutions solides des composés à base d'arséniates tels que KTiOA_5O_4 , $\text{Cs}_{0,62}\text{K}_{0,38}\text{TiOA}_5\text{O}_4$ (CKTA), $\text{K}_{0,432}\text{Rb}_{0,568}\text{TiOA}_5\text{O}_4$ (KRTA) et $\text{Rb}_{0,42}\text{Cs}_{0,58}\text{TiOA}_5\text{O}_4$ (RCTA). Les spectres sont analysés en termes de modes de vibration internes et externes sur la base des études faites sur KTA (partie I), notamment pour les groupements A_5O_4 . Le comportement des spectres en fonction de la substitution des alcalins et de la température est discuté en rapport avec les propriétés physiques existant dans KTA.

III) Spectre Raman des monocristaux CKTA, KRTA et KTA

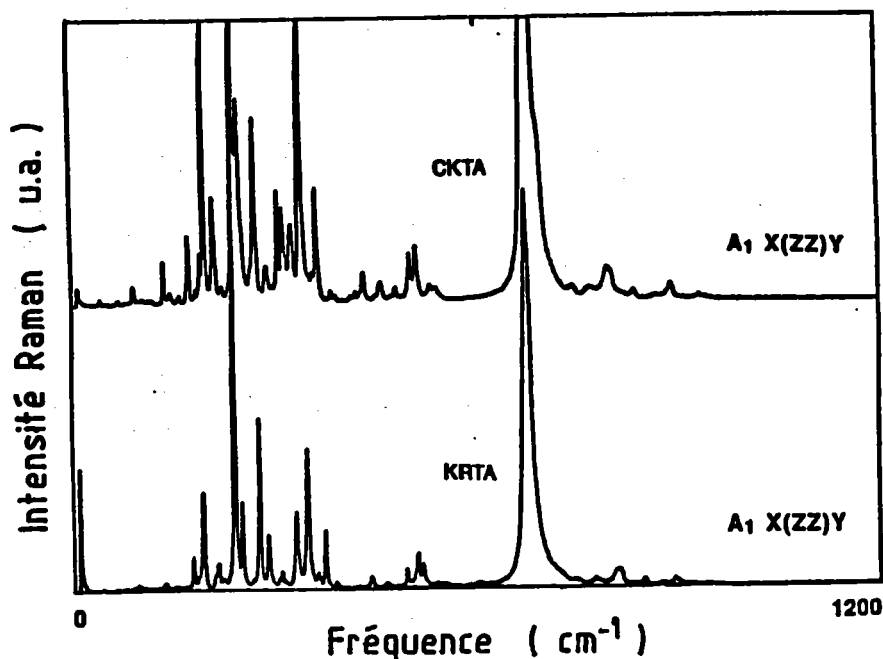


Figure E12: Comparaison des spectres de KRTA et CKTA normalisés et enregistrés à 10K selon la configuration géométrique X(ZZ)Y

La figure E12 présente les spectres de composante ZZ enregistrés à 10K dans CKTA et KRTA dont l'étude comparative nous a permis de dégager les éléments suivants:

- les deux spectres ressemblent à ceux fournis par l'élément ZZ du tenseur de diffusion associé aux spectres de KTA et KTP enregistrés selon le même arrangement géométrique

- l'étude des deux spectres montre qu'il n'y a pas de déplacement de fréquence des modes internes de TiO_6 ; ceci indique que les concentrations des atomes K, Rb et Cs ont peu d'influence sur les vibrations internes de tels groupes. Les mêmes faits sont constatés en ce qui concerne les fréquences internes des groupements AsO_4 .

Notons cependant que les deux spectres présentent les différences suivantes:

(i) au niveau des intensités intégrées globales des modes de vibration de CKTA et de KRTA (figure E12)

(ii) au niveau des modes de réseau cristallin impliquant principalement les mouvements des atomes alcalins K, Rb d'une part et K, Cs d'autre part (figure E13).

Spectres basse fréquence

Les parties basse fréquence des spectres Raman enregistrés dans CKTA et KRTA à 10K et celui de KTA mesuré à 300K de 0 à 200cm^{-1} sont présentées par la figure E13. CKTA et KRTA présentent un nombre équivalent de pics, par ailleurs plus petit que le nombre des pics énumérés sur le spectre de KTA; ceci est certainement dû au chevauchement des raies de fréquence très voisines non résolues pour des raisons d'inhomogénéité. Les fréquences mesurées sur les différents spectres de ces composés sont consignées au tableau TE3. L'assignation des modes externes de réseau par comparaison avec les substances pures telles que KTA et KTP est difficile à mettre en évidence à cause des remarques déjà signalées à propos de la résolution des raies.

Notons cependant que le mode basse fréquence situé à 40 cm^{-1} à 300K est observé sur tous les spectres des composés à base d'arséniate.

CKTA (cm^{-1})	KRTA (cm^{-1})	RCTA (cm^{-1})	KTA (cm^{-1})
40	40	40	40
68	64	67	63
90	93	73	84
103	109	94	92
136	119	118	105
143	133	134	111
160	150	143	119
172	175	153	132
		170	150
			164

Tableau TE3: Fréquences des modes externes de réseau de CKTA, KRTA, RCTA et KTA

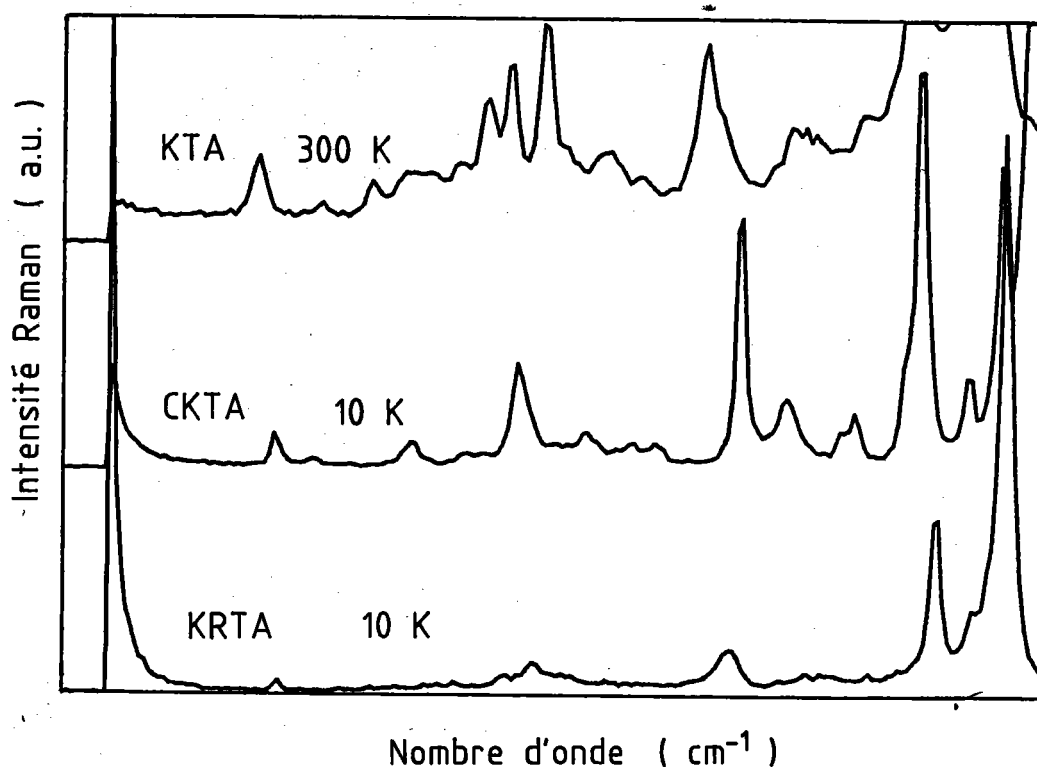


Figure E13: Comparaison des parties basses fréquences des spectres de CKTA, KRTA enregistrés à 10 K et le spectre de KTA mesuré à 300 K

II2) Spectres Raman de CKTA, KRTA à haute température

Les spectres Raman enregistrés dans les composés $A_{1-x}B_xTiOAsO_4$ (KRTA et CKTA) en fonction de la température entre 0 et 400 cm^{-1} sont reportés respectivement par les figures E14 et E15. Les principaux éléments observés sur les spectres de ces composés peuvent se résumer de la manière suivante :

(i) Les structures liées aux vibrations internes des tétraèdres AsO_4 de CKTA et KRTA présentent un comportement en fonction de la température analogue à celui relatif aux modes ν_2 liés aux vibrations impliquant les liaisons As-O dans KTA.

(ii) Les modes basses fréquences des deux composés semblent présenter des comportements type mode mou. Ces modes ne sont plus observés vers 500°C et 600°C respectivement pour CKTA et pour KRTA (figures E14 et E15).

(iii) La diffusion quasi-élastique dans KRTA est plus intense que celle mesurée dans CKTA. Notons que c'est à partir de 600°C qu'est détectée cette diffusion dans le cas de CKTA; remarquons aussi que les deux pics centraux de ces composés sont plus fins que celui de KTA. En particulier le pic central de KRTA augmente fortement en intensité et en finesse et semble se comporter comme le pic central fin mis en évidence par Voron'ko et al (1989) et par nos résultats d'ajustement de KTP (chapitre D).

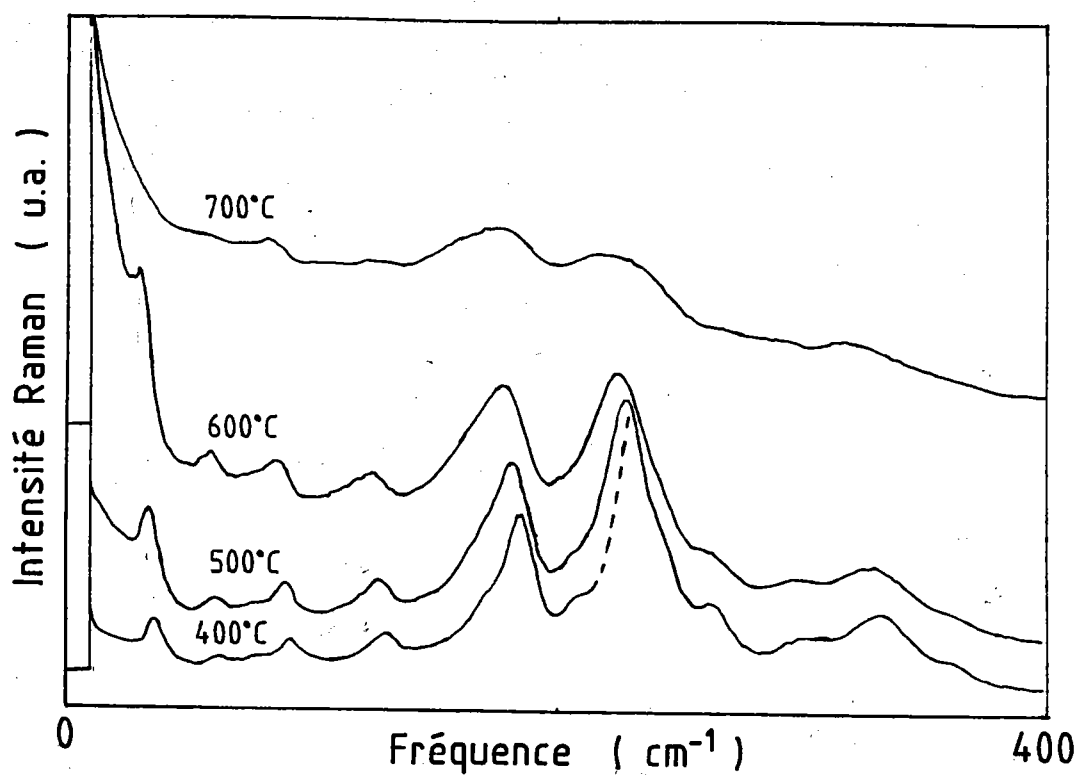


Figure E14: Spectre Raman enregistré dans KRTA à 400, 500, 600 et 700°C mettant en évidence la diffusion quasi-élastique.

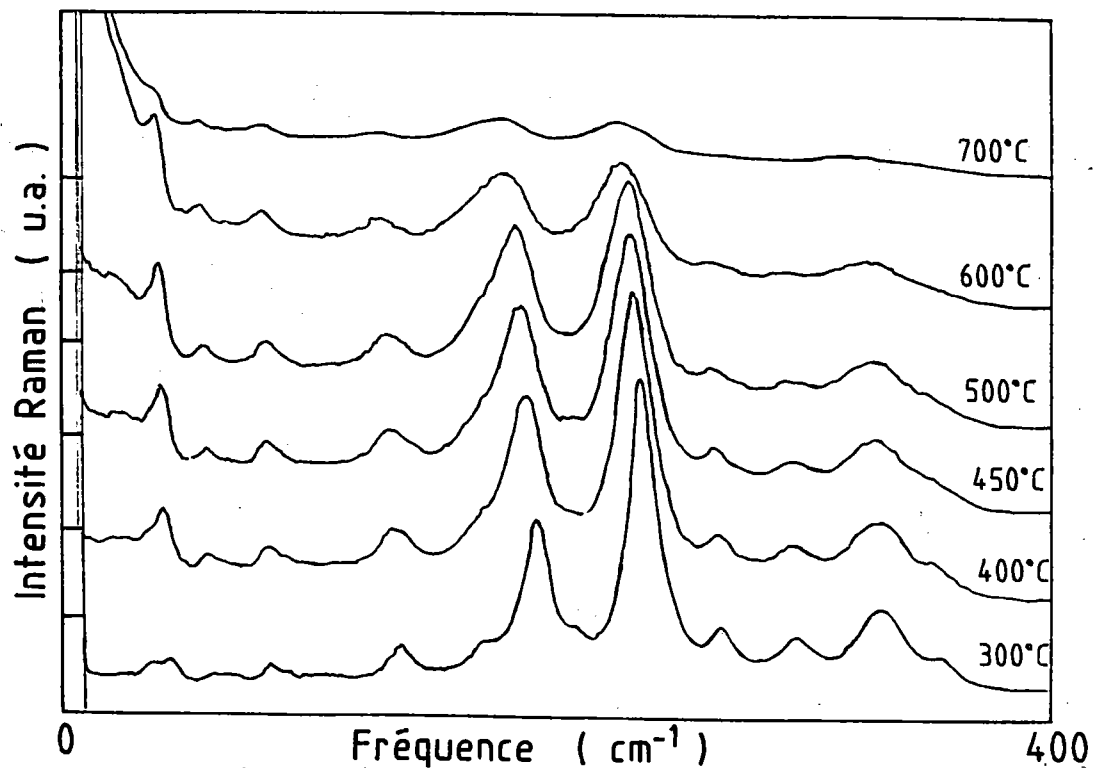


Figure E15: Spectres Raman de CKTA enregistrés en fonction de la température

III : Etude des solutions solides des composés à base de phosphates ($A_{1-x}B_x\text{TiOPO}_4$)

Cette section concerne l'étude par spectroscopie Raman des propriétés vibratoires des monocristaux de la solution solide $\text{K}_{1-x}\text{Rb}_x\text{TiOPO}_4$ avec $x = 0,0 ; 0,4$ et $1,0$. Les spectres sont enregistrés entre 10K et 1000K pour plusieurs configurations géométriques.

Les modes externes et internes impliquant respectivement les vibrations des cations K^+ et Rb^+ d'une part les groupements TiO_6 et PO_4 d'autre part, sont analysés par comparaison avec KTP. Les spectres basse fréquence enregistrés en fonction de la température sont discutés qualitativement sur la base d'interprétation des résultats obtenus sur des composés typiques tels que KTP et KTA.

III1) Comparaison des spectres de KTP, RTP et KRTP à 300K et 10K

Les échantillons dont nous avons disposés sont les composés $\text{K}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{TiOPO}_4$ (KRTP) et RbTiOPO_4 (RTP) dont les températures de transition respectives sont $890^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ (Boulanger 1991) et 791°C (Wang et al 1991). La figure E16 présente comparativement les spectres Raman enregistrés à 10K dans KTP et KRTP entre 0 et 1200 cm^{-1} selon la configuration Y(ZZ)X. Ces deux spectres sont cohérents puisque, comme dans KTP, la composante ZZ du spectre de KRTP fournit le spectre le plus intense. Cette comparaison permet d'étudier le comportement des modes internes et externes en fonction de la substitution des alcalins K et Rb.

- Modes internes

Les bandes d'énergie correspondant aux vibrations internes des groupes PO_4 et TiO_6 semblent être identiques pour les deux composés car les modes ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 dus aux vibrations des groupements PO_4 sont respectivement observés à 839 cm^{-1} , $370 - 400\text{ cm}^{-1}$, $950 - 1100\text{ cm}^{-1}$ et $450 - 575\text{ cm}^{-1}$. Leurs intensités intégrées sont faibles par rapport au spectre global. La plus forte contribution (75 %) provient des structures situées entre $200 - 220\text{ cm}^{-1}$, $250 - 320\text{ cm}^{-1}$ et $600 - 750\text{ cm}^{-1}$ et qui sont principalement dues aux modes internes de la boîte BO_6 , par ailleurs, peu influencée par la solution solide concernant les ions monovalents K, Rb.

- Modes de réseau cristallin

Les pics situés dans les bandes $10 - 200\text{ cm}^{-1}$ et d'autres de faible intensité au-dessus de 370 cm^{-1} sont influencés par la substitution de l'atome A (figures E17 et E18). Les parties basse fréquence des spectres enregistrés à 10K et 300K dans KTP et KRTP sont similaires car les structures détectées sont peu intenses, peu nombreuses et de positions voisines. Par contre, la contribution des modes de réseau du spectre de RTP est complètement différente. En effet au lieu d'observer un déplacement des structures vers les basses énergies, comme c'est le cas

de KRTP, le spectre de RTP présente des raies additionnelles de faible intensité. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'ion Rb modifie substantiellement l'organisation des constantes de forces. Les modes basse fréquence de RTP et KRTP sont respectivement repérés par les raies activées à 50 cm^{-1} et 57 cm^{-1} à la température ambiante.

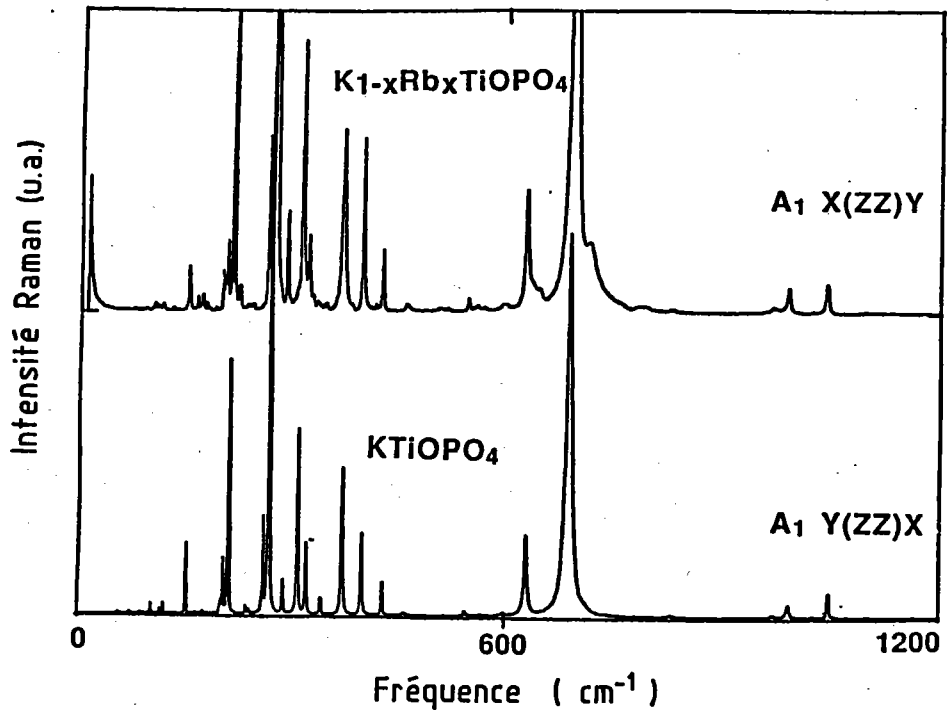


Figure E16: Comparaison des spectres de symétrie enregistrés à 10K dans KTP et KRTP

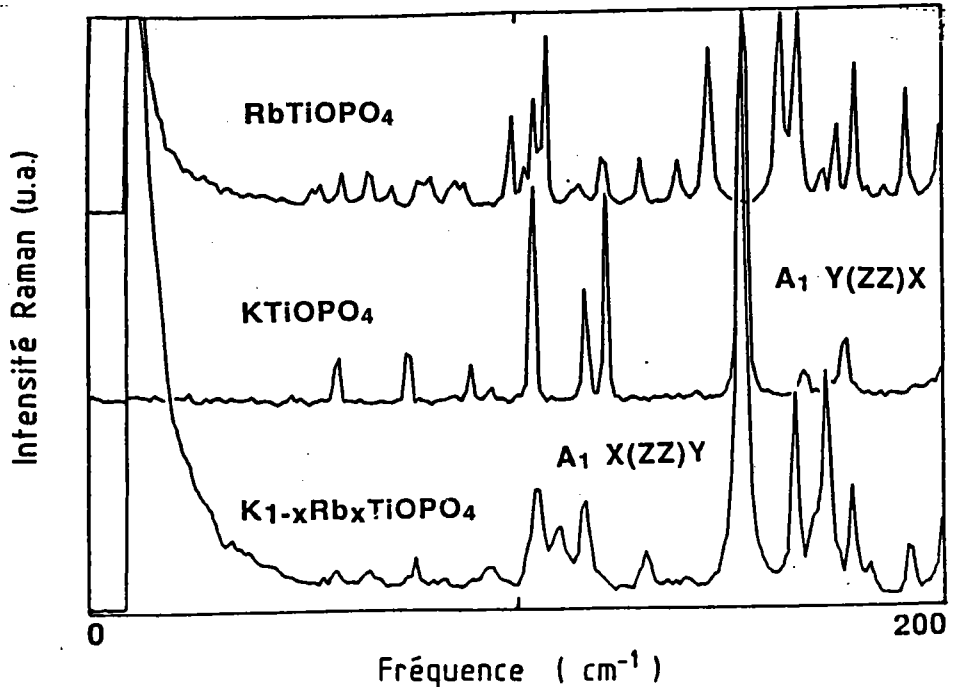


Figure E17: Comparaison des parties basses fréquences des spectres enregistrés dans KTP, RTP et KRTP à 10K

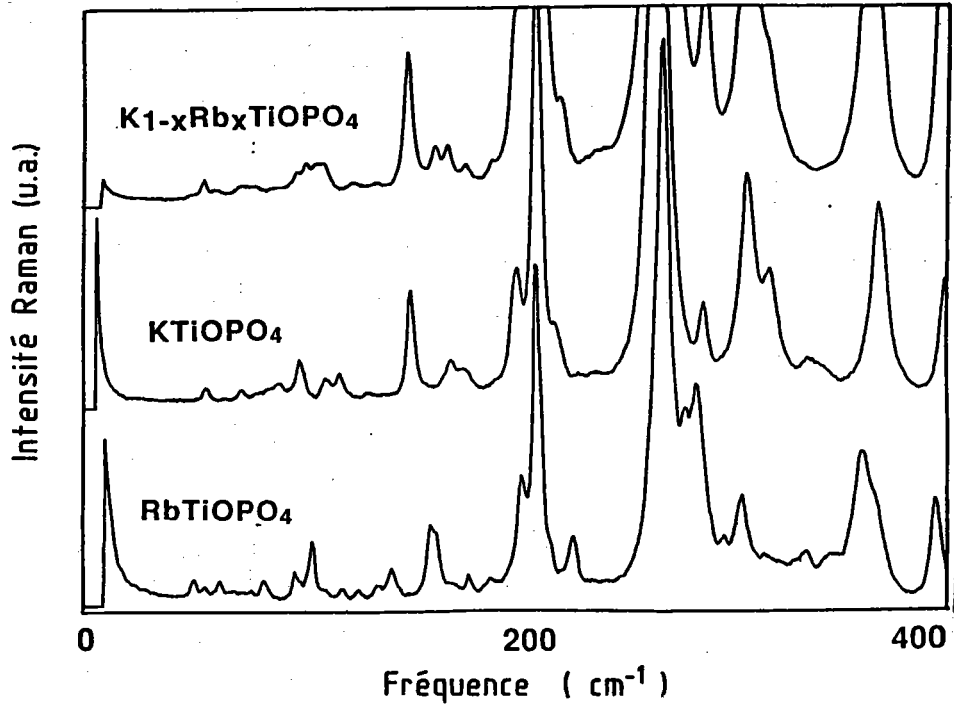


Figure E18: Comparaison des spectres Raman de KTP, RTP et KRTp enregistrés à 300K

III2) Spectres de RbTiOPO_4 en fonction de la température

Les spectres enregistrés dans RTP en fonction de la température sont présentés par la figure E19. Ces spectres mettent en évidence une diffusion quasi-élastique aussi intense que celle de KTP cependant plus étroite.

Signalons que l'évolution en fonction de la température du mode basse fréquence est difficile à mettre en évidence. En effet, ce mode est détecté sur nos spectres à 50 cm^{-1} à la température ambiante. A 200°C , ce mode est observé à 47 cm^{-1} sous forme d'un épaulement contigu à la structure large et plus intense située à 59 cm^{-1} . La fréquence de ce mode n'est pas mesurée à 300°C pour des raisons de résolution. A 400°C et 500°C , ces modes sont respectivement observés vers 35 et 28 cm^{-1} tandis qu'à 600°C sa fréquence est estimée à 23 cm^{-1} environ (figure E20). Cette condensation typique d'un mode mou dans RTP est similaire à celles déjà vues dans l'étude des spectres de KRTA et CKTA.

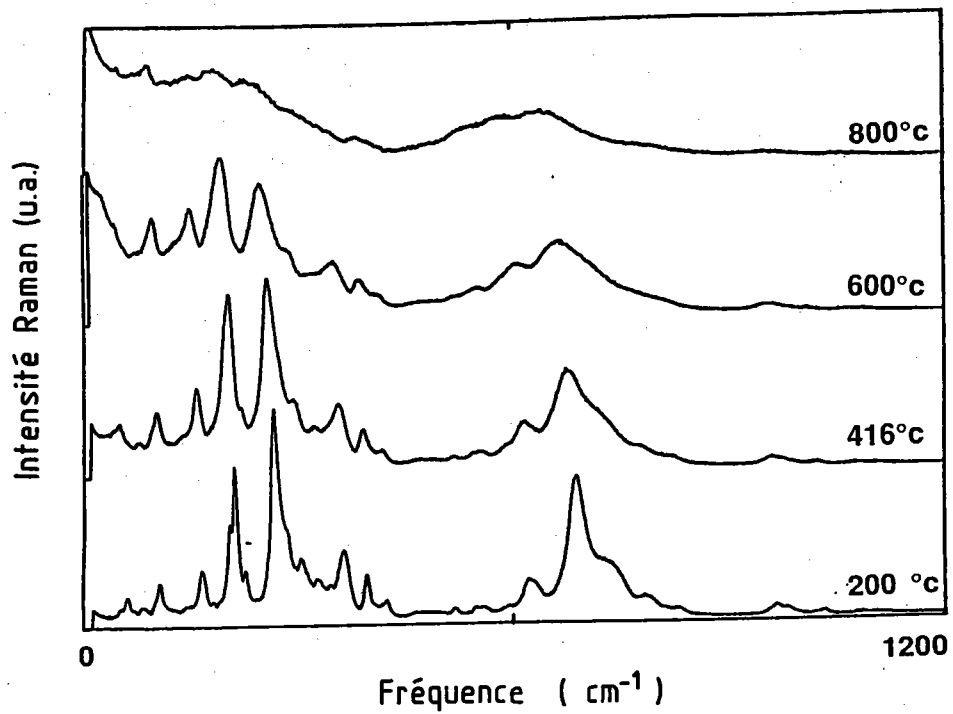


Figure E19: Spectre de RTP enregistré en fonction des hautes températures

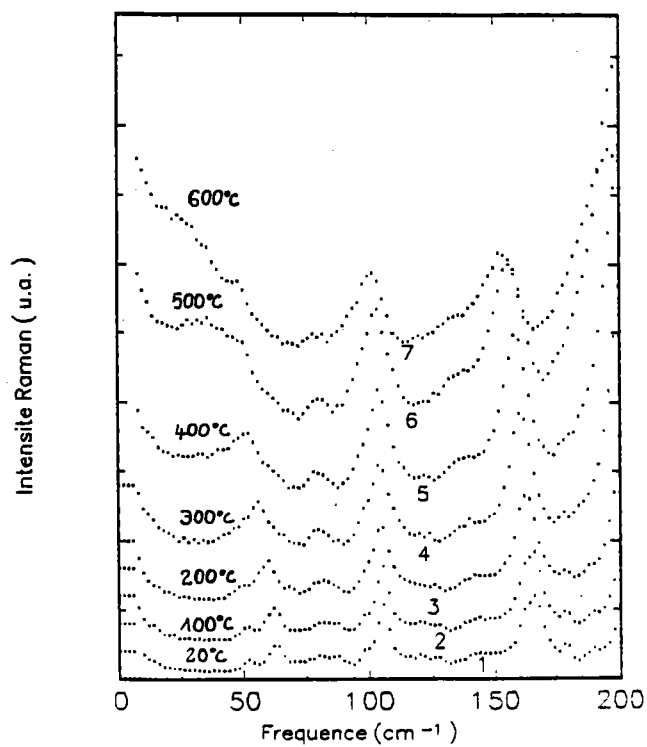


Figure E20: Partie basse fréquence du spectre de RTP montrant l'évolution du mode mou.

IV : Etude du cristal $\text{KTiOPO}_4\text{AsO}_4$ (KTPA)

En guise d'exemples, les figures E21 et E22 présentent comparativement les composantes ZZ du tenseur de diffusion A_1 de KTPA et KTP d'une part (figure E21) et celles de KTPA et KTA d'autre part. Pour faciliter cette comparaison, les spectres de KTP et KTA sont représentés de façon inversés.

cas des modes internes de TiO_6

Les structures les plus intenses provenant des bandes $200\text{-}300\text{cm}^{-1}$ et $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ dont les principales contributions sont respectivement les raies à 246 cm^{-1} et 680 cm^{-1} sont attribuables à des modes impliquant les mouvements du groupement BO_6 . Par analogie avec KTP et KTA, la raie la plus intense située à 680 cm^{-1} est due au mode ν_1° (A_{1g}). Le mode ν_2° (E_g) est observé à 630 cm^{-1} alors que dans KTP ce mode apparaît à 635 cm^{-1} . Ce mode n'est pas observé sur les spectres de KTA. Dans KTPA, on retrouve le mode ν_5° (F_{2g}) très intense (dans la plupart des cas étudiés) à 246 cm^{-1} tandis que le mode ν_4° apparaît sur nos spectres à 314 cm^{-1} . Le mode ν_6° (F_{2u}) se situe parmi les raies à 201 cm^{-1} et 213 cm^{-1} . La plus forte contribution environ 70% du spectre global provient des modes liés à TiO_6 montrant ainsi que les liaisons Ti-O sont préservées malgré la présence simultanée des atomes de As et P.

cas des modes internes de XO_4

Les structures de faible intensité liées aux vibrations des groupements XO_4 ($X = \text{P}, \text{As}$) sont observées la bande $760\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ pour les modes ν_1 et ν_3 et dans la bande $450\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ en pour les modes ν_4 . Ces structures sont très larges, moins intenses et moins résolues. Cependant les raies à 790 et 821 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux modes ν_1 de AsO_4 et PO_4 ; les structures de fréquences 890 et 978 cm^{-1} peuvent être liées respectivement aux modes ν_3 de AsO_4 et PO_4 . Les modes ν_4 sont situés à 481 cm^{-1} pour AsO_4 et 510 cm^{-1} pour PO_4 tandis que les modes ν_2 apparaissent à 355 cm^{-1} pour AsO_4 et 399 cm^{-1} pour PO_4 .

cas des modes de réseau

Dans la partie basse fréquence ($< 200\text{cm}^{-1}$) on distingue des modes qui sont observés sur les spectres des trois composés; il s'agit des modes associés aux structures situées à 84 cm^{-1} , 112 cm^{-1} , 121 cm^{-1} , 164 cm^{-1} et 175 cm^{-1} . Les propriétés vibratoires de KTPA sont intermédiaires à celles de KTP et KTA; ce qui est confirmé par les modes basse fréquence des trois composés. En effet, ce mode est observé à 300K à 57 cm^{-1} pour KTP, à 40 cm^{-1} pour KTA et il correspond à la raie à 45 cm^{-1} dans le spectre de KTPA.

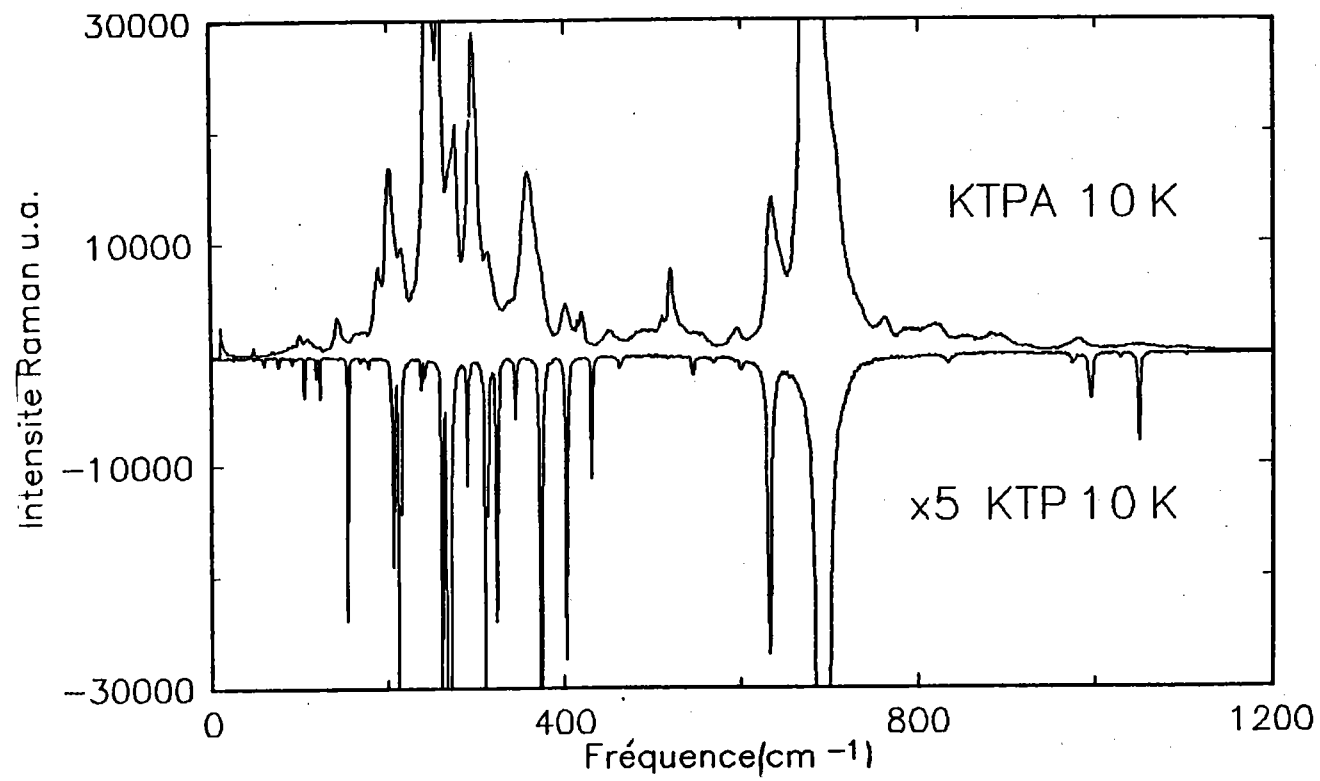


Figure E21: Comparaison des spectres de KTPA et KTP

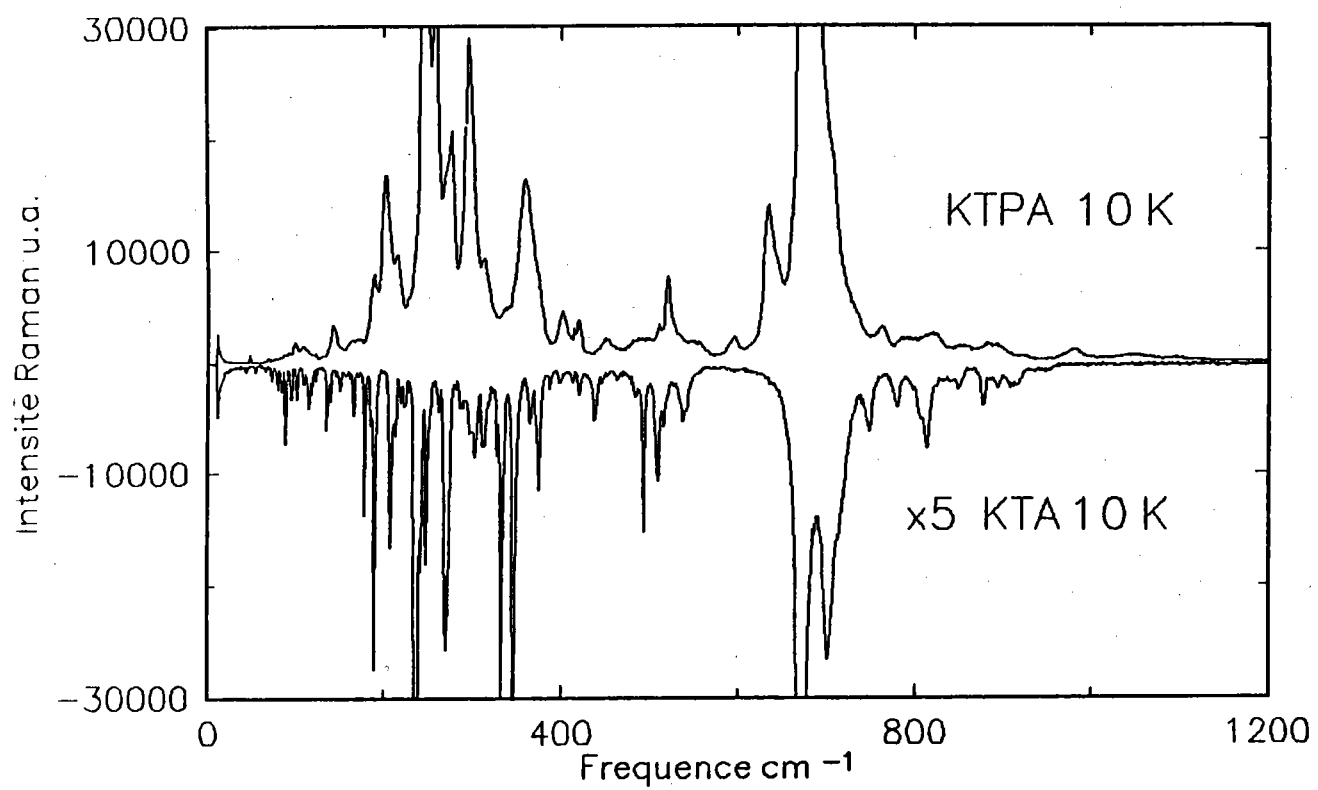


Figure E22: Comparaison des spectres de KTPA et KTA

V : Synthèse des discussions des spectres des composés de la famille KTP

V1) Discussion des spectres à 10K et 300K

En résumé l'étude des spectres des composés isotypes de KTP implique les observations suivantes:

- absence de transition de phase structurale entre 10 et 300K.
- consistance des assignations des modes internes
- difficultés d'assigner proprement les modes externes.

* Transition de phase structurale entre 10 et 300K.

En comparant les spectres mesurés dans cette gamme de températures, on ne note qu'un amollissement normal des modes n'impliquant ni l'apparition de nouvelles structures ni de redistribution d'intensité intégrée souvent liés à une transition de phase.

* cas des modes internes

- modes internes de XO_4

L'analyse des vibrations haute fréquence en termes de modes internes des groupements XO_4 a été confirmée par les calculs des fréquences internes selon le modèle de Herzberg (1975) et par la comparaison avec des résultats d'autres auteurs.

- modes internes de TiO_6

Ces modes ont été assignés en vertu de leur caractère intense par analogie avec les assignations faites sur d'autres substances contenant des octaèdres MO_6 dans le cas de KTP d'une part et par comparaison avec KTP dans le cas des autres composés isotypes d'autre part.

* cas des modes externes de réseau

Les structures liées aux modes basse fréquence ($< 200 \text{ cm}^{-1}$) de réseau cristallin sont moins résolues dans les cas des solutions solides type $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiPO}_4$ ou $\text{A}_{1-y}\text{B}_y\text{TiOAsO}_4$ ($\text{A}, \text{B} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ et $0 \leq x, y \leq 1$) que dans le cas des composés purs tels que KTP, RTP et KTA; ceci est dû au chevauchement des raies voisines compliquant en conséquence leur assignation.

Néanmoins, une particularité intéressante de cette partie des spectres est le mode basse fréquence qui dépend de la composition chimique du cristal. En effet, ce mode apparaît à 300K sur les spectres des composés à base de phosphate (KTP, KRTP) à 58 cm^{-1} à l'exception de RTP sur le spectre duquel il est observé à 50 cm^{-1} . Dans les spectres de tous les composés à base d'arséniates (KTA, KRTA et CKTA) ce mode est mesuré à 40 cm^{-1} tandis qu'il correspond sur le spectre de KTPA à la raie activée à 45 cm^{-1} .

V2) Discussion des mesures de diffusion Raman en fonction de la température dans les composés de la famille KTP.

Les résultats de diffusion Raman en fonction de la température (300K - 1000K) dans les composés de la famille KTP peuvent être résumés de la manière suivante:

- les structures situées en dessous de 400 cm^{-1} liées aux modes internes des groupements XO_4 présentent un comportement en fonction de la température équivalent (figures E23, E24); les modes internes liés aux groupements TiO_6 semblent présenter la même évolution en fonction de la température. Ce qui est en accord avec les observations parallèles de Pisarev et al (1991) et Furusawa et al (1991).

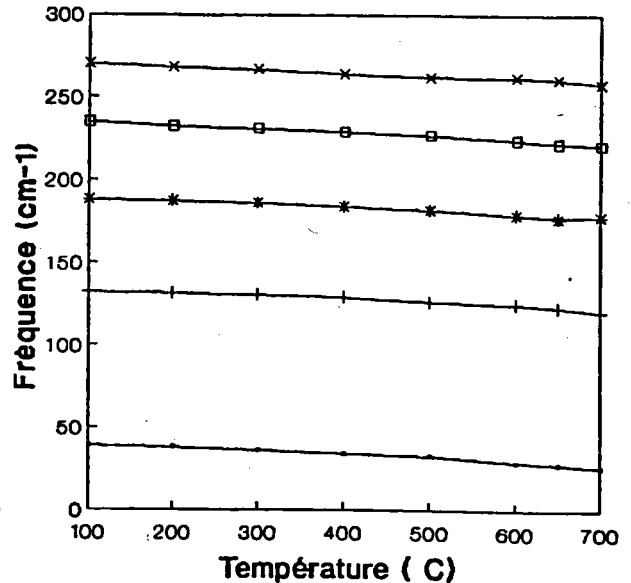
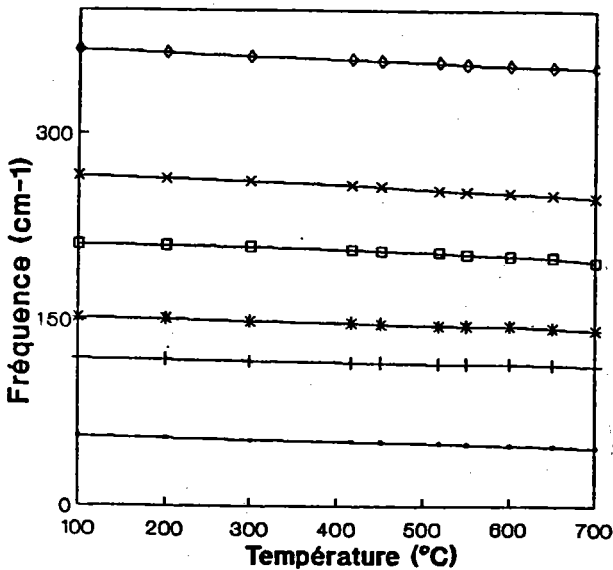


Figure E23: évolution en fonction de la température des fréquences des modes de $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiOPO}_4$

Figure E24: Evolution en fonction la température des modes internes et externes dans $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiOAsO}_4$

- Modes basse fréquence

Le comportement en fonction de la température des phonons TO basse fréquence des composés isostructuraux de KTP peut être résumé de la manière suivante:

- Pour KTP, ce mode ne présente pas une condensation critique; le carré de sa fréquence ne s'extrapole pas à Zéro à la température de transition (1207K) contrairement à TTP (Pisarev et al 1990, Serhane et al 1991).

- Pour RTP, ce mode (50 cm^{-1} à 300K) présente un amollissement typique des modes mous. Cependant, l'évolution en fonction de la température n'est pas clairement établie en particulier entre 300°C et 700°C.

- Pour KTA, le phonon TO basse fréquence (40 cm^{-1} à 300K) ne présente pas un amollissement critique. Comme dans KTP, le carré de sa fréquence ne s'extrapole pas à zéro à la température de transition ($T_c = 1153\text{K}$).

- Pour les composés KRTA et CKTA, les modes basse fréquence mesurés sur nos spectres présentent des évolutions en fonction de la température similaires à celle du mode basse fréquence de RTP.

- diffusion quasi-élastique

Le comportement en fonction de la température de la partie basse fréquence des spectres étudiés se manifeste aussi par l'apparition et l'augmentation des composantes centrales. Dans KTP, la diffusion QE est large et présente, en outre, deux régimes d'évolution. Elle a nécessité de ce fait l'utilisation de deux relaxateurs de Debye pour sa description numérique. Une évolution analogue caractérisée par un pic central moins large que celui de KTP est observée dans KTA dont le spectre est ajusté selon le modèle de fonction-réponse impliquant le relaxateur de Debye généralisé par la distribution des temps de relaxation de Cole-Cole.

Le spectre expérimental de RTP présente un pic central plus fin que ceux de KTP et KTA. Bien que des calculs n'aient pas été menés pour confirmer cette observation, néanmoins la comparaison de ces trois pics centraux à 600°C (Figure E25) conforte cette hypothèse.

Les évolutions en fonction de la température des diffusions QE dans KRTA et CKTA sont comparables à celle de RTP. Signalons que dans ces composés, la concentration des ions K^+ est plus faible que celle des ions Rb^+ ou Cs^+ .

Le comportement en fonction de la température de la diffusion QE dans KTP a été attribué à deux types de mouvements: la dynamique relaxationnelle caractérisée par les oscillations de l'ion K^+ autour de sa position d'équilibre dans le site et la dynamique diffusive impliquant deux échelles de temps (le temps de résidence et le temps de vol de l'ion). Le temps de résidence (150 ps à 600°C) a été connecté en accord avec les résultats de diffusion Brillouin au relaxateur fin. Le temps de relaxation et le temps de vol de l'ion sont

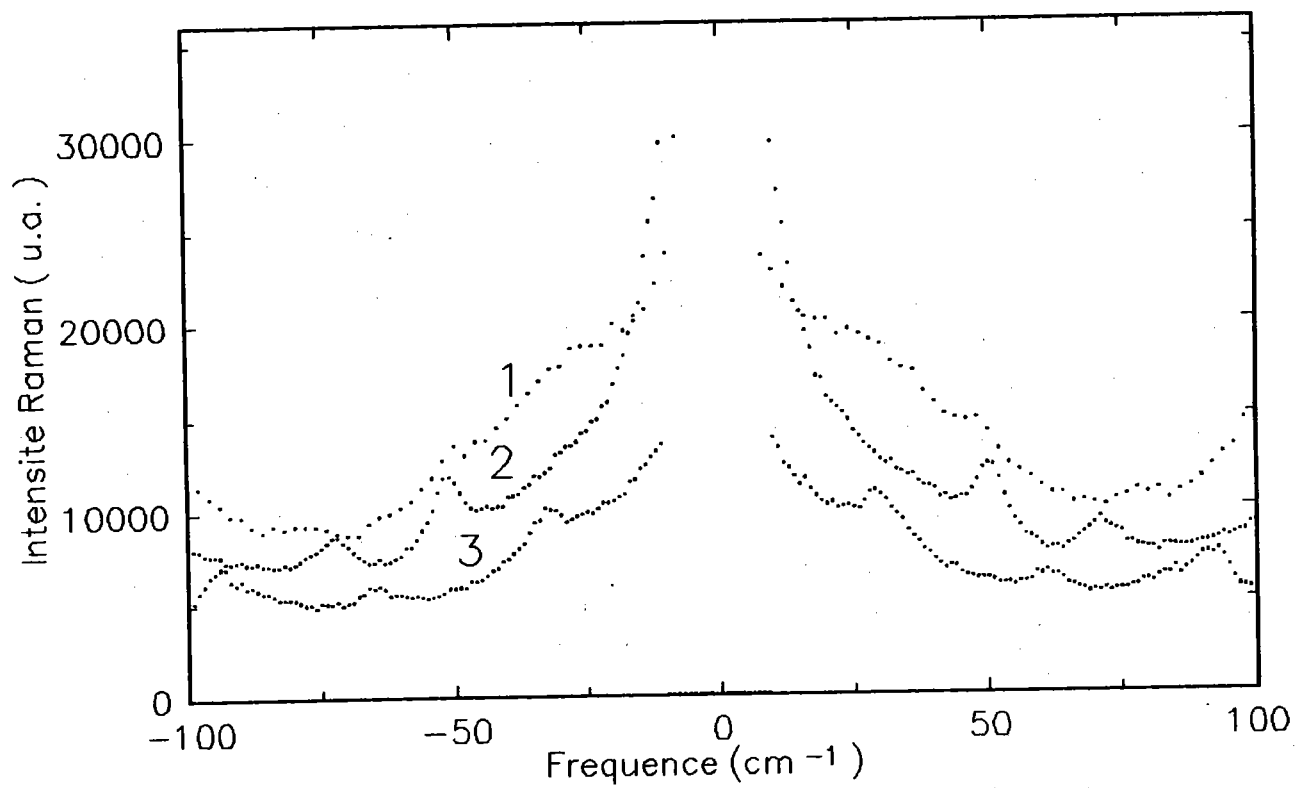


Figure E25 : comparaison des pics centraux à 600°C pour les composés KTP, RTP et KTA

CHAPITRE F: Relation entre la diffusion Raman et les effets optiques non-linéaires

Le matériau KTiOPO_4 est un des composés cristallins le mieux adapté pour la génération de seconde harmonique du faisceau laser YAG: Nd à $1,06 \mu\text{m}$; en effet, il présente une combinaison optimale des propriétés entre l'accord de phase et les coefficients de susceptibilité diélectrique du deuxième ordre. L'origine physique de ces coefficients n'est pas encore clairement établie.

Plusieurs approches ont été adoptées pour expliquer microscopiquement l'origine de ces non-linéarités optiques notamment dans les composés présentant des structures simples tels que GaP (Gorelik 1978), LiNbO_3 (Johnston et al 1970) etc. Ces modèles deviennent très limités quant à la prédiction des non-linéarités optiques (NLO) dans des structures complexes présentant de larges distorsions comme KTP. Pour ce type de composé, on n'obtient pas généralement un accord entre les coefficients ONL prédits selon deux modèles de calcul différents.

Ce chapitre a pour objectifs de corréler les fortes intensités diffusées observées dans le spectre Raman de KTP avec les non-linéarités optiques (NLO) de ce cristal d'une part et de proposer une modification du modèle de Levine afin de calculer les polarisabilités non-linéaires en terme de contributions individuelles des différentes liaisons du cristal KTP.

1) Généralités et rappels théoriques

11) Relation entre les coefficients des tenseurs de susceptibilité NL et électro-optique (E/O)

L'interaction entre le champ électrique modulant de pulsation ω_2 et le champ électrique associé au faisceau laser vibrant à la pulsation ω_1 par l'intermédiaire E/O, s'écrit en fonction de la variation de l'imperméabilité B_{ij} de la manière suivante :

$$(1) \quad \Delta B_{ij} = \sum_k n_{ijk} E_k(\omega_2)$$

$$(2) \quad B_{ij}(\omega_1) = \frac{1}{n_{ij}^2(\omega_1)} = \frac{1}{1 + \chi_{ij}(\omega_1)}$$

$$(3) \quad dB_{ij} = - \frac{1}{n_{ij}^4(\omega_1)} d[n_{ij}^2(\omega_1)]$$

En combinant les équations (1) et (3), on obtient :

$$(4) \quad d[n_{ij}^2(\omega_1)] = - \sum_k n_{ijk}(\omega_1, \omega_2) n_{ij}^4(\omega_1)$$

Pour un champ électrique associé au faisceau laser suffisamment intense

s'écrit :

$$(5) \quad d[n_{ij}^2(\omega_1)] = d\chi_{ij} = E_k \chi_{kij}^{(2)}$$

En égalisant les équations (4) et (5), on obtient :

$$(6) \quad n_{ij}^4 n_{ijk} = - \chi_{kij}^{(2)}$$

12) Modèle anharmonique de Garret-Robinson (1966)

Le modèle anharmonique originellement utilisé par Bloembergen (1965) a été modifié par Garret et Robinson (1966) pour calculer le coefficient de susceptibilité du deuxième ordre. Il nous a semblé utile de rappeler ce modèle par souci de clarté car il nous permet de rappeler succinctement certaines notions que nous utiliserons par la suite.

Dans ce modèle, la réponse des électrons à un champ électrique est simulée par celle d'un électron dans un puits de potentiel anharmonique. L'équation de mouvement s'écrit alors :

$$(7) \quad \ddot{X} + Y\dot{X} + \omega_0^2 X + DX^2 = \frac{eE_0}{2m} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$$

où X est l'écart par rapport au minimum de potentiel (position d'équilibre), mDX^2 est le potentiel anharmonique de rappel, E_0 est l'amplitude du champ électrique associé à l'excitation lumineuse intense et γ est le terme d'amortissement type visqueux. Si le coefficient $\chi^{(2)}$ est lié à la polarisation 2ω , nous posons:

$$(8) \quad X = \frac{1}{2} (\chi_1 e^{i\omega t} + \chi_2 e^{i2\omega t} + cc)$$

cc étant le complexe conjugué.

En supposant que $DX_2 \ll [(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2]$, ce qui correspond au cas quasi-harmonique et compte tenu de l'équation (8) la solution de l'équation (7) conduit à:

$$(9) \quad \chi_1 = \frac{e E_0}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}$$

La susceptibilité linéaire est définie par : $P = \frac{1}{2} Ne (\chi_1 e^{i\omega t} + cc) = \frac{1}{2} [\chi^L e^{i\omega t} + cc] E_0$
où N est le nombre d'électrons par unité de volume.

Il vient:

$$(10) \quad \chi_{(\omega)}^L = \frac{Ne^2}{m [(\omega_0^2 - \omega^2) + i\gamma\omega]}$$

Selon un raisonnement analogue, la solution x_2 s'écrit:

$$(11) \quad \chi_2 = \frac{-m D e^2 E_0}{2m^2 [\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega]^2 (\omega_0^2 - 4\omega^2 + 2i\omega\gamma)}$$

La susceptibilité non-linéaire $d_{NL}^{2\omega} = \epsilon_0 \chi^{(2)}$ s'obtient alors par:

$$(12) \quad P^{2\omega} = \frac{1}{2} Ne (\chi_2 e^{i2\omega t} + cc) = \frac{1}{2} [d_{NL}^{2\omega} E_0^2 e^{i2\omega t} + cc]$$

A partir des équations (11) et (12), on déduit alors:

$$(13) \quad d_{NL}^{2\omega} = \frac{m D (\chi_{(\omega)}^L)^2 \chi_{(2\omega)} \epsilon_0^3}{2 N^2 |e|^3}$$

Garret et Robinson ont défini le paramètre $\delta^{2\omega}$ reliant la susceptibilité non-linéaire du deuxième ordre aux les susceptibilités linéaires de la manière suivante:

$$(14) \quad \delta^{2\omega} = \frac{d_{NL}^{2\omega}}{\epsilon_0^3 (\chi_{(\omega)}^L)^2 \chi_{(2\omega)}} = \frac{m D}{2 |e|^3 N^2}$$

La généralisation a trois dimensions de l'équation (14) s'écrit:

$$(15) \quad \chi_{ijk}^{(2)}(-\omega_3, \omega_1, \omega_2) = \chi_{ii}^{(1)}(\omega_1) \chi_{jj}^{(1)}(\omega_1) \chi_{kk}^{(1)}(\omega_2) \Delta_{ijk}$$

Cette relation est connue sous le nom de règle de Miller dans laquelle le facteur Δ_{ijk} est un facteur constant ($\sim 3,2 \cdot 10^9$ MKS pour MH_2PO_4 (avec $M = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}$) souvent déterminé empiriquement; ce facteur représente la non-linéarité intrinsèque du matériau.

Ce modèle est très limité car il ne prend pas en compte le caractère tensoriel des facteurs de Miller Δ_{ijk} .

13) Comportement en fréquence des coefficients E/O linéaires

Considérons l'effet électro-optique dû à l'interaction de deux ondes dans un milieu non-linéaire: le rayonnement laser de fréquence ω_1 et le signal électrique de fréquence ω_2 ($\omega_2 \ll \omega_1$). Selon le domaine de fréquence du champ modulant, on distingue les cas suivant :

- le coefficient E/O à contrainte T constante, r^T ; dans ce cas le cristal est libre de se déformer pour des fréquences ω_2 inférieures aux résonances acoustiques (ω_a).
- le coefficient E/O à déformation s constante, r^s pour $\omega_a < \omega_2 < \omega_o$ où ω_o correspond aux fréquences des résonances optiques. Dans cet intervalle spectral, le cristal est considéré comme bloqué et le coefficient E/O, r^s , correspondant peut s'écrire:

$$(16) \quad r_{ijk}^s(\omega_1, \omega_2) = \frac{dB_{ij}}{dE_k} = \left. \frac{dB_{ij}}{dQ_k} \right|_{E_k} \frac{dQ_k}{dE_k} + \left. \frac{dB_{ij}}{dE_k} \right|_Q$$

où Q_k est la coordonnée normale associée à la vibration ionique le long de la direction k.

Le terme $\left. \frac{dB_{ij}}{dQ_k} \right|_{E_k}$ correspond à la contribution phononique de la polarisation diélectrique; il peut être lié au tenseur de diffusion Raman du premier ordre. Le terme $\left. \frac{dQ_k}{dE_k} \right|_Q$ correspond à la contribution des phonons à la fonction réponse du réseau cristallin sollicité par un champ électrique E_k ; il est proportionnel à $\varepsilon(\omega)$ dont les résonances sont les fréquences des modes de vibration.

Le terme $\left. \frac{dB_{ij}}{dE_k} \right|_Q$ correspond à l'effet E/O du cristal aux fréquences électroniques. On peut avoir accès à ce dernier coefficient noté r_{ijk}^e par des mesures de génération de seconde harmonique du faisceau laser ω_1 . L'équation (16) peut alors s'écrire :

$$(17) \quad r_{ijk}^s(\omega_1, \omega_2) = \left. \frac{dB_{ij}}{dQ_k} \right|_{E_k} \frac{dQ_k}{dE_k} + r_{ijk}^e(\omega_1, \omega_2)$$

- le coefficient E/O est d'origine purement électronique r_{ijk}^e pour $\omega_2 > \omega_o$. Ce cas correspond à des fréquences élevées situées avant les régions d'absorption pour lesquels les mouvements atomiques sont bloqués, seuls les électrons contribuent à l'effet E/O.

Le comportement en fréquence du coefficient E/O est schématiquement illustré par la figure F1 faisant également apparaître les différentes contributions qui sont supposées être de même signe par commodité de présentation.

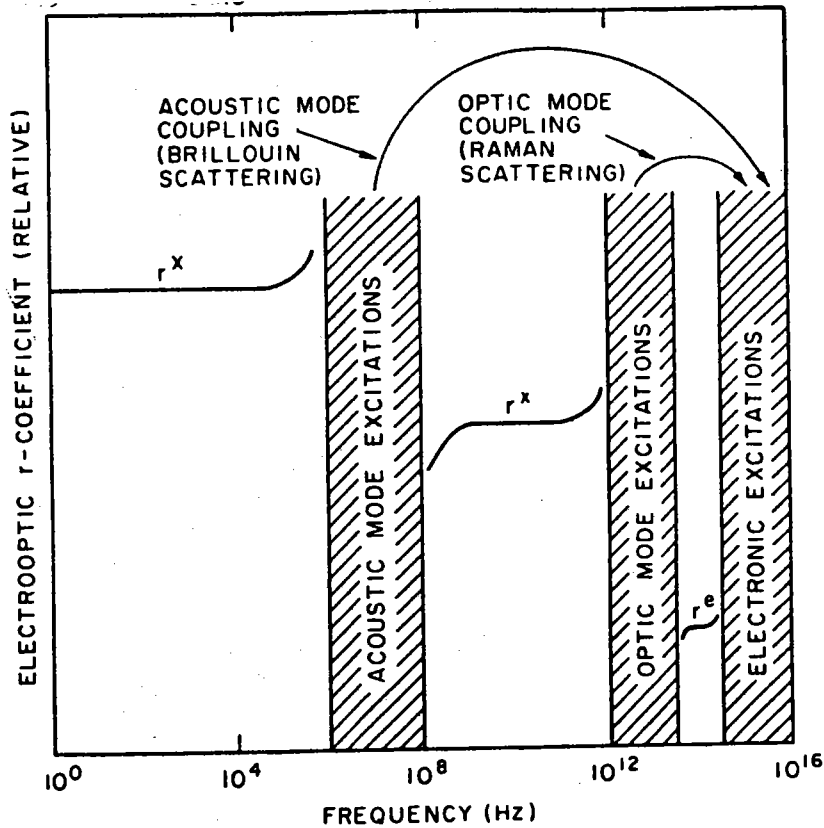


Figure F1: Comportement en fréquence du coefficient Pockels (Wemple et al 1974)

2) Calcul des contributions des modes de TiO_6 aux coefficients E/O de KTP

21) Relation entre la diffusion Raman et les effets ONL

Cette relation a été établie par plusieurs auteurs (Loudon 1964, Johnston 1970 et Kaminov 1974) pour les cristaux non-centrosymétriques. Ces auteurs ont montré que les vibrations polaires du réseau cristallin modifient la polarisabilité du milieu d'une part et affectent les propriétés optiques du cristal dans le domaine du spectre des radiations visibles d'autre part. Le premier cas conduit à l'effet Raman tandis que le second cas correspond à l'effet E/O et la GSH, caractérisés respectivement par les coefficients r_{ijk} et d_{ijk} . Rappelons sommairement les principales étapes conduisant au calcul de ces coefficients.

Comme nous l'avons déjà signalé, l'application d'un champ électrique externe à un cristal induit la variation de sa susceptibilité linéaire:

$$(18) \quad \frac{d\chi_{ij}}{dE_k} = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \right)_{Q_k=0} + \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_{E_k=0} \frac{\partial Q_k}{\partial E_k}$$

où Q_k est la coordonnée normale des mouvements des particules du réseau. Notons que l'équation (18) est équivalente à l'équation (17)

Appelons pour la suite du développement:

$$(19) \quad \xi_{ijk} = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \right)_{Q_k=0}; \quad \alpha_{ijk} = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_{E_k=0}; \quad \beta_k = \frac{\partial Q_k}{\partial E_k}$$

- ξ_{ijk} représente la contribution de la variation de χ_{ij} aux fréquences électroniques, il correspond à l'interaction du champ électrique agissant directement sur les électrons. Elle peut être obtenue à partir des mesures de GSH.

- α_{ijk} correspond à la fluctuation de la susceptibilité χ_{ij} due au couplage électron-réseau cristallin. Cette grandeur peut être déterminée par les mesures de diffusion Raman.

- β_k correspond à la variation des moments dipolaires; il représente la contribution des phonons à la fonction réponse du réseau cristallin. On peut avoir accès à β_k par les mesures de réflectivité infrarouge. Dans l'équation (18), le premier terme représente la contribution électronique et le produit $\alpha_{ijk}\beta_k$ représente l'effet E/O.

Posons:

$$(20) \quad \Lambda = \alpha_{ijk} \beta_k / \xi_{ijk}$$

où Λ est le rapport des contributions des électrons et du réseau aux coefficients E/O.

Le résultat fondamental de la relation entre la diffusion Raman et les effets ONL est que la variation de la susceptibilité du cristal due à l'action d'un champ électrique externe a pour origine **les vibrations LO du réseau cristallin**. En effet, cette variation de χ_{ij} générée par les coordonnées normales Q_k des vibrations LO s'écrit :

$$(21) \quad \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k} = \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} + \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \frac{\partial E_k}{\partial Q_k}$$

Pour les vibrations TO, $(d\chi_{ij}/dQ_k)$ s'écrit :

$$(22) \quad \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k} = \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}$$

Le facteur $\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k}$ de l'équation (19) est connecté au coefficient E/O ξ_{ijk} , par la relation (Kaminov 1974):

$$(23) \quad \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} = -\frac{1}{4\pi} \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} \chi_{ijk}^e \equiv \xi_{ijk}$$

où ϵ_{ij} est la constante diélectrique du cristal. Il ressort des équations (21) et (23) que pour déterminer r_{ijk} (ou d_{ijk}) il suffit de mesurer les intensités de diffusion Raman des vibrations (LO-TO) du réseau.

En réalité, ce n'est pas l'intensité Raman absolue qui apparaît dans le couplage entre la diffusion Raman et les effets ONL mais plutôt le rapport de cette intensité à celle de l'excitation incidente par unité de longueur et par unité d'angle solide. Ce rapport est appelé section efficace de diffusion Raman qui est en fait une grandeur mesurable.

La section efficace de diffusion Raman est reliée à la dérivée première de la susceptibilité par rapport à la coordonnée normale de la manière suivante:

$$(24) \quad \zeta_{ijk}^{LO,TO} = \frac{1}{\rho} \kappa_{TO,LO} \left| \frac{d\chi_{ij}}{dQ_k} \right|^2$$

où ρ est la densité du réseau et $\kappa_{LO,TO}$ est donnée par la relation suivante :

$$(25) \quad \kappa_{LO,TO} = \frac{\hbar (\omega_{LO,TO}^3)^4 (n_{LO,TO} + 1)}{2c^4 \omega_{LO,TO}}$$

où $\omega_{LO,TO}^S$ est la fréquence de l'onde diffusée Stokes, n est le facteur de Bose, c est la vitesse de la lumière dans le vide et $\omega_{LO,TO}$ sont les fréquences des phonons LO, TO.

Le traitement algébrique des équations (21) à (25) conduit à la détermination des coefficients non-linéaires par les relations suivantes :

$$(26) \quad \Lambda^{-1} = a \left(1 + \sqrt{\frac{\kappa_{TO} \zeta_{ijk}^{LO}}{\kappa_{LO} \zeta_{ijk}^{TO}}} \right)$$

$$(27) \quad n_{ijk}^2 = 4\pi \zeta_{ijk}^{TO} \Delta\epsilon_k (1 - \Lambda^{-1})^2 / (n_i^2 n_j^2 \kappa_{TO} \omega_{TO}^2)$$

$$(28) \quad \tilde{\gamma}_{ijk} = -\frac{1}{4\pi} n_i^2 n_j^2 n_{ijk}^2 / (1 + \Lambda)$$

$$(29) \quad d_{ijk} = \frac{1}{4} \tilde{\gamma}_{ijk}$$

avec $a = \omega_{TO}^2 / (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)$

où $\Delta\epsilon_k$ est la force d'oscillateur du mode de vibration.

Remarquons en considérant l'équation (26) que la contribution électronique au coefficient E/O r_{ijk}^e est contenue dans Λ . Dans le cas où $\Lambda \geq 1$, c'est la contribution du réseau qui domine la contribution électronique conformément à la figure F1.

Notons néanmoins que ce modèle est incapable de prédire le signe du coefficient E/O, r_{ijk} . La généralisation à N modes se fait selon la relation:

$$(30) \quad -\frac{1}{4\pi} n_i^2 n_j^2 \pi_{ijk} = \sum_{m=1}^k \pm \left(\frac{1}{\omega_{TO}^{(m)}} \right) \left(\frac{\epsilon_{ijk}^{TO(m)} \Delta E_k^{(m)}}{4\pi \chi_{TO}^{(m)}} \right)^{1/2} (1 + \mathcal{L}^{-1})$$

où n_i, n_j sont les indices de réfraction correspondant à la longueur d'onde de la radiation incidente, N est le nombre total des modes polaires, ΔE_k , est la force d'oscillateur du $k^{\text{ème}}$ mode polaire.

En conclusion le calcul de π_{ijk} (ou d_{ijk}) nécessite:

- la prise en compte d'une combinaison optimale des signes du 2^{ème} membre de l'équation (30) pour 2^N possibilités.
- la connaissance des valeurs des sections efficaces des modes TO qui sont, dans la plupart des cas, mesurées. Elle peuvent aussi être calculées comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

22) Contribution du réseau au coefficient E/O

Le but de cette partie est d'exposer la méthode de calcul des contributions aux coefficients E/O des modes de vibration présentant les plus fortes intensités diffusées en spectroscopie Raman; à ces modes correspondent également les plus grandes valeurs de forces d'oscillateurs. Comme nous l'avons indiqué au chapitre D, ces modes sont principalement dus aux vibrations internes des groupements BO_6 .

Ce calcul se fait selon deux étapes :

- la première étape est consacrée au calcul des sections efficaces de diffusion Raman des vibrations TO conformément au modèle de fluctuations de polarisation proposé par Wemple et al (1969).
- la seconde étape consiste à déterminer les coefficients ONL de ces modes par le biais de la relation entre la diffusion Raman et les effets ONL.

221) Sections efficaces de diffusion Raman des modes TiO_6 dans KTP

Le modèle de fluctuations de polarisation proposé par Wemple et al (1969) permet de décrire microscopiquement la diffusion Raman dans les composés à octaèdres d'oxygène. En effet, les fluctuations des constantes diélectriques aux fréquences optiques conduisant à la diffusion Raman peuvent être considérées comme provenant des bandes d'énergie induites par la dynamique de réseau; il s'agit d'une interaction de type phonon-électron que Wemple et al 1969 ont généralisé à tous les groupements BO_6 .

Les fluctuations des constantes diélectriques aux fréquences optiques sont écrites en termes de fluctuations d'imperméabilité diélectrique de la manière suivante:

$$(31) \quad \Delta \epsilon_{ij} = - \sum_{k,l} \epsilon_{ik} \Delta \left(\frac{1}{\epsilon} \right)_{kl} \epsilon_{lj}$$

Les fluctuations du tenseur d'impermittivité sont reliées aux fluctuations de polarisation $\Delta P(\omega)$ par l'intermédiaire des coefficients de polarisation optiques f_{ijk} - si l'on suppose la diffusion Raman du premier ordre - par la relation suivante:

$$(32a) \quad \Delta\left(\frac{1}{\epsilon}\right)_{kl} = f_{klm} \Delta P_m$$

Pour une symétrie orthorhombique $mm2$ (C_{2v}) le tenseur f_{ijk} comporte cinq composantes; en outre, afin d'alléger l'écriture des éléments des tenseurs f et g , nous adoptons par la suite la contraction des indices de Voigt (voir annexe A). Ces coefficients sont liés au coefficients E/O quadratiques g_{ij} (Wemple et al 1974) par:

$$\begin{aligned} f_{33} &= (g_{11} + g_{12} + g_{44}) P_s; \\ f_{23} &= (g_{11} + g_{12} + g_{44}) P_s; \\ f_{13} &= 2g_{12} P_s; \\ f_{42} &= (g_{11} - g_{12}) P_s \\ f_{51} &= g_{44} P_s \end{aligned} \quad (32b)$$

où P_s est la polarisation spontanée du milieu.

Di Domenico et al (1969) ont montré que les coefficients E/O quadratiques g_{ij} sont liés aux coefficients de potentiel de polarisation θ_{ij} par la relation :

$$g_{ij} = A \theta_{ij} \quad (33)$$

où A est une constante de l'ordre de 0,04 eV pour la plupart des octaèdres BO_6 .

En combinant les équations (31) et les équations (32b), on obtient pour le cas d'une structure orthorhombique $mm2$ (C_{2v}):

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{13} &= -\epsilon_{11} \epsilon_{22} f_{51} \Delta P_1(\omega) \\ \Delta\epsilon_{32} &= -\epsilon_{33} \epsilon_{22} f_{42} \Delta P_2(\omega) \\ \Delta\epsilon_{33} &= -\epsilon_{33} \epsilon_{33} f_{33} \Delta P_3(\omega) \\ \Delta\epsilon_{22} &= -\epsilon_{22} \epsilon_{22} f_{23} \Delta P_3(\omega) \\ \Delta\epsilon_{11} &= -\epsilon_{11} \epsilon_{11} f_{13} \Delta P_3(\omega) \end{aligned} \quad (34)$$

Remarquons que les fluctuations $\Delta\epsilon_{ij}$ sont proportionnelles aux $\Delta P_j(\omega)$. Les équations (34) peuvent être écrites en termes des éléments du tenseur de potentiel de polarisation de la manière suivante:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{13} &= -\epsilon_{11} \epsilon_{11} A \theta_{44} P_s \Delta P_1(\omega) \\ \Delta\epsilon_{32} &= -\epsilon_{33} \epsilon_{22} A (\theta_{11} - \theta_{12}) P_s \Delta P_2(\omega) \\ \Delta\epsilon_{33} &= -\epsilon_{33} \epsilon_{33} A (\theta_{11} + \theta_{12} + \theta_{44}) P_s \Delta P_3(\omega) \\ \Delta\epsilon_{22} &= -\epsilon_{33} \epsilon_{22} A (\theta_{11} + \theta_{12} - \theta_{44}) P_s \Delta P_3(\omega) \\ \Delta\epsilon_{11} &= -\epsilon_{11} \epsilon_{11} A 2\theta_{12} P_s \Delta P_3(\omega) \end{aligned} \quad (35)$$

A partir de l'équation (35), on peut relier les composantes du tenseur de l'efficacité Raman avec les fluctuations des constantes diélectriques appropriées (Wemple et al 1969):

$$\begin{aligned}
 d\tau_{51} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <|\Delta\epsilon_{31}|> \cdot V \\
 d\tau_{42} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <|\Delta\epsilon_{32}|> \cdot V \\
 d\tau_{33} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <|\Delta\epsilon_{33}|> \cdot V \\
 d\tau_{23} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <|\Delta\epsilon_{22}|> \cdot V \\
 d\tau_{13} &= \left(\frac{1}{4\pi}\right)^2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^4 <|\Delta\epsilon_{11}|> \cdot V
 \end{aligned}
 \tag{36}$$

Les composantes du tenseur des sections efficaces de diffusion Raman sont calculées par la relation:

$$\tau_{ij} = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty \frac{d\tau_{ij}}{d\omega} d\omega
 \tag{37}$$

Compte tenu de la limite classique thermodynamique du théorème de fluctuation, les valeurs moyennes des fluctuations de polarisation s'écrivent:

$$\begin{aligned}
 <|\Delta P_3^{(\omega)}|^2> &= k_B T \epsilon_0 \Delta\epsilon_3 / V \\
 <|\Delta P_2^{(\omega)}|^2> &= k_B T \epsilon_0 \Delta\epsilon_2 / V \\
 <|\Delta P_1^{(\omega)}|^2> &= k_B T \epsilon_0 \Delta\epsilon_1 / V
 \end{aligned}
 \tag{38}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et $\Delta\epsilon_j$ est la force d'oscillateur du $j^{\text{ème}}$ mode.

Comme les coefficients g_{ij} sont les mêmes pour tous les groupements BO_6 , Didomenico et al (1969) montrent que les coefficients θ_{ij} présentent les valeurs suivantes:

$$\begin{aligned}
 \theta_{11} &= 4/\zeta^3 \\
 \theta_{12} &= 1/\zeta^3 \\
 \theta_{44} &= 3/\zeta^3
 \end{aligned}
 \tag{39}$$

où ζ est la densité d'empilement des octaèdres relativement à celle d'une structure perovskite simple de constante de réseau $4\text{\AA}$.

Dans BaTiO_3 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, $\zeta = 1$ et pour LiNbO_3 , $\zeta = 1,2$ (Wemple et al (1969)). Pour KTP, Bierlein et al (1986) donnent $\zeta = 0,59$

En utilisant les valeurs de $A(0,04 \text{ eV})$, de $\epsilon(5)$ et les θ_{ij} dans l'équation (36) compte tenu des équations (35), on obtient dans le cas de KTP:

$$\begin{aligned}
 \tau_{51} &= 6,710^{-6} P_s^2 \Delta\epsilon_1 / \lambda^4 \mu \zeta^6 \text{ (cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}) \\
 \tau_{42} &= 6,710^{-6} P_s^2 \Delta\epsilon_2 / \lambda^4 \mu \zeta^6 \text{ (cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}) \\
 \tau_{33} &= 50,16310^{-6} P_s^2 \Delta\epsilon_3 / \lambda^4 \mu \zeta^6 \text{ (cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}) \\
 \tau_{23} &= 2,9210^{-6} P_s^2 \Delta\epsilon_3 / \lambda^4 \mu \zeta^6 \text{ (cm}^{-1} \text{ sr}^{-1}) \\
 \tau_{13} &= 2,9210^{-6} P_s^2 \Delta\epsilon_3 / \lambda^4 \mu \zeta^6 \text{ (cm}^{-1} \text{ sr}^{-1})
 \end{aligned}
 \tag{40}$$

où λ_{μ} est la longueur d'onde de la radiation incidente en μm . On remarque, en considérant l'équation (34), que $\tau_{13} = \tau_{23}$ du fait que nous avons négligé la distorsion de l'octaèdre TiO_6 .

Nous appliquerons systématiquement les équations (40) pour déterminer les sections efficaces des modes de vibration TO des groupements TiO_6 présentant les plus fortes intensités diffusées pour chaque symétrie. Les longueurs d'ondes incidentes utilisées sont: 0,488 μm et 0,5145 μm . La polarisation spontanée prise en compte est de 0,24 C/m (Bierlein et al, 1986). Les résultats des calculs des τ_{ij} sont reportés sur le tableau TF1.

modes de TiO_6 dans la symétrie A_1

$\omega_{\text{TO}}^{\text{IR}}$ (cm^{-1})	ω^{RAM} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_3^{\text{IR}}$	τ_{33}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0.488 μm	τ_{33}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0.5145 μm	τ_{23}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0.488 μm	τ_{13}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0.5145 μm
268	268	2,5	12,83	10,38	0,74	0,59
311	314	1,4	7,78	6,29	0,45	0,36
687,5	700	0,74	7,32	5,92	0,42	0,34

modes de TiO_6 dans la symétrie B_2

$\omega_{\text{TO}}^{\text{IR}}$ (cm^{-1})	ω^{RAM} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_2^{\text{IR}}$	τ_{42}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0,488 μm	τ_{42}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0,5145 μm
291,2	296	0,6	0,41	0,33
331,5	314	1,13	0,84	0,67
698,7	700	0,28	0,36	0,29

modes de TiO_6 dans la symétrie B_1

$\omega_{\text{TO}}^{\text{IR}}$ (cm^{-1})	ω^{RAM} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon_2^{\text{IR}}$	τ_{51}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0,488 μm	τ_{51}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$) 0,5145 μm
265	268	0,25	0,1	0,08
289	289	1,4	0,56	0,45
318	312	0,55	0,22	0,22

Tableaux TF1: Résultats de calcul des sections efficaces de diffusion des modes polaires TO pour les symétries A_1 , B_2 et B_1 .

IR: valeurs déterminées à partir des expériences de réflectivité RAM : fréquence mesurée sur nos spectres Raman.

L'étude du tableau TF1 implique les constations suivantes:

- Les sections efficaces de diffusion Raman décroissent lorsque la longueur d'onde de la radiation incidente augmente.

- Compte tenu de l'hypothèse de l'octaèdre type Pérovskite, il résulte un comportement uniaxial confirmé par $\tau_{13}^{TO} = \tau_{23}^{TO}$. Ce résultat est en accord avec l'approximation pseudo-tétragonale donnée par Hansen et al 1989.

- le calcul de la section efficace de diffusion pour la longueur d'onde incidente $\lambda = 0.488 \mu\text{m}$ concernant le mode à 700 cm^{-1} dans la symétrie A_1 ($\tau_{13} = 0,42 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{Sr}^{-1}$) est en assez bon accord avec Garmash et al (1984) ($0,52 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \text{Sr}^{-1}$).

Notons qu'il n'est guère possible de relier les valeurs de τ_{ij} à nos mesures expérimentales (spectres Raman) à cause des interactions électrostatiques mises en évidence au chapitre D

222) Calcul des contributions aux coefficients E/O des modes TiO_6 de KTP

La détermination des valeurs des coefficients r_{ijk} nécessite:

- la connaissance de tous les termes contenus dans l'équation (24); en particulier de τ_{ijk}^{TO} et Λ .

- d'établir la correspondance de symétrie entre l'intensité Raman selon les différentes configurations de polarisation et les coefficients E/O.

Simplification:

Selon l'équation (26), le terme Λ est une fonction de τ_{ijk}^{TO} et τ_{ijk}^{LO} . Nous savons que τ_{ijk}^{LO} contribue plus particulièrement aux coefficients E/O électroniques. Aucune expérience n'a, à notre connaissance, permis d'avoir accès aux valeurs de τ_{ijk}^{LO} et, par ailleurs, nous ne disposons pas d'une approche théorique permettant de calculer précisément τ_{ijk}^{LO} . Dans ces conditions, nous ne calculerons que les contributions de réseau en négligeant le terme Λ .

L'équation (30) devient alors:

$$(41) \quad -\frac{1}{4\pi} n_i^2 n_j^2 n_{ijk} = \sum_m \pm \left[\left(\frac{\tau_{ijk}^{(m, TO)} \Delta E_k^{(m)}}{4\pi \kappa_{TO}^{(m)}} \right)^{1/2} \frac{1}{\omega_{TO}^{(m)}} \right]$$

Le terme κ_{TO} est calculé selon l'expression suivante :

$$(42) \quad \kappa_{TO} = 1,58 \cdot 10^{-13} \left(\frac{\omega_{TO}^3}{\epsilon} \right) \left(\frac{\bar{n}_{TO} + 1}{\omega_{TO}} \right)$$

Nous appliquerons les équations (41) et (42) pour calculer les contributions des modes TiO_6 dont nous avons préalablement déterminé les valeurs des sections efficaces de diffusion. Les résultats de calcul donnés dans les deux systèmes d'unités classiques sont reportés sur le tableau TF2.

modes de TiO_6 dans la symétrie A_1

ω_{TO} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon$	τ_{33}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)	$ r_{33} $ (10^{-7}cgs)	$ r_{33} $ (pm/V)	λ (μm)
268	2,5	10,38	5,03	16,79	0,5145
		12,83	4,8	16,02	0,4880
311	1,4	6,29	2,83	9,43	0,5145
		7,78	2,70	9,01	0,4880
687,5	0,74	5,92	1,55	5,19	0,5145
		7,32	1,48	4,96	0,4880

ω_{TO} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon$	τ_{23}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)	$ r_{23} $ ($\text{cgs}-10^{-7}$)	$ r_{23} $ (pm/V)	λ (μm)
268	2,5	0,59	1,49	4,93	0,5145
		0,74	1,46	4,87	0,4880
311	1,4	0,36	0,84	2,8	0,5145
		0,45	0,81	2,7	0,4880
687,5	0,74	0,34	0,46	1,54	0,5145
		0,42	0,44	1,47	0,4880

modes de TiO_6 dans la symétrie B_2

ω_{TO} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon$	τ_{42}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)	$ r_{42} $ ($\text{cgs}-10^{-7}$)	$ r_{42} $ (pm/V)	λ (μm)
291,2	0,6	0,33	0,48	1,63	0,5145
		0,41	0,46	1,55	0,4880
331,5	1,13	0,67	0,91	3,03	0,5145
		0,84	0,89	2,95	0,4880
698,7	0,28	0,29	0,23	0,78	0,5145
		0,36	0,22	0,75	0,4880

modes de TiO_6 dans la symétrie B_1

ω_{TO} (cm^{-1})	$\Delta\epsilon$	τ_{51}^{TO} ($10^{-6}\text{cm}^{-1}\text{sr}^{-1}$)	$ r_{51} $ ($\text{cgs}\cdot 10^{-7}$)	$ r_{51} $ (pm/V)	λ (μm)
265	0,25	0,08	0,158	0,52	0,5145
		0,1	0,153	0,51	0,4880
289	1,4	0,45	0,86	2,86	0,5145
		0,56	0,84	2,81	0,4880
318	0,55	0,17	0,329	1,09	0,5145
		0,22	0,323	1,07	0,4880

Tableau TF2: Résultats de calcul des contributions des modes polaires aux coefficients E/O

23) Discussion des résultats et conclusion

Il apparaît à travers les résultats présentés par le tableau TF2 les remarques suivantes:

- le mode ν_5 à 268 cm^{-1} (à 300K) correspondant aux vibrations de TiO_6 et qui est le plus polaire présente la plus forte contribution phononique aux coefficients E/O ($5,03 \cdot 10^{-7}$ cgs ou $16,79\text{ pm/V}$).
- la contribution de ce mode au coefficient r_{33} représente 48% du coefficient r_{33} expérimental (35 pm/V).
- le mode ν_3 très intense situé vers 687 cm^{-1} présente une contribution au coefficient E/O ($5,19\text{ pm/V}$) plus faible que celle dû au mode ν_5 .

Malgré certaines approximations adoptées dans les différentes étapes conduisant à la détermination des coefficients E/O, nous obtenons néanmoins un accord assez satisfaisant entre les valeurs des r_{ij} calculées et expérimentales.

En outre, la contribution du mode ν_5 (268 cm^{-1}) du groupement TiO_6 de KTP est comparable à celle du mode équivalent de NbO_6 situé à 258 cm^{-1} dans le spectre de LiNbO_3 (Gorelik et al 1989). Les contributions correspondantes sont $5,03 \cdot 10^{-7}$ cgs à 514.5 nm pour le mode à 268 cm^{-1} (TiO_6) et $5,07 \cdot 10^{-7}$ cgs à 578.2 nm pour le mode à 258 cm^{-1} (NbO_6).

La structure la plus intense située vers 687 cm^{-1} correspondant au mode ν_3 présente une contribution aux coefficients E/O plus faible comparée à celle du mode ν_5 . Ceci peut être dû au fait que ce mode est plutôt lié à la contribution électronique du coefficient. Par ailleurs, il a été montré dans TTP (Pisarev et al 1991), que la structure liée au mode $\nu_{3\text{TO}}$ présente une aire intégrée supérieure à celle liée au mode $\nu_{3\text{LO}}$. Cette interprétation est confortée par la comparaison des aires intégrées proportionnelles aux sections efficaces des diffusions mesurées dans la bande correspondant à ce mode sur les spectres de KRTA et CKTA. Pour ce mode,

nous obtenons $\tau(\text{CKTA}) \sim 1.32\tau(\text{KRTA})$ qui est en accord avec l'efficacité des mesures SHG dans ces deux composés (Stucky et al 1989).

L'étude que nous venons de faire, montre de façon éminente et ceci est en accord avec nos spectres Raman, que les non-linéarités de KTP trouvent leur origine principalement dans les vibrations du groupement TiO_6 .

3) Calcul des polarisabilités non-linéaires de KTP

31) Le modèle de charge de liaison de Levine

L'idée de base du modèle de Levine (1973 a, b) consiste à étendre le calcul de la susceptibilité diélectrique linéaire formulé par Philips et Van Vechten (1969) en prenant en compte le paramètre décrivant la dynamique de la charge de liaison afin de calculer les polarisabilités non-linéaires intrinsèques au matériau.

La susceptibilité linéaire d'une liaison individuelle μ s'écrit:

$$(43) \quad \chi^\mu = \left(\frac{\hbar \Omega_p}{(E_g^\mu)^2} \right)^2$$

où Ω_p est la fréquence plasma et E_g est l'énergie moyenne de gap. Cette énergie se décompose en deux contributions :

$$(44) \quad (E_g^\mu)^2 = (E_h^\mu)^2 + (C^\mu)^2$$

E_h est la contribution électronique à l'énergie de gap pouvant se mettre sous la forme $E_h \propto d^{-s}$ ($s = 2.48$ pour les liaisons simples); d étant la longueur de la liaison μ .

C est la contribution ionique reliée au facteur d'ionicté f_i de la liaison par la relation:

$$(45) \quad f_i^\mu = \frac{(C^\mu)^2}{(E_g^\mu)^2}$$

A partir de l'équation (45) on déduit le facteur de covalence par: $f_c^\mu = 1 - f_i^\mu$

C correspond en fait à la différence d'électronégativité entre deux atomes α, β formant la liaison μ . En termes de paramètres fondamentaux de la liaison, C s'écrit:

$$(46) \quad C = b e^{-\frac{k d}{2}} \left[\frac{Z_\alpha}{r_\alpha} - \frac{Z_\beta}{r_\beta} \right] e^2$$

Ceci montre en fait que C est la différence des potentiels coulombiens Z_α/n_α des deux atomes α et β écrantés par la fonction de Thomas-Fermi; k est de l'ordre des distances interatomiques; le facteur de correction b est souvent de l'ordre de l'unité et dépend essentiellement du niveau d'énergie des électrons.

La susceptibilité non-linéaire provient de l'acentricité des potentiels symétrique E_h et antisymétrique C . L'application d'un champ électrique associé à l'onde lumineuse produit un déplacement de la charge de liaison d'une quantité Δr modulant ainsi les énergies de gap E_h et C ; il en résulte alors une susceptibilité qui dépend du champ électrique dans le site de la liaison μ . Pour calculer cette susceptibilité, on suppose alors que le champ E est parallèle à la direction de la liaison μ . Dans ce cas la polarisation électrique, P^μ , associée à la liaison s'écrit:

$$(47) \quad P^\mu = \chi_b^\mu E = q^\mu \Delta r_\mu^\mu$$

où χ_b^μ est la susceptibilité linéaire de liaison μ , q^μ est la charge de cette liaison. Le déplacement Δr^μ de la charge q^μ produit des variations ΔE_h et ΔC des potentiels de gap induisant ainsi une variation $\Delta \chi_b^\mu$ de la susceptibilité:

$$(48) \quad \Delta \chi_b^\mu = \frac{-\chi_b^\mu}{(E_g^\mu)^2} [\Delta (E_h^\mu)^2 + \Delta (C^\mu)^2]$$

La variation de la susceptibilité $\Delta \chi_b^\mu$ peut être connectée au coefficient longitudinal $\beta_{|||}$ de seconde harmonique par l'intermédiaire du coefficient électro-optique linéaire $\eta_{|||}$ défini par:

$$(49) \quad \eta_{|||}^\mu = \Delta \left(\frac{1}{\epsilon_{|||}^\mu} \right) = -4\pi \Delta (\chi_b^\mu)_{|||} / (\epsilon_{|||}^\mu)^2$$

Le coefficient de GSH, $\beta_{|||}$ s'exprime dans le système d'unité [cgs de Gauss] (u.e.s) en termes de constantes électro-optiques par la relation:

$$(50) \quad \beta_{|||}^\mu = -\frac{1}{4} (\epsilon_{|||}^\mu)^2 \eta_{|||}^\mu / 4\pi$$

Des équations (49) et (50), il vient:

$$(51) \quad \beta_{|||}^\mu = \frac{1}{4} (\Delta \chi_b^\mu)_{|||} / E_\ell$$

En remplaçant $\Delta \chi_b^\mu$ donnée par l'équation (48) et compte tenu du fait que le facteur de Miller $\delta^{2\omega} = \beta_{|||} / \chi^3$ on obtient alors:

$$(52) \quad \delta_b^\mu = \frac{600 e^{-\frac{k d}{2}} \left[\frac{Z_\alpha}{\lambda_\alpha} + \frac{Z_\beta}{\lambda_\beta} \right] \chi_b^2 c^\mu}{(E_g^\mu)^2 (d^\mu)^2 \left(\frac{q^\mu}{e} \right) \chi^3} + \frac{4(24-1) \left[\eta_b^\mu / (\eta_b^\mu - \eta_c^\mu) \right] \epsilon_c^\mu \chi_b^2 \rho}{d^\mu q^\mu \chi^3}$$

La généralisation de l'équation (52) à toutes les liaisons composant le cristal s'écrit:

$$(53) \quad \Delta_{ijk} = \sum_{\mu} F^{\mu} \Delta_{ijk}^{\mu} = \sum_{\mu} N_b^{\mu} G_{ijk}^{\mu} \delta_b^{\mu}$$

où F^{μ} est la fraction des liaisons μ , N_b^{μ} le nombre de liaisons μ par unité de volume et G_{ijk}^{μ} est le facteur géométrique de cette liaison ($G_{ijk}^{\mu} = \alpha_x(\lambda) \alpha_y(\lambda) \alpha_z(\lambda)$).

Les quantités $\alpha_x(\lambda)$ ($x = i, j, k$) sont les cosinus directeurs suivant les axes du cristal de la λ ème liaison μ .

Cette théorie a été appliquée avec succès dans plusieurs composés comme des semi-conducteurs (Levine 1973), SrTiO_3 (Fuji et Sakudo 1976), LiNbO_3 , BaTiO_3 et PbTiO_3 (Levine et al 1978) montre une dépendance de la polarisabilité β_{III} avec la longueur de liaison d et donne un accord dans le cas de LiNbO_3 avec le modèle empirique de Jeggo et Boyd (1970).

Ce modèle a été généralisé par Tsirel'son et al (1984) pour tenir compte des liaisons multiples. Cependant, en l'appliquant au KRTP, Zumsteg et al (1976) n'ont pas réussi à prédire les valeurs des non-linéarités intrinsèques δ_{ijk} de la liaison Ti-O courte distance. Dans leur calcul, ni les liaisons K-O, ni la liaison Ti-O longue distance n'ont été prises en compte. Hansen et al 1988 ont montré en appliquant ce modèle que seule la liaison Ti-O courte distance est à l'origine des fortes non-linéarités de KTP. Cette étude est confortée par leurs résultats récents de densité électronique (figure F2).

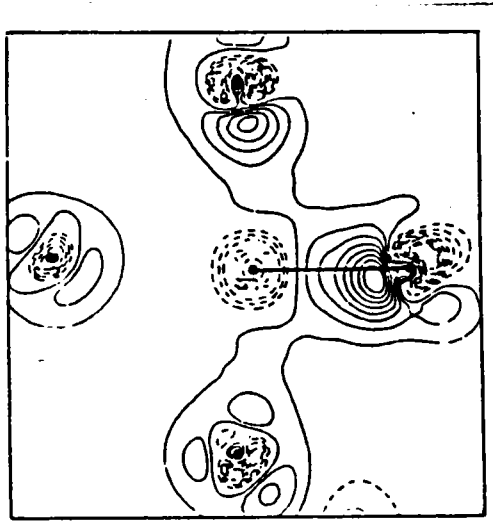


Figure F2: Carte de densité électronique montrant l'importance de la liaison Ti-O courte distance (Hansen et al 1991)

32) Modification du modèle de Levine: lien entre le modèle de charge de liaison et le modèle de force de liaison.

Dans ce paragraphe, nous proposons une approche semi-empirique en modifiant le modèle de charge de liaison afin de calculer les non-linéarités optiques des différentes liaisons de KTP.

Cette approche consiste à connecter le modèle de Levine au modèle empirique de force de liaison de Brown et al (1969). Les résultats obtenus seront confrontés à ceux déduits des résultats expérimentaux par Hansen et al (1988) et Zumsteg et al (1976).

Considérons la variation $\Delta\chi_b''$ de la susceptibilité d'une liaison donnée par l'équation (48) que nous pouvons encore écrire sous la forme:

$$(54) \quad \Delta\chi_b'' = -\chi_b''(E_g'')^2 \left[\frac{\Delta(E_h'')^2}{(E_g'')^4} + \frac{\Delta(C'')^2}{(E_g'')^4} \right]$$

En remarquant que les variations des facteurs de covalence et d'ionicté peuvent s'écrire de la manière suivante:

$$(55) \quad \Delta f_c'' = \frac{\Delta(E_h'')^2}{(E_g'')^4} \quad ; \quad \Delta f_i'' = \frac{\Delta(C'')^2}{(E_g'')^4}$$

et en remplaçant les équations (55) dans l'équation (54), il vient:

$$(56) \quad \Delta\chi_b'' = -\chi_b''(E_g'')^2 [\Delta f_c'' + \Delta f_i'']$$

Comme $|\Delta f_c| = |\Delta f_i|$ car $f_c + f_i = 1$, l'équation (56) s'écrit alors:

$$(57) \quad |\Delta\chi_b''| = -2\chi_b''(E_g'')^2 |\Delta f_c''|$$

Le calcul de $|\Delta\chi_b''|$ suppose que soit connue $|\Delta f_c|$. Or le calcul exact de cette grandeur nécessite la connaissance de certains paramètres difficiles à calculer comme par exemple les rayons de coeur des atomes en liaison (Levine 1973).

Cette situation nous a conduit à envisager le modèle empirique de force de liaison (Brown et al 1973) qui permet d'avoir accès au facteur de covalence et donc à $|\Delta f_c|$.

Le facteur de covalence est calculé par ces auteurs selon la formule empirique (Brown et al 1973):

$$(58) \quad f_c'' = \alpha \Delta^s$$

où s est la force de liaison définie par Pauling comme étant le rapport du nombre des électrons de valence du cation par le nombre de coordination; s est en fait identique au

paramètre n_v introduit par Levine (1973a, 1973b); les quantités a et g sont les paramètres d'ajustement.

En effet, la force de liaison s est ajustée pour chaque type de liaison X-O (X étant un atome quelconque différent de l'oxygène) selon la relation:

$$(59) \quad s = s_0 \left(\frac{d}{d_0} \right)^{-n}$$

où d est la longueur effective de la liaison X-O; d_0 est la longueur moyenne de ces liaisons; s_0 et p sont les paramètres d'ajustement.

Ces paramètres sont calculés et corrigés systématiquement, compte tenu de la coordination de l'oxygène, par Brown et al (1973).

Lorsqu'on remplace la force de liaison s (équation (59)) dans l'équation (58), l'expression mathématique de la covalence devient alors:

$$(60) \quad f_c = a s_0^g \left(\frac{d}{d_0} \right)^{-n g}$$

Cette relation permet de calculer $|\Delta f_c|$; pour ceci dérivons f_c par rapport à r_α , le rayon d'un atome α , nous obtenons alors la relation:

$$(61) \quad \frac{df_c}{dr_\alpha} = -n g a s_0^g \left(\frac{r_\alpha}{r_0} \right)^{-n g} \cdot \frac{1}{r_\alpha}$$

Compte tenu de l'équation (54), on peut mettre l'équation (56) sous la forme:

$$(62) \quad \frac{df_c}{dr_\alpha} = -n g f_c \frac{1}{r_\alpha}$$

A partir de l'équation (57) on déduit la variation de la covalence par la relation:

$$(63) \quad \Delta f_c = -2 n g f_c \frac{\Delta r_\alpha}{r_\alpha}$$

Dans l'équation (63) nous avons repris les approximations faites par Levine (1973b) telles que:

$$(64) \quad r_\alpha \simeq r_\beta \simeq r_0 = \frac{d}{2}$$

A ce stade des calculs, on peut déterminer la variation de la susceptibilité d'une liaison en remplaçant $|\Delta f_c|$ par sa valeur (équation 63); ce qui permet d'écrire la relation:

$$(65) \quad |\Delta \chi_b^v| = 4 \chi_b^v (E_g^v)^2 n g f_c \frac{\Delta r_\alpha}{r_\alpha}$$

L'exploitation de la relation (47) [$\chi_b E^\mu = q \Delta r_a$] permet d'obtenir une dépendance de $|\Delta \chi_b^\mu|$ par rapport au champ électrique E^μ que l'on peut mettre sous la forme:

$$(66) \quad |\Delta \chi_b^\mu| = 4\chi_b (E_g^\nu)^2 \mu g f_c \frac{E_c^\nu}{d^\nu q^\nu}$$

Conformément à la relation (50), on peut calculer l'hyperpolarisabilité β_{III} en utilisant l'équation (61); ce qui nous donne alors:

$$(67) \quad |\beta_{III}| = \chi_b^2 (E_g^\nu)^2 \mu g f_c / q^\nu d^\nu$$

Cette relation entraîne les remarques suivantes:

- le signe de β_{III} dépend des variations des potentiels homopolaires et hétéropolaires contribuant à l'énergie moyenne de gap;
- la relation (67) est proportionnelle à $\frac{\chi_b^2 f_c^\mu}{q^\mu d^\mu}$ comme c'est le cas de la contribution au coefficient β_{III} due au potentiel E_h (équation 50).

En termes de coefficient de Miller, la relation (67) s'écrit:

$$(68) \quad |\delta_b^\nu| = \frac{\chi_b^\nu (E_g^\nu)^2 \mu g f_c}{\chi^3 q^\nu d^\nu}$$

où χ est la susceptibilité diélectrique macroscopique aux fréquences optiques du cristal.

33) Calcul des coefficients de Miller des liaisons de KTP.

Nous allons appliquer dans ce paragraphe la relation (68) afin de déterminer les contributions individuelles des différentes liaisons de KTP aux coefficients de Miller traduisant les non-linearités optiques intrinsèques du cristal.

L'exploitation de la relation (68) suppose que soient connus tous les termes de cette équation. Certains de ces termes proviennent des différentes publications; c'est le cas notamment de χ_b (Zumsteg et al 1976) et les quantités p et g (Brown et al 1969).

La charge de liaison de liaison q et l'énergie moyenne de gap sont calculées selon les étapes suivantes:

- Calcul de charge de liaison.

Le rapport (q/e) est évalué, selon Levine (1973b), par la relation:

$$(69) \quad \left(\frac{q}{e} \right) = \frac{1}{n_v} \left(\frac{1}{\epsilon_s} + \frac{1}{3} f_c \right)$$

où e est la charge élémentaire d'un électron et ϵ_s est la constante diélectrique statique d'une liaison.

- Calcul de l'énergie moyenne de gap E_g .

Cette énergie est calculée à partir du potentiel homopolaire E_h par le biais de la relation (Levine 1973b):

$$(70) \quad E_h = \frac{39,74}{d^4} \quad \text{avec} \quad A = 2,48$$

Les résultats des calculs concernant les liaisons $(\text{Ti-O})_c$ (courtes distances), $(\text{Ti-O})_m$ (distances moyennes) et P-O sont reportés au tableau TF5. Les liaisons K-O et Ti-O (longues distances) étant principalement à caractère ionique et contribuant peu au coefficient de Miller ne sont pas par conséquent pris en compte dans les calculs.

	liaison Ti-O_c	liaison Ti-O_m	liaison P-O
$d(\text{\AA})$	1,718	2	1,54
(q/e)	0,447	0,1645	0,407
χ	0,235	0,235	0,235
p	4,6	4,6	3,2
g	1,57	1,57	1,64
fc	0,639	0,255	0,513
$\chi_h (\text{\AA}^3)$	9,66	2,20 (a)	3,44 (b)
$E_h (\text{eV})$	10,83	7,56	12,61
$E_g^2 ([\text{eV}]^2)$	168,748	224,7	361,6
$\delta (10^{-28} \text{ ues})$	15,20 (d)	0,998 (d)	2,94 (d)
$\delta (10^{-28} \text{ ues})$	15 (a)	0,5 (a)	3,1 (a)
$\delta (10^{-28} \text{ ues})$	14±1 (c)	1 (c)	2,5 (c)

Tableau TF5: Résultats des calculs des coefficients de Miller et comparaison avec d'autres auteurs.

(a): Zumsteg et al (1976)

(b): Fujii et al (1976)

(c): Hansen et al (1988)

(d): cc travail

34) Discussion des résultats et conclusion

Les résultats présentés par le tableau FT5 entraînent les remarques suivantes:

- la liaison $(\text{Ti-O})_c$ présente la plus forte valeur de facteur de covalence contrairement à Zumsteg et al (1976) qui trouvent une valeur moyenne de 0,155 pour toutes les liaisons Ti-O

- nos résultats des facteurs de covalence des liaisons P-O et $(\text{Ti-O})_m$ sont en bon accord respectivement avec ceux de Zumsteg et al (1976) et Fuji et al (1978).

- les facteurs de Miller des liaisons qui sont prises en considération dans nos calculs présentent un accord satisfaisant avec les coefficients de Miller déduits des résultats expérimentaux par Zumsteg et al (1976) et Hansen et al (1988).

Ces remarques attestent de la consistance du modèle que nous avons appliqué au KTP. Nous n'avons pas eu cependant l'occasion d'étendre ce calcul à d'autres substances notamment KTA parce que nous ne disposons pas des valeurs des paramètres importants tels que la susceptibilité, χ_b , des liaisons As-O.

En conclusion, ce calcul montre le rôle déterminant de la liaison $(\text{Ti-O})_c$ et plus généralement de la distorsion de l'octaèdre TiO_6 dans les mécanismes responsables des non-linéarités optiques dans KTP. Cette distorsion se traduit dans ces matériaux par une fluctuation importante de la covalence dont l'effet est d'augmenter la variation de la susceptibilité linéaire d'une liaison et par conséquent sa polarisabilité non-linéaire.

Conclusion

Les résultats rapportés dans ce mémoire portent sur l'étude par spectroscopie optique des propriétés dynamiques et optiques non-linéaires dans KTP et composés isostructuraux. Nous avons focalisé notre intérêt sur les aspects suivants:

- la dynamique de réseau cristallin;
- le comportement dynamique basse fréquence en fonction de la température et conduction ionique.
- les origines microscopiques des non-linéarités optiques dans KTP

*** Dynamique de réseau cristallin**

Les modes de vibration optiques mesurés entre 10K et 300K ont été analysés en terme des modes internes et externes d'une part et en tenant compte des interactions électrostatiques dues au caractère polaire des modes d'autre part.

Les modes impliquant les vibrations des groupements TiO_6 ont été clairement attribués dans le cadre de la description des modes internes par comparaison avec d'autres attributions portant sur les groupements MO_6 ($M = \text{Ta}, \text{Nb}$) d'autres substances. L'attribution des modes dus au groupement XO_4 ($X = \text{As}, \text{P}$) a été faite de manière analogue et confortée, par ailleurs, par les calculs des fréquences internes d'un tétraèdre régulier selon le modèle de Herzberg (1945). L'analyse des modes externes impliquant principalement les translations des ions monovalents par comparaison avec les spectres basse fréquence des composés solutions solides de type $\text{A}_x\text{B}_{1-x}\text{TiOAs}_y\text{P}_{1-y}\text{O}_4$ ($0 \leq x, y \leq 1$) s'étant avérée inexploitable pour des raisons de résolution et d'inhomogénéité révèle néanmoins un élément intéressant: le comportement du mode basse fréquence en fonction des différentes substitutions.

Les spectres Raman enregistrés en fonction de la direction de propagation du phonon ont mis en évidence une modification des règles de sélection se traduisant par des déplacements de fréquences ou par l'apparition d'autres modes; l'origine de ce phénomène a été attribuée aux interactions électrostatiques. Cet aspect a été traité selon le modèle phénoménologique de Shapiro et Axe (1972); ce qui nous a conduit à observer un comportement singulier des modes fondamentaux peu polaires dû au recouvrement par des modes fortement polaires d'une part et à établir les courbes de dispersion angulaires des mélanges des modes pour lesquelles nous avons obtenu un bon accord avec les résultats expérimentaux de diffusion Raman à angle droit d'autre part.

*** Comportement dynamique en fonction de la température**

Les expériences de diffusion Raman et Brillouin et celles de réflexion infrarouge ont révélé deux caractéristiques importantes:

- le mode basse fréquence (mode mou)
- la diffusion quasi-élastique.

Nous avons montré que le mode basse fréquence présente un comportement en fonction de la température qui varie selon les composés; ce comportement se manifeste par des blocages plus ou moins pondérés des fréquences. En effet, le blocage le plus important est observé dans le cas de KTP mais, bien que faiblement atténué, il apparaît aussi dans le cas de KTA. Par contre les fréquences des modes mous dans RTP et dans les composés solutions solides à base d'arséniates sont faiblement bloqués.

L'évolution en fonction de la température de la diffusion quasi-élastique anisotrope -qui est plus ou moins étendue en fréquence selon la composition chimique du cristal -présente un comportement équivalent à ceux des modes basse fréquence. Les largeurs à mi-hauteur caractérisant la finesse ou la largeur de ces pics centraux que nous avons calculés en ajustant les spectres basse fréquence ont été attribuées à la coexistence des mouvements de relaxation de l'ion autour de sa position d'équilibre et les mouvements diffusifs de l'ion impliquant, par ailleurs, deux échelles de temps (le temps de vol de l'ion entre deux sauts et son temps de résidence); il a été toutefois impossible, compte tenu de l'opalescence de l'échantillon à 600°C, d'identifier clairement le mécanisme le plus déterminant.

Cependant il est clair que l'ion alcalin monovalent, du fait de sa mobilité, joue un rôle important au niveau des caractéristiques du spectre basse fréquence. Ce qui est parfaitement illustré dans KTP par le fait que l'importance de la conduction ionique est associée à une large diffusion quasi-élastique et un blocage important du mode mou

*** Relation entre la diffusion Raman et les non-linéarités optiques.**

Nous avons montré, en établissant la relation entre les fortes intensités diffusées et les non-linéarités optiques, le rôle déterminant du groupement TiO_6 de KTP conformément à Hansen et al (1988) qui attribuent ce rôle plus précisément à la liaison Ti-O courte distance due à la déformation de l'octaèdre TiO_6 .

Par ailleurs, en modifiant le modèle de Levine (1973), nous avons montré que la plus forte contribution des différentes liaisons de KTP aux non-linéarités optiques intrinsèques (coefficients de Miller) provient de la liaison Ti-O courte distance.

Il est clair que toute réorganisation de la structure cristalline de KTP contribuant à éliminer cette déformation est source des pertes des non-linéarités optiques dans ce matériau; ces pertes peuvent se traduire au niveau des spectres Raman par une baisse substantielle des intensités diffusées des modes polaires comme c'est le cas à la transition de phase structurale.

Principes et applications de l'optique non linéaire

En vue de montrer l'intérêt que présente KTP dans le domaine de l'optique non-linéaire, nous rappelons certains résultats essentiels de l'optique non linéaire.

1) Généralisation des relations constitutives

Les équations de base pour l'optique linéaire ou non-linéaire sont les relations constitutives auxquelles sont associées les équations de Maxwell.

Les relations constitutives ou inductives sont décrites par la série d'équations suivantes :

$$\left. \begin{aligned} \vec{D} &= \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \\ \vec{B} &= \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \\ \vec{J} &= \sigma \vec{E} \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

où $\vec{E}$, $\vec{D}$ sont respectivement le champ et le déplacement électrique; $\vec{B}$ et $\vec{H}$ sont respectivement l'induction et le champ magnétique; $\vec{P}$ est la polarisation électrique; $\vec{M}$ est l'aimantation et $\vec{J}$ la densité de courant. Les quantités ϵ , μ et σ , relatives au milieu sont respectivement la permittivité, la perméabilité et la conductivité électrique.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (22)$$

où la quantité χ définit la susceptibilité électrique du milieu. La relation (5) est linéaire, en particulier elle se réfère à l'optique linéaire où χ est un tenseur de rang 2 si le milieu est anisotrope.

Lorsque certains matériaux sont illuminés par une vibration lumineuse intense, l'approximation linéaire ($\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$), n'est plus valable et la polarisation contient alors des termes à des puissances supérieures à l'unité en E . En d'autres termes χ est fonction du champ appliqué. De l'interaction entre le champ électrique associé à l'onde lumineuse et le milieu non-linéaire, il en résulte une polarisation $\vec{P}$ qui s'écrit de la manière suivante :

$$\vec{P} = \epsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots) \equiv \vec{P}^L + \vec{P}^{NL} \quad (23)$$

avec

$$\vec{P}^{NL} = \epsilon_0 (\chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots) \quad (24)$$

$\vec{P}^L$ définit la polarisation linéaire tandis que $\vec{P}^{NL}$ correspond à la polarisation non linéaire; la quantité $\chi^{(n)}$ représente la susceptibilité non linéaire d'ordre n ; c'est un tenseur de rang $(n+1)$.

Les composantes de la polarisation non-linéaire d'ordre 2 s'écrivent :

$$P_i = \sum_{j,k=1}^3 \epsilon_0 d_{ijk} E_j E_k \quad (25)$$

où les d_{ijk} correspondent aux coefficients de susceptibilité d'ordre 2.

Par commodité, on utilise souvent la contraction des indices de Voigt : $ij = ji \equiv m$

$$\begin{aligned} 11 &\equiv 1; & 22 &\equiv 2; & 33 &\equiv 3 \\ 23 &\equiv 32 \equiv 4; & 13 &\equiv 31 \equiv 5; & 12 &\equiv 21 \equiv 6 \end{aligned}$$

En notation de Voigt, la relation (25) s'écrit alors :

$$P_i = \epsilon_0 \sum_{m=1}^6 d_{im} (E.E)_m \quad (26)$$

Par application des propriétés de symétrie, on peut montrer que seuls les matériaux sans centre d'inversion présentent des effets non linéaires d'ordre pair. La détermination des éléments non nuls du tenseur des coefficients d s'appuie sur l'exploitation des éléments du groupe ponctuel du cristal. Nous donnons la forme du tenseur d pour les différents groupes ponctuels (tableau 1).

2) Propagation dans un milieu non-linéaire

Soit une vibration lumineuse dont le champ électrique associé s'écrit sous la forme
Les effets d'optique non linéaire peuvent se considérer sous deux approches :

- l'approche électromagnétique où l'on prend explicitement en compte le couplage des ondes (effets de couplage entre ondes EM)
- l'approche électro-optique dans laquelle les termes non-linéaires conduisent à une modification de l'ellipsoïde des indices du cristal et donc du facteur de phase . Nous examinerons respectivement ces deux aspects à travers lesquels on observe généralement les effets d'optique non-linéaire.

21) Effets de couplage entre ondes EM

Le point de départ est l'ensemble des deux équations de Maxwell suivantes :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial}{\partial t} (\epsilon \vec{E} + \vec{P}^{NL}) \quad (27)$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = - \frac{\partial}{\partial t} (\mu_0 \vec{H}) \quad (28)$$

Si nous cherchons $\vec{\nabla} \wedge (\vec{\nabla} \wedge \vec{E})$, nous aboutissons à l'équation de propagation dans un milieu non-linéaire qui s'écrit :

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{1}{\epsilon c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (29)$$

avec $c = (\mu_0 \epsilon)^{-1/2}$: vitesse de phase dans le matériau. Par souci de clarté, nous nous limitons au cas d'ondes se propageant le long de la direction Oz dans un matériau de conductivité σ négligeable ; l'équation (29) se réduit alors à :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon c^2} \frac{\partial^2 \vec{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (30)$$

Les ondes se propageant le long de Oz s'écrivent :

$$E_i(\omega_1, z, t) = \frac{1}{2} [E_{1i}(z) e^{i(\omega_1 t - k_1 z)} + c.c.] \quad (31)$$

$$E_j(\omega_2, z, t) = \frac{1}{2} [E_{2j}(z) e^{i(\omega_2 t - k_2 z)} + c.c.] \quad (32)$$

$$E_k(\omega_3, z, t) = \frac{1}{2} [E_{3k}(z) e^{i(\omega_3 t - k_3 z)} + c.c.] \quad (33)$$

Nous pouvons remarquer que d'une part la dépendance en z de PNL provient de la non-linéarité et d'autre part les fréquences $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ sont interdépendantes. On peut montrer que les solutions de l'équation de propagation se présentent sous la forme suivante (équations couplées) :

$$\frac{dE_{1i}}{dz} = -i\omega_1 (\mu_0/\epsilon_1)^{1/2} d'_{ijk} E_{2j} E_{3k}^* e^{i(k_3 - k_1 - k_2)z} \quad (34)$$

$$\frac{dE_{2k}^*}{dz} = i\omega_2 (\mu_0/\epsilon_2)^{1/2} d'_{kij} E_{1i} E_{3j}^* e^{i(k_1 - k_3 - k_2)z} \quad (35)$$

$$\frac{dE_{3j}}{dz} = -i\omega_3 (\mu_0/\epsilon_3)^{1/2} d'_{jik} E_{1i} E_{2k}^* e^{i(k_1 + k_2 - k_3)z} \quad (36)$$

Ces équations montrent que l'interaction des ondes se traduit par leur couplage. Le calcul des intensités par multiplication des équations couplées par leur complexes conjugués, conduit aux relations de Manley-Rowe qui exprimées en terme de puissance s'écrivent :

$$\omega_1^{-1} \frac{dp_1(\omega_1)}{dz} = \omega_2^{-1} \frac{dp_2(\omega_2)}{dz} = -\omega_3^{-1} \frac{dp_3(\omega_3)}{dz} \quad (37)$$

où p est la puissance.

Du point de vue de photons, les relations (37) impliquent que si un photon ω_3 est créé, disparaissent les photons ω_1 et ω_2 . Puisqu'un photon transporte une énergie $\hbar\omega$, les relations de Manley-Rowe expriment la conservation de l'énergie.

22) Effets électro-optiques (EO)

L'effet électro-optique est lié à la variation des propriétés diélectriques optiques d'un matériau sous l'influence d'un champ électrique inducteur E .

A ces effets électro-optiques correspondent des coefficients électro-optiques qui sont définis à l'aide des éléments B_{ij} du tenseur d'impermittivité diélectrique. Les coefficients B_{ij} décrivent l'indicatrice optique ou l'ellipsoïde des indices de la manière suivante :

$$B_{ij} x_i x_j = 1 \quad (38)$$

avec $B_{ij} = (1/n^2)_{ij}$

α coordonnées cartésiennes

L'influence du champ électrique sur les éléments du tenseur B_{ij} se traduit par l'expression

$$\Delta B_{ij} = B_{ij}(\vec{E}) - B_{ij}(0) = r_{ijk} E_k + s_{ijkl} E_k E_l \quad (39)$$

ou par la relation :

$$\Delta \beta_{ij} = f_{ijk} + g_{ijk} P_k P_l \quad (40)$$

où P définit la polarisation dans le milieu.

Les coefficients r_{ijk} et f_{ijk} sont liés par la relation:

$$f_{ijk} = \frac{r_{ijk}}{\epsilon_k - \epsilon_0} \quad (41)$$

alors que g_{ijkl} et s_{ijkl} sont reliés par l'expression :

$$g_{ijkl} = \frac{s_{ijkl}}{(\epsilon_k - \epsilon_0)(\epsilon_l - \epsilon_0)} \quad (42)$$

où ϵ_k et ϵ_l dénotent respectivement la $k^{\text{ème}}$ et la $l^{\text{ème}}$ composante du tenseur des constantes diélectriques.

Les coefficients r_{ijk} et f_{ijk} sont les coefficients linéaires ou Pockels tandis que s_{ijkl} et g_{ijkl} sont les coefficients quadratiques ou Kerr. Indiquons que l'effet Pockels est observable seulement dans un milieu non centro-symétriques. De plus le tenseur des coefficients électro-optiques r_{ijk} obéit aux mêmes règles de symétrie que le tenseur des coefficients d de la susceptibilité non linéaire de deuxième ordre.

Pour illustrer les effets électro-optiques, regardons par exemple la déformation de l'ellipsoïde des indices induite par E dans un matériau de symétrie 4 mm. Dans ce groupe ponctuel, les éléments non nuls du tenseur r_{ijk} sont $r_{333} \equiv r_{33}$ et $r_{113} \equiv r_{13}$.

En l'absence de E , l'ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\frac{1}{n_o^2} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{n_e^2} x_3^2 = 1 \quad (43)$$

avec n_o : indice ordinaire

n_e : indice extraordinaire

Sous l'action d'un champ directeur E et compte tenu de la relation (39), l'équation de l'ellipsoïde des indices devient alors :

$$\frac{1}{n_o^2} (x_1^2 + x_2^2) + \frac{1}{n_e^2} x_3^2 + r_{333} E_3 x_3^2 + r_{113} E_3 x_1^2 = 1 \quad (44)$$

Si la lumière se propage le long de la direction α_2 l'ellipsoïde des indices est déformé dans le plan $x_1 x_3$ (figure.1). La variation d'indice induite par un champ E polarisé le long de x_3 est :

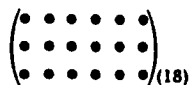
$$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{333} E_3 \quad (45)$$

- Key to Notation
- Zero modulus
 - Nonzero modulus
 - Equal moduli
 - Moduli numerically equal, but opposite in sign

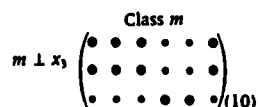
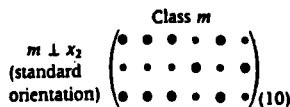
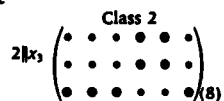
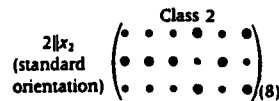
Centrosymmetrical Classes
(all moduli vanish)

Noncentrosymmetrical Classes

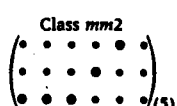
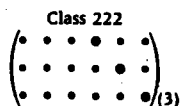
Triclinic
Class 1



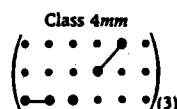
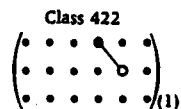
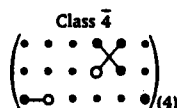
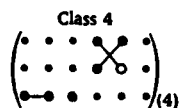
Monoclinic



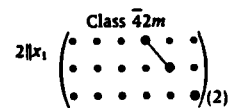
Orthorhombic



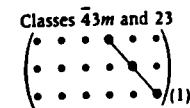
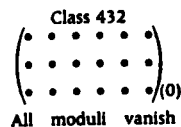
Tetragonal



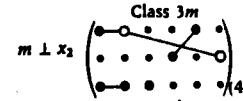
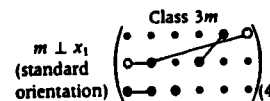
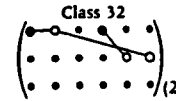
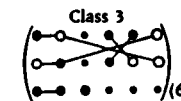
Tetragonal (continued)



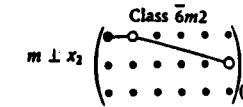
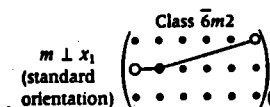
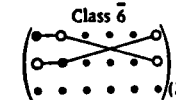
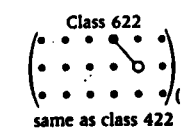
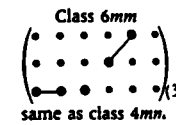
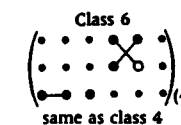
Cubic



Trigonal



Hexagonal



Source: Reference 2.

tandis que celle induite par E polarisé le long de x_2 s'écrit : $\Delta n_1 = -\frac{1}{2} n_0^3 r_{13} E_3$ (46)

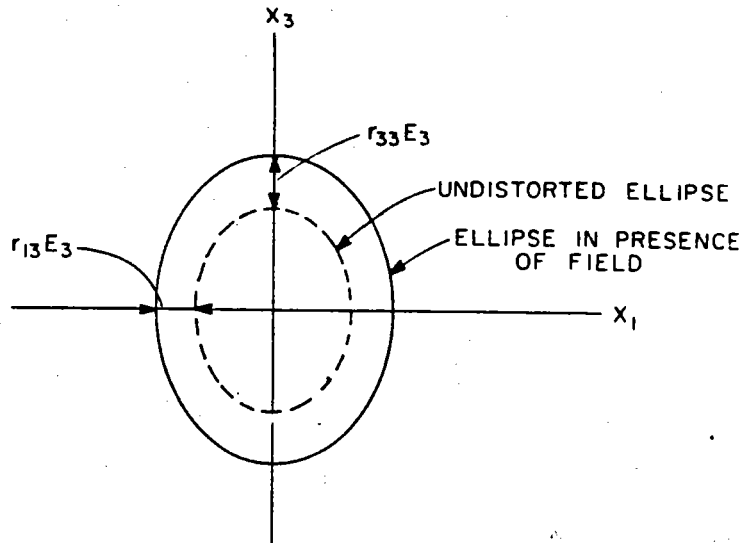


Figure 1: Déformation de l'ellipsoïde des indices dans le plan x_1x_3

Enfin, ajoutons qu'on peut montrer (Wemple et al 1974) que les susceptibilités non linéaires du 2^e ordre sont reliés aux coefficients linéaires r_{ijk} par l'expression :

$$d_{ijk} = \frac{-\epsilon_{ii}^{\omega} \epsilon_{jj}^{\omega}}{4\epsilon_0} r_{ijk} \quad (47)$$

La relation (47) montre que les effets d'optique non linéaire et électro-optique ne sont pas indépendants.

3) Génération d'harmonique optiques

Dans ce paragraphe, nous verrons dans un premier temps les généralités sur la production d'harmoniques et les conditions à satisfaire. Puis nous étudierons plus particulièrement la génération de deuxième harmonique.

31) Généralités

Considérons l'interaction de deux ondes planes (ω_1 et ω_2) avec un milieu non-linéaire caractérisé par un coefficient effectif d . C'est donc l'aspect couplage de deux ondes qui intervient : $E_{1,2}(z, t) = E_{1,2} \cos(\omega_{1,2}t + k_{1,2}z)$

De la relation $P_i^{(2)} = d_{ijk} E_j E_k$ nous déduisons la polarisation non linéaire qui s'écrit :

$$\begin{aligned} P(2) &= 2d [E_1^2 \cos^2(\omega_1 t + k_1 z) + E_2^2 \cos^2(\omega_2 t + k_2 z) \\ &\quad + 2E_1 E_2 \cos(\omega_1 t + k_1 z) \cos(\omega_2 t + k_2 z)] \quad (48) \\ &\equiv P_1 + P(2\omega_1) + P(2\omega_2) + P(\omega_1 + \omega_2) + P(\omega_1 - \omega_2) \end{aligned}$$

$$\text{avec } P_1 = d(E_1^2 + E_2^2) \quad (49)$$

A travers ce calcul et les relations de Manley-Rowe, on peut décrire les processus suivants (Fig.(2))

* somme de fréquences : deux photons ω_1 et ω_2 donnent naissances à un photon ω_3 tel que :

$$\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$$

* différence de fréquences : la fréquence ω_3 du photon généré par les photons ω_1 et ω_2 s'écrit : $\omega_3 = (\omega_1 - \omega_2)$

* Génération de seconde harmonique (GSH) : deux photons à la même fréquence ω , donnent naissance à un photon $\omega_3 = 2\omega$

* Réctification optique : a lieu lorsqu'on produit une polarisation à fréquence nulle. ($\omega_3 = 0$)

Pour une création efficace d'une onde ω_3 (avec $\omega_3 = (\omega_1 + \omega_2)$, $(\omega_1 - \omega_2)$, $(2\omega_1, 2\omega_2)$) il faut que la phase de la polarisation non-linéaire demeure la même que celle des ondes incidentes au cours de la propagation. Ceci afin d'éviter les interférences destructives. Pour que le processus de génération de fréquence soit efficace, il est donc impératif de satisfaire à une condition d'accord de phase (phase-matching) qui s'écrit :

$$\begin{aligned} \|\vec{k}_{2\omega}\| &= 2\|\vec{k}_\omega\| \\ \|\vec{k}_{\omega_3}\| &= \|\vec{k}_{\omega_1} + \vec{k}_{\omega_2}\| \end{aligned}$$

$$n(\omega_3) \cdot \omega_3 = n(\omega_1) \omega_1 + n(\omega_2) \omega_2$$

Soulignons enfin que si les relations de Manley-Rowe expriment la conservation de l'énergie, les conditions d'accord de phase quant à elles traduisent la conservation des moments.

32) Génération de seconde harmonique

La génération de seconde harmonique résulte de l'interaction d'une radiation lumineuse avec un milieu possédant une susceptibilité électrique qui est une fonction non linéaire de l'intensité de la radiation. Pour obtenir une conversion efficace, la condition d'accord de phase doit être satisfaite. Pour ceci, il est intéressant d'étudier l'effet du désaccord de phase en considérant la puissance de l'harmonique deux. On peut montrer à l'aide des équations couplées (Yariv et al 1989) que celle-ci s'exprime de la manière suivante :

$$P_{2\omega} = \frac{8\omega^2 d_{eff}^2 L^2 n_{\omega}^2}{\epsilon_0 c^2 n_{2\omega}^2} \text{sinc}\left(\frac{\Delta k L}{2}\right) \quad (50)$$

avec Δk : vecteur d'onde du désaccord entre l'onde fondamentale et l'onde de deuxième harmonique

$P(\omega)$: puissance de l'onde fondamentale

L : épaisseur du cristal

d : coefficient effectif du milieu

n_{ω} : indice de réfraction à la fréquence ω

$n_{2\omega}$: indice en deuxième harmonique

L'examen de l'expression (50) montre que l'influence du désaccord de phase est complètement intégrée au terme :

$$\sin\left(\frac{\Delta k \cdot L}{2}\right) / (\Delta k \cdot L / 2) \equiv \text{sinc } \gamma \quad 51$$

On a un maximum de conversion si $\gamma = 0$; c'est à dire quand il y a accord de phase parfait. En réalité γ est une fonction de plusieurs variables et $d\gamma$ s'écrit :

$$d\gamma = \frac{\partial \gamma}{\partial \lambda} d\lambda + \frac{\partial \gamma}{\partial \theta} d\theta + \frac{\partial \gamma}{\partial T} dT + \frac{\partial \gamma}{\partial E} dE + \dots \quad 52$$

où $d\lambda$, $d\theta$, dT et dE dénotent respectivement les déviations de la longueur d'onde λ , de la position angulaire, de la température et du champ électrique E associé à l'onde.

Généralement, on distingue deux types d'accord de phase : type I lorsque les deux ondes incidentes ont la même polarisation ; type II lorsque les polarisations des ondes incidentes sont orthogonales.

La condition d'accord de phase impose que $n(2\omega) > n(\omega)$. Or en dehors des régions d'absorption, l'indice augmente avec la fréquence et donc $n(2\omega) > n(\omega)$. On résoud le problème soit en jouant sur les polarisations des ondes dans les milieux birefringents (action sur θ) soit en jouant sur les variations en température des indices (action sur T).

Références

A

- Agrawal D.K and Perry C.H 1971 Light Scattering in Solids (Paris: Flammarion)
- Allan D.R, Loveday J.S., Nelmes R.J. and Thomas P.A. 1992, J. Phys: Condens. Matter., **4** 2747-2760
- Arguello C.A., Rousseau D.L. and Porto S.P.S. 1969 Phys. Rev. **181** NO3, 1351
- Ayyub P., Multani M.S., Palkar V.R and Viyayarahaman R. 1986 Phys. Rev. **B34**, 8137

B

- Baumert J.C., 1984 J. Appl. Phys. **55**(1) 1984
- Bierlein J.D. and Arweiler C.B. 1986 Appl. Phys. Lett. **49** 917
- Bierlein J.D., Vanherzeele H. and Ballman A.A., 1989 Appl. Phys. Lett, **54**, (9)
- Bloembergen N. 1965 Nonlinear Optics (New York: W.A. Benjamin)
- Born M. and Huang K 1958 Dynamical Theorie of Crystal Lattices (Oxford: Clarendon)
- Boulanger B. and Marnier G. 1990 Opt. Com. **79**, 102
- Brahimi E., Durand M., 1986 J. Rev. Chim. Mineral **23**, 146-153
- Brown I.D. and Shannon R.D. 1973 Acta. Cryst. **A29**, 266

C

- Cheng L.K., Bierlein J.D. and Ballman A.A., 1991 Appl. Phys. Lett. **58**(18) 1937-1939
- Claderwood J.H. 1982 IEEE Trans. Elect. Insul. **EI-17**, 1
- Cole K.S and Cole R.H. 1941 J. Chem. Phys. Vol **9**, 341

D

- DiDomenivo Jr M. and Wemple S.H. 1969 J. Appl. Phys. **40** No1, 720
- Dugautier C., 1978 Thèse de Docteur-Ingénieur (Université de Paris XIII)

E

- Elshérif M. 1984 Thèse d'Etat

F

- Fan T.Y., Huang C.E., Hu B.Q., Eckart R.C. and Fan Y.X., 1988 Appl. Opt. **26** 2390
- Farmer V.C. 1974 The Infrared Spectra of Minerals (London: Mineralogical Society)
- Field R.A., Yallagher D.A. and Klein M.V., 1978 Phys. Rev. **B 180** 2995
- Fleury P.A. 1972 Comments. Solid. Phys. **4**, 149
- Fujii Y. and Sakudo T. 1976 Phys. Rev. **B13**, 1161-1167
- Fuoss R. and Kirkwood J 1941 J. Am. Chem. Soc. **63**, 385
- Furusawa S., Hayasi H., Ishibashi I. Miyamoto A. and Sasaki T. 1991 Journal of The Phys. Soc. (Jpn) Vol **6** No7, 2470-2474

G

- Garret C.G.B. and Robinson F.N.H. 1966 IEEE J. Quant. Electr. **QE2**, 328
- Gorelik V.S. and Zolotukin O.G 1978 ZhPS. **28**[3], 495-498

- Gorelik V.S., 1987 Tr. Inst. Fiz. Akad. Nauk SSSR **180** 180
- Gorelik V.S., Zolotukin O.G and Sushchinkyi M.M. 1980 FFT 22[4], 1024-1028
- Gorelik V.S., Zolotukin O.G and Sushchinkyi M.M. 1981 ZhETF 81[3], 1058-1063
- Gross B. 1968 Mathematical Structure and Theories of Viscoelasticity (Paris-Herman)
- Guo T.C and Guo W.W 1983 J Phys. C: Solid. State. Phys. 24, 75

H

- Hammer H. 1971 Light Scattering in Solids ed. Balkansky (Flammarion Paris)
- Hansen N.K., Protas J. and Marnier G. 1988 C.R Accad. Sci. Paris SerII 307, 475-478
- Hansen N.K., Protas J. and Marnier G. 1991 Acta. Cryst. B47, 660-672
- Harisson W.T.A., Gier T.E. Stucky G.D. and Shultz A.J., 1989 J.Am.Cristallo. Assoc. Abstr. ser. 2, 17 103
- Hartwig C.M. Wiener-Avneer E. and Porto S.P.S 1972 Phys; Rev. B6 No1, 81
- Hartwig C.M., Wiener-Avneer E., Smith J. and Porto S.P.S 1971 Phys.Rev. B3 No6, 2078-2080
- Herzberg G., 1945 "Infrared and Raman Spectra Of Polyatomic Molecules" (N.Y. Van Nostrand)
- Hill R.M. and Dissado L.A. 1985 J Phys. C: Solid. State. Phys. 18, 3829-3836

J

- Jacco J.C., Mat. 1986 Res. Bull. 21, 1189
- Jandl S., Bauville M., Dufour P. and Coulombe S. 1991 Phys. Rev. B43 No10, 7555-7559
- Jeggo R. and Boyd G.D. 1970 J.Appl. Phys. 41, 2741
- Johnston Jr W.D. 1970 Phys. Rev. B1 No8, 3494
- Jonscher A.K. 1978 J. Mat. Sci. 13, 553

K

- Kalesinskas V.A., Pavlova N.I., Rez J.S. and Grigas J.P., 1982 Sov. Phys. Collect. 22 69
- Kaminov I. 1974 An introduction to Electro-optical Devices (New York London) 56-70
- Kaschke M. and Koch C., 1989 Appl. Phys., B49 419-423
- Kato K., 1988 IEEE J.QE 24 3
- Klein M.V., 1976 in Light Scattering in Solid ed. by M. Balkanski R.C.C. Leite and SPS Porto (Flammarion Paris) 351
- Kourouklis G.A., Jarayaman A. and Balman A.A., 1987 Solid State Communications 62 379
- Kugel G.E., Brehat F, Wyncke B, Fontana M.D., Marnier G., Carabatos-Nedelec C. and Mangin J., 1988 J. Phys. C : Solid State Phys. 21 5565
- Kugel G.E., Mohamadou B. and Marnier G., 1990 Ferroelectrics 107 115

L

- Laurell T.G. Relofs M.G. Bindloss W. Hsiung H. Suna A. and Bierlein J.D., 1992 J. Appl. Phys. 71(10) 4664-4670

- Levine B.F. 1973 Phys. Rev. B7 No6 2591-2599
- Levine B.F. 1973 Phys. Rev. B7 No6 2600-2626
- Levine B.F. 1974 Phys. Rev. B10, 1655-1664
- Liu Y S, Jones WB and Chernoch J.P. 1981 Special Topics in Optical Beam Properties (Paris : Holley)
- Loiacono G.M. and Stolzenberger R.A, 1988 Appl. Phys. Lett. 531948
- Loudon R. 1964 ADV. Phys. 13[52] 423-482
- Loudon R., 1969 ed. by Wright C.B (Springer, N.Y)

M

- Mangin J., Jeandel G. and Marnier G. 1990 Phys. Stat. Sol. 117, 319
- Maradudin A.A., Montroll E.W., Weiss C.H., Ipatova I.P 1971 Solid. State. Phys.3, 200
- Marnier G., Boulanger B., Metzger M. and Ménaert B. 1987 Brevet France CNRS No 8700811
- Marnier G., French Patent 1986 (CNRS), Nº 2609976
- Marnier G., U.S Patent 1988 (CNRS), Nº 4746396
- Masse R and Grenier J.C. 1971 Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr. 94 437
- Massey G.A., Loehr T.M. Willis L.J. and Johnson J.C., 1980 Appl. Opt. 19 4136
- Merten L., 1968 Phys. Stat. Solidi 25 125
- Mohamadou B., Kugel G.E., Brehat F., Wyncke B., Marnier G. and Simon P., 1991 J. Phys.: Condens. Matter 3 9489-9501
- Mohamadou B., Kugel G.E. and Marnier G., 1992 Ferroelectrics Vol 107 pp 115-120

N

- Nakamoto J., 1978 "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"(Wiley N.Y.)

O

- Onstott J. and Lucovski G. 1970 J. Chem. Solids.31 2171
- Ouvrard L. Compt. Rend.Acad. 1890, **121**, 117

P

- Perkins P.E. and Driscoll. T.A. 1987 J. Opt. Soc. Am. B4, 1281
- Phillips M.L., Gier T.E., Eddy M.E., Kedder N.L. and Stucky G.D., 1989 Solid State Ionic, **32/33**, 147-153
- Philips J.C. and Van Vechten J.A. 1969 Phys. Rev. Vol 138, 709
- Pisarev R.V., Farhi R., Moch P. and Voronkova V.I. 1990 J. Phys.: Condensed Matter **2** 7555
- Poulet H., 1955 Ann. Phys. (Paris) 10 908

R

- Riste R., Samuelsen E.J., Otnes K. and Feder J. 1971 Solid. State. Commun. 9, 1455
- Ross S.D 1970 J Phys. C: Solid. State. Phys. Vol3, 1785-1790

S

- Serhane M. Dugautier C., Farhi R., Moch P. and Pisarev R.V., 1991 Ferroelectrics. 124373-378
- Serhane M., 1993 Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XIII
- Shaldin Y.V. and Poprawski R., 1990 Ferroelectrics 106 399
- Shapiro S.M. and Axe J.D., 1972 Phys. Rev. B6 2420
- Stucky G.D., Phillips M.L.F. and Gier T.E., 1989 Chemistry of Materials, 1, 492-509
- Suemoto T. 1990 Solid State Ionics 40/41 250-254

T

- Tajima S., Ushida S., Masaki A., Kitazawa K., Tanaka S. and Katsui A. 1985 Phys. Rev. B32, 6302
- Tordjman I., Masse R. and Guitel J.C. 1974, Z. Kristallogr. 139 103
- Tsirel'son V.G., Korol'kova O.V. et Ozerov R.P 1984 Sov. Phys. Cristall. 29(1) 1-4

V

- Vanherzeele H., Bierlein J.D. and Zumsteg 1987, Appl. Opt. Lett. 27 2214
- Vanherzeele H., Bierlein J.D. and Zumsteg F.C., 1988 Appl. Optics. vol 27 16.3314-3316
- Volkov A.A., Kozlov G.V., Pimenov A.G. and Sigarev S.E 1991 Sov. Phys. Solid State. 32 (12), 2112
- Voloshina I.V., Gerr R.G., Antipin M.Yu., Tsirel'son V.G., Pavlova N.I, Struchkov. Yu.T, Ozerov R.P. and Rez I.S. 1984 Sov. Phys. Cristall. 30, 389-393
- Von Schweider E. 1907 Ann. d. Physik. 24, 711
- Voron'ko Y.K., D'yahov V.I., Kudryatsev A.B., Osiko V.V., Sobol A.A. and Sorokin E.V., 1989 Sov. Phys. Solid. State 31, 1736

W

- Wang M., Wang J.Y., Liu Y.G. and Wei J.Q., 1991 Ferroelectrics. 115 13-20
- Wemple S.H. and DiDomenico Jr M. 1969 Light Scattering in Solids G.B. Wright (Springer Verlag)
- Wemple S.H. and DiDomenico Jr M. 1972 Appl. Solid. State. Sci. 3 ed R. Wolfe (Acad. Press)
- Winterling G., Senn W., Grimsditch M. and Katiyar R., 1977 in Lattice Dynamics ed by M. Balkanski - Flammarion Paris 553
- Wynncke B., Bréhat F., Mangin J., Marnier G., Ravet M.F. and Metzger M., 1987 Phase Transitions 9 179
- Wynncke B., Strimer P., Elshérif M. Bréhat F. and Jacquot C. 1983 Rev. Phys. Appl. 18, 355

X

- Xu L., Chang D., Niu H. and Jia S. 1989 Chinese. Phys. Lett. Vol6 No5, 228

Y

- Yanovskii V.K. and Voronkova V.I., 1986 ,Phys. Status Solidi a **93** 665
- Yanovskii V.K., Voronkova V.I., Leonov A.P. and Stefanovich S.Yu. 1985 Sov. Phys. Solid State. 27(8), 1508
- Yao J.Q. and Fahlen T.S. 1984 J. Appl. Phys., 55(1) 65
- Yariv A. 1989 John Wiley & Sons Inc. 3 ed.

Z

- Zumsteg F.C., Bierlein J.D and Gier T.E 1976 J. Appl. Optics 47 No11, 4980-4985

Table des matières

CHAPITRE A : Rappels bibliographiques des travaux antérieurs menés sur KTPet isotypes.....	3
I: Propriétés structurales, diélectriques et de transition de phase structurale (TPS).....	4
I1) Structure cristalline de KTP	4
I2) Transition de phase structurale (TPS) et propriétés diélectriques.....	6
I21) Résultats diélectriques en fonction de la température et TPS.....	6
I22) Comportement en fréquence des constantes diélectriques.....	7
I23) Comportement diélectrique spécifique.....	9
I24) Propriétés polaires et ferroélectriques.....	11
I241) Propriétés ferroélectriques	11
I242) Propriétés polaires	11
II: Propriétés optiques linéaires et non-linéaires	13
II1) Propriétés de GSH.....	13
II2) Autres propriétés optiques non-linéaires	16
II21) Génération de fréquence somme.....	16
II22) Oscillation Paramétriques optiques.....	17
II32) Effets électro-optiques.....	17
II231) Coefficients électro-optiques.....	18
II232) Comportement en température et en fréquence des coefficients E/O.....	18
III: Bilan des études spectroscopiques	19
III1) Symétrie de vibrations des modes pour la structure de KTP.....	20
III2) Spectroscopie infrarouge.....	20
III3) Diffusion Raman	22
III31) Spectre Raman de KTP à température ambiante	22
III32) Spectre Raman en fonction de la pression.....	23
III4) Conclusions et objet de notre étude.....	23
CHAPITRE B : Techniques expérimentales.....	25
I) Rappels des principes de mesure de spectroscopies optiques	26
I1) Rappels généraux sur la diffusion inélastique de lumière.....	26
I2) Principe de la spectroscopie de réflexion IR.....	27
II) Description des montages expérimentaux.....	29
II1) Montage de diffusion Raman	29
II1) Description du montage expérimental de diffusion Brillouin.....	30
II3) Dispositif de mesure de spectres IR de réflexion	32

CHAPITRE C: Elements de dynamique cristalline et traitement théorique du spectre basse fréquence.....	34
I: Eléments de dynamique cristalline	35
I1) Introduction.....	35
I3) Extension de shapiro et Axe (1973)	38
II : Traitement théorique du spectre Raman basse fréquence.....	41
II1) Fonction réponse du phonon.....	41
II2) Diffusion quasi-élastique.....	43
 CHAPITRE D :Etude des propriétés dynamiques du composé KTiOPO_4	47
I : Résultats expérimentaux et commentaires	47
I1) Résultats de la diffusion Raman	48
I11) Diagrammes de diffusion Raman de KTP	48
I12) Spectres Raman à température ambiante	49
I13) Spectres Raman basses températures.....	57
I132) Etude des spectres Raman à 10K en fonction des géométries de diffusion A et B.....	58
Spectres de configuration X(ZX)Z et X(ZX)Y	58
I14) Spectres de diffusion Raman et Brillouin au-dessus de l'ambiante.....	62
I15) Analyse des résultats de diffusions Brillouin et Raman en fonction de la température	67
I2) Résultats de la réflexion infrarouge	69
I125) Analyse des spectres de réflectivité à haute température	75
II: Analyse et discussion des résultats expérimentaux.....	80
III: Exploitation des résultats expérimentaux correspondant à la diffusion quasi-élastique	86
III1) Traitement numérique du spectre Raman basse fréquence.....	86
III2) Discussion des résultats.....	89
III3) Interprétation des résultats à haute température.....	92
IV) Analyse des spectres en termes de quasi-modes.....	94
IV2) Calcul des fréquences LO et discussion	97
IV3) Calcul des courbes de dispersion angulaire	102
 CHAPITRE E :Etude des propriétés vibratoires dans les autres systèmes isotopes de KTiOPO_4.....	109
I: Etude du cristal KTA	110
I1) Spectres Raman mesurés entre 10K et l'ambiante	111
I2) Analyse des spectres à 10K et 300K.....	113
I22) Analyse numérique de la consistance des modes internes de AsO_4	115
I3) Etude des spectres Raman de KTA au dessus de l'ambiante.....	118
I331) Choix de la fonction réponse.....	120
II : Etude des solutions des composés à base d'arséniates.....	126

III1) Spectre Raman des monocristaux CKTA, KRTA et KTA	126
III2) Spectres Raman de CKTA, KRTA à haute température	128
III : Etude des solutions solides des composés à base de phosphates (A1-xBxTiOPO4).....	130
III1) Comparaison des spectres de KTP, RTP et KRTP à 300K et 10K.....	130
III2) Spectres de RbTiOPO4 en fonction de la température	132
IV : Etude du cristal KTiOPO4AsO4 (KTPA).....	134
V : Synthèse des discussions des spectres des composés de la famille KTP	137
V1) Discussion des spectres à 10K et 300K.....	137
V2) Discussion des mesures de diffusion Raman en fonction de la température dans les composés de la famille KTP.....	138
- Modes basse fréquence	139
CHAPITRE F :Relation entre la diffusion Raman et les effets optique non-linéaire	142
1) Généralités et rappels théoriques	143
II1) Relation entre les coefficients des tenseurs de susceptibilité NL et électro-optique (E/O)	143
12) Modèle anharmonique de Garret-Robinson (1966)	143
13) Comportement en fréquence des coefficients E/O linéaires	145
2) Calcul des contributions des modes de TiO6 aux coefficients E/O de KTP	146
21) Relation entre la diffusion Raman et les effets ONL.....	146
22) Contribution du réseau au coefficient E/O	149
221) Sections efficaces de diffusion Raman des modes TiO6 dans KTP	149
23) Discussion des résultats et conclusion.....	155
3) Calcul des polarisabilités non-linéaires de KTP	156
31) Le modèle de charge de liaison de Levine.....	156
32) Modification du modèle de Levine: lien entre le modèle de charge de liaison et le modèle de force de liaison.	159
33) Calcul des coefficients de Miller des liaisons de KTP.....	161
34) Discussion des résultats et conclusion.....	163
CONCLUSION.....	164
ANNEXE	167

RESUME

Le travail présenté dans ce mémoire de thèse s'intitule: "Contribution à l'étude des propriétés dynamiques et optiques non-linéaires des ferroélectriques de la famille KTiOPO_4 par spectroscopie optique". Il consiste en une étude systématique des propriétés vibratoires du composé ferroélectrique l'orthophosphate de titanyl de potassium KTiOPO_4 (KTP) et de certains de ses composés isostructuraux. Cette famille de substances présente un immense intérêt technologique de par ses propriétés non-linéaires exceptionnelles utilisées dans la conversion de fréquences et la modulation électro-optique.

La première phase du travail correspond à une étude par spectroscopie infra-rouge (IR), Brillouin et Raman du cristal KTP entre 7 et 300K d'une part et les hautes températures d'autre part pour différentes configurations géométriques de mesure. Les spectres sont analysés en termes de mode de vibration internes et externes et par la prise en compte des interactions électrostatiques qui se traduisent par des mélanges de modes décrits par le modèle de Shapiro et Axe (1972).

Les spectres haute température mettent en évidence une forte diffusion quasi-élastique anisotrope accompagnant le mode de vibration basse fréquence; cette diffusion est interprétée par des modèles de relaxation diélectrique de type Debye qui a pu être connectée à la dynamique de conduction ionique.

Le même type de travail est appliqué aux composés isostructuraux tels que $\text{KTiOPO}_4\text{AsO}_4$, les orthophosphates $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{TiOPO}_4$ et les orthoarséniates $\text{A}_{1-y}\text{B}_y\text{TiOAsO}_4$ (avec $0 < x, y < 1$).

La dernière étape est consacrée à l'étude permettant de relier les efficacités Raman des modes les plus polaires déduites des spectres IR aux coefficients électro-optiques d'une part et d'évaluer sur la base du modèle de Levine la contribution des différentes liaisons de KTP aux non-linéarités optiques en l'occurrence à l'indice de Miller d'autre part.

Mots Clés

Diélectrique

Electro-optique

Ferroélectrique

KTP

Optique non-linéaire

Relaxation

Spectroscopie Raman

Spectroscopie Brillouin

Spectroscopie IR