



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

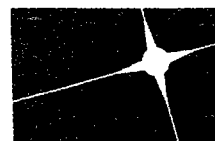
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

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



UNIVERSITE DE METZ

Laboratoire
Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques
 Centre Lorrain d'Optique et d'Electronique des Solides
 U.F.R. Sci. F.A.



Supélec

Ecole doctorale PROMEMA

THESE

présentée à l'UNIVERSITE de METZ par

Pascal NEY

Pour obtenir le grade de **DOCTEUR D'UNIVERSITE**Spécialité : **PHYSIQUE**

ETUDE DE L'ORIGINE DES PROPRIETES ELECTROOPTIQUES ET OPTIQUES NON LINEAIRES DU METABORATE DE BARYUM (β -BaB₂O₄) PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Soutenue le 25 Novembre 1998 devant la commission d'examen constituée de :

D. VIVIEN	Professeur à l'ENSCP de Paris (Président)
J. ETCHEPARE	Directeur de recherches CNRS à L'ENSTA et X à Palaiseau (Rapporteur)
P. JULLIEN	Maître de Conférences à l'Université de Dijon (Rapporteur)
K. POLGÁR	Chargée de recherches à Budapest (Examineur)
A. MAILLARD	Professeur à l'Université de Metz (Co-encadrant de Thèse)
M. FONTANA	Directeur de Thèse

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



022 282327 0

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

Tél : 03 87 75 96 00

Fax : 03 87 75 96 01

S'IL N'Y A PAS DE SOLUTION
C'EST QU'IL N'Y A PAS DE PROBLÈME.

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE SCIENCES ET TECHNOLOGIES - METZ.	
N° Inv.	19981325
Cote	S/M3 98/64
Loc.	Magasin
Cat.	

A mes Parents
A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au laboratoire matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques du Centre Lorrain d'Optique et Electronique des Solides de Metz.

Je remercie très sincèrement Monsieur le Professeur M. FONTANA de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et d'avoir accepté de diriger ces recherches. Marc, saches que tes compétences scientifiques, ton esprit critique (toujours constructif) m'ont énormément apportés tout au long de cette thèse. Je tiens également à te remercier pour tes qualités humaines et tes conseils lors de la rédaction de ce mémoire.

J'exprime mes plus sincères remerciements à Monsieur A. MAILLARD pour avoir accepté de co-encadrer cette thèse. Alain, un immense merci pour ta disponibilité, ton aide scientifique et morale. Je te suis également très reconnaissant de m'avoir transmis ton expérience et conseiller lors de la réalisation du banc de mesure interférométrique.

Je remercie également Madame K. POLGÁR, Chercheur au Research Laboratory for Crystal Physics de l'Académie des Sciences de Hongrie, de m'avoir fournie des cristaux d'excellentes qualités optiques m'ayant permis de mener cette étude. Katalin, merci de m'avoir communiqué les renseignements et montrer les différentes étapes concernant l'élaboration de ces composés lors de mes visites de votre laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur J. ETCHEPARE, Directeur de Recherches au CNRS (Palaiseau), ainsi que P. JULLIEN, Maître de Conférences à l'Université de Bourgogne (Dijon), pour avoir bien voulu juger cette thèse et d'en avoir accepté, malgré leurs nombreuses occupations, la tâche de rapporteur.

Je suis particulièrement honoré de la participation au jury de Monsieur le Professeur D. VIVIEN, Directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide (Paris). J'espère me montrer digne de l'intérêt qu'il porte à mon travail.

Merci à J.C. PETIT (Technicien) pour m'avoir aidé lors de la réalisation du banc de mesures que j'ai pu développer lors de mon travail de thèse. Merci à J. ZAYER (Secrétaire) pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie très chaleureusement tous mes collègues du M.O.P.S. pour la bonne ambiance qu'ils font régner au Laboratoire.

Patch, merci de t'être tant occupé de moi et de m'avoir permis de ne pas avoir de problèmes financiers au début de ma thèse.

Régine, merci beaucoup de tes conseils et de l'intérêt que tu as porté à mon travail.

Enfin, durant ces quelques années, j'ai eu la chance de rencontrer des personnes que j'apprécie et que je n'oublierai pas :

Fred, Le Vosgien, Pat, Claude, Régis, JP, Enzo, Youss, Karima et bien sûr les doctorants de Supélec (Delphine, Catherine, Nicolas et Gilles).

RESUME

La phase basse température du métaborate de baryum (β -BBO) présente des propriétés optiques non linéaires (ONL) intéressantes comme par exemple un large domaine de transparence et un seuil de dommage à la radiation Laser très élevé.

Le travail présenté dans ce mémoire est destiné à l'étude de l'origine des propriétés électrooptiques (EO) et ONL de β -BBO.

Un nouveau banc de mesure de coefficients EO, reposant sur un interféromètre de Michelson et utilisant un modulateur EO, a été développé durant le travail de thèse. La technique expérimentale permet alors de déterminer les coefficients EO de β -BBO à partir desquels les contributions ioniques peuvent être déduites. La comparaison des coefficients EO ioniques et électroniques met en évidence des comportements très différents.

L'origine microscopique de ces comportements est analysée à partir des résultats de la diffusion Raman qui permet d'accéder aux fréquences et aux intensités des vibrations du réseau cristallin. Ainsi, après avoir réalisé une affectation complète des modes de vibration de β -BBO, il est possible de relier chaque coefficient EO à un type de mode Raman.

L'établissement d'un modèle permet alors d'associer les coefficients EO aux caractéristiques des modes de vibrations. Les différentes contributions ioniques et électroniques sont évaluées sous forme de rapports calculés à partir des données de la diffusion Raman. La correspondance entre les résultats obtenus par des mesures directes et ceux évalués à partir des modes de vibrations prouve la validité à la fois du modèle et de la méthode d'évaluation des contributions aux coefficients EO à partir des données Raman. Une étude approfondie est alors menée pour identifier les mouvements engendrant l'apparition des raies Raman et pour remonter aux mécanismes responsables des effets EO et ONL.

Ainsi, seuls les anneaux $(B_3O_6)^{3-}$ prennent part aux mécanismes EO et ONL de β -BBO. Les translations de ces anions dans le plan normal à l'axe optique et les flexions des anneaux sont les principaux mouvements intervenant dans les coefficients r_{51} et r_{22} . La déformation des nuages électroniques engendrée par la distorsion de l'anneau permet d'expliquer les valeurs des contributions électroniques de r_{51} et r_{22} . Enfin, les coefficients r_{13} et r_{33} sont analysés à partir des mouvements vibratoires suivant l'axe optique.

Mots clés

Borates – β -BBO – Electrooptique – Optique non linéaire – Interféromètre de Michelson – Spectroscopie Raman – Susceptibilité optique non linéaire – Modes de vibration

PLAN

Avant Propos

1

CHAPITRE I : Présentation de deux composés de la famille des Borates : β -BBO et LBO

I.1 Historique	5
I.2 Croissances des cristaux étudiés	5
I.2.1 Le métaborate de baryum (β -BBO)	5
I.2.2 Le triborate de lithium LBO)	7
I.3 Propriétés structurales et physiques	8
I.3.1 β -BBO	8
I.3.2 LBO	10
I.3.3 Propriétés de β -BBO et LBO	12
I.4 Propriétés linéaires	13
I.5 Propriétés non linéaires	14
I.6 Propriétés tensorielles	15
I.7 Conclusion	17

CHAPITRE II : Mesure des coefficients électrooptiques et évaluation des contributions aux coefficients EO de β -BBO

II.1 Introduction	19
II.2 Principe de la technique interférométrique de mesure de coefficients EO	21
II.2.1 Description de l'interféromètre de Michelson adapté aux mesures EO	21
II.2.2 Principe de mesure des coefficients EO	22
II.3 Mesure des coefficients EO de β -BBO	25
II.3.1 Mesure de r_{13}	25
II.3.1.a Conditions expérimentales	25
II.3.1.b Résultats expérimentaux	26
II.3.2 Mesure de r_{33}	28
II.3.2.a Conditions expérimentales	28
II.3.2.b Résultats expérimentaux	29
II.3.3 Mesure de r_{22}	31
II.3.3.a Conditions expérimentales	31
II.3.3.b Résultats expérimentaux	31
II.3.4 Mesure de r_{51}	33
II.3.4.a Conditions expérimentales	34
II.3.4.b Résultats expérimentaux	35
II.4 Contribution haute fréquence au coefficient EO (r^S)	37
II.4.1 Contribution acoustique	37
II.4.2 Principe de mesure de r^S	37
II.4.2.a Application d'une contrainte mécanique	37
II.4.2.b Application d'une contrainte électrique	38
II.4.3 Evaluation de r^S	39
II.5 Contribution ionique au coefficient EO	41
II.6 Conclusion	41

CHAPITRE III : Etude de β -BBO par spectroscopie Raman

III.1 Introduction	44
III.2 Relations entre les coefficients EO et les modes de vibration Raman	45
III.2.1 Rappels de diffusion Raman	45
III.2.2 Résultats de l'analyse de symétrie	47
III.3 Assignement des modes de vibration	49
III.3.1 Détermination des modes actifs en spectroscopie Raman	49
III.3.2 Traitement des sources d'erreurs d'assignement	51
III.3.2.a Effet de contamination	51
III.3.2.a Effet isotopique	52
III.3.3 Analyse des spectres Raman	54
III.3.3.a Séparation des modes externes et internes	54
III.3.3.b Polarisabilité des modes E	55
III.3.4 Résultats de l'assignement des raies Raman	56
III.4 Assignement des modes TO et LO	58
III.4.1 Cas des modes A_1	58
III.4.2 Cas des modes E	59
III.5 Détermination de la force d'oscillateur des modes de vibration	62

CHAPITRE IV : Modèle reliant les propriétés EO et de diffusion Raman dans β -BBO

IV.1 Introduction	66
IV.2 Contributions à l'effet EO	66
IV.3 Eléments de diffusion Raman	67
IV.4 Modèle	68
IV.4.1 Expressions générales	68
IV.4.2 Rapports de coefficients EO	68
IV.5 Application à β -BBO	69
IV.5.1 Calcul du rapport des contributions ioniques r_{22}/r_{51}	70
IV.5.2 Calcul du rapport des contributions ioniques et électroniques	71
IV.5.2.a Cas du coefficient r_{22}	71
IV.5.2.b Cas du coefficient r_{51}	72
IV.6 Conclusion	73

CHAPITRE V : Origine des mécanismes EO et ONL dans β -BBO

V.1 Validation du modèle	76
V.2 Mouvements vibratoires de β -BBO	77
V.3 Origine des mécanismes EO et ONL	81
V.3.1 Origine des coefficients r_{22} et d_{22}	81
V.3.2 Origine des coefficients r_{51} et d_{15}	81
V.3.3 Origine des coefficients r_{13} , r_{33} , d_{31} et d_{33}	82

Conclusions générales et perspectives

85

Annexe A : Description et validation du banc interférométrique et de la technique de mesure de coefficients EO

A.1 Principe de l'interféromètre de Michelson	A-2
A.2 Principe de l'interféromètre de Michelson adapté à la mesure de coefficient EO	A-3
A.2.1 Description du banc interférométrique	A-5
A.2.2 Fonction de transfert de l'interféromètre de Michelson	A-6
A.3 Protocole de mesure et expressions des différences de marche	A-7
A.4 Expression du coefficient EO	A-9
A.4.1 Relations générales en statique	A-9
A.4.2 Calcul des incertitudes	A-11
A.4.3 Détermination du signe du coefficient EO	A-13
A.4.3.a Par effet pyroélectrique	A-13
A.4.3.b Par effet piézoélectrique	A-14
A.5 Avantages et inconvénients de cette méthode	A-14
A.6 Mesures en dynamiques	A-15
A.7 Validation de la technique	A-16
A.7.1 Conditions expérimentales	A-16
A.7.2 Résultats expérimentaux	A-17
A.7.3 Comparaison avec d'autres résultats	A-20
A.7.3.a Mesures en dynamique	A-20
A.7.3.b Mesure à partir du banc à une onde de type Sénarmont	A-21
A.7.3.c Comparaison avec les résultats de la littérature	A-21
A.8 Origine de la dérive des points expérimentaux	A-22
A.9 Configuration expérimentale spécifique	A-24
A.9 Autres résultats expérimentaux	A-24
A.10 Autres résultats expérimentaux	A-27
A.11 Perspectives de développement	A-28

Annexe B : Théorie et dispositif expérimental de la diffusion Raman et résultats de l'étude de β -BBO

B.1 Principe de l'effet Raman	B-2
B.2 Théorie classique	B-3
B.3 Dispositif expérimental	B-4
B.4 Résultats expérimentaux	B-5
B.4.1 Caractéristiques des modes TO purs	B-6
B.4.1.a Modes $E(c)$	B-6
B.4.1.b Modes $E(d)$	B-7
B.4.2 Caractéristiques des modes TO et LO	B-8
B.4.2.a Cas des modes $E(c)$	B-8
B.4.2.b Cas des modes $E(d)$	B-9
B.4.2.c Cas des modes $A_1(a)$	B-9

Annexe C : Relations entre les coefficients EO et ONL et les caractéristiques des modes de vibrations obtenues par diffusion Raman

C.1 Analyse de l'effet EO	C-2
C.1.1 Equation fondamentales	C-2
C.1.2 Expressions du coefficient EO selon le domaine de fréquence	C-3
C.1.2.a Fréquence du champ de modulation inférieure aux fréquences de résonance acoustiques ($\omega_m < \omega_a$)	C-4
C.1.2.b Fréquence du champ de modulation comprise entre les fréquences de résonance acoustiques et optiques ($\omega_a < \omega_m < \omega_o$)	C-5
C.2 Résultats de diffusion Raman	C-6
C.3 Modèles	C-8
C.3.1 Modèle associé aux modes TO	C-8
C.3.2 Modèle associé aux modes LO	C-9

Annexe D : Etude des propriétés EO de LBO à partir de l'application du modèle

D.1 Etude Raman de LBO	D-2
D.1.1 Analyse de symétrie	D-2
D.1.2 Résultats expérimentaux	D-2
D.2 Evaluation des contributions EO de LBO	D-6
D.3 Conclusions	D-8

Références bibliographiques

AVANT PROPOS

AVANT PROPOS

Les propriétés des radiations laser sont déjà largement utilisées dans de nombreuses applications, mais seules des parties limitées du spectre optique peuvent être directement produites. Grâce à l'optique non linéaire (ONL), le rayonnement optique peut être converti d'une fréquence en une autre, augmentant ainsi la plage des applications possibles.

En général, un bon matériau pour l'ONL doit être optiquement transparent au rayonnement laser incident et généré, posséder des coefficients non linéaires suffisamment élevés, permettre le mélange de phase, supporter les intensités laser sans dommage et être stable chimiquement.

Depuis 1961, date de la découverte de la génération de seconde harmonique (GSH) dans les cristaux [Franken, 1961], plus d'une centaine de matériaux ONL ont été découverts comme par exemple les isomorphes d'ADP (KDP, ADA, CDA,...), les ferroélectriques de formules de types ABO_3 ($LiIO_3$, $KNbO_3$, $LiNbO_3$,...), KTP ou encore les composés de la famille des Borates (BBO, LBO,...).

Ces deux derniers cristaux, découverts en 1984 et 1986, sont reconnus pour avoir de nombreuses propriétés uniques et parfois supérieures aux autres matériaux dans de nombreuses applications.

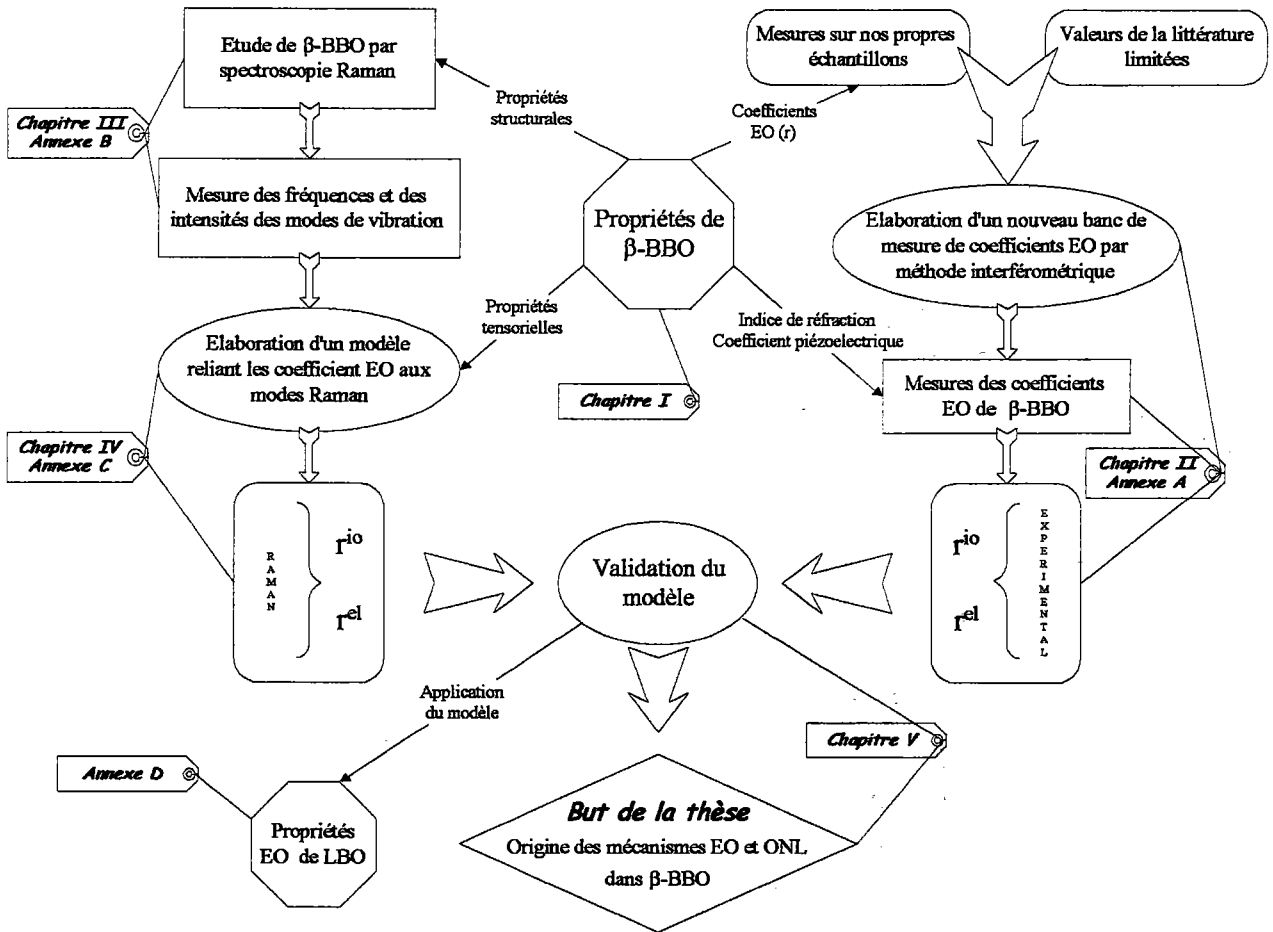
Cependant, l'origine des propriétés ONL dans les Borates n'a été jusqu'à présent que peu étudiée. Seuls des travaux comparatifs entre les différentes structures internes composant les Borates ont été effectués [Chen, 1993]. Ils n'ont permis d'établir que certaines relations qualitatives entre les coefficients non linéaires et les propriétés structurales des Borates.

Le travail de thèse, effectué au laboratoire MOPS (Matériaux Optiques à Propriétés Spécifiques), aborde les thèmes suivants :

- *La synthèse de matériaux nouveaux pour l'ONL.*
- *La mise au point de techniques de caractérisation nouvelles.*
- *La compréhension des mécanismes physiques à l'origine des propriétés ONL.*

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but de déterminer les origines des propriétés électrooptiques (EO) et ONL de la phase basse température du métaborate de baryum (β -BBO).

Les différentes parties de l'étude sont résumées par l'organigramme ci-dessous, dans lequel r^{io} et r^{el} représentent les contributions ioniques et électroniques aux coefficients EO.



Les Borates utilisés lors de cette étude proviennent d'une collaboration avec le *Research Laboratory for Crystal Physics* de l'Académie des Sciences de Budapest. Les cristaux d'excellente qualité optique ont été élaborés et mis en forme par Katalin Polgár et Ágnes Péter.

Le premier chapitre rappelle les principaux résultats de la littérature sur β -BBO et LBO (Chapitre I). La première partie de ce mémoire est donc destinée à une présentation des techniques de fabrication des cristaux étudiés ainsi que de leurs propriétés structurales, physiques et optiques.

Afin de déterminer les coefficients EO, un nouveau banc de mesures a été conçu et développé durant le travail de thèse. La comparaison des différentes contributions (ioniques et électroniques) révèle alors des comportements très variés dont l'origine n'est pas connue (**Chapitre II**).

Les comportements EO et ONL sont étudiés à partir des données microscopiques relatives aux modes de vibrations du réseau cristallin obtenues à partir de la spectroscopie Raman. Par conséquent, une étude complète de β -BBO (**Chapitre III**) est effectuée pour d'une part d'attribuer correctement tous les modes de vibrations et d'autre part pour déterminer les fréquences et les intensités de ces modes.

Les résultats Raman sont alors utilisés pour évaluer les coefficients EO ioniques et électroniques via un modèle (**Chapitre IV**). Celui-ci permet alors de relier les différentes contributions des coefficients EO aux vibrations et aux déformations du réseau cristallin de β -BBO.

Finalement, la comparaison des différentes contributions obtenues par des mesures EO directes avec celles déduites à partir de la diffusion Raman permet de valider le modèle (**Chapitre V**). Il est alors possible de relier chaque coefficient EO à des modes de vibration du réseau et d'expliquer l'origine des mécanismes intervenant dans les propriétés EO et ONL dans β -BBO.

Pour l'intérêt et la lisibilité de ce mémoire, de nombreux aspects du travail de thèse ont été placés en annexes.

L'**Annexe A** présente en détail le banc interférométrique ainsi que le protocole de mesure et les équations permettant le calcul des coefficients EO. Elle démontre également la validation de cette nouvelle technique sur un cristal de Niobate de Lithium (LiNbO_3) et expose les résultats obtenus sur d'autres matériaux.

L'**Annexe B** décrit des éléments concernant la théorie et la technique de la diffusion Raman. Elle présente également les spectres et les données des modes de vibrations utilisés lors du calcul des contributions aux coefficients EO.

L'**Annexe C** retrace toutes les étapes de l'établissement du modèle reliant les coefficients EO aux propriétés dynamiques déduites à partir de la diffusion Raman.

L'**Annexe D** expose les résultats de l'analyse Raman et de l'application du modèle à LBO.

CHAPITRE I

PRESENTATION DE DEUX COMPOSES DE LA FAMILLE DES BORATES : β -BBO et LBO

Ce chapitre décrit dans un premier temps les techniques de fabrication des matériaux étudiés dans ce mémoire. Puis, les propriétés caractérisant β -BBO et LBO sont présentées et comparées avec celles d'autres cristaux non linéaires.

I.1 Historique

La plupart des composés de la famille des Borates présentent des propriétés intéressantes pour l'optique non linéaire (ONL) comme par exemple un large domaine de transparence qui s'étend de l'infrarouge (IR) à l'ultraviolet (UV) ou un seuil de dommage très élevé au radiation laser.

Historiquement, c'est dans les années 1970 qu'un groupe de recherche chinois dirigé par le Professeur C.T. CHEN a établi la "théorie du groupe anionique". Ce modèle permet le calcul des propriétés macroscopiques (ex : susceptibilités ONL $\chi^{(2)}$) à partir des propriétés microscopiques des molécules ou groupes constituants.

De 1979 à 1984, une centaine de cristaux à base de bore et d'oxygène ont été synthétisés et classés en fonction de leurs structures internes en une dizaine de sous-familles [Chen, 1993]. Le calcul systématique des susceptibilités ONL des différents groupes anioniques est à l'origine de la découverte de nouveaux cristaux pour l'ONL dont les plus connus sont le métaborate de baryum (β -BaB₂O₄ ou β -BBO), dans sa phase basse température, et le triborate de lithium (LiB₃O₅ ou LBO), découverts respectivement en 1984 [Chen, 1985] et 1986 [Chen, 1989a].

I.2 Croissance des cristaux étudiés

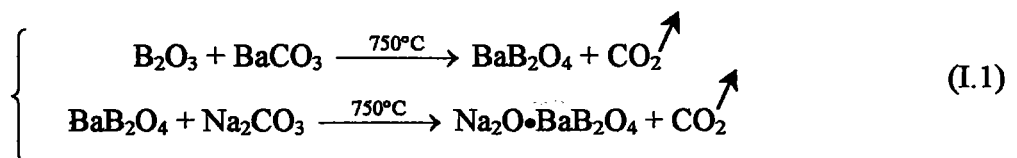
Concernant les cristaux étudiés dans le cadre de ce travail, leur croissance, orientation, coupe et polissage ont été effectués au *Research Laboratory for Crystal Physics* de l'Académie des Sciences de Budapest par Katalin Polgár et Ágnes Péter.

I.2.1 Le métaborate de baryum (β -BBO)

Les différentes techniques permettant la fabrication du métaborate de baryum sont la croissance en solution haute température [Feigelson, 1989] et par Czochralski [Kouta, 1991].

Dans notre cas, la croissance en solution haute température a été utilisée à partir d'un bain fondu contenant un mélange de BaB₂O₄ et de BaB₂O₄•Na₂O [Polgár, 1991].

Les poudres de départ sont obtenues par synthèse en phase solide à partir des réactions suivantes :



Le diagramme de phase utilisé (Figure I.1) représente le système pseudobinaire BaB_2O_4 - Na_2O . Il permet de constater que β -BBO peut être cristallisé à partir d'une solution contenant de 22 à 31 % de mole de Na_2O pour une température supérieure à 755°C .

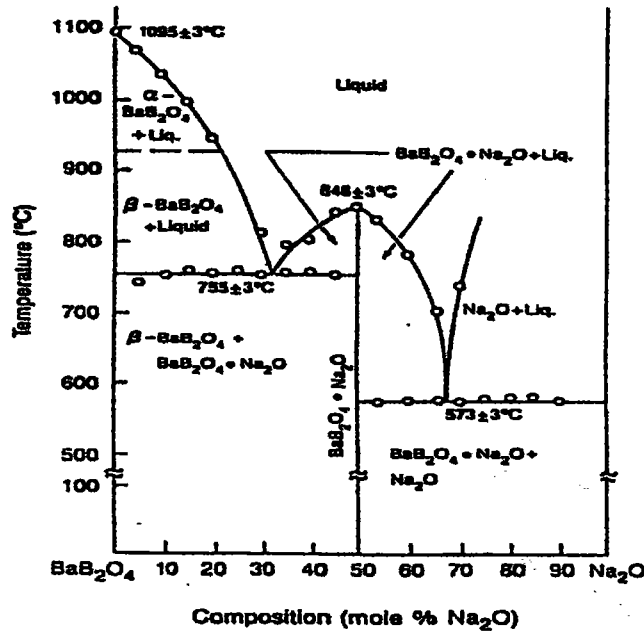


Figure I.1 : diagramme de phase utilisé lors de la fabrication de β -BBO

La croissance du cristal s'effectue à partir d'un germe de β -BBO déjà orienté suivant l'axe Z. 1,2 kg de produit de départ, placé dans un creuset en platine, fournit, après tirage de 0,2 mm par jour et à raison de 5 rotations par minute, une boule de cristal d'environ 140 g (Photo I.1).

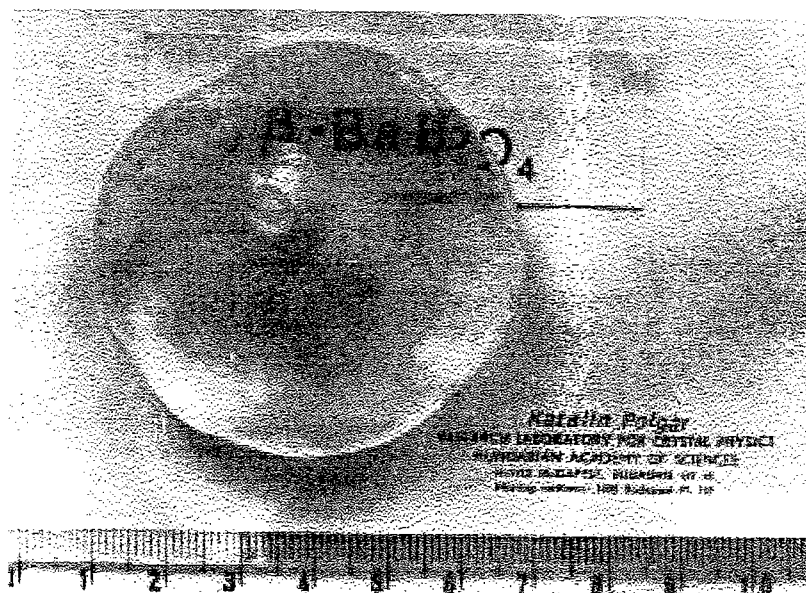
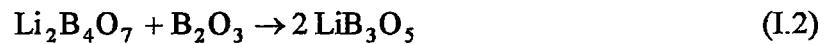


Photo I.1 : Boule de cristal de β -BBO obtenue par tirage en solution haute température

Un cristal est alors obtenu par utilisation des méthodes standard de coupe, polissage et d'orientation par rayons X avec une précision de $0,5^\circ$. Le polissage est de qualité optique alors que le parallélisme des faces varie selon les échantillons de 2 à 10 dixième de degré.

I.2.2 Le triborate de lithium (LBO)

Comme pour β -BBO, la croissance en solution haute température [Ukachi, 1992] est celle donnant les meilleurs résultats. La synthèse en phase solide est effectuée à partir du tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou LTB) et de B_2O_3 suivant une réaction comptant 4 étapes et pouvant atteindre 450°C :



Lors de la croissance, la température appropriée pour obtenir un cristal de LBO est située entre 834 et 700°C [Zhao, 1990] (Figure I.2).

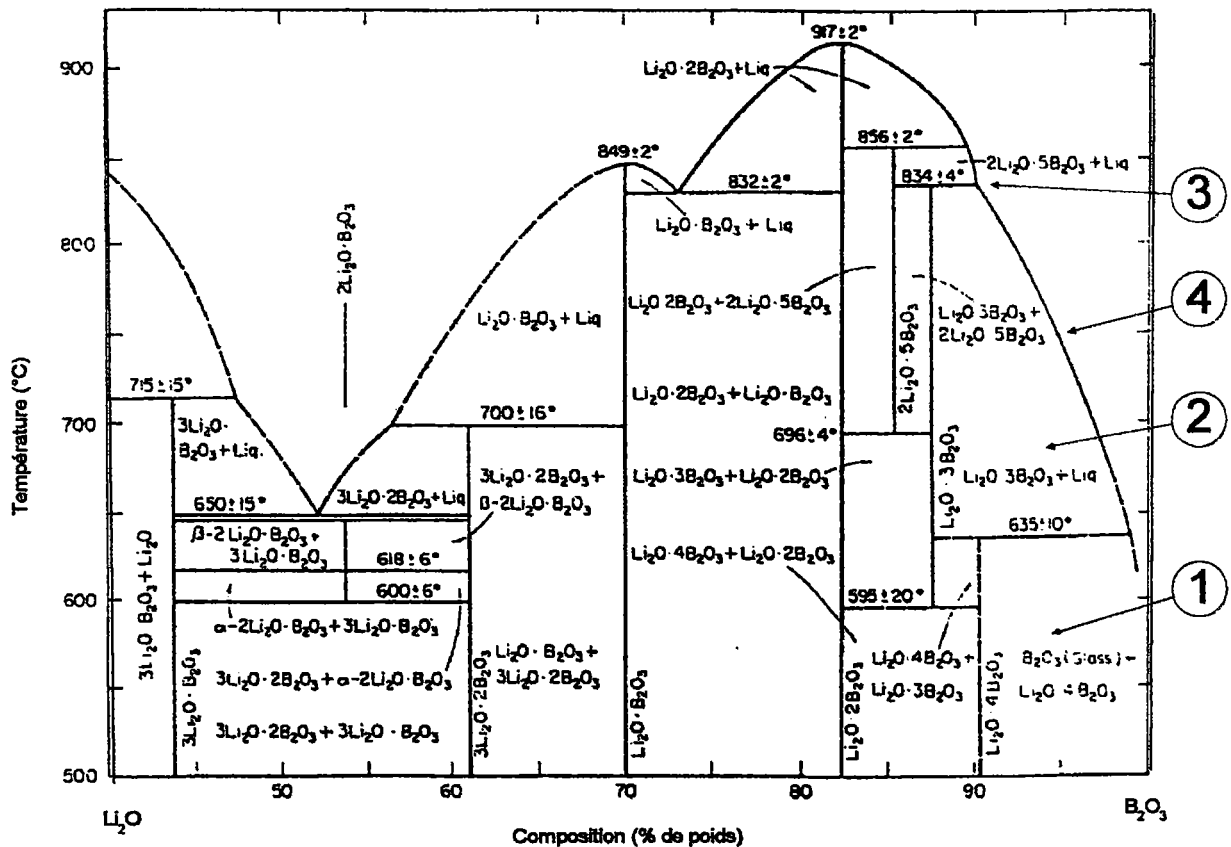


Figure I.2 : Diagramme de phase utilisé lors de la fabrication de LBO

Les différentes étapes de la croissance de LBO sont décrites par :

- ① La composition de départ constituée de $\text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ est chauffée jusqu'à atteindre la zone ② qui contient à la fois des composés liquides et solides.
- ② Le mélange est chauffé jusqu'à devenir totalement liquide vers 834 °C.
- ③ Le tirage du cristal de LBO débute en ce point.
- ④ Pendant le tirage, la composition du bain change en suivant la ligne ④. La croissance du triborate de lithium s'achève vers 700 °C pour des raisons de temps et de pureté de la composition.

La croissance peut s'effectuer suivant les axes [001], [100] ou [110] et dure 20 jours avec un tirage de 0,1 à 0,2 mm par jour et des rotations de 3 à 5 tours par minute. La plus grande boule de cristal obtenue a un diamètre de 50 mm et une masse de 60 g (Photo I.2).

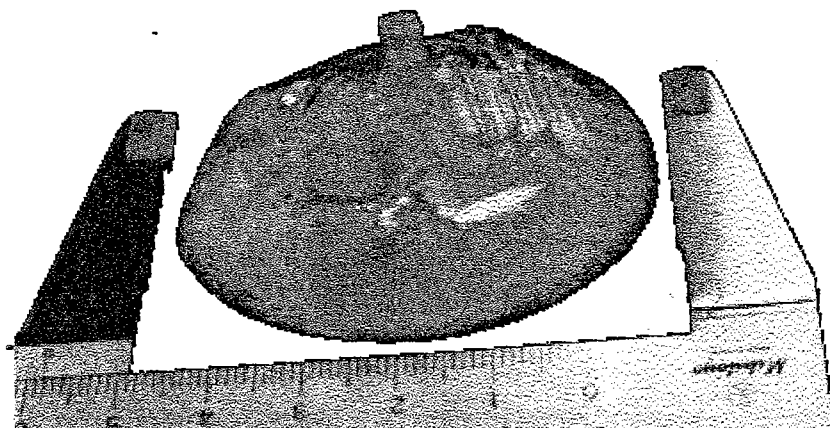


Photo I.2 : Boule de cristal de LBO obtenue par tirage en solution haute température

I.3 Propriétés structurales et physiques

I.3.1 β -BBO

Le métaborate de baryum existe sous deux formes. La phase haute température (α -BBO) est centrosymétrique et ne présente donc pas de propriétés non linéaires du premier ordre ($\chi^{(2)}$).

La phase basse température (β -BBO) étudiée dans ce mémoire possède une structure caractérisée par des groupes annulaires quasi plans (B_3O_6)³⁻ (Figure I.3).

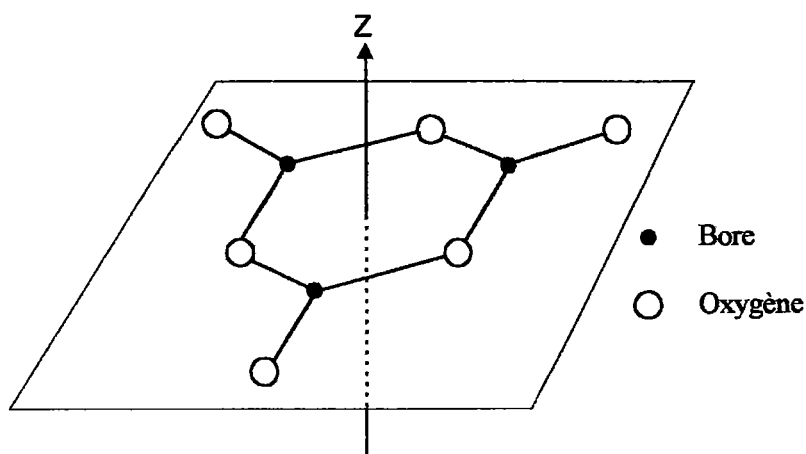


Figure I.3 : Représentation de l'anion $(B_3O_6)^{3-}$

β -BBO cristallise dans le groupe d'espace $R3c$ ($3m$) et possède une structure rhomboédrique. Chaque maille élémentaire contient 6 unités BaB_2O_4 , soit 4 groupes anioniques $(B_3O_6)^{3-}$ ou encore 42 atomes par maille [Mighell, 1966].

Les anneaux, construits à partir de 3 triangles coplanaires (BO_3), sont empilés perpendiculairement à l'axe d'ordre 3 (Figure I.4).

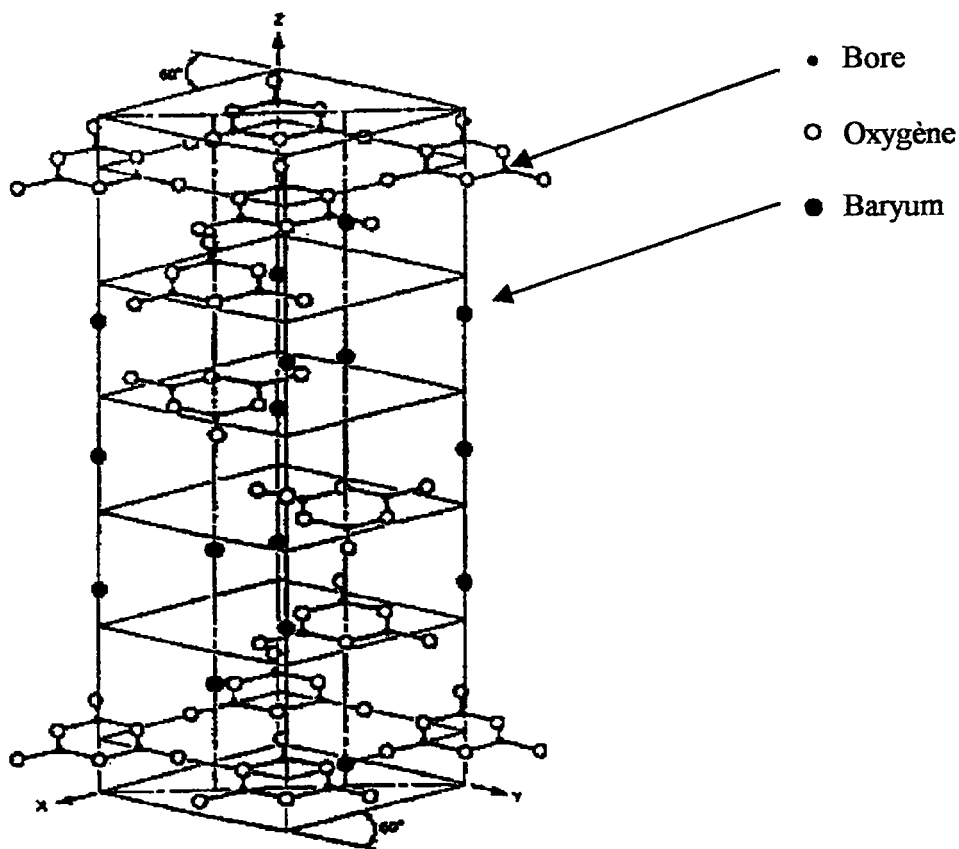


Figure I.4 : Arrangement des anneaux $(B_3O_6)^{3-}$ dans la maille élémentaire de β -BBO

[Feigelson, 1989]

Suivant les plans cristallins, ces anneaux sont désorientés de 180° les uns par rapport aux autres alors que dans un même plan, ils sont parallèles entre eux (Figure I.5).

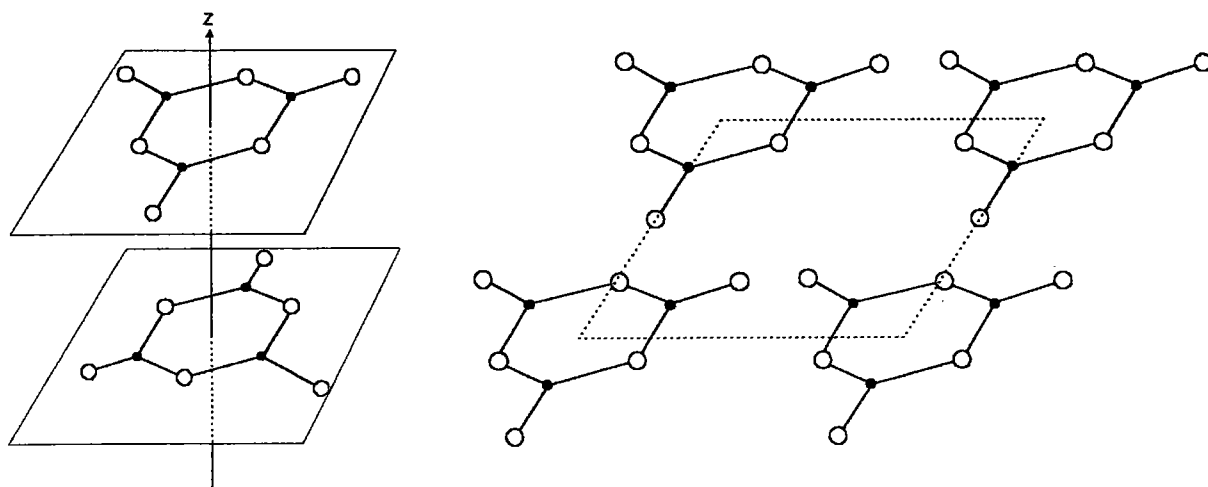


Figure I.5 : Représentation de l'arrangement des anneaux dans deux plans cristallins différents (à gauche) et dans un même plan (à droite)

I.3.2 LBO

LBO, quant à lui, est un cristal orthorhombique appartenant au groupe d'espace $Pna2_1$ ($mm2$). Il est construit comme un réseau de groupe $(B_3O_7)^{5-}$ et de cations Li^+ logés dans des sites interstitiels de symétrie C_1 [Radaev, 1992].

Le groupe anionique $(B_3O_7)^{5-}$ est dérivé de celui de $(B_3O_6)^{3-}$ par substitution d'un des trois trièdres (BO_3) par un tétraèdre (BO_4) (Figure I.6).

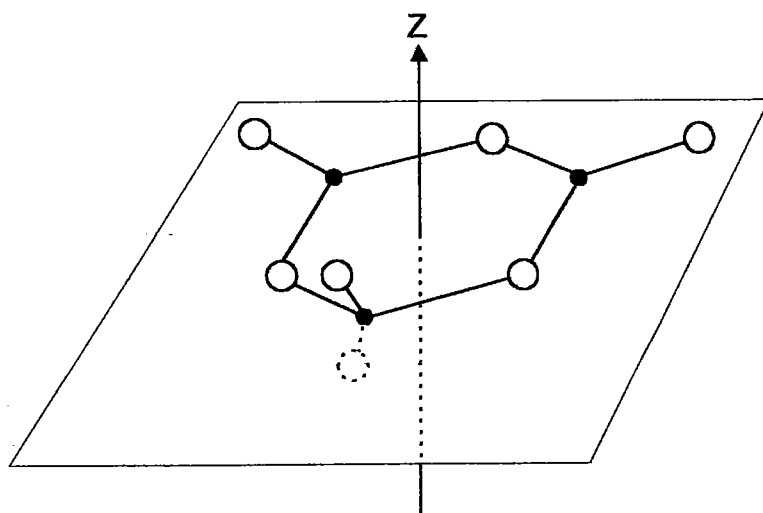


Figure I.6 : Description de l'anion $(B_3O_7)^{5-}$

La maille élémentaire de LBO est composée de 4 unités LiB_3O_5 soit 36 atomes. Elle est décrite par la projection des atomes du réseau dans les plans (100), (010) et (001) (Figure I.7).

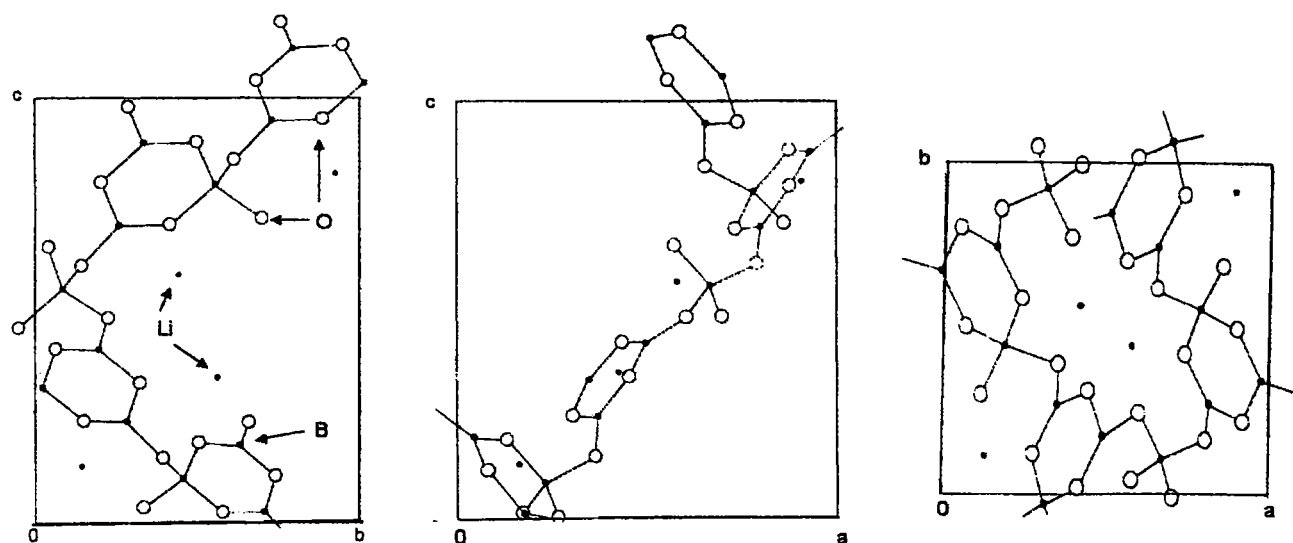


Figure I.7 : Arrangement des anions $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ et des cations Li^+ dans la maille élémentaire de LBO [Zhao, 1990]. Les figures représentées de gauche à droite correspondent aux projections respectivement dans le plan (100), (010) et (001)

Le long de l'axe c , les anions $(\text{B}_3\text{O}_7)^{5-}$ sont reliés entre eux par des liaisons Bore-Oxygène qui forment une structure en spirale.

La structure de LBO révèle également des canaux parallèles à l'axe c contenant les cations Li^+ (voir projection suivant le plan (001)). Ceux-ci sont à l'origine d'une conduction ionique le long de l'axe Z [Radaev, 1992].

I.3.3 Propriétés de β -BBO et LBO

Les principales propriétés structurales et physiques de ces cristaux sont réunies dans le Tableau I.1.

	β -BBO	LBO
Groupe ponctuel	3m [Liebertz, 1983]	mm2 [Chen, 1989a]
Groupe d'espace	R3c [Liebertz, 1983]	Pna2 ₁ [Chen, 1989a]
Paramètres de maille (nm)	Représentation hexagonale : a = b = 1,2519 c = 1,2723 Z = 6 [Fröhlich, 1984]	a = 0,8447 b = 0,7379 c = 0,51408 Z = 2 [Radaev, 1992]
Température de fusion (°C)	"congruent" 1095 ± 5 [Chen, 1985]	"incongruent" 834 [Chen, 1989a]
Température de transition de phase (°C)	$\alpha \rightarrow \beta$: 925 ± 5 [Chen, 1985]	Aucune
Homogénéité optique optimale (/cm)	$\delta n \approx 10^{-6}$ [Ling, 1991]	$\delta n \approx 10^{-6}$ [Chen, 1989a]
Masse volumique (g/cm ³)	$\rho = 3,83$ [Guo, 1989]	$\rho = 2,47$ [Radaev, 1992]
Coefficient d'absorption linéaire à 1064 nm (%/cm)	< 0,1 [Ling, 1991]	< 0,1 [Ling, 1991]

Tableau I.1 : Comparaison des propriétés structurales et physiques de β -BBO et LBO

β -BBO et LBO sont également faiblement solubles dans l'eau, chimiquement stables et possèdent de bonnes propriétés mécaniques facilitant la découpe et le polissage [Chen, 1985], [Chen, 1989a].

I.4 Propriétés linéaires

Les propriétés optiques linéaires, diélectriques et piézoélectriques de β -BBO et LBO sont présentées dans le Tableau I.2.

	β-BBO		LBO	
	$\lambda = 514 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$	$\lambda = 514 \text{ nm}$	$\lambda = 633 \text{ nm}$
Indices de réfraction	$n_o = 1,676$	$n_o = 1,667$	$n_x = 1,579$	$n_x = 1,574$
	$n_e = 1,556$	$n_e = 1,549$	$n_y = 1,608$	$n_y = 1,601$
			$n_z = 1,623$	$n_z = 1,616$
	<i>[Eimerl, 1987]</i>		<i>[Velsko, 1991]</i>	
Coefficients thermooptiques (/°C)	$\lambda = 400 - 1000 \text{ nm}$		$\lambda = 532 \text{ nm}$	
	$\frac{dn_o}{dT} = -16,6 \cdot 10^{-6}$		$\frac{dn_x}{dT} = -0,9 \cdot 10^{-6}$	
	$\frac{dn_e}{dT} = -9,3 \cdot 10^{-6}$		$\frac{dn_y}{dT} = -13,5 \cdot 10^{-6}$	
	<i>[Eimerl, 1987]</i>		<i>[Velsko, 1991]</i>	
Constantes diélectriques ($\kappa \equiv \epsilon_r$)	$f = 1 \text{ kHz}$	$f = 1 \text{ MHz}$	$f = 100 \text{ kHz}$	
	$\kappa_{11} = 6,5$	$\kappa_{11} = 5,8$	$\kappa_{11} = 7,5$	
	$\kappa_{33} = 8,2$	$\kappa_{33} = 6,6$	$\kappa_{22} = 5,9$	
	<i>[Guo, 1989]</i>		<i>[Guo, 1995]</i>	
Constantes piézoélectriques (pm/V)	$d_{31} = -0,85$		$d_{31} = \pm 4,2^*$	
	$d_{33} = 4$		$d_{32} = \pm 1,9^*$	
	$d_{22} = 0,3$		$d_{33} = 9,4$	
	$d_{15} = 1,26$		$d_{24} = 1$	
	<i>[Guo, 1989]</i>		$d_{15} = 1,4$	
	<i>[Guo, 1989]</i>		<i>[Guo, 1995]</i>	

Tableau I.2 : Principales propriétés linéaires de β -BBO et LBO

(* signe indéterminé)

Ces deux Borates possèdent les domaines de transparence dans l'UV parmi les plus bas comparés à ceux d'autres cristaux ONL (Tableau I.3). Cette propriété est attribuée à la grande différence d'électronégativité entre les atomes de bore et d'oxygène dans les liaisons B-O [Velsko, 1991].

Cristaux	Domaines de transparence (nm)	Références
LBO	165 – 3200	[Zhao, 1990]
β -BBO	189 - 3500	[Ling, 1991]
LiNbO ₃ (congruent)	330 – 5500	[Handbook, 1991]
KNbO ₃	400 – 4500	
LiIO ₃	300 – 6000	
KTiOPO ₄ (KTP)	350 – 4500	
KH ₂ PO ₄ (KDP)	175 - 1700	

Tableau I.3 : Comparaison des domaines de transparence de β -BBO et LBO avec ceux de différents matériaux ONL

I.5 Propriétés non linéaires

Les seuils de dommage intrinsèque de β -BBO et LBO sont parmi les plus élevés de tous les cristaux ONL (Tableau I.4). Cette propriété est attribuée au fait qu'ils possèdent des gaps très profonds et que le déplacement des ions et des électrons est rendu très difficile par la compacité du réseau [Chen, 1993].

Cristaux	Seuils de dommage optique (GW/cm ²) ($\lambda = 0,53 \mu\text{m}$, $\tau_p = 1 \text{ ns}$)	Références
LBO	26	[Furukawa, 1994]
β -BBO	15	[Chen, 1989b]
KD*P	5	[Bordui, 1993] [Handbook, 1991]
KNbO ₃	7	
LiIO ₃	1	

Tableau I.4 : Comparaison des seuils de dommage optique de β -BBO et LBO avec ceux de différents matériaux ONL

Les autres caractéristiques non linéaires de β -BBO et LBO sont exposées ci-dessous.

	β -BBO	LBO
Coefficients de génération de seconde harmonique (pm/V)	$d_{31}^{GSH} = 0,15$ $d_{33}^{GSH} = 0$ $d_{22}^{GSH} = 2,22$ $d_{15}^{GSH} = 0,16$ <i>[Chen, 1993] [Eckardt, 1990]</i>	$d_{31}^{GSH} = -1,05$ $d_{32}^{GSH} = 1,4$ $d_{33}^{GSH} = 0,07$ $d_{24}^{GSH} = -1$ $d_{15}^{GSH} = 0,9$ <i>[Ling, 1991]</i>
Coefficients électrooptiques ($\lambda = 633$ nm) (pm/V)	$r_{13} = 0,27$ $r_{33} = 0,29$ $r_{22} = -2,41$ $r_{51} = 1,7$ <i>[Bohaty, 1990]</i>	inconnus

Tableau I.5 : Coefficients non linéaires de β -BBO et LBO

I.6 Propriétés tensorielles

Les tenseurs traduisant les différents effets physiques sont exprimés dans des systèmes d'axes trirectangles (X, Y, Z) qui sont déduits à partir des axes cristallographiques (a, b, c).

Pour β -BBO, la maille hexagonale est décrite par X // a, Z // c alors que Y est dans un plan miroir perpendiculaire à X.

Pour LBO, la convention utilisée est celle des biaxes, à savoir X // a (indice de réfraction le plus petit), Z // b (indice de réfraction le plus élevé) et Y // c.

Le Tableau I.6 rappelle les formes des tenseurs électrooptiques, piézoélectriques, photoélastiques et Raman correspondant aux classes de symétrie 3m (β -BBO) et mm2 (LBO).

Ces tenseurs sont habituellement représentés par des matrices dans lesquelles les couples d'indices ij se contractent suivant la convention (notation de Voigt) :

$$\begin{pmatrix} 11 = XX = 1 & 12 = XY = YX = 6 & 13 = XZ = ZX = 5 \\ & 22 = YY = 2 & 23 = YZ = ZY = 4 \\ & & 33 = Z = 3 \end{pmatrix}$$

TENSEURS	3m (ou R3c)	mm2 (ou Pna2 ₁)
Electrooptique ($r_{ij,k}$)	$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{23} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Piézoélectrique et de GSH ($d_{k,ij}$)	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & d_{16}^* \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Photoélastique $P_{ij,lm}$	$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{13} & p_{13} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & \frac{p_{11}-p_{12}}{2} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & 0 & 0 & 0 \\ p_{21} & p_{22} & p_{23} & 0 & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{32} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & p_{66} \end{pmatrix}$
Raman	$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}$ $E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$	$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix}$ $A_2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $B_1(X) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix}$ $B_2(Y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$

Tableau I.6 : Expressions des différents tenseurs relatifs au groupe ponctuel (d'espace)

de β -BBO et LBO

(le coefficient piézoélectrique $d_{16}^* = -2d_{22}$ alors que le coefficient de génération de seconde

harmonique $d_{16}^{GSH*} = -d_{22}^{GSH}$)

I.7 Conclusion

β -BBO et LBO sont donc des matériaux très intéressants pour l'optique non linéaire puisqu'ils satisfont aux points suivants :

- des coefficients de GSH relativement élevés
- une grande plage de transparence
- un seuil de dommage optique très élevé
- une bonne stabilité chimique et des défauts pratiquement inexistantes

Ces matériaux sont déjà largement utilisés dans de nombreuses applications ([Nikogosyan, 1991], [Nikogosyan, 1994]) comme par exemple les amplificateurs paramétriques optiques (APO) et les oscillateurs paramétriques optiques (OPO).

Ils permettent la génération d'harmoniques de nombreux lasers (Dye, Ti:Saphir, Nd-YAG,...) dans les domaines industriels, médicaux ou encore militaires.

CHAPITRE II

MESURE DES COEFFICIENTS ELECTROOPTIQUES ET EVALUATION DES CONTRIBUTIONS AUX COEFFICIENTS ELECTROOPTIQUES DE β -BBO

Ce chapitre décrit dans un premier temps la technique interférométrique de mesure des coefficients EO développée durant le travail de thèse. Ensuite, les résultats des mesures des coefficients obtenus sur β -BBO sont présentés. Enfin, les méthodes d'évaluation des contributions aux coefficients EO sont exposées et appliquées à β -BBO.

II.1 Introduction

Le travail présenté dans ce mémoire repose sur un modèle reliant les résultats de spectroscopie Raman aux différentes contributions EO.

➤ Les contributions électroniques sont obtenues à partir de la relation [Wemple, 1972] :

$$r_{ij,k}^{el} = -\frac{4}{n_i^2 n_j^2} d_{k,ij}^{GSH} \quad (II.1)$$

Avec n_i et n_j : les indices de réfraction à la fréquence du laser le long des axes principaux

$d_{k,ij}^{GSH}$: les coefficients de génération de seconde harmonique

Ces contributions sont calculées pour β -BBO (Tableau II.1) à partir des résultats bibliographiques (à $\lambda = 633$ nm) présentés dans le chapitre I.

Contribution électronique : r^{el} (pm/V)			
$r_{13}^{el} = -0,08$	$r_{33}^{el} = 0$	$r_{22}^{el} = -1,15$	$r_{51}^{el} = -0,1$

Tableau II.1 : Contributions électroniques aux coefficients EO de β -BBO

➤ Les coefficients EO ioniques sont déduits à partir de la relation :

$$r_{ij,k}^{io} = r_{ij,k}^S - r_{ij,k}^{el} \quad (II.2)$$

Où $r_{ij,k}^S$ est le coefficient EO haute fréquence ou à déformation constante (effet EO primaire).

➤ Les coefficients EO $r_{ij,k}^S$ sont soit mesurés directement, soit calculés à partir de la relation :

$$r_{ij,k}^S = r_{ij,k}^T - r_{ij,k}^{ac} = r_{ij,k}^T - \sum_{l,m=1}^6 p_{ij,lm} d_{k,lm} \quad (II.3)$$

Avec $r_{ij,k}^T$: le coefficient EO basse fréquence ou à contrainte constante

$r_{ij,k}^{ac}$: la contribution piézooptique ou acoustique liée aux constantes photoélastiques ($p_{ij,lm}$) et piézoélectriques ($d_{k,lm}$) (effet EO secondaire).

Par conséquent, l'évaluation de la contribution ionique nécessite la connaissance soit de $r_{ij,k}^S$, soit de $r_{ij,k}^T$, $p_{ij,lm}$ et $d_{k,lm}$.

Or, concernant β -BBO, les données de la littérature sont limitées. En effet, seul un article présente les valeurs des 4 coefficients EO de ce cristal [Bohaty, 1990] et les résultats sur les constantes photoélastiques sont inexistantes. De plus, les mesures pouvant dépendre de la méthode de préparation des échantillons, il est préférable de disposer des valeurs des coefficients EO déterminées sur le même cristal que celui étudié par spectroscopie Raman.

Pour ces différentes raisons, on a été amené à réaliser des mesures de coefficients EO sur nos propres cristaux de métaborate de baryum.

Dans un premier temps, le banc de caractérisation à une onde de type Sénarmont [Aillerie, 1991] disponible au laboratoire a été utilisé pour la mesure de certains coefficients EO (r_{22} et r_{51}). Il s'est avéré insuffisant puisqu'il n'a pas permis d'accéder à tous les coefficients EO (r_{13} , r_{23} et r_{33}) excepté sous forme de combinaisons linéaires de ceux-ci.

Dans un deuxième temps, des mesures de coefficients EO croisés (r_{13} et r_{33}) de β -BBO ont été entreprises au Laboratoire de Physique du Solide de Dijon. Cependant, dans les conditions expérimentales de l'époque (interféromètre de Mach-Zender) et compte tenu des faibles valeurs des coefficients à mesurer, les résultats n'étaient pas exploitables. L'incertitude sur la mesure du coefficient EO, de l'ordre du pm/V, était très supérieure à la valeur même de celui-ci ($\approx 0,2$ pm/V).

Par conséquent, une partie du travail de thèse a été consacrée à la conception, la réalisation, l'automatisation et la validation d'un nouveau banc de mesure de coefficients EO.

La première partie de ce chapitre décrit le principe de la technique de ce nouveau banc de mesure combinant un interféromètre de Michelson et une modulation EO permettant la mesure des coefficients EO. La deuxième partie est consacrée aux résultats expérimentaux obtenus sur β -BBO. Enfin, la dernière partie est destinée à l'évaluation des différentes contributions aux coefficients EO.

Pour ne pas surcharger ce chapitre, certains aspects du travail sont reportés dans l'Annexe A. Celle-ci décrit en détail le banc interférométrique, le protocole de mesure ainsi que les équations permettant d'évaluer le coefficient EO.

II.2 Principe de la technique interférométrique de mesure de coefficients EO

II.2.1 Description de l'interféromètre de Michelson adapté aux mesures EO

L'interféromètre de Michelson (Photo II.1) est composé de deux miroirs M_1 et M_2 et d'une séparatrice divisant le faisceau lumineux incident en deux rayons de même intensité. Un des bras de l'interféromètre contient un modulateur EO utilisé d'une part pour moduler la phase du faisceau laser et d'autre part pour ajuster la longueur du chemin optique. L'autre bras comporte le cristal EO dont les coefficients sont à mesurer.

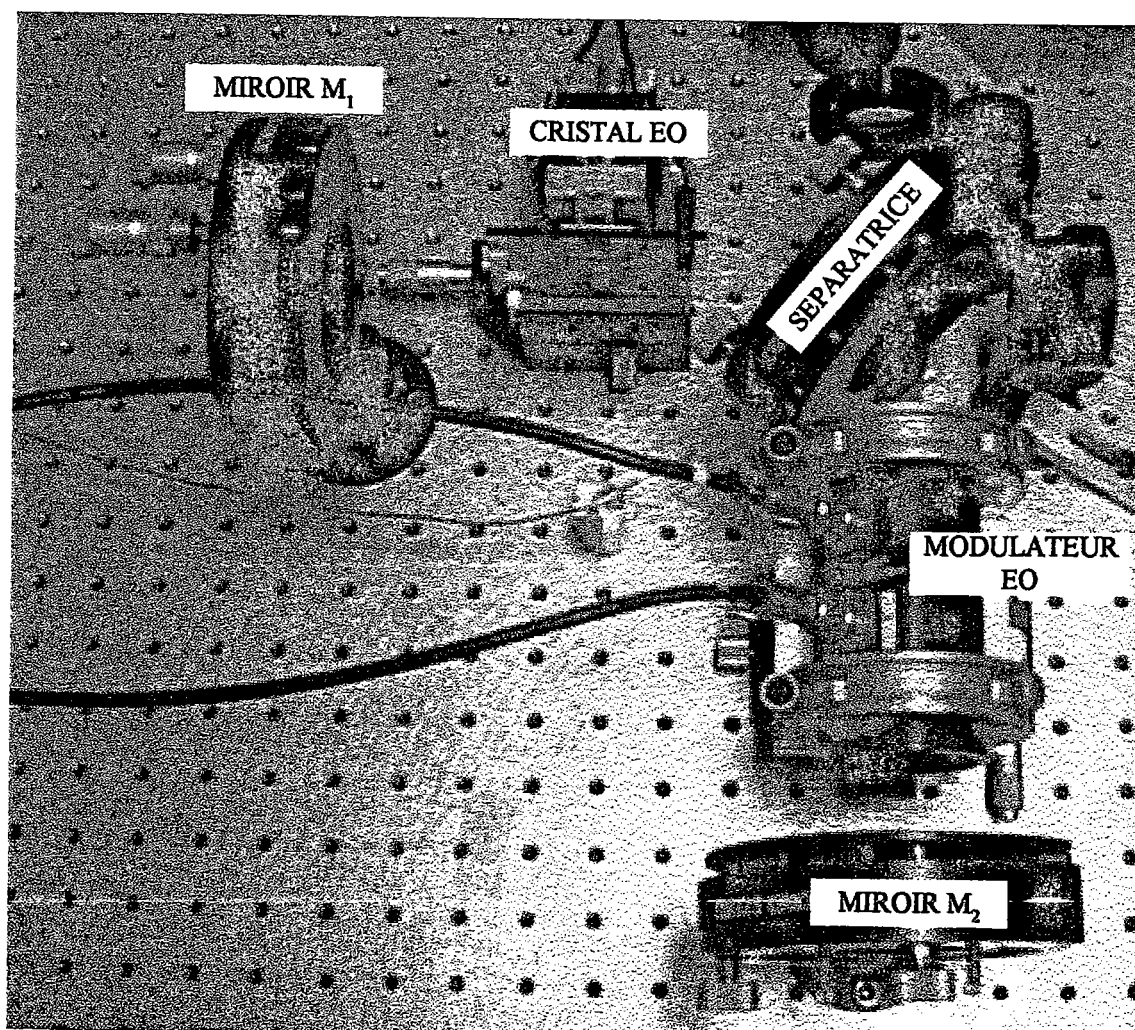


Photo II.1 : Interféromètre de Michelson adapté à la mesure de coefficients EO

Le miroir M_2 est légèrement incliné pour former un coin d'air. Il est alors possible d'observer une image d'interférence composée de franges alternativement sombres et claires rectilignes et équidistantes (Photo II.2).



Photo II.2 : Image, après agrandissement, du système de franges obtenu en sortie de l'interféromètre de Michelson

II.2.2 Principe de mesure des coefficients EO

La mesure repose sur la détermination de la variation de phase, et donc de chemin optique, engendrée par le cristal EO lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique. L'utilisation d'un modulateur EO, dont les caractéristiques sont connues, permet d'une part de compenser et d'autre part d'accéder à cette variation de phase.

L'indice de réfraction (n) et la longueur (L) du cristal dépendent à la fois de la température (T), du champ électrique appliqué (E) et des contraintes extérieures (σ). La variation du chemin optique δ dans le cristal peut alors s'écrire :

$$d\delta = n dL + L dn = n \left(\frac{\partial L}{\partial T} dT + \frac{\partial L}{\partial E} dE + \frac{\partial L}{\partial \sigma} d\sigma \right) + L \left(\frac{\partial n}{\partial T} dT + \frac{\partial n}{\partial E} dE + \frac{\partial n}{\partial \sigma} d\sigma \right) \quad (II.4)$$

Cette équation permet d'identifier les différents effets (Tableau II.2) responsables de la variation de longueur du chemin optique dans le bras de l'interféromètre comportant le cristal EO.

	Effets		Effets
$\frac{\partial L}{\partial T}$	Dilatation thermique	$\frac{\partial n}{\partial T}$	Thermooptique
$\frac{\partial L}{\partial E}$	Piézoélectrique inverse	$\frac{\partial n}{\partial E}$	Electrooptique
$\frac{\partial L}{\partial \sigma}$	Elasticité	$\frac{\partial n}{\partial \sigma}$	Elastooptique

Tableau II.2 : Effets engendrant une variation de chemin optique dans le cristal EO

L'application d'un champ électrique statique au cristal implique :

➤ L'effet électrooptique : il est défini comme étant la dépendance de l'indice de réfraction du milieu avec un champ électrique externe appliqué E_k [Nye, 1957] et s'écrit, dans le système d'axes principaux :

$$\Delta B_{ij} = \Delta \left(\frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \sum_{k=1}^3 r_{ij,k} E_k \quad (\text{II.5})$$

Avec ij : les deux composantes de la polarisation associées au faisceau incident

B_{ij} : la composante du tenseur d'imperméabilité

n_{ij} : l'indice de réfraction du milieu

$r_{ij,k}$: le coefficient EO total ($r_{ij,k}^T$)

➤ L'effet piézoélectrique inverse : il traduit la variation de longueur du milieu par application d'un champ électrique [Nye, 1957] et s'écrit dans le système d'axes principaux :

$$\Delta L_{mn} = \sum_{k=1}^3 d_{k,mn} L_{mn} E_k \quad (\text{II.6})$$

Avec mn : la direction de propagation de la lumière dans le matériau

L_{mn} : la longueur de propagation dans la direction mn

$d_{k,mn}$: le coefficient PE

L'application d'un champ électrique au cristal EO ou au modulateur a donc comme conséquence une variation de longueur du chemin optique dans le bras de l'interféromètre concerné. Celle-ci se traduit alors par une translation du système de franges.

La technique de mesure nécessite un positionnement précis d'une fente et d'une photodiode par rapport aux franges. Cette position est obtenue par l'observation d'un signal particulier (doublement de fréquence) sur un oscilloscope (cf. Annexe A - §A.2.2).

La détermination de la variation de chemin optique due à l'application d'un champ électrique statique au cristal EO est obtenue par la compensation de chemin optique apportée par le modulateur EO.

Le protocole de mesure (cf. Annexe A - §A.3) comporte trois étapes :

- ① Une tension continue (V_m^i) est appliquée au modulateur pour ajuster la longueur du chemin optique dans le bras de l'interféromètre jusqu'à ce que le système fente + photodiode soit positionné sur une frange sombre.
- ② Une tension continue (V) est alors appliquée au cristal EO entraînant une variation du chemin optique et une translation des franges d'interférences.
- ③ Le système d'interférence est ramené à sa position initiale par une nouvelle tension (V_m^f) envoyée au modulateur.

La différence de tension mesurée aux bornes du modulateur est directement reliée à la variation de chemin optique due aux effets EO et PE inverse (cf. Annexe A - §A.4.1).

Le coefficient EO du cristal est obtenu à partir d'un coefficient EO apparent (r^*) et d'un facteur correctif (r') se rapportant à l'effet PE inverse :

$$r = r^* + r' = -\frac{e}{n^3 LV} C_m (V_m^f - V_m^i) + \frac{2(n-1)}{n^3} d \quad (\text{II.7})$$

Où V et e correspondent respectivement à la tension appliquée au cristal EO et à la distance entre les électrodes alors que d représente le coefficient PE.

L'indice m se réfère au modulateur tandis que les termes sans indices correspondent aux caractéristiques du cristal EO.

C_m , la constante du modulateur, est préalablement calculée à l'aide de l'équation :

$$C_m = \frac{\lambda}{2(V_{m2} - V_{m1})} \quad (\text{II.8})$$

Avec λ , la longueur d'onde et $V_{m2} - V_{m1}$, la tension appliquée au modulateur permettant de déplacer le système d'interférence d'une frange sombre à une frange brillante.

Cette technique a été validée à partir de la mesure des coefficients EO r_{13} et r_{33} d'un cristal de niobate de lithium (LiNbO_3) (cf. Annexe A - §A.7) et peut donc être utilisée sur β -BBO.

II.3 Mesure des coefficients EO de β -BBO

Le tenseur EO de β -BBO comporte quatre coefficients EO indépendants qui sont r_{13} , r_{33} , r_{22} et r_{51} . Ils ont tous été déterminés par la technique interférométrique par application d'un champ électrique statique.

Les surfaces des différents échantillons sont recouvertes d'électrodes obtenues par évaporation d'or sur une épaisseur d'environ 100 nm.

L'application d'un champ électrique à ce cristal entraîne une déformation et une désorientation de son ellipsoïde des indices qui est décrite par l'équation :

$$\left[\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_1^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_2^2 + \left[\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right] x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 - 2r_{22}E_1x_1x_2 = 1 \quad (\text{II.9})$$

Où x_1 , x_2 et x_3 correspondent au système d'axes principaux tel que : $x_1//a$, $x_2 \perp a$ et $x_3//c$.

II.3.1 Mesure de r_{13}

II.3.1.a Conditions expérimentales

L'utilisation des tenseurs EO et PE de β -BBO permet de développer les égalités (II.5) et (II.6) et de déterminer les variations d'indices et de longueurs pour des directions particulières de champ, de propagation et de polarisation.

Par conséquent, il est possible de définir les configurations expérimentales permettant d'accéder aux coefficients r_{13} ($\equiv r_{23}$) et de préciser les coefficients PE à considérer (Tableau II.3).

Champ E_k	Propagation L_p	Polarisation P_i	Variation d'indice Δn_i	Variation de longueur ΔL_p
$k = 3$	$p = 1$	$i = 2$	$\Delta n_2 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_3$	$\Delta L_1 = d_{31} L_1 E_3$
	$p = 2$	$i = 1$	$\Delta n_1 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_3$	$\Delta L_2 = d_{31} L_2 E_3$

Tableau II.3 : Expressions des variations d'indice (Δn_i) et de longueur (ΔL_p) dans β -BBO intervenant lors de la mesure de r_{13}

Deux échantillons de dimensions différentes ont été utilisés lors de la mesure de ce coefficient (Tableau II.4).

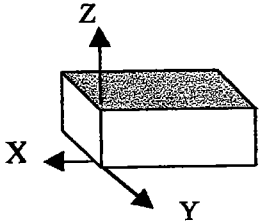
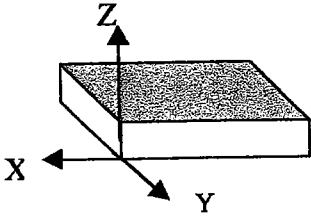
Ref. : 159 201	Ref. : 169 202
 $L_1 = 4,69 \text{ mm}$ $L_2 = 3,96 \text{ mm}$ $L_3 = 2,3 \text{ mm}$	 $L_1 = 7,04 \text{ mm}$ $L_2 = 10,06 \text{ mm}$ $L_3 = 1,69 \text{ mm}$

Tableau II.4 : Caractéristiques des cristaux de β -BBO utilisés lors des mesures de r_{13}

Remarques : Les parties grisées correspondent aux électrodes.

II.3.1.b Résultats expérimentaux

La Figure II.1 correspond à un exemple d'enregistrement obtenu sur le cristal de référence 159 201. Les conditions expérimentales permettant de mesurer r_{23} ($\equiv r_{13}$) sont :

- Tension de 900 V appliquée suivant x_3 , soit un champ de 391 V/mm
- Propagation du faisceau laser suivant x_1
- Polarisation selon x_2

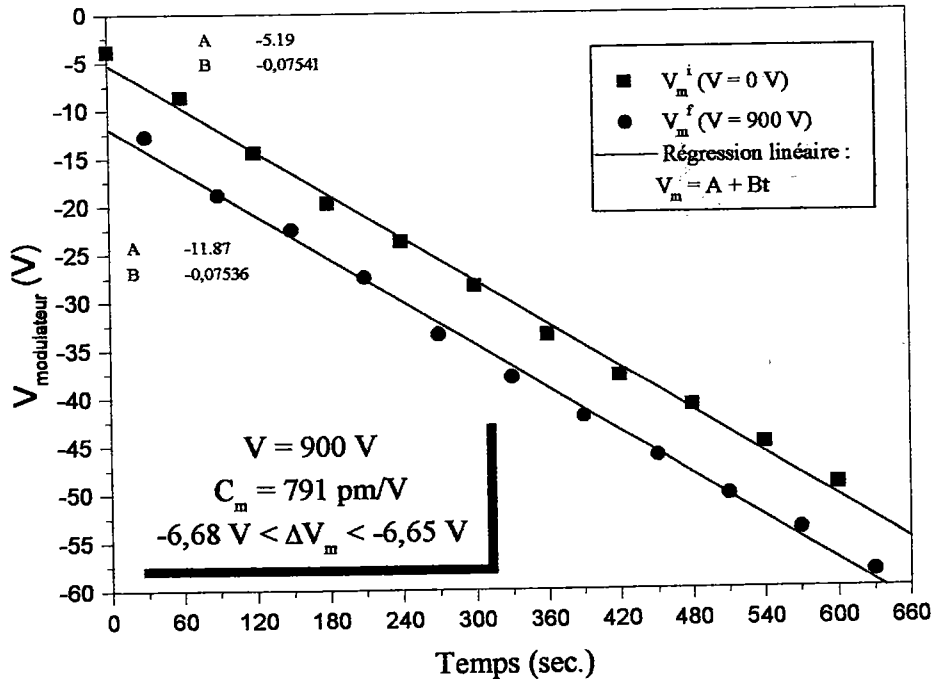


Figure II.1 : Exemple d'un enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{23} ($\equiv r_{13}$) de β -BBO

La description de l'enregistrement correspond au protocole établi (cf. Annexe A - §A.7.2). Les symboles (■) et (●) se rapportent à la tension appliquée au modulateur lorsque β -BBO est soumis respectivement à aucune tension ($V = 0V$) et à une tension ($V = 900 V$).

L'écart entre les deux droites, obtenues par régression linéaire, permet de mesurer la tension appliquée au modulateur pour compenser la variation de chemin optique induite par l'application d'un champ électrique au cristal. Dans cet exemple, on obtient que :

$$\Delta V_m = -6,665 \pm 0,015 V$$

Signe du coefficient EO

Il existe un effet pyroélectrique suivant l'axe Z [Guo, 1989] et le sens de celui-ci est déterminé par la méthode décrite dans l'Annexe A (§A.4.3.a).

L'application d'une tension positive entraîne un déplacement des franges dans le sens opposé à celui observé lors d'une désorientation du cristal à partir d'une incidence normale. Ce phénomène traduit une diminution du chemin optique et induit que le signe de r_{23} est positif.

Incertitude sur la valeur des coefficients mesurés

Pour les différents résultats présentés par la suite, il est possible de définir deux types d'erreur :

① *L'erreur calculée* : Les incertitudes sur les différents coefficients proviennent des erreurs systématiques commises par exemple lors de la mesure de l'échantillon ou des tensions appliquées. Les expressions des ces incertitudes sont développées dans l'Annexe A (§A.4.2).

② *L'erreur expérimentale* : La répétition des mesures permet de constater qu'il existe une certaine dispersion entre les valeurs des coefficients apparents. Il est alors possible de définir une incertitude sur la valeur du coefficient EO qui tient compte à la fois de l'erreur statistique et de l'erreur systématique (Cf. Annexe A - p. A-12).

Le coefficient EO $r_{13} \equiv r_{23}$ est calculé à partir de l'équation :

$$r_{13} = r_{13}^* + r_{13}' = -\frac{e_3}{n_o^3 L_1 V_3} C_m (V_m^f - V_m^i) + \frac{2(n_o - 1)}{n_o^3} d_{31} \quad (\text{II.10})$$

En tenant compte de $d_{31} = -0,85 \text{ pm/V}$ et $n_o = 1,667$, il est possible de déterminer les valeurs présentées dans le Tableau II.5.

$r_{13}^* = 0,62 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{13}^* = 0,007 \text{ pm/V} (\approx 1\%)$
$r_{13}' = -0,245 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{13}' = 0,024 \text{ pm/V} (\approx 10\%)$

Tableau II.5 : Résultats expérimentaux de mesure de r_{13} de β -BBO obtenus à partir de l'enregistrement de la Figure II.1

Les incertitudes reportées dans ce Tableau correspondent à celles calculées. La faible valeur de Δr_{13}^* provient du bon parallélisme entre les deux droites obtenues par régression linéaire tandis que $\Delta r_{13}'$ est essentiellement due à l'incertitude sur la valeur du coefficient PE. Celle-ci n'étant pas précisée dans la littérature, on l'a fixée à 10%.

De nombreuses mesures ont été effectuées sur les deux cristaux de β -BBO (159 201 et 169 202). La valeur moyenne du coefficient EO apparent est donnée avec un écart type de 10% par :

$$r_{13}^* = 0,58 \pm 0,06 \text{ pm/V} \quad (\text{II.11})$$

Finalement, le coefficient EO r_{13} est obtenu à partir de (II.11) et du facteur correctif du Tableau (II.5) :

$r_{13} = 0,34 \pm 0,06 \text{ pm/V}$

(II.12)

II.3.2 Mesure de r_{33}

II.3.2.a Conditions expérimentales

Ce coefficient est obtenu pour une tension appliquée suivant x_3 , comme pour r_{13} , et pour une polarisation dans la même direction que celle du champ. Les configurations expérimentales permettant la mesure du coefficient r_{33} sont décrites dans le Tableau II.6.

Champ E_k	Propagation L_p	Polarisation P_i	Variation d'indice Δn_i	Variation de longueur ΔL_p
$k = 3$	$p = 1$	$i = 3$	$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_3$	$\Delta L_1 = d_{31} L_1 E_3$
	$p = 2$	$i = 3$	$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_3$	$\Delta L_2 = d_{31} L_2 E_3$

Tableau II.6 : Expressions des variations d'indice (Δn_i) et de longueur (ΔL_p) dans β -BBO intervenant lors de la mesure de r_{33}

Les caractéristiques géométriques des cristaux sont les mêmes que celles utilisées lors de la détermination de r_{13} .

II.3.1.b Résultats expérimentaux

La Figure II.2 est obtenue sur le cristal 159 201 dans les conditions suivantes :

- Champ appliqué de 391 V/mm suivant x_3
- Propagation suivant x_2
- Polarisation selon x_3

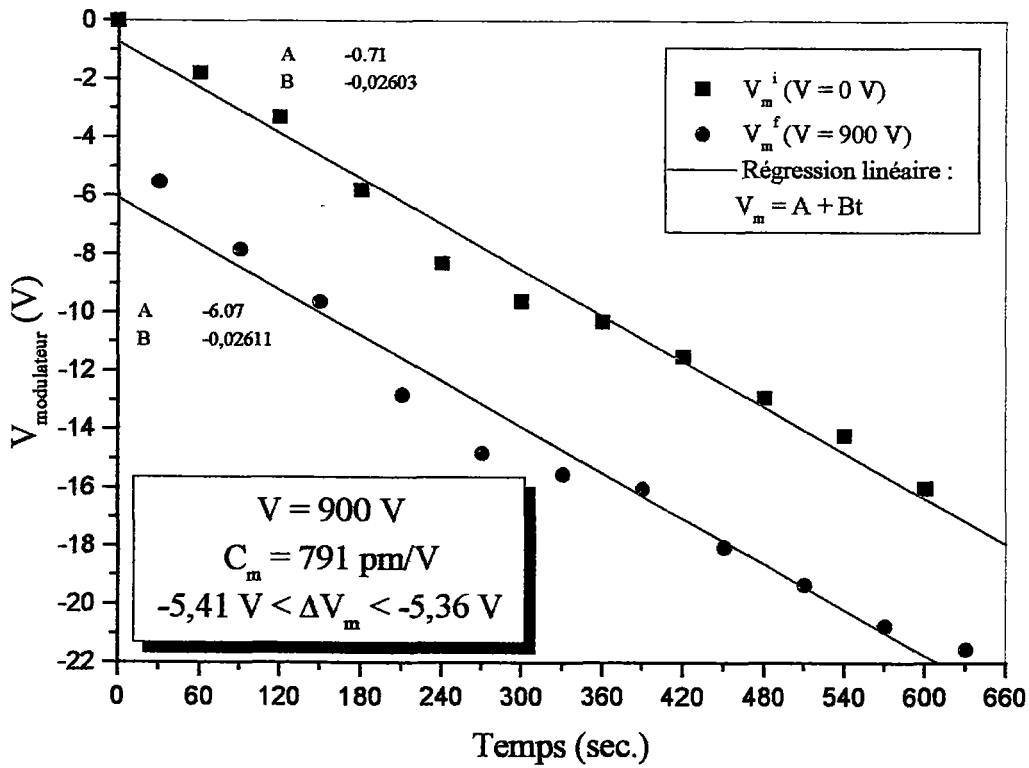


Figure II.2 : Exemple d'un enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{33} de β -BBO

Comme pour r_{13} , les franges se déplacent dans le sens opposé à celui observé lors de la désorientation du cristal. Le coefficient r_{33} est donc du même signe que r_{13} , c'est à dire positif.

Le coefficient r_{33} est calculé à partir de :

$$r_{33} = r_{33}^* + r_{33}' = -\frac{e_z}{n_e^3 L_Y V_z} C_m (V_m^f - V_m^i) + \frac{2(n_e - 1)}{n_e^3} d_{32} \quad (\text{II.13})$$

Le Tableau II.7 contient les résultats obtenus à partir des renseignements apportés par la Figure II.2 et en utilisant le fait que $d_{32} \equiv d_{31}$ et que $n_e = 1,55$.

$r_{33}^* = 0,74 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}^* = 0,013 \text{ pm/V} (\approx 1.8\%)$
$r_{33}' = -0,25 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}' = 0,024 \text{ pm/V} (\approx 10\%)$

Tableau II.7 : Résultats expérimentaux de mesure de r_{33} de β -BBO

Les résultats expérimentaux obtenus à partir de nombreux autres enregistrements amènent à un écart type de 9% du coefficient EO apparent tel que :

$$r_{33}^* = 0,67 \pm 0,06 \text{ pm/V} \quad (\text{II.14})$$

Il est alors possible d'évaluer que :

$$r_{33} = 0,42 \pm 0,06 \text{ pm/V} \quad (\text{II.15})$$

A partir des valeurs et des incertitudes de r_{13} et r_{33} et connaissant leurs signes, il est possible de calculer r_c , une combinaison linéaire de ces deux coefficients telle que :

$$0 \text{ pm/V} < r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} < 0,13 \text{ pm/V} \quad (\text{II.16})$$

Une mesure de ce coefficient a également été entreprise sur le cristal 169 202 à partir du montage à une onde de type Sénarmont et les conditions suivantes :

- Champ de 1183 V/mm appliqué suivant x_3
- Propagation suivant x_2
- Polarisation à 45° de x_1

L'expérience a permis de détecter un effet EO très faible et le coefficient mesuré est :

$$|r_c| = 0,10 \pm 0,05 \text{ pm/V} \quad (\text{II.17})$$

Cette mesure confirme la faible valeur obtenue en (II.16) et permet de considérer que les valeurs de r_{13} et r_{33} mesurées par interférométrie sont correctes.

II.3.3 Mesure de r_{22}

II.3.3.a Conditions expérimentales

L'équation (II.9) permet de constater que l'application d'un champ électrique suivant x_2 fait intervenir les coefficients EO r_{22} et r_{42} ($\equiv r_{51}$).

Cependant, le coefficient r_{42} est associé à un cisaillement de l'ellipsoïde des indices et correspond donc à un effet quadratique. De plus, ce coefficient EO étant très faible dans β -BBO, on peut considérer que l'effet associé à r_{42} est négligeable et qu'il n'existe pas de rotation de l'ellipsoïde.

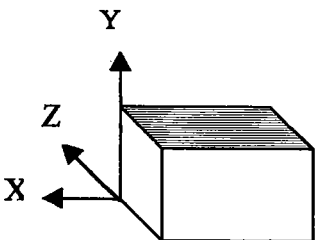
Par conséquent, le coefficient r_{22} est mesurable pour un champ appliqué suivant x_2 et pour les conditions de propagation et de polarisation spécifiées dans le Tableau II.8.

Champ E_k	Propagation L_p	Polarisation P_i	Variation d'indice Δn_i	Variation de longueur ΔL_p
k = 2	p = 1	i = 2	$\Delta n_2 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{22} E_2$	$\Delta L_1 = -d_{22} L_1 E_2$
	p = 3	i = 1	$\Delta n_2 = \frac{1}{2} n_o^3 r_{22} E_2$	$\Delta L_3 = 0$
		i = 2	$\Delta n_2 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{22} E_2$	$\Delta L_3 = 0$

Tableau II.8 : Expressions des variations d'indice (Δn_i) et de longueur (ΔL_p) dans β -BBO lors de la mesure de r_{22}

Les caractéristiques géométriques du cristal utilisé sont indiquées ci-dessous :

Référence du cristal : 169 401



$$L_X = 2,7 \text{ mm}$$

$$L_Y = 2,5 \text{ mm}$$

$$L_Z = 2 \text{ mm}$$

II.3.3.b Résultats expérimentaux

Ce coefficient est déterminé à partir des conditions expérimentales suivantes :

- Tension de -950 V appliquée suivant x_2 , soit un champ de 380 V/mm.
- Propagation du faisceau laser suivant x_1
- Polarisation selon x_2

La Figure II.3 présente l'enregistrement correspondant aux conditions précédentes et permettant la mesure r_{22} .

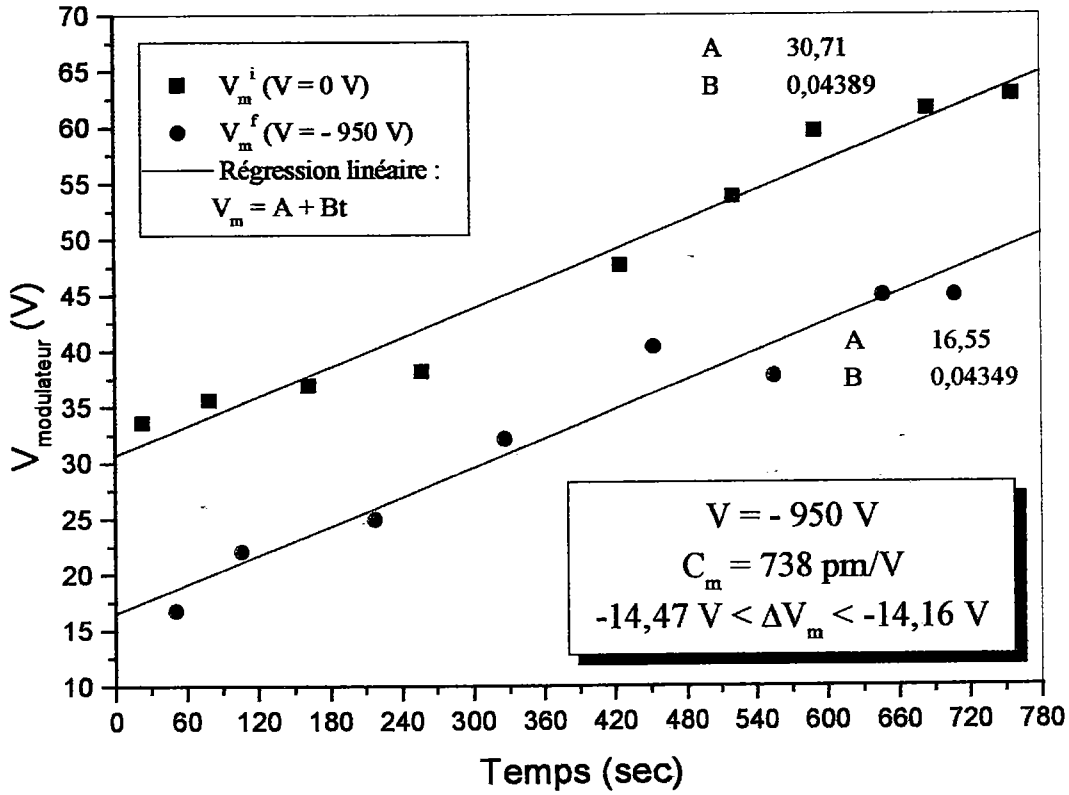


Figure II.3 : Exemple d'un enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{22} de β -BBO

La technique utilisée pour l'orientation de l'axe Z n'est pas applicable à Y car il n'existe pas de polarisation spontanée suivant cette direction. La technique piézoélectrique (cf. Annexe A - §A.4.3.b) n'a pas non plus permis de déterminer le sens de cet axe.

Le signe de r_{22} sera supposé être celui reporté dans la littérature [Bohaty, 1990] c'est à dire négatif.

L'application du champ électrique engendre un déplacement du système de franges dans le même sens que lors de la désorientation du cristal.

Le coefficient r_{22} s'obtient à partir de :

$$r_{22} = r_{22}^* + r_{22}' = -\frac{e_y}{n_o^3 L_x V_y} C_m (V_m^f - V_m^i) - \frac{2(n_o - 1)}{n_o^3} d_{22} \quad (\text{II.18})$$

Les résultats obtenus à partir de l'enregistrement précédent et $d_{22} = 0,3$ pm/V sont donnés dans le Tableau II.9.

$r_{22}^* = -2,19$ pm/V	$\Delta r_{22}^* = 0,07$ pm/V ($\approx 3.2\%$)
$r_{22}' = -0,09$ pm/V	$\Delta r_{22}' = 0,009$ pm/V ($\approx 10\%$)

Tableau II.9 : Résultats expérimentaux de mesure de r_{22} de β -BBO

En tenant compte des résultats obtenus à partir d'autres conditions expérimentales, on obtient un écart type de 4,5 % sur le coefficient apparent qui est donné par :

$$r_{22}^* = -2,2 \pm 0,1 \text{ pm/V} \quad (\text{II.19})$$

Finalement, en considérant le facteur correctif du Tableau II.9, on obtient que :

$r_{22} = -2,3 \pm 0,1 \text{ pm/V}$

(II.20)

Le coefficient r_{22} a également pu être évalué sur le même cristal à partir du montage à une onde de type Sénarmont pour :

- Un champ de modulation de 100 V/mm à la fréquence de 700 Hz appliquée suivant x_2
- Une propagation suivant x_1
- Une polarisation à 45° de x_2 dans le plan (x_2x_3).

Le coefficient EO mesuré est :

$$|r_{22}| = 2,35 \pm 0,10 \text{ pm/V} \quad (\text{II.21})$$

Compte tenu des erreurs de mesures, les coefficients EO r_{22} obtenus par méthode interférométrique et polarimétrique sont en accord.

II.3.4 Mesure de r_{51}

Une mesure de ce coefficient a été entreprise à partir du montage à une onde de type Sénarmont avec un champ électrique orienté suivant x_1 , une propagation suivant x_2 et une polarisation à 45° de x_1 et x_3 .

Dans ce cas, l'effet EO entraîne une variation d'indice telle que :

$$\Delta n_s = -\frac{1}{2} n_s^3 r_{51}^2 E_1^2 \quad (\text{II.22})$$

Où n_s est un indice de réfraction dépendant de n_o et n_e .

Lors de l'expérience aucun effet de modulation n'a pu être détecté car dans cette configuration, l'effet est quadratique et il n'est pas détectable pour les faibles coefficients EO.

Il a alors été nécessaire d'utiliser un cristal possédant une coupe spécifique afin de pouvoir déterminer r_{51} par méthode interférométrique.

II.3.4.a Conditions expérimentales

La configuration utilisée lors de la mesure de r_{42} ($\equiv r_{51}$) (Tableau II.10) est analysée en détail dans l'Annexe A (§A.9).

Champ E_k	Propagation L_p	Polarisation P_i	Variation d'indice Δn_i	Variation de longueur ΔL_p
$k = 2$	Suivant Z A 45° de x_2 et x_3	Dans le plan (x_2x_3) Perpendiculaire à la propagation	$\Delta n_Y = -\frac{1}{2} n_Y^3 R E_2$	$\Delta L_Z = d_{15} L_Z E_2$

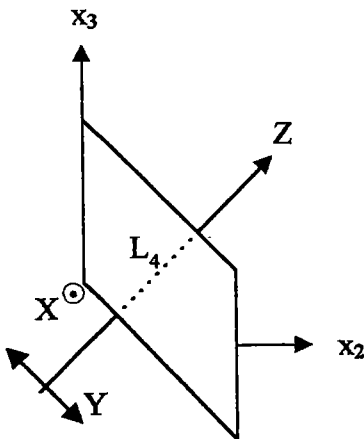
Tableau II.10 : Expressions des variations d'indice (Δn_i) et de longueur (ΔL_p) dans β -BBO

lors de la mesure de r_{51}

Avec $n_Y = \sqrt{2} \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_o^2 + n_e^2}} \approx 1,6$ et $R = \frac{r_{22}}{2} - r_{51}$

$L_4 \equiv L_Z$: la longueur du trajet optique dans le cristal à 45° de x_2 et x_3

Le cristal utilisé pour mesurer r_{42} ($\equiv r_{51}$) est représenté par une vue du dessus :



Référence du cristal : 169 202

e_2 : l'épaisseur entre les électrodes (4 mm)

$L_4 \equiv L_Z$: la longueur du trajet optique dans le cristal
dans la direction Z (4,5 mm)

II.3.4.b Résultats expérimentaux

La configuration expérimentale associée à la Figure II.4 est la suivante :

- Tension appliquée suivant x_2 de 2000 V, soit un champ électrique de 500 V/mm
- Propagation du faisceau suivant Z, c'est à dire à 45° de x_2 et x_3
- Polarisation selon Y, c'est à dire dans le plan (x_2x_3) et perpendiculaire à la propagation du faisceau

Remarque

Comme les électrodes ne sont pas en regard l'une de l'autre, les lignes de champ à l'intérieur du cristal ne sont pas orientées suivant x_2 . On a montré (cf. Annexe A - §A.9) que le champ effectif que voit l'onde en se propageant suivant Z ne correspond pas à celui appliqué.

Ainsi, pour cette configuration expérimentale, il faudra considérer une tension effective V_2 de 860 V.

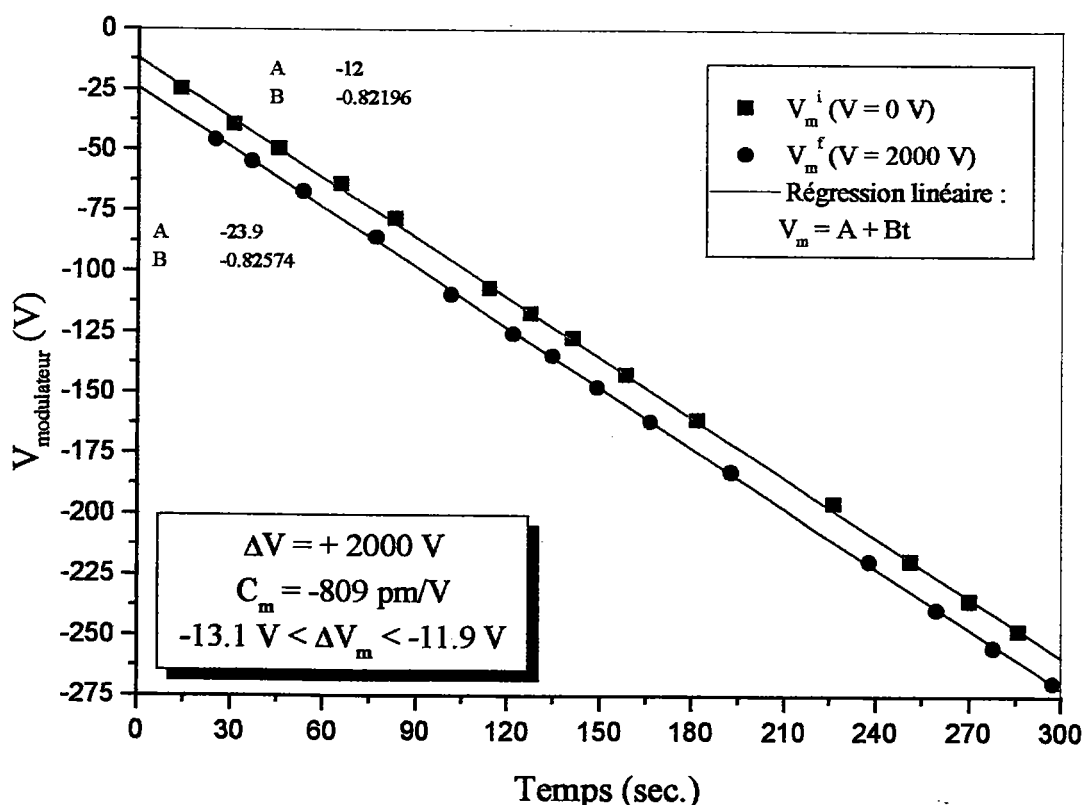


Figure II.4 : Exemple d'un enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{51} de β -BBO

Le coefficient EO mesuré R^* s'exprime par la relation :

$$R^* = -\frac{\epsilon_2}{n_4^3 L_4 V_2} C_m (V_m^f - V_m^i) \quad (\text{II.23})$$

La déformation du cristal dans la direction Z, due à l'effet PE inverse, peut être négligée car l'application du champ suivant x_2 génère un cisaillement qui est un effet quadratique.

Par conséquent, les résultats expérimentaux ($\Delta V_m = -12,5 \pm 0,6$ V, $C_m = -809$ pm/V) et les données géométriques permettent d'aboutir à :

$$R \equiv R^* = \frac{r_{22}}{2} - r_{31} = -2,55 \pm 0,1 \text{ pm/V} \quad (\text{II.24})$$

Compte tenu de la valeur de r_{22} mesurée précédemment ($-2,3 \pm 0,1$ pm/V), on en déduit que :

$$r_{51} = 1,4 \pm 0,2 \text{ pm/V} \quad (\text{II.25})$$

En résumé, les valeurs des coefficients $r_{ij,k}^T$ mesurées par interférométrie sont rappelées ci-dessous.

Contribution basse fréquence : r^T (pm/V)			
$r_{13}^T = 0,34 \pm 0,06$	$r_{33}^T = 0,42 \pm 0,06$	$r_{22}^T = -2,3 \pm 0,1$	$r_{51}^T = 1,4 \pm 0,2$

Tableau II.11 : Contribution basse fréquence aux coefficients EO de β -BBO

II.4 Contribution haute fréquence au coefficient EO (r^S)

Il existe deux manières d'accéder à $r_{ij,k}^S$:

- Par le calcul de la contribution acoustique, en la retranchant à la valeur basse fréquence du coefficient EO (cf. Eq. II.3). Mais cela nécessite la connaissance des coefficients PE ($d_{k,lm}$) et photoélastiques ($p_{ij,lm}$).
- Par l'expérience, en mesurant les coefficients du cristal bloqué mécaniquement ou à partir d'une fréquence de modulation supérieure à celle des résonances acoustiques.

II.4.1 Contribution acoustique

β -BBO appartenant au groupe ponctuel 3m, il est possible de développer l'équation (II.3) en tenant compte des éléments des tenseurs définis au préalable (cf. Chapitre I - §I.6). Les valeurs des coefficients PE sont données dans la littérature alors que les constantes photoélastiques sont inconnues. Il est donc impossible de calculer la contribution acoustique par cette méthode mais on peut l'exprimer en fonction des constantes $p_{ij,lm}$ par :

$$\begin{cases} r_{13}^{ac} = 0,3 \times 10^{-12} (p_{11} + p_{12}) + 4 \times 10^{-12} p_{13} \\ r_{33}^{ac} = -1,7 \times 10^{-12} p_{31} + 4 \times 10^{-12} p_{33} \\ r_{22}^{ac} = 0,3 \times 10^{-12} (p_{11} - p_{12}) - 1,26 \times 10^{-12} p_{14} \\ r_{51}^{ac} = 1,26 \times 10^{-12} p_{44} - 0,6 \times 10^{-12} p_{41} \end{cases} \quad (II.26)$$

II.4.2 Principe de mesure de r^S

La contribution haute fréquence est obtenue en effectuant des mesures EO sur un cristal en l'empêchant de se déformer par application d'une contrainte mécanique ou électrique.

II.4.2.a Application d'une contrainte mécanique

Dans un premier temps, il est utile de connaître les directions de déformations du cristal lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique E_k . Ces renseignements sont obtenus (Tableau II.12) à partir de l'équation de l'effet PE inverse définie par :

$$\epsilon_{ij} = \frac{\Delta L_{ij}}{L_{ij}} = d_{k,ij} E_k \quad (II.27)$$

Où ϵ , L et d sont respectivement la déformation, la longueur et le coefficient PE du cristal.

Champ appliqué	Déformation	β -BBO
E_1	$\epsilon_{12} = \epsilon_{21}$	$- 2 d_{22} E_1$
	$\epsilon_{13} = \epsilon_{31}$	$d_{15} E_1$
E_2	ϵ_{11}	$- d_{22} E_2$
	ϵ_{22}	$d_{22} E_2$
	$\epsilon_{23} = \epsilon_{32}$	$d_{15} E_2$
E_3	ϵ_{11}	$d_{31} E_3$
	ϵ_{22}	$d_{31} E_3$
	ϵ_{33}	$d_{33} E_3$

Tableau II.12 : Expressions des déformations du cristal de β -BBO dues à l'application d'un champ électrique statique E_k

Cette technique n'a pas été utilisée lors de nos mesures car nous ne disposons pas du matériel nécessaire. De plus, elle est délicate à mettre en œuvre car l'application d'une contrainte peut également générer un champ électrique supplémentaire dans le matériau par effet PE direct.

Remarque : Un champ électrique appliqué suivant x_2 ou x_3 engendre une déformation dans la direction de celui-ci. Par exemple, une tension de 1000 V appliquée suivant x_3 sur un cristal de 2 mm d'épaisseur (soit un champ E_3 de 500 V/mm) produit une déformation ϵ_{33} de 2.10^{-6} et une variation d'épaisseur ΔL_3 de 4 nm. L'épaisseur entre les électrodes variant peu, le champ électrique appliqué peut être considéré comme constant lors de nos mesures.

II.4.2.b Application d'une contrainte électrique

L'application d'un champ de modulation, à une fréquence supérieure à celle des résonances acoustiques, permet de bloquer le cristal et dans ce cas, seul le coefficient r^s contribue à l'effet EO.

Le banc de mesure interférométrique mis en place au laboratoire ne permet actuellement que la mesure du coefficient r^T par application d'un champ électrique statique. La détermination des coefficients EO en fonction de la fréquence constitue une perspective à court terme de développement du montage.

II.4.3 Evaluation de r^s

Cette partie présente plusieurs éléments permettant de supposer que la contribution acoustique est négligeable.

➤ Des mesures diélectriques effectuées au laboratoire sur deux échantillons différents ont permis de tracer le comportement de ϵ_{11} et ϵ_{33} entre 1 kHz et 10 MHz (Figure II.5).

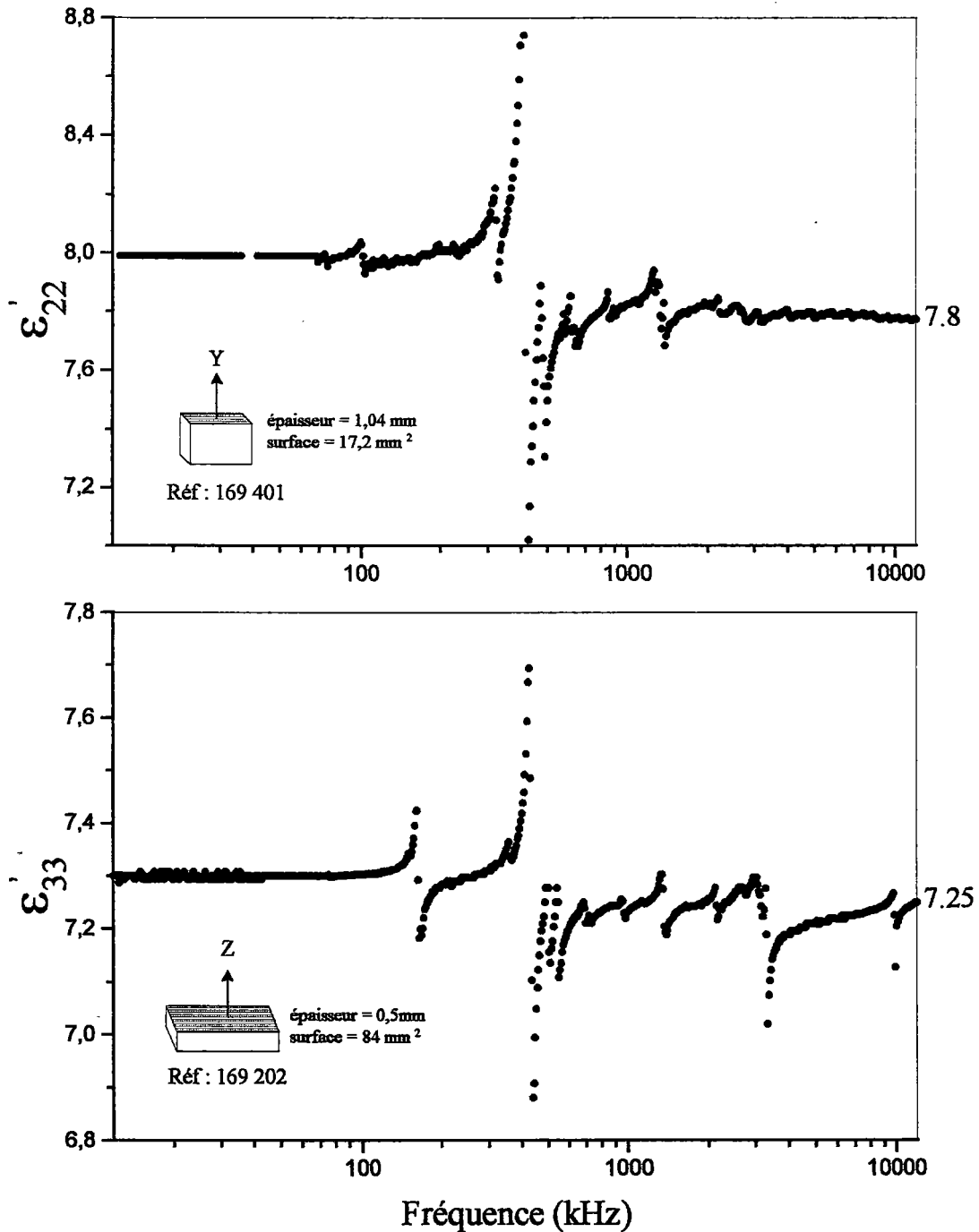


Figure II.5 : Dépendance en fréquence des permittivités diélectriques ϵ_{11} et ϵ_{33}

Ces deux enregistrements permettent d'observer que les contributions basses fréquences (ϵ_{ij}^T) et hautes fréquences (ϵ_{ij}^S) sont pratiquement équivalentes.

Or la différence entre ces deux contributions s'exprime par :

$$\epsilon_0 (\epsilon_{ij}^T - \epsilon_{ij}^S) = \sum_{\mu} e_{i\mu} d_{j\mu} \quad (\text{II.28})$$

Avec $e_{i\mu}$: la constante PE à contrainte constante exprimée en C/m²

$d_{j\mu}$: la constante PE à déformation constante exprimée en C/N ou en m/V

Pour β -BBO, cette expression est développée et évaluée à partir de la Figure II.5 :

$$\begin{cases} \epsilon_{11}^T - \epsilon_{11}^S = \epsilon_{22}^T - \epsilon_{22}^S = 2e_{22}d_{22} + e_{15}d_{15} = 0,2 \epsilon_0 \approx 1,77 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \\ \epsilon_{33}^T - \epsilon_{33}^S = 2e_{31}d_{31} + e_{33}d_{33} = 0,05 \epsilon_0 \approx 0,44 \cdot 10^{-12} \text{ F/m} \end{cases} \quad (\text{II.29})$$

La différence $\epsilon_{ij}^T - \epsilon_{ij}^S$ étant faible, on peut supposer qu'il en est de même de la contribution électromécanique ou acoustique.

➤ La deuxième considération concerne la structure de β -BBO qui est très compacte et qui présente peu d'espace libre si bien qu'il est pratiquement impossible de doper le cristal par addition des dopants dans le flux.

Compte tenu de l'organisation des anneaux (B_3O_6) dans les plans perpendiculaires à Z, il semble difficile de déformer la maille cristalline suivant X ou Y. Par contre, une déformation suivant Z paraît possible.

Ainsi, les déformations peuvent être considérées comme faibles dans le plan des anneaux et la contribution acoustique est donc négligeable dans le plan (XY). Par contre, il est possible qu'il existe une contribution suivant Z.

➤ Enfin, une dernière information est obtenue à partir de la littérature dans laquelle le coefficient basse fréquences (r_{22}^T) et haute fréquence (r_{22}^S) ont été mesurés [Ebberts, 1988]. La contribution acoustique, qui représente 16% du coefficient EO basse fréquence, est donnée par :

$$r_{22}^{ac} = 0,4 \text{ pm/V} \quad (\text{II.30})$$

Cette contribution n'a pas été mesurée pour les autres coefficients.

Finalement, pour la suite de l'étude, on suppose que les déformations dans β -BBO sont négligeables. Les contributions hautes et basses fréquences au coefficient EO peuvent alors être considérées comme équivalentes (Tableau II.13).

Contribution haute fréquence : r^S (pm/V)			
$r_{13}^S = 0,34 \pm 0,06$	$r_{33}^S = 0,42 \pm 0,06$	$r_{22}^S = -2,3 \pm 0,1$	$r_{51}^S = 1,4 \pm 0,2$

Tableau II.13 : Contribution haute fréquence aux coefficients EO de β -BBO

II.5 Contribution ionique au coefficient EO

Les coefficients $r_{ij,k}^{io}$ sont déduits par le calcul de la différence entre $r_{ij,k}^S$ et $r_{ij,k}^{el}$ (Eq. II.2) et sont donnés ci-dessous.

Contribution ionique : r^{io} (pm/V)			
$r_{13}^{io} = 0,42 \pm 0,06$	$r_{33}^{io} = 0,42 \pm 0,06$	$r_{22}^{io} = -1,15 \pm 0,10$	$r_{51}^{io} = 1,5 \pm 0,2$

Tableau II.14 : Contribution ionique aux coefficients EO de β -BBO

II.6 Conclusion

Ce chapitre a permis de mesurer la plupart des coefficients EO de β -BBO et d'estimer les valeurs des contributions haute fréquence, ioniques et électroniques (Tableau II.15).

	r_{13}	r_{33}	r_{22}	r_{51}
$r_{ij,k}^T \approx r_{ij,k}^S$ (pm/V)	$0,34 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$	$-2,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
$r_{ij,k}^{el}$ (pm/V)	-0,08	0	-1,15	-0,1
$r_{ij,k}^{io}$ (pm/V)	$0,42 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$	$-1,15 \pm 0,10$	$1,5 \pm 0,2$

Tableau II.15 : Récapitulatif des différentes contributions aux coefficients EO de β -BBO

Compte tenu des incertitudes sur les coefficients EO, les valeurs mesurées à partir de ce nouveau banc interférométrique sont comparables à celles rapportées par la littérature [Bohaty, 1990] (Tableau II.16).

	r_{13}	r_{33}	r_{22}	r_{51}
Nos mesures	$0,34 \pm 0,06$	$0,42 \pm 0,06$	$-2,3 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$
[Bohaty, 1990]	0,27	0,29	-2,41	1,7

Tableau II.16 : Rappel des coefficients EO reportés dans la littérature

La comparaison des différentes contributions amène à quelques commentaires :

- Les contributions ioniques de r_{13} et r_{33} sont équivalentes et très supérieures à leurs contributions électroniques.
- Les contributions ioniques de r_{22} et r_{51} sont du même ordre de grandeur.
- Les contributions électroniques et ioniques de r_{22} sont égales.
- La contribution ionique de r_{51} est beaucoup plus élevée que sa contribution électronique.
- r_{22} possède une contribution électronique très importante comparée aux autres coefficients.

La suite de l'étude utilise des rapports de contributions aux coefficients EO, c'est pourquoi on expose ici les résultats suivants :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} = 0,8 \pm 0,2 \\ \frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 1 \pm 0,1 \\ \frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}} = 0,07 \pm 0,01 \end{array} \right. \quad (II.31)$$

La suite du travail présenté dans ce mémoire est consacrée à l'étude de l'origine de ces différents comportements et à une compréhension des mécanismes intervenant dans les processus ONL dans β -BBO.

Pour cela, la spectroscopie Raman est alors utilisée pour accéder aux fréquences et aux intensités des modes de vibration du réseau cristallin. Ces données microscopiques sont nécessaires à l'application d'un modèle établi par la suite.

CHAPITRE III

ETUDE DE β -BBO PAR SPECTROSCOPIE RAMAN

Ce chapitre décrit d'une part les relations entre les coefficients EO, les modes de vibration et les configurations expérimentales de diffusion Raman. Il présente d'autre part l'attribution ainsi que les données expérimentales des modes de β -BBO.

III.1 Introduction

On rappelle (cf. Chapitre II) la définition du coefficient EO $r_{ij,k}$ obtenu à partir de la relation :

$$\delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = r_{ij,k} E_k \quad (\text{III.1})$$

Avec n : l'indice de réfraction du milieu

E_k : la composante du champ électrique appliqué suivant k

Or, l'indice de réfraction et la susceptibilité optique χ_{ij} sont reliés par :

$$n_{ij}^2 = 1 + \chi_{ij} \quad (\text{III.2})$$

Par conséquent, le coefficient EO peut s'exprimer en fonction d'une variation de susceptibilité due à un champ électrique :

$$r_{ij,k} \propto \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \quad (\text{III.3})$$

Le terme $\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k}$ correspond à un élément de tenseur Raman. Ainsi, il est possible de relier les coefficients EO aux modes de vibration Raman et par la suite aux configurations expérimentales de diffusion Raman. La première partie de ce chapitre est donc destinée à développer ces relations pour les différents coefficients EO de β -BBO.

La littérature se rapportant à l'attribution des modes de vibration dans β -BBO présente quelques contradictions et lacunes. De plus, il est préférable d'analyser les spectres Raman obtenus sur nos propres échantillons. Par conséquent, la deuxième partie est consacrée à l'étude complète de β -BBO par spectroscopie Raman et à l'attribution des modes de vibrations.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre présente l'attribution des modes transverses optiques (TO) et longitudinaux optiques (LO) dont les fréquences et les intensités sont indispensables à la suite de l'étude.

Certains aspects de l'étude Raman sont détaillés dans l'Annexe B comme la théorie, la technique ou encore les résultats expérimentaux de la diffusion Raman.

III.2 Relations entre les coefficients EO et les modes de vibration

Raman

III.2.1 Rappels de diffusion Raman

L'analyse de la lumière diffusée par des matériaux est une des principales techniques expérimentales non destructives permettant d'accéder aux fréquences des excitations élémentaires de la matière telles que les vibrations des réseaux cristallins (phonons). Certains éléments de la théorie de la diffusion Raman sont présentés dans l'Annexe B (§B.1 et B.2).

Au cours de notre étude, deux configurations expérimentales ont été utilisées (Figure III.1) :

- La diffusion Raman à angle droit pour laquelle la lumière diffusée est analysée à 90° par rapport au faisceau incident.
- La rétro diffusion Raman pour laquelle la lumière diffusée et incidente ont la même direction mais un sens opposé.

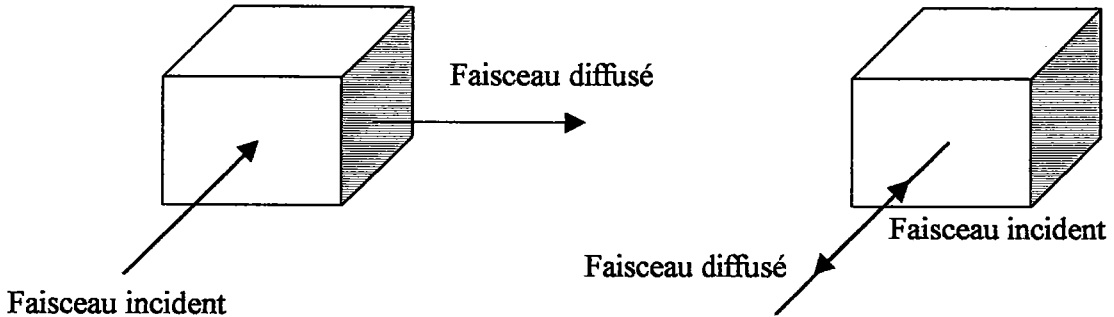


Figure III.1 : Schéma de principe de la diffusion à angle droit (à gauche) et de la rétro diffusion Raman (à droite)

L'analyse géométrique du processus de diffusion à angle droit amène à la Figure III.2, où $\vec{k}_i$, $\vec{k}_d$ et $\vec{q}_k$ sont les vecteurs d'onde respectivement des faisceaux incidents, diffusés et du phonon.

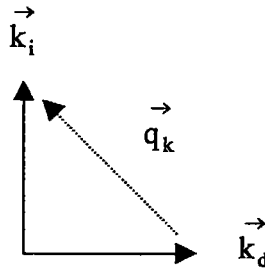


Figure III.2 : Diagramme représentant la diffusion Raman à 90°

Dans le cas de la diffusion inélastique du 1^{er} ordre, la lumière diffusée est caractérisée par la direction de son vecteur d'onde ($\vec{k}$) et par sa fréquence (ν) telle que :

$$\begin{cases} \vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}_k \\ \nu_d = \nu_i \pm \nu_k \end{cases} \quad (\text{III.4})$$

Remarque : Le signe + correspond à un processus ANTISTOKES avec annihilation du phonon k alors que le signe – représente un processus STOKES avec création d'un phonon k .

Les configurations expérimentales sont résumées par la notation $F_i(P_i P_d)F_d$ où :

- F_i et F_d sont les directions des faisceaux respectivement incidents et diffusés
- P_i et P_d sont les directions des polarisations des faisceaux incidents et diffusés
- $(F_i F_d)$ est appelé plan de diffusion
- $(P_i P_d)$ correspond à l'élément du tenseur Raman concerné par cette configuration

Remarque : La notation $F_i(P_i P_d)\overline{F_i}$ se rapporte à la rétro diffusion Raman.

La configuration X(ZZ)Y est par exemple schématisée par :

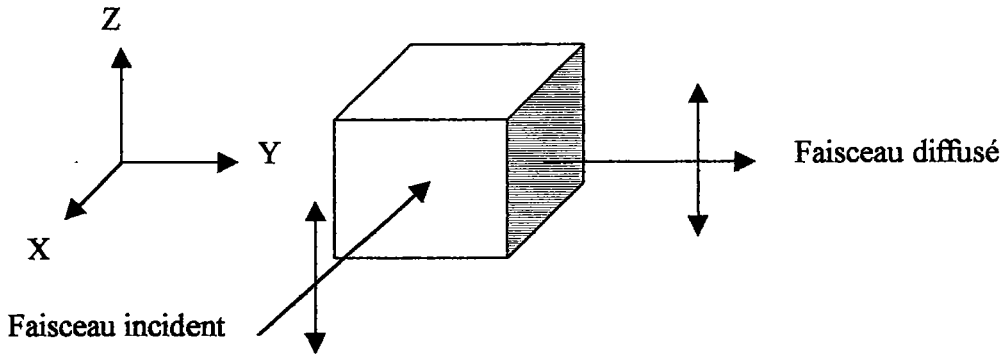


Figure III.3 : Représentation de la configuration X(ZZ)Y

Les géométries de diffusion permettent de sélectionner des modes actifs en Raman. Soit les modes M dont la direction de polarisation est suivant p et dont le tenseur de polarisabilité Raman est décrit par :

$$M(p) = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \quad (\text{III.5})$$

Lorsqu'un élément de ce tenseur est sélectionné par la configuration expérimentale, les modes M sont activés et leur polarisation est orientée suivant la direction p. Si celle-ci est perpendiculaire, respectivement parallèle, à la direction de propagation du phonon, le mode optique est dit transverse optique (TO), respectivement longitudinal optique (LO).

Rappel : Les tenseurs Raman de β -BBO sont exprimés par :

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

Par exemple, dans la configuration X(ZZ)Y, l'élément de tenseur Raman concerné est b et les modes activés sont de type A_1 . Ceux-ci se propagent dans le plan de diffusion (XY) et sont polarisés suivant Z, c'est à dire perpendiculairement à la direction de propagation.

Par conséquent, la configuration X(ZZ)Y est associée aux modes $A_{1TO}(b)$.

Remarque : Dans le cas où la polarisation du mode n'est ni parallèle, ni perpendiculaire à la direction de propagation, deux cas sont à envisager :

- Le phonon se propage dans le plan (XY) ne contenant pas l'axe optique : on est en présence de modes purement TO et LO. Par exemple, la configuration X(YX)Y correspond aux modes $E_{TO}(c) + E_{LO}(c)$.
- Le phonon se propage dans le plan contenant l'axe optique : les modes activés sont des quasi modes dont les fréquences de vibrations sont comprises entre celles des modes TO et LO. Par exemple, X(YX)Z se rapporte aux quasi modes $E_{qTO}(c) + E_{qLO}(c)$.

III.2.2 Résultats de l'analyse de symétrie

Le développement systématique de l'équation (III.3), à partir des tenseurs EO et Raman de β -BBO, permet d'associer chaque coefficient EO à un type de mode Raman (A_1 ou E) et à un élément unique de tenseur Raman (a, b, c ou d).

Le Tableau III.1 résume d'une part ces relations et indique d'autre part les configurations expérimentales permettant d'accéder aux modes purement TO ou LO.

Coefficient EO	Variation de χ_{ij}	Modes Raman	Configurations	
			TO	LO
$r_{13} (\equiv r_{23})$	$\frac{d\chi_{11}}{dE_3}$ ou $\frac{d\chi_{22}}{dE_3}$	$A_1 (a)$	Y(XX) $\bar{Y}$ X(YY) $\bar{X}$	Z(XX) $\bar{Z}$ Z(YY) $\bar{Z}$
r_{33}	$\frac{d\chi_{33}}{dE_3}$	$A_1 (b)$	X(ZZ)Y X(ZZ) $\bar{X}$ Y(ZZ) $\bar{Y}$	-
$r_{22} (\equiv r_{12} \equiv r_{61})$	$\frac{d\chi_{22}}{dE_2}$ ou $\frac{d\chi_{11}}{dE_2}$ ou $\frac{d\chi_{12}}{dE_1}$	E (c)	Z(YX)Y X(YY)Z X(YY) $\bar{X}$ Z(XY) $\bar{Z}$ Z(XX) $\bar{Z}$ Z(YY) $\bar{Z}$	Y(XX) $\bar{Y}$
$r_{51} (\equiv r_{42})$	$\frac{d\chi_{13}}{dE_1}$ ou $\frac{d\chi_{23}}{dE_2}$	E (d)	X(ZY)Z Z(XZ)Y X(YZ) $\bar{X}$ Y(XZ) $\bar{Y}$	-

Tableau III.1 : Correspondance entre les coefficients EO, les éléments de polarisabilité Raman et les configurations expérimentales de β -BBO

Certains modes LO n'étant pas accessibles seuls par diffusion à 90° ou par rétro diffusion Raman, il est nécessaire d'utiliser un traitement mathématique afin de pouvoir les extraire des modes TO + LO.

Par exemple, pour les modes $E_{LO} (d)$, les intensités sont obtenues par soustraction des spectres donnant respectivement les phonons TO + LO et TO (Tableau III.2).

Configurations	Modes	Configurations	Modes
X(ZX)Z	$E_{TO+LO} (d)$	Z(YZ)Y	$E_{TO+LO} (d)$
X(ZY)Z	$E_{TO} (d)$	Z(XZ)Y	$E_{TO} (d)$
X(ZX)Z - X(ZY)Z	$E_{LO} (d)$	Z(YZ)Y - Z(XZ)Y	$E_{LO} (d)$

Tableau III.2 Principe de l'évaluation des modes $E_{LO} (d)$ par soustraction de spectres Raman

Chaque coefficient EO est donc associé à un type de mode Raman. Il est par conséquent important de caractériser toutes les raies Raman apparaissant dans les spectres.

III.3 Attribution des modes de vibration

L'attribution des modes Raman reportée dans la littérature révèle quelques contradictions et lacunes.

Une des principales raisons provient de la symétrie du cristal utilisée lors de l'analyse Raman. En effet, un grand nombre d'études effectuées avant 1992 utilisaient le groupe C_3^4 comme symétrie de β -BBO ([Lu, 1988], [Tian, 1987], [Wang, 1992]). C'est pourquoi l'analyse des modes de vibrations présentée dans ces articles est en contradiction avec les études ultérieures.

Néanmoins, des désaccords existent également entre les quelques publications utilisant la symétrie exacte de β -BBO, C_{3v}^6 ([Roussigné, 1992], [Voron'ko, 1994], [Hong, 1995]). Dans ces publications, les différends proviennent par exemple du fait que tous les spectres Raman n'ont pas été analysés ou qu'ils ont été enregistrés en lumière non polarisée.

Par conséquent, une étude Raman a été entreprise en tenant compte des sources d'erreurs possibles lors de l'attribution des modes (effet de contamination et effet isotopique).

III.3.1 Détermination des modes actifs en spectroscopie Raman

La théorie des groupes [Rousseau, 1981] permet d'obtenir la décomposition des vibrations du réseau en représentation irréductible.

La maille élémentaire de β -BBO est constituée de 42 atomes. Or la diffusion Raman du premier ordre donne lieu au maximum à $3s-3$ raies Raman (s étant le nombre d'atomes par maille élémentaire) et à trois raies correspondant aux modes acoustiques. Dans notre cas, 123 modes de vibrations sont donc attendus.

Après déduction des modes acoustiques $A_1 + E$ qui ne sont pas visibles en spectroscopie Raman, la représentation irréductible totale de β -BBO devient :

$$\Gamma_{\text{tot}} = 20A_1 + 21A_2 + 41E \quad (\text{III.6})$$

Ces modes de vibrations se répartissent en :

➤ Modes externes

* *Les translations :*

Les cations Ba^{2+} contribuent à : $\Gamma_{\text{Ba}} = 3A_1 + 3A_2 + 6E \quad (\text{III.7})$

Les anions $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ fournissent quant à eux : $\Gamma_{\text{B}_3\text{O}_6} = 2A_1 + 2A_2 + 4E \quad (\text{III.8})$

En retirant les modes acoustiques $A_1 + E$, la représentation irréductible des modes de translation devient alors :

$$\Gamma_{\text{transl}} = 4A_1 + 5A_2 + 9E \quad (\text{III.9})$$

* *Les rotations ou librations :*

Pour les ions baryum, il n'existe pas de modes de libration puisqu'il n'existe pas de degré de liberté de rotation. Par contre pour les anneaux, la représentation irréductible des modes de libration est donnée par :

$$\Gamma_{\text{libr}} = 2A_1 + 2A_2 + 4E \quad (\text{III.10})$$

➤ le nombre total de modes externes de β -BBO est alors obtenu par sommation des translations et librations :

$$\Gamma_{\text{ext}} = 6A_1 + 7A_2 + 13E \quad (\text{III.11})$$

➤ Modes internes

Ils correspondent aux vibrations internes de l'anneau (flexion, élongation,...) et la représentation irréductible de ces modes Γ_{int} est déduite de Γ_{tot} et Γ_{ext} :

$$\Gamma_{\text{int}} = 14A_1 + 14A_2 + 28E \quad (\text{III.12})$$

Les modes A_1 et E sont actifs en diffusion Raman et en spectroscopie infrarouge alors que les modes A_2 sont toujours inactifs.

Les modes E étant doublement dégénérés, la sommation des modes internes et externes correspond bien au nombre de vibrations prévues, à savoir 123.

L'attribution des modes internes et externes présenté par la suite consiste à identifier les raies Raman apparaissant dans les différents spectres en les associant aux espèces A_1 ou E .

III.3.2 Traitement des sources d'erreurs

III.3.2.a Effet de contamination

Les spectres A_1 comportent des raies très intenses dans la région 300-1800 cm^{-1} qui sont beaucoup plus importantes que celles mesurées dans les spectres E. En effet, dans le plan (XY), les modes A_1 les plus intenses sont 5 fois plus élevés que les modes E les plus intenses. Par conséquent, même une faible désorientation du polariseur ou de l'analyseur par rapport aux axes du cristal entraîne une pollution des spectres E par les modes A_1 . Il est alors possible de confondre un mode E avec une contamination de mode A_1 lors de l'attribution.

La Figure III.4 expose un exemple de spectres présentant cet effet.

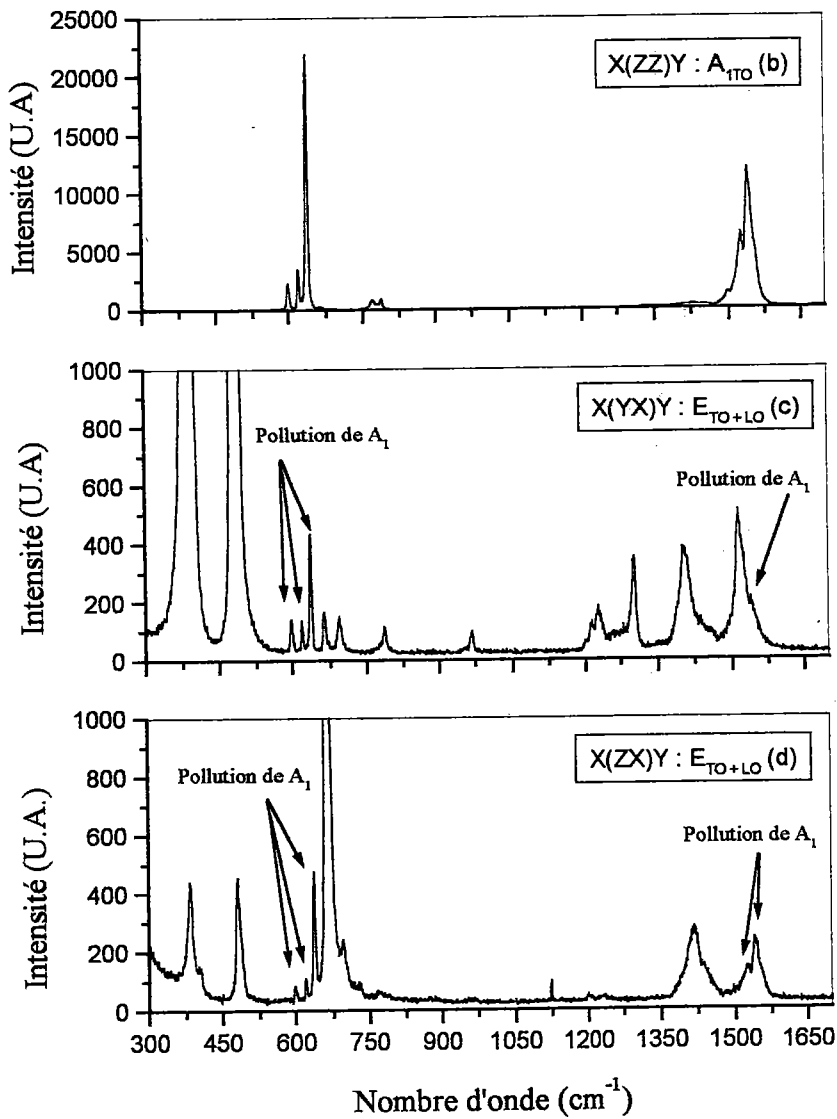


Figure III.4 : Exemple de manifestation de la pollution des spectres E par les modes A_1 dans le plan de diffusion (XY)

Les modes A_{1TO} (b) activés par la configuration $X(ZZ)Y$ et localisés entre 600 et 640 cm^{-1} et vers 1500 cm^{-1} sont très intenses. Ces pics se retrouvent dans les spectres E avec des intensités comparables à celles des modes E. Il est alors possible de calculer que les raies A_1 se retrouvent avec une intensité de 2% dans $X(YX)Y$ et de 3% dans $X(ZX)Y$.

Pour éviter de confondre ces pollutions avec des pics lors de l'attribution, on a été amené à corriger les spectres E en tenant compte des contaminations A_1 (Figure III.5).

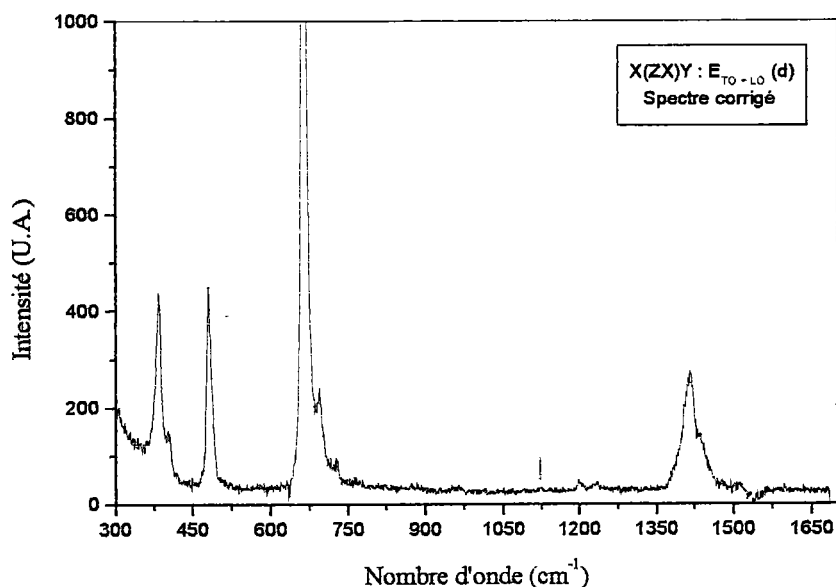


Figure III.5 : Spectre de symétrie E après correction des contaminations dues aux modes A_1

III.3.2.b Effet isotopique

Cet effet est notifié dans de nombreuses publications pour expliquer l'origine de plusieurs raies de symétrie A_1 visibles à haute fréquence. Notre étude de ce phénomène a permis pour la première fois de rapprocher les fréquences de vibration de ces isotopes calculées à partir des masses des anneaux à celles déterminées à partir des spectres Raman [Ney, 1998].

Ce comportement est lié à l'existence de deux isotopes du bore, à savoir ^{10}B et ^{11}B dont l'abondance est un pour quatre. Par conséquent, pour chaque anneau $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$, il existe quatre structures possibles : $^{10}\text{B}_3\text{O}_6$, $^{10}\text{B}_2^{11}\text{BO}_6$, $^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$ et $^{11}\text{B}_3\text{O}_6$ dont les masses peuvent être calculées. Pour un pic attendu par la théorie des groupes, ces isotopes entraînent l'apparition de quatre raies de fréquences différentes. Cet effet n'est pas discernable à basse fréquence mais devient évident à 1500 cm^{-1} .

La Figure III.6 montre la division de deux pics sous l'effet des isotopes.

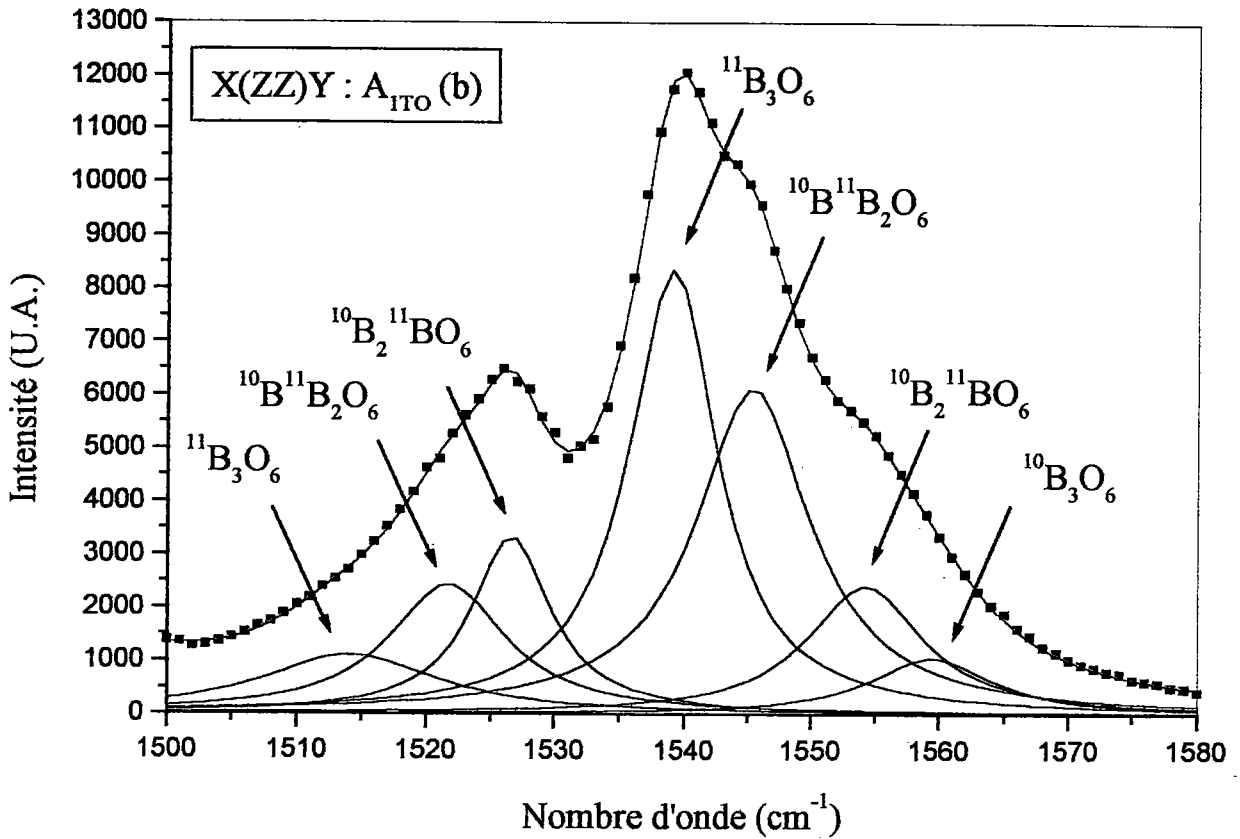


Figure III.6 : Description de l'effet isotopique.

Les points expérimentaux sont représentés par les carrés alors que les lignes continues sont obtenues en ajustant par la méthode des moindres carrés des fonctions d'oscillateurs harmoniques amortis.

Dans la plage $1530 - 1580 \text{ cm}^{-1}$, nous supposons que la structure la plus lourde $^{11}\text{B}_3\text{O}_6$ correspond au pic dont la fréquence de vibration est la plus faible, c'est à dire à 1539 cm^{-1} .

De la même manière, entre 1500 et 1535 cm^{-1} , la fréquence de vibration de l'anneau le plus lourd est considérée à 1515 cm^{-1} .

Il est alors possible de calculer les fréquences attendues des autres pics à partir des masses réduites de chaque anneau. Le Tableau III.3 contient les valeurs des fréquences déterminées à partir des masses des anneaux et celles obtenues par ajustement de la courbe expérimentale.

Anneaux	$^{11}\text{B}_3\text{O}_6$	$^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$	$^{10}\text{B}_2^{11}\text{BO}_6$	$^{10}\text{B}_3\text{O}_6$	$^{11}\text{B}_3\text{O}_6$	$^{10}\text{B}^{11}\text{B}_2\text{O}_6$	$^{10}\text{B}_2^{11}\text{BO}_6$	$^{10}\text{B}_3\text{O}_6$
Fréquence (cm^{-1}) expérimentale	1515	1522	1527	?	1539	1545	1554	1559
Fréquence (cm^{-1}) calculée	1515	1521	1527	1533	1539	1545	1551	1557

Tableau III.3 Comparaison entre les fréquences de vibrations mesurées et calculées des anneaux, issues de l'effet isotopique

Remarques

- Il n'a pas été possible de détecter de pic à 1533 cm^{-1} car celui-ci est certainement masqué par le pic intense à 1539 cm^{-1} .
- Cette analyse explique uniquement le comportement en fréquence et non pas en intensité des raies dues à l'effet isotopique. L'étude du comportement de l'intensité des pics en fonction de l'abondance des anneaux n'est pas l'objet du travail présenté dans ce mémoire.
- Cet effet a également été analysé sur α -BBO et les résultats obtenus ont confirmé notre étude.

Les différents risques d'erreurs concernant la détermination des pics étant évalués, il est possible de réaliser une attribution des modes Raman.

III.3.3 Analyse des spectres Raman

Toutes les configurations possibles ont été enregistrées aussi bien en diffusion Raman à angle droit qu'en rétro diffusion Raman et l'analyse des différents spectres amène à plusieurs constatations décrites ci-dessous.

III.3.3.a Séparation des modes externes et internes

Tous les spectres présentent deux zones distinctes (Figure III.7) :

- de 0 à 300 cm^{-1} : seuls les modes externes sont situés dans cette plage.
- de 300 à 1800 cm^{-1} : cette région comporte uniquement des raies Raman relatives aux modes de vibration de l'anneau

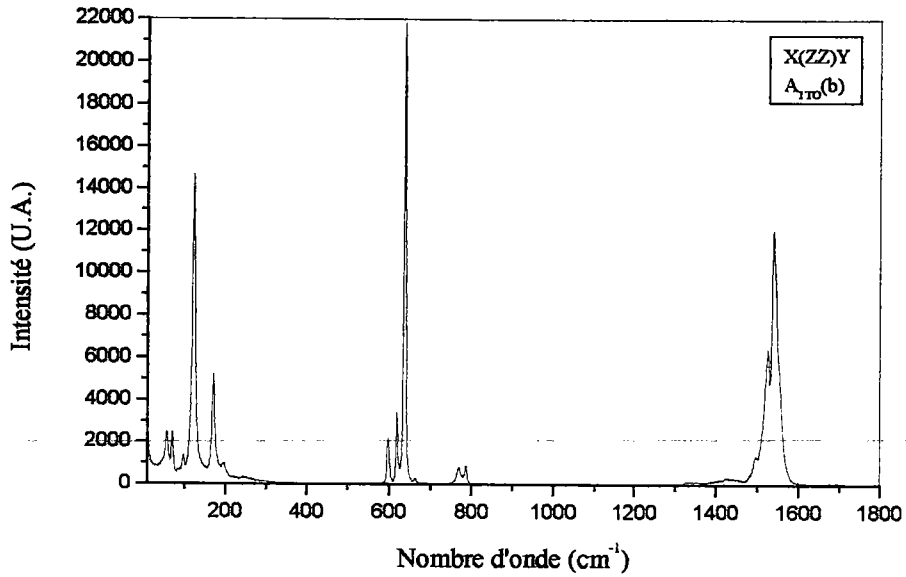


Figure III.7 : Illustration des zones externes et internes

III.3.3.b Polarisabilité des modes E

Les raies caractérisant les modes E ont des comportements très différents selon les configurations sélectionnées (Figure III.8).

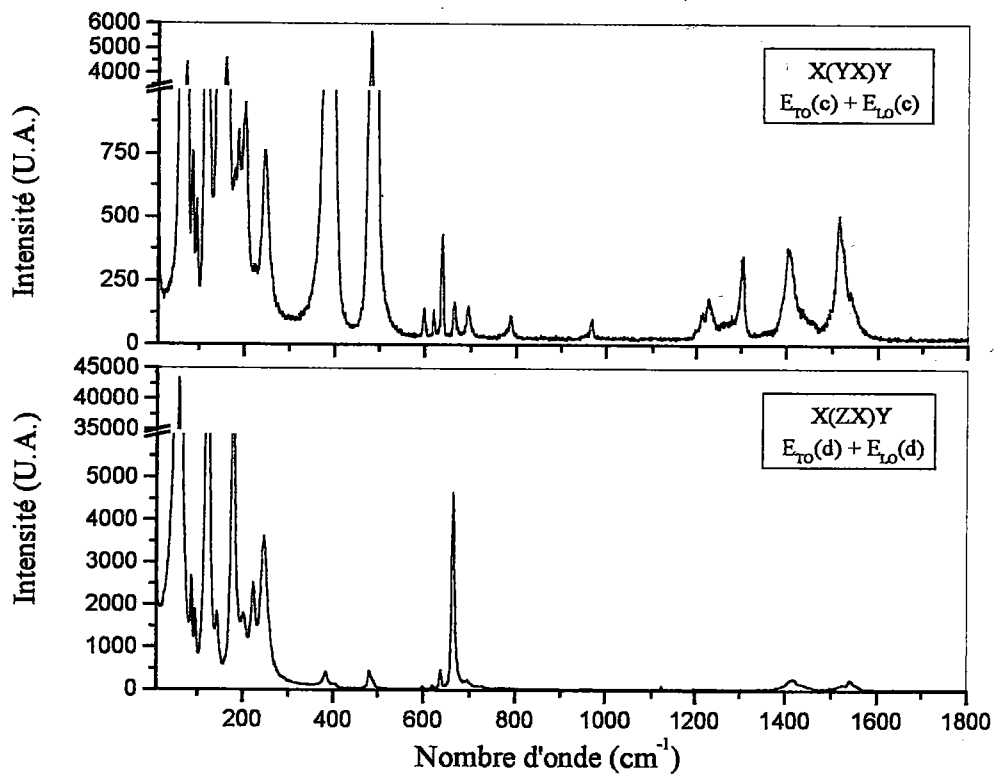


Figure III.8 : Illustration de la forte polarisabilité des modes E

Les spectres enregistrés dans les géométries de diffusion $X(ZX)Y$ et $X(YX)Y$, qui se rapportent au même mode E, diffèrent fortement tant du point de vue de la forme que de l'intensité et aussi bien à basse qu'à haute fréquence.

Ce phénomène est attribué à un fort changement de polarisabilité entre les composantes c et d des tenseurs de diffusion Raman.

III.3.4 Résultats de l'attribution des raies Raman

L'attribution de tous les modes de vibration de β -BBO apparaissant dans les différents spectres est effectuée en tenant compte des risques d'erreurs (effet de pollution, effet isotopique) [Ney, 1998].

De plus, comme α -BBO possède de nombreux points communs avec β -BBO, il a été utilisé pour vérifier l'attribution des raies Raman.

Comme pour β -BBO, la maille élémentaire de α -BBO est rhomboédrique et composée d'anneaux (B_3O_6) situés sur des sites de symétrie C_3 . Par conséquent, les anneaux des phases α et β doivent présenter des fréquences de vibration similaires.

Par contre, la symétrie du site des cations Ba^{2+} est différente dans les deux phases du métaborate de baryum et il n'est donc pas possible de comparer les fréquences de leurs modes externes.

Une étude Raman similaire à celle de β -BBO a permis d'attribuer les modes de vibration de α -BBO [Bibang, 1998]. La comparaison des fréquences des modes internes des deux phases du métaborate de baryum permet de vérifier l'attribution des raies pour la plage 300-1800 cm^{-1} .

Le Tableau III.4 présente l'attribution des modes de vibration de β -BBO et le compare à celui de α -BBO.

		β -BBO	α -BBO
Modes externes (cm^{-1})	A_1	58 – 72 – 85 – 98 – 122 – 171 – 198	82 – 118 – 163
	E	58 – 72 – 87 – 95 – 101 – 113 – 122 – 143 – 148 – 160 – 180 – 189 – 202 – 245	43 – 94 – 102 – 109 – 138 – 148 – 210 – 219
Modes internes (cm^{-1})	A_1	599 – 619	608
		637	632
		770 – 780 – 788	753
		1427	1442
		1497	1493
		1515 – 1522 – 1527 – 1539 – 1545 – 1554 – 1559	1501 – 1513 – 1525 – 1530 – 1541 – 1553
	E	382 – 394	407
		481 – 490	478
		664 – 695	682 – 690
		969	962
		1214 – 1228	1212 – 1219 – 1253
		1405	1373 – 1393 – 1412

Tableau III.4 Attribution des modes de vibrations des deux phases de BBO

Concernant β -BBO, l'attribution des modes externes révèle deux modes (A_1 et E) supplémentaires par rapport au nombre prévu par la théorie. D'après la littérature ([Wang, 1992], [Roussigné, 1992], [Voron'ko, 1994], [Hong, 1995]) ces pics, dont les fréquences ont été calculées à 118 (A_1) et 182 (E) cm^{-1} , ne correspondent pas à des vibrations externes mais à celles de l'anneau.

Toutes les raies entre 300 et 1800 cm^{-1} ont été attribuées. Cependant, le nombre de modes attendus n'est pas atteint. L'explication est également fournie par certains auteurs ([Wang, 1992], [Voron'ko, 1994]), à savoir qu'il existe des modes de vibration de l'anneau dont les intensités sont trop faibles pour être détectées. Dans le contexte de notre travail, ceci est sans conséquence pour nos calculs (voir Chapitre IV).

Après avoir attribué à chaque raie Raman une symétrie (A_1 ou E), le travail qui suit permet de déterminer les fréquences des modes TO et LO.

III.4 Attribution des modes TO et LO

Les fréquences de ces modes peuvent être directement déterminées par des spectres purement TO ou LO ou à partir de la différence entre spectres (TO + LO) et spectres "purs".

On appellera éclatement TO-LO, la différence de fréquence entre les modes TO et LO.

III.4.1 Cas des modes A_1

Les modes A_{1TO} (a) et A_{1LO} (a) sont obtenus à partir de la rétro diffusion Raman et des configurations respectives $X(YY)\bar{X}$ et $Z(XX)\bar{Z}$ (Figure III.9).

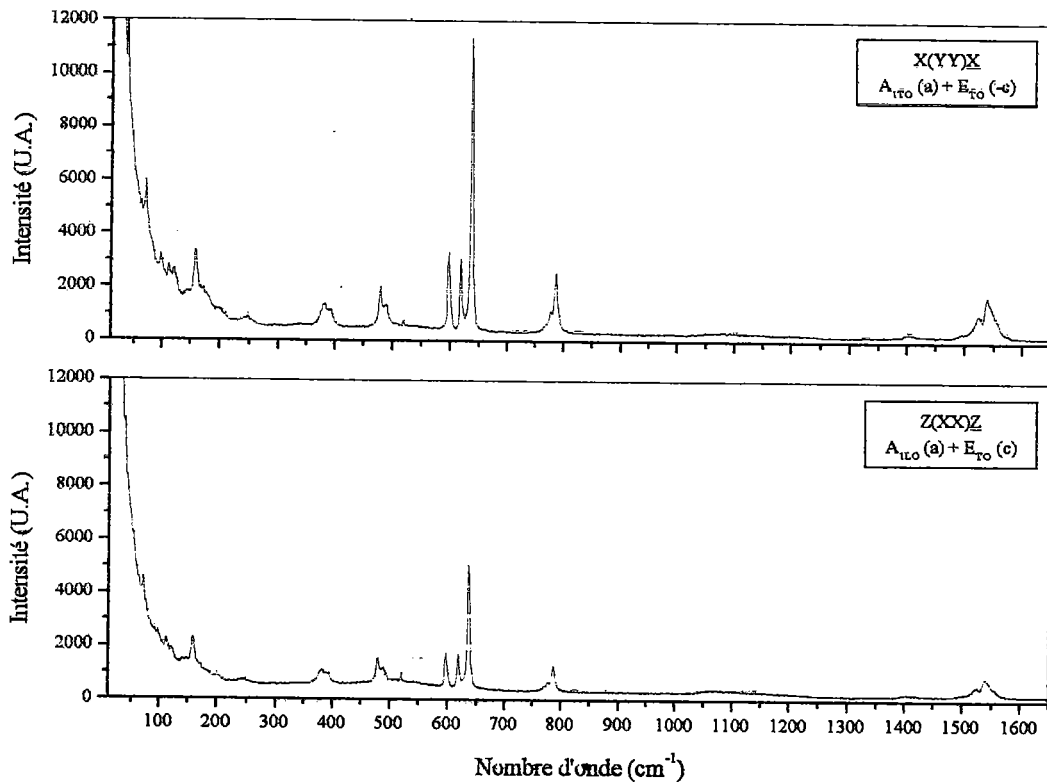


Figure III.9 : Spectres utilisés lors la détermination des modes A_1 TO et LO

Remarque : il n'y a pas de risque de confusion entre les modes A_1 et E puisque leurs fréquences ont été répertoriées dans la partie précédente et qu'elles sont très différentes.

L'analyse de ces deux spectres permet de constater que les fréquences des modes TO et LO sont identiques (cf. Annexe B - §B.4). Par conséquent, on peut considérer que les modes A_1 ne présentent pas d'éclatement TO-LO significatif.

III.4.2 Cas des modes E

De nombreux spectres ont pu être exploités pour déterminer les fréquences des modes E_{TO} et E_{LO} . Cette étude est facilitée par le fait que les modes E(c) et E(d) présentent les mêmes fréquences de vibrations et peuvent donc être indifféremment utilisés.

La rétro diffusion Raman est utilisée dans un premier temps pour caractériser les fréquences des modes internes.

Les modes E_{TO} (c) sont accessibles à partir de la configuration $X(YY)\bar{X}$ alors que les modes LO sont obtenus par le biais de la configuration $Y(XX)\bar{Y}$. Les modes A_1 , également concernés par ces configurations, n'apparaissent pas dans la région décrite par la Figure III.10.

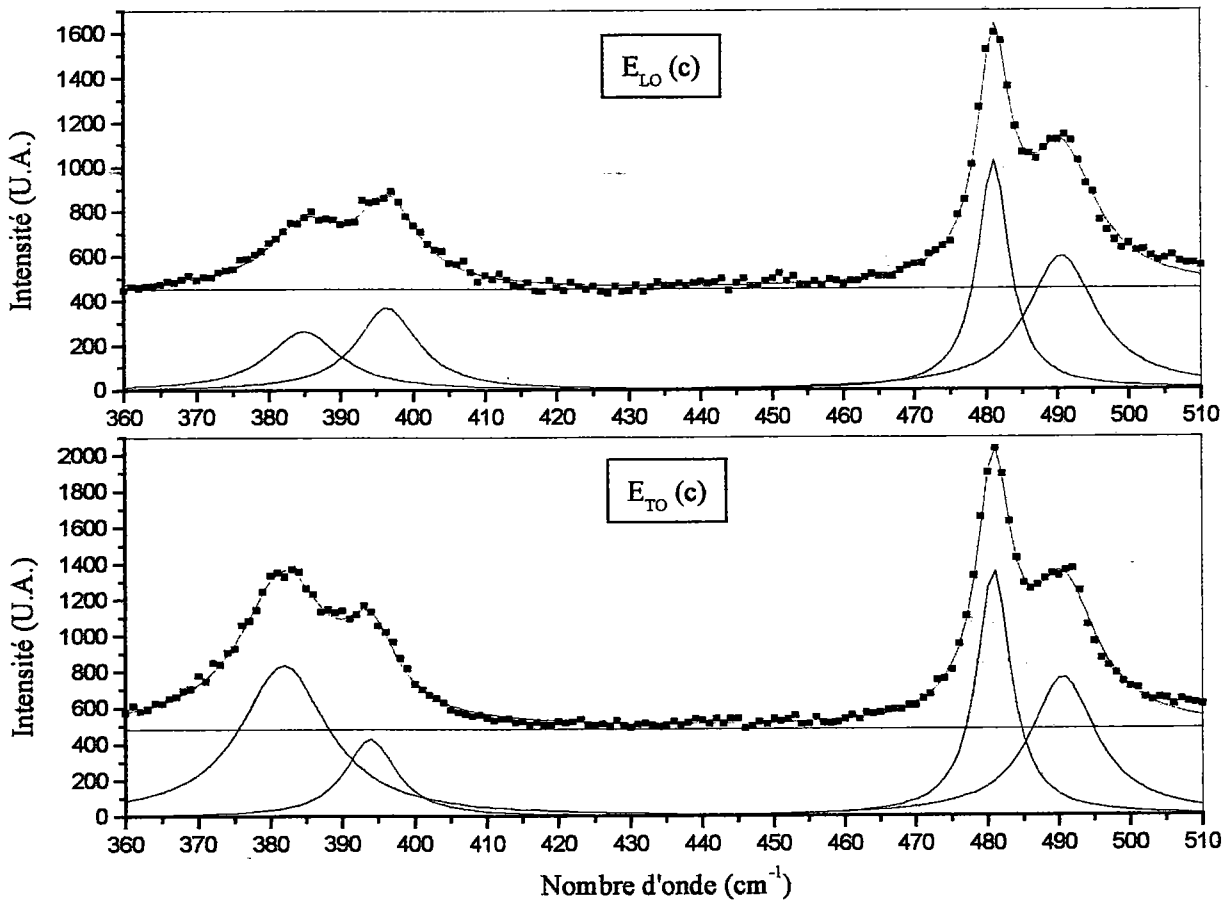


Figure III.10 : Spectres utilisés lors la détermination des modes internes E_{TO} et E_{LO}

L'ajustement de chaque pic par un oscillateur harmonique amorti aboutit aux fréquences suivantes :

$$E_{TO} \text{ à } 382, 394, 481, 491 \text{ cm}^{-1}$$

$$E_{LO} \text{ à } 385, 396, 481, 491 \text{ cm}^{-1}$$

La superposition des raies TO et LO (Figure III.11) montre que seuls les modes E_{TO} à 382 et 394 cm^{-1} possèdent un éclatement TO-LO non négligeable.

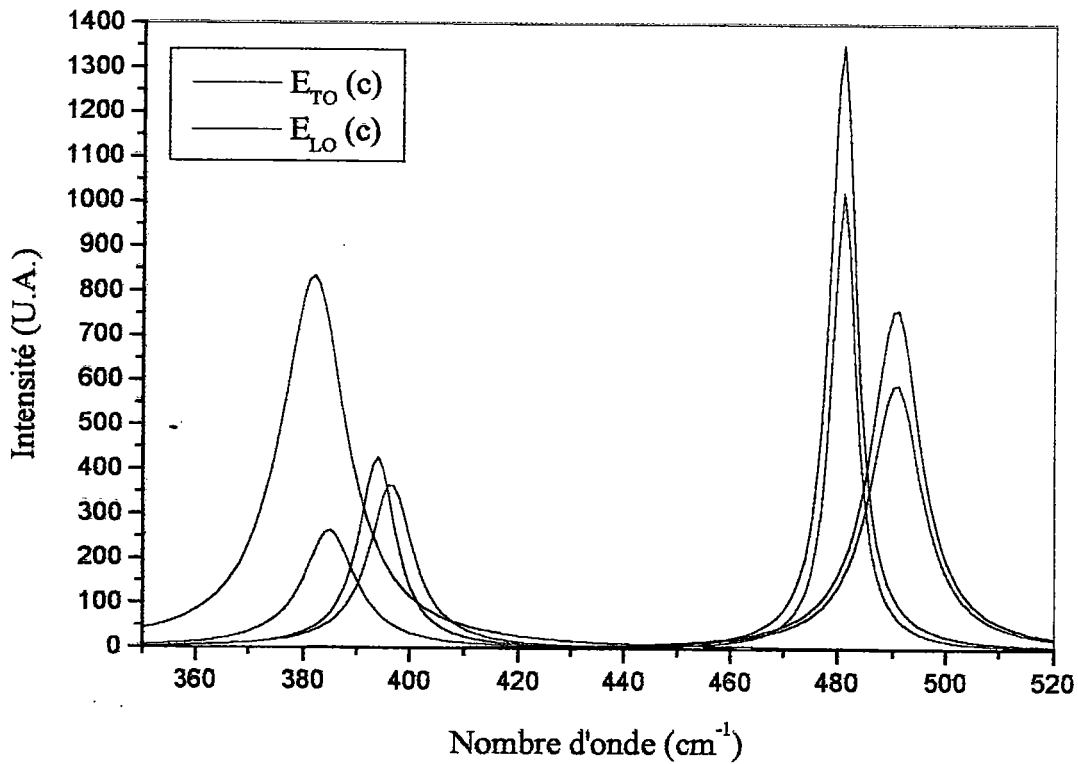


Figure III.11 : Mise en évidence de l'éclatement des modes E en composantes TO et LO

La zone externe n'a pas pu être analysée du fait de la raie Rayleigh qui masque toute cette partie. Il est donc nécessaire d'utiliser la technique de diffusion Raman à angle droit pour pouvoir accéder aux modes situés entre 0 et 300 cm^{-1} .

Les modes E(d) sont alors utilisés lors de la détermination des fréquences TO et LO des modes E à basse fréquence (Figure III.12).

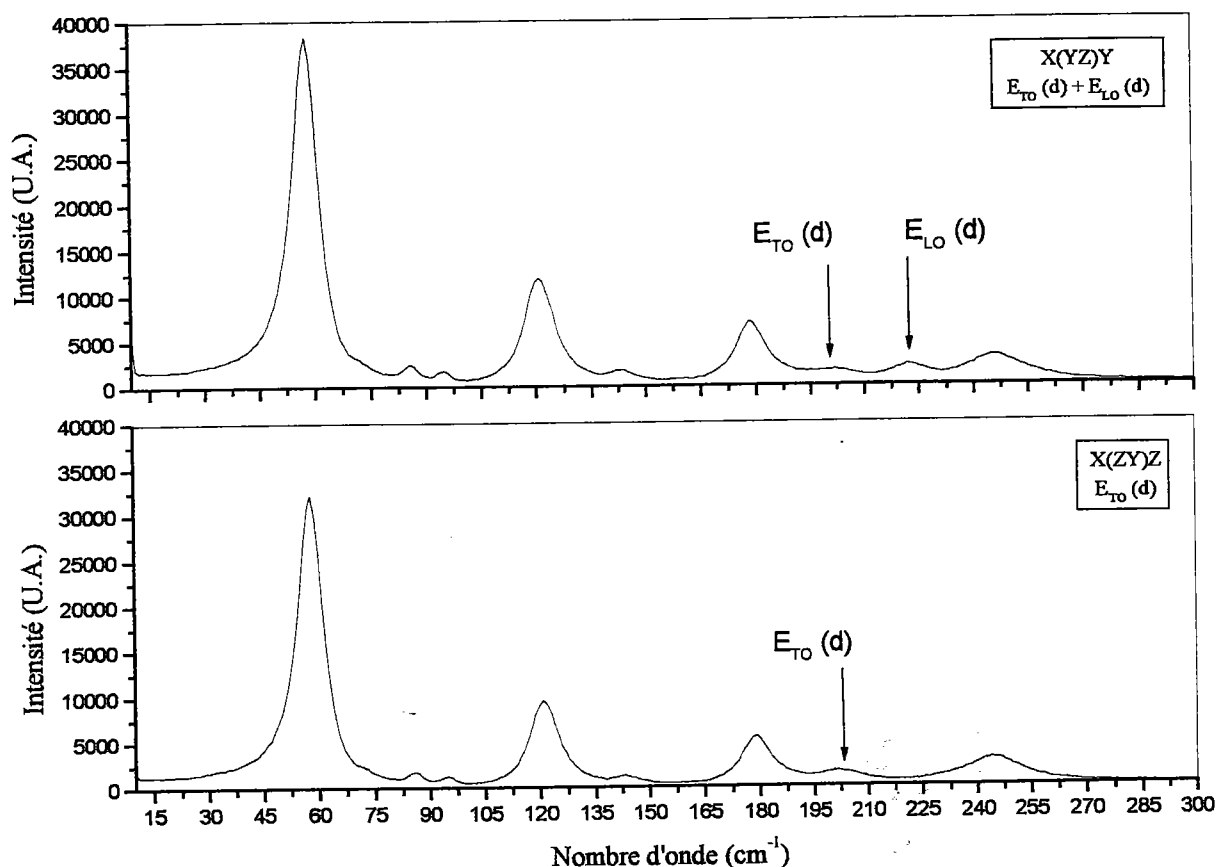


Figure III.12 : Spectres utilisés lors la détermination des modes externes E_{TO} et E_{LO}

Le spectre du bas représente des modes purement TO alors que celui du haut est composé de modes TO et LO. Ces deux enregistrements sont absolument identiques en fréquence excepté pour un pic observable à 222 cm⁻¹ qui est le mode LO associé au mode TO à 202 cm⁻¹.

D'autres spectres ont été examinés permettant de confirmer l'attribution des fréquences TO et LO des 3 modes E.

III.5 Détermination de la force d'oscillateur des modes de vibration

Cette grandeur caractérise l'importance de l'éclatement d'un mode polaire en composante TO-LO. La force d'oscillateur $\Delta\epsilon$ peut se calculer à partir des écarts entre les fréquences (ω_{TO} , ω_{LO}) de ces modes [Fontana, 1985]. L'équation généralisée à plusieurs modes polaires peut s'écrire pour un mode m :

$$\Delta\epsilon_k^m = \epsilon_k(\infty) \left(\frac{\omega_{LO,m}^2}{\omega_{TO,m}^2} - 1 \right) \prod_{j \neq i} \left[\frac{\omega_{LO,j}^2 - \omega_{TO,m}^2}{\omega_{TO,j}^2 - \omega_{TO,m}^2} \right] \quad (III.13)$$

Avec k : la direction de polarisation du mode

$\epsilon_k(\infty)$: la constante diélectrique optique ou haute fréquence correspondant à l'indice de réfraction n_k^2 du matériau

La force d'oscillateur totale est obtenue par sommation sur tous les modes m . Elle représente également la différence entre la constante diélectrique infinie (n^2) et celle aux fréquences Raman, c'est à dire au THz :

$$\Delta\epsilon = \sum_{mi} \Delta\epsilon_k^m = \epsilon(\text{THz}) - \epsilon(\infty) \quad (III.14)$$

Pour le calcul de $\Delta\epsilon$, on tient compte uniquement des modes dont l'éclatement TO-LO est supérieur à 1 cm^{-1} . Par conséquent, pour les modes A_1 , on obtient $\Delta\epsilon = 0$ alors que pour les modes E , la force d'oscillateur n'est fonction que de 3 pics (Tableau III.5).

$\omega_{TO} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{LO} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_k$
202	222	$0,216 \epsilon_k(\infty)$
382	385	$0,0176 \epsilon_k(\infty)$
394	396	$0,009 \epsilon_k(\infty)$
		$\Delta\epsilon = 0,24 \epsilon_k(\infty)$

Tableau III.5 Calcul de la force d'oscillateur des modes E

Remarque

Jusqu'à présent, on a tenu compte uniquement des modes présentant un éclatement TO-LO supérieur à 1 cm^{-1} (limite de résolution du banc de mesure, pas de 1 cm^{-1}).

En supposant qu'il existe un éclatement TO-LO de 1 cm^{-1} pour le pic à 122 cm^{-1} , le calcul des forces d'oscillateurs amène à :

$\omega_{\text{TO}} (\text{cm}^{-1})$	$\omega_{\text{LO}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\epsilon_k$
122	123	$0,225 \epsilon_k(\infty)$
202	222	$0,214 \epsilon_k(\infty)$
382	385	$0,0175 \epsilon_k(\infty)$
394	396	$0,009 \epsilon_k(\infty)$

Tableau III.6 Calcul de la force d'oscillateur des modes E

Par conséquent, un pic à basse fréquence présentant un éclatement TO-LO de 1 cm^{-1} aura une contribution plus importante que le pic à 382 cm^{-1} dont l'éclatement est de 3 cm^{-1} .

Cependant, on peut montrer à l'aide de la Figure ci-dessous, obtenue avec un pas de $0,1\text{ cm}^{-1}$, que les raies Raman E_{TO} et $E_{\text{TO+LO}}$ sont parfaitement superposables et que les modes E_{TO} et E_{LO} ont des fréquences identiques.

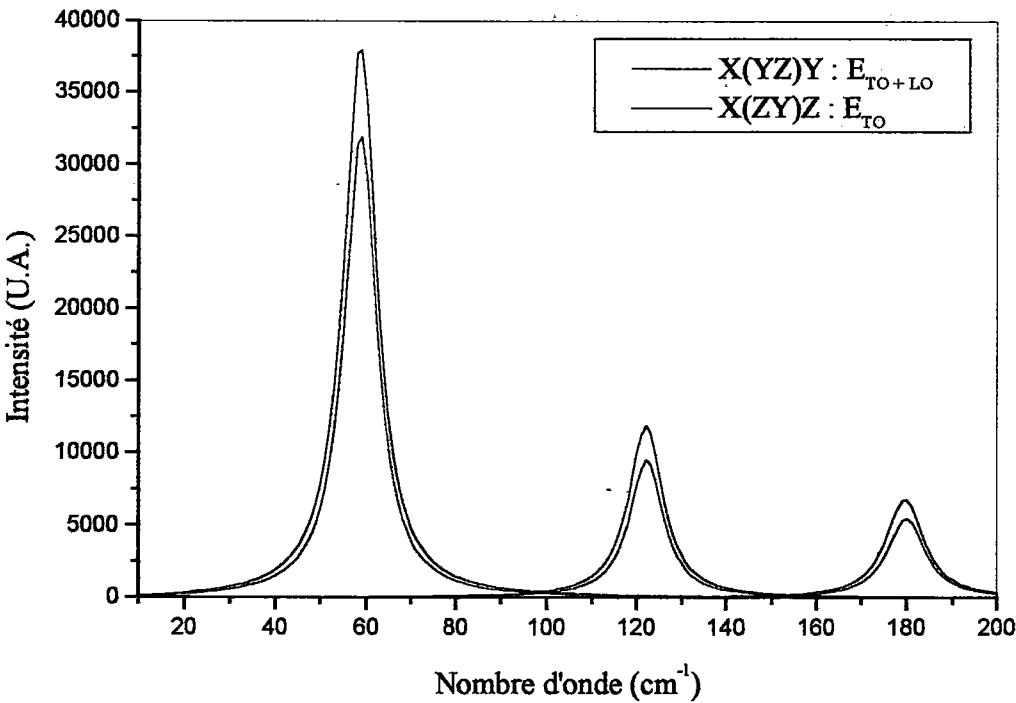


Figure III.13 : Pics obtenus à l'aide d'une fonction d'oscillateur amorti

Les fréquences des trois principaux pics à basse fréquence sont

- pour E_{TO} : 58,6 – 122 et 179,6 cm^{-1}
- pour E_{TO+LO} : 58,7 – 122,1 et 179,8 cm^{-1}

La comparaison des fréquences permet de conclure que les modes E à basse fréquence ne présentent pas d'éclatement TO-LO significatif.

Par la suite, seuls les 3 modes E à 202, 382 et 394 cm^{-1} seront donc utilisés.

A partir des indices de réfraction, à la longueur d'onde utilisée en diffusion Raman ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$), on obtient que :

$$\begin{cases} \Delta\epsilon_{11} = \Delta\epsilon_{22} = 0,674 \\ \Delta\epsilon_{33} = 0,581 \end{cases} \quad (\text{III.15})$$

Les valeurs précédentes appliquées à l'équation (III.14) amènent aux constantes diélectriques aux fréquences Raman (THz) :

$$\begin{cases} \epsilon_{11}(\text{THz}) = \epsilon_{22}(\text{THz}) = 3,48 \\ \epsilon_{33}(\text{THz}) = 3 \end{cases} \quad (\text{III.16})$$

Tous les résultats de cette étude Raman sur β -BBO sont indispensables pour le calcul des contributions au coefficient EO à partir d'un modèle établi dans le chapitre suivant.

CHAPITRE IV

MODELE RELIANT LES PROPRIETES EO ET DE DIFFUSION RAMAN DANS β -BBO

Ce chapitre a pour but de décrire l'effet EO à partir des modes de vibration du réseau cristallin, tels qu'ils peuvent être déduits des résultats de spectroscopie Raman.

Pour cela, l'effet EO est développé à partir des dérivées des susceptibilités. Il est alors possible de relier les coefficients EO ($r_{ij,k}$), ONL ($d_{k,ij}$) et les polarisabilités ioniques et électroniques via les fréquences et les intensités des modes de diffusion Raman. Enfin, l'application du modèle à β -BBO permet d'évaluer les rapports de différents coefficients EO (ioniques et électroniques).

IV.1 Introduction

Les liens entre les propriétés EO et les résultats de spectroscopie Raman ont déjà été étudiés pour les matériaux de type ABO_3 [Wemple, 1972]. Différents modèles ont été appliqués à des cristaux comme $LiNbO_3$ et $LiTaO_3$ [Kaminow, 1967], [Johnston, 1970] ou encore à $BaTiO_3$ et $KNbO_3$ [Fontana, 1989], [Fontana, 1994] et ont permis d'établir l'origine de certains coefficients EO et non linéaires.

β -BBO possède des propriétés ONL très intéressantes mais dont les origines n'ont pas encore été directement étudiées. De plus, le chapitre II a permis de mettre en évidence de grandes disparités dans les valeurs des différents coefficients EO de β -BBO.

Afin d'expliquer l'origine des contributions au coefficient EO, un modèle est établi et décrit en détail dans l'Annexe C. Il relie les grandeurs macroscopiques ($r_{ij,k}$) aux caractéristiques microscopiques accessibles à partir de la diffusion Raman.

Ce chapitre expose dans un premier temps les coefficients EO et de polarisabilité Raman exprimés sous forme de variations de susceptibilité. Puis, les relations entre les coefficients EO et les modes de vibration du réseau sont présentées. Enfin, les rapports des coefficients EO ioniques et électroniques de β -BBO sont calculés à partir des différents résultats obtenus à l'aide de la spectroscopie Raman.

IV.2 Contributions à l'effet électrooptique

Les différentes contributions au coefficient EO introduites dans le chapitre II peuvent être développées sous forme de variation de susceptibilité optique χ_{ij} due à un champ électrique appliqué E_k (cf. Annexe C).

Le modèle présenté dans ce chapitre concerne uniquement les contributions ioniques et électroniques dont les expressions sont données par :

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij,k}^{io} = - \frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \bigg|_{E_k} \frac{\partial Q_k}{\partial E_k} \end{array} \right. \quad (IV.1)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{ij,k}^{el} = - \frac{1}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \bigg|_{Q_k} \end{array} \right. \quad (IV.2)$$

Avec $\epsilon_{ii}, \epsilon_{jj}$: les permittivités aux fréquences optiques correspondant aux indices n_{ii}^2 et n_{jj}^2

Q_k : la coordonnée normale des mouvements des particules du réseau (ions, électrons)

La contribution ionique dérive uniquement de l'influence des modes optiques du réseau sur la susceptibilité optique.

La contribution électronique, déterminée pour des fréquences supérieures aux résonances du réseau, provient de l'action directe du champ E_k sur la polarisabilité.

De la même manière, il est possible de définir certaines grandeurs de diffusion Raman sous forme de variation de susceptibilité.

IV.3 Eléments de diffusion Raman

Les polarisabilités différentielles Raman traduisent la variation de susceptibilité optique due aux déplacements Q_k .

Pour les modes TO cette polarisabilité différentielle est notée $\alpha_{ij,k}$ et s'écrit :

$$\alpha_{ij,k} = \left. \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_{k,TO}} \right|_{E_k} \quad (IV.3)$$

Pour les modes LO, la polarisabilité $\beta_{ij,k}$ est donnée par :

$$\beta_{ij,k} = \left. \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_{k,LO}} \right|_{E_k} + \left. \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial E_k} \right|_{Q_k} \frac{\partial E_k}{\partial Q_{k,LO}} \quad (IV.4)$$

Dans l'approximation des modes peu polaires et peu amortis, les polarisabilités Raman sont reliées aux intensités diffusées par les relations :

$$\begin{cases} \alpha_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{TO}}{n(\omega_{TO}) + 1}} \frac{I_{ij,k}^{TO}}{g_{ij,k}^{TO}} \\ \beta_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{LO}}{n(\omega_{LO}) + 1}} \frac{I_{ij,k}^{LO}}{g_{ij,k}^{LO}} \end{cases} \quad (IV.5)$$

Avec ω : la fréquence de vibration du mode

$I_{ij,k}$: l'intensité de diffusion Raman

$n(\omega)$: le facteur de population de Bose-Einstein

$g_{ij,k}$: un facteur dépendant des conditions géométriques de l'expérience

Par conséquent, les expressions de $r_{ij,k}^{io}$, $r_{ij,k}^{el}$, $\alpha_{ij,k}$ et $\beta_{ij,k}$ dépendent des mêmes dérivées partielles. Il est alors possible d'exprimer les coefficients EO en fonction des résultats déduits de la diffusion Raman.

IV.4 Modèle

IV.4.1 Expressions générales

On a montré (Annexe C) que la contribution ionique au coefficient EO est associée aux modes TO alors que la contribution électronique est reliée aux caractéristiques à la fois des modes TO et LO. Les coefficients ioniques et électroniques pour un mode m s'écrivent :

$$\begin{cases} r_{ij,k}^{io,m} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_k^m}}{\omega_{TO}^m} \alpha_{ij,k}^m \\ r_{ij,k}^{el,m} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_k^m}}{\omega_{TO}^m} \left[\epsilon_k(\infty) \beta_{ij,k}^m - \alpha_{ij,k}^m \right] \end{cases} \quad (IV.6)$$

Avec ϵ_0 : la permittivité du vide ($\epsilon_0=8,854 \times 10^{-12}$ F/m)

$\epsilon_k(\infty)$: la permittivité haute fréquence reliée à n_k^2

$\Delta\epsilon_k^m$: la force d'oscillateur du mode m calculée à partir des fréquences des modes TO et LO

IV.4.2 Rapports de coefficients EO

La détermination des coefficients EO nécessite la connaissance de paramètres comme $g_{ij,k}$ ou $I_{ij,k}$. Ceux-ci dépendent de nombreux facteurs comme par exemple des caractéristiques optiques du montage (polariseurs), de l'absorption du cristal, de la résolution du spectromètre ou encore des moyens de détection. Compte tenu de la difficulté à estimer ces paramètres, il n'est pas possible d'accéder aux valeurs absolues des contributions au coefficient EO.

Pour s'affranchir de ce problème, les spectres étudiés sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales ou encore normalisés afin de pouvoir passer d'une géométrie à une autre. Il est alors possible d'évaluer le rapport de deux coefficients EO après simplification des facteurs géométriques.

Le rapport des contributions ioniques de deux coefficients EO différents $r_{ij,k}^{io}$ et $r_{ab,c}^{io}$ est donné par :

$$\frac{r_{ij,k}^{io}}{r_{ab,c}^{io}} = \frac{n_a^2 n_b^2}{n_i^2 n_j^2} \frac{\sum_m \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_k^m}{\omega_{TO}^m} \frac{I_{ij,k}^{TO,m}}{n(\omega_{TO}^m) + 1}}}{\sum_n \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_k^n}{\omega_{TO}^n} \frac{I_{ab,c}^{TO,n}}{n(\omega_{TO}^n) + 1}}} \quad (IV.7)$$

Où m et n sont les modes Raman associés respectivement à $r_{ij,k}^{io}$ et $r_{ab,c}^{io}$.

La somme des contributions de chaque mode au rapport des contributions électroniques et ioniques d'un même coefficient EO $r_{ij,k}^{io}$ est obtenu par :

$$\frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} = \epsilon_k(\infty) \frac{\sum_m \sqrt{\Delta \epsilon_k^m \frac{\omega_{LO}^m}{\omega_{TO}^{2,m}} \frac{I_{ij,k}^{LO,m}}{n(\omega_{LO}^m) + 1}}}{\sum_m \sqrt{\frac{\Delta \epsilon_k^m}{\omega_{TO}^m} \frac{I_{ij,k}^{TO,m}}{n(\omega_{TO}^m) + 1}}} - 1 \quad (IV.8)$$

Remarques

- Les relations entre coefficients EO, modes Raman et configurations expérimentales sont détaillées dans le chapitre précédent.
- La force d'oscillateur $\Delta \epsilon_k^m$ est calculée à partir des fréquences des modes TO et LO (cf. Chapitre III).
- Les polarisabilités différentielles Raman ($\alpha_{ij,k}^m$ et $\beta_{ij,k}^m$) sont obtenues par le biais des intensités et des fréquences des modes TO et LO et par application des équations (IV.5).

IV.5 Application à β -BBO

Les permittivités aux fréquences optiques ($\lambda=514.5$ nm) sont données par :

$$\begin{cases} \epsilon_{11}(\infty) = \epsilon_{22}(\infty) = n_o^2 = 2,81 \\ \epsilon_{33}(\infty) = n_e^2 = 2,42 \end{cases} \quad (IV.9)$$

Pour les modes A_1 , les fréquences des modes TO et LO sont quasiment identiques et par conséquent $\Delta \epsilon_k^m \approx 0$. Quant aux modes E, seuls trois pics présentent des éclatements TO-LO et sont à considérer dans le coefficient EO ionique (voir chapitre précédent).

IV.5.1 Calcul du rapport des contributions ioniques r_{22} / r_{51}

Le Tableau IV.1 résume les résultats expérimentaux permettant le calcul des contributions ioniques de r_{22} et r_{51} à partir de trois plans de diffusion différents et de l'égalité :

$$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} = \frac{n_e^2}{n_o^2} \frac{\sum_{m=E_{TO}(c)} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_2^m}}{\omega_{TO}^m} \alpha_{22}^m}{\sum_{n=E_{TO}(d)} \frac{\sqrt{\Delta\epsilon_1^n}}{\omega_{TO}^n} \alpha_{51}^n} \quad (IV.10)$$

Caractéristiques Des modes E_{TO}	$\omega_{TO} \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	202	382	394	
	$\Delta\epsilon_1 = \Delta\epsilon_2$	0.607	0.049	0.025	
Configurations					
X(YY)Z	α_{22}	305	798	616	$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} = 0,9$
X(ZY)Z	α_{51}	411	360	0	
Z(YX)Y	α_{22}	272	723	539	$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} = 1$
Z(XZ)Y	α_{51}	330	270	0	
X(YY) $\bar{X}$	α_{22}	249	519	378	$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} = 1,1$
X(YZ) $\bar{X}$	α_{51}	234	160	0	

Tableau IV.1 Récapitulatif des résultats Raman utilisés lors du calcul de $\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}}$

Remarques

- Certaines de ces configurations, comme par exemple X(YY)Z, sont associées à la fois aux modes E_{TO} et A_1 . Il n'y a pas de risques de confusion entre les raies Raman de ces deux modes puisqu'elles sont bien distinctes et qu'elles ont été attribuées dans le Chapitre III.
- Une erreur sur le calcul de $\Delta\epsilon_k^m$ influe peu sur le résultat car ce terme est présent aussi bien au numérateur qu'au dénominateur. Par exemple, une erreur de 10 % sur la force d'oscillateur du mode TO à 202 cm^{-1} engendre une erreur de l'ordre de 1 % sur le résultat du rapport des coefficients ioniques.
- Une erreur sur la mesure d'intensité entraîne une erreur sur le calcul du ratio d'autant plus grande que $\Delta\epsilon_k^m$ est élevé. Par exemple, une erreur de 10 % sur l'intensité du mode $E_{TO}(c)$ à 202 cm^{-1} conduit à une variation du rapport de 3 %.

IV.5.2 Calcul du rapport des contributions ioniques et électroniques

D'après l'égalité (IV.8), la force d'oscillateur n'intervient plus dans les calculs. Il faut donc tenir compte des intensités Raman de tous les modes TO et LO.

IV.5.2.a Cas du coefficient r_{22}

Le rapport $\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}}$ peut être obtenu à partir des intensités TO et LO des modes E(c)

mesurées par diffusion et rétro diffusion Raman (Tableau IV.2) et en utilisant la relation :

$$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = \varepsilon_1(\infty) \frac{\sum_{m=E_{LO}(c)} \frac{\Delta \varepsilon_1^m}{\omega_{TO}^m} \beta_{22}^m}{\sum_{n=E_{TO}(c)} \frac{\Delta \varepsilon_1^m}{\omega_{TO}^m} \alpha_{22}^n} - 1 \quad (IV.11)$$

Configurations	Modes	Polarisabilités différentielles	
Z(YX)Y	E _{TO} (c)	$\sum \alpha_{22} = 7226$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 0,8$
X(YX)Z - Z(YX)Y	E _{LO} (c)	$\sum \beta_{22} = 4663$	
X(YY) $\bar{X}$	E _{TO} (c)	$\sum \alpha_{22} = 4623$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 1,1$
Y(XX) $\bar{Y}$	E _{LO} (c)	$\sum \beta_{22} = 3477$	

Tableau IV.2 Résultats de diffusion Raman permettant le calcul de $\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}}$

Remarque

Les polarisabilités différentielles Raman tiennent compte du facteur de normalisation utilisé lors de la comparaison de deux plans de diffusion différents.

Par exemple, le facteur de normalisation nécessaire pour pouvoir confronter les raies des spectres des plans de diffusion (XZ) et (ZY) peut être obtenu à partir des modes E_{TO} (d). En effet, les configurations X(ZY)Z et Z(XZ)Y étant associées aux mêmes modes E_{TO} (d), elles doivent fournir des spectres identiques en intensité. Comme ce n'est pas le cas, il faut déterminer le facteur multiplicatif permettant d'égaliser ces intensités.

Le facteur de normalisation étant fixé, il est possible de comparer entre eux tous les spectres associés aux plans de diffusion (XZ) et (ZY).

IV.5.2.b Cas du coefficient r_{51}

Le ratio $\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}}$ ne peut être calculé qu'à partir des résultats déduits de la diffusion Raman

à 90° . Les caractéristiques des modes E_{TO} (d) sont directement mesurables alors que celles des modes E_{LO} (d) doivent être déduites mathématiquement.

Les configurations expérimentales ainsi que les valeurs des polarisabilités sont présentées dans le Tableau IV.3 et le rapport des contributions électroniques et ioniques de r_{51} est donné par :

$$\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}} = \epsilon_1(\infty) \frac{\sum_{m=E_{LO}(d)} \frac{\Delta\epsilon_1^m}{\omega_{TO}^m} \beta_{51}^m}{\sum_{n=E_{TO}(d)} \frac{\Delta\epsilon_1^m}{\omega_{TO}^m} \alpha_{51}^n} - 1 \quad (IV.12)$$

Configurations	Modes	Polarisabilités différentielles	
X(ZY)Z	E_{TO} (d)	$\sum \alpha_{51} = 6859$	$\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}} = 0,13$
X(ZX)Z - X(ZY)Y	E_{LO} (d)	$\sum \beta_{51} = 2764$	
Z(XZ)Y	E_{TO} (d)	$\sum \alpha_{51} = 1846$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} = 0,08$
Z(YZ)Y - Z(XZ)Y	E_{LO} (d)	$\sum \beta_{51} = 5643$	

Tableau IV.3 Résultats de diffusion Raman permettant le calcul de $\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}}$

Remarque générale

Seule une erreur de mesure d'intensité des modes peut conduire à une variation significative dans le résultat final. Compte tenu des expressions (IV.5), plus la fréquence du mode est élevée et plus l'erreur sur la polarisabilité différentielle est amplifiée.

Par exemple, lors du calcul du rapport $\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}}$ dans le plan de diffusion (ZY), on considère

deux modes TO ayant des intensités similaires mais des fréquences très différentes :

- A 72 cm^{-1} : une variation de 10 % de l'intensité entraîne une modification de la polarisabilité Raman de ce pic (α_{22}^{72}) de l'ordre de 5 % et le rapport des contributions varie d'environ 0.3 %.
- A 482 cm^{-1} : la même erreur sur l'intensité conduit également à une variation de α_{22}^{482} de 5 % amenant cette fois à une variation du résultat final de l'ordre de 1,6 %.

IV.6 Conclusion

Le modèle établi dans ce chapitre permet l'évaluation de rapports de contributions EO à partir des résultats déduits de la diffusion Raman.

L'application de ce modèle à β -BBO a permis de déterminer certains ratios dont les valeurs sont rappelées dans le Tableau IV.4.

Rapports de contributions EO		
$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}} \approx 1$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}} \approx 1$	$\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}} \approx 0,1$

Tableau IV.4 Résumé des différents résultats de l'application du modèle à β -BBO

En première approche, ces résultats amènent aux commentaires suivants :

- Les contributions ioniques des coefficients EO r_{22} et r_{51} sont du même ordre de grandeur.
- Les contributions électroniques et ioniques du coefficient r_{22} sont équivalentes.
- Concernant le coefficient r_{51} : la contribution ionique est 10 fois supérieure à sa contribution électronique.

CHAPITRE V

ORIGINE DES MECANISMES EO ET ONL DANS β -BBO

Ce chapitre expose dans un premier temps les résultats permettant de valider le modèle. Puis l'origine des raies Raman est étudiée à partir des mouvements vibratoires du cristal. Enfin, on analyse le comportement des différentes contributions au coefficient EO et on interprète les mécanismes responsables des effets EO et ONL dans β -BBO.

V.1 Validation du modèle

Les contributions aux coefficients EO de β -BBO ont été à la fois calculées (Chapitre IV) et mesurées (Chapitre II). Les rapports de différents coefficients EO ont pu être évalués (Tableau V.1).

Rapport de contributions au coefficient EO	$\frac{\Gamma_{22}^{io}}{\Gamma_{51}^{io}}$	$\frac{\Gamma_{22}^{el}}{\Gamma_{22}^{io}}$	$\frac{\Gamma_{51}^{el}}{\Gamma_{51}^{io}}$
Ordre de grandeur obtenu à partir des données de diffusion Raman et du modèle	1	1	0,1
Mesures des coefficients EO par méthode interférométrique	$0,8 \pm 0,2$	$1 \pm 0,1$	$0,07 \pm 0,01$

Tableau V.1 : Récapitulatif des valeurs des ratios de différentes contributions EO

Il existe donc un bon accord entre les valeurs obtenues par mesures EO et à partir de la diffusion Raman.

Ceci prouve la validité à la fois du modèle et de la méthode d'évaluation des contributions aux coefficients EO, à partir des données fournies par la diffusion Raman.

On peut par conséquent tirer un certain nombre de conséquences et interpréter les propriétés EO et ONL de β -BBO à partir des informations déduites de la diffusion Raman, en particulier celles concernant les anneaux (B_3O_6).

Ainsi, en identifiant les différents types de mouvements responsables de l'apparition des raies Raman, il est possible de déterminer la contribution vibratoire des coefficients EO ioniques et par la suite de remonter aux mécanismes responsables des effets EO et ONL.

V.2 Mouvements vibratoires de β -BBO

La connaissance des mouvements internes des anneaux (B_3O_6) et l'évolution de leurs fréquences de vibrations dans le cristal sont également des outils pour l'attribution des raies Raman. Ces renseignements permettent de retrouver les vibrations responsables de l'apparition des raies Raman.

Les fréquences de vibrations internes de l'anneau libre, ou isolé, sont calculées dans la littérature ([Tian, 1987], [Wang, 1992]). La symétrie des modes et leur fréquence de vibrations sont données ci-après :

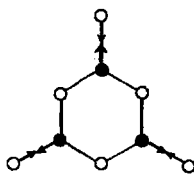
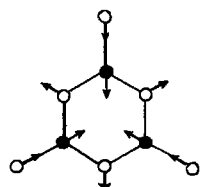
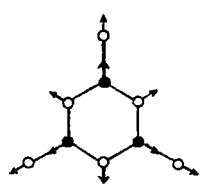
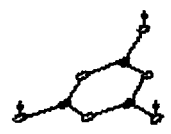
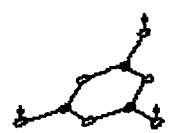
- 3 modes A'_1 à 1519, 780 et 634 cm^{-1}
- 2 modes A'_2 à 1426 et 703 cm^{-1}
- 2 modes A''_2 à 682 et 118 cm^{-1}
- 5 modes E' à 1427, 1239, 967, 484 et 371 cm^{-1}
- 2 modes E'' à 659 et 182 cm^{-1}

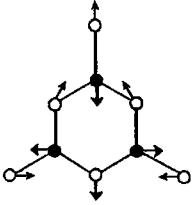
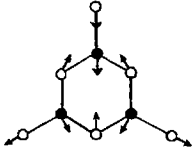
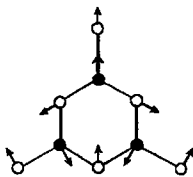
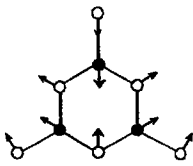
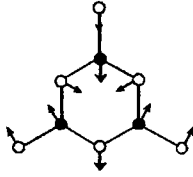
On peut remarquer que deux de ces modes (soulignés) sont attendus à des fréquences situées dans la zone externe (0 - 300 cm^{-1}). Cela explique les deux pics supplémentaires relevés par rapport à la théorie des groupes lors de l'attribution des modes de vibrations (cf. Chapitre III - §III.3.4).

Ces modes de vibrations de l'anneau libre deviennent des modes de vibrations internes du cristal. En effet, les modes A'_1 , A'_2 et A''_2 donnent naissance à $2A_1 + 2A_2$ alors que les modes E' et E'' se transforment en $4E$ dans le cristal.

Chaque mode de l'anneau libre étant relié à des vibrations internes de l'anneau, il est possible d'associer à chaque raie Raman de la zone interne (300 – 1800 cm^{-1}) une fréquence de vibration de (B_3O_6). Comme les mouvements à l'origine de ces fréquences sont connus, on peut relier les raies Raman aux mouvements vibratoires de l'anneau.

A partir de ces différentes considérations, les correspondances entre fréquences Raman, fréquences de l'anneau libre et mouvements vibratoires peuvent être schématisées. Dans les explications qui suivent, O concerne l'atome d'oxygène à l'intérieur de l'anneau tandis que O' représente l'oxygène située vers l'extérieur.

Fréquences relevées dans le cristal (cm^{-1})	Fréquences calculées de l'anneau libre (cm^{-1})	Vibrations de l'anneau libre
1515 – 1522 – 1527 (A_1) 1539 – 1545 – 1554 – 1559 (A_1) <i>Effet isotopique</i>	1519 (A'_1)	 <i>75% élongation+contraction des liaisons externes B-O'</i>
770 (A_1) 780 – 788 (A_1)	780 (A'_1)	 <i>75% élongation+contraction des liaisons internes B-O</i>
637 (A_1)	634 (A'_1)	 <i>54% flexion interne des liaisons B-O-B</i>
1427 (A_1)	1426 (A'_2)	<i>78% élongation+contraction des liaisons internes B-O</i>
664 (A_1)	703 (A'_2)	<i>76% flexion externe des liaisons O-B-O</i>
599 (A_1) 619 (A_1)	682 (A''_2)	 <i>52% vibrations hors du plan des liaisons B-O' + 48% torsion</i>
122 (A_1)	118 (A''_2)	 <i>48% vibrations hors du plan des liaisons B-O' + 52% torsion</i>

Fréquences relevées dans le cristal (cm^{-1})	Fréquences calculées de l'anneau libre (cm^{-1})	Vibrations de l'anneau libre
1405 (E)	1427 (E')	 87% élancement+contraction des liaisons externes B-O'
1214 (E) 1228 (E)	1239 (E')	 36% flexion interne des liaisons B-O-B
969 (E)	967 (E')	 78% élancement/contraction des liaisons internes B-O-B
481 (E) 490 (E)	484 (E')	 47% flexion interne des liaisons internes B-O-B
382 (E) 394 (E)	371 (E')	 42% flexion interne des liaisons internes B-O-B

Fréquences relevées dans le cristal (cm^{-1})	Fréquences calculées de l'anneau libre (cm^{-1})	Vibrations de l'anneau libre
664 (E) 695 (E)	659 (E'')	 53% vibration hors du plan des liaisons externes B-O'
664 (E)	182 (E'')	 48% vibration hors du plan des liaisons externes B-O'

Les flèches représentées sur les anneaux correspondent aux directions des vibrations ([Voron'ko, 1994]) tandis que les pourcentages des principaux mouvements internes ont été calculées par Wang ([Wang, 1992]).

Remarques

- Les deux modes de vibration de l'anneau dont les fréquences sont attendues entre 0 et 300 cm^{-1} n'ont pas pu être attribués de manière certaine. En effet, les fréquences calculées amènent à penser que les deux raies correspondantes sont à 122 cm^{-1} (A_1) et 180 cm^{-1} (E) mais il peut exister une confusion du fait que les pics sont nombreux dans cette région.
- Le mouvement interne de l'anneau libre, indiqué en %, correspond à la principale contribution aux vibrations. En réalité, une fréquence de vibration résulte d'un ensemble de mouvements différents.

Les différentes raies Raman étant caractérisées, il est possible d'étudier l'origine vibratoire des contributions à l'effet EO.

V.3 Origine des mécanismes EO et ONL

V.3.1 Origine des coefficients r_{22} et d_{22}

Il a été démontré précédemment que le coefficient r_{22} était associé aux modes E(c).

➤ La contribution ionique à ce coefficient EO dépend des modes TO situés à 202, 382 et 394 cm^{-1} . Compte tenu de la valeur de la force d'oscillateur et de l'intensité de ces pics, la contribution ionique de chaque mode peut être calculée. On obtient alors que les contributions à r_{22}^{io} proviennent à 62% du pic à 202 cm^{-1} , à 25% du pic à 382 cm^{-1} et à 13% de celui à 394 cm^{-1} .

Or la raie à 202 cm^{-1} a été attribuée aux translations des anneaux dans la maille cristalline ([Tian, 1987], [Hong, 1995]). La polarisation des phonons associés aux modes E étant dans la direction X ou Y, on peut supposer que les translations des anneaux s'effectuent dans le plan (XY).

De plus les vibrations engendrant les raies à 382 et 394 cm^{-1} peuvent être considérées comme des mouvements de flexions de l'anneau.

Par conséquent, ces deux types de mouvements dans le plan des anneaux sont à l'origine de la déformation de la maille cristalline et correspondent aux mécanismes de base intervenant dans la contribution ionique au coefficient EO r_{22} .

➤ Ces mouvements de flexion produisent une importante distorsion de l'anion (B_3O_6) et des nuages électroniques de celui-ci. Or, la déformation des nuages électroniques est étroitement reliée à la valeur de la susceptibilité ONL $\chi^{(2)}$ et par conséquent au coefficient de génération de seconde harmonique d^{GSH} .

La valeur élevée du coefficient d_{22}^{GSH} (ou r_{22}^{el}) peut donc s'expliquer par l'importante distorsion des nuages électroniques due à la flexion de l'anneau (B_3O_6).

V.3.2 Origine des coefficients r_{51} et d_{15}

➤ Comme pour r_{22} , les modes E à 202, 382 et 394 cm^{-1} sont reliés à la contribution ionique de r_{51} . Cependant, les intensités n'étant plus les mêmes qu'auparavant, la raie à 202 cm^{-1} contribue cette fois-ci à 90% à la valeur de r_{51}^{io} .

Ainsi, la contribution ionique du coefficient r_{51} est associée à la déformation de la maille cristalline sous l'action des translations des anneaux dans le plan perpendiculaire à Z.

➤ Les mouvements de flexions internes de l'anneau, se manifestant par un pic peu intense à 382 cm^{-1} , sont faibles et par conséquent affectent peu les nuages électroniques de l'anneau.

En conséquence, la faible valeur du coefficient d_{15}^{GSH} est attribuée à la quasi absence de distorsion de l'anion (B_3O_6).

V.3.3 Origine des coefficients r_{13} , r_{33} , d_{31} et d_{33}

Les coefficients relatifs aux modes A_1 sont plus délicats à traiter car ces derniers sont difficilement accessibles à partir de la diffusion Raman. Cependant quelques observations peuvent contribuer à la compréhension des mécanismes concernant l'origine de ces coefficients :

➤ Les raies Raman associées aux modes A_1 (a et b) ne présentent pas d'éclatement TO-LO significatif, ce qui amène à une force d'oscillateur négligeable. Les modes A_1 sont donc peu polaires et par conséquent, ils n'engendrent pas de déformations importantes de la maille.

Ce phénomène se retrouve également par le calcul de la contribution ionique à partir du modèle dans lequel $\Delta\epsilon$ intervient au numérateur. En effet, même si les intensités des modes A_1 sont beaucoup plus élevées que celles des modes E, la faible valeur de $\Delta\epsilon$ entraîne une contribution ionique petite.

Par conséquent, la faible contribution ionique des coefficients r_{13} et r_{33} peut être attribuée à la faible polarité des modes de vibrations suivant l'axe Z.

➤ Concernant les contributions r_{13}^{el} et r_{33}^{el} , elles sont reliées à la distorsion des nuages électroniques de l'anneau dues à des vibrations suivant Z. Or seules les vibrations hors du plan des liaisons externes B-O' correspondent aux mouvements possibles dans cette direction. Comme aucune raie Raman traduisant ce type de vibration n'a été relevée dans les différents

spectres A_1 , on en déduit qu'il n'existe pas de déformation des nuages électroniques et que les coefficients non linéaires sont nuls.

C'est pourquoi, l'absence de composante de vibration de l'anneau selon Z conduit à des coefficients ONL d_{31}^{el} et d_{33}^{el} très petits voire nuls.

Remarque

Une dernière observation peut être notifiée par rapport au rôle des cations Ba^{2+} . En effet, étant donné que les différents pics utilisés lors de l'application du modèle n'ont jamais concernés les mouvements des baryum, ceux-ci n'interviennent pas dans les processus nous concernant.

Ainsi, seuls les anions (B_3O_6) prennent part aux mécanismes EO et ONL de β -BBO.

CONCLUSIONS GENERALES
ET PERSPECTIVES

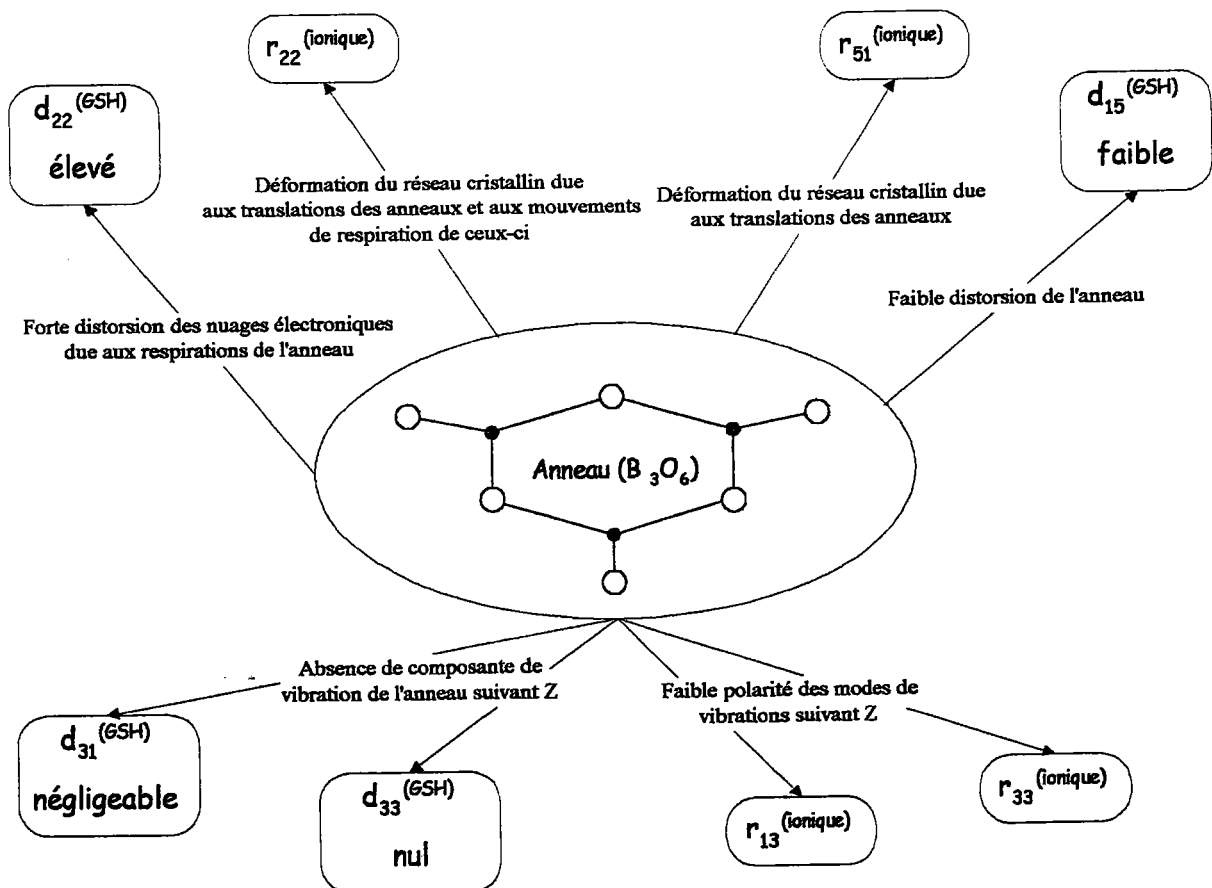
Conclusions générales

➤ Aspects qualitatifs

Les différentes parties du travail présentées dans ce mémoire ont permis de caractériser les mécanismes à l'origine des propriétés EO et ONL dans β -BBO.

Il a été précisé que les cations Ba^{2+} n'interviennent pas dans les processus EO et ONL et que seuls les anions $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ sont le siège de divers mécanismes pouvant expliquer l'origine des contributions aux coefficients EO de β -BBO.

Le diagramme présenté ci-dessous résume les relations entre les mouvements vibratoires de l'anneau, les coefficients EO ioniques associés et l'origine des valeurs relatives des coefficients de génération de seconde harmonique (GSH).



➤ Aspects quantitatifs

- Les coefficients EO de β -BBO ont été directement mesurés par méthode interférométrique et les contributions ioniques et électroniques ont été calculées.
- Les contributions EO ont pu être indirectement évaluées sous forme de rapports à partir des données de la diffusion Raman.

Le tableau ci-dessous récapitule les différents résultats obtenus.

Contributions aux coefficients EO de β -BBO (pm/V)			
$r_{13}^T = 0,34 \pm 0,06$	$r_{33}^T = 0,42 \pm 0,06$	$r_{22}^T = -2,3 \pm 0,1$	$r_{51}^T = 1,4 \pm 0,2$
$r_{13}^{el} = -0,08$	$r_{33}^{el} = 0$	$r_{22}^{el} = -1,15$	$r_{51}^{el} = -0,1$
$r_{13}^{io} = 0,42 \pm 0,06$	$r_{33}^{io} = 0,42 \pm 0,06$	$r_{22}^{io} = -1,15 \pm 0,1$	$r_{51}^{io} = 1,5 \pm 0,2$
Rapports de contributions EO			
Techniques	$\frac{r_{22}^{io}}{r_{51}^{io}}$	$\frac{r_{22}^{el}}{r_{22}^{io}}$	$\frac{r_{51}^{el}}{r_{51}^{io}}$
Electrooptique	$0,8 \pm 0,2$	$1 \pm 0,1$	$0,07 \pm 0,1$
Diffusion Raman	1	1	0,1

➤ Aspects du travail de thèse

- *Technique* : la réalisation d'un banc interférométrique de mesure EO s'est avérée indispensable pour la détermination des coefficients EO de β -BBO et l'évaluation de leurs contributions ioniques et électroniques.
- *Expérimental* : des mesures diélectriques et électrooptiques ont été effectuées sur β -BBO. D'autres matériaux ont également été caractérisés par cette technique (LiNbO₃, GdCOB, Bi₂TeO₅,...). Une analyse complète du métaborate de baryum par spectroscopie Raman a permis d'une part de relier chaque coefficient EO à un type de mode de vibration du cristal et d'autre part d'attribuer la plupart des raies Raman et des éclatements TO-LO.
- *Théorique* : un modèle a été établi permettant l'estimation des contributions aux coefficients EO à partir des données fournies par la diffusion Raman.

Perspectives

➤ *Du point de vue des Borates :*

- La méthode utilisée et validée sur β -BBO a été employée sur un autre composé de la famille des Borates : LBO. Des mesures EO, de diffusion Raman et l'application du modèle ont permis de trouver des similitudes avec β -BBO et les vibrations de l'anneau à l'origine de certains coefficients EO. Cette étude sera prolongée et devrait aboutir par la publication, pour la première fois, des propriétés EO de ce cristal.
- L'étude de l'effet isotopique dans β -BBO peut être poursuivie dans d'autres Borates et l'analyse du comportement des intensités en fonction de l'abondance des isotopes peut être envisagée.

➤ *Du point de vue du modèle :*

L'utilisation de ce modèle sur d'autres matériaux étudiés au laboratoire (LiNbO_3 , LTB, Bi_2TeO_5 , GdCOB ,...) devrait permettre d'accéder aux contributions ioniques et électroniques, et à leurs origines vibratoires.

➤ *Du point de vue du banc de mesure interférométrique :*

Celui-ci est en cours de développement et différentes évolutions sont envisagées :

- La mise au point de la technique et l'établissement des équations permettant la mesure des coefficients piézoélectriques.
- L'extension, en cours de réalisation, à des mesures de coefficients EO en fonction de la fréquence afin de pouvoir d'une part accéder aux coefficients EO haute fréquence et d'autre part déterminer les contributions acoustiques.
- L'automatisation complète des mesures et le traitement des données en temps réel.
- La détermination des lignes de champ dans les différents matériaux utilisés et l'étude du champ interne du cristal compte tenu des problèmes de conduction ionique ou de photoréfractivité.
- Il reste également à étudier plus en détail certains aspects comme par exemple l'origine de la dérive des points expérimentaux et la détermination du signe du coefficient EO.

ANNEXE A

DESCRIPTION ET VALIDATION DU BANC INTERFEROMETRIQUE ET DE LA TECHNIQUE DE MESURE DE COEFFICIENTS EO

Cette annexe détaille dans un premier temps le banc interférométrique de mesure de coefficients EO. Le protocole de mesure et les équations nécessaires au calcul des coefficients EO sont décrits dans un deuxième temps. La troisième partie concerne la validation de cette nouvelle technique à l'aide d'un cristal de référence (LiNbO_3). Enfin, la dernière partie expose les valeurs des coefficients EO obtenues sur différents matériaux et présente les perspectives de développement de ce nouveau banc de caractérisation.

A.1 Principe de l'interféromètre de Michelson

Un interféromètre est un dispositif qui divise une onde incidente provenant d'une source en deux ou plusieurs ondes, qui après avoir parcouru des chemins différents, se superposent en donnant lieu à des phénomènes d'interférences.

Un des interféromètres les plus connus est celui de Michelson (Figure A.1).

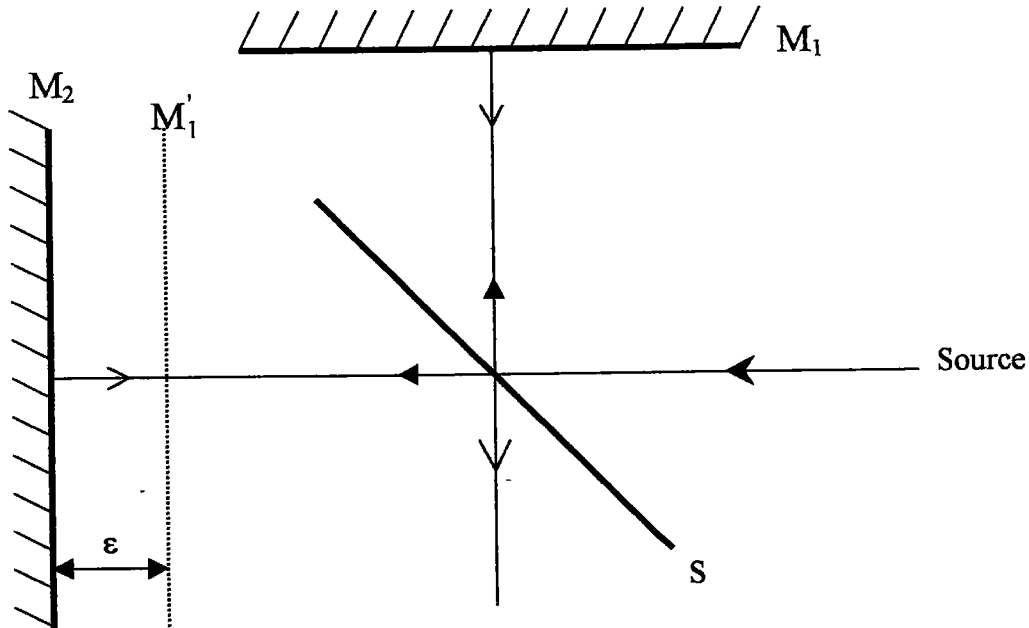


Figure A.1 : Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson

La source de lumière monochromatique, dite primaire, est partagée en deux rayons par une séparatrice S qui est une lame à faces parallèles semi-réfléchissante inclinée de 45° par rapport au faisceau incident.

Les trains d'ondes parcourant les deux bras de l'interféromètre présentent le même état de polarisation pour des polarisations dans le plan ou perpendiculaires au plan d'incidence de S et des miroirs.

La différence de marche (ddm) entre les deux rayons est égale à la différence de chemin optique (δ_i) dans deux bras et s'écrit :

$$\Delta = \delta_2 - \delta_1 = 2\varepsilon \quad (\text{A.1})$$

Les deux faisceaux, de même intensité, éclairent alors les deux miroirs plans M_1 et M_2 . M_1 peut être remplacé par son image M_1' à travers la séparatrice S (Figure A.2).

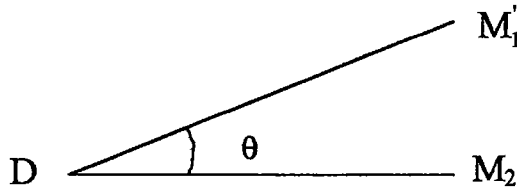


Figure A.2 : Coin d'air formé par les deux miroirs

- Si M_2 et M_1' sont rigoureusement parallèles ($\theta = 0^\circ$), on obtient en lumière convergente des anneaux à l'infini centrés sur la normale aux faces.

- Si M_1' coupe M_2 suivant une droite D, on observe les franges du coin d'air, d'arête D. En lumière parallèle, celles-ci sont rectilignes, équidistantes, parallèles à D et localisées dans un plan situé au voisinage du miroir M_2 .

A.2 Interféromètre de Michelson adapté à la mesure de coefficients EO

La méthode utilisée pour mesurer les coefficients EO repose sur la détection d'une modification de longueur du chemin optique due à une variation d'indice ou de longueur du cristal EO à étudier [Zhang, 1991]. Notons que cette technique pourrait également être employée pour la mesure de coefficient PE.

L'ensemble du banc de mesure, schématisé par la Figure A.3, combine un interféromètre de Michelson et une modulation EO et se divise en plusieurs parties :

- un dispositif anti-vibration
- l'interféromètre de Michelson
- l'ensemble détection et photo-amplification
- les sources de tension et de commandes
- l'ensemble acquisition et traitement des données

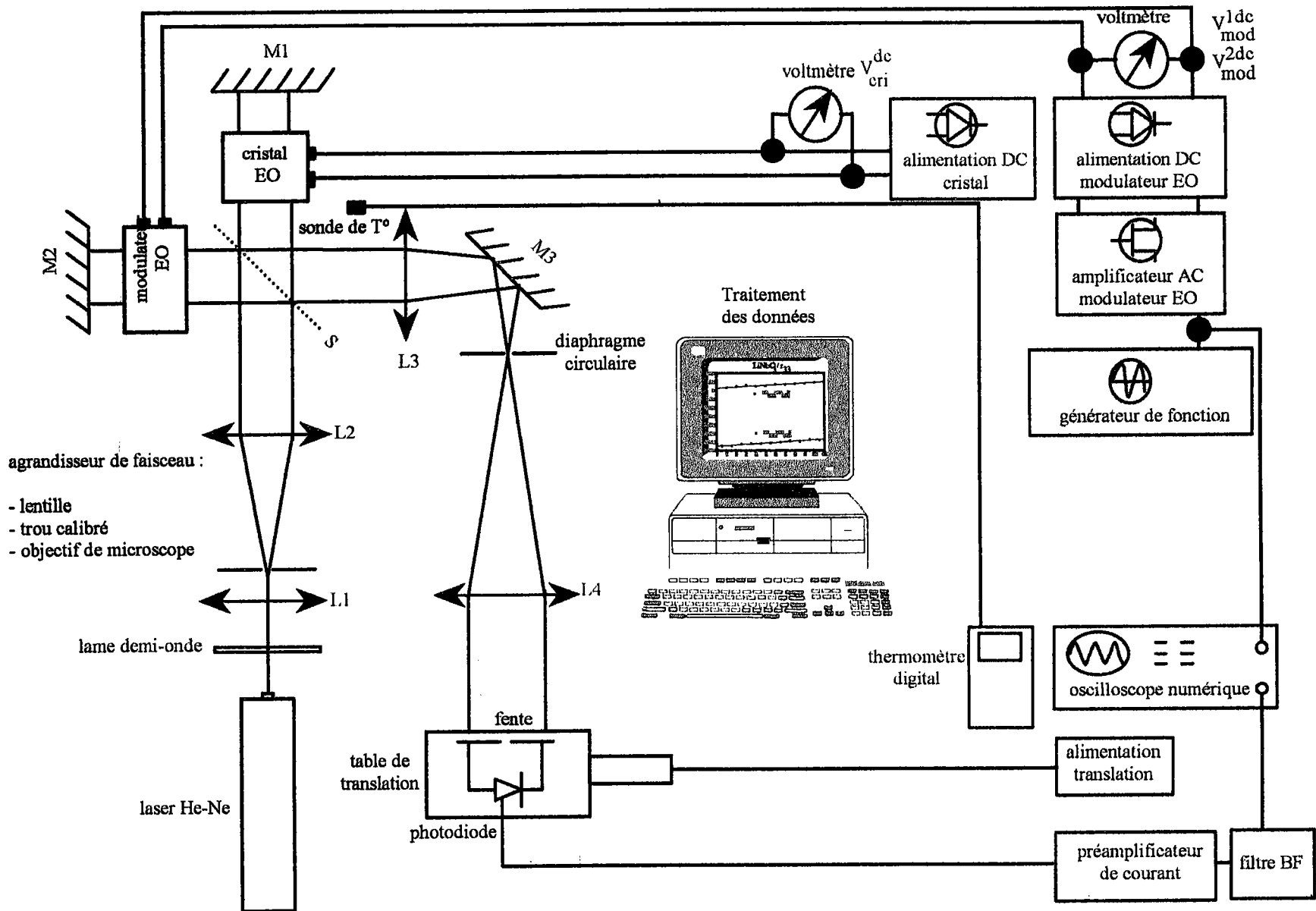


Figure A.3 : Représentation générale du banc interférométrique de mesure des coefficients EO

A.2.1 Description du banc interférométrique

La source utilisée est un laser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) d'une puissance d'environ 10 mW pouvant être polarisé verticalement ou horizontalement, après passage à travers une lame demi-onde.

Le diamètre du faisceau est alors agrandi à l'aide d'un système afocal comprenant un objectif de microscope (L1), un trou calibré et une lentille (L2) permettant d'obtenir un faisceau de lumière parallèle et homogène à l'entrée de l'interféromètre.

Un des bras de l'interféromètre contient un modulateur EO de référence. Ce dernier est constitué de deux cristaux de phosphate dihydrogéné d'ammonium (ADP) de mêmes dimensions et orientés à 90° l'un de l'autre pour compenser la biréfringence naturelle. Il est connecté à un générateur de tension continue et alternative lui permettant d'une part d'ajuster la longueur du chemin optique et d'autre part de moduler le faisceau laser.

L'autre bras est composé du cristal EO à mesurer qui est uniquement soumis à une tension continue pouvant atteindre 3000 V. Afin de ne pas contraindre le cristal lors des mesures, les pressions extérieures nécessaires à la tenue de celui-ci sont réduites au minimum et l'échantillon est complètement éclairé. Le cristal est supporté par une tête goniométrique et trois translations. Il est alors possible d'aligner les axes du cristal par rapport à la polarisation du laser en plaçant le cristal entre polariseur et analyseur croisés et en recherchant l'extinction.

En sortie de l'interféromètre, l'image est agrandie par deux lentilles L3 et L4 qui sont disposées de manière à envoyer une vraie image des franges d'interférences sur la photodiode.

L'image globale contient des interférences parasites provenant essentiellement des réflexions sur les faces des cristaux EO. Le diaphragme circulaire placé dans le plan focal de L3 permet de sélectionner la tâche de diffraction relative à l'image d'interférence des deux faisceaux revenant des miroirs et traversant le cristal et le modulateur.

L'image des franges rectilignes et verticales traverse alors une fente dont la largeur est ajustée de manière à être très inférieure à la distance entre une frange sombre et claire. La fente, placée verticalement permet alors de sélectionner une fraction de frange sombre ou claire. L'intensité de celle-ci est recueillie sur une photodiode et le signal est transmis à un préamplificateur de courant filtrant également le signal détecté. L'ensemble fente et photodiode est associé à une table de translation permettant un balayage du système de franges.

Enfin, l'acquisition du signal, des points de mesures et la commande du modulateur EO sont effectuées à l'aide d'un ordinateur.

A.2.2 Fonction de transfert de l'interféromètre de Michelson

Dans le cas particulier où les intensités des faisceaux dans les deux bras sont identiques, le contraste entre les franges est égal à 1 et la transmittance s'écrit :

$$T = \frac{I_s}{I_0} = 4 \cos^2\left(\frac{\Phi}{2}\right) = 4 \cos^2\left(\frac{\pi\Delta}{\lambda}\right) \quad (\text{A.2})$$

Où I_s et I_0 sont les intensités en sortie et dans le bras de l'interféromètre, $\Phi = \frac{2\pi\Delta}{\lambda}$ est la différence de phase et Δ est la ddm entre les deux bras de l'interféromètre.

La fonction de transfert est obtenue en déplaçant la fente et la photodiode le long du système de franges. La Figure A.4 représente l'intensité du système d'interférence en fonction du déphasage entre les deux bras de l'interféromètre.

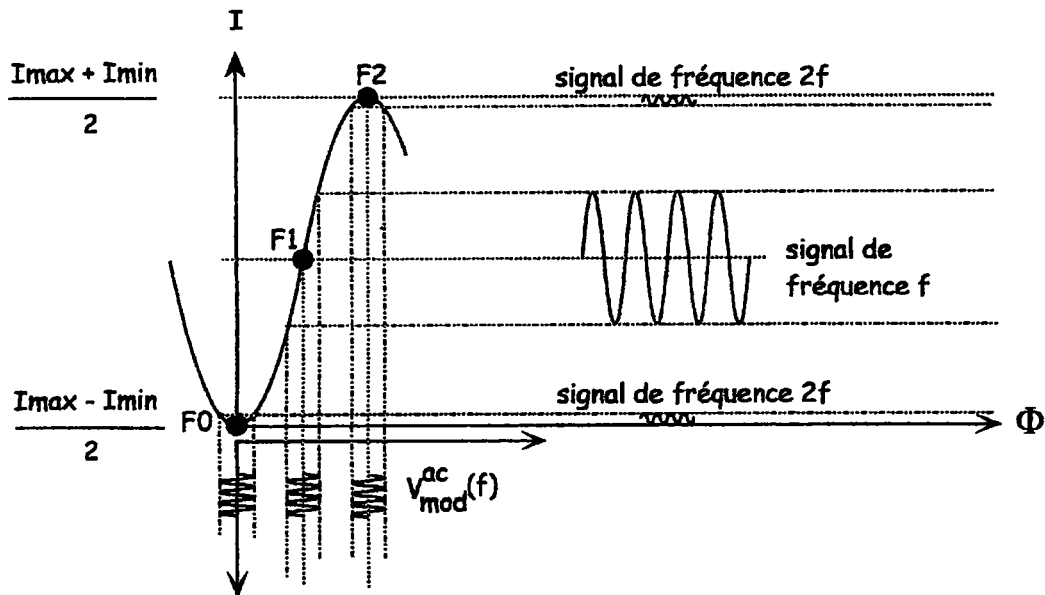


Figure A.4 : Variation de l'intensité du système d'interférence en fonction du déphasage entre les ondes traversant les deux bras de l'interféromètre

Cette courbe présente des points de fonctionnement caractéristiques comme F0 et F2 qui correspondent respectivement à une frange sombre et brillante. La différence de marche entre ces deux franges est égale à $\frac{\lambda}{2}$. Le point F1 se rapporte à la zone linéaire.

Il existe plusieurs moyens de se déplacer sur la fonction de transfert :

- par translation mécanique de la fente et de la photodiode le long du système de franges
- par déplacement du système de franges en appliquant une tension continue V_{dc} sur le modulateur EO ou sur le cristal EO.

Le positionnement de la fente et de la photodiode sur une frange sombre représente le point de départ de toutes les mesures. Il est donc nécessaire de disposer d'une méthode très précise de détection du point F0.

L'application d'une tension alternative au modulateur EO modifie son indice de réfraction par effet EO. Le chemin optique du bras le contenant est alors périodiquement modulé si bien que le système de franges se met à vibrer autour de sa position d'équilibre. Pour un signal alternatif de fréquence f , le signal détecté va dépendre de la position de la fente et du détecteur par rapport au système de franges. En F1, le signal de sortie possède la même fréquence f alors qu'en F0 ou F2 il est à la fréquence double ($2f$).

Par conséquent, l'observation d'un signal au doublement de fréquence sur un oscilloscope permet un positionnement très précis du système fente + détecteur sur une frange sombre ou brillante.

A.3 Protocole de mesure et expressions des différences de marche

Dans les expressions qui suivent, l'indice m se réfère au modulateur alors que les termes sans indices correspondent au cristal EO.

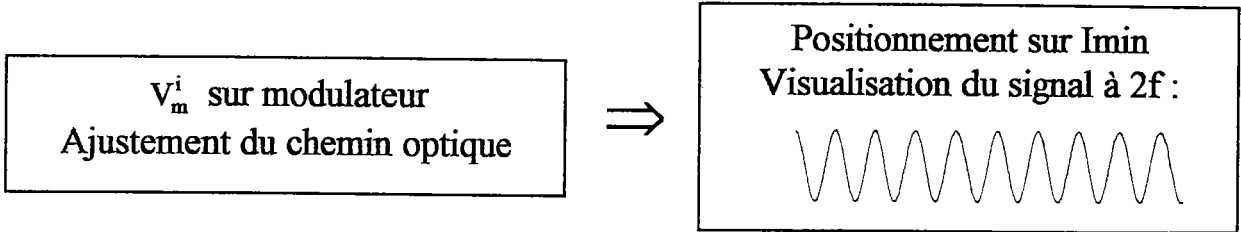
➤ La première étape consiste à obtenir des franges d'interférences par réglage des miroirs, sans appliquer de champ électrique aux différents éléments. Dans ce cas, le système de franges est immobile et la ddm est donnée par l'équation :

$$\Delta_0 = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) - L(n - 1)] \quad (A.3)$$

Où n et L sont respectivement les indices de réfraction et les longueurs du modulateur et du cristal à étudier alors que 2ε est la ddm entre les deux bras de l'interféromètre "à vide".

Une tension alternative est alors appliquée au modulateur et l'observation du doublement de fréquence permet le positionnement de la fente par rapport aux franges.

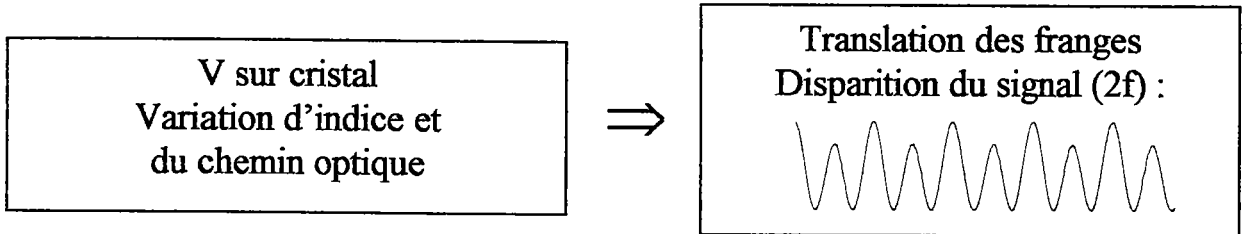
➤ L'application d'une tension continue au modulateur modifie son indice et sa longueur via les effets EO et PE inverse. Elle permet d'ajuster la longueur du chemin optique dans un des bras jusqu'à atteindre une frange sombre par visualisation du signal à la fréquence double sur l'écran de l'oscilloscope schématisé ci-dessous.



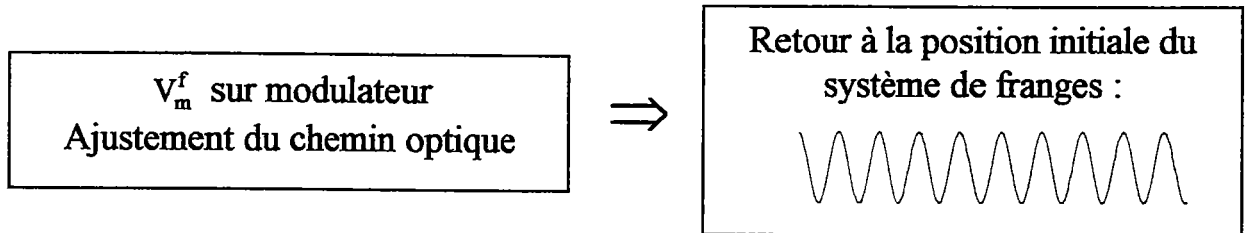
Le doublement de fréquence est alors observé pour une tension V_m^i et la ddm entre les deux bras de l'interféromètre est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta_i = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) + L_m \Delta n_m(E_m^i) + \Delta L_m(E_m^i)(n_m - 1) - L(n - 1)] \quad (A.4)$$

➤ Une tension continue V appliquée au cristal entraîne, de la même manière que pour le modulateur, une modification du chemin optique. Celle-ci conduit à un déplacement du système de franges et à une déformation voire une disparition du doublement de fréquence.



➤ La position initiale (F0) est alors retrouvée par application d'une nouvelle tension continue (V_m^f) sur le modulateur.



L'état final du chemin optique est donné par l'égalité (A.5) suivante :

$$\Delta_f = 2[\varepsilon + L_m(n_m - 1) + L_m \Delta n_m(E_m^f) + \Delta L_m(E_m^f)(n_m - 1) - L(n - 1) - L \Delta n(E) - \Delta L(E)(n - 1)]$$

A.4 Expression du coefficient EO

A.4.1 Relations générales en statique

Les états caractérisés par Δ_i et Δ_f sont identiques car ils concernent la même frange sombre et correspondent à la même ddm. En identifiant (A.4) et (A.5), on obtient l'égalité (A.6) suivante :

$$L_m [\Delta n_m (E_m^f) - \Delta n_m (E_m^i)] + (n_m - 1) [\Delta L_m (E_m^f) - \Delta L_m (E_m^i)] = L \Delta n(E) + (n - 1) \Delta L(E)$$

Δn et ΔL correspondent respectivement aux variations d'indice de réfraction (effet EO) et de longueur (effet PE inverse) des matériaux sous l'action d'un champ électrique et se traduisent par :

$$\begin{cases} \Delta n = -\frac{1}{2} n^3 r \frac{V}{e} \\ \Delta L = d L \frac{V}{e} \end{cases} \quad (A.7)$$

Avec n : l'indice de réfraction du milieu

L : la longueur du matériau

V : la tension appliquée

e : l'épaisseur entre les électrodes

r : le coefficient EO

d : le coefficient PE

L'égalité (A.6) devient alors :

$$-\frac{1}{2} n_m^3 r_m L_m \frac{V_m^f - V_m^i}{e_m} + (n_m - 1) d_m L_m \frac{V_m^f - V_m^i}{e_m} = -\frac{1}{2} n^3 r L \frac{V}{e} + (n - 1) d L \frac{V}{e} \quad (A.8)$$

Les mesures des tensions du modulateur initiales et finales permettent d'accéder au rapport ci-dessous :

$$V_m^f - V_m^i = \frac{-\frac{1}{2} n^3 r L \frac{V}{e} + (n - 1) d L \frac{V}{e}}{-\frac{1}{2} n_m^3 r_m \frac{L_m}{e_m} + (n_m - 1) d_m \frac{L_m}{e_m}} \quad (A.9)$$

Le dénominateur de l'expression précédente dépend uniquement des caractéristiques du modulateur.

Il est possible d'évaluer ce terme en procédant de la manière suivante :

- ① On applique au modulateur une tension V_{m1} afin de se placer sur une frange sombre. La ddm est alors Δ_1 .
- ② On déplace le système d'une frange par application d'une tension V_{m2} et la ddm devient Δ_2 .

Le passage d'une frange sombre à une frange brillante correspondant à une ddm de $\frac{\lambda}{2}$,

on a :

$$\Delta_2 - \Delta_1 = \frac{\lambda}{2} \quad (A.10)$$

En utilisant l'expression (A.4), il est alors possible de montrer que :

$$C_m = \frac{\lambda}{2(V_{m2} - V_{m1})} = -n_m^3 r_m \frac{L_m}{e_m} + 2(n_m - 1)d_m \frac{L_m}{e_m} \quad (A.11)$$

Ce terme, noté C_m et appelé constante du modulateur, est de l'ordre de 750 à 800 pm/V. Cette valeur qui peut varier selon le système de franges est évaluée avant chaque mesure.

L'égalité (A.9) devient finalement :

$$\frac{C_m}{2}(V_m^f - V_m^i) = -\frac{1}{2}n^3 r L \frac{V}{e} + (n - 1)d L \frac{V}{e} \quad (A.12)$$

Avec $-\frac{1}{2}n^3 r L \frac{V}{e}$: la variation de longueur chemin optique due à l'effet EO du cristal

$(n - 1)d L \frac{V}{e}$: la variation de longueur du chemin optique due à l'effet PE inverse du cristal

Le coefficient EO du cristal est alors obtenu par la relation :

$$r = r^* + r' = -\frac{e}{n^3 L V} C_m (V_m^f - V_m^i) + \frac{2(n - 1)}{n^3} d \quad (A.13)$$

Le premier terme de cette égalité (r^*) sera appelé coefficient EO apparent alors que le second (r') correspond à un facteur correctif provenant de l'effet PE inverse.

A.4.2 Calcul des incertitudes

➤ La première source d'incertitude sur le coefficient EO provient de l'erreur systématique due à l'effet PE inverse. Si le coefficient PE est connu, il est possible de corriger cette erreur et d'accéder au vrai coefficient EO. Par exemple, pour un indice de réfraction de 2 et un coefficient piézoélectrique de l'ordre du pm/V, le facteur correctif serait de 0,25 pm/V. Par conséquent, ce facteur est non négligeable pour les cristaux présentant un faible coefficient EO. Dans le cas où le coefficient PE est inconnu, il faudra estimer cette erreur en fixant le coefficient PE à une valeur arbitraire.

➤ L'incertitude relative du coefficient EO apparent, obtenue à partir de (A.13), est donnée par :

$$\frac{\Delta r^*}{r^*} = \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta C_m}{C_m} + 2 \frac{\Delta V_m}{V_m^f - V_m^i} + 3 \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta L}{L} + \frac{\Delta V}{V} \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{\Delta C_m}{C_m} \equiv 2 \frac{\Delta V_m}{V_{m2} - V_{m1}}, \quad 2 \frac{\Delta V_m}{V_m^f - V_m^i} \quad \text{ainsi que} \quad \frac{\Delta V}{V} \quad \text{sont des erreurs de mesures}$$

indirectes car elles dépendent de l'observation du signal au doublement de fréquence.

➤ L'incertitude relative sur le facteur correctif s'écrit :

$$\frac{\Delta r'}{r'} = 4 \frac{\Delta n}{n} + \frac{\Delta d}{d} \quad (\text{A.15})$$

➤ Ces incertitudes peuvent être estimées dans un cas général caractérisé par les données suivantes :

- $\Delta L = \Delta e \approx 0,005 \text{ mm}$ (erreur estimée lors de la mesure des dimensions par un Palmer)
- $\Delta n \approx 10^{-3}$
- $\Delta V \approx 1 \text{ V}$
- $\Delta d/d \approx 10 \%$
- L'incertitude ΔV_m dépend des pentes des enregistrements expérimentaux (cf. §A.7.2). En effet, si ceux-ci débutent à t_0 et s'achèvent à t_f , il est possible d'évaluer l'erreur telle que :

$$V_m^f(t_0) - V_m^i(t_0) < \Delta V_m < V_m^f(t_f) - V_m^i(t_f) \quad (\text{A.16})$$

➤ Il est également possible de définir une incertitude type liée au traitement statistique des données. En effet, la dispersion des valeurs d'un même coefficient obtenue lors de plusieurs mesures permet de définir une incertitude statistique telle que :

$$\Delta r^* = s(r^*) \quad (A.17)$$

Avec s , l'incertitude type déterminée par :

$$s^2(r^*) = s_A^2(r^*) + s_B^2(r^*) \quad (A.18)$$

$s_A^2(r^*)$ représente l'erreur purement expérimentale déduite à partir de la somme des carrés des écarts alors que $s_B^2(r^*)$ traduit l'erreur non expérimentale (mesure de longueur, des indices,...). Ces deux contributions s'expriment par :

$$s_A^2(r^*) = \sum_{i=1}^x (r_i^* - \overline{r^*})^2 \quad (A.19)$$

$$\begin{aligned} s_B^2(r^*) = & \left(\frac{\partial r^*}{\partial L} \right) s^2(L) + \left(\frac{\partial r^*}{\partial e} \right) s^2(e) + \left(\frac{\partial r^*}{\partial n} \right) s^2(n) \\ & + \left(\frac{\partial r^*}{\partial V} \right) s^2(V) + \left(\frac{\partial r^*}{\partial C_m} \right) s^2(C_m) + \left(\frac{\partial r^*}{\partial V_m} \right) s^2(V_m) \end{aligned} \quad (A.20)$$

Avec $\overline{r^*}$: la valeur moyenne des coefficients EO apparents

x : le nombre de résultats expérimentaux

Les dérivées partielles de l'équation (A.20) sont obtenues à partir de l'expression de r^* reportées dans (A.13) et sont données par :

$$\frac{\partial r^*}{\partial L} = \frac{eC_m V_m}{n^3 V L^2}, \quad \frac{\partial r^*}{\partial e} = -\frac{C_m V_m}{n^3 V L}, \quad \frac{\partial r^*}{\partial n} = \frac{3eC_m V_m}{n^4 V L}, \quad \frac{\partial r^*}{\partial V} = \frac{eC_m V_m}{n^3 V^2 L}, \quad \frac{\partial r^*}{\partial C_m} = -\frac{eV_m}{n^3 V L}$$

$$\text{et } \frac{\partial r^*}{\partial V_m} = -\frac{eC_m}{n^3 V L}$$

$s(L)$, $s(e)$, $s(n)$,...représentent les incertitudes sur les mesures des longueurs, des indices,...dont les valeurs sont celles du bas de la page précédente.

A.4.3 Détermination du signe du coefficient EO

Le signe du coefficient EO est déduit du sens du déplacement du système de franges. En effet, une rotation de l'échantillon à partir d'une incidence normale induit une augmentation du chemin optique et par conséquent un déplacement du système de franges dans une certaine direction. Si l'application d'un champ continu sur l'échantillon engendre une même réponse, on en déduit, compte tenu de l'expression de Δn , que le coefficient EO est négatif. Dans le cas contraire, le coefficient est positif.

Cette méthode n'est applicable que si le sens de l'axe suivant lequel est appliqué le champ est parfaitement connu.

A.4.3.a Par effet pyroélectrique

La détermination du sens de la polarisation d'un cristal est possible à partir de la connaissance du sens du courant pyroélectrique engendré par le chauffage de l'échantillon (Figure A.5).

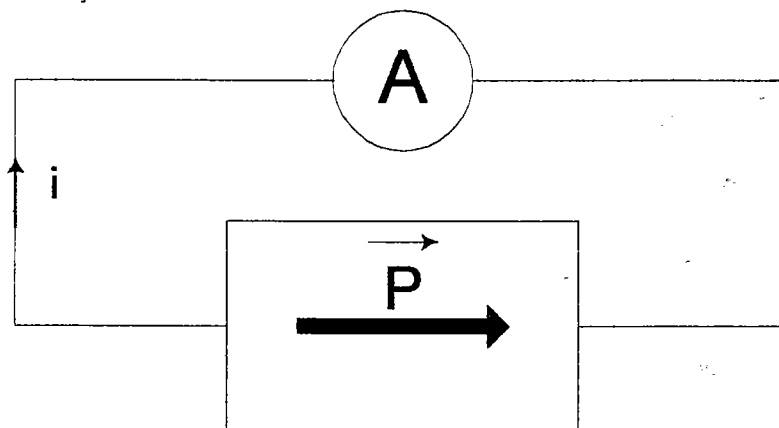


Figure A.5 : Montage permettant la détection du sens de la polarisation d'un cristal

Un ampèremètre de très faible résistance d'entrée est connecté aux deux faces opposées de l'échantillon, préalablement recouvertes d'électrodes. Lorsque la température croît ($\frac{dT}{dt} > 0$), la polarisation décroît ($\frac{dP}{dT} < 0$) et le courant, proportionnel à $\frac{dP}{dt} = \frac{dP}{dT} \frac{dT}{dt}$, est donc négatif.

Par conséquent, le courant pyroélectrique, qui traduit un déplacement des charges internes, est de sens opposé à l'orientation de la polarisation.

A.4.3.b Par effet piézoélectrique

La polarité électrique peut également être caractérisée à partir de test PE. En effet, l'application d'une contrainte mécanique engendre la création d'une polarisabilité électrique dont le sens renseigne sur l'orientation de l'axe polaire.

Cette technique peut être utilisée sur β -BBO pour déterminer le sens des axes Y et Z [Mandula, 1998].

A.5 Avantages et inconvénients de la méthode interférométrique

➤ Le principal avantage de cette technique est qu'elle permet de déterminer certains coefficients EO qui ne sont accessibles que couplés par les montages à une onde. Par exemple, la technique interférométrique permet de mesurer les coefficients EO r_{13} et r_{33} séparément alors que la méthode à une onde de type Sénarmont n'autorise que la détermination d'un coefficient r_c . Dans le cas où il n'existe pas de rotation de l'ellipsoïde des indices, ce coefficient correspond à :

$$r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \quad (A.21)$$

➤ La méthode utilisée ne nécessite pas de mesures quantitatives d'intensités mais dépend uniquement de l'observation, via un oscilloscope, de la forme symétrique d'un signal. Ainsi, même sans détection synchrone, cette technique interférométrique permet d'atteindre de bonnes précisions sur les valeurs des coefficients EO.

➤ La technique du suivi du doublement de fréquence est très sensible et précise puisqu'il est possible de détecter, dans le meilleur des cas, des variations de chemin optique de l'ordre du nanomètre, des variations d'indices de l'ordre de 10^{-7} et de mesurer des coefficients EO inférieurs au pm/V.

➤ Enfin, l'avantage de l'interféromètre de Michelson par rapport au Mach Zender est que le faisceau laser se propage deux fois dans le cristal, augmentant les effets de celui-ci. Cependant, cet avantage peut se transformer en inconvénient pour des cristaux de mauvaise qualité.

➤ Comme toutes les méthodes interférométriques, cette technique nécessite une grande stabilité par rapport à toutes les vibrations externes. Elle est sensible aux fluctuations de température et nécessite des cristaux de bonne qualité optique (transparence, planéité des faces, homogénéité).

- La contribution PE inverse peut également devenir un inconvénient de cette méthode si la valeur du coefficient PE intervenant dans le calcul du facteur correctif n'est pas connue.
- Enfin, cette technique n'est pas utilisable pour les matériaux présentant des effets perturbant le champ électrique appliqué comme par exemple les cristaux photoréfractifs ou ceux présentant des conductions ioniques. Une mesure en dynamique est alors nécessaire.

A.6 Mesures en dynamique

Les champs de charges d'espace existant dans les matériaux photoréfractifs (ex : BaTiO_3 [Maillard, 1989]) ainsi que les conductions ioniques (ex : LiB_3O_5 [Guo, 1995]) perturbent le champ électrique appliqué au cristal et par conséquent faussent les mesures. Il est alors nécessaire de réaliser une étude en régime alternatif.

Pour cela, le système fente + photodétecteur est positionné au point de fonctionnement F1 de la zone linéaire (cf. Figure A.4). Le coefficient EO se déduit directement de la mesure de ΔI_{ext} et $2I_{0m}$ qui sont respectivement l'amplitude du signal à la fréquence simple et la variation d'intensité entre une frange sombre et brillante. Le coefficient EO apparent est alors déterminé par :

$$r^* = \frac{\lambda e}{\pi L n^3 V} \text{Arcsin} \left(\pm \frac{\Delta I_{\text{ext}}}{2I_{0m}} \right) \quad (\text{A.22})$$

Par cette méthode, l'incertitude sur les faibles coefficients ($< \text{pm/V}$) est d'environ 10 %. Elle provient en grande partie des erreurs commises lors des mesures d'intensités.

Remarque

Une deuxième technique de mesure de coefficients EO en fonction de la fréquence, basée sur l'observation du signal au doublement de fréquence, est en cours d'étude. Elle repose sur l'annulation du signal à $2f$ par application au cristal EO et au modulateur de tensions alternatives de même fréquence mais d'amplitudes différentes.

A.7 Validation de la technique

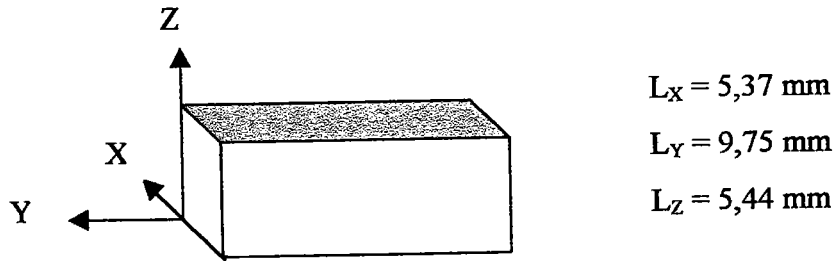
Ce nouveau banc de caractérisation a été testé sur un cristal de Niobate de Lithium (LiNbO_3). Afin de valider le protocole de mesure, les coefficients EO sont comparés avec ceux obtenus par d'autres techniques ainsi qu'avec les valeurs relevées dans la littérature.

A.7.1 Conditions expérimentales

Les coefficients EO sont mesurés à température ambiante ($\approx 18^\circ\text{C}$) par application d'un champ électrique statique sur des échantillons dont les surfaces ont été recouvertes d'électrodes par évaporation de 100 nm d'or.

Le cristal de LiNbO_3 étudié est congruent, c'est à dire que lors de la croissance, le bain contient une concentration $\frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]}$ de 48.5 %.

Les caractéristiques géométriques du cristal utilisé pour la mesure des coefficients r_{13} et r_{33} sont présentés ci-dessous.



Les indices de réfraction sont donnés à 632.8 nm [Schlarb, 1993] par :

$$\begin{cases} n_x = n_y = n_o = 2,285 \\ n_z = n_e = 2,2 \end{cases} \quad (\text{A.23})$$

La constante PE [Landolt-Bornstein, 1981] intervenant dans le facteur correctif est :

$$d_{31} = -0,85 \text{ pm/V} \quad (\text{A.24})$$

Comme LiNbO_3 est du même groupe ponctuel que $\beta\text{-BBO}$, les tenseurs EO et PE sont les mêmes que ceux présentés dans le Chapitre I (Tableau I.6).

Le Tableau A.1 reporte les différentes configurations expérimentales susceptibles d'être utilisées pour atteindre les coefficients EO r_{13} et r_{33} .

Champ E_k	Propagation L_p	Polarisation P_i	Variation d'indice Δn_i	Variation de longueur ΔL_p
$k = 3$	$p = 1$	$i = 2$	$\Delta n_2 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_3$	$\Delta L_1 = d_{31} L_1 E_3$
		$i = 3$	$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_3$	
	$p = 2$	$i = 1$	$\Delta n_1 = -\frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_3$	$\Delta L_2 = d_{31} L_2 E_3$
		$i = 3$	$\Delta n_3 = -\frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_3$	

Tableau A.1 : Configurations expérimentales de mesures de r_{13} et r_{33} de LiNbO_3

A.7.2 Résultats expérimentaux

La Figure A.6 représente un exemple de points expérimentaux obtenus lors de la mesure du coefficient r_{33} du LiNbO_3 à partir des conditions expérimentales suivantes :

- Tension de 900 V appliquée suivant Z, soit un champ de 165 V/mm
- Propagation suivant X
- Polarisation selon Z

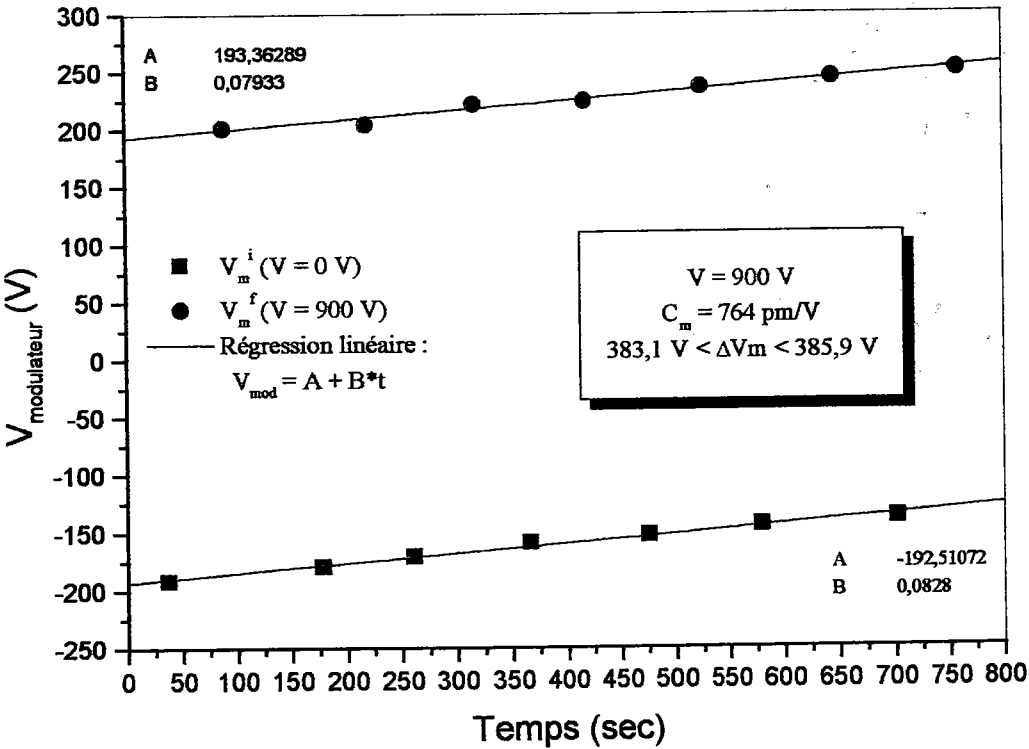


Figure A.6 : Exemple d'un enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{33} de LiNbO_3

Le premier point mesuré (■) représente la tension appliquée au modulateur permettant de se placer sur une frange sombre lorsque le cristal EO n'est soumis à aucun champ électrique ($V=0$ V).

L'application d'une tension continue de 900 V au cristal de LiNbO_3 modifie par effet EO et PE la longueur du chemin optique entraînant une translation du système de franges.

La position initiale est alors retrouvée par ajustement du chemin optique par application d'une nouvelle tension au modulateur (●).

La mesure est répétée plusieurs fois pour obtenir une plus grande précision et pour s'affranchir du problème de la dérive du signal en fonction du temps qui sera interprétée par la suite.

Il est alors possible de mesurer l'écart $V_m^f - V_m^i$ en début d'expérience ($t = 0$) et fin d'expérience (ici, $t = 800$ sec.) et le coefficient r_{33} est obtenu à partir de l'égalité déduite de (A.13) :

$$r_{33} = r_{33}^* + r_{33}' = -\frac{e_z}{n_e^3 L_x V_z} C_m (V_m^f - V_m^i) + \frac{2(n_e - 1)}{n_e^3} d_{31} \quad (\text{A.25})$$

L'application de (A.14, A.15 et A.25) amène alors aux résultats suivants :

$t = 0 \text{ sec.}$		$t = 800 \text{ sec.}$	
$r_{33}^* = 31,17 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}^* = 0,43 \text{ pm/V } (\approx 1.4\%)$	$r_{33}^* = 30,96 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}^* = 0,39 \text{ pm/V } (\approx 1.3\%)$
$r_{33}' = 0,19 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}' = 0,02 \text{ pm/V } (\approx 10\%)$	$r_{33}' = 0,19 \text{ pm/V}$	$\Delta r_{33}' = 0,02 \text{ pm/V } (\approx 10\%)$

Tableau A.2 : Résultats expérimentaux de mesure de r_{33} de LiNbO_3 obtenus à partir de l'enregistrement de la Figure A.6

Ces résultats montrent qu'il existe une variation de la valeur de r_{33} entre le début et la fin de l'expérience provenant du fait que les droites (V_m^i et V_m^f) présentent des pentes légèrement différentes.

Plusieurs mesures ont été effectuées pour diverses tensions appliquées et directions de propagation. Il existe une dispersion des valeurs du coefficient EO apparent et l'application des équations (A.19) et (A.20) amène aux résultats suivants :

$$\begin{cases} s_A(r_{33}^*) = 0,85 \text{ pm/V} \\ s_B(r_{33}^*) = 0,07 \text{ pm/V} \end{cases} \quad (\text{A.26})$$

$$\text{L'écart type est donc : } s(r_{33}^*) \cong 0,85 \text{ pm/V} = s_A(r_{33}^*) \quad (\text{A.27})$$

Le coefficient EO apparent s'exprime par sa valeur moyenne et un écart type de 2.7% :

$$r_{33}^* = 31,50 \pm 0,85 \text{ pm/V} \quad (\text{A.28})$$

Remarques

- Le terme $s_B^2(r^*)$ étant négligeable devant $s_A^2(r^*)$, on ne le calculera plus par la suite et on utilisera $\Delta r^* = s(r^*) \cong s_A(r^*)$.
- La dérive du signal (cf. §A.8) n'est pas gênante car seul l'écart entre les deux droites, correspondant à $(V_m^f - V_m^i) = 385 \text{ V}$, est utilisé dans le calcul du coefficient EO.
- A titre indicatif, il a été possible de calculer que l'application de 900 V au cristal de LiNbO_3 entraîne une variation d'indice Δn_e de l'ordre de $3 \cdot 10^{-5}$ et une variation du chemin optique de l'ordre de 300 nm.

Le coefficient r_{13} a également été mesuré à partir du même cristal de LiNbO_3 . Le Tableau A.3 donne les valeurs des coefficients EO r_{13} et r_{33} apparents et leur écart type ainsi que le facteur correctif associé.

Coefficients EO (pm/V)	r^* expérimental	r^* calculé
r_{13}	$9,7 \pm 0,4$	0,2
r_{33}	$31,50 \pm 0,85$	0,2

Tableau A.3 : Résultats expérimentaux obtenus sur LiNbO_3 par méthode statique

Remarques

- Les nombreuses mesures permettent de vérifier que les coefficients EO ne dépendent ni du champ électrique appliqué ni du signe de celui-ci (Figure A.7). On en déduit qu'il n'existe ni de conduction ionique ni de champ de charges d'espace dans LiNbO_3 .
- Le signe des coefficients EO n'a pas été déterminé car l'orientation de l'axe Z n'est pas connue. Par contre, les coefficients r_{13} et r_{33} possèdent le même signe car ils engendrent un déplacement des franges dans un même sens.

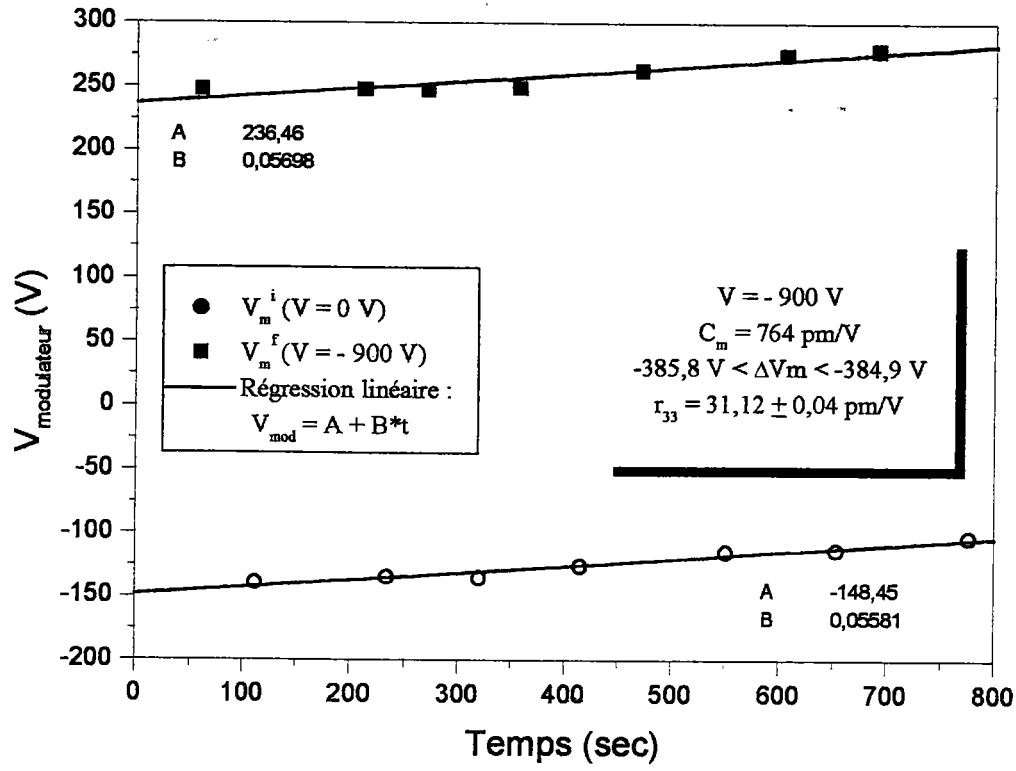


Figure A.7 : Exemple d'un enregistrement obtenu lorsque le cristal de LiNbO_3 est soumis à un champ négatif

En conclusion, les coefficients EO du Niobate de lithium déterminés par méthode interférométrique sont donc :

$$\begin{cases} r_{13} = 9,7 \pm 0,4 \text{ pm/V} \\ r_{33} = 31,5 \pm 0,85 \text{ pm/V} \end{cases}$$

A.7.3 Comparaison avec d'autres résultats

A.7.3.a Mesures en dynamique

A partir du même banc interférométrique, une tension alternative de 182 V et de fréquence 1,3 kHz est directement appliquée au cristal de LiNbO_3 . Les coefficients EO (Tableau A.4) sont alors obtenus par des mesures d'intensités dans la zone linéaire.

Coefficients EO (pm/V)	Résultats bruts	Incertitudes
r_{13}	9,7	(10%)
r_{33}	31,2	(10%)

Tableau A.4 : Résultats expérimentaux obtenus pour LiNbO_3 par méthode dynamique

Il existe un bon accord entre les résultats obtenus par méthode statique et dynamique.

A.7.3.b Mesure à partir du banc Sénarmont

Contrairement aux méthodes interférométriques les techniques polarimétriques linéaires (ex : Sénarmont) reposent sur une mesure directe ou indirecte d'un déphasage entre les deux composantes principales de la polarisation induit par un champ électrique.

Il est fréquent avec ce type de montage d'obtenir des coefficients EO composés comme par exemple r_c , qui est une combinaison des coefficients r_{33} et r_{13} .

Ce coefficient a été mesuré sur le même cristal [Chah, 1997] :

$$r_c = 20,4 \pm 0,5 \text{ pm/V} \quad (\text{A.29})$$

En utilisant les coefficients EO que nous avons obtenus par interférométrie (en statique), le calcul de r_c donne :

$$r_c = r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} = 20,6 \pm 1,3 \text{ pm/V} \quad (\text{A.30})$$

Nos résultats concordent donc avec ceux obtenus à partir d'une autre technique.

A.7.3.c Comparaison avec les résultats de la littérature

Il existe une disparité dans les résultats bibliographiques car la non stoechiométrie des échantillons influe sur la valeur des coefficients EO. Le Tableau A.5 présente les valeurs obtenues par différents auteurs.

Coefficients EO	Nos mesures	[Hulme, 1969]	[Moses, 1978]
r_{13} (pm/V)	9,5	9,6	9,6
r_{33} (pm/V)	31,3	30,9	31

Tableau A.5 : Résultats bibliographiques des coefficients EO du LiNbO_3

Ces comparaisons permettent de constater que nos mesures sont en bon accord avec les valeurs relevées dans la littérature.

La technique interférométrique de mesures de coefficients EO est donc validée sur les coefficients r_{13} et r_{33} de LiNbO_3 .

Lors de toutes les expériences, il existe une dérive du signal au doublement de fréquence traduisant un déplacement du système d'interférences. Même si ce phénomène influe peu sur le résultat des mesures, il est intéressant d'en étudier l'origine.

A.8 Origine de la dérive des points expérimentaux

Ce phénomène, induit par les variations de chemins optiques dans les bras de l'interféromètre, peut s'expliquer par les effets de la température sur les échantillons étudiés et le modulateur ainsi que sur l'air.

Concernant les cristaux EO, certains peuvent présenter des caractéristiques thermo-optiques importantes. La dépendance en température de leurs indices de réfraction peut alors être une des causes de cette dérive.

Lorsque l'interféromètre ne comporte que le modulateur EO, il est également possible d'observer ce phénomène. La Figure A.8 retrace le suivi automatique du doublement de fréquence par compensation du modulateur EO.

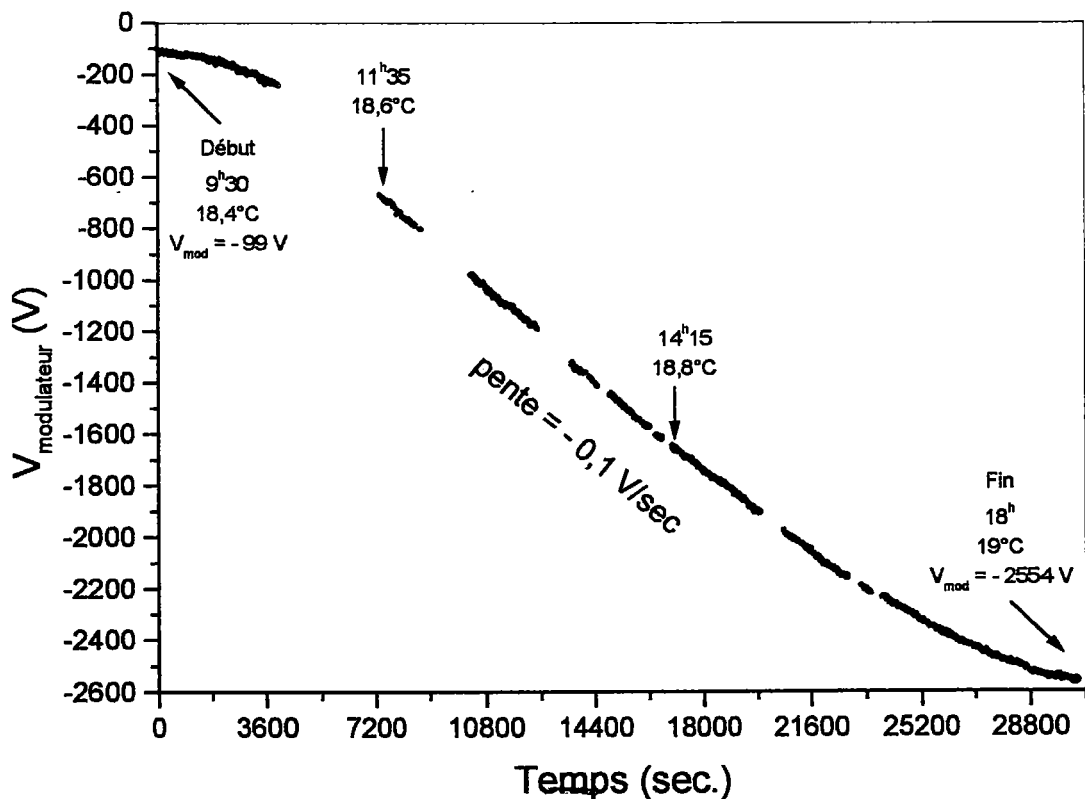


Figure A.8 : Suivi de la dérive du système de franges en fonction du temps

Durant les 8 heures et demi de l'expérience, la température mesurée au voisinage du cristal a varié de 0,6 °C. La compensation de la dérive du signal a nécessité une tension continue totale de 2450 V sur le modulateur.

Sachant que 400 V appliqué au modulateur entraîne une variation du chemin optique de $\frac{\lambda}{2}$, il est possible d'en déduire que sans compensation, la modification du chemin optique aurait été de l'ordre de 2 μm , soit une évolution de 3,3 μm par degré Celsius.

Cette dérive en fonction du temps peut s'interpréter par une variation de chemin optique due à la température :

↳ Au niveau du modulateur :

Ce problème de dérive peut provenir du réchauffement du cristal contenu dans le modulateur lorsque celui-ci est traversé par le faisceau Laser. Le modulateur est composé d'un cristal d'ADP dont on connaît les dimensions et les variations d'indices de réfraction en fonction de la température. Il est alors possible de montrer qu'une variation de chemin optique de 2 μm peut s'expliquer par une variation de température du cristal de l'ordre de 0,5 °C, ce qui est tout à fait possible.

↳ Au niveau des bras de l'interféromètre :

Une variation de la température ambiante de 0,6°C dans l'interféromètre entraîne une variation de l'indice de réfraction de l'air de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-5}$. Compte tenu des dimensions des bras de l'interféromètre, il est possible de calculer que cette variation de température peut entraîner une variation de chemin optique de 3 μm , ce qui est du même ordre de grandeur que la variation observée.

Par conséquent, la dérive du signal au doublement de fréquence en fonction du temps peut s'expliquer par l'effet de la température à la fois sur le modulateur EO (et sur le cristal lorsque celui-ci est placé dans le bras de l'interféromètre) et sur l'air.

Ces deux effets peuvent soit s'additionner, soit se compenser, ce qui explique que les pentes des enregistrements expérimentaux sont soit importantes soit pratiquement nulles.

Cette mesure prouve également que la technique utilisée permet de stabiliser un interféromètre de Michelson. En effet, la compensation continue de la variation de chemin optique permet de maintenir le système sur une même position pendant toute une journée.

A.9 Configuration expérimentale spécifique

Il s'avère parfois nécessaire d'utiliser des conditions de propagation et de polarisation particulières pour accéder à certains coefficients EO. C'est le cas lors de la mesure de r_{51} du métaborate de baryum.

L'ellipsoïde des indices sous champ s'écrit, dans le cas de β -BBO :

$$\left[\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_1^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_2^2 + \left[\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right] x_3^2 + 2r_{51}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 - 2r_{22}E_1x_1x_2 = 1 \quad (A.31)$$

Où x_1 , x_2 et x_3 correspondent au système d'axe tri-rectangle tel que : $x_1//a$, $x_2 \perp a$ et $x_3//c$.

On réalise alors un changement de repère correspondant à une rotation des axes x_2 et x_3 de 45° autour de x_1 tel que :

$$\begin{cases} x_1 = X \\ x_2 = \frac{\sqrt{2}}{2}(Z + Y) \\ x_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}(Z - Y) \end{cases} \quad (A.32)$$

Pour une propagation à 45° de x_2 et x_3 , c'est à dire suivant Z et un champ électrique appliqué suivant x_2 , l'équation de l'ellipse vue par le faisceau incident est de la forme :

$$\left[\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_2 \right] X^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + \frac{1}{n_e^2} + r_{22}E_2 - 2r_{51}E_2 \right] \frac{Y^2}{2} = \frac{X^2}{n_X^2} + \frac{Y^2}{n_Y^2} = 1 \quad (A.33)$$

$$\text{Avec } \begin{cases} n_X = n_o - \frac{1}{2}n_o^3r_{22}E_2 \\ n_Y = n_4 - \frac{1}{2}n_4^3\left(\frac{r_{22}}{2} - r_{51}\right)E_2 = n_4 - \frac{1}{2}n_4^3RE_2 \end{cases} \quad \text{et} \quad \begin{cases} n_4 = \sqrt{\frac{2n_o^2n_e^2}{n_o^2 + n_e^2}} \\ R = \frac{r_{22}}{2} - r_{51} \end{cases}$$

La mesure de r_{51} est possible lorsque le faisceau incident est polarisé suivant Y et le coefficient apparent est alors donné par :

$$R^* = -\frac{e_2}{n_Y^3L_ZV_2}C_m(V_m^f - V_m^i) \quad (A.34)$$

Analyse géométrique de la propagation dans le cristal

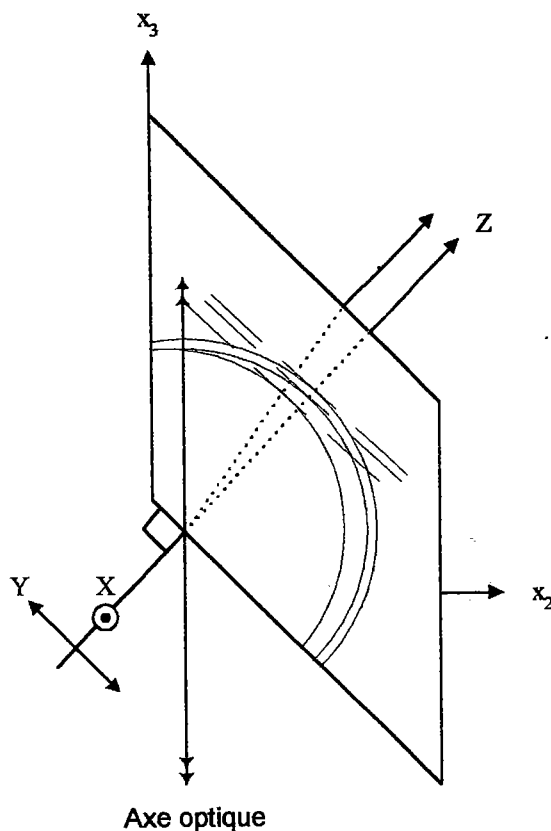


Figure A.9 : Propagation de l'onde dans le cristal en fonction de sa polarisation

Il existe une réfraction du fait que le faisceau incident n'est pas perpendiculaire à l'axe optique. Le schéma ci-dessus, qui représente l'ellipsoïde des vitesses, permet de constater que la direction de propagation du faisceau dans le cristal dépend de sa polarisation.

En effet, pour une polarisation suivant X (c'est le cas lors de la mesure de r_{22}), le faisceau se propage constamment suivant Z alors que pour une polarisation selon Y (c'est le cas lors de la mesure de R), le faisceau est dévié. Par conséquent la longueur de propagation dans le cristal ainsi que la valeur du champ ne sont pas identiques dans les deux cas.

Cependant, compte tenu de la courte longueur de propagation du faisceau dans le cristal, la variation angulaire entre les faisceaux ordinaires et extraordinaires est négligeable. On supposera donc que les valeurs des longueurs de propagation et du champ sont identiques pour une polarisation suivant X ou Y.

Analyse du champ effectif vu par l'onde en se propageant

Compte tenu de la coupe particulière du cristal, les faces munies d'électrodes ne sont pas en regard l'une de l'autre. Par conséquent, les lignes de champ à l'intérieur du cristal ne sont pas perpendiculaires à la direction de propagation durant toute la traversée du cristal.

Il faut donc corriger la valeur du champ dans le cristal. Pour cela, on se place dans les mêmes conditions de champ et de propagation que lors de la mesure de R mais la polarisation est orientée suivant X (Figure A.10).

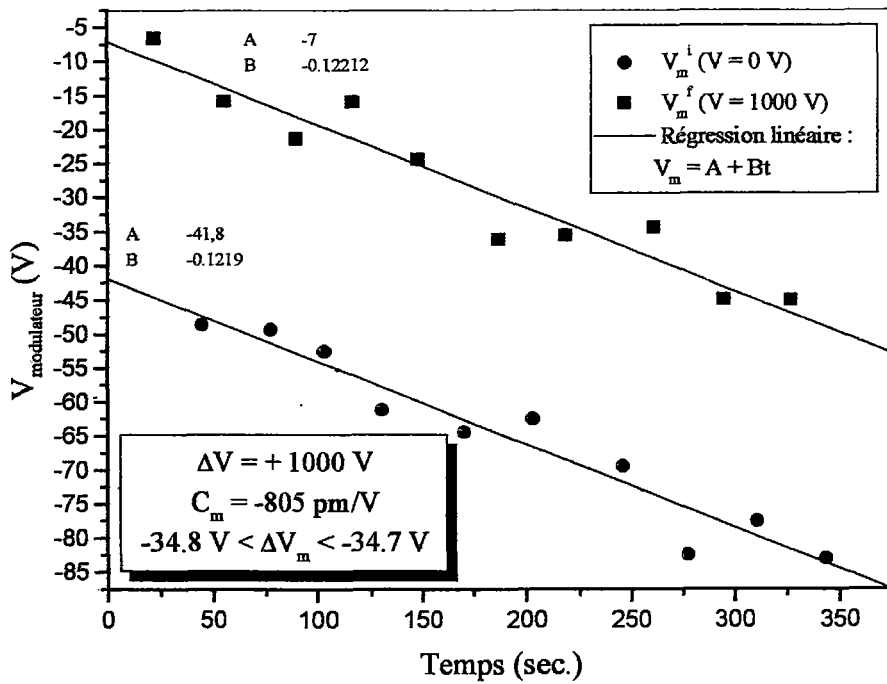


Figure A.10 : Enregistrement obtenu lors de la mesure de r_{22}

Le coefficient EO apparent r_{22}^* est déterminé par la relation :

$$r_{22}^* = -\frac{e_2}{n_o^3 L_Z V_2} C_m (V_m^f - V_m^i) \quad (\text{A.35})$$

- $n_o = 1,668$
- $L_Z = 4,5 \text{ mm}$ (longueur de propagation dans le cristal)
- $e_2 = 4 \text{ mm}$ (épaisseur entre les électrodes)
- $V_2 = 1000 \text{ V}$ (tension appliquée au cristal)
- $V_m^f - V_m^i = \Delta V_m = -34,75 \pm 0,05 \text{ V}$

La déformation du cristal dans la direction Z, due à l'effet PE inverse, peut être négligée car l'application du champ suivant x_2 génère un cisaillement qui est un effet quadratique.

Par conséquent, on obtient que : $r_{22} \cong r_{22}^* = -5,36 \text{ pm/V}$

Or le coefficient EO attendu et mesuré sur d'autres cristaux dans une configuration plus simple est de : $-2,3 \pm 0,1 \text{ pm/V}$. On en déduit que la tension électrique vue par l'onde se propageant dans le cristal n'est pas de 1000 V mais de l'ordre de 430 V. Il existe donc un facteur 2,3 entre le champ appliqué et le champ effectif.

Ce facteur peut alors être utilisé lors de la mesure de R qui permettra d'accéder à r_{51} .

A.10 Autres résultats expérimentaux

Une fois validée, cette technique a permis de mesurer, parfois pour la première fois, les coefficients EO de plusieurs matériaux. Le Tableau A.6 présente certains résultats ainsi que les écarts types.

Matériaux	Li ₂ B ₄ O ₇ (LTB)	Bi ₂ TeO ₅
Groupe ponctuel	4mm	mm ₂
Coefficients EO	r	r [*]
Coefficients EO (pm/V)	r ₁₃ = 5,0 ± 0,5 (10%)	r ₁₃ = 2,6 ± 0,1 (4%)
	r ₃₃ = 5,3 ± 0,5 (10%)	r ₂₃ = 0,7 ± 0,1 (14%)
		r ₃₃ = 2,9 ± 0,3 (10%)
		r ₄₂ = 0,6 ± 0,1 (16%)
		r ₅₁ = 3,9 ± 0,1 (2,5%)

Tableau A.6 : Présentation de quelques résultats expérimentaux concernant des matériaux ONL

Remarques

- Comme pour LBO, LTB présente une conduction ionique due au lithium. Les valeurs obtenues ont donc été mesurées par méthode dynamique.
- Les valeurs des coefficients PE de Bi₂TeO₅ ne sont pas connus et le coefficient EO mesuré correspond donc à un coefficient apparent.
- D'autres matériaux ont été caractérisés à partir de ce nouveau banc (LBO, GdCOB, LiKSO₄,...).

A.11 Perspectives de développement

➤ Mesures de coefficients PE

Pour cela, la face avant du cristal est utilisée comme miroir de réflexion de l'interféromètre à la place de M_1 . La face arrière du cristal est bloquée (contrainte).

La même technique permet alors de détecter la variation du chemin optique qui ne dépend cette fois que de la variation de longueur du cristal. Le coefficient PE (d) est déduit de la relation :

$$\Delta L = \frac{dLV}{e} \quad (A.36)$$

➤ Mesures des coefficients EO en fonction de la fréquence

Le banc de mesure permet de déterminer les coefficients EO statiques ou basse fréquence ($r_{ij,k}^T$). Or, il est souvent intéressant de connaître sa composante haute fréquence ($r_{ij,k}^S$). Pour cela, il est prévu d'intégrer au dispositif un générateur de fonction possédant deux voies de sortie dont les fréquences sont identiques mais dont les amplitudes peuvent être ajustées indépendamment. La mesure consiste à appliquer des tensions alternatives de même fréquence au modulateur et au cristal EO et à accorder les amplitudes de manière à annuler le doublement de fréquence.

➤ Automatisation du banc de mesure

La technique de mesures actuelle est partiellement automatisée puisqu'elle permet la visualisation en temps réel du signal issu du préamplificateur ainsi que de sa transformée de Fourier. L'ordinateur permet également l'acquisition des tensions appliquées au modulateur et la commande de celui-ci.

La commande de la haute tension appliquée au cristal EO et du déplacement de la translation supportant la fente et la photodiode sont en cours de réalisation.

ANNEXE B

THEORIE ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL DE LA DIFFUSION RAMAN ET RESULTATS DE L'ETUDE DE β -BBO

Cette annexe présente les aspects théoriques de la diffusion Raman avant d'en décrire la technique expérimentale. La dernière partie rappelle les différents spectres et données utilisés par la suite pour évaluer les contributions au coefficient EO à partir des résultats Raman.

B.1 Principe de l'effet Raman

Lorsqu'une lumière monochromatique traverse une substance transparente, les molécules de celle-ci diffusent la lumière incidente de manière symétrique. L'analyse spectrale de la lumière diffusée par un spectromètre révèle alors trois phénomènes distincts :

- La diffusion des modes suramortis (ne se propageant pas) : *diffusion Rayleigh*.

Dans ce cas la diffusion est élastique et il n'y a pas de transfert de fréquence (énergie) entre le faisceau incident et le réseau.

- La diffusion inélastique par des phonons acoustiques : *effet Brillouin*.

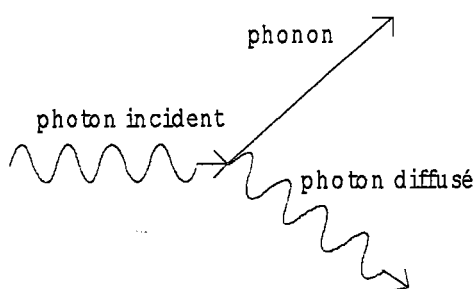
Il existe alors un transfert de fréquence qui est compris entre $0,05 \text{ cm}^{-1}$ et 1 cm^{-1} .

- La diffusion inélastique par des phonons optiques : *effet Raman*.

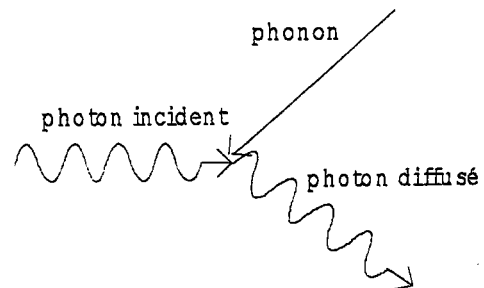
Le transfert de fréquence s'étend alors de 2 à 3000 cm^{-1} .

Afin de décrire plus en détail la diffusion Raman, on considère une raie excitatrice de fréquence ν_i et une raie diffusée de fréquence ν_d telle que $\nu_i \neq \nu_d$. Deux cas sont alors à considérer (Figure B.1) :

- $\hbar\omega_d < \hbar\omega_i$: le cristal augmente son énergie, c'est le processus de création de phonons appelé *Stokes*.
- $\hbar\omega_d > \hbar\omega_i$: processus d'annihilation de phonons appelé *anti Stokes* correspond à une perte d'énergie du cristal.



Diffusion Stokes



Diffusion anti Stokes

Figure B.1 : Représentation des deux processus possibles lors de la diffusion Raman

B.2 Théorie classique

Le champ électrique d'une onde électromagnétique, plane et monochromatique, de fréquence ν_i et se propageant dans un cristal dans la direction $\vec{k}_i$ peut s'écrire sous la forme :

$$E_i(\vec{r}, t) = E_i^0 \vec{e}_i \exp[-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_i t)] \quad (B.1)$$

avec $\vec{e}_i$ et E_i^0 respectivement le vecteur de polarisation et l'amplitude de l'onde incidente.

Le champ électrique $\vec{E}_i$ de la radiation excitatrice induit un moment dipolaire $\vec{\mu}$ [Born, 1954] dans le cristal tel que :

$$\vec{\mu} = [\alpha] \vec{E}_i \quad (B.2)$$

Où $[\alpha]$, le tenseur de polarisabilité Raman, décrit les réponses des nuages électroniques à l'excitation du champ électrique de l'onde incidente.

Le dipôle oscillant émet alors un rayonnement dont l'intensité est donnée, dans la théorie classique de l'électromagnétisme [Slater, 1933], par :

$$I = \frac{16\pi^2 \nu^4}{3c^3} |\vec{\mu}|^2 \quad (B.3)$$

Où $\vec{\mu}$ dépend de $\vec{\mu}_0$, $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ correspondant respectivement à la diffusion élastique Rayleigh, à la diffusion inélastique du premier ordre et à celle du second ordre.

Le champ du rayonnement diffusé peut alors s'écrire :

$$E_d(\vec{r}, t) = E_d^0 \vec{e}_d \exp[-i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - 2\pi\nu_d t)] \quad (B.4)$$

Où $\vec{k}_d$ et ν_d représentent respectivement le vecteur d'onde et la fréquence de l'onde diffusée.

Lors de la diffusion inélastique du premier ordre, le photon diffusé se propage en conservant sa quantité de mouvement et son énergie suivant les égalités :

$$\begin{cases} \vec{k}_d = \vec{k}_i \pm \vec{q}_j \\ \nu_d = \nu_i \pm \nu_j \end{cases} \quad (B.5)$$

Le signe + correspond à un processus anti Stokes d'annihilation du phonon j alors que le signe - concerne le processus Stokes durant lequel il y a création du phonon j . La diffusion est de type Raman si le phonon j est optique alors qu'elle est de type Brillouin dans le cas où le phonon est acoustique.

B.3 Dispositif expérimental

L'ensemble du montage est arrangé dans la géométrie de diffusion conventionnelle à 90° (Figure B.2).

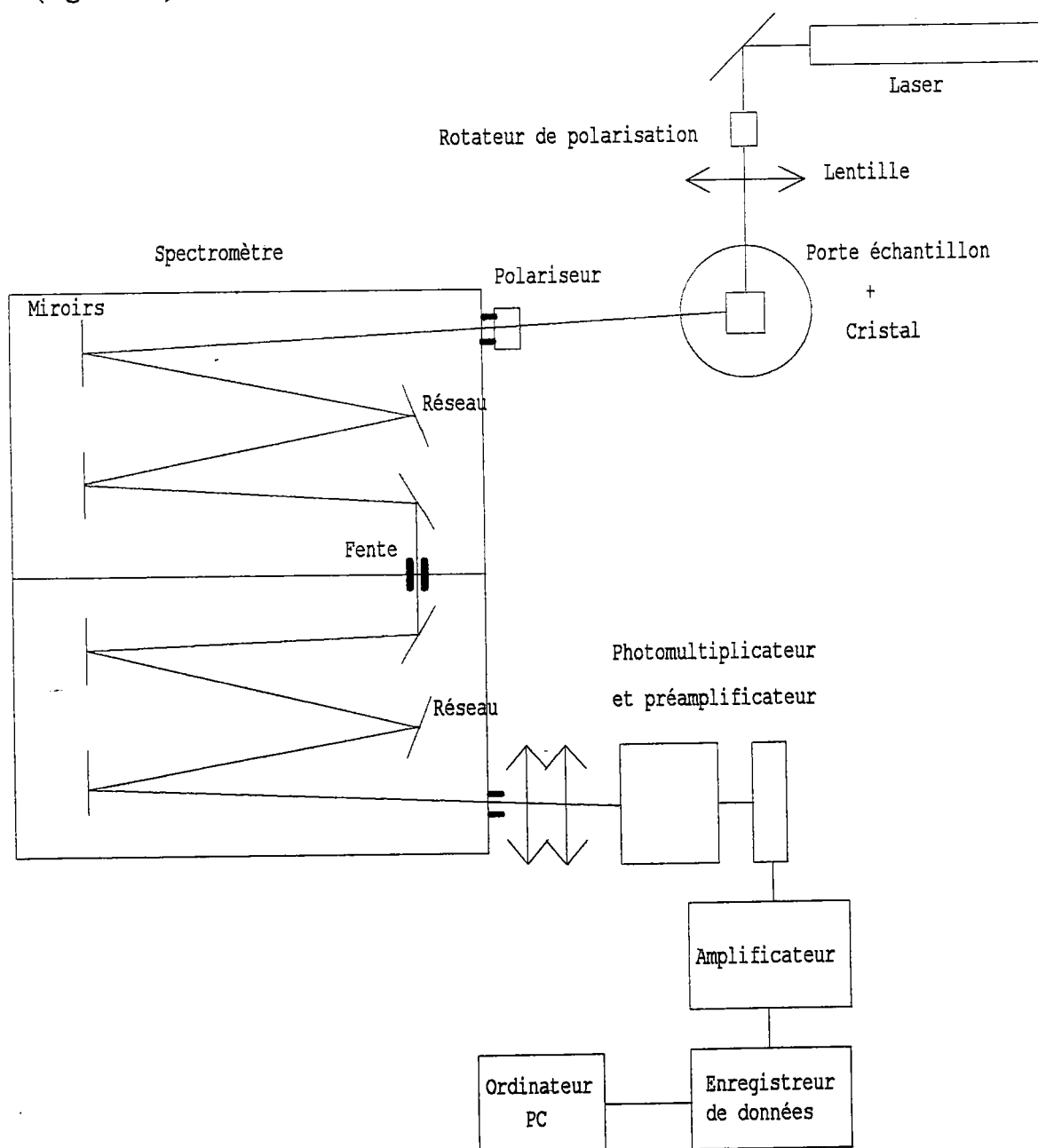


Figure B.2 : Dispositif expérimental de la diffusion à angle droit

Toutes nos mesures ont été réalisées au laboratoire à l'aide d'un spectromètre à double monochromateur Spex 1400 équipé d'un compteur de photons et d'un photomultiplicateur (RCA 31034) refroidi par effet Peltier. Le système est automatisé et l'acquisition des données est faite par un microprocesseur Datamate et par un PC.

Les échantillons sont excités par la raie verte d'un laser Argon ionisé ($\lambda=514.5\text{nm}$) avec une puissance fixée à 400 mW. L'ensemble du système est arrangé dans la géométrie de diffusion conventionnelle à 90° ou rétro diffusion.

Les spectres sont enregistrés à température ambiante en prenant comme largeur de fentes pour le spectromètre 150, 300 et 150 mm. Le balayage en fréquence s'étend de 0 à 1800 cm^{-1} avec un pas de 1 cm^{-1} et un temps d'intégration de 1 ou 2 secondes selon la configuration étudiée.

B.4 Résultats expérimentaux

Les fréquences et les intensités des modes de vibrations rapportées dans cette partie sont obtenues par ajustement, par la méthode des moindres carrés, de fonctions d'oscillateur harmonique amorti (Lorentziennes). Seules les caractéristiques des modes intervenant dans le modèle (Chapitre IV) sont présentées.

B.4.1 Caractéristiques des modes TO purs

B.4.1.a Modes E(c)

Trois plan de diffusion différents permettent d'accéder aux données (Figure B.3) relatives aux modes E_{TO} (c) qui sont reliés au coefficient EO r₂₂.

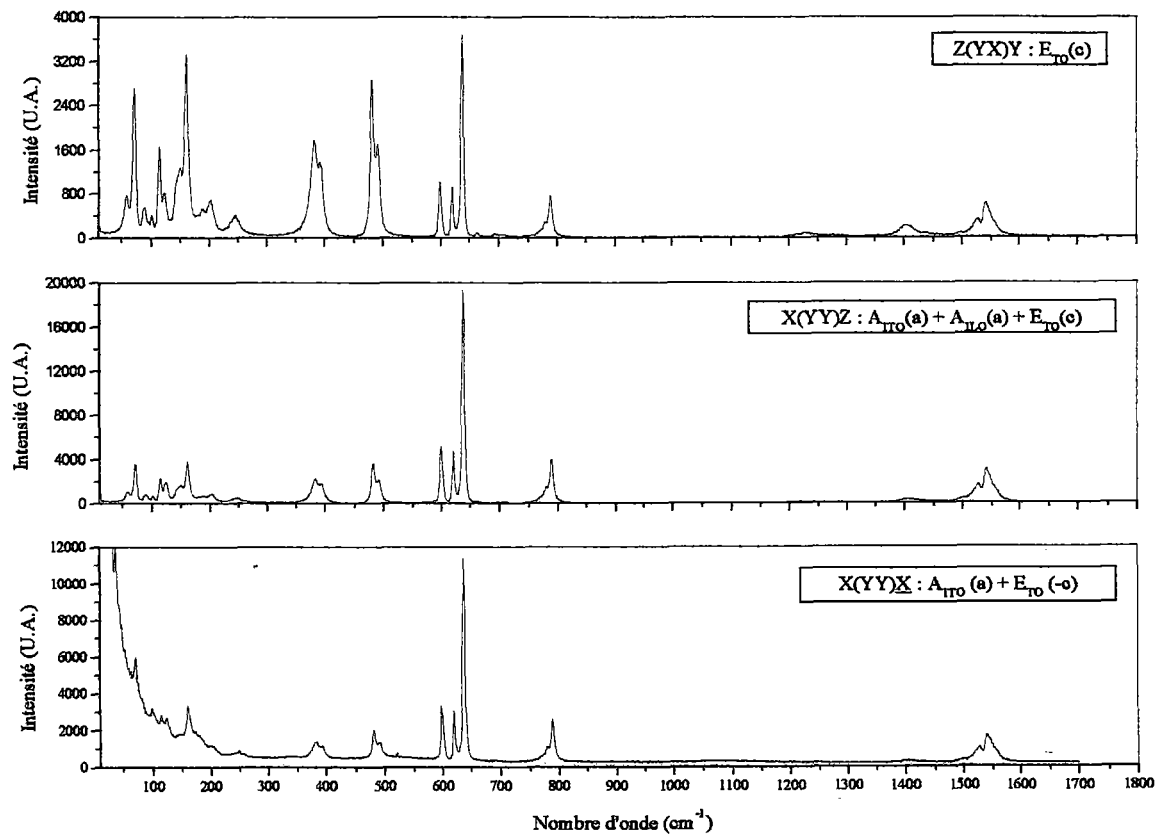


Figure B.3 : Spectres Raman exploités pour la détermination des caractéristiques de E_{TO}(c)

Le Tableau B.1 précise les intensités et les fréquences des modes E(c) qui présentent un éclatement TO-LO non négligeable, c'est à dire des fréquences TO et LO différentes.

Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité (U.A.)		
	Z(YX)Y	X(YY)Z	X(YY) $\bar{X}$
202	591	744	496
382	1628	1987	841
394	870	1135	428

Tableau B.1 : Caractéristiques des modes E_{TO}(c) dans diverses configurations expérimentales

B.4.1.b Modes E(d)

Comme pour E(c) les trois mêmes plan de diffusion permettent également d'atteindre les renseignements sur les modes E_{TO} (d). Les spectres étant tous similaires, seule la configuration Z(XZ)Y est présentée ci-dessous (Figure B.4) alors que les données sont rassemblées dans le Tableau B.2.

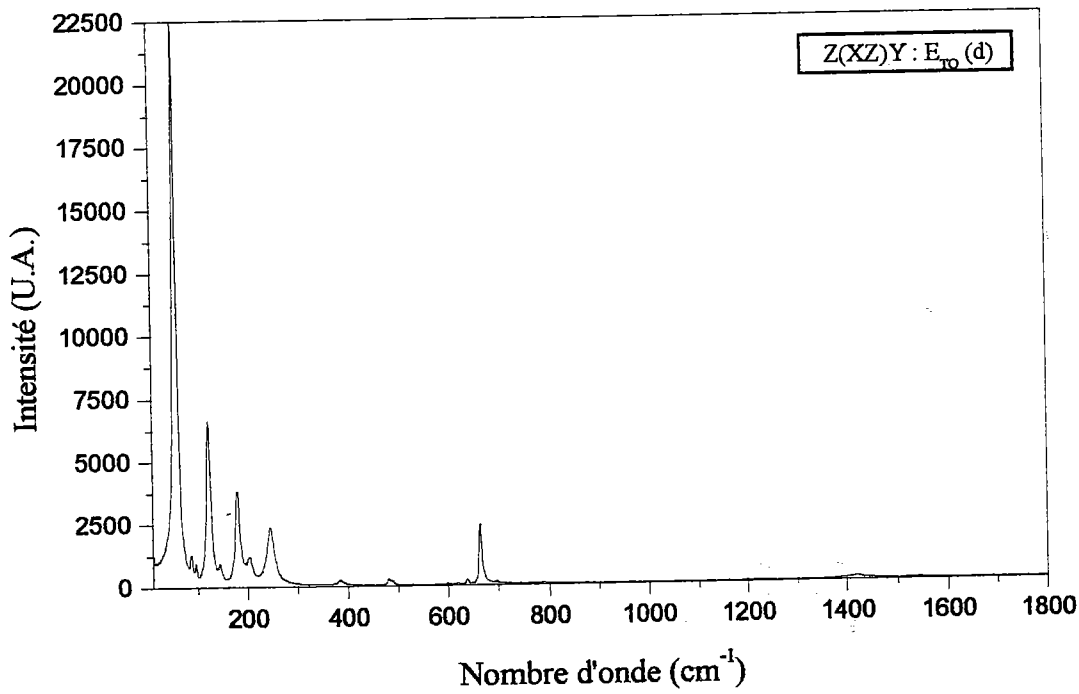


Figure B.4 : Spectre Raman utilisé lors de la détermination des caractéristiques de E_{TO}(d)

Fréquence (cm ⁻¹)	Intensité (U.A.)		
	Z(XZ)Y	X(ZY)Z	X(YZ) $\bar{X}$
202	867	1351	436
382	227	405	80

Tableau B.2 : Caractéristiques des modes E_{TO}(d)

Remarque : le mode à 394 cm⁻¹ n'est pas présent dans les spectres caractérisant E(d).

B.4.2 Caractéristiques des modes TO et LO

Les propriétés des modes LO ont été extraites soit directement à partir de spectres purement LO soit par soustraction entre des spectres TO + LO et TO.

Un des aspects du modèle établi dans le chapitre IV nécessite de disposer de la fréquence et de l'intensité de tous les pics TO et LO et non pas seulement de ceux présentant un éclatement TO-LO. C'est pourquoi, les caractéristiques de ces modes sont compilées ici.

B.4.2.a Cas des modes E(c)

E _{TO} (c)	Z(YX)Y	E _{LO} (c)	X(YX)Z-Z(YX)Y
Fréquence $\omega(TO)$	Intensité $I(TO)$	Fréquence $\omega(LO)$	Intensité $I(LO)$
59	642	59	152
72	2694	72	22
90	462	90	421
101	272	101	280
114	1549	114	163
123	641	123	230
161	3234	161	0
180	124	180	147
189	313	189	6
203	591	222	31
245	369	245	106
382	1629	385	672
394	886	396	992
482	2682	482	2641
492	1512	492	1537
664	74	664	16
696	52	696	2
708	43	708	105
967	17	967	18
1229	71	1229	1
1280	18	1280	50
1407	205	1406	2

E _{TO} (c)	X(YY)X	E _{LO} (c)	Y(XX)Y
Fréquence $\omega(TO)$	Intensité $I(TO)$	Fréquence $\omega(LO)$	Intensité $I(LO)$
72	1816	72	439
82	532	85	369
100	828	100	312
113	684	113	650
123	1016	123	789
143	818	143	575
160	2077	160	342
183	545	182	420
202	496	224	166
248	528	253	238
382	841	385	267
394	428	396	368
481	1382	481	1047
491	779	491	609

B.4.2.b Cas des modes E(d)

E _{TO} (d)	X(ZY)Z	E _{LO} (d)	X(ZX)Z-X(ZY)Z
Fréquence $\omega(TO)$	Intensité $I(TO)$	Fréquence $\omega(LO)$	Intensité $I(LO)$
59	32010	59	2460
87	1126	87	214
96	748	96	110
122	9565	122	1155
144	896	145	444
180	5364	180	547
203	1351	222	2158
245	3021	247	1126
382	295	384	17
483	321	483	44
664	3554	664	188
696	109	696	13
1419	194	1419	9

E _{TO} (d)	Z(XZ)Y	E _{LO} (d)	Z(YZ)Y-Z(XZ)Y
Fréquence $\omega(TO)$	Intensité $I(TO)$	Fréquence $\omega(LO)$	Intensité $I(LO)$
59	21860	59	1090
87	756	87	80
96	470	96	25
122	6444	122	346
144	555	145	80
180	3585	180	13
203	920	222	1255
245	2210	247	293
382	196	384	27
483	227	483	60
664	2408	664	129
696	78	696	6
1419	121	1419	13

B.4.2.c Cas des modes A₁ (a)

A _{1LO} (a)	Z(XX)Z	A _{1TO} (a)	X(YY)X
Fréquence $\omega(LO)$	Intensité $I(LO)$	Fréquence $\omega(TO)$	Intensité $I(TO)$
58		58	
72	850	72	1816
98	360	98	828
122	370	122	1016
171	392	171	748
195	227	195	496
599	1336	599	3019
620	1267	620	2918
637	4976	637	11610
777	210	777	532
788	905	788	2009
1525	286	1525	625
1539	395	1539	881
1545	415	1545	871
1556	161	1556	349

ANNEXE C

RELATIONS ENTRE LES COEFFICIENTS EO ET ONL ET LES CARACTERISTIQUES DES MODES DE VIBRATIONS OBTENUES PAR DIFFUSION RAMAN

Cette annexe détaille l'établissement du modèle reliant les coefficients EO et ONL aux propriétés dynamiques déduites des résultats expérimentaux de la diffusion Raman.

Dans un premier temps, les contributions à l'effet EO sont décrites sous forme de variation de susceptibilité. Puis, les équations reliées à la diffusion Raman, utilisées lors de l'établissement du modèle, sont rappelées. Enfin, les contributions ioniques et électroniques au coefficient EO sont exprimées en fonction de paramètres caractérisant les modes de vibration Raman.

C.1 Analyse de l'effet EO

C.1.1 Equations fondamentales

Les propriétés optiques d'un matériau peuvent être modifiées par l'action d'agents extérieurs comme par exemple un champ magnétique, une contrainte mécanique ou encore un champ électrique.

L'application d'un champ électrique à un cristal a pour conséquence une modification de son ellipsoïde des indices. Les variations linéaires de celle-ci avec le champ appliqué sont décrites par l'effet EO linéaire ou effet Pockels qui se traduit, dans le systèmes d'axes principaux, par l'équation :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = d(B)_{ij} = \sum_{k=1}^3 r_{ij,k}^T E_k \quad (C.1)$$

Avec n_{ij} : l'indice de réfraction

B_{ij} : l'élément du tenseur d'imperméabilité

E_k : la composante du champ électrique appliqué

$r_{ij,k}^T$: le coefficient EO total (obtenu à basse fréquence)

Cependant, le champ électrique externe uniforme (E_k) induit également une polarisation électrique (P_k) qui s'écrit dans le système d'axes principaux :

$$P_k = \epsilon_0 \chi_k E_k \quad (C.2)$$

Avec $\chi_k \equiv \chi_{kk}^{(1)}$: la susceptibilité linéaire d'ordre 1

ϵ_0 : la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m)

Par conséquent, il existe un autre moyen de formuler l'effet EO en traduisant la dépendance des indices de réfraction en fonction de la polarisation :

$$d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = d(B)_{ij} = \sum_{k=1}^3 f_{ij,k} P_k \quad (C.3)$$

Avec P_k : la composante de la polarisation suivant k

$f_{ij,k}$: le coefficient de polarisation optique

La susceptibilité, la permittivité (ϵ_{ij}) et la permittivité relative (ϵ_{ij}^r) sont reliées par :

$$\epsilon_{ij} = \epsilon_0(1 + \chi_{ij}) = \epsilon_0 \epsilon_{ij}^r \quad (C.4)$$

L'indice de réfraction aux fréquences laser (ω_L) est obtenu à partir de :

$$n_{ij}^2(\omega_L) = \frac{\epsilon_{ij}(\omega_L)}{\epsilon_0} = \epsilon_{ij}^r(\omega_L) = 1 + \chi_{ij}(\omega_L) \quad (C.5)$$

A partir de l'équation précédente, il est alors possible de montrer que :

$$dB_{ij} = d\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = d(\chi^{-1})_{ij} = -\frac{1}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} d\chi_{ij} \quad (C.6)$$

Où ϵ_{ii} et ϵ_{jj} , les valeurs des permittivités aux fréquences optiques, correspondent respectivement à n_{ii}^2 et n_{jj}^2 .

Cette équation n'étant valable que dans le système d'axes principaux.

Cette expression est utilisée par la suite pour exprimer les contributions au coefficient EO en fonction des variations de susceptibilité.

C.1.2 Expressions du coefficient EO selon le domaine de fréquence

Le coefficient EO dépend à la fois de la fréquence de modulation du champ électrique appliqué (ω_m) et de celle du faisceau laser (ω_L) traversant le matériau.

La dépendance du coefficient EO en ω_L est associée à la dispersion optique du matériau qui est reliée au temps de réponse électronique ($\approx 10^{-14}$ s.).

Pour l'étude de $r_{ij,k}$ en fonction de ω_m , le matériau non linéaire est schématisé par deux systèmes indépendants :

- une charge électronique polarisable, de déplacement q dans un réseau rigide
- un réseau polaire d'ions, de charge Z et de déplacement Q

C.1.2.a Fréquence du champ de modulation inférieure aux fréquences de résonances acoustiques ($\omega_m < \omega_a$)

Pour ces fréquences, le cristal est libre de se déformer. Si S_{lm} est la déformation du cristal dans la direction lm , alors l'équation (C.1) peut s'écrire sous la forme :

$$r_{ij,k}^T(\omega_L, \omega_m) = \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} = \left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial S_{lm}} \right|_{E_k} \frac{\partial S_{lm}}{\partial E_k(\omega_m)} + \left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right|_{S_{lm}} \quad (C.7)$$

- $r_{ij,k}^T(\omega_L, \omega_m)$ est appelé coefficient EO libre ou à contrainte constante.
- Le terme $\left. \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial S_{lm}} \right|_{E_k}$ correspond à l'effet élasto-optique ou photo-élastique à champ constant, c'est à dire à une variation de l'indice de réfraction due à la déformation du cristal. Cet effet est représenté par la constante élasto-optique à champ électrique constant, notée $p_{ij,lm}$.
- Le facteur $\frac{\partial S_{lm}}{\partial E_k(\omega_m)}$ correspond à l'effet piézo-électrique inverse, c'est à dire à la variation de longueur du cristal sous l'effet d'un champ électrique. Ce terme, mesuré à basse fréquence est noté $d_{lm,k}$.
- L'expression $\left. \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \right|_{S_{lm}}$ caractérise l'effet EO du cristal dit bloqué ou à déformation constante. Cette contribution, notée $r_{ij,k}^S(\omega_L, \omega_m)$, est mesurée pour des fréquences supérieures à celles des résonances acoustiques.

L'équation (C.7) peut se mettre sous la forme :

$$r_{ij,k}^T(\omega_L, \omega_m) = r_{ij,k}^S(\omega_L, \omega_m) + \sum_{l,m=1}^3 p_{ij,lm} d_{k,lm} \quad (C.8)$$

Remarque : La contribution piézo-optique ou acoustique ($p_{ij,lm} d_{k,lm}$) est dans certains matériaux du même ordre de grandeur que la contribution EO basse fréquence $r_{ij,k}^T$. Elle est souvent appelée contribution ou effet EO secondaire (ou faux), par opposition au terme $r_{ij,k}^S$ appelé contribution ou effet EO primaire (ou vrai).

C.1.2.b Fréquence du champ de modulation comprise entre les fréquences de résonances acoustiques et optiques ($\omega_a < \omega_m < \omega_o$)

Dans cette plage de fréquence, le cristal est bloqué et seul le coefficient $r_{ij,k}^S$ contribue à l'effet EO qui peut s'exprimer par :

$$r_{ij,k}^S(\omega_L, \omega_m) = \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Big|_{S_m} = \frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \Big|_{E_k} \frac{\partial Q_k}{\partial E_k(\omega_m)} + \frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Big|_{Q_k} \quad (C.9)$$

- Q_k est la coordonnée généralisée associée à la vibration ionique dans la direction k.
- Le produit $\frac{\partial B_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \Big|_{E_k} \frac{\partial Q_k}{\partial E_k(\omega_m)}$, noté $r_{ij,k}^{io}$, représente la contribution ionique rattachée aux variations de longueurs et de directions des liaisons.
- Le dernier terme $\frac{dB_{ij}(\omega_L)}{dE_k(\omega_m)} \Big|_{Q_k}$ représente l'effet EO du cristal aux fréquences électroniques. Il correspond à l'interaction directe du champ électrique sur les électrons et sera noté $r_{ij,k}^{el}$.

En tenant compte de (C.6), l'équation (C.9) peut s'écrire sous forme de variation de susceptibilité :

$$r_{ij,k}^S = r_{ij,k}^{io} + r_{ij,k}^{el} \quad (C.10)$$

$$\text{Avec : } \begin{cases} r_{ij,k}^{io} = -\frac{1}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_k} \Big|_{E_k} \frac{\partial Q_k}{\partial E_k(\omega_m)} \\ r_{ij,k}^{el} = -\frac{1}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial E_k(\omega_m)} \Big|_{Q_k} \end{cases} \quad (C.11)$$

$$(C.12)$$

Les vibrations du réseau cristallin engendrées par les différents modes optiques modifient non seulement les propriétés EO mais aussi la polarisabilité électronique du milieu. Ce dernier phénomène est à l'origine de l'effet Raman.

Avant d'exprimer les contributions ioniques et électroniques en fonction des caractéristiques des modes de vibration du réseau, il est nécessaire de rappeler certaines relations spécifiques à la diffusion Raman du 1^{er} ordre.

C.2 Résultats de diffusion Raman

➤ La force d'oscillateur $\Delta\epsilon_k$, traduisant l'éclatement d'un mode polaire en composante TO et LO, est reliée à la charge effective (Z_k) et à la fréquence (ω_k) d'un mode TO par la relation :

$$\Delta\epsilon_k = \frac{Z_{k,TO}^2}{\omega_{k,TO}^2} \quad (C.13)$$

Où k correspond à la direction de polarisation du mode.

➤ Les charges effectives des modes TO et LO sont associées à $\epsilon_k(\infty)$ et donc à n_k^2 par :

$$Z_{k,TO} = Z_{k,LO} \epsilon_k(\infty) \quad (C.14)$$

➤ La polarisation P_k peut s'exprimer en fonction de la charge effective Z_k et de la coordonnée normale Q_k des mouvements des particules du réseau par :

$$P_k = Z_k Q_k \quad (C.15)$$

Cette relation étant valable aussi bien pour les modes TO que LO, il est possible de montrer que :

$$\frac{\partial Q_{k,TO}}{\partial Q_{k,LO}} = \frac{Z_{k,LO}}{Z_{k,TO}} \quad (C.16)$$

➤ Les polarisabilités différentielles Raman ($\alpha_{ij,k}$ et $\beta_{ij,k}$) sont définies par la variation de la susceptibilité $d\chi_{ij}$ due à des déplacements dQ_k . Pour des ondes incidentes et diffusées polarisées respectivement suivant i et j , cette polarisabilité s'exprime, pour un mode TO, par :

$$\alpha_{ij,k} = \frac{d\chi_{ij}(\omega_L)}{dQ_{k,TO}} = \left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_{k,TO}} \right|_{E_k} \quad (C.17)$$

Pour un mode LO, il faut tenir compte du champ électrique généré par la distorsion du réseau due au mode polaire, d'où l'expression :

$$\beta_{ij,k} = \frac{d\chi_{ij}(\omega_L)}{dQ_{k,LO}} = \left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial Q_{k,LO}} \right|_{E_k} + \left. \frac{\partial \chi_{ij}(\omega_L)}{\partial E_k(\omega_m)} \right|_{Q_k} \frac{\partial E_k(\omega_m)}{\partial Q_{k,LO}} \quad (C.18)$$

➤ En fait, ce sont les intensités Raman par unité d'angle solide qui apparaissent dans le couplage entre diffusion Raman et effets non linéaires. Ces rapports, appelés sections efficaces de diffusion Raman et notés $S_{ij,k}$, sont directement mesurables. Ils sont donnés dans le cas d'une diffusion anti-Stokes et pour des modes TO et LO par :

$$S_{ij,k}^{TO} \approx I_{ij,k}^{TO} = \frac{g_{ij,k}^{TO} \hbar [n(\omega_{TO}) + 1]}{2\omega_{TO} c^4} (\omega_L - \omega_{TO})^4 \alpha_{ij,k}^2 \quad (C.19)$$

$$S_{ij,k}^{LO} \approx I_{ij,k}^{LO} = \frac{g_{ij,k}^{LO} \hbar [n(\omega_{LO}) + 1]}{2\omega_{LO} c^4} (\omega_L - \omega_{LO})^4 \beta_{ij,k}^2 \quad (C.20)$$

Avec $g_{ij,k}$: un facteur relatif aux conditions géométriques de l'expérience

$\hbar$: la constante de Planck ($6,62 \cdot 10^{-34}$ J.s)

$n(\omega_{TO})$ et $n(\omega_{LO})$: les facteurs de population de Bose-Einstein

ω_{TO} et ω_{LO} : les fréquences relatives des phonons TO et LO

ω_L : la fréquence absolue Laser

$\omega_L - \omega_{TO}$ et $\omega_L - \omega_{LO}$: les fréquences absolues diffusées

c : la vitesse de la lumière ($3 \cdot 10^8$ m/s)

Etant donné que $\omega_L \gg \omega_{TO}$ et ω_{LO} , les polarisabilités différentielles peuvent s'exprimer en fonction des intensités Raman diffusées :

$$\alpha_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{TO}}{n(\omega_{TO}) + 1} \frac{I_{ij,k}^{TO}}{g_{ij,k}^{TO}}} \quad (C.21)$$

$$\beta_{ij,k} = \sqrt{\frac{\omega_{LO}}{n(\omega_{LO}) + 1} \frac{I_{ij,k}^{LO}}{g_{ij,k}^{LO}}} \quad (C.22)$$

Toutes ces équations sont alors utilisées pour établir des relations entre les coefficients EO ($r_{ij,k}^{io}$ et $r_{ij,k}^{el}$) et les caractéristiques des modes de vibration (ω_{TO}, ω_{LO} , $I_{ij,k}^{TO}$ et $I_{ij,k}^{LO}$) accessibles à partir de la spectroscopie Raman.

C.3 Modèles

C.3.1 Modèle associé aux modes TO

Toutes les équations définies par la suite, le sont pour un mode m. Pour une meilleure lisibilité, l'indice m sera sous-entendu.

Le coefficient de polarisation optique défini par (C.3) et modifié à l'aide de (C.6) peut s'écrire pour un mode m :

$$f_{ij,k} = -\frac{1}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \bigg|_{E_k} \frac{\partial Q_k}{\partial P_k} \quad (C.23)$$

A partir des équations (C.2) et (C.15), il est possible d'obtenir :

$$\frac{\partial Q_k}{\partial E_k} = \frac{\epsilon_0 \chi_k}{Z_k} \quad (C.24)$$

Les égalités (C.11), (C.15), (C.23) et (C.24) sont alors utilisées pour aboutir à :

$$r_{ij,k}^{io} = \epsilon_0 \chi_k f_{ij,k} = \epsilon_0 \Delta \epsilon_k f_{ij,k} \quad (C.25)$$

$$\alpha_{ij,k} = -Z_{k,TO} \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} f_{ij,k} \quad (C.26)$$

Ces deux dernières égalités, associées à (C.13), permettent d'exprimer la contribution ionique en fonction des caractéristiques des modes TO :

$$r_{ij,k}^{io} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \sum_m \frac{\sqrt{\Delta \epsilon_k^m}}{\omega_{TO}^m} \alpha_{ij,k}^m \quad (C.27)$$

Remarques :

- Seuls les modes présentant un $\Delta \epsilon_k$ non négligeable et une intensité diffusée importante sont à considérer lors du calcul de $r_{ij,k}^{io}$.
- $\Delta \epsilon_k$ est calculée à partir des fréquences des modes TO et LO alors que $\alpha_{ij,k}$ s'obtient à partir des intensités Raman et des fréquences des modes TO.

C.3.2 Modèle associé aux modes LO

A partir des équations (C.3), (C.16), (C.17) et (C.24), il est possible de transformer (C.18) en :

$$\beta_{ij,k} = \frac{Z_{k,LO}}{Z_{k,TO}} \alpha_{ij,k} - \epsilon_{ii} \epsilon_{jj} r_{ij,k}^{el} \frac{Z_{k,LO}}{Z_{k,TO}} \frac{\partial E_k}{\partial Q_{k,TO}} \quad (C.28)$$

En remplaçant $\frac{\partial E_k}{\partial Q_{k,TO}}$ par son expression déduite de (C.11) et en utilisant (C.14), on

obtient :

$$\beta_{ij,k} = \frac{\alpha_{ij,k}}{\epsilon_k(\infty)} \left(1 + \frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} \right) \quad (C.29)$$

En substituant $r_{ij,k}^{io}$ par (C.27), l'expression de la contribution électronique devient :

$$r_{ij,k}^{el} = -\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{ii} \epsilon_{jj}} \sum_m \frac{\sqrt{\Delta \epsilon_k^m}}{\omega_{TO}^m} \left[\epsilon_k(\infty) \beta_{ij,k}^m - \alpha_{ij,k}^m \right] \quad (C.30)$$

Le rapport des contributions électroniques et ioniques d'un même coefficient EO est obtenu à partir de (C.29) et s'exprime par l'égalité suivante :

$$\frac{r_{ij,k}^{el}}{r_{ij,k}^{io}} = \epsilon_k(\infty) \frac{\sum_m \frac{\Delta \epsilon_k^m}{\omega_{TO}^m} \beta_{ij,k}^m}{\sum_m \frac{\Delta \epsilon_k^m}{\omega_{TO}^m} \alpha_{ij,k}^m} - 1 \quad (C.31)$$

ANNEXE D

ETUDE DES PROPRIETES EO DE LBO A PARTIR DE L'APPLICATION DU MODELE

Le modèle et la démarche utilisés étant validé sur β -BBO, ils peuvent être appliqués à LBO, dont les propriétés EO n'ont pas encore été étudiées.

Cette annexe décrit dans un premier temps les résultats de l'étude Raman de LBO, à savoir l'attribution des modes de vibration ainsi que celle de l'éclatement TO-LO. Puis, l'application du modèle permet d'estimer le rapport des différentes contributions aux coefficients EO. Enfin, les mécanismes à l'origine de ces coefficients sont analysés.

Toutefois, la comparaison entre ces prédictions et les résultats expérimentaux directs n'a pu être réalisée.

D.1 Etude Raman de LBO

D.1.1 Analyse de symétrie

La maille élémentaire de LBO est constituée de 36 atomes et la diffusion du premier ordre donne lieu à 105 modes de vibrations.

Après déduction des modes acoustiques $A_1 + B_1 + B_2$, la représentation irréductible totale devient :

$$\Gamma_{\text{tot}} = 26A_1 + 27A_2 + 26B_1 + 26B_2 \quad (\text{D.1})$$

Comme pour β -BBO, il est possible de distinguer les modes internes des modes externes :

$$\begin{cases} \Gamma_{\text{ext}} = 8A_1 + 9A_2 + 8B_1 + 8B_2 \\ \Gamma_{\text{int}} = 18A_1 + 18A_2 + 18B_1 + 18B_2 \end{cases} \quad (\text{D.2})$$

L'analyse de symétrie permet de montrer que les 5 coefficients EO de LBO sont reliés à 5 modes Raman différents et que le mode A_2 n'est associé à aucun coefficient (Tableau D.1).

Coefficients EO	Modes Raman
Γ_{13}	A_1 (a)
Γ_{23}	A_1 (b)
Γ_{33}	A_1 (c)
Γ_{42}	B_2 (f)
Γ_{51}	B_1 (e)

Tableau D.1 : Correspondance entre les coefficients EO et les modes Raman dans LBO

D.1.2 Résultats expérimentaux

L'attribution des modes de vibration de LBO s'avère plus délicate car aucun calcul de fréquences de l'anion libre $(B_3O_7)^{5-}$ n'a été effectué et la littérature sur l'étude des spectres Raman est peu nombreuse ([Jiang, 1996], [Lin, 1994], [Xiong, 1993]).

L'attribution des modes de vibrations de LBO est obtenue à partir des spectres de diffusion Raman et rétro Raman et des mêmes précautions que celles utilisées sur β -BBO.

La Figure D.1 présente les spectres caractérisant les 3 modes A_1 .

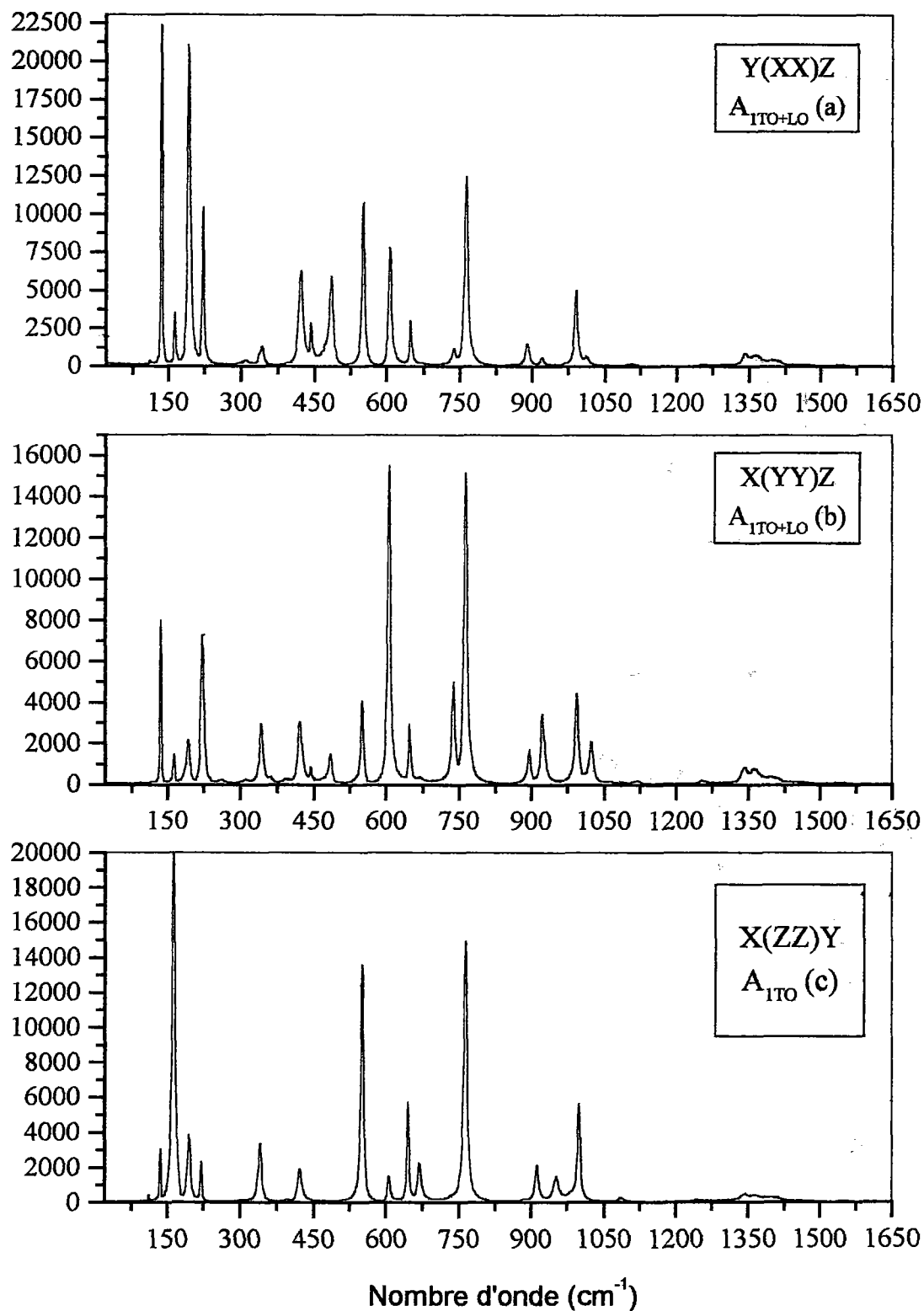


Figure D.1 : Spectres Raman des modes A_1 de LBO

La Figure D.2 représente les spectres associés aux autres modes de LBO.

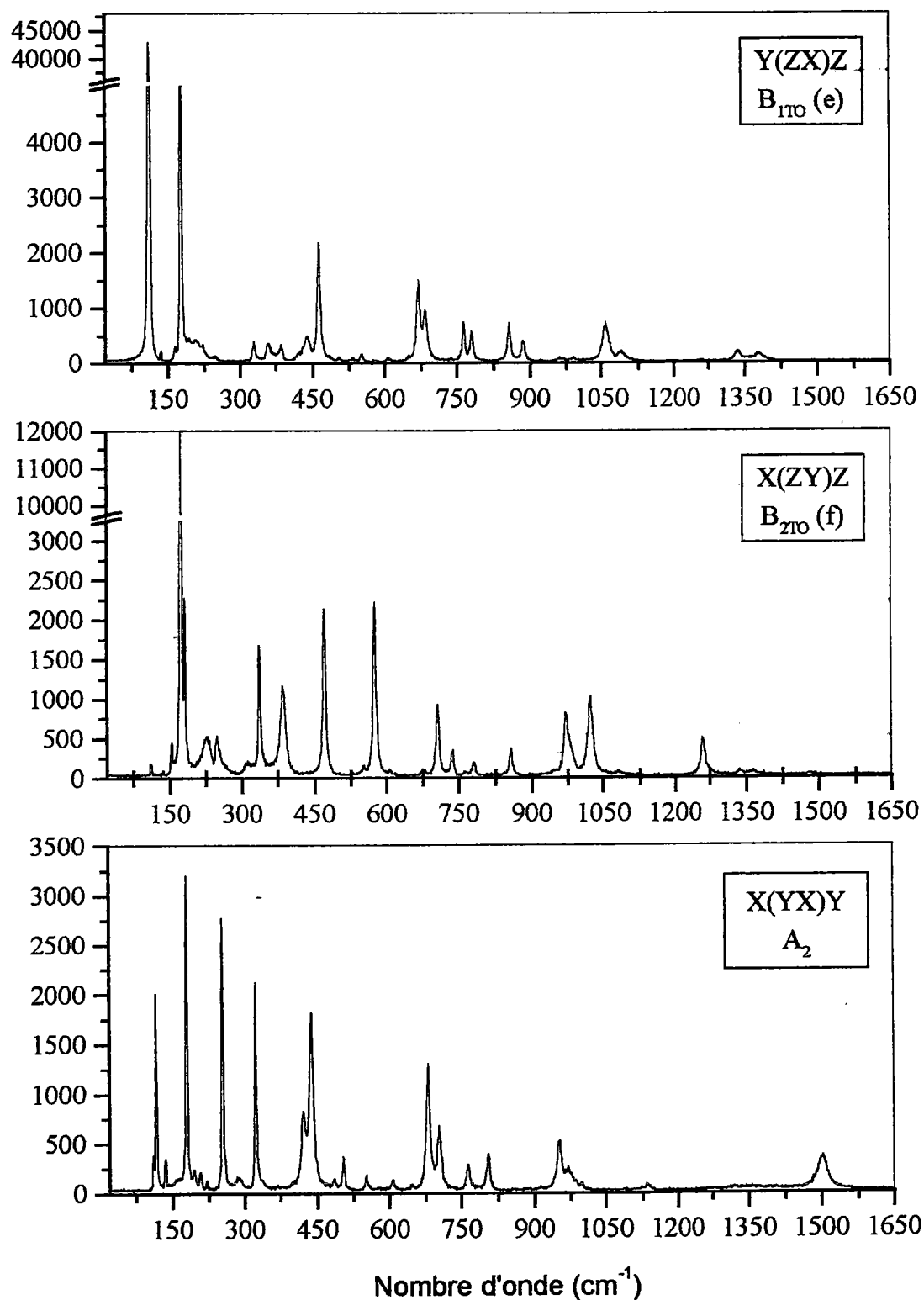


Figure D.2 : Spectres Raman des modes B₁, B₂ et A₂ de LBO

Les attributions des modes et des éclatements TO-LO ainsi que le calcul des forces d'oscillateurs sont rassemblés dans le Tableau ci-dessous.

A_{TO}	A_{LO}	$\Delta\epsilon/\epsilon(\infty)$	B_{TO}	B_{LO}	$\Delta\epsilon/\epsilon(\infty)$	B_{TO}	B_{LO}	$\Delta\epsilon/\epsilon(\infty)$
136	137	0,01934	112	112		112		
163			176	178	0,04154	154	162	0,15571
174			208	221	0,1538	173	175	0,01835
182			248			181		
195			329	333	0,02936	227	229	0,02017
222	226	0,04585	359	361	0,01142	248		
341	347	0,04232	386			314		
423			439	441	0,01169	337	339	0,01502
444			463	467	0,01794	386	388	0,01246
485	487	0,01	505			471		
552			533	535	0,008	552		
608			671	673	0,007	576	582	0,02695
647	652	0,02109	685			606		
670			764			676		
733	743	0,03474	781			708		
764	765	0,00232	857	859	0,00779	738		
886	893	0,03032	886	896	0,0271	782	786	0,01557
914	930	0,03543	991	1000	0,0222	857	863	0,02185
953			1059			972	1010	0,10966
981	988	0,0255	1092	1123	0,05219	1024	1028	0,00344
1000	1025	0,02344	1337			1083	1121	0,04361
1087			1382	1399	0,02128	1260		
1245						1337	1343	0,00683
1344						1365		
Total		0,29	Total		0,41	Total		0,45

Tableau D.2 :Liste des fréquences de vibrations (cm^{-1}) des modes Raman de LBO et calcul du

terme $\frac{\Delta\epsilon_k^m}{\epsilon_k(\infty)}$ à partir des fréquences TO et LO

A partir des indices de réfraction de LBO, il est possible d'estimer la contribution totale de la force d'oscillateur :

$$\begin{cases} \Delta\epsilon_{11} = 0,72 \\ \Delta\epsilon_{22} = 0,74 \\ \Delta\epsilon_{33} = 0,76 \\ \Delta\epsilon_{13} = 1,05 \\ \Delta\epsilon_{23} = 1,17 \end{cases} \quad (D.3)$$

Comme pour β -BBO, on peut alors en déduire les valeurs des permittivités diélectriques aux fréquences Raman (THz) :

$$\begin{cases} \epsilon_{11}(\text{THz}) = 3,21 \\ \epsilon_{22}(\text{THz}) = 3,33 \\ \epsilon_{33}(\text{THz}) = 3,39 \\ \epsilon_{13}(\text{THz}) = 3,61 \\ \epsilon_{23}(\text{THz}) = 3,78 \end{cases} \quad (D.4)$$

D.2 Evaluation des contributions EO de LBO

Les spectres Raman et rétro Raman de LBO permettent d'accéder à tous les modes TO et les configurations utilisées sont décrites dans le Tableau D.3.

Diffusion Raman à 90°		Rétro diffusion Raman	
Configurations	Modes	Configurations	Modes
X(ZZ)Y	A _{1TO} (c)	X(ZZ) $\bar{X}$	A _{1TO} (c)
Y(ZX)Z	B _{1TO} (e)	X(YY) $\bar{X}$	A _{1TO} (b)
X(ZY)Z	B _{2TO} (f)	Y(ZZ) $\bar{Y}$	A _{1TO} (c)
		Y(XX) $\bar{Y}$	A _{1TO} (a)

Tableau D.3 : Configurations expérimentales utilisées pour la détermination des caractéristiques des modes TO de LBO

Les rapports des contributions ioniques sont alors atteints à l'aide du modèle TO et les différents résultats obtenus sont exposés ci-dessous :

* La rétro diffusion Raman permet de calculer :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r_{23}^{io}}{r_{33}^{io}} = 1,43 \\ \frac{r_{13}^{io}}{r_{33}^{io}} = 1,74 \end{array} \right. \quad \text{et on en déduit que } \frac{r_{13}^{io}}{r_{23}^{io}} = 122 \quad (D.5)$$

* La diffusion Raman à 90° aboutit à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{r_{33}^{io}}{r_{51}^{io}} = 1,11 \\ \frac{r_{33}^{io}}{r_{42}^{io}} = 1,19 \\ \frac{r_{51}^{io}}{r_{42}^{io}} = 1,07 \end{array} \right. \quad (D.6)$$

Les contributions électroniques, calculées à partir des coefficients de GSH, sont données dans le Tableau D.4.

Contribution électronique : r^{el} (pm/V)				
$r_{13}^{el} = 0,68$	$r_{23}^{el} = -0,85$	$r_{33}^{el} = -0,04$	$r_{42}^{el} = 0,6$	$r_{51}^{el} = -0,55$

Tableau D.4 : Contributions électroniques au coefficients EO de LBO

Les mesures des coefficients EO par interférométrie posent des problèmes du fait de l'existence d'une conduction ionique due au lithium. C'est pourquoi, les résultats ne sont pas présentés ici.

D.3 Conclusions

Les spectres Raman de LBO sont plus simples à exploiter que ceux de β -BBO. En effet, il est possible d'une part de détecter de nombreux pics présentant des éclatements TO-LO importants et d'autre part de pouvoir accéder à tous les coefficients EO à partir de différentes configurations. Cependant, le grand nombre de pics à considérer traduit de nombreux mouvements du réseau cristallin et de l'anion (B_3O_7).

Concernant les modes de vibration et l'origine des coefficients EO, on retrouve des analogies par rapport à β -BBO :

- Les translations de l'anion dans la maille, dont les fréquences de vibrations sont situées à 176 et 202 cm^{-1} , interviennent à 60% dans l'origine de r_{51} et à 50% dans celle de r_{42} .
- Les respirations de l'anneau, traduites par des raies entre 330 et 460 cm^{-1} , contribuent à 25% dans r_{51} et r_{42} .

Concernant les propriétés EO de LBO, on peut remarquer que les contributions ioniques sont toutes reliées entre elles par des rapports obtenus à partir de la diffusion Raman.

Par conséquent, la détermination d'un seul coefficient EO ionique permettrait d'évaluer tous les autres.

De plus, comme les contributions électroniques ont été calculées, il sera alors possible d'accéder à toutes les contributions haute fréquence.

Enfin, la mesure des coefficients EO basse fréquence pourrait alors être utilisée pour déterminer les contributions acoustiques et par la suite les constantes photoélastiques.

Ainsi, les propriétés EO de LBO pourraient être entièrement caractérisées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Aillerie, 1991] M. AILLERIE, *"Etude comparée des méthodes de mesure des coefficients électro-optiques. Applications à LiNbO_3 "*, Thèse (1991)
- [Anderson, 1971] A. ANDERSON, *"The Raman effect 1"*, Marcel Dekker, New-York (1971)
- [Bibang, 1998] T. M. BIBANG MINKO, *"Spectroscopie Raman de la phase α -BBO"*, Mémoire de DEA (1998)
- [Bohaty, 1989] L. BOHATÝ, S. HAUSSUHL, J. LIEBERTZ, *"Electrooptical coefficients and pressure derivatives of the elastic constants of tetragonal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ "*, Cryst. Res. Technol., **24** (11), pp.1159-1163 (1989)
- [Bohaty, 1990] L. BOHATÝ, J. LIEBERTZ, *"Electro-optic and electrostrictive properties of the low-temperature phase of barium borate BaB_2O_4 "*, Zeit. Kristallogr., **192**, pp.91-95 (1990)
- [Bordui, 1993] P.F. BORDUI, M.M. FEJER, *"Inorganic crystals for nonlinear optical frequency conversion"*, Annu. Rev. Mater. Sci., **23**, pp.321-379 (1993)
- [Born, 1954] M. BORN, K. HUANG, *"Dynamical theory of crystal lattices"*, Oxford University Press, Oxford (1954)
- [Chah, 1997] K. CHAH, *"Etude des propriétés électro-optiques des cristaux de Niobate de Lithium en fonction de leur composition et de leur dopage par des ions chrome"*, Thèse (1997)
- [Chen, 1985] C.T. CHEN, B. WU, A. JIANG, G. YOU, *"A new-type of ultraviolet SHG crystal : β -BBO"*, Sci. Sin., **B18**, pp.235-243 (1985)
- [Chen, 1989a] C.T. CHEN, Y.C. WU, A. JIANG, B.C. WU, G.M. YOU, R.K. LI, S. LIN, *"New nonlinear-optical crystal : LiB_3O_5 "*, J. Opt. Soc. Am., **B6** (4), pp.616-621 (1989)
- [Chen, 1989b] C.T. CHEN, *"Chinese lab grows new nonlinear optical borate crystals"*, Laser Focus World , pp.129-137 (Nov. 1989)
- [Chen, 1993] C.T. CHEN, *"Developpment of new nonlinear optical crystals in the Borate series"*, Laser Science And Technologie, **15** (1993)
- [Ebberts, 1988] C.A. EBBERS, *"Linear electro-optic effect in β - BaB_2O_4 "*, Appl. Phys. Lett., **52** (23), pp.1948-1949 (1988)

- [Eckardt, 1990] R.C. ECKARDT, H. MASUDA, Y.X. FAN, R.L. BYER, *"Absolute and relative nonlinear optical coefficients of KDP, KD*P, BaB₂O₄, LiIO₃, MgO:LiNbO₃ and KTP measured by phase-matched second harmonic generation"*, IEEE J. Quant. El., **26** (5), pp.922-933 (1990)
- [Eimerl, 1987] D. EIMERL, L. DAVIS, S. VELSKO, E.K. GRAHAM, A. ZALKIN, *"Optical, mechanical and thermal properties of barium borate"*, J. Appl. Phys., **62** (5), pp.1968-1983 (1987)
- [Fan, 1989] Y.X. FAN, R.C. ECKARDT, R.L. BYER, C. CHEN, D. JIANG, *"Barium borate optical parametric oscillator"*, IEEE J. Quant. El., **25** (6), pp.1196-1199 (1989)
- [Feigelson, 1989] R.S. FEIGELSON, R.J. RAYMAKERS, R.K. ROUTE, *"Solution growth of barium metaborate crystals by top seeding"*, J. Cryst. Growth, **97**, pp.352-366 (1989)
- [Fontana, 1985] M.D. FONTANA, *"Mode mou et fluctuations critiques dans les transitions de phase successives de KNbO₃"*, Thèse (1985)
- [Fontana, 1989] M.D. FONTANA, K. LAABIDI, C. CARABATOS-NEDELEC, *"Correspondence between electro-optic properties and the Raman scattering in oxydic perovskites"*, Ferroelectrics, **94**, pp.97-101 (1989)
- [Fontana, 1994] M.D. FONTANA, K. LAABIDI, B. JANNOT, M. MAGLIONE, P. JULLIEN, *"Relationship between electro-optic, vibrational and dielectric properties in BaTiO₃"*, Sol. State Com., **92** (10), pp.827-830 (1994)
- [Franken, 1961] P.A. FRANKEN, A.E. HILL, C.W. PETERS, G. WEINRICH, Phys. Rev. Lett., **7**, p.118 (1961)
- [Fröhlich, 1984] R. FRÖHLICH, *"Crystal structure of the low-temperature form of BaB₂O₄"*, Zeit. Kristallogr., **168**, pp.109-112 (1984)
- [Furukawa, 1994] Y. FURUKAWA, S.A. MARKGRAF, M. SATO, H. YOSHIDA, T. SASAKI, H. FUJITA, T. YAMANAKA *"Investigation of the bulk laser damage of lithium triborate, LiB₃O₅, single crystals"*, Appl. Phys. Lett., **65** (12), pp.1480-1482 (1994)
- [Guo, 1989] R. GUO, A.S. BHALLA, *"Pyroelectric, piezoelectric and dielectric properties of β -BaB₂O₄ single crystal"*, J. Appl. Phys., **66** (12), pp.6186-6188 (1989)
- [Guo, 1995] R. GUO, S. MARKGRAF, Y. FURUKAWA, M. SATO, A.S. BHALLA, *"Pyroelectric, dielectric and piezoelectric properties of LiB₃O₅"*, J. Appl. Phys., **78** (12), pp.7234-7239 (1995)

- [Handbook, 1991] *"Handbook of nonlinear optical crystals"*, Springer series in optical sciences, 1991
- [Hong, 1995] S.L. HONG, B.C. WU, *"Symmetry properties of the normal modes of lattice vibration for β -BaB₂O₄"*, Opt. Engin., 34 (6), pp.1738-1742 (1995)
- [Hulme, 1969] K.F. HULME, P.H. DAVIES, V.M. COUND, J. Phys. C2, pp.855-857 (1969)
- [Jiang, 1996] Y.J. JIANG, Y. WANG, L.Z. ZHENG *"Analysis of Raman spectra of LiB₃O₅ single crystal"*, J. Ram. Spectr., 27, pp.601-607 (1996)
- [Johnston, 1970] W.D. JOHNSTON, *"Nonlinear Optical Coefficients and the Raman Scattering Efficiency of LO and TO Phonons in Acentric Insulating Crystals"*, Phys. Rev. B, 1 (8), pp.3494-3503 (1967)
- [Kaminow, 1967] P. KAMINOW, W.D. JOHNSTON, *"Quantitative Determination of Sources of the Electro-optic Effect in LiNbO₃ and LiTaO₃"*, Phys. Rev., 160 (3), pp.519-522 (1967)
- [Kouta, 1991] H. KOUTA, Y. KUWANO, K. ITO, F. MARUMO, *" β -BaB₂O₄ single crystal growth by Czochralski method"*, J. Cryst. Growth, 114, pp.676-682 (1991)
- [Liebertz, 1983] S. LIEBERTZ, S. STÄHR, *"Zur Tieftemperaturphase von BaB₂O₄"*, Zeit. Kristallogr., 165, pp.91-93 (1983)
- [Lin, 1990] S. LIN, Z. SUN, B. WU, C. CHEN, *"The nonlinear optical characteristics of a LiB₃O₅ crystal"*, J. Appl. Phys, 67 (2), pp.634-638 (1990)
- [Lin, 1994] Y. LIN, G. XIONG, G. LAN, H. WANG, L. XU, *"High pressure Raman spectra of lithium triborate crystal and pressure-induced phase transitions"*, J. Phys. Chem., 55 (1), pp.113-117 (1994)
- [Ling, 1991] J. LING, Z. SUN, *"Développements récents des cristaux optiques non linéaires BBO et LBO"*, Opto, 64, pp.40-49 (1991)
- [Lu, 1982] S. LU, M. HO, J. HUANG, , *"Crystal structure of the low temperature-form of barium borate Ba₃(B₃O₆)₂"*, Acta Phys. Sin., 13 (3), pp.945-948 (1982)
- [Lu, 1988] J.Q. LU, G.X. LAN, B. LI, Y.Y. YANG, H.F. WANG, B.C. WU, *"Raman scattering study of the single crystal β -BaB₂O₄ under high pressure"*, J. Phys. Chem., 49 (5), pp.519-527 (1988)

- [Maillard, 1989] A. MAILLARD, "Préparation après croissance d'échantillons monodomaines de BaTiO_3 en vue d'utilisation optique. Mesures holographiques sous champ électrique appliqué", Thèse (1989)
- [Mandula, 1998] G. MANDULA, communication privée, 1998
- [Mighell, 1966] A.D. MIGHELL, A. PERLOFF, S. BLOCK, "The crystal structure of the High Temperature Form of Barium Borate, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ", Acta Cryst., **20**, pp.819-823 (1966)
- [Moses, 1978] A.J. MOSES, "The practising scientist's handbook", Van Nostrand Reinhold, London, (1978)
- [Nakatani, 1988] H. NAKATANI, W. BOSENBERG, L.K. CHENG, C.L. TANG, "Linear electro-optic effect in barium metaborate", Appl. Phys. Lett., **52** (16), pp.1288-1290 (1988)
- [Ney, 1998] P. NEY, M.D. FONTANA, A. MAILLARD, K. POLGÁR, "Assignment of the Raman lines in single crystal barium metaborate ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$)", J. Phys. Condens. Matter, **10**, pp.673-681 (1998)
- [Nikogosyan, 1991] D.N. NIKOGOSYAN, "Beta barium borate (BBO) : a review of its properties and applications", Appl. Phys., **A52**, pp.359-368 (1991)
- [Nikogosyan, 1994] D.N. NIKOGOSYAN, "Lithium Triborate (LBO) : a review of its properties and applications", Appl. Phys., **A58**, pp.181-190 (1994)
- [Nye, 1957] J.F. NYE, "Physical properties of crystals", Oxford Univ. Press, London and New York, 1957
- [Polgár, 1991] K. POLGÁR, Á. PÉTER, F. SCHMIDT, "Growth and Characterization of alpha, and beta-barium metaborate single crystals", Crystal properties and preparation; **36-38**, pp.209-215 (1991)
- [Polgár, 1993] K. POLGÁR, Á. PÉTER, "Etching study on beta barium metaborate ($\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$) single crystals", J. Crystal Growth, **134**, pp.219-226 (1993)
- [Radaev, 1992] S.F. RADAEV, B.A. MAXIMOV, V.I. SIMONOV, B.V. ANDREEV, V.A. D'YAKOV, "Deformation density in lithium triborate, LiB_3O_5 ", Acta Cryst., **B48**, pp.154-160 (1992)
- [Rousseau, 1981] D.L. ROUSSEAU, R.P. BAUMAN, S.P.S. PORTO, J. Ram. Spectr., **10** (1981)
- [Roussigné, 1992] Y. ROUSSIGNE, R. FARHI, C. DUGAUTIER, "A raman study of both phases of barium metaborate (BBO) ", Sol. Stat. Com., **82** (4), pp.287-293 (1992)

- [Slater, 1933] J.C. SLATER, N.H. FRANK, *"Introduction to theoretical physics"*, M.C. Graw H.U., New-York (1933)
- [Tian, 1987] B. TIAN, G. WU, R. XU, *"Crystal vibration of low temperature phase β -barium metaborate and its multipolar coupling"*, Spectrochim. acta, 43A (1), pp.65-71 (1987)
- [Ukachi, 1992] T. UKACHI, R.J. LANE, W.R. BOSENBERG, C.L. TANG, *"Phase-matched second-harmonic generation and growth of a LiB_3O_5 crystal"*, J. Opt.Soc. Am. B9 (7), pp.1128-1133 (1992)
- [Velsko, 1991] S.P. VELSKO, M. WEBB, L. DAVIS, C. HUANG, *"Phase-matched harmonic generation in triborate lithium (LBO)"*, IEEE J.Quant.El., 27 (9), pp.2182-2192 (1991)
- [Voron'ko, 1994] Y.K. VORON'KO, A.V. GORBACHEV, A.A. SOBOL', L.I. TSYMBAL, *"Raman spectra and the structure of boron-oxygen groups in crystals and melts of barium metaborate"*, Inorg. mater, 30 (5), pp.603-609 (1994)
- [Wang, 1992] Y.F. WANG, G.X. LAN, H.F. WANG, *"Raman scattering study of the β - BaB_2O_4 crystal under low temperature"*, Spectrochim. acta, 48A (2), pp.181-191 (1992)
- [Wemple, 1972] S.H. WEMPLE, M. DIDOMENICO, *"Electrooptical and Nonlinear optical properties of crystals"*, Appl. Solid State Science, R. Wolfe ed., 3, Academic Press (1972)
- [Xiong, 1993] G. XIONG, G. LAN, H. WANG, *"Infrared reflectance of Raman spectra of lithium triborate single crystal"*, J. Ram. Spectr., 24, pp.785-789 (1993)
- [Zhao, 1990] S. ZHAO, C. HUANG, H. ZHANG, *"Crystal growth and properties of lithium triborate"*, J. Crystal Growth, 99, pp.805-810 (1990)
- [Zhang, 1991] H.Y. ZHANG, X.H. HE, Y.H. SHIH, S.H. TANG, *"A new method for measuring the electro-optic coefficients with higher sensitivity and higher accuracy"*, Opt. Com., 86, pp.509-512 (1991)