



**HAL**  
open science

# Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)

Rachid Hammoum

► **To cite this version:**

Rachid Hammoum. Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN). Physique [physics]. Université de Metz, 2008. Français. NNT: . tel-00354835

**HAL Id: tel-00354835**

**<https://theses.hal.science/tel-00354835>**

Submitted on 1 Sep 2009

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

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

# THÈSE

## *Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)*

Présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA,  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz,  
mention Science des Matériaux, Physique.

**Rachid HAMMOUM**

Présentée et soutenue publiquement le **10 juin 2008**

devant le jury composé de

M. Alain BULOUE – Professeur à l'Université du Maine, Le Mans.....Rapporteur  
M. Patrick SIMON – Directeur de recherches au CRMHT-CNRS UPR4212, Orléans.....Rapporteur  
M. Brice VINCENT – Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré, Nancy.....Examinateur  
M. Vladimir Ya. SHUR – Professeur à l'Université d'Oural, Russie.....Examinateur  
M. Marc D. FONTANA – Professeur à l'Université de P. Verlaine, Metz.....Directeur de thèse  
M. Patrice BOURSON – Professeur à l'Université P. Verlaine, Metz.....Codirecteur de thèse



# THÈSE

## *Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)*

Présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA,  
pour l'obtention du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine de Metz,  
mention Science des Matériaux, Physique.

**Rachid HAMMOUM**

Présentée et soutenue publiquement le **10 juin 2008**

devant le jury composé de

M. Alain BULOUE – Professeur à l'Université du Maine, Le Mans.....Rapporteur  
M. Patrick SIMON – Directeur de recherches au CRMHT-CNRS UPR4212, Orléans.....Rapporteur  
M. Brice VINCENT – Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré, Nancy.....Examinateur  
M. Vladimir Ya. SHUR – Professeur à l'Université d'Oural, Russie.....Examinateur  
M. Marc D. FONTANA – Professeur à l'Université de P. Verlaine, Metz.....Directeur de thèse  
M. Patrice BOURSON – Professeur à l'Université P. Verlaine, Metz.....Codirecteur de thèse





*La science est pour l'homme ce que la vie soit pour  
l'existence.*

*Mieux encore, parce que notre existence va de  
l'infiniment petit à l'infiniment grand qu'on ne  
peut prétendre à l'avancement de la science sans  
compréhension de la matière, véritable point de  
connexion entre les technologies les plus évoluées.*

*À la mémoire de mon regretté frère aîné Nacer,*

*À tous ceux qui me sont chers,*

*Aux personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de  
cette thèse,*

*Je leurs dédie le présent travail.*





Aussi,

*Je tiens à remercier, particulièrement, les professeurs Marc Fontana et Patrice Bourson de m'avoir permis d'effectuer ce travail. Leur soutien scientifique, leur encadrement et leur engagement m'ont permis d'avancer aux moments opportuns de ma thèse.*

*D'autre part, il m'est difficile d'oublier la disponibilité permanente, les qualités humaines, et le dévouement de Sidi Ould Saad Hamady, Germano Montemezzani, Rémy Claverie, Laurent Guilbert, Jean-Paul Salvestrini et Michel Aisserie.*

*Je tiens également à adresser mes sincères remerciements aux membres du service technique et secrétariat du LMOPS, en particulier Mme Feitz, pour la générosité et l'accompagnement dont ils ont fait preuve.*

*De même que ma reconnaissance s'adresse au Conseil Régional de Lorraine pour avoir rendu possible l'accomplissement de cette thèse.*





## SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	iii
------------------------------------	-----

### **PARTIE A : Rappels et généralités**

<b>Chapitre A1 : Le niobate de lithium, propriétés générales (Rappels)</b> .....	1
I – Introduction.....	2
II – Présentation du niobate de lithium cristallin.....	2
II.1 – Croissance cristalline	
II.2 – Structure cristalline et propriétés cristallographiques	
II.3 – Structure des défauts dans LN	
III – Propriétés physiques du LN.....	10
III.1 – Ferroélectricité	
III.2 – L’effet piézoélectrique	
III.3 – L’effet pyroélectrique	
IV – Propriétés optiques linéaires.....	14
IV.1 – L’absorption	
IV.2 – Indices de réfraction et biréfringence de LN	
IV.3 – L’effet élasto-optique	
IV.4 – L’effet électro-optique linéaire (effet Pockels)	
V – Propriétés optiques non-linéaires.....	19
V.1 – La polarisation non-linéaire (NL)	
V.2 – L’effet photoréfractif	
Références bibliographiques.....	21
<b>Chapitre A2 : La spectroscopie Raman : généralités et rappels</b> .....	25
I – Introduction.....	26
II – Rappels sur l’effet Raman.....	26
II.1 – Les phonons – vibrations de réseau	
II.2 – Processus de diffusion Raman	
II.3 – Les configurations géométriques	
II.4 – Traitement classique de l’effet Raman	
II.5 – Apport de la mécanique quantique	
III – Structure d’un spectromètre Raman.....	36
III.1 – Les sources laser	
III.2 – Séparation des rayonnements et détection	
IV – Conclusion partielle.....	39
Références bibliographiques.....	40
<b>Chapitre A3 : Les structures PPLN</b> .....	42
I – Introduction.....	43
II – Généralités.....	43
II.1 – Renversement de domaines ferroélectriques	
II.2 – Conversion de fréquence et accord de phase	
II.3 – Accord de phase par biréfringence (BPM)	
III – Le quasi-accord de phase (QPM).....	49
III.1 – Effet des parois de domaines sur la SHG	
III.2 – Limitations du QPM	
IV – Fabrication, analyse et caractérisation de PPLN.....	55
IV.1 – Inversion de domaines durant la croissance	

IV.2 – Inversion de domaines après croissance	
IV.3 – Analyse et caractérisation de domaines – parois de domaines	
V – Conclusion partielle.....	60
Références bibliographiques.....	61

## **PARTIE B : Nos résultats**

<b>Chapitre B1 : Aspects instrumentaux de la spectroscopie confocale.....</b>	<b>65</b>
I – Introduction.....	66
II – Montage et conditions expérimentales.....	66
II.1 – Spectromètre Raman – schéma de principe	
II.2 – La résolution spatiale	
III – Traitement géométrique pour l’analyse de la confocalité.....	74
IV – Analyse par la théorie vectorielle de Debye.....	79
IV.1 – Introduction à la théorie de Debye	
IV.2 – Profils des distributions d’intensité dans LN	
V – Conclusion partielle.....	85
Références bibliographiques.....	87
<b>Chapitre B2 : Résultats sur Monocristaux de LN.....</b>	<b>90</b>
I – Introduction.....	91
II – Spectres Raman de LN.....	91
II.1 – Généralités théoriques et dynamique cristalline	
II.2 – Attribution des phonons de vibration dans LN	
II.2.1 – Analyse des modes $A_1(TO)$	
II.2.2 – Analyse des modes $E(TO)$	
III – Raman comme spectroscopie de site des ions Hafnium dans LN.....	98
IV – Conclusion Partielle.....	101
Références bibliographiques.....	102
<b>Chapitre B3 : Analyse de PPLN par micro-sonde Raman.....</b>	<b>104</b>
I – Introduction et résultats antérieurs reportés dans la littérature.....	105
I.1 – Résultats Raman antérieurs pour l’analyse de domaines	
II – Conditions expérimentales.....	106
III – Fréquences et amortissements.....	109
III.1 – Fréquence et largeur des modes Raman enregistrés en $Z(xx)Z$	
III.2 – Interprétation des résultats	
IV – Evolution des intensités intégrées.....	118
IV.1 – Lignes de scan en face $z$	
IV.2 – Cartographies en face $y$	
V – Analyse des intensités intégrées.....	124
V.1 – Effets des champs de charges d’espace locaux sur les modes excités	
V.2 – Contributions des déformations mécaniques et champs électriques au tenseur de polarisabilité Raman	
VI – Conclusion.....	135
Références bibliographiques.....	137
<b>Conclusions générales et perspectives.....</b>	<b>141</b>
<b>Publications scientifiques.....</b>	<b>A1</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Depuis plus d'une quinzaine d'années, la mise en œuvre par commutation électrique de structures ferroélectriques périodiquement polarisées (PP), à température ambiante, occupe une place importante parmi les techniques existantes de fabrication de dispositifs d'application tels que la génération de la seconde harmonique (SHG) et les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) [1]. L'intérêt vient de la possibilité d'obtenir une efficacité de conversion de fréquence tout en maintenant la conservation du moment (vecteur d'onde) nécessaire pour l'accord de phase à travers une contribution supplémentaire correspondant au vecteur d'onde de la structure périodique : c'est la méthode de quasi-accord de phase (QPM). Par conséquent, le processus de mélange à deux ondes qui satisfait à la conservation de l'énergie peut être accordé en phase. Par exemple, les fréquences optiques des ondes fondamentales impliquées peuvent être identiques, avec la même polarisation, et se propager à travers le milieu dans des directions où les propriétés NL sont modulées. Ceci nous permet d'utiliser le coefficient non-linéaire (NL) le plus élevé dans l'interaction NL. Par ailleurs, le niobate de lithium est un matériau parfaitement connu et dont on maîtrise la croissance, du moins dans sa composition congruente, et comme il est relativement établi : le niobate de lithium est à l'optique ce que le silicium est à l'électronique [2].

L'idée de réalisation de matériaux non-linéaires (NL) sous forme de microstructures, par exemple les structures périodiquement polarisées (PP), date de 1962, quand Armstrong *et al.* [3] proposèrent un schéma de quasi-accord de phase pour le doublage de fréquence. Ces idées furent reprises ensuite par Miller en 1964 [4]. Mais, ce n'est qu'au début des années 90 que les techniques de fabrication de structures PP ont été réellement développées pour permettre la réalisation de pas de réseaux en dessous de  $4 \mu\text{m}$ , pour des applications en SHG du premier ordre de lumière bleue dans LT [5-8] et LN [9-12]. Ainsi, la première démonstration d'inversion de domaines à température ambiante, moyennant un faisceau d'électrons énergétique, a été reportée en 1991 par Yamada et Kishima [13] dans LN pour des pas de réseau aussi fins que  $3 \mu\text{m}$  [14]. En 1993, le processus de fabrication a été suffisamment développé pour obtenir de tels pas

utilisant des champs électriques à température ambiante [15]. Cette technique a été, peu après, développée par d'autres groupes et dans d'autres matériaux [1].

Les techniques de fabrication se développent continuellement, et sont sans cesse améliorées. Par ailleurs, de nouvelles applications apparaissent comme les lentilles en volume [16], les modulateurs de Bragg [17], et la déflexion [18], contrôlées par effet électro-optique, des dispositifs piézoélectriques tels que les réflecteurs et résonateurs d'ondes acoustiques [19] à dispositifs microstructurés. Des progrès ont permis de réduire la période de ces structures, pour l'adapter à des conversions de fréquences différentes. Toutefois, la nucléation et la propagation des domaines renversés ne permettent toujours pas d'obtenir des structures PPLN homogènes (la période n'est pas constante) ou des résultats de conversion reproductibles. Dans un premier temps, les efforts de recherche se sont concentrés sur la fabrication de ces structures et la mise au point de dispositifs de conversion. Ce n'est que récemment que des études ont été consacrées, plus spécifiquement, à la caractérisation de ces structures en domaines.

Mais il manque encore de méthodes de caractérisation non destructives capables de réaliser à la fois des analyses complètes et efficaces des microstructures mises en œuvre sur LN. C'est pour cela que nous avons axé les travaux de cette thèse sur l'utilisation de la micro-spectroscopie Raman (SR), méthode non destructive et possédant la résolution spatiale pour l'étude d'échantillons microstructurés. En particulier, la résolution spatiale (latérale et axiale) de SR permet l'accès à des informations physiques et chimiques locales à la fois en surface et en volume. Ces informations peuvent être, par exemple, la composition, l'orientation, l'état des contraintes, ou la température. Très peu de techniques permettent une telle combinaison d'informations, et accompagnée d'une résolution spatiale (voir temporelle) compétitive en analyse de surface et de volume. Par ailleurs, la technique Raman est utilisée pour déterminer la composition dans LN et permet ainsi de différencier la congruence<sup>1</sup> de la stoechiométrie<sup>2</sup>. De même, elle peut être utilisée comme spectroscopie de site pour localiser les sites occupés par un ion dopant en fonction de la concentration [20], et de rendre compte aussi de la sensibilité d'un composé pur ou dopé par rapport à sa résistance au dommage optique [21,22].

Dans cette thèse, nous montrons que la spectroscopie Raman peut être aussi utilisée pour déterminer les propriétés statiques du réseau cristallin telles que la présence de contraintes dans un PPLN, et ainsi de détecter la structure en domaines ferroélectriques. Cette étude de ces domaines est primordiale pour comprendre d'une part la physique de création d'un domaine

---

<sup>1</sup> Les compositions du bain et du cristal sont identiques.

<sup>2</sup> Idéalement, les pourcentages des deux espèces lithium et niobium sont équivalents dans le cristal.

(nucléation), et d'autre part la nature de la paroi de domaines, permettant ainsi une meilleure compréhension des mécanismes physiques régissant la nucléation des domaines et l'optimisation de la fabrication de microstructures de meilleure qualité.

Comme les structures étudiées – fournies par le Professeur Vladimir Ya. Shur de l'Université d'Oural (Fédération de Russie) avec qui nous avons engagé une coopération dans le cadre de ma thèse – ont de très petites périodes (environ  $7 \mu\text{m}$ ), mon travail a nécessité de me familiariser avec la spectroscopie confocale Raman, et d'en étudier ses avantages et limites. Lors de mon travail, j'ai étudié principalement des échantillons PPLN préparés par polarisation électrique de V. Shur, mais aussi des échantillons PPLN élaborés par le Docteur Marco Bazzan lors d'une croissance décentrée (résultats non reportés ici). Il est également prévu d'étudier des cristaux PPLN : Hf préparés par polarisation électrique lors du processus de croissance par le Professeur Edvard P. Kokanyan. Ainsi, un travail préparatoire dans le cadre de ma thèse a consisté à étudier le rôle propre de Hf dans les cristaux massifs LN : Hf.

Le mémoire est composé de deux parties ; la première partie comporte trois chapitres qui nous serviront de rappels et de généralités utiles à notre travail : le chapitre [A1](#) aborde les propriétés essentielles du niobate de lithium, en terme de croissance cristalline, cristallographie, mécanismes de défauts, propriétés optiques linéaires et non-linéaires de LN. Dans le chapitre [A2](#) on introduit la spectroscopie Raman du point de vue théorique et expérimental en décrivant le spectromètre Raman utilisé. Le chapitre [A3](#) présente quelques notions de bases des structures PPLN, la problématique du quasi-accord de phase et de l'utilité de telles structures. Ainsi, on citera les principales techniques de fabrication et les méthodes de caractérisation les plus courantes. Le second volet de ce mémoire est consacré à l'exposé de mes résultats obtenus par microsonde Raman lors de l'étude de la structure des PPLN. Le chapitre [B1](#) porte sur la technologie de diffusion Raman pour l'étude de matériaux en surface et en volume avec en particulier une étude sur les aspects de spectroscopie confocale en volume. Dans le chapitre [B2](#), nous reportons les différents spectres de LN congruent servant de référence à la suite du travail, puis une étude Raman plus complète de cristaux de LN dopés en Hafnium. Ces résultats sont utilisés pour étudier l'incorporation du Hf dans LN en fonction du taux de dopage de cette impureté. Le chapitre [B3](#) regroupe les principaux résultats de diffusion Raman obtenus sur des microstructures de PPLN en surface et en volume. Ceci constitue l'essentiel de mes résultats qui sont ensuite interprétés en terme des effets propres des contraintes mécaniques et du champ électrique. Une synthèse globale conclura nos principaux résultats et des perspectives de travail seront abordées pour donner d'éventuelles continuités au sujet de ma présente thèse.

## Références bibliographiques

- [1] J.A. Abernethy, “*Novel devices in periodically poled lithium niobate*” Ph.D. Theses – University of Southampton (2002)
- [2] A. Boudrioua, “*Optique intégrée – théorie et applications*” ISBN : 2-7462-1445-8, Hermes Sciences – Lavoisier (2006)
- [3] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, “*Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*” Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- [4] R.C. Miller, “*Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. **134**, A1313 (1964)
- [5] K. Mizuuchi, K. Yamamoto and T. Taniuchi, “*Fabrication of first-order periodically domain inverted structure in LiTaO<sub>3</sub>*” Appl. Phys. Lett. **59**, 1538 (1991)
- [6] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, “*Highly efficient quasi-phase-matched second-harmonic generation using a first-order periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub> waveguide*” Appl. Phys. Lett. **60**, 1283 (1992)
- [7] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, “*Characteristics of periodically domain-inverted LiTaO<sub>3</sub>*” J. Appl. Phys. **72**, 5061 (1992)
- [8] K. Mizuuchi and K. Yamamoto, “*Domain inversion in LiTaO<sub>3</sub> using proton exchange followed by heat treatment*” J. Appl. Phys. **75**, 1311 (1994)
- [9] E.J. Lim, M.M. Fejer, R.L. Byer and W.J. Kozlosky, “*Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide*” Electron. Lett. **25**, 731 (1989)
- [10] J. Webjorn, F. Laurell and G. Arvidsson, “*Blue light generated by frequency doubling of laser diode in a lithium niobate channel waveguide*” IEEE Photon. Tech. Lett. **1**, 316 (1989)
- [11] X. Cao, R. Srivastava and R.V. Ramaswamy, “*Simultaneous blue and green second harmonic generation in quasi-phases-matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide*” Appl. Phys. Lett. **60**, 3280 (1992)
- [12] Y. Lu, L. Mao and N. Ming, “*Green and violet light generation in LiNbO<sub>3</sub> optical superlattice through quasiphase matching*” Appl. Phys. Lett. **64**, 3092 (1994)
- [13] M. Yamada and K. Kishima, “*Fabrication of periodically reversed domain structure for SHG in LiNbO<sub>3</sub> by direct electron beam lithography at room temperature*” Electron. Lett. **27**, 828 (1991)
- [14] A.C.G. Nutt, V. Gopalan and M.C. Gupta, “*Domain inversion in LiNbO<sub>3</sub> using direct electron beam writing*” Appl. Phys. Lett. **60**, 2828 (1992)
- [15] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, “*First-order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation*” Appl. Phys. Lett. **62**, 435 (1993)
- [16] V. Gopalan, K.T. Gahagan, M. Kawas, Q.X. Jia, J.M. Robinson, T.E. Mitchell, T.E. Schlesinger and D.D. Stancil, “*Integration of electro-optic lenses and scanners on ferroelectric LiTaO<sub>3</sub>*” Int. Ferroelectrics **25**, 371 (1999)
- [17] J.A. Abernethy, C.B.E. Gawith, R.W. Eason and P.G.R. Smith, “*Demonstration and optical characteristics of electro-optic Bragg modulators in periodically poled lithium niobate in the near-infrared*” Appl. Phys. Lett. **81**, 2514 (2002)
- [18] J.A. Abernethy, R.W. Eason and P.G.R. Smith, “*Investigation into bulk optical Bragg Deflectors based on an electro-optically induced grating in periodically poled lithium niobate*” Int. Workshop on Periodically Microstructured Nonlinear Optical Materials – Madrid 10-13<sup>th</sup> jun (2001)
- [19] M. Miyashita and J. Kushibiki, “*Quantitative characterization of the fabrication processes of domain-inverted layers in LiTaO<sub>3</sub> by the line-focus-beam ultrasonic material characterization system*” J. Appl. Phys. **92**, 3959 (2002)
- [20] R. Mouras, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Boulon, “*Raman spectroscopy as a probe of rare-earth ions location in LiNbO<sub>3</sub> crystals*” Opt. Commun. **197**, 439 (2001)
- [21] R. Mouras, M. D. Fontana, M. Mostefa, and P. Bourson, “*Photorefractive properties probed by Raman spectroscopy in Fe-doped LiNbO<sub>3</sub>*” J. Opt. Soc. Am. B **23**, 1867 (2006).
- [22] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana and G. Malovichko, “*The new composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9687 (1997)





– PARTIE A –

**GÉNÉRALITÉS**



## LE NIOBATE DE LITHIUM, PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES (Rappels)

---

### *Sommaire*

---

I – Introduction.....	2
II – Présentation du niobate de lithium cristallin.....	2
II.1 – Croissance cristalline	
II.2 – Structure cristalline et propriétés cristallographiques	
II.3 – Structure des défauts dans LN	
III – Propriétés physiques du LN.....	10
III.1 – Ferroélectricité	
III.2 – L’effet piézoélectrique	
III.3 – L’effet pyroélectrique	
IV – Propriétés optiques linéaires.....	14
IV.1 – L’absorption	
IV.2 – Indices de réfraction et biréfringence de LN	
IV.3 – L’effet élasto-optique	
IV.4 – L’effet électro-optique linéaire (effet Pockels)	
V – Propriétés optiques non-linéaires.....	19
V.1 – La polarisation non-linéaire (NL)	
V.2 – L’effet photoréfractif	
Références bibliographiques.....	21



## I – INTRODUCTION

Le niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ , LN) [1] et le tantalate de lithium ( $\text{LiTaO}_3$ , LT), isostructural au premier, sont des matériaux qui n'existent pas dans la nature, mais depuis leur première synthèse en 1949, ils font l'objet d'intenses études [2,3]. LN et LT appartiennent à la classe des oxydes ferroélectriques et possèdent des non-linéarités optiques élevées et sont donc souvent utilisés pour la conversion de fréquence non-linéaire (NL), pour la modulation électro-optique dans les télécommunications par fibres optiques, ou pour des applications holographiques [4]. Les cristaux utilisés dans de telles applications doivent avoir les propriétés suivantes : ils doivent être transparents dans le domaine des longueurs d'onde des lumières excitatrices et aient une grande biréfringence et une excellente qualité optique. Mais, la faible tenue à l'endommagement laser de LN impose des limitations pour ses applications dans des dispositifs optiques intégrés [5,6].

LN est souvent disponible sous sa forme commerciale en composition congruente. Dans cette composition, il présente un grand déficit en lithium (Li) et par conséquent un taux de défauts intrinsèques considérable [7]. La présence de lacunes permet, en particulier, l'incorporation d'impuretés ioniques, telles que :  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Hf}^{4+}$ , ou  $\text{Er}^{3+}$  [7]. La possibilité de modifier l'indice de réfraction linéaire par le dopage permet la création de guides d'ondes [8,9]. Des ions actifs tel que l'erbium ( $\text{Er}^{3+}$ ) peuvent être incorporés pour obtenir du gain optique et de l'émission laser [10,11], et doper le cristal LN avec des ions spécifiques lui confère d'autres propriétés optiques [12]. Ainsi, il est connu que les propriétés photoréfractives (PR) sont augmentées par le dopage au Fe, ou Mn, souhaitables dans le cas d'utilisation pour l'enregistrement holographique [13]. L'effet PR peut être aussi diminué par des ions tels que l'Hf ce qui a comme conséquence de limiter les dérives dans les modulateurs électro-optiques [14].

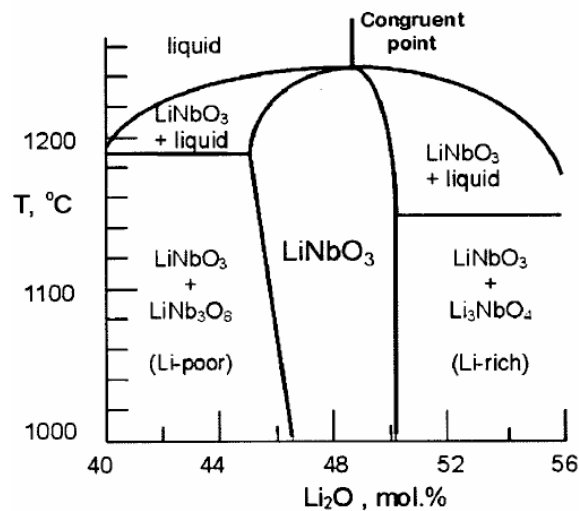
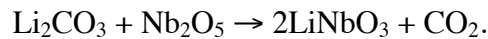
## II – PRESENTATION DU NIOBATE DE LITHIUM CRISTALLIN

### II.1 – Croissance cristalline

Les monocristaux LN sont principalement obtenus par la technique Czochralski [2,15]. Dans une atmosphère neutre (argon ou azote, pour éviter l'oxydation), une solidification, à partir

d'un germe monocristallin de petite taille, est issue du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) ; ensuite on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner à vitesse très lente. Le cristal et le bain sont soumis à des rotations dans des sens opposés pour favoriser l'homogénéité du bain et éviter les gradients de température à l'interface cristal-bain. Après croissance, la boule est refroidie avant d'être découpée selon la forme et l'orientation désirées. Les conditions de croissance sont hautement critiques durant la croissance et le moindre changement dans le gradient thermique ou les chocs thermiques peuvent affecter considérablement le résultat. Les conditions nécessaires pour la production de cristaux de bonne qualité ont été suggérées par Prokhorov et Kuz'minov [2]. Ces conditions peuvent être finalement optimisées de sorte que des structures plus complexes peuvent être produites. Ainsi récemment, Bermudez *et al.* [16] ont utilisé la technique Czochralski pour le tirage d'un cristal LN périodiquement polarisé.

La réaction chimique utilisée pour élaborer le niobate de lithium à partir du système  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$  est la suivante :



**Fig. A1.1**– Diagramme de phase approximatif du système  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  [2].

Comme il apparaît dans le diagramme de phase (Fig. A1.1), la concentration du  $\text{Li}_2\text{O}$  (introduit sous forme de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) varie entre 44.5 et 50.5 % moles. La composition du LN en croissance est déterminée par la composition du bain (solution) duquel il est tiré. On peut voir, à partir du diagramme de phase du système  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  (Fig. A1.1), qu'il existe un point unique

où les compositions du bain et du cristal sont identiques à travers le processus de croissance, c'est la composition congruente (48.4–48.6 % mol. de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) [2,5,17]. Cette composition est plus aisée à atteindre que celle d'un cristal LN stoechiométrique qui possède, idéalement, des pourcentages équivalents des deux espèces Li et Nb (~50 % mol. de  $\text{Li}_2\text{O}$ ). La composition du LN est définie par :

$$x_c = \frac{[\text{Li}]}{[\text{Li}] + [\text{Nb}]}, \quad (1)$$

où  $[\text{Li}]$  et  $[\text{Nb}]$  sont les concentrations de Li et Nb, respectivement. La composition  $x_c$  peut être déduite de la mesure de la température de Curie ( $T_c$ ), de l'indice de réfraction, de la biréfringence, ou du gap optique dans l'absorption UV [18]. La composition peut avoir un effet majeur sur les propriétés du cristal telles que le champ coercitif nécessaire pour l'inversion de domaines et du champ interne associé [19,20]. Les cristaux de composition proche de la stoechiométrie peuvent être obtenus à partir d'un bain contenant un excès en potassium (K) ou 58 % mol. de  $\text{Li}_2\text{O}$  par exemple. Une telle différence entre la composition dans le bain et du cristal entraîne des problèmes de refroidissement et de variations de composition à différents stades du processus.

D'autres méthodes de croissance cristalline, comme la méthode EFG. (*edge-defined film-fed growth*), la méthode TSSG (*top seeded growth from solution*), et la méthode VTE (*vapor transport equilibrium*) permettent la production des formes de boules non-cylindriques et sont utilisées pour produire des cristaux de bonne qualité [18,21]. Néanmoins, des défauts extrinsèques, causés par la présence d'impuretés chimiques, seront toujours observés dans les cristaux LN [7].

## II.2 – Structure cristalline et propriétés cristallographiques

Beaucoup de composés  $\text{ABO}_3$  tels que  $\text{BaTiO}_3$  possèdent une structure perovskite [22]. Au contraire, le niobate de lithium a deux phases de symétrie rhomboédrique. Un système de coordonnées cartésiennes ( $x, y, z$ ) est utilisé pour décrire les propriétés tensorielles physiques du LN [23]. Comme tous les cristaux de symétrie rhomboédrique, le LN peut être décrit soit par un réseau rhomboédrique ou hexagonal [24]. La cellule rhomboédrique élémentaire (Fig. A1.2.b) est la plus petite des deux. Elle possède uniquement deux unités formulaires ( $2\text{LiNbO}_3$ ) avec 10 atomes par cellule élémentaire dans chacune des deux phases. La cellule hexagonale (Fig. A1.3), dont les axes principaux  $x, y$  et  $z$  sont orthogonaux entre eux, contient 6 unités formulaires avec 6 plans d'oxygène successifs. Mais cette dernière est la plus couramment utilisée en raison de la simplicité des coordonnées cartésiennes, et parce que dans la cellule ortho-hexagonale tous les

tenseurs de rang 3 associés aux propriétés physiques de LN ont évidemment la même symétrie selon ce système d'axes. Les distances inter-atomiques relatives à la cellule rhomboédrique peuvent être déterminées à partir des dimensions de la cellule hexagonale [24].

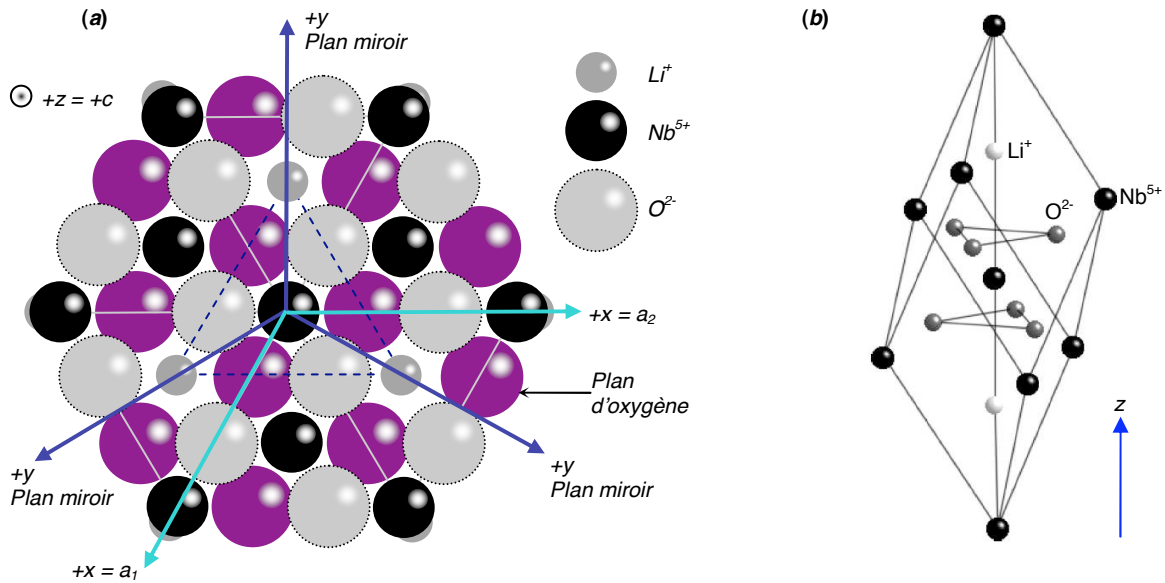


Fig. A1.2 – (a) Conventions d'axes dans la cellule ortho-hexagonale élémentaire, et (b) cellule rhomboédrique élémentaire dans LN [25,27].

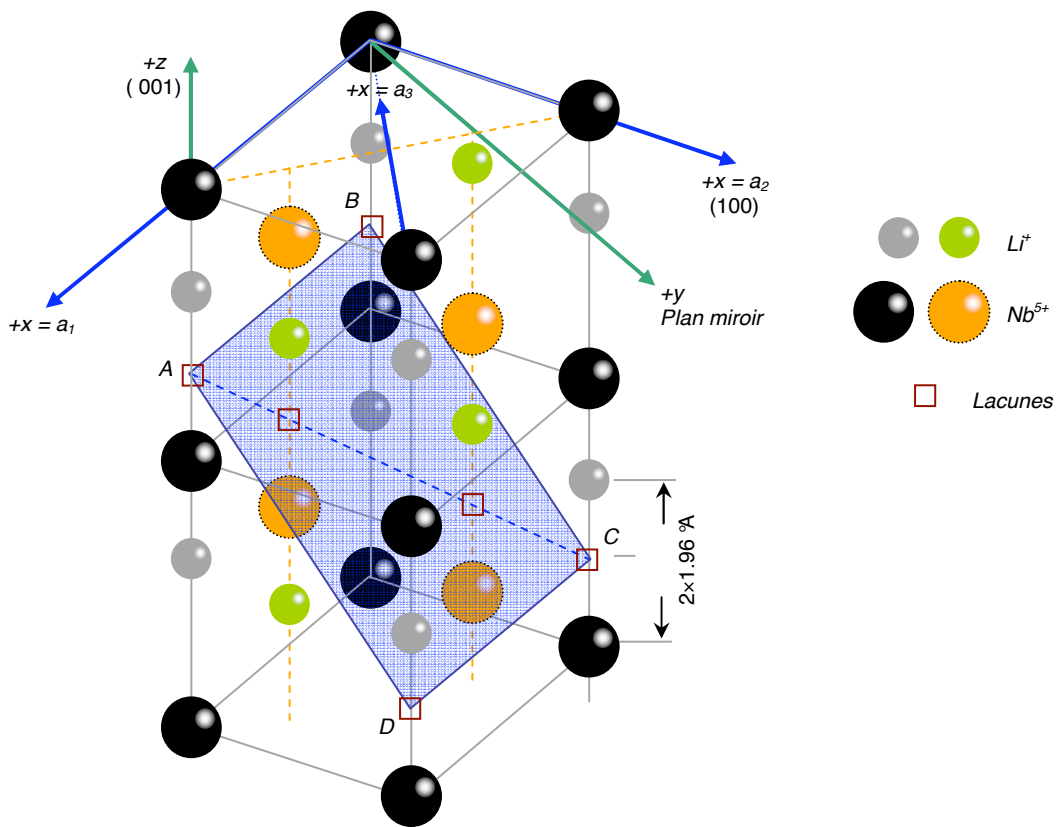
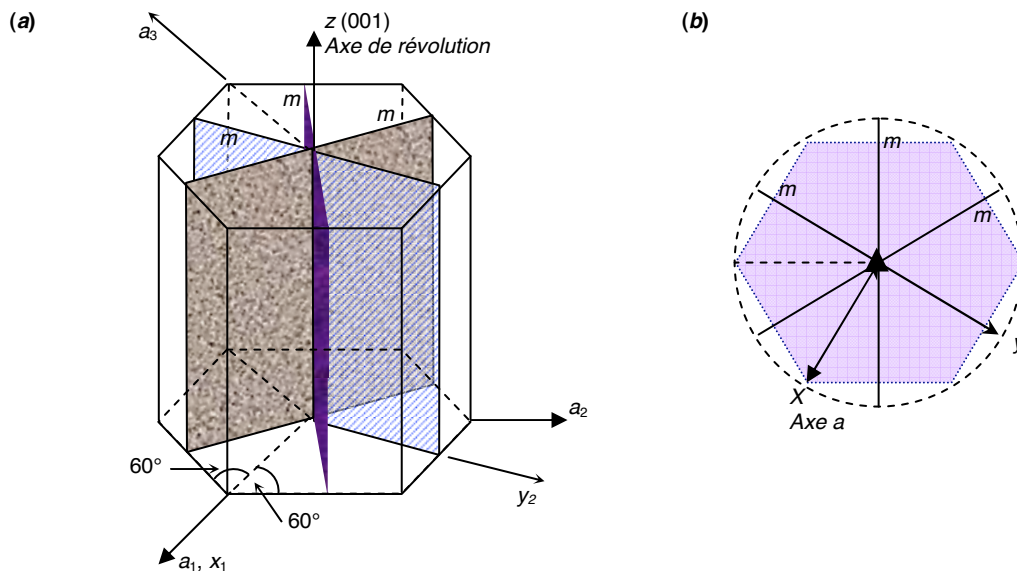


Fig. A1.3 – Orientation des axes cristallographiques hexagonaux ( $a_1, a_2, a_3, c$ ) dans la cellule hexagonale élémentaire du LN [24]. Les sites vacants se positionnent sur des plans disposés en parallèle tel que ABCD.

L'axe  $c$  est parallèle à l'axe polaire  $z$  du cristal, tandis que l'axe  $x$  est choisi pour être parallèle à l'un des trois axes cristallographiques équivalents ( $a$ ) écartés de  $120^\circ$ , et qui sont perpendiculaires, à la fois, à l'axe  $z$  et aux plans miroirs (de symétrie)  $y$ - $z$ . Par conséquent, l'axe  $y$  est le long d'un plan de symétrie et perpendiculaire, à la fois, aux axes  $x$  et  $z$  (ces relations sont illustrées en Figs. A1.2-A1.4) [24-27]. Ses distances interatomiques ont été indiquées par Weis et Gaylord [24], et par Abrahams *et al.* [28] à l'aide de mesures par diffraction des rayons X. Entre autre, la direction  $+c$  est définie suivant un vecteur sortant de la face polaire chargée négativement après compression du cristal le long de cet axe. Une seconde méthode standard est d'orienter la direction  $+c$  sortante de la face chargée positivement après refroidissement. Ces deux méthodes peuvent être comprises qualitativement en considérant le mouvement des ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$  par rapport aux octaèdres d'oxygène [24].

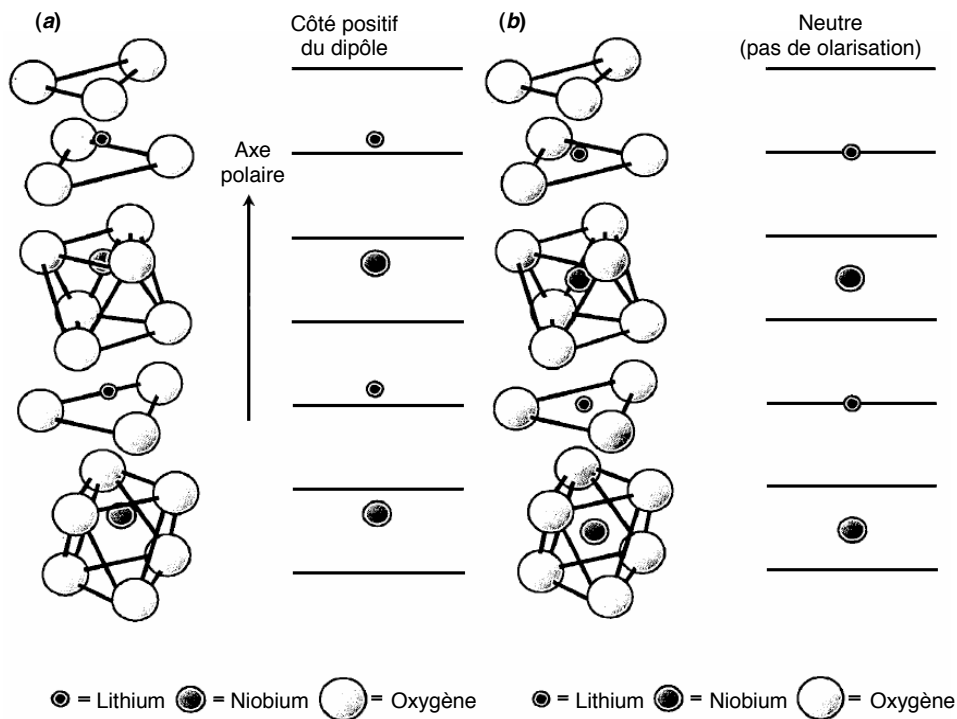


**Fig. A1.4** – Schéma simplifié de la cellule hexagonale élémentaire montrant : (a) les coordonnées cartésiennes, et (b) conventions d'axes dans LN [26].

Pour LN, la température de transition est très élevée (température de Curie :  $T_c \sim 1138^\circ\text{C}$  pour LN congruent et  $1198^\circ\text{C}$  pour LN proche stoechiométrique) [4]. LN présente une seule transition de phase, de la phase paraélectrique (PE), stable au dessus de cette température, vers la phase ferroélectrique (FE) (Fig A1.5) [24,29]. Dans cette phase ferroélectrique, LN possède une symétrie rhomboédrique de groupe ponctuel  $3m$  ( $C_{3v}$  en notation de Schönflies) autour de l'axe  $c$ , et de groupe d'espace  $R3c$  [26]. Cette structure consiste en une succession d'octaèdres d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ )<sub>6</sub> distordus le long de l'axe polaire  $c$ . L'atome métal de transition (Nb) occupe les centres des octaèdres d'oxygène le long de l'axe  $c$ . L'octaèdre d'oxygène adjacent, le long de cet axe, est vide et l'octaèdre suivant contient un atome de lithium (Li). L'ion  $\text{Li}^+$  est déplacé par rapport au



plans d'oxygène ce qui est à l'origine de la polarisation spontanée ( $P_s$ ) et qui donne le caractère ferroélectrique [29]. Chaque plan d'oxygène se situe à 2.310 Å de son plus proche voisin, et dans la phase ferroélectrique les distances interatomiques à partir d'un plan d'oxygène sont de 0.897 Å pour le niobium et de 0.714 Å pour le lithium [2]. Cependant, au dessus de  $T_c$ , les ions Li et Nb sont situés vers des positions centrosymétriques avec l'ion  $\text{Li}^+$  placé sur un plan d'oxygène voisin et l'ion  $\text{Nb}^{5+}$  positionné à mi-hauteur entre les plans du même octaèdre  $(\text{O}^{2-})_6$  [24,29]. Dans cette phase, la structure moyenne appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$ .



**Fig. A1.5** – Structure et phases de LN : (a) phase ferroélectrique, (b) phase paraélectrique [24]. Les plans d'oxygène sont représentés par des lignes.

En raison de sa haute température de transition<sup>1</sup>  $T_c$ , et dû au fait que sa température de bain est assez proche (et supérieure) de  $T_c$ , peu de données expérimentales sont disponibles pour la phase paraélectrique de LN. Par contre, durant les dernières décennies, la phase ferroélectrique a été l'objet de nombreuses études expérimentales et théoriques. Sans être exhaustifs, citons les articles d'Inbar et Cohen [4,32], et Ridah *et al.* [33], qui ont identifié la nature de la transition de phase, laquelle est principalement du type ordre-désordre. Plus récemment, Caciuc *et al.* [34,35] ont calculé les spectres des phonons au centre de la zone de Brillouin dans la phase ferroélectrique, au même moment où Parlinski *et al.* [36] ont obtenu les relations de dispersion de

<sup>1</sup> Glass, en 1968, et plus tard Johnston et Kaminov ont déterminé, utilisant des mesures diélectriques et thermiques, que la transformation de phase dans ce système est sans phases intermédiaires [30,31].

phonons dans les deux phases. Veithen et Ghosez [25] complétèrent cela en rapportant les charges effectives et les tenseurs diélectriques optiques des deux phases.

### II.3 – Structure des défauts dans LN

En cristallographie, les défauts ponctuels [37] sont des défauts dans l'organisation des cristaux qui ne concernent que les nœuds isolés. Le cristal parfait est un empilement régulier et infini d'atomes, d'ions ou de molécules. Un défaut ponctuel peut être une absence d'un atome (lacune), une présence d'un atome du réseau entre les autres atomes du réseau (défaut interstitiel ou défaut d'anti-site), ou même une présence d'un atome étranger entre les atomes du réseau (solution solide interstitielle) ou à la place d'un atome du réseau (solution solide de substitution). Les défauts ponctuels sont des espèces chimiques à part entière, qui peuvent contribuer à des réactions chimiques.

Un modèle de défauts [7,38] a été élaboré d'après les travaux antérieurs sur LN et LT. Ce modèle est basé sur le concept des défauts complexes en volume donnant une augmentation dans la stabilisation de domaines ferroélectriques et de champs internes observables après renversement de polarisation. Kim *et al.* [38] donnent une explication qualitative des processus de renversement de polarisation tel que la dépendance du champ limite coercitif sur la densité des défauts, et les cycles de polarisation à répétition de différentes fréquences. Ils citent trois principaux modèles associés aux travaux de plusieurs groupes, pour en retenir que le 3<sup>ème</sup> cité ci-après :

1. Prokhorov et Kusminov [2] conclurent que les lacunes de Li ( $V_{Li}$ )<sup>-</sup> et d'oxygène ( $V_O$ )<sup>2+</sup> dominant à température ambiante, correspondant à une structure de défauts congruents de :  $[Li_{0.944} \quad 0.056]Nb[O_{2.972} \quad 0.028]$  (où symbolise une lacune).
2. Néanmoins, la densité de LN croît avec l'augmentation des déficiences en Li, ce qui est incompatible avec le modèle des lacunes d'oxygène. Schirmer *et al.* [39] conclurent que les anti-sites Nb en sites Li ( $Nb_{Li}$ )<sup>4+</sup> et les lacunes de Nb ( $V_{Nb}$ )<sup>5-</sup> sont les défauts ponctuels les plus dominants et les lacunes d'oxygène seraient présentes en concentrations négligeables. La formule chimique pour ce modèle de défauts suggérée par Abrahams et Marsh [38] est :  $[Li_{0.947}Nb_{0.053}] \times [Nb_{0.9528} \quad 0.047]O_3$ .
3. Cependant, Donnerberg *et al.* [40] montrèrent que la formation d'une lacune de Nb est non favorable énergétiquement en comparaison à la formation d'une lacune de Li. Le

troisième modèle proposé consiste donc en la présence, à la fois, des anti-sites ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ) et des lacunes ( $\text{V}_{\text{Li}}^+$ ); des résultats de diffraction de neutrons [41] le confirment et la formule chimique proposée est :  $[\text{Li}_{0.95} \text{Nb}_{0.01}] \text{NbO}_3$ .

Schirmer *et al.* [39] concluent que les modèles des lacunes ( $\text{V}_{\text{Nb}}^{5-}$ ) et ( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ) peuvent être réconciliés, si on suppose qu'il y a un empilement de fautes de type ilménite dans la structure régulière de LN. Néanmoins, Ivanova et Yatsenko [42] affirment que seul le dernier modèle (3) (avec mobilité des ions  $\text{Li}^+$  dans l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ ) peut expliquer la dépendance en température des spectres RMN des isotopes  $^7\text{Li}$  et  $^{93}\text{Nb}$  de 77-4.2 K. De façon appropriée, les mêmes auteurs [42] proposèrent la structure d'un défaut complexe formé d'un anti-site ( $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ) entouré de 3 lacunes ( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ) dans le voisinage immédiat, plus une lacune ( $\text{V}_{\text{Li}}^-$ ) indépendante le long de la direction polaire  $z$ . Yatsenko [43] rapporta également que l'analyse de la distorsion causée par un défaut  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  anti-site implique une contraction des atomes d'oxygène les plus proches, et un déplacement de l'axe  $c$  des trois noyaux  $^{93}\text{Nb}$  voisins immédiats. Ce défaut complexe consistant en un  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  avec 4  $\text{V}_{\text{Li}}$  possède certainement un moment dipolaire électrique, essentiellement, le long de l'axe  $z$ , à partir d'antisites  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  aussi bien que par l'arrangement relatif de lacunes  $\text{V}_{\text{Li}}$  autour de cet antisite. Ce modèle de défauts est aussi confirmé par les diffusions neutroniques et de rayon X sur LN congruent. Des chaînes d'atomes ont été suggérées telles que :  $\text{Li}-\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Li}$ ,  $\text{Li}-\text{V}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$ ,...etc. comme combinaisons possibles de ce modèle.

Récemment, Abdi *et al.* [44] présentent un modèle complet de la structure de défauts intrinsèques dans LN, basé sur des résultats de spectroscopie Raman. Il est fondé sur la coexistence de lacunes de lithium ( $\text{V}_{\text{Li}}$ ) et de niobium ( $\text{V}_{\text{Nb}}$ ). Le contenu des différents types de défauts intrinsèques a été déterminé comme fonction de la composition hors congruence. La fiabilité de ce modèle et les calculs associés ont été vérifiés par l'analyse des fréquences et des amortissements des modes de phonons, confortés par des mesures de diffusion Raman enregistrées dans des cristaux de différentes compositions. Ils montrent ainsi que les lacunes de Li sont dominantes dans la structure de défauts de cristaux non congruents. Les calculs de ce modèle ont été utilisés pour interpréter le comportement des propriétés électro-optiques, en particulier, les anomalies montrées en fonction de la composition.

En outre, des défauts de charge électrique peuvent subsister : un site du cristal présente une charge plus négative (électron libre) ou plus positive (trou d'électron) que les autres sites du même type. Cependant, un porteur de charge peut être un électron de la bande de conduction

(polaron<sup>2</sup> d'électron) ou un trou dans la bande de valence (polaron trou) [45]. Il existe toujours un couplage qui n'est, en général, qu'une faible perturbation faisant diffuser l'électron (ou le trou) d'un état de bande vers un autre sans modifier l'énergie de ces états de manière considérable [7,39]. Ce couplage est l'une des causes des phénomènes de résistivité dans LN, et s'ensuit une variation de la durée de vie des porteurs. On appelle, plus précisément un polaron [45], le porteur de charge auto-piégré occupant un état localisé dont le puit de potentiel est stabilisé par une déformation de réseau entourant le porteur de charge. Cette dénomination provient des propriétés polarisantes de cette quasi-particule. L'auto piégeage sous-entend en principe que la déformation de réseau est créée par la localisation du porteur de charge lui-même : si ce dernier se déplace, la déformation de réseau l'accompagne. Autrement dit, le polaron diélectrique est composé du porteur responsable de la déformation et de la structure du réseau. Le polaron permet de caractériser la structure cristalline [45], jusqu'à pouvoir déterminer les hétérogénéités du composant (guides d'ondes, mémoires holographiques, ...etc.), et permet d'avoir une idée sur la conductivité du cristal à même de compléter les modèles de l'effet PR existants jusqu'à présent [39,45].

### III – PROPRIETES PHYSIQUES DU LN

Les oxydes ferroélectriques [46], en particuliers le  $\text{LiNbO}_3$ , possèdent un grand nombre de propriétés qui les rendent attractifs pour leur utilisation dans des dispositifs optiques. Les principales propriétés physiques de LN sont brièvement décrites ci-dessous :

#### III.1 – Ferroélectricité

On rappellera donc que les ferroélectriques sont des composés polyatomiques très polarisables [47], non-centrosymétriques, et solides non-métalliques dans lesquels il existe un champ électrique local très fort même en l'absence d'un champ électrique appliqué [48]. Cette polarisation rémanente (ou spontanée  $P_s$ )<sup>3</sup> est définie comme étant le moment dipolaire par unité de volume, ou densité de charge par unité de surface [49]. Celle-ci peut changer de sens sous l'action d'un champ électrique [50] de valeur supérieure à un certain seuil (champ coercitif) ou appliquant une méthode basée sur un concept particulier [51].

---

<sup>2</sup> Le mot polaron désigne un porteur électronique associé à un champ de déformation et de polarisation.

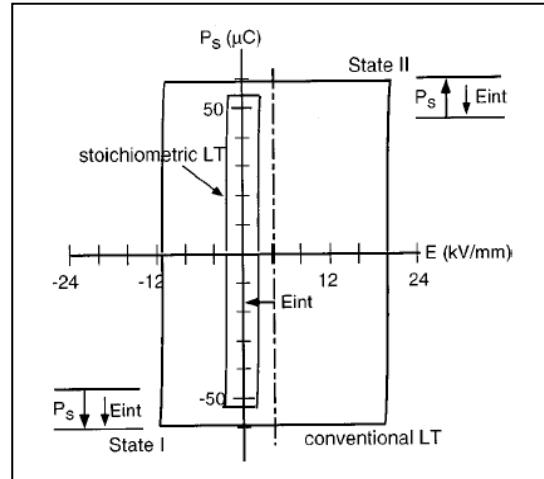
<sup>3</sup> Contrairement aux diélectriques linéaires, qui sont les plus courants des isolants électriques, et qui acquièrent une polarisation proportionnelle au champ électrique appliqué.

En fait, ce sont la très grande polarisabilité et l'existence de la non-centrosymétrie, entraînant la non nullité des tenseurs de rang impair, qui donnent une importance pratique aux ferroélectriques : fortes valeurs de la constante diélectrique (utile aux condensateurs<sup>4</sup>) [52], du coefficient pyroélectrique (utilisée pour les détecteurs infrarouge) [53], des constantes piézoélectriques (pour les transducteurs et actionneurs<sup>5</sup>), des coefficients non-linéaires optiques (pour les doubleurs de fréquences) [54] et des coefficients électro-optiques (modulateurs) [55]. Depuis que l'on sait réaliser d'excellentes couches minces, on utilise aussi les deux états stables de polarisation rémanente dans les dispositifs à mémoires ferroélectriques [56].

La polarisation spontanée (Fig. A1.6) apparaît également dans certains milieux organiques, les polymères, par exemple l'ordre polaire peut être induit dans le fluorure de polyvinylidène (PVF<sub>2</sub>) ou intrinsèque comme dans les cristaux liquides ferroélectriques. Elle dépend de la température ( $T$ ), et est due au réarrangement progressif de la structure cristalline en fonction de  $T$ . Polarisation spontanée et pyroélectricité disparaissent au-dessus de  $T_c$ .

### III.2 – L'effet piézoélectrique

La piézoélectricité est le phénomène où l'application d'une force à un cristal produit une variation de polarisation (tension) entre ses faces [57]. Ceci est dû à la séparation des charges positives et négatives dans le milieu considéré. Le phénomène inverse existe aussi, et l'application d'un champ électrique externe induit un changement de forme (tensions  $\rightarrow$  déformations), faisant appel au même tenseur piézoélectrique dans les deux cas [58]. La polarisation  $P$  produite par une contrainte  $\sigma$  est décrite (effet piézoélectrique direct) par l'équation suivante [24] dans le cas de la symétrie  $C_{3v}$  du LN :



**Fig. A1.6** – Boucle d'hystérésis expérimentale de LiTaO<sub>3</sub>, à température ambiante [50].  $E_{int}$  indique la mesure d'un champ interne supplémentaire après renversement de  $P_s$ .

<sup>4</sup> Il s'agit de l'application principale et la plus ancienne des ferroélectriques : condensateurs de type céramique.

<sup>5</sup> Système qui permet de gérer le débit et la pression d'un fluide (air, gazole, huile) afin de piloter un autre système dans des conditions particulière.

$$P_i = \sum_{jk} d_{i,jk} \sigma_{jk}; \quad \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} \\ \sigma_{xy} \end{pmatrix}, \quad (2)$$

où la notation utilisée pour indexer les  $d_{ijk}$  (éléments du tenseur piézoélectrique, tenseur de rang 3) et les  $\sigma_{jk}$  (éléments du tenseur des contraintes, tenseur de rang 2) est celle de Voigt ;

$$i : x = 1, y = 2, z = 3,^6$$

$jk :$	$xx = 1$	$yy = 2$	$zz = 3$	$zy = yz = 4$	$xz = zx = 5$	$xy = yx = 6$
--------	----------	----------	----------	---------------	---------------	---------------

L'effet piézoélectrique peut donc être décrit par 4 coefficients indépendants, à 25 °C, qui sont donnés ci-après<sup>7</sup> [24]:

$d_{15} = 69.2$	$d_{31} = -0.85$	$d_{22} = 20.8$	$d_{33} = 6.0$	$[\times 10^{-12} \text{ CN}^{-1}]$
-----------------	------------------	-----------------	----------------	-------------------------------------

Les applications piézoélectriques, tels que les filtres à ondes de surface (très utilisés dans la téléphonie) [57], utilisent des monocristaux comme LN pour leurs forts coefficients de couplage et faibles coefficients de température.

### III.3 – L'effet pyroélectrique

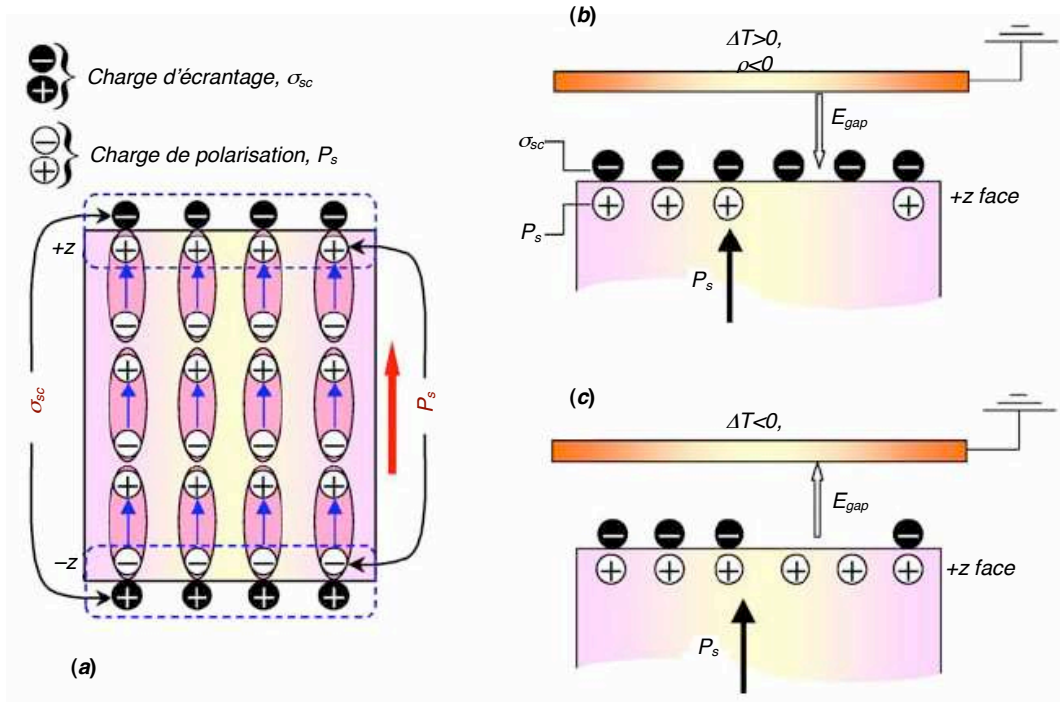
En général, un solide pyroélectrique montre un changement dans la polarisation spontanée  $P_s$  en fonction de la température. La relation entre les variations respectives  $\Delta P$  et  $\Delta T$  est linéaire, et peut être écrite comme suit [24] dans la symétrie de LN :

$$\Delta P = \tilde{p} \cdot \Delta T, \text{ et } \tilde{p} = p_i = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{pmatrix}, \quad (3)$$

où  $\tilde{p}$  est le tenseur pyroélectrique, tel que :  $p_3 = \Delta P_s / \Delta T = -8.2 \text{ nCcm}^{-2}\text{K}^{-1}$  pour le cas du LN congruent [59-61]. La valeur négative de  $p$  signifie qu'à l'issue d'un refroidissement, la face +c du cristal sera chargée positivement comme discuté précédemment. Par exemple, la charge de polarisation  $\Delta P_s$  dans un intervalle de température de 20 °C pendant un temps court comparé à la relaxation de charges résulte en un changement dans  $P_s$  aussi grand que  $0.16 \mu\text{Ccm}^{-2}$  [62].

<sup>6</sup> Et  $x, y, z$  sont les axes du cristal.

<sup>7</sup> En plus des quelques mesures reportées avant par d'autres auteurs [24].



**Fig. A1.7** – Diagramme schématisant l'évolution de l'état électrostatique pour les charges non compensées sur la surface de la face +z en fonction de la température [61]: (a) à l'équilibre, (b) quand la température baisse, et (c) quand la température augmente.

Tout excès ou manque en écrantage des charges ( $\sigma_{sc}$  relativement à  $P_s$ ) mène à l'apparition d'un état électrostatique partant des charges non compensées :  $\rho = \Delta(P_s - \sigma_{sc})$ . Ceci génère un champ électrique important à la surface du cristal (Fig. A1.7), qui peut être de l'ordre de  $10^6$ - $10^8$  Vcm<sup>-1</sup> [63,64], capable d'entraîner une émission pyroélectrique d'électrons par les effets de champs d'émission (FE : *Field Emission*) et/ou d'ionisation (FI : *Field Ionization*). Le courant engendré durant ce phénomène, dans le cas d'un rayonnement laser d'intensité  $I_0$  (comme origine de  $\Delta T$ ), est tel que [65]:

$$J^{pyro} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{dT}{dt} ; J^{pyro} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{I_0 [1 - \exp(-\alpha d)]}{C_p d \rho} \tag{4}$$

$T$ – Température du cristal,	$d$ – Epaisseur du cristal,
$I_0 [1 - \exp(-\alpha d)]$ – Intensité de la lumière absorbée,	$C_p$ – Capacité calorifique du LN,
$\alpha$ – Coefficient d'absorption,	$\rho$ – Densité de LN.

Cet effet nous permet de déterminer notamment l'orientation de l'axe  $c$  qui est la même que le courant lui étant affecté. Il est donc important de mentionner un champ pyroélectrique  $E^{pyro}$  souvent négligé mais qui peut être important lors d'illuminations intenses [65]:

$$E^{pyro} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} p \Delta T, \quad (5)$$

avec  $\varepsilon$  et  $\varepsilon_0$  sont les permittivités diélectriques respectives du LN et de l'espace libre.

#### IV – PROPRIETES OPTIQUES LINEAIRES

Le niobate de lithium est un cristal uniaxe biréfringent avec un indice de réfraction ordinaire<sup>8</sup>  $n_o$  plus élevé que l'indice de réfraction extraordinaire<sup>9</sup>  $n_e$  (uniaxe négatif) [24]. Ces indices de réfraction dépendent de la longueur d'onde de l'onde électromagnétique (EM) incidente [66] et de la température du cristal.

La polarisation électrique est définie comme la moyenne de moments dipolaires par unité de volume et  $P^{(\omega)} = P_L^{(\omega)} + P_{NL}^{(\omega)}$ , où  $P_L^{(\omega)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E^{(\omega)}$  est la polarisation linéaire et  $P_{NL}^{(\omega)}$  est la polarisation NL induite par un champ de lumière suffisamment intense.  $\varepsilon_0 = 8.085 \times 10^{-12}$  F/m est la permittivité diélectrique en espace libre.  $\chi^{(1)}$  est le tenseur de la réponse diélectrique et devient une quantité scalaire dans un milieu isotrope (en général,  $\varepsilon = 1 + \chi$ ). En optique linéaire, la réponse d'un milieu isotrope  $\chi^{(1)}$  est une fonction complexe de la fréquence et peut être écrite comme [67]:

$$\chi^{(1)} = \chi_R^{(1)} + i\chi_I^{(1)}, \quad (6)$$

où les indices  $R$  et  $I$  symbolisent les parties réelle et imaginaire, respectivement.

##### IV.1 – L'absorption

L'absorption de la lumière par un milieu optique est caractérisée par son coefficient d'absorption  $\alpha$ . Ceci est défini comme la fraction de la lumière absorbée dans une unité de longueur du milieu. Si le rayon se propage dans la direction  $z$  et l'intensité (puissance par unité de surface) à une position  $z$  est  $I(z)$ , la décroissance de l'intensité sur un matériau d'épaisseur  $dz$  est donnée par [67]:

$$dI = -\alpha dz \times I(z). \quad (7)$$

Ceci peut être intégré pour obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-\alpha z}, \quad (8)$$

<sup>8</sup> L'indice effectif lorsque le champ électrique est polarisé perpendiculairement à l'axe  $c$ ,

<sup>9</sup> Champ électrique polarisé suivant l'axe  $c$ .



où  $I_0$  est l'intensité optique à  $z = 0$ . L'absorption, dépendante de la fréquence de l'onde lumineuse, et la réfraction d'un milieu peuvent être décrites par l'indice de réfraction complexe du milieu [67] :

$$\tilde{n} = n + i\kappa. \quad (9)$$

La partie réelle de  $\tilde{n}$ , nominalement  $n$ , est l'indice normal de réfraction. La partie imaginaire est appelée coefficient d'extinction, directement lié au coefficient d'absorption du milieu. Le module du vecteur d'onde  $\vec{k}$  peut se généraliser au cas d'un milieu absorbant en prenant l'indice de réfraction complexe :

$$k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c}. \quad (10)$$

L'intensité optique d'une onde lumineuse est proportionnelle au carré du champ électrique associé :  $I \propto EE^*$ . En supposant  $E \propto e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{z})}$ , on conclut, d'après la loi de Beer, que :

$$\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}. \quad (11)$$

On définit aussi la constante diélectrique complexe :  $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  (avec  $\epsilon_1 = 1 + \chi_R$  et  $\epsilon_2 = \chi_I$ ), sachant que  $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$ . En combinant l'Eqn. 9 avec ces expressions de  $\tilde{\epsilon}$  et  $\tilde{n}$ , on a :

$$\left. \begin{array}{l} \epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \epsilon_2 = 2n\kappa \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( -\epsilon_1 + \sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right. \quad (12)$$

Notons que si le milieu est faiblement absorbant, on peut supposer que  $\kappa$  est très petit ( $\epsilon_2 \ll \epsilon_1$ ), et en conséquence :

$$n \approx \sqrt{\epsilon_1}, \text{ et } \kappa \approx \frac{\epsilon_2}{2n}, \quad (13)$$

d'où la généralisation des équations suivante :

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi_R^{(1)}(\omega)}, \text{ et } \alpha(\omega) = \frac{\omega \chi_I^{(1)}}{n(\omega)c}. \quad (14)$$

## IV.2 – Indices de réfraction et biréfringence de LN

La variation (dispersion) des indices  $n_o$  et  $n_e$  est donnée, pour LN, par l'équation de Sellmeier [68,69]. Elle est utilisée pour décrire cette dépendance avec la bande de transparence du LN, 340 à 4600 nm, et dont l'expression généralisée a été déterminée par U. Schlarb et K. Betzler [69]. Son expression est constituée d'une combinaison d'oscillateurs contribuant aux deux indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e$ . Pour une composition comprise entre 47 et 50 % mol.  $\text{Li}_2\text{O}$ , et

sur les intervalles des longueurs d'ondes, allant de 400 à 1200 nm, et des températures, de 50 à 600 K, on a [69]:

$$n_i^2 = \frac{(50 + X_c)}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} + \lambda^{-2}} + \frac{(50 - X_c)}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV}, \quad (15)$$

avec :  $F = f(T) - f(T_0)$

$$= (T + 273)^2 + 4.0238 \times 10^{-5} \left[ \coth\left(\frac{261.6}{T + 273}\right) - 1 \right] - f(T_0).$$

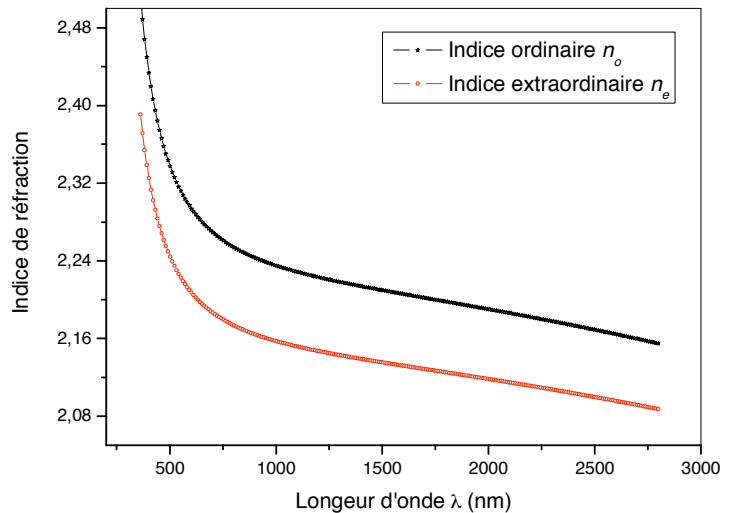
$i$ – Ordinaire ( $o$ ) ou extraordinaire ( $e$ )	$\mu_{0,i}, \mu_{1,i}$ – Coefficients traduisant la dépendance en température
$X_c$ – Composition de l'échantillon en % mol. $\text{Li}_2\text{O}$	$A_{IR,i}$ – Contribution de la zone $IR$ associée à l'absorption
$\lambda$ – Longueur d'onde de mesure exprimée en nm	$A_{UV}$ – Contribution des plasmons <sup>10</sup> à l'indice de réfraction
$A_{0,i}, A_{1,i}$ – Forces des deux oscillateurs de Sellmeier	$T$ – Température en °C
$\lambda_{0,i}, \lambda_{1,i}$ – Position moyenne des oscillateurs	$T_0$ – Température ambiante en °C

Les valeurs des différents paramètres de cette équation sont données dans le tableau ci-après :

	$\lambda_{0,i}$	$\lambda_{1,i}$	$A_{0,i}$	$A_{1,i}$	$A_{IR,i}$	$A_{UV}$	$\mu_{0,i}$	$\mu_{1,i}$	$T_0$
$i = o$	223.219	260.26	$4.5312 \times 10^{-5}$	$2.7322 \times 10^{-5}$	$3.6340 \times 10^{-8}$	2.6613	$2.1203 \times 10^{-6}$	$-1.8275 \times 10^{-4}$	24.5
$i = e$	218.203	250.847	$3.9466 \times 10^{-5}$	$8.3140 \times 10^{-5}$	$3.0998 \times 10^{-8}$	2.6613	$7.5187 \times 10^{-6}$	$-3.8043 \times 10^{-5}$	24.5

**Tab. A1.1** – Paramètre de l'équation de Sellmeier pour les cristaux purs avec des compositions comprises entre 47 et 50 % mol.  $\text{Li}_2\text{O}$  [69].

**Fig. A1.8** – Courbe de dispersion des indices de réfraction d'un cristal LN congruent à température ambiante, d'après l'équation de Sellmeier.



La Fig. A1.8 illustre l'évolution des indices  $n_e$  et  $n_o$  dans le cas d'un cristal LN de composition congruente, à température ambiante. A cette température, la différence de  $n_o$  entre

<sup>10</sup> Oscillation de plasma quantifiée.

deux cristaux stœchiométrique et congruent ne dépasse pas  $10^{-3}$ . Par contre, pour l'indice  $n_e$  on observe une nette différence entre les deux compositions. L'indice  $n_e$  décroît quand on s'approche de la stœchiométrie (près de  $10^{-2}$ );  $n_o$  varie très peu en fonction de la température comparé à  $n_e$  et ce quelle que soit la composition. Schlarb et Betzler [70] ont confirmé expérimentalement l'expression de l'équation de Sellmeier dans le cas de cristaux LN dopés Mg et Zn synthétisés à partir d'un bain congruent et les ont validés par l'expérience [70]. Volk et Wöhlecke [71] ont établi une équation généralisée pour un co-dopage en Mg, Zn, et In. En particulier, ces équations servent à mesurer les coefficients d'absorption. Et une équation de Sellmeier révisée de  $n_e$  a été reportée par Jundt [72]. Celle-ci a été utilisée dans le cas des structures PPLN pour la prédiction des indices de réfraction à de grandes longueurs d'onde [73,74].

### IV.3 – L'effet élasto-optique

Rappelons que LN possède deux indices de réfraction principaux  $n_o = n_1 = n_2$  et  $n_e = n_3$ . Le tenseur associé est décrit comme suit :

$$\tilde{\varepsilon}_{ij} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} \Rightarrow \tilde{n}_{ij} = \begin{bmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{bmatrix}. \quad (16)$$

L'effet élasto-optique consiste en une variation de l'indice de réfraction comme résultat d'une déformation appliquée dans LN. La relation entre la déformation et l'indice de réfraction est linéaire, habituellement décrite par [24]:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_{ij} = \sum_{k,l} p_{ijkl} s_{kl}, \quad (17)$$

où  $\Delta(1/n^2)_{ij}$  appartient au tenseur de rang 2 décrivant le changement dans la perméabilité diélectrique relative,  $s_{kl}$  est la déformation subie dans le plan  $x_l$ , et appliquée le long de l'axe  $x_k$  (d'un tenseur de rang 2), et  $p_{ijkl}$  est le coefficient élasto-optique effectif qui appartient à un tenseur de rang 4.

### IV.4 – L'effet électro-optique linéaire (effet Pockels)

L'effet Pockels (décrit pour la première fois par le physicien allemand Friedrich Pockels) est l'effet électro-optique (EO) linéaire<sup>11</sup>, où l'indice de réfraction du cristal est modifié

<sup>11</sup> Le LN étant non-centrosymétrique, seul l'effet EO linéaire (effet *Pockels* mis en évidence en 1893) est considéré, l'effet EO quadratique (effet *Kerr* mis en évidence en 1875) étant négligeable comparé au premier [75,76].

proportionnellement au champ électrique appliqué [75]. Cet effet ne peut avoir lieu que dans des matériaux non-centrosymétriques. Mathématiquement, l'effet Pockels peut être décrit par la déformation induite de l'ellipsoïde des indices de réfraction en présence d'un champ électrique global, qui est défini en coordonnées cartésiennes par :

$$\left[ \frac{1}{n_o^2} + r_{12}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_1^2 + \left[ \frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{23}E_3 \right] x_2^2 + \left[ \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right] x_3^2 + 2n_{42}E_2x_2x_3 + 2r_{51}E_1x_1x_3 + 2r_{61}E_1x_1x_2 = 1, \quad (18)$$

partant de l'équation sans présence de champ<sup>12</sup> électrique, où les  $r_{ij}$  sont les coefficient EO effectifs du LN. Les variations des facteurs des  $x_i$  (composantes d'imperméabilité diélectrique  $B_{ij}$ ), dû au champ électrique  $E = (E_1, E_2, E_3)$ , sont linéaires et s'expriment par [75]:

$$\delta \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij} = \frac{1}{n_{ij}^2} \Big|_E - \frac{1}{n_{ij}^2} \Big|_{E=0} = \sum_k r_{ijk} E_k = \delta B_{ij}(E), \quad (19)$$

$$\text{et } B_{ij} = \left( \frac{1}{\varepsilon_{ij}} \right) = \left( \frac{1}{n^2} \right)_{ij}. \quad (20)$$

Ainsi,  $\tilde{r}_{ijk}$  est le tenseur des coefficients EO, c'est un tenseur de rang 3 avec 27 éléments. Pour des raisons de symétrie, ce tenseur peut être décrit par seulement 18 éléments indépendants, et utilisant les notations de Voigt (indices  $i$  et  $j$ ) [24], il peut être réécrit comme une matrice [6×3] tel que :

$$\tilde{r}_{ij,k} = \begin{bmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (21)$$

Ceci est analogue aux éléments du tenseur piézoélectrique avec les indices inversés. Ainsi, l'effet EO peut être décrit dans LN par 4 coefficients indépendants. Les valeurs mesurées de ces coefficients dépendent des contraintes mécaniques imposées au cristal. Un effet EO linéaire secondaire peut être induit par l'application d'un champ électrique, ceci induit une déformation dans le cristal à travers l'effet piézoélectrique inverse. Cette déformation contribue à son tour à l'indice de réfraction à travers l'effet élasto-optique [24,77]. La relation finale est donnée par [24,78]:

$$r_{ij}^T = r_{ij}^S + p_{ik} d_{jk}, \quad (22)$$

<sup>12</sup>  $x_1, x_2$  et  $x_3$  axes principaux du cristal, sans champ électrique appliqué :  $B_{ii}x_ix_i = 1$ .

où  $r_{ij}^T$  est la valeur mesurée à contrainte constante,  $r_{ij}^S$  est la valeur mesurée à déformation constante,  $p_{ik}$  est le coefficient photo-élastique, et  $d_{ij}$  est le coefficient piézoélectrique. Les coefficients EO dépendent largement de la fréquence du champ  $E$ . A basse fréquence, c'est la somme de différentes contributions, électronique, ionique et acoustique, d'où [24,79]:

$$r_{tot} = r^e + r^i + r^a. \quad (23)$$

$r^S = r_{42} = 28$	$r_{13} = 8.6$	$r_{22} = 3.4$	$r_{33} = 30.8$	[en pm·V <sup>-1</sup> ] [Réf. 24]
---------------------	----------------	----------------	-----------------	------------------------------------

## V – PROPRIETES OPTIQUES NON-LINEAIRES

### V.1 – La polarisation non-linéaire (NL)

En optique conventionnelle (linéaire) la polarisation induit un moment dipolaire par unité de volume [49] dans un milieu, cette polarisation est proportionnelle au champ électrique appliqué. La polarisation non-linéaire (NL) est la partie de la polarisation induite par des faisceaux lumineux intenses (tels que celles disponibles avec les lasers), qui dépend non linéairement du champ électrique de la lumière qui l'a créée. La polarisation instantanée peut être générée comme une réponse NL exprimée en développement d'une série de Taylor [80]:

$$P(t) = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots), \quad (24)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide, le premier terme représentant les effets linéaires (L), le second terme représente les effets NL du 2<sup>ième</sup> ordre, et ainsi de suite. En commutant vers l'espace des fréquences ( $\omega$ ), la polarisation instantanée du 2<sup>ième</sup> ordre peut être exprimée en terme des composantes de Fourier du champ électrique  $E(\omega)$  par l'équation [66]:

$$\begin{aligned} P_i(\omega_3) &= 2 \sum_{jk} \chi_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \\ &= \sum_{jk} \varepsilon_0 d_{ijk}^{(2)}(\omega_3 = \omega_1 \pm \omega_2) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) \end{aligned} \quad (25)$$

où les coefficients optiques NL  $d_{ijk}$  appartiennent à un tenseur de rang 3 (sachant que  $d_{ijk}^{(2)} = \chi_{ijk}^{(2)}/2$ ). De la même manière, que les coefficients électro-optiques, le tenseur des éléments  $d_{ijk}$  peut être contracté vers une matrice de [3×6] d'éléments  $d_{im}$  utilisant des indices simplifiés dès lors que  $j$  et  $k$  peuvent subir des permutations par suite d'arguments de symétrie<sup>13</sup>. Le tenseur contracté du groupe ponctuel  $3m$  observé pour LN est donné dans la dernière équation [51]. Par conservation de l'énergie et du moment, les effets optiques NL résultant de cette équation sont les

<sup>13</sup> Suivant la symétrie du cristal, le nombre de composantes indépendantes peut se réduire davantage

effets optiques d'une génération d'une somme (ou d'une différence, pour  $\omega_1 \neq \omega_2$ ) de fréquences [51,81]:

$$\begin{bmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{bmatrix} = 2\varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{31} & -2d_{22} \\ -d_{22} & d_{22} & 0 & d_{33} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix}. \quad (26)$$

On remarque une variation considérable dans les valeurs citées pour les coefficients  $d_{im}$  et la dispersion est typiquement de 2.3 à 6.7  $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$  pour  $d_{22}$ , 4.76 à 10  $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$  pour  $d_{31}$  et 30.8 à 32.2  $\text{pm}\cdot\text{V}^{-1}$  pour  $d_{33}$  [51].

Pour la génération de la seconde harmonique, l'accord de phase sous-entend que le désaccord de phase, entre des ondes fondamentales et de seconde harmonique, soit compensé sur une certaine distance de propagation dite de cohérence. Puisque tous les matériaux optiques sont dispersifs, il est quasiment impossible d'avoir des vitesses de phases égales dans les matériaux anisotropes, c'est pourquoi dans le [Chap. A3](#) on définira et on introduira le quasi-accord de phase (QPM).

## V.2 – L'effet photoréfractif

Cet effet consiste en une modification locale de l'indice d'un milieu par l'excitation inhomogène d'une onde lumineuse incidente qui l'éclaire. En conséquence, le faisceau lumineux peut modifier lui-même les conditions de sa propagation. Cette propriété d'action de la lumière peut être utilisée pour réaliser des fonctions optiques telles que les miroirs à conjugaisons de phase, des calculateurs optiques, des interrupteurs optiques, des hologrammes dynamiques et surtout des mémoires holographiques. L'effet photoréfractif peut être décrit comme associant la photoconduction à l'effet Pockels. Dans ce cas, l'onde électromagnétique qui éclaire le cristal excite localement des porteurs de charge issus de centres donneurs dont le niveau d'énergie se situe dans la bande interdite du matériau, tels que les ions dopants  $\text{Fe}^{2+/3+}$  dans LN ou  $\text{BaTiO}_3$ .

Dans LN, l'effet photoréfractif [82,83] provient surtout de l'effet photovoltaïque qui demeure dominant devant la diffusion et l'entraînement de porteurs de charge par un champ électrique extérieur.

## Références bibliographiques

- [1] K.K. Wong, *"Properties of lithium niobate"* ISBN: 0 85296 799 3, INSPEC-The Institution of Electrical Engineers, London, U.K. (2002)
- [2] A.M. Prokhorov and Yu S. Kus'minov, *"Physics and chemistry of crystalline lithium niobate"* The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics, Adam Hilger, Bristol and New York (1990)
- [3] B.T. Mathias and J.P. Remeika, *"Ferroelectricity in the ilmenite structure"* Phys. Rev. **76**, 1886 (1949)
- [4] I. Inbar and R.E. Cohen, *"Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>"* Phys. Rev. B **53**, 1193 (1996)
- [5] L. Arizmendi, *"Photonic applications of lithium niobate crystals"* phys. stat. sol. (a) **201**, 253 (2004)
- [6] M. Lawrence, *"Lithium niobate integrated optics"* Rep. Prog. Phys. **56**, 363 (1993)
- [7] G. Malovichko, V. Grachev and O. Schirmer, *"Interrelation of intrinsic and extrinsic defects – congruent, stoichiometric, and regularly ordered lithium niobate"* Appl. Phys. B **68**, 785 (1999)
- [8] G.R. Paz-Pujalt, D.D. Tuschel, G. Braunstein, T. Blanton, S. Tong and L.M. Salter, *"Characterization of proton exchange lithium niobate waveguides"* J. App. Phys. **76**, 3981 (1994)
- [9] Y. Zhang, L. Guilbert and P. Bourson, *"Characterization of Ti: LiNbO<sub>3</sub> waveguides by micro-Raman and luminescence spectroscopy"* Appl. Phys. B **78**, 355 (2004)
- [10] A. Grisard, *"Lasers guides d'onde dans le niobate de lithium dope erbium"* Thèse de Doctorat – Université de Nice (1997)
- [11] K. Zhang, C. Xie, R. Guo, J. Wang, and K. Peng, *"Laser-diode-pumped cw Nd:MgO:LiNbO<sub>3</sub> self-frequency-doubling laser around room temperature"* Appl. Opt. **35**, 3200 (1996)
- [12] L. Arizmendi and F. Agulló-López, *"LiNbO<sub>3</sub>: A Paradigm for Photorefractive Materials"* MRS Bull. **19**, 32 (1994).
- [13] A. Adibi, K. Buse, and D. Psaltis, *"Multiplexing holograms in LiNbO<sub>3</sub>:Fe:Mn crystals"* Opt. Lett. **24**, 652 (1999).
- [14] E.P. Kokanyan, L. Razzari, I. Cristiani, V. Degiorgio and J.B. Gruber, *"Reduced photorefraction in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals"* Appl. Phys. Lett. **84**, 1880 (2004)
- [15] T. Tsukada, K. Kakinoki, M. Hozawa, N. Imaishi, K. Shimamura and T. Fukada, *"Numerical and experimental studies on crack formation in LiNbO<sub>3</sub> single crystal"* J. Crystal Growth **180**, 543 (1997)
- [16] V. Bermudez, M.D. Serrano and E.J. Dieguez, *"Bulk periodic poled lithium niobate crystals doped with Er and Yb"* J. Crystal Growth **200**, 185 (1999)
- [17] Y. Zhang, L. Guilbert, P. Bourson, K. Polgar and M.D. Fontana, *"Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy"* J. Phys.: Condens. Matter **18**, 957 (2006)
- [18] M. Wohlecke, G. Corradi and K. Betzler, *"Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals"* Appl. Phys. B **63**, 324 (1996)
- [19] V. Gopalan, T.E. Mitchell, Y. Furukawa and K. Kitamura, *"The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO<sub>3</sub>"* Appl. Phys. Lett. **72**, 1981 (1998)
- [20] K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T.E. Mitchell, *"Crystal growth and low coercive field 180° domain switching characteristics of stoichiometric LiTaO<sub>3</sub>"* Appl. Phys. Lett. **73**, 3073 (1998)
- [21] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi and Z. Szaller, *"Growth of stoichiometric LiNbO<sub>3</sub> single crystals by top seeded solution growth method"* J. Crystal Growth **177**, 211 (1997)
- [22] M.E. Lines and A.M. Glass, *"Principles and applications of ferroelectrics and related materials"* Clarendon Press, Oxford (1977)
- [23] D.R. Lovett, *"Tensor properties of crystals"* ISBN: 085274031X, Bristol: Adam Hilger (1989)
- [24] R.S. Weis and T.K. Gaylord, *"Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure"* Appl. Phys. A **37**, 191 (1985)
- [25] M. Veithen and Ph. Ghosez, *"First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate"* Phys. Rev. B **65**, 214302 (2002)
- [26] A. Authier, *"Cristallographie géométrique"* Techniques de l'Ingénieur, Traité Sciences Fondamentales, A **1 305** : 1-27
- [27] D.A. Scrymeour and V. Gopalan, *"Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: Lithium niobate and lithium tantalate"* Phys. Rev. B **71**, 184110 (2005)
- [28] S.C. Abrahams, J.M. Reddy and J.L. Bernstein, *"Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C"* J. Phys. Chem. Sol. **27**, 997 (1966)
- [29] D. Xue, K. Kitamura and J. Wang, *"Atomic packing and octahedral linking model of lithium niobate single crystal"* Optical Materials **23**, 399 (2003)
- [30] A. Glass, *"Dielectric, Thermal, and Pyroelectric Properties of Ferroelectric LiTaO<sub>3</sub>"* Phys. Rev. **172**, 564 (1968)

- [31] W.D. Johnston and I. Kaminov, "Temperature dependence of Raman and Rayleigh Scattering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ " Phys. Rev. **168**, 1045 (1970)
- [32] I. Inbar and R.E. Cohen, "Origin of ferroelectricity in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ " Ferroelectrics **194**, 83 (1997)
- [33] A. Ridah M.D. Fontana and P. Bourson, "Temperature dependence of the Raman modes in  $\text{LiNbO}_3$  and mechanism of the phase transition" Phys. Rev. B **56**, 5967 (1997)
- [34] A. V. Postnikov, V. Caciuc and G. Borstel, "Structure optimization and frozen phonons in  $\text{LiNbO}_3$ " J. Phys. Chem. Solids **61**, 295 (2000)
- [35] V. Caciuc, A.V. Postnikov and G. Borstel, "Ab initio structure and zone-center phonons in  $\text{LiNbO}_3$ " Phys. Rev. B **61**, 8806 (2000)
- [36] K. Parlinski, Z.Q. Li and Y. Kawazoe, "Ab initio calculations of phonons in  $\text{LiNbO}_3$ " Phys. Rev. B **61**, 8806 (2000)
- [37] M. Gerl et J.-P. Issi, "Traité des matériaux – 8. Physique des matériaux" ISBN : 2-88074-311-7, Presses Polytech. Et Univ. Romandes (1997)
- [38] S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura and Y. Furukawa, "Domain reversal and nonstoichiometry in lithium niobate" J. Appl. Phys. **90**, 2949 (2001)
- [39] O.F. Shirmer, O. Thiemann and M. Wöhlecke, "Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – I. Experimental aspects" J. Phys. Chem. Solids **52**, 185 (1991)
- [40] H.J. Donnerberg, S.M. Tomlinson and C.R.A. Catlow, "Defects in  $\text{LiNbO}_3$  – II. Computer simulation" J. Phys. Chem. Solids **52**, 201 (1991)
- [41] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano and S. Kimura, "Comparative study of defect structures in lithium niobate with different compositions" J. Solid State Chem. **101**, 340 (1992)
- [42] A.V. Yatsenko, E.N. Ivanova and N.A. Sergeev, "NMR study of intrinsic defects in congruent  $\text{LiNbO}_3$ . 1. Unoverlapping defects" Physica B **240**, 254 (1998)
- [43] A.V. Yatsenko, "NMR study of  $^6\text{Li}$  in  $\text{LiNbO}_3$ " Phys. Solid State **40**, 109 (1998)
- [44] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, "Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure  $\text{LiNbO}_3$  and its relationship to optical properties" Appl. Phys. A **83**, 427 (2006)
- [45] A. Harhira, "Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : Approche expérimentale et modélisation" Thèse – Université Paul Verlaine de Metz (Octobre 2007)
- [46] M. DiDomenico, Jr and S.H. Wemple, "Oxygen-octahedra ferroelectrics. I. Theory of electro-optical and Nonlinear optical effects" J. Appl. Phys. **40**, 720 (1969)
- [47] G. Godefroy, "Ferroélectricité" Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique **E 1 870**, pages 1-19 (1996)
- [48] C.J.F. Böttcher, "Theory of electric polarization – Volumel: Dielectrics in static fields" ISBN: 0-444-41019-8, Elsevier Scientific publishing Company, Amsterdam (1973)
- [49] W.D. Johnston, Jr, "Optical index damage in  $\text{LiNbO}_3$  and other pyroelectric insulators" J. Appl. Phys. **41**, 3279 (1970)
- [50] K. Kitamura, Y. Furukawa, K. Niwa, V. Gopalan and T.E. Mitchell, "Crystal growth and low coercive field  $180^\circ$  domain switching characteristics of stoichiometric  $\text{LiTaO}_3$ " Appl. Phys. Lett. **73**, 1073 (1998)
- [51] M. Houé and P.D. Townsend, "An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation" J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1747 (1995)
- [52] F.J.-M. Haussonne, "Céramiques pour composants électroniques" Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique **E 1 820**, pages 1-20 (juin 1996)
- [53] G. Gaussorgues, F. Micheron, J.-P. Pochole et J.-L. Meyzonnette, "DéTECTEURS INFRAROUGES" Techniques de l'ingénieur, traité électronique **E 4 060**, pages 1-42 (1996)
- [54] G. Boulon, "Cristaux et optique laser non linéaires" Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique **AF 3 278**, pages 1-16 (2006)
- [55] R.W. Waynant and M.N. Ediger (Edts), "Electro-optics handbook" ISBN: 0-07-068716-1 (hc), McGraw Hill, New-York (2000)
- [56] M. Dawber, K.M. Rabe and J.F. Scott, "Physics of thin-film ferroelectric oxides" Rev. Mod. Phys. **77**, 1083 (2005)
- [57] E. Dieulesaint et D. Royer, "Propagation et génération des ondes élastiques" Techniques de l'Ingénieur, Traité d'Electronique **E 3 210**, pages 1-25 (2001)
- [58] J.F. Ney, "Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices" ISBN: 0198511655, Oxford – Clarendon press (1985)
- [59] A. Savage, "Pyroelectricity and spontaneous poarization in  $\text{LiNbO}_3$ " J. Appl. Phys. **37**, 3071 (1990)
- [60] C. Kittel, "Physique de l'état solide" ISBN: 2-10-003267-4, Dunod, Paris (1998)
- [61] E.M. Bourim, C.-W. Moon, S.-W. Lee, V. Sidorkin and I.K. Yoo, "Pyroelectric electron emission from  $-Z$  face polar surface of lithium niobate monodomain single crystal" J. Electroceramics **17**, 479 (2006)
- [62] D. Shur and G. Rosenman, "Figures of merit for ferroelectric electron emission cathodes" J. Appl. Phys. **80**, 3445 (1996)
- [63] B. Rosenblum, P. Braunlich and J.P. Carrico, "Thermally stimulated field emission from pyroelectric  $\text{LiNbO}_3$ " Appl. Phys. Lett. **25**, 17 (1974)



- [64] G. Rosenman, D. Shur, Ya. E. Krasik and A. Dunaevsky, “*Electron emission from ferroelectrics*” J. Appl. Phys. **88**, 6109 (2000)
- [65] M. Moustefa, “*Etude des phénomènes photo-induits sur les cristaux de niobate de lithium ( $\text{LiNbO}_3$ ) purs et dopés par des caractérisations optiques et électro-optiques*” Thèse en physique – Université de Metz (2003)
- [66] X. Zhang, “*High-repetition-rate femtoseconde optical parametric oscillators based on KTP and PPLN*” Dissertation, Marburg/Lahn – Germany (2002)
- [67] M. Fox, “*Optical properties of solids*” ISBN: 0 19 850613 9, Oxford University Press (2001)
- [68] G.J. Edwards and M. Lawrence, “A temperature dependant dispersion equation for congruently grown lithium niobate” Opt. Quant. Electron. **16**, 373 (1984)
- [69] U. Schlarb and K. Betzler, “Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit” Phys. Rev. B **48**, 15613 (1993)
- [70] U. Schlarb and K. Betzler, “Influence of the defect structure on the refractive indices and Mg-doped lithium niobate” Phys. Rev. B **50**, 751 (1994)
- [71] T.R. Volk and Wöhlecke, “Optical damage resistance in lithium niobate crystals” Ferroelectrics Review **1**, 195-262 (1998)
- [72] D.H. Jundt, “Temperature-dependant Sellmeier equation for the index of refraction,  $n_e$  in congruent lithium niobate ” Opt. Letters **22**, 1553 (1997)
- [73] M.A. Watson, M.V. O’Connor, P.S. Loyd, O. Balachninaite, D.P. Shepherd and D.C. Hanna, “Long-wavelength operation of synchronously pumped optical parametric oscillators based on periodically poled  $\text{LiNbO}_3$ ” CLEO CWA11 Long beach, California (may 2002)
- [74] H. Ito, T. Hatanaka, S. Haidar, K. Nakamura, K. Kawase and T. Taniuchi, “Periodically poled  $\text{LiNbO}_3$  OPO for generating mid IR to terahertz waves” Ferroelectrics **253**, 95 (2001)
- [75] A. Yariv and A.P. Yeh, “*Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation*” ISBN: 0-471-09142-1, J. Wiley and Sons, Corp.: New-York (1984)
- [76] S.H. Wemple, M. Didomenico, Jr and I. Camlibel, “Relationship between linear and quadratic electro-optic coefficients in  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , and other oxygen-octahera ferroelectrics based on direct measurement of spontaneous polarization” Appl. Phys. Lett. **12**, 209 (1968)
- [77] T.S. Narasimhamurty, “*Photoelastic and electro-optic properties of crystals*” ISBN: 0306311011, New-York: Premium press (1981)
- [78] M. Jazbinsek and M. Zgonik, “Material tensor parameters of  $\text{LiNbO}_3$  relevant for electro- and elasto-optics” Appl. Phys. B **74**, 407 (2002)
- [79] R.T. Smith, F.S. Welsh, “Temperature dependence of the elastic, piezoelectric, and dielectric constants of lithium tantalate and lithium niobate” J. Appl. Phys. **42**, 2219 (1971)
- [80] P.A. Franken, A.E. Hill, C.W. Peters and G. Weinreich, “Generation of optical harmonics” Phys. Rev. Lett. **7**, 118 (1961)
- [81] D.A. Kleinman, “Nonlinear dielectric polarization in optical media” Phys. Rev. **126**, 1977 (1962)
- [82] P. Yeh, “*Introduction to Photorefractive Nonlinear Optics*” John Wiley & Sons, Inc.(1993)
- [83] K. Buse, “Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and experimental methods” Appl. Phys. B **64**, 273 (1997)



# LA SPECTROSCOPIE RAMAN : GÉNÉRALITÉS ET RAPPELS

---

## *Sommaire*

---

I – Introduction.....	26
II – Rappels sur l’effet Raman.....	26
II.1 – Les phonons – vibrations de réseau	
II.2 – Processus de diffusion Raman	
II.3 – Les configurations géométriques	
II.4 – Traitement classique de l’effet Raman	
II.5 – Apport de la mécanique quantique	
III – Structure d’un spectromètre Raman.....	36
III.1 – Les sources laser	
III.2 – Séparation des rayonnements et détection	
IV – Conclusion partielle.....	39
Références bibliographiques.....	40



## I – INTRODUCTION

La spectroscopie Raman<sup>1</sup> [1] est une méthode non destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. La diffusion Raman résulte de l'interaction lumière-matière et permet d'accéder aux vibrations moléculaires et cristallines (phonons). Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge [3] qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau. La technique « Raman » consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille (ou la même lentille, dans le cas d'une rétro-diffusion) et analysée par un spectromètre. Les intensités sont mesurées avec un détecteur (monocanal type photomultiplicateur ou multicanal type CCD). Les applications très diverses [4-8] concernent la physique et la chimie des matériaux, la biologie, ...etc. C'est une des rares méthodes qui permettent d'obtenir une caractérisation chimique d'un matériau dans de larges gammes de températures. De plus, elle ne nécessite qu'une très petite quantité de matière et sans préparation au préalable. Il est également possible, si on possède une référence, d'estimer les concentrations d'espèces chimiques constituant un composé.

## II – RAPPELS SUR L'EFFET RAMAN

### II.1 – Les phonons – Vibrations de réseau

Un phonon [9] désigne un quantum (paquet élémentaire) de vibrations<sup>2</sup> dans un solide cristallin. Un mode de vibration du cristal, de fréquence définie  $\nu$ , cède ou gagne de l'énergie par quantité d'énergie  $h\nu$ ,  $h$  étant la constante de Planck. Cette quantité est considérée comme une quasi-particule, à savoir une particule fictive associée à la vibration. Le concept permet une analogie avec la lumière qui possède des propriétés similaires, et se manifeste tantôt comme une onde, tantôt comme un paquet d'énergie  $h\nu$ , qui correspond à une particule élémentaire – non fictive cette fois – appelée photon. On distingue généralement deux types de phonons : les phonons acoustiques et les phonons optiques. Les premiers correspondent typiquement aux ondes sonores ou ultrasonores dans le réseau, tandis que les phonons optiques ont des fréquences très

<sup>1</sup> Sir C.V. Raman (1888-1970) était professeur de physique à l'université de Calcutta (Inde) quinze années durant. C'est là que ses travaux en optique vont être reconnus. Il remporte ainsi le prix Nobel de physique en 1930, à l'âge de 42 ans, pour son travail sur la dispersion de la lumière et la découverte de l'effet (1928) qui porte son nom [2].

<sup>2</sup> Du fait des forces s'exerçant entre les différents atomes du réseau cristallin, le déplacement d'un ou plusieurs atomes autour de leur position d'équilibre entraînera une série d'ondes de vibrations se propageant dans le réseau.

proches des fréquences d'ondes lumineuses. Ceci est dû au fait qu'ils correspondent à des modes de vibration pour lesquels les ions positifs et négatifs situés sur des sites adjacents du réseau créent un moment dipolaire électrique oscillant avec le temps.

Pour mieux comprendre l'origine des fréquences des vibrations d'un réseau cristallin, on se contentera d'illustrer le cas des vibrations longitudinales d'une chaîne diatomique. La maille cristallographique contenant un couple d'atomes (de masses  $m$  et  $M$ ) se reproduit périodiquement au travers du paramètre de maille  $a$ . Si on part des équations du mouvement en fonction des déplacements  $x$  entre atomes, la coordonnée  $x$  peut admettre des solutions, pour le  $n^{\text{ième}}$  atome, de la forme [10]:

$$x_n = A \sin(qna - \omega t). \tag{1}$$

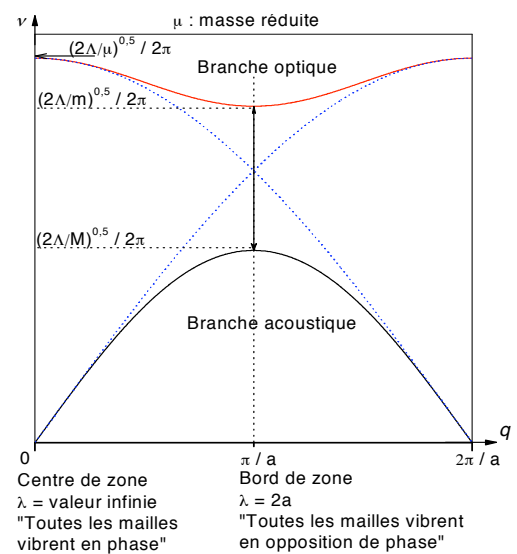
Cette équation décrit une onde progressive de pulsation  $\omega = 2\pi\nu$  ( $\nu$  étant la fréquence) et de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , tel que :  $q = 2\pi / \lambda$ . On arrive à des solutions de la forme [10]:

$$\omega^2 = A \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right) \pm A \left[ \left( \frac{1}{m} + \frac{1}{M} \right)^2 - \frac{4}{mM} \sin^2(qa) \right], \tag{2}$$

où  $A$  est la constante de force associée aux liaisons entre atomes, admettant que dans le cas d'un cristal ionique, les liaisons sont toutes identiques.

La Fig. A2.1 montre que la fréquence  $\nu$  apparaît comme une fonction sinusoïdale de  $q$ , de période  $2\pi/a$  (l'intervalle  $-\pi/a$  à  $\pi/a$  est appelé 1<sup>ère</sup> zone de Brillouin). Ainsi, en centre de zone de Brillouin, on arrive à une première solution qui fournit la fréquence de vibration de la molécule isolée,  $\nu_{int}$  fréquence du mode de la molécule [11]. La seconde solution  $\nu_{ext}$ , fréquence du mode externe, décrit les mouvements de translation longitudinaux de la molécule rigide de masse totale  $m + M$  [11].

La généralisation à trois dimensions des équations de mouvement ne présente pas de difficulté de principe mais elle requiert une mise en équation d'autant plus lourde que le nombre d'atomes par maille est grand [11]. En définitif, il faut associer à chacun des modes optiques et acoustiques trois directions de déplacement. Cependant, la forme des courbes de dispersion dépendra nécessairement de la direction



**Fig. A2.1** – Dispersion des fréquences des vibrations longitudinales d'une chaîne diatomique [10,11].

considérée de  $\vec{q}$ . On a, en général, trois branches par atomes de la maille (autant que de degrés de liberté) et par conséquent un cristal avec N atomes par maille, aura 3N branches se répartissant en trois branches acoustiques et, par différence, 3N – 3 branches optiques.

## II.2 – Processus de diffusion Raman

La diffusion Raman [12-14] est un processus non-linéaire (NL) dans lequel un photon incident crée ou annihile une ou plusieurs quasi-particules (phonons) et est diffusé avec une énergie différente. Cependant, l'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique<sup>3</sup> appelée diffusion Rayleigh, et une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence. Cette diffusion inélastique est appelée diffusion Raman lorsqu'elle est associée aux phonons optiques, alors que les phonons acoustiques sont associés avec la diffusion Brillouin [11,12]. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autres de la fréquence d'excitation laser  $\nu_0$ , l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes, selon le sens de l'échange (Fig. A2.2). Un diagramme d'énergie simplifié illustrant ces concepts est montré en Fig. A2.3.

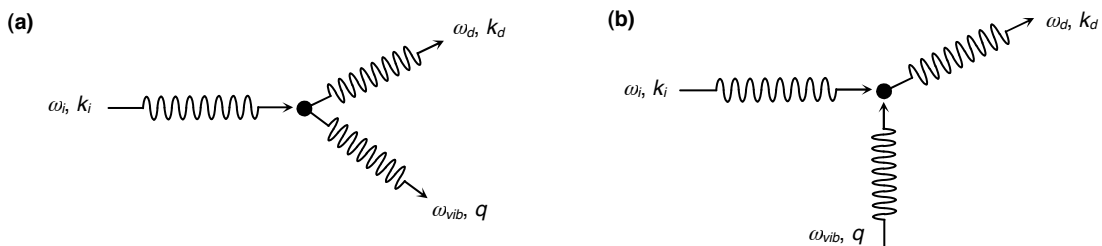


Fig. A2.2 – Processus de diffusion Raman (a) Stokes et (b) anti-Stokes.

Avec  $\nu_0$  fréquence du photon incident,  $\nu_d$  fréquence du photon Raman et  $\nu_{vib}$  fréquence du phonon créé dans le cristal, le principe de conservation des énergie se traduit par<sup>4</sup> [11]:

$$h\nu_0 = h\nu_d \pm h\nu_{vib}, \quad (3)$$

et le rayonnement Raman a donc pour fréquence :

$$\nu_d = \nu_0 \mp \nu_{vib}. \quad (4)$$

Le principe de conservation de la quantité de mouvement s'exprime par une relation vectorielle entre les vecteurs d'onde [11]:

<sup>3</sup> La fréquence, ou la longueur d'onde de la lumière diffusée reste inchangée.

<sup>4</sup> Raie Stokes : signe (+).

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_d \pm \vec{q}, \tag{5}$$

dans laquelle  $\vec{k}_0$  est le vecteur d'onde du photon incident,  $\vec{k}_d$  celui du photon Raman et  $\vec{q}$  celui du phonon<sup>5</sup>.

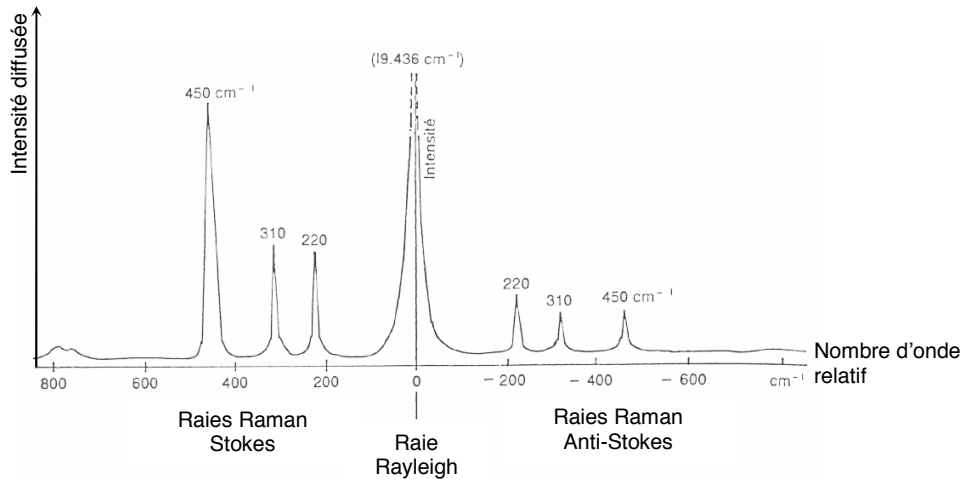


Fig. A2.3 – Illustration d'un spectre Raman complet [13].

Les relations citées aux Eqns. 3-4 permettent de préciser les relations angulaires entre les trois vecteurs. La différence d'énergie entre les photons incident et Raman est faible par rapport à celle du phonon, on peut donc admettre que  $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d|$  (typiquement,  $\nu_i \approx 10^2 \cdot \nu_{vib}$ ), et que [11,12]:

$$|\vec{q}| = 2|\vec{k}_i| \sin \frac{\phi}{2}. \tag{6}$$

Cette relation montre que seuls les phonons optiques du centre de la zone de Brillouin participent à la diffusion Raman du premier ordre (Fig. A2.4).

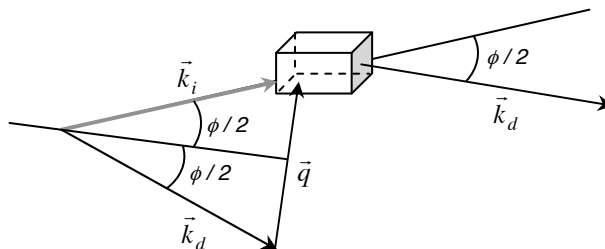


Fig. A2.4 – Relation entre les vecteurs d'onde des photons incident  $k_i$ , diffusé  $k_d$  et du phonon  $q$  [11,12].

<sup>5</sup> Le vecteur d'onde  $\vec{q}$  a des propriétés directionnelles.

En effet, l'amplitude du vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  dans un cristal d'indice  $n$ , est donnée par :

$$|\vec{k}_i| = \left( \frac{2\pi}{\lambda_i} \right) n, \quad (7)$$

où  $\lambda_i$  est la longueur d'onde de la lumière incidente. En prenant  $n \approx 2$  et  $\lambda_i \approx 5 \times 10^{-5} \text{ cm} = 500 \text{ nm}$ , on remarque que  $|\vec{k}_i|$  est de l'ordre de  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  et qu'il en est de même pour  $|\vec{q}|$ . En effet :

$$\text{Si } \lambda_i = 5 \times 10^{-5} \text{ cm} \Rightarrow k_i \approx \frac{4\pi}{5} \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1} \quad (8)$$

$$\Rightarrow q_k \approx \frac{4\pi}{5} \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1},$$

où l'indice  $k$  indique le  $k^{\text{ième}}$  phonon rentrant dans la diffusion. Le vecteur d'onde d'un phonon de la première zone de Brillouin varie généralement entre 0 et  $q_{\max} = \pi/a$ , d'où.

$$\begin{cases} 0 < q_k < q_{\max} \text{ avec } q_{\max} = \pi/a \approx 10^8 \text{ cm}^{-1} \\ \Rightarrow q_k \approx \frac{1}{400} q_{\max} (\text{ZB}) = 0.25 \% q_{\max}. \end{cases} \quad (9)$$

### II.3 – Les configurations géométriques

Une expérience visant à l'étude Raman s'effectue, en général, en lumière polarisée et elle requiert, comme en absorption, que le cristal soit taillé d'une manière adéquate. L'orientation du cristal, les directions du faisceau lumineux incident et l'orientation de son vecteur électrique (polarisation) étant fixés, on peut donc sélectionner un phonon (un mode de vibration) en choisissant les conditions d'observation : direction du faisceau diffusé et l'orientation de sa polarisation.

Soit un faisceau lumineux de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$ , de fréquence  $\nu_i$  et de polarisation  $\vec{e}_i$  tombant normalement sur un cristal (Fig. A2.5) ; si le cristal est transparent pour la fréquence  $\nu_i$ , une fraction de la radiation incidente est diffusée avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_d$ , une fréquence  $\nu_d$  et une polarisation  $\vec{e}_d$ . La théorie de base pour la diffusion Raman à partir de phonons polaires dans des cristaux uniaxes est

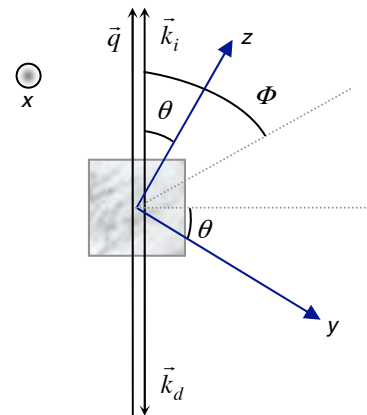


Fig. A2.5 – Configuration en rétro-diffusion [15].



due à Loudon [12] et l'efficacité Raman<sup>6</sup> s'écrit [15]:

$$S = A \left[ \sum_{\substack{\sigma, Q, \tau = \\ x, y, z}} e_i^\sigma R_{\sigma Q}^\tau (\alpha \xi^\tau + \beta \hat{q}^\tau) e_d^Q \right], \quad (10)$$

où  $e_i^\sigma$  et  $e_d^Q$  sont les composantes des vecteurs unitaires de la polarisation des lumières incidente et diffusée dans les axes principaux  $\sigma$  et  $Q$ , respectivement (correspond à  $x, y$  du repère cartésien).  $\xi^\tau$  et  $\hat{q}^\tau$  sont les composantes des vecteurs unitaires de polarisation de phonons et de vecteur d'onde selon l'axe principal  $\tau = z$ , respectivement ;  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes ( $\beta$  est proportionnel au champ de polarisation).  $R_{\sigma Q}^\tau$  symbolise l'élément du tenseur Raman<sup>7</sup> dans la direction  $\tau$ , et  $A$  est une constante qui ne dépend pas de la géométrie de diffusion.  $x, y$  et  $z$  définissent les axes principaux du cristal.

Utilisant la géométrie de diffusion montrée en Fig. A2.5 (rétro-diffusion), le vecteur polarisation de phonons ordinaires (polarisés dans le plan  $xy$ ) est  $[1, 0, 0]$ , et celui de phonons extraordinaires (polarisés le long de l'axe  $z$ ) est localisé dans les plans  $yz$ , faisant un angle  $\Phi$  avec le vecteur d'onde  $\vec{q}$ , et  $\xi$  est  $[0, \sin(\Phi - \theta), \cos(\Phi - \theta)]$ . Le vecteur unitaire  $\hat{q}$  du vecteur d'onde de phonon est  $[0, -\sin\theta, \cos\theta]$ . Les directions de polarisation des lumières incidente et diffusée sont sélectionnées comme suit :

- a) Configuration vertical-horizontal<sup>8</sup> (VH) : la polarisation de la lumière incidente est perpendiculaire au plan  $yz$ , ainsi  $e_i$  est  $[1, 0, 0]$  et  $e_s$  est  $[0, \cos\theta, \sin\theta]$ .
- b) Configuration vertical-vertical (VV) : la polarisation des lumières incidente et diffusée est perpendiculaire au plan  $yz$ , ainsi  $e_i$  et  $e_s$  sont  $[1, 0, 0]$ .

Le calcul par l'Eqn. 10 de l'efficacité de diffusion Raman, avec les deux configurations choisies, VH et VV, nous permet d'illustrer la séparation des spectres Raman de phonons ordinaires et extraordinaires ; ainsi la dispersion directionnelle peut être déterminée avec précision en utilisant l'Eqn. 10. Cependant, il est aussi possible d'obtenir des spectres Raman ordinaires et extraordinaires par la géométrie de diffusion à angle droit des configurations VH et VV. Les diffusions sont donc, principalement, de deux types : (1) la diffusion à angle droit à  $90^\circ$  ( $\vec{k}_i \perp \vec{k}_d$ ), et (2) la diffusion en retour à  $180^\circ$  (retro-diffusion Raman), avec ( $\vec{k}_i \parallel \vec{k}_d$ ). Les

<sup>6</sup> Par définition, c'est le rapport du nombre de photons diffusés  $\nu_d$  produits par unité de temps et par unité de section du cristal en angle solide  $d\Omega$  suivant la direction d'observation, sur le nombre de photons incidents  $\nu_i$  traversant une unité de surface en une unité de temps.

<sup>7</sup> Le tenseur des polarisabilités Raman de LN (groupe ponctuel  $3m$ ), peut se trouver dans [Réfs. 11,12,15], et sera mieux discuté au Chap. B2.

<sup>8</sup> Par rapport au plan de la Fig. A2.5.

configurations peuvent être symbolisées par la notation de Porto  $A(ab)B$  [16], où  $A$  et  $B$  correspondent aux directions de propagation des ondes incidente et diffusée, respectivement, tandis que  $a$  et  $b$  déterminent les polarisations des champs électriques incident et diffusé. Le mode Raman activé, par cette configuration géométrique, est transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO) selon que sa polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde [11,12].

## II.4 – Traitement classique de l'effet Raman

Certains mouvements du nuage électronique peuvent être mis en résonance par une onde électromagnétique (EM) de fréquence  $\nu$  (domaine UV-visible) donnant lieu à un phénomène d'absorption de ce rayonnement. De la même manière, un mouvement de vibration des noyaux moléculaires peut donner lieu à une absorption dans le domaine de l'infrarouge : on dit souvent qu'une telle vibration est polaire. Inversement, une vibration polaire peut émettre un champ EM à la même fréquence. Enfin, lorsque la fréquence de l'onde EM est loin de toute fréquence de vibration électronique ou moléculaire, c'est le phénomène de diffusion, lié à la polarisabilité moléculaire, qui est prépondérant. La diffusion de la lumière par effet Raman analyse donc la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité<sup>9</sup> des liaisons chimiques. Cette polarisabilité exprime la faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire électrique<sup>10</sup> induit  $\vec{P}$  sous l'effet du champ électrique  $\vec{E}$ , ce qui s'écrit [9]:

$$\begin{cases} \vec{P} = \tilde{\alpha}\vec{E} \\ = \tilde{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\tilde{\beta} \cdot \vec{E}\vec{E} + \frac{1}{6}\tilde{\gamma} \cdot \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots, \end{cases} \quad (11)$$

où  $\beta$  et  $\gamma$  sont les hyper polarisabilités<sup>11</sup> d'ordre 2 et 3, respectivement. Pour de faibles champs, l'Eqn. 11 s'exprime comme suit [7-9]:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \tilde{\chi} \vec{E} = \alpha \vec{E}, \quad (12)$$

$$\Rightarrow \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}, \quad (13)$$

<sup>9</sup> La déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes est gouvernée par un champ d'excitation extérieur.

<sup>10</sup> C'est une grandeur qui caractérise un dipôle électrique.

<sup>11</sup> Des ordres de grandeur typiques pour les composantes  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  sont  $\sim 10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2$ ,  $10^{-50} \text{ CV}^{-2}\text{m}^3$ , et  $10^{-61} \text{ CV}^{-3}\text{m}^4$ , respectivement [9].

où les éléments  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $\tilde{\alpha}$  de polarisabilités d'ordre 1, tenseur de rang 2, peuvent être développés en coordonnées normales<sup>12</sup>  $Q$  du cristal, et  $\tilde{\chi}$  est le tenseur de susceptibilités diélectriques qui représente la capacité de l'ensemble des nuages électroniques à se déformer.

Le mouvement des atomes autour de leur position d'équilibre (*i.e.* les vibrations du réseau atomiques) module la susceptibilité (donc la polarisabilité) électronique. Et si une vibration du cristal de coordonnée normale  $Q$ , à une fréquence  $\nu_{vib}$ , fait intervenir un élément  $\alpha_{ij}$  du tenseur  $\tilde{\alpha}$ , pour de faibles amplitudes  $Q$  de vibration, cette dépendance peut s'écrire par un développement en série de Taylor sous forme :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \frac{1}{2} \sum_{k,l} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} \right)_0 Q_k Q_l + \dots, \quad (14)$$

où  $(\alpha_{ij})_0$  est la valeur de  $\alpha_{ij}$  à la configuration d'équilibre.  $Q_k, Q_l, \dots$  symbolisent les coordonnées normales de vibration associées avec des fréquences de vibration  $\nu_k, \nu_l, \dots$  etc. et  $(\partial \alpha / \partial Q)_0$  est le taux de changement de la polarisabilité avec le déplacement autour de la position d'équilibre. Nous pouvons écrire au 1<sup>er</sup> ordre [7-9]:

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_k \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k, \quad (15)$$

où l'indice « 0 » des termes de dérivées indique que celles-ci devront être prise en configuration d'équilibre (faible champ). Supposons que ce cristal irradié, polarisable, vibre avec une fréquence  $\nu_{vib}$ , et  $Q$  qui traduit le déplacement par rapport à sa position d'équilibre, et en supposant des mouvements mécaniques harmoniques simples,  $Q_k$  sera donné par :

$$\bar{Q}_k = \bar{Q}_{0k} \cos(\bar{q} \cdot \bar{r} - 2\pi \nu_{vib} t), \quad (16)$$

où  $\bar{Q}_{k0}$  contient l'information sur la polarisation du  $k^{\text{ième}}$  mode de vibration. Cependant, si le champ électrique local appliqué est donné à un facteur près par rapport au champ incident d'une radiation électromagnétique de fréquence  $\nu_i$ , alors :

$$\bar{P} = \tilde{\alpha} \cdot \bar{E}_0 \cos(\bar{k}_i \cdot \bar{r} - 2\pi \nu_0 t), \quad (17)$$

où  $E_0$  (V/m) est l'amplitude maximale du champ électrique  $E$ . Par conséquent, insérant l'Eqn. 16 dans l'Eqn. 15 la variation de la polarisabilité quand la molécule vibre sera de la forme :

$$\tilde{\alpha} = \tilde{\alpha}_0 + \left( \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_{0k} \cos(\bar{q} \cdot \bar{r} - 2\pi \nu_{vib} t). \quad (18)$$

Et, en substituant l'Eqn. 18 dans l'Eqn. 17, on obtient :

<sup>12</sup> Peut parfois être construite directement comme une coordonnée adaptée à la symétrie.

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \cos(\vec{k}_i \vec{r} - 2\pi\nu_i t) + \left( \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_k} \right) Q_{0k} \cos(\vec{q} \vec{r} - 2\pi\nu_{vib} t) \cdot \cos(\vec{k}_i \vec{r} - 2\pi\nu_i t), \quad (19)$$

$$\vec{P} = \tilde{\alpha}_0 \vec{E}_0 \overbrace{\cos(\vec{k}_i \vec{r} - 2\pi\nu_i t)}^{\text{Rayleigh}} + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial Q_k} \right) Q_{0k} \left\{ \overbrace{\cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \vec{r} - 2\pi(\nu_i + \nu_{vib}) t]}^{\text{Anti-Stokes}} + \overbrace{\cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \vec{r} - 2\pi(\nu_i - \nu_{vib}) t]}^{\text{Stokes}} \right\}. \quad (20)$$

Dans la théorie classique de l'électromagnétisme, un dipôle oscillant émet de la lumière dont l'intensité est donnée par [17]:

$$I = \frac{16\pi^4 \nu^4}{3c^3} (P)^2. \quad (21)$$

Ainsi, d'après l'Eqn. 20, le dipôle induit dans un système moléculaire vibrant à la fréquence  $\nu_{vib}$  et irradié à la fréquence  $\nu_i$ , variera comme  $\nu_i$  et aussi comme  $(\nu_i + \nu_{vib})$  et  $(\nu_i - \nu_{vib})$ . Au premier terme est associé une radiation de fréquence  $\nu_i$ . Cette radiation émise correspond à la « raie Rayleigh ». Le deuxième terme traduit l'émission de deux rayonnements de fréquences égales à  $\nu_i - \nu_{vib}$ , appelée « raie Raman Stokes », et  $\nu_i + \nu_{vib}$ , appelée « raie Raman anti-Stokes ».

L'approche classique met en lumière les entités intervenant dans la diffusion Raman. Même si l'analyse rigoureuse des processus ne peut se faire que dans le cadre de la physique quantique, cette approche simple permet déjà de mettre en évidence les lois de conservation qui régissent la diffusion Raman au premier ordre dans un cristal.

## II.5 – Apport de la mécanique quantique

L'approche classique ne détaille pas, d'une manière complète, le rôle majeur des électrons. Les fréquences des photons incidents étant bien supérieures à celles des phonons, la probabilité d'interaction directe photon-phonon est très faible ; cette interaction s'effectue alors par l'intermédiaire des électrons. Selon la théorie des quanta, un changement dans l'état d'un cristal est ainsi accompagné d'un gain ou une perte d'un quantum d'énergie ou plus. Sachant qu'un quantum d'énergie est défini comme suit :

$$\Delta E = h\nu_k, \quad (22)$$

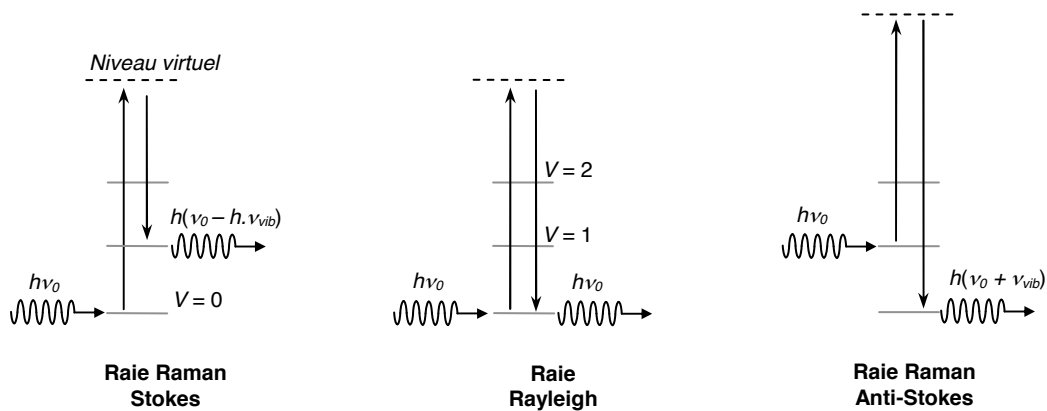
où  $h$  est la constante de Planck et  $\nu_k$  est la fréquence classique du mouvement moléculaire, l'interaction du cristal avec la radiation EM peut ainsi être analysé en terme d'un mécanisme à transfert d'énergie. Habituellement, les fréquences Raman sont mesurées relativement à celle de

l'excitation ( $\pm\nu_d$ ), et exprimées comme des valeurs d'inverse de longueur d'onde (nombre d'onde), exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

$$\bar{\nu}_d = \nu_d / c = 1 / \lambda_d, \quad (23)$$

où  $\lambda_d$  est la longueur d'onde correspondante à  $\nu_d$ .

L'excitation du milieu peut se traduire par un changement d'état électronique, ou plus fréquemment dans le cas des molécules, par une modification de niveau vibrationnel ou rotationnel. Comme l'indique la Fig. A2.6, l'interaction entre la lumière incidente caractérisée par un photon d'énergie  $h\nu_i$  et une molécule se trouvant dans un état d'énergie donné<sup>13</sup> peut engendrer différents phénomènes :



**Fig. A2.6** – Interactions photons-matière et processus de diffusion Raman. Les entiers affectés aux niveaux d'énergie  $V$  sont arbitraires.

- Si la fréquence de la lumière incidente est égale à une fréquence de vibration du cristal, on observe un phénomène d'absorption, c'est le cas de la spectroscopie infrarouge.
- Si la fréquence de la lumière incidente est très grande par rapport aux fréquences de vibrations du cristal ( $\nu_0 \gg \nu_{vib}$ ), le phénomène le plus probable est une diffusion (Rayleigh, Raman, Brillouin) dont on peut décrire le mécanisme de manière très schématique de la façon suivante : lors de l'excitation par le photon incident d'énergie  $h\nu_0$ , le cristal transite dans un état virtuel car l'énergie du photon est très importante. Puis il revient sur un niveau réel. On peut montrer que seuls les niveaux d'énergie notés  $V-1$ ,  $V$  et  $V+1$  sont possibles. On retrouve ainsi les 2 types de diffusions rencontrées dans la description classique de la spectroscopie Raman. On note que la diffusion Rayleigh (élastique) est la plus importante alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont très peu favorisées. La diffusion anti-

<sup>13</sup> Différentes valeurs de  $\nu$  où les niveaux d'énergie sont séparés par un même écart d'énergie correspondant à  $h\nu_{vib}$ .

Stokes ne concerne que les molécules se trouvant dans un état excité (transition :  $V+1 \rightarrow V$ ) ce qui explique sa faible intensité par rapport à la diffusion Stokes.

Les phonons dans un cristal sont en équilibre thermique les uns avec les autres. Le nombre moyen de phonons de vecteur d'onde  $\vec{q}$ , en équilibre thermique à une température  $T$  est donné par une fonction de la distribution de Bose-Einstein [10,11,18]:

$$\bar{n}(q) = \frac{1}{\exp[\hbar\omega(q)/k_B T] - 1}, \quad (24)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.  $\bar{n}(q)$  indique le facteur correspondant à la diffusion anti-Stokes, tandis que  $\bar{n}(q)+1$  est associée à la partie Stokes [19]. Ces facteurs de population sont respectivement associés à la création ou à l'annihilation de phonons (voir plus bas). Pour pouvoir ajuster au mieux les spectres mesurés, les pics Raman seront systématiquement ajustés avec une fonction réponse incluant le facteur  $\bar{n}(q)+1$  qu'on multiplie par la fonction d'un oscillateur amorti [20], tel que :

$$F = \frac{\omega}{1 - \exp\left[\frac{-\omega}{0.69496(T)}\right]} \cdot A_0 A_1^2 A_2 \frac{1}{(A_1^2 - \omega^2)^2 + (A_2 \omega)^2}, \quad (25)$$

où  $A_0$ ,  $A_1$  et  $A_2$  sont, respectivement, l'amplitude maximale d'un pic, position en fréquence, et la largeur à mi-hauteur qui est inversement proportionnelle à la durée de vie d'un phonon (amortissement).  $T$  est la température en K.

Ainsi, une description (simplifiée) par la mécanique quantique du phénomène de diffusion Raman permet de compléter l'ajustement exact d'un pic Raman que l'on observe expérimentalement. Cependant, en pratique nous retenons le plus souvent<sup>14</sup> la partie Stokes. En outre, le rapport des intensités des raies Stokes  $I_S$  et anti-Stokes  $I_{AS}$  est déterminé par [13]:

$$I_S = \frac{A}{[1 - \exp(-hc\nu_{vib}/k_B T)]} (\nu_0 - \nu_{vib})^4 I, \text{ et } I_{AS} = \frac{A}{[\exp(-hc\nu_{vib}/k_B T) - 1]} (\nu_0 + \nu_{vib})^4 I \Rightarrow \quad (26)$$

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \left( \frac{\nu_0 + \nu_{vib}}{\nu_0 - \nu_{vib}} \right)^4 \exp\left( \frac{-h\nu_{vib}}{k_B T} \right), \quad (27)$$

où  $T$  représente la température thermodynamique en K. La connaissance de  $I_S$  et  $I_{AS}$  pour un mode Raman donné peut donc être une bonne mesure de la température de l'échantillon.

<sup>14</sup> Seules les molécules ou atomes ayant été excités antérieurement (par la température) peuvent influencer l'augmentation de l'intensité Raman anti-Stokes  $I_{AS}$ .

### III – STRUCTURE D'UN SPECTROMÈTRE RAMAN

Un spectromètre Raman comprend [13]: (1) une source laser, (2) un porte-échantillon, (3) une optique de collection de la lumière diffusée et de couplage avec le dispositif d'analyse spectrale (spectromètre), (4) un spectromètre, (5) un détecteur de lumière très sensible, et (6) une électronique d'acquisition et de traitement des données spectrales (Fig. A2.7).

Selon que cette installation est prévue pour analyser des échantillons de taille relativement grande ou au contraire une quantité microscopique de matière, on parlera respectivement d'installation de macroanalyse ou d'installation de microanalyse Raman (plus simplement appelée microsonde Raman) [13]. Ces

deux types d'installations diffèrent selon le dispositif optique de collection; soit équipé d'optiques généralement de faibles ouvertures numériques pouvant accueillir des objets relativement volumineux, soit au contraire un véritable microscope optique muni d'objectifs à fort

grandissement (jusqu'à 100× dans l'air), et d'ouverture numérique très élevée (jusqu'à 0.95 dans l'air) permettant l'observation et l'analyse d'échantillons microscopiques. Bien évidemment, les optiques de focalisation du faisceau laser et de collection de la lumière diffusée (points (1) et (3) de l'installation) seront différentes d'un type d'installation à l'autre pour s'adapter aux exigences de chacune.

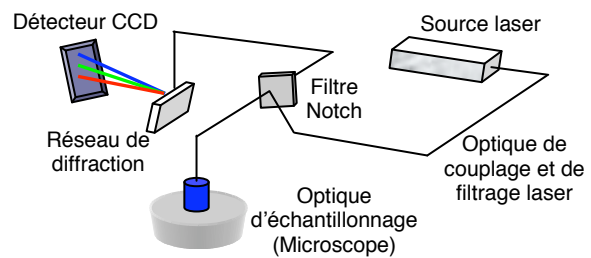


Fig. A2.7 – Principe du micro-spectromètre Raman

#### III.1 – Les sources laser

On excite l'échantillon par une radiation laser intense, de longueur d'onde pouvant être choisie dans un domaine assez large [9]. On distingue les lasers continus et les lasers pulsés, et il faut trouver un compromis entre l'intensité de la source et sa longueur d'onde [21,22].

Les lasers He-Ne (de longueur d'onde  $\lambda = 632.8$  nm) comptent parmi les plus utilisés car les raies parasites d'intensités plus faibles divergent plus vite que la raie principale qui les accompagne. On les supprime grâce à des filtres mais aussi en augmentant la distance entre la source et la fente d'irradiation. On cherche aussi souvent à diminuer la longueur d'onde d'excitation notamment pour pouvoir augmenter l'intensité diffusée de l'échantillon à analyser (cela permet aussi d'augmenter la résolution spatiale, cf. ci-après). On utilise ainsi les lasers « Argon » (ou Argon-Krypton) émettant notamment des raies à 488 et 514.5 nm, surtout pour

atteindre une résolution optimale. En effet, pour la même puissance d'entrée, on obtient des raies environ trois fois plus intenses que dans le cas du laser He-Ne 632.815 nm, car l'intensité de diffusion est proportionnelle à  $1/\lambda^4$  [17]. Cependant, les lasers pulsés permettent de mesurer les régimes transitoires en effectuant une série de mesures distinctes et rapprochées.

### III.2 – Séparation des rayonnements et détection

Les nombreuses avancées technologiques des dernières années ont permis d'ouvrir de nouvelles potentialités pour la spectroscopie Raman. Par exemple, l'introduction des filtres Notch holographiques [1,13] met à profit la diffraction par un hologramme de grande épaisseur pour extraire d'un rayonnement polychromatique incident une bande spectrale très étroite avec un taux de réjection très élevé pour la raie Rayleigh. En spectroscopie Raman, ces éléments servent à filtrer le signal diffusé provenant de l'optique de collection avant qu'il ne soit injecté dans le spectromètre.

Un monochromateur est un dispositif utilisé en optique pour sélectionner une gamme la plus étroite possible de longueurs d'onde à partir d'un faisceau lumineux de gamme de longueurs d'ondes plus large. Le monochromateur du spectromètre est composé d'un réseau, qui est un ensemble de stries gravées parallèles [21,23] (1800 ou 950 traits/mm dans le cas de notre appareil : LabRam 010). Le réseau disperse la lumière grâce à des interférences constructives et destructives [21,24]. On peut travailler dans un domaine de fréquences allant de 4000 à 25  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution moyenne d'environ 1  $\text{cm}^{-1}$ . Les qualités d'un monochromateur s'établissent suivant trois critères, dont le pouvoir séparateur qui est d'au moins 0.04 nm [23], le taux de lumière parasite qui est très faible actuellement, évaluant cette valeur autour de  $10^{-13}$  grâce à l'excellente qualité de gravure des réseaux obtenus par le procédé holographique [25], et enfin, en ce qui concerne l'acquisition, les images sont de bonne qualité sur la génération actuelle de microsondes ce qui permet de s'affranchir des bruits additionnels.

Il y a déjà quelques décennies, les instruments étaient basés uniquement sur un triple monochromateur [13,24], complexe et délicat à manipuler, et le filtrage utilisant un double monochromateur soustractif. Actuellement, les instruments sont basés sur des monochromateurs à simple étage (cas du LabRAM 010) [26,27], équipements intégrés, facile à appréhender, filtrage basé sur coupe bande (filtre Notch) / passe haut (filtre Edge).

A la sortie du monochromateur, il peut y avoir plusieurs méthodes pour recueillir le signal. En général, on dispose d'une détection électronique, l'absorption d'un quantum d'énergie produit une quantité d'énergie électrique par l'intermédiaire d'un transducteur (CDD par exemple).



L'analyseur multicanal (CCD) reste le plus souvent utilisé pour son rendement<sup>15</sup> élevé [1]. On peut analyser plusieurs longueurs d'ondes en même temps, à chaque longueur d'onde correspond un micro-canal [21]. A l'issue des signaux lumineux enregistrés par la CCD, un assemblage direct est effectué en fonction de la longueur d'onde, soit de façon linéaire, soit de façon matricielle (1024 éléments) pour une acquisition vers un ordinateur.

Le procédé utilisé peut être le même que celui des caméras CCD (cas du LabRAM 010). L'ordinateur permet, entre autre, de coordonner les mesures effectuées entre elles. Le développement récent des caméras CCD à deux dimensions ouvre de nouvelles possibilités, par exemple, le multiplexage spatial et en fréquence ou le multiplexage en temps et en fréquence [26]. L'interface des spectromètres avec les ordinateurs a considérablement amélioré l'acquisition des données : discrimination de la fluorescence, accumulation de spectres, spectres différences,...etc. [23,25].

#### IV – CONCLUSION PARTIELLE

La convergence de nombreux progrès en optique, en microélectronique et en informatique, a permis de se libérer des limitations jusque là reprochées à la technique de diffusion Raman [28,29]. Elle s'est traduite par la mise au point de spectromètres de hautes performances donnant accès à un vaste champ d'applications. La spectroscopie Raman est devenue une technique optique non destructive qui se satisfait d'échantillons de très petite taille (de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ ). Par ailleurs, la gamme actuelle des rayonnements d'excitation permet le plus souvent de s'affranchir du problème de la fluorescence (souvent superposée au signal Raman), et il est possible de travailler sans préparation particulière de l'échantillon. Les applications sont nombreuses, même dans des milieux peu accessibles.

---

<sup>15</sup> L'émission Raman est un processus à rendement très faible où  $\sim 1/10^6$  [9,24] photons interagissent efficacement pour donner naissance à l'effet Raman, donc collecter un maximum de photons permet de maximiser la sensibilité de l'instrument.

## Références bibliographiques

- [1] I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, “*Handbook of Raman spectroscopy*” ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc – New York (2001)
- [2] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “*A new type of secondary radiation*”, *Nature* **121**, 501 (1928)
- [3] E. Schuller, R. Claus, H.J. Falge and G. Borstel, “*Comparative FTR-and Raman spectroscopic studies of fundamental mode frequencies in LiNbO<sub>3</sub> and the present limit of oblique phonon dispersion analysis*” *Z. Naturforsch.* **32**, 47 (1977)
- [4] P.J. Caspers, G.W. Luccassen, R. Wolthuis, H.A. Bruining and G.J. Puppels, “*In vitro and in Vivo Raman spectroscopy of human skins*” *Biospectroscopy* **4**, S31 (1998)
- [5] A. Cvetkovic, A.J.J. Straathof, D.N. Hanlon, S. Van Der Zwaag, R. Krishna and L.A.M. Van Der Wielen, “*Quantifying anisotropic solute transport in protein crystals using 3-D laser scanning confocale microscopy visualisation*” *Biotechn. Bioeng.* **86**, 389 (2004)
- [6] MIT: research in biomedical optics, “*Raman spectroscopy for measurement of blood analytes*” Web Site: [http://web.mit.edu/spectroscopy/research/biomedresearch/Raman\\_blood.html](http://web.mit.edu/spectroscopy/research/biomedresearch/Raman_blood.html)
- [7] Philips Research Press Release, “*Philips demonstrates biosensor technologies for high-sensitivity molecular diagnostics*” Web site: <http://www.research.philips.com/newscenter/archive/2005/051020-biosensors.html>
- [8] J.P. Pawley, Edt., “*Handbook of biological confocal microscopy*” ISBN: 0306448262, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer (1995)
- [9] D. A. Long, “*Raman spectroscopy*” ISBN: 0070386757, McGraw-Hill, New York (1977)
- [10] G.P. Srivastava, “*The physics of phonons*” ISBN: 0-85274-153-7, Adam Hilger – IOP Publishing Ltd (1990)
- [11] R. Poilblanc et F. Crasnier, “*Spectroscopies Infrarouge et Raman*” ISBN : 2-86883-744-1, EDP Sciences (2006)
- [12] R. Loudon, “*The Raman effect in crystals*” *Adv. Phys.* **13**, 423 (1964)
- [13] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhamelincourt et F. Fillaux, “*Spectrométrie Raman*” *Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, **P 2 865** – 1 (1999)
- [14] P. Colombar, “*Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes*” *Techniques de l’Ingénieur, Traité Etude et propriétés des Matériaux – Recherche et Innovation*, **RE 5** – 1 (2002)
- [15] X. Yang, G. Lan, B. Li and H. Wang, “*Raman spectra and directional dispersion in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” *phys. stat. sol. (b)* **141**, 287 (1987)
- [16] T.C. Damen, S.P.S. Porto and B. Tell, “*Raman effect in Zinc oxide*” *Phys. Rev.* **142**, 570 (1966)
- [17] A. Anderson, “*The Raman effect – Volume 1: Principles*” ISBN: 0-8247-1014-2, Mercel Dekker, Inc. – New York (1971)
- [18] G. Goudec and P. Colombar, “*Raman spectroscopy of nanomaterials : how spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties*” *Prog. Crystal Growth Character. Mater.* **53**, 1 (2007)
- [19] I. Jankowska-Sumara, G.E. Kugel, K. Roleder and J. Dec, “*Raman scattering in pure and Ti-doped PbHfO<sub>3</sub> antiferroelectric crystals*” *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 3957 (1995)
- [20] S.M. Cho, J.H. Park and H.M. Jang, “*Subpeak structure of the lowest-frequency E-symmetry transverse optical phonon in Ba-doped PbTiO<sub>3</sub> single crystals*” *J. Appl. Phys.* **94**, 1948 (2003)
- [21] NTE de l’Université de Lyon 1, Site Internet : <http://nte-serveur.univ-lyon1.fr/NTE/spectroscopie/>
- [22] E. Da Silva, “*Dilor confocal laser Raman – User Manual*” Dilor-Lille (France) (1991)
- [23] Horiba-Jobin Yvon, Rubrique : références scientifiques, Site Internet : <http://www.jobinyvon.fr/>
- [24] J.F. James and R.S. Sternerg, “*The design of optical spectrometers*” Butler and Tanner Ltd – Frome and London (1969)
- [25] Kaiser Optical Systems, Inc., Site Internet : <http://www.kosi.com/>
- [26] “*LabRAM user manual*”, **ISA** : Dilor - Jobin Yvon – Spex
- [27] Olympus, Site Internet : <http://www.olympusconfocal.com/>
- [28] J.-Y. Coutois, “*Optique non linéaire*” *Optique : Collection de la société française d’optique – Volume consulté : Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*, Site Internet : <http://www.bibsciences.org/index.php>
- [29] M. Schmitt and J. Popp, “*Raman spectroscopy at the beginning of the twenty-first century*” *J. Raman Spectrosc.* **37**, 20 (2006)



## LES STRUCTURES PPLN

---

### *Sommaire*

---

I – Introduction.....	43
II - Généralités.....	43
II.1 – Renversement de domaines ferroélectriques	
II.2 – Conversion de fréquence et accord de phase	
II.3 – Accord de phase par biréfringence (BPM)	
III – Le quasi-accord de phase (QPM).....	49
III.1 – Effet des parois de domaines sur la SHG	
III.2 – Limitations du QPM	
IV – Fabrication, analyse et caractérisation de PPLN.....	55
IV.1 – Inversion de domaines durant la croissance	
IV.2 – Inversion de domaines après croissance	
IV.3 – Analyse et caractérisation de domaines – parois de domaines	
V – Conclusion partielle.....	60
Références bibliographiques.....	61



## I – INTRODUCTION

Nous présentons ici le processus de reversement de domaines qui mène à la réorientation de tous les domaines ferroélectriques dans une direction de polarisation dans le niobate de lithium périodiquement polarisé (PPLN). Il s'agit, plus exactement, d'un renversement périodique de la polarisation spontanée<sup>1</sup>  $P_s$  qui est une technique pour palier au désaccord de phase<sup>2</sup> d'interactions non-linéaires (NL). Ceci implique un processus qui génère un renversement périodique du signe du coefficient NL. Un processus de renversement de domaines requiert une optimisation pour chaque type de cristal, et ceci peut impliquer de nombreuses technologies. Les propriétés cristallines telle que la stoechiométrie, la distribution de défauts, ainsi que la conductivité, les caractéristiques des impulsions électriques appliquées (amplitude, forme, et durée), les conditions de température, de pression, et la nature des électrodes, affectent le processus de renversement de  $P_s$ , et par conséquent, la valeur expérimentale du champ coercitif.

Le présent chapitre permet d'introduire le besoin de contrôle de structures PPLN, en particulier par l'analyse par spectroscopie Raman. Le concept de base de l'accord de phase dans ce type de structures, les techniques permettant leur obtention, ainsi que les méthodes disponibles pour leur analyse sont décrits ou cités successivement.

## II – GÉNÉRALITÉS

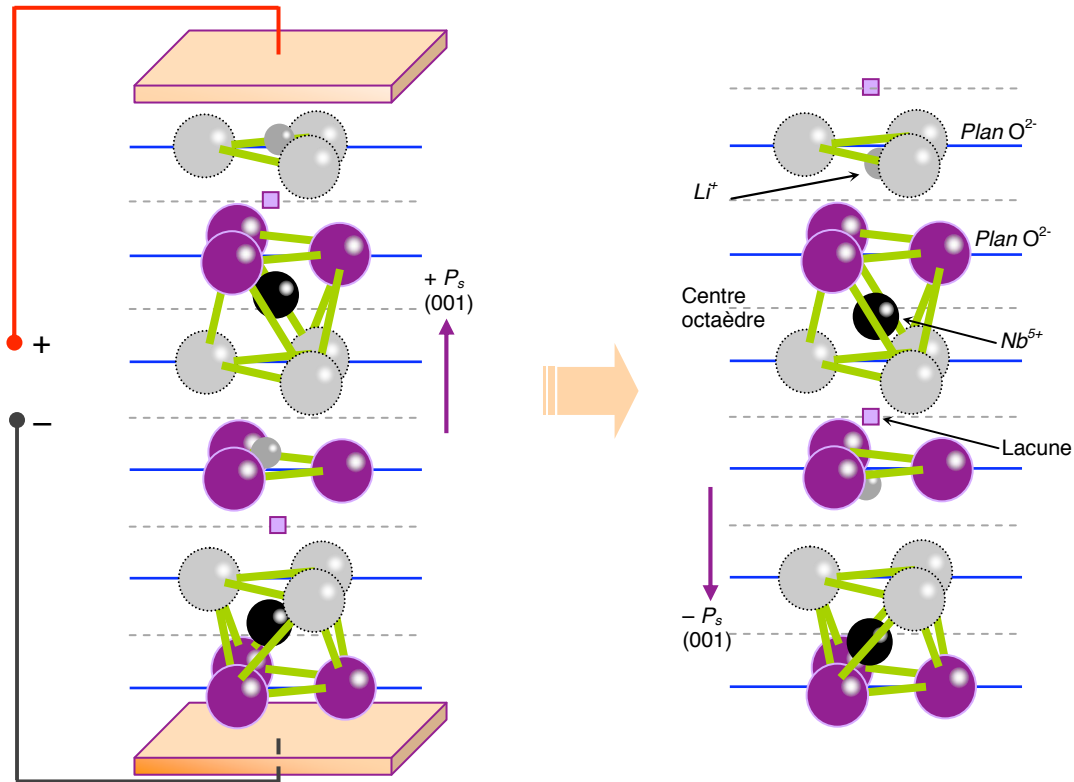
### II.1 – Renversement de domaines ferroélectriques

Un domaine ferroélectrique est une région macroscopique, homogène dans le cristal ferroélectrique, dans laquelle la direction de la polarisation spontanée diffère de celle des domaines adjacents. La paroi de domaines est la frontière séparant deux domaines adjacents [1,2]. Elle peut être en mouvement lors de la croissance ou du rétrécissement de domaines [3]. Les parois de domaines et leurs mouvements n'affectent pas le réseau cristallin, si ce n'est une certaine contrainte qui s'exerce de part et d'autre. Néanmoins, la structure et la nature de ces domaines ont un effet considérable sur la boucle d'hystérésis de polarisation par le champ électrique (se reporter au § III.1 du [Chap. A1](#)).

---

<sup>1</sup> Définit l'orientation d'un domaine ferroélectrique.

<sup>2</sup> Pour cause de dispersion, les vitesses de phase des ondes fondamentale et de seconde harmonique ne sont jamais égales.



**Fig. A3.1** – L'application d'un champ électrique externe déplace les ions  $\text{Li}^+$  et  $\text{Nb}^{5+}$  vers les positions opposées du réseau et l'inversion de polarisation suit [4].

Le renversement de  $P_s$  [4] (Fig. A3.1) est connu pour s'établir en un processus à deux étapes [5]. Tout d'abord, la nucléation (point de naissance) des domaines apparaît à des positions un peu particulières (sites de nucléation), ou par quelques irrégularités locales comme un défaut qui la favorise, à la face polaire du cristal. En second lieu, les domaines inversés s'étendent latéralement, sur une face polaire  $z$ , à travers le mouvement des parois de domaines. Les processus de nucléation et la croissance de domaines ne sont toujours pas complètement compris, mais il est établi l'existence de couches de charges d'espace près de la surface du cristal qui induisent des champs électriques dans le cristal. La force de ces champs n'est pas suffisamment importante pour générer le processus d'inversion directement, mais peut contribuer au renversement de polarisation et au processus de nucléation lorsqu'un champ électrique externe est appliqué. Les nucléations initiales sont distribuées aléatoirement dans l'espace et le temps, ce qui les rend difficiles à contrôler. Il faut pour cela calculer le taux du renversement de polarisation, la croissance d'une paroi de domaine et ses mouvements [5,6].

La Fig. A3.2 montre un schéma possible des états d'équilibre d'un défaut complexe (se reporter au § II.3 du Chap. A1) pour un domaine vierge et renversé. Au-delà d'un renversement de domaines, le défaut anti-site  $\text{Nb}_{\text{Li}}$  se déplace pour se faire un chemin entre les trois atomes

d'oxygènes serrés du plan adjacent. Les lacunes de Li autour du défaut original en Fig. A3.2.a ont besoin d'un réarrangement autour de la nouvelle position de l'anti-site afin d'atteindre un état d'équilibre stable pour le défaut (Fig. A3.2.c). A température ambiante, un manque de la mobilité du Li peut donner l'état frustré du défaut complexe comme montré en Fig. A3.2.b, qui peut être soulagé vers l'état (c) après un recuit vers une température élevée. Néanmoins, comme montré par Nassau et Lines [7], la présence de deux ions Nb dans des octaèdres d'oxygènes adjacents peut être énergétiquement non favorable dû à la charge positive dense autour de la précipitation. Ils proposèrent donc un empilement de faute de lacunes dans la structure.

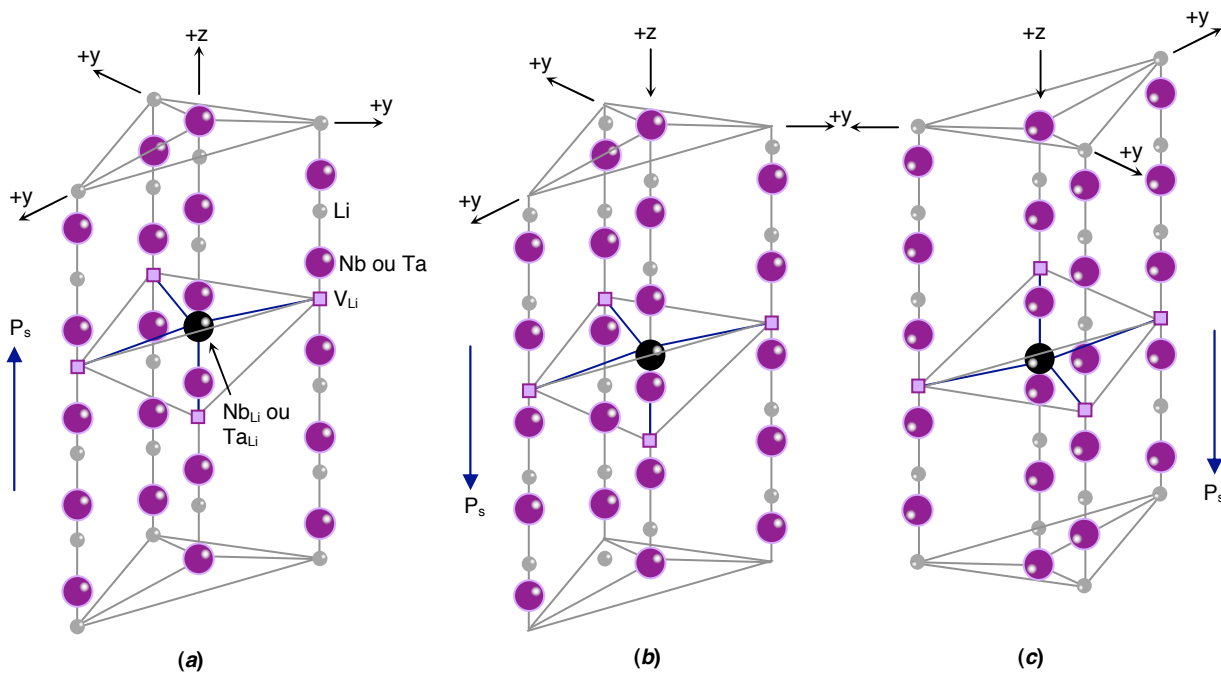


Fig. A3.2 – Schéma des défauts dipolaires dans du LN non stœchiométrique à température ambiante [8].

## II.2 – Conversion de fréquence et accord de phase

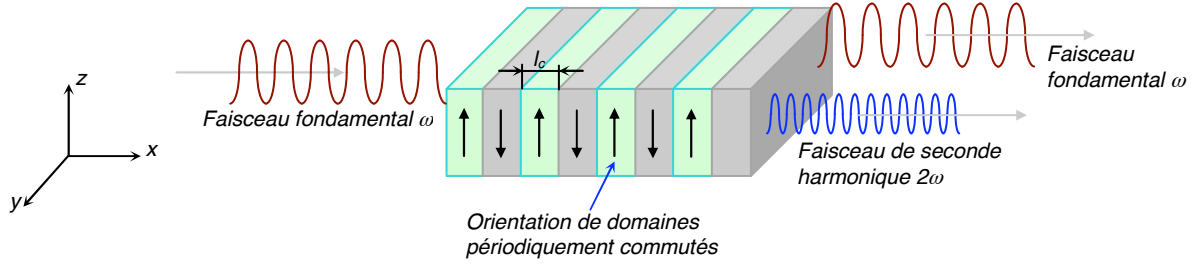
Nous pouvons utiliser les matériaux NL pour générer des ondes électromagnétiques (EM) avec de nouvelles fréquences. Pour obtenir une conversion significative des ondes incidentes vers les nouvelles ondes, l'énergie et le moment doivent être conservés.

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2 \quad (\text{Conservation d'énergie}), \quad (1)$$

$$\hbar\vec{k}_3 = \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2 \quad (\text{Conservation du moment}), \quad (2)$$

où  $\vec{k}$  décrit le vecteur de propagation d'une onde,  $\hbar = h / 2\pi$  ( $h$  est la constante de Planck), et  $|\vec{k}| = n\omega/c$ . Comme l'indice de réfraction est fonction de la fréquence, et ainsi, la dispersion normale  $n$  croît avec la fréquence, ceci va empêcher la conservation du moment (ou l'accord de phase) et

induire la présence de trois ondes interagissant entre elles, se propageant à travers le matériau à des vitesses différentes. Ce désaccord de phase est une difficulté inhérente aux processus de conversion de fréquence. Fort heureusement, deux techniques – l'accord de phase par biréfringence (BPM) et le quasi-accord de phase (QPM) (Fig. A3.3) – ont été développées pour obtenir une conversion de fréquence efficace.



**Fig. A3.3** – Modulation périodique du coefficient NL dans un cristal PPLN, cas du QPM. La fréquence  $2\omega$  est celle de l'onde de seconde harmonique.

Le signe du coefficient non-linéaire détermine le sens de la polarisation, et l'efficacité totale d'une telle génération d'harmonique est donnée par [9-12]:

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = 2 \left( \frac{\mu}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d^2 l^2}{n^3} \left[ \frac{\sin^2(\Delta k l / 2)}{(\Delta k l / 2)^2} \right] \frac{P_\omega}{A} \\ &= 2 \left( \frac{\mu}{\epsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d^2 l^2}{n^3} \frac{P_\omega}{A} \sin^2(\Delta k l / 2), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\text{où : } \Delta k = k_{2\omega} - 2k_\omega = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{2\omega} - n_\omega), \quad (4)$$

où  $P_\omega$  et  $\vec{k}_\omega$  sont respectivement la puissance et le vecteur d'onde de l'onde fondamentale dans le milieu considéré<sup>3</sup>,  $d$  le coefficient NL,  $l$  la distance d'interaction,  $n^3 = n_\omega^2 n_{2\omega}$  l'indice de réfraction, et  $A$  l'aire de la section traversée par le faisceau pompe. Puisque l'efficacité augmente avec la densité de puissance mise en jeu, il serait avantageux de focaliser le faisceau laser avec le cristal. L'expression de l'efficacité est meilleure lorsque  $\Delta k = 0$ , ce qui peut avoir lieu uniquement si  $2k(\omega) = k(2\omega)$  (conservation du moment). L'échec dans la minimisation de  $\Delta k$  signifie qu'il y aurait une interférence destructive entre les ondelettes générées à différents points dans le cristal. La puissance  $P_{2\omega}$  oscille le long de la distance d'interaction avec un pas fonction de  $\sin^2(\Delta k l / 2)$ . Lorsque  $\Delta k l = \pi$ , l'interaction a lieu sur une longueur dite de cohérence, et partant de Eqn. 4, elle est donnée par :

<sup>3</sup> Où l'indice  $2\omega$  fait référence à la seconde harmonique.



$$\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = \frac{2\omega}{c}(n_{2\omega} - n_\omega) \Rightarrow$$

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\pi c}{\omega(n_{2\omega} - n_\omega)} = \frac{\lambda_\omega}{4(n_{2\omega} - n_\omega)}, \quad (5)$$

c'est une longueur qui donne la dimension critique pour l'accord de phase, et représente du coup la longueur maximale du cristal qui est utile pour obtenir un maximum pour la SHG. La longueur de cohérence est aussi définie comme la longueur au-delà de laquelle la puissance en seconde harmonique cesse d'augmenter en raison des interférences destructives entre les faisceaux engendrés au point  $z$  (direction de propagation). Ce phénomène limite fortement l'épaisseur utilisable pour le cristal NL et donc la quantité d'énergie SHG engendrée. Pour obtenir un taux de conversion optimal, il est nécessaire de s'affranchir de ce processus en se plaçant dans la condition  $\Delta k = 0$  ( $k_{2\omega} = 2k_\omega$ , soit  $n_{2\omega} = n_\omega$ ) comme décrit ci-dessus. Une condition qui n'est pas réalisée naturellement dans le matériau en raison de la dispersion chromatique.

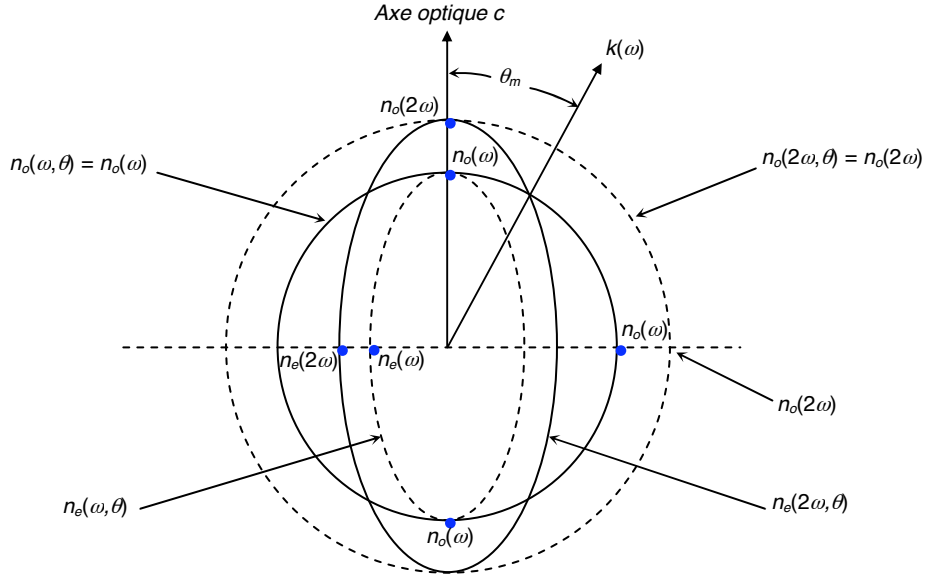
### II.3 – Accord de phase par biréfringence (BPM)

En référence aux données de dispersion pour LN, on peut utiliser la biréfringence naturelle (Fig. A3.4) afin d'égaliser les indices de réfraction  $n_o$  et  $n_e$  (voir § II.2) pour deux polarisations de la lumière [10] dont les longueurs d'onde diffèrent d'un facteur de deux. En pratique, l'accord de phase par biréfringence (BPM) peut être réalisé si on tourne le cristal de sorte que, utilisant les ellipsoïdes des indices, la direction de propagation de l'onde pompe soit au bon angle par rapport à l'axe optique. Une autre façon d'aboutir à un accord de phase est d'utiliser la dépendance en température de l'indice de réfraction [5]. Par exemple, les dépendances en température de l'indice de réfraction sont données par les équations de Sellmeier, revues par Schlarb et Betzler [13]. Pour le cas d'un cristal LN de composition congruente, à température ambiante, les indices de réfraction sont donnés par (se reporter au Chap. A1) :

$$n_o^2 = \frac{4.4677632 \cdot 10^{-5}}{(223.219)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{3.82508 \cdot 10^{-7}}{(260.26)^{-2} - \lambda^{-2}} - 3.6340 \cdot 10^{-8} \lambda^2 + 2.6613, \quad (6.a)$$

$$n_e^2 = \frac{3.8913476 \cdot 10^{-5}}{(218.203)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{1.16396 \cdot 10^{-6}}{(250.847)^{-2} - \lambda^{-2}} - 3.0998 \cdot 10^{-8} \lambda^2 + 2.6613, \quad (6.b)$$

où  $\lambda$  est la longueur d'onde en nanomètres. Comme exemple donné en Fig. A3.4, par une longueur d'onde fondamentale de 1068 nm, on trouve un des accords de phase à 534 nm :  $n_e^{(534)} = n_o^{(1068)} \cong 2.23$ .



**Fig. A3.4** – Surfaces d'indices normales pour des rayons ordinaire et extraordinaire dans un cristal uniaxe négatif [10].

Pour illustrer le point d'angle  $\theta$  qui satisfait à l'équation de conservation du moment :  $n_0^\omega = n_e^{2\omega}(\theta)$  (Fig. A3.4), on peut considérer la dépendance de l'indice de réfraction  $n_e$  de l'onde extraordinaire, dans ce même cristal uniaxe négatif, sur cet angle entre la direction de propagation et l'axe optique  $z$ . L'indice propre extraordinaire est alors donné par [10]:

$$\frac{1}{n_e^2(\theta)} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2}. \quad (7)$$

Si  $n_e^{2\omega} < n_o^\omega$ , il existe un angle  $\theta_m$  auquel  $n_e(2\omega, \theta_m) = n_o(\omega)$ . Cet angle qui procure une solution d'accord de phase parfait est donné comme suit :

$$\frac{\cos^2 \theta_m}{n_o^2(2\omega)} + \frac{\sin^2 \theta_m}{n_e^2(2\omega)} = \frac{1}{n_o^2(\omega)} \Rightarrow \sin^2 \theta_m = \frac{n_o^{-2}(\omega) - n_o^{-2}(2\omega)}{n_e^{-2}(2\omega) - n_o^{-2}(2\omega)}. \quad (8)$$

Néanmoins, l'existence d'une solution réelle d'accord de phase pour  $\theta_m$  dépend des détails de la dispersion du matériau particulier à utiliser. Ainsi, la technique BPM peut ne pas être toujours possible. Et l'amplitude du coefficient non-linéaire  $d_{eff}$  dépend de la direction de propagation à travers le cristal. Pour LN avec un groupe ponctuel  $3m$ , on a [14,15]:

$$d_{eff} = d_{31} \sin \theta_m - d_{22} \cos \theta_m \sin 3\phi, \quad (9)$$

où  $d_{31}$  et  $d_{22}$  sont des coefficients NL, éléments contractés du tenseur  $\tilde{d}$  et  $\phi$  est l'angle de propagation relativement à l'axe cristallographique  $x$  dans le plan  $x$ - $y$ . Pour LN, on rappellera que l'élément  $d_{33}$  est 5 fois supérieur à  $d_{31}$  et 10 fois supérieur à  $d_{22}$ . En outre, la technique BPM permet une longueur d'interaction limitée comparée à la technique du QPM.

### III – LE QUASI-ACCORD DE PHASE

En 1962, Armstrong *et al.* [16] proposèrent le quasi-accord de phase (QPM) comme un moyen pour accomplir une haute conversion de fréquence utilisant une structure périodiquement polarisée. Pour comprendre la raison de cette terminologie, considérons ce qui se produit si l'accord de phase n'est pas parfait :

$$\begin{aligned}\Delta k &= k_3 - k_1 - k_2 \\ &= k(2\omega) - 2k(\omega) \neq 0.\end{aligned}\quad (10)$$

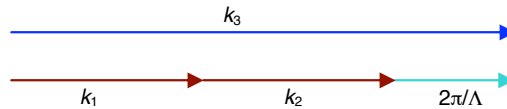


Fig. A3.5 – Diagramme de quasi-accord de phase.

où  $k_1$  et  $k_2$  sont les ondes fondamentales et  $k_3$  l'onde générée. Le QPM est une technique spécifique pour permettre des résultats similaires comme pour l'accord de phase d'interactions non-linéaires (NL). A la place d'un cristal NL homogène, un matériau avec des propriétés NL modulées le long de la direction de propagation est utilisé (PPLN par exemple). L'idée essentielle est de permettre la compensation du désaccord de phase sur une certaine distance de propagation  $l_c$ , mais aussi d'inverser (ou interrompre) l'interaction NL à des positions où l'interaction prendrait place avec la mauvaise direction de conversion.

Comparé au cas de l'accord de phase parfait (BPM), le QPM permet une efficacité de conversion moins importante si le coefficient NL utilisé est le même : la non-linéarité effective  $d_{eff}$  est réduite par un facteur de  $2/\pi$ . Néanmoins, le QPM permet l'utilisation de la même direction de polarisation pour les ondes fondamentales et harmoniques, et ceci correspond le plus souvent à l'utilisation de l'élément le plus important du tenseur NL. En fait, l'efficacité de conversion peut être considérablement plus grande que dans le cas du BPM avec des efficacités de conversion 20 fois supérieures. Prenons l'exemple du LN où l'on utilise le coefficient  $d_{31} = 4.35$  pm/V, lorsque le QPM normalement utilise le plus grand élément  $d_{33} = 27$  pm/V qui correspond à 17 pm/V (valeur effective) prenant en compte le facteur mentionné ci-avant.

Le QPM est actuellement très utilisé dans le doublage de fréquences (sources laser verte et bleue) et pour des dispositifs paramétriques tel que les oscillateurs paramétriques optiques (OPO). Les meilleurs candidats pour le QPM sont les cristaux inorganiques à bande interdite large tels que LN, LT, KTP, mais aussi les matériaux organiques très transparents, stables au dommage optique, et possédant de grands coefficients NL [9]. L'équation d'accord de phase pour

le QPM avec les polarisations des trois ondes d'interaction parallèles et colinéaires en propagation devient :

$$\Delta k = k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{\pi}{l_c} = \frac{2\pi}{\Lambda}, \quad (11)$$

où  $\Lambda$  est le pas de commutation des domaines ferroélectriques. En doublage de fréquences, des périodes (du réseaux PP) typiques pour les OPO pompés par un laser (à  $1.064 \mu\text{m}$ ) pour produire des longueurs d'onde dans le mi-IR (à  $\sim 3\text{-}4 \mu\text{m}$ ) sont de l'ordre de  $25\text{-}30 \mu\text{m}$ . Les périodes deviennent très petites (juste quelques microns) pour la conversion vers les fréquences bleues et ultraviolettes.

Etant donné que les vecteurs d'onde  $\vec{k}$  ( $k = 2\pi / \lambda$ ) des ondes interagissant entre elles dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$  (les indices de réfraction aussi), la différence dans les vitesses de phase des champs à fréquences différentes peut produire un désaccord de phase qui peut, sérieusement, limiter l'efficacité de conversion de la puissance et de la longueur d'interaction effective pour les dispositifs NL. Si on veut augmenter l'efficacité de conversion  $\eta_{SHG}$  (Eqn. 3), on a besoin de maximiser tous les termes exprimant ce rapport. Le BPM dans beaucoup de matériaux mène à des dispositifs NL intéressants, mais possède ses propres limitations, particulièrement pour la génération de longueurs d'onde dans la région de moyen infrarouge, dû au fait que très peu de matériaux NL sont transparents, ou de phases accordables, pour des longueurs d'ondes supérieures à  $4 \mu\text{m}$  [17]. Néanmoins, une interaction NL efficace est possible si un vecteur additionnel peut être introduit exprimant le désaccord en vecteur d'onde afin de garder  $\Delta k = k_g$  (autrement,  $\Delta k' = \Delta k - k_g = 0$ ) pour toute interaction de n'importe quel triplet d'ondes. Ainsi, le désaccord de phase peut être rectifié<sup>4</sup> en introduisant un vecteur additionnel  $k_g$  à travers le renversement périodique de la polarisation spontanée du cristal NL et la SHG va continuer à se construire à travers la totalité de la longueur considérée :

$$\Delta k' = k_{2\omega} - 2k_{\omega} - k_g. \quad (12)$$

Le  $m^{\text{ième}}$  vecteur d'onde  $k_m$  relatif au pas de réseau est donné par [18]:

$$k_m = mk_g = \frac{2\pi m}{\Lambda}, \quad (13)$$

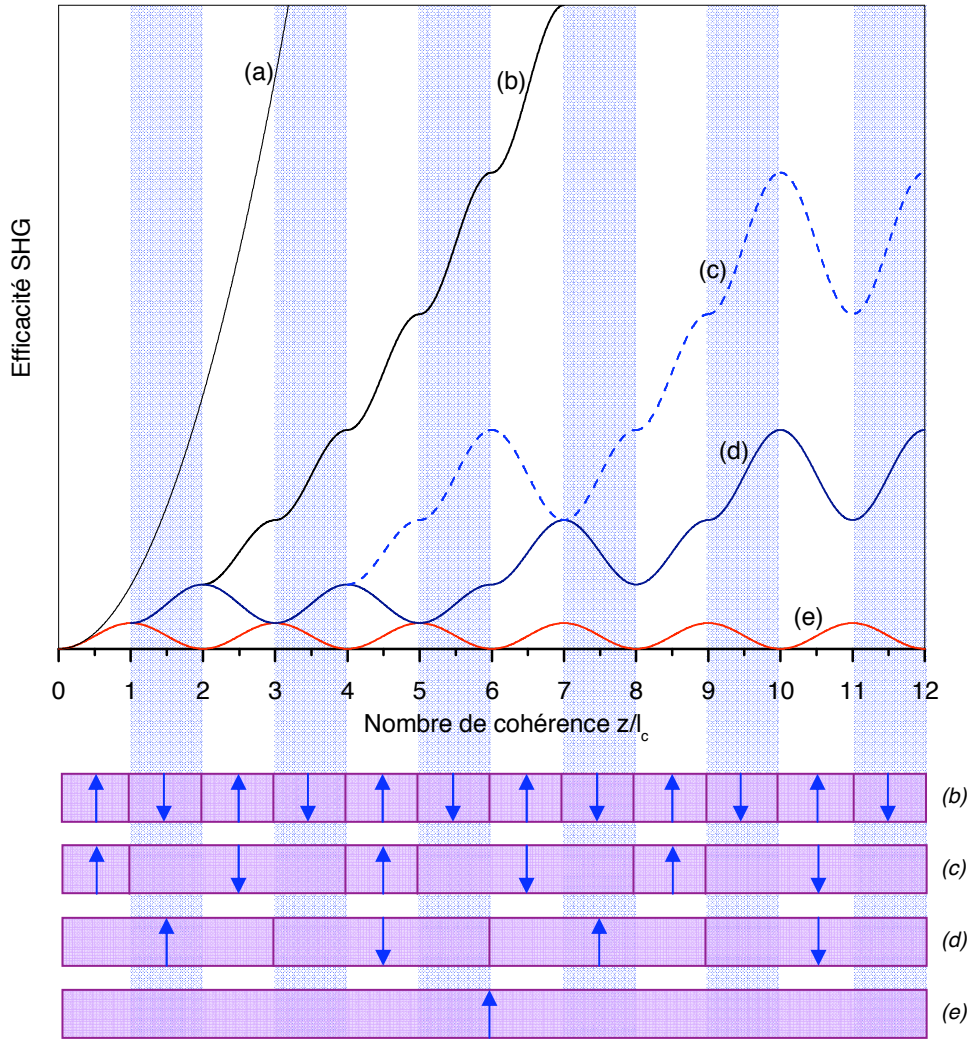
$$\Lambda = \frac{\lambda_0 m}{2(n_{2\omega} - n_{\omega})} = 2ml_c, \quad (14)$$

<sup>4</sup> C'est le vecteur de phase  $k_g$ , proche ou égal à  $\Delta k$ , qui ramène l'interaction NL en phase :  $\Delta k = 0$ .

où le facteur  $m$  représente l'ordre du processus du QPM. Ainsi, la période du réseau peut être choisie pour compenser le désaccord de phase (Fig. A3.6). On trouve que le champ électrique de seconde harmonique, à la fin d'un cristal de longueur  $L$ , est donné par [18]:

$$E_L(2\omega) = \Gamma \int_0^L d(z) \cdot e^{-i\Delta k z} dz, \tag{15.a}$$

$$\text{avec : } \Gamma = -i\omega \sqrt{\frac{\mu_0 \varepsilon_0}{\varepsilon_r}} E^2(\omega), \tag{15.b}$$



**Fig. A3.6** – Efficacité de conversion de SHG sous différents ordre de QPM, où  $z$  est la position dans le cristal,  $l_c$  est la longueur de cohérence du processus de 1<sup>er</sup> ordre [19]: (b) premier ordre, (c) second ordre avec un rapport cyclique de 25%, (d) troisième ordre, (e) désaccord de phase, et (a) accord de phase par biréfringence dans un cristal mono-domaine.

où, considérant l'approche de la transformée de Fourier avec la forme normalisée du coefficient NL  $d(z)$ , on a :

$$d(z) = g(z) \cdot d_{eff}, \tag{16}$$

et en laissant  $g(z)$  varier entre  $-1$  et  $1$  pour  $0 < z < L$ , l'Eqn. 15.a peut se mettre sous la forme :

$$E(2\omega) = \Gamma d_{eff} L G(\Delta k), \quad (17)$$

où le terme  $G(\Delta k)$ , transformée de Fourier de  $g(z)$ , est donné par :

$$G(\Delta k) = \frac{1}{L} \int_0^L g(z) \cdot e^{(-i\Delta k)z} dz. \quad (18)$$

Mais dans le cas d'un accord de phase conventionnel (BPM) :  $\Delta k = 0$ , l'intégrale est triviale, et on trouve que le champ de seconde harmonique est donné par :

$$E_L(2\omega) = \Gamma d_{eff} L. \quad (19)$$

Dès lors que  $G$  est une fonction de  $\Delta k$ , on réfère  $G(\Delta k)$  comme la fonction du désaccord. Comparant les Eqns. 17 et 19, on voit que l'amplitude de la fonction de désaccord, qui est  $\leq 1$ , représente la réduction dans la non-linéarité effective comparée à un milieu accordé en phase. Et, donc, si  $g(z)$  est une fonction périodique en  $z$  avec une période  $\Lambda$ , i.e. :

$$g(z) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} G_m \cdot e^{ik_g z}, \quad (20)$$

dont le  $m^{\text{ième}}$  pas du réseau  $k_m$  était exprimé en fonction de  $\Lambda$  et  $k_g$  dans l'Eqn. 13. L'intégrale en Eqn. 18 est dominée par la contribution de ce  $m^{\text{ième}}$  terme, et l'Eqn 17 peut être réécrite comme ceci :

$$E_{2\omega} \approx i e^{\frac{\Delta k'}{2}} \Gamma d_Q L \operatorname{sinc}\left(\frac{\Delta k' L}{2}\right), \quad (21)$$

où  $d_Q = d_{eff} G_m$  est l'amplitude de l'harmonique pertinente de  $d(z)$ , et  $\Delta k' \equiv k_3 - 2k_1 - k_g$ . Si on fait l'hypothèse que le  $m^{\text{ième}}$  terme de la série de Fourier soit en accord de phase :  $\Delta k' = \Delta k - k_g = 0$ , alors le coefficient de Fourier peut être exprimé par [18]:

$$G_m = \frac{2}{m\pi} \sin(m\pi \cdot D), \quad (22)$$

avec  $D$  (largeur d'un domaine vierge/ $\Lambda$ ) comme rapport cyclique de la période (ou pas) du réseau. Un rapport cyclique optimal est obtenu pour  $m$  impair, et vaut 50 % [18]. Il y a plus d'un rapport cyclique optimal qui maximise  $G_m$ , et ce d'autant plus que  $m$  augmente. Le fait que l'optimum  $\Lambda$  pour  $m = 2$  est 25 % ou 75 %, correspond à des domaines alternés de  $l_c$  et  $3l_c$ . Et dès lors que  $d_Q = d_{eff} G_m$ , on trouve qu'à un  $D$  optimal, le coefficient  $G_m$  est maximisé pour :

$$d_Q^{max} = \frac{2d_{eff}}{m\pi}, \quad (23)$$

d'où la démonstration que l'efficacité de conversion est réduite d'un facteur  $(2/m\pi)^2$  comparé à une interaction d'accord de phase conventionnelle qui elle est limitée en distance d'interaction.

### III.1 – Effet des parois de domaines sur la SHG

L'onde de seconde harmonique va s'exprimer en terme de :

$$E_{2\omega} \propto l_c e^{i(2k_\omega x - 2\omega t)} . \tag{24}$$

Les conditions aux limites<sup>5</sup> imposées par les équations de Maxwell requièrent qu'une onde libre de seconde harmonique réfractée soit présente dans le cristal. Cette onde, produite à la surface séparant deux domaines adjacents (paroi de domaines), est exprimée par [20]:

$$E_{2\omega} \propto -l_c \frac{n_\omega + 1}{n_{2\omega} + 2} e^{i(k_{2\omega} x - 2\omega t)} , \tag{25}$$

où les quantités  $n_\omega$  et  $n_{2\omega}$  sont les indices de réfraction aux fréquences fondamentale et seconde harmonique, respectivement. Une onde de seconde harmonique réfléchie, de petite amplitude, est aussi générée, mais ne sera pas discutée d'avantage [16,21].  $2k_\omega$  ne sera pas en général égale à  $k_{2\omega}$  (dispersion en fréquences) de sorte que les deux ondes soient déphasées de  $\pi$  à  $x = 0$  (position d'une paroi de domaines), ces ondes voyagent avec des vitesses différentes. L'intensité de la seconde harmonique  $P_{2\omega}$  dans le cristal est le résultat d'interférence entre ces deux ondes, et peut être exprimée par [20]:

$$P_{2\omega} \propto |E_{2\omega} + E_\omega|^2 . \tag{26}$$

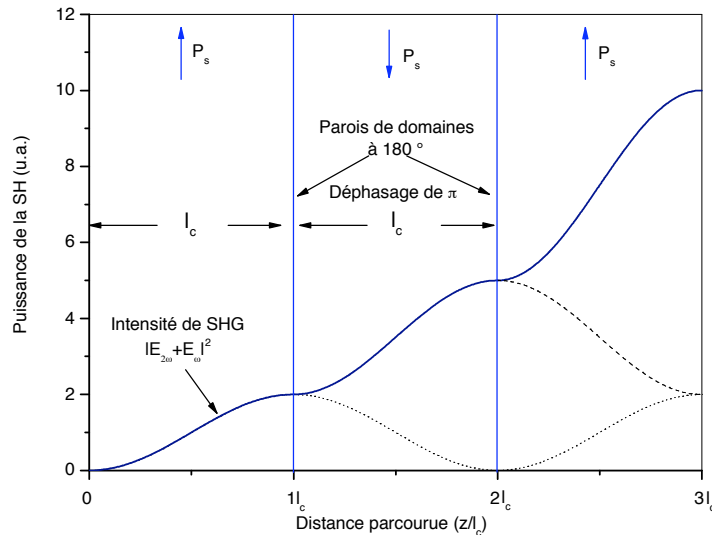


Fig. A3.7 – Illustration de l'augmentation de SHG due à la présence d'une paroi de domaines [20].

Cette intensité est essentiellement zéro à  $x = 0$ , et l'intensité maximale apparaît pour une première fois à  $x = l_c$ , où les deux ondes sont en phase. Les minima apparaissent à des multiples paires de  $l_c$ . L'onde  $E_{2\omega}$  sera déphasée de  $\pi$  en passant une paroi de domaines. L'effet de cette paroi sur

<sup>5</sup> Les composantes tangentielle de  $E$  et  $H$  doivent être continues à travers la surface du cristal

L'onde libre est déterminé par la condition que les composantes tangentielles des champs  $E$  et  $H$ , à la fréquence  $2\omega$ , doivent être continues à travers cette frontière. Pour une paroi placée à  $x = x_0$  ( $x > x_0$ ), l'onde libre change de la forme donnée en Eqn. 25 pour donner [20]:

$$-l_c \left[ \frac{(n_\omega + 1)}{(n_{2\omega} + 1)} - \frac{(n_\omega + n_{2\omega})}{n_{2\omega}} e^{i(2k_\omega - k_{2\omega})x_0} \right] \times e^{i(k_{2\omega}x - 2\omega t)}. \quad (27)$$

Ainsi, dans le cas d'une onde libre, la paroi de domaines introduit, en général, un changement dans l'amplitude aussi bien que dans la phase. Supposant que la paroi est à une distance  $x_0 = l_c$ , dans un cas où le maximum augmente dans  $E_\omega$ , et de là  $P_{2\omega}$  est obtenu. Chacune de ces parois, proprement placées, permet une augmentation de l'amplitude de l'onde libre par un facteur de  $(n_1 + n_2)/n_2 \approx 2$ . Avec  $N$  parois de domaines, le facteur en question est de  $[1 + (1 + 2N)^2]/2$  [20]. L'intensité harmonique totale est proportionnelle à  $|E_{2\omega} + E_\omega|^2$ , et est maximale pour un nombre impair de longueurs de cohérence  $l_c$  (minimale pour un nombre impair). Pour  $z < l_c$ , la puissance de seconde harmonique est issue de la fondamentale et est à son maximum pour  $z = l_c$ . Lorsque  $z$  dépasse  $l_c$  (entre  $l_c$  et  $2l_c$ ), la puissance retourne à la fondamentale d'où l'utilité d'une structure périodiquement polarisée tel que le PPLN.

### III.2 – Limitations du QPM

L'utilisation de microstructures dans des interactions NL (QPM) présente des avantages par rapport à la méthode conventionnelle d'accord de phase par biréfringence (BPM) [22]. Toutefois, la fabrication de milieux utiles pour le QPM est limitée par l'effet des imperfections dans le schéma du réseau de domaines ferroélectriques [18]. Un problème de fabrication courant est le recouvrement entre domaines voisins, et les paramètres actuels de cristaux périodiquement polarisés possèdent souvent quelques déviations par rapport aux caractéristiques de structures idéales [23]. Si une fraction de domaines nominaux est d'une mauvaise orientation, le pic d'efficacité est réduit comparé à la structure idéale. Ainsi, 5 % de domaines avec la mauvaise orientation réduit l'efficacité de conversion à 81 % de la valeur maximale de départ [18,22]. Le cas d'erreurs aléatoires<sup>6</sup> dans la taille d'un domaine est plus complexe [18]. Deux cas limites peuvent être considérés : (1) « erreurs de période » qui s'accumulent le long du réseau microstructuré, et une longueur  $l_c$  aléatoire qui suit, (2) « erreurs de rapport cyclique » ayant comme conséquence de passer vers des ordres inférieurs dans le QPM (se reporter à la Fig. A3.6) et même de réduire l'efficacité de conversion SHG. L'efficacité de la conversion non-linéaire de

<sup>6</sup> Manque de contrôle dans la fabrication de ces microstructures.



la fréquence d'un dispositif de QPM est donc dépendante de l'homogénéité de la structure de domaines périodiquement polarisés [23,24].

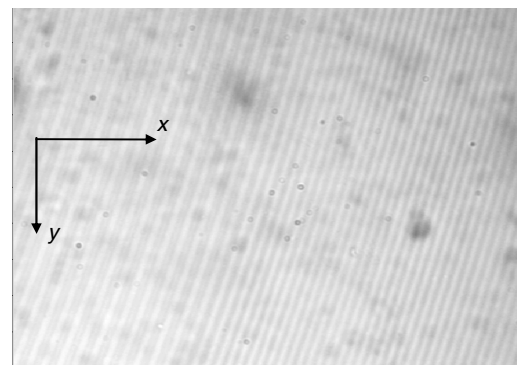
La diminution de l'efficacité de conversion peut être attribuée à l'effet photoréfractif couramment observé dans les volumes des cristaux NL, ce qui se manifeste par la défocalisation du faisceau au fur et à mesure qu'il parcourt le cristal [26]. L'effet photoréfractif est donc préjudiciable pour des applications de conversion non-linéaire de fréquence même s'il est moins présent dans les structures de domaines périodiquement polarisées par rapport à un cristal massif [27]. Et de ce comportement singulier comparé au LN mono-domaine, Podivilov *et al.* [28] concluent que le PPLN serait un matériau non-linéaire original, prometteur pour diverses applications à caractère photoréfractif. L'une des raisons pour lesquelles la résistance à l'endommagement optique peut être revue à la baisse est la distribution inhomogène de l'indice de réfraction sur les parois de domaines [29-31].

#### IV – FABRICATION, ANALYSE ET CARACTERISATION DE PPLN

Les méthodes de fabrication de PPLN requièrent des structures micrométriques uniformes tout en gardant la transparence du matériau, sa NL, et sa résistance aux puissances habituelles. Une variation périodique de l'orientation de l'axe ferroélectrique dans LN peut être réalisée à partir de différentes techniques que l'on peut classer selon les principaux groupes ci-dessous.

##### IV.1 – Inversion de domaines durant la croissance

Le PPLN occupant la totalité d'un volume cristallin peut être généré directement durant la croissance (Fig. A3.8) par la technique Czochralski via l'effet thermoélectrique en décentrant (déplaçant) l'axe de température [32-34], ou via l'application d'un courant modulé à travers l'interface de croissance cristal-bain [35], avec une complexité réduite pour l'aspect technique [36]. Les pas ainsi obtenus sont accentués (maintenus) par l'adjonction de dopants au bain de croissance, en particulier des terres rares telles que Yb et Er [37,38], ou d'autres ions comme Cr et Hf [39]. Ming *et al.* [40] concluent que les structures des domaines ferroélectriques



**Fig. A3.8** – Image sur la face z d'un échantillon PPLN :Er 0.3 mol.%, obtenue par transmission sur un microscope à système confocal Olympus, avec un objectif  $\times 10$ . (Source : M. Bazzan – Padova, Italy)

dépendent du gradient de concentration du soluté (le dopant). Ce fait a été contredit par Bermudez *et al.* [41] qui ont rapporté que la concentration de Nb dans un tel PPLN varie le long de la structure périodique obtenue, lorsque la concentration en dopant d'Er reste constante et que le maximum du niveau de concentration en Nb (et celle des antisites  $Nb_{Li}$ ) correspond à des positions de domaines avec une polarisation  $P_s$  opposée [42]. De plus, Bazzan *et al.* [43] ont démontré que la polarisation n'est presque jamais parallèle à l'orientation des parois de domaines, ceci est sans doute lié à la forme convexe observée de l'interface cristal-bain. Lorsque la forme de cette interface est exactement plane, cela indique un gradient de température moindre en cette zone et les structures périodiques ne peuvent apparaître [41].

En outre, la technique LHPG (*laser-heated pedestal growth*) est commode pour la croissance de cristaux de petits diamètres. De cette technique peuvent être obtenues des fibres et des structures périodiquement polarisées [44-46]. Néanmoins, la technique Czochralski reste la plus utilisée pour la fabrication de PPLN. Par ailleurs, il peut être intéressant de combiner au PPLN l'intérêt propre du dopant. En particulier, l'Erbium est un ion optiquement actif à l'origine d'un nombre considérable de processus optiques utiles [47] (sa propriété la plus importante est de produire un gain optique et une oscillation laser pour des longueurs d'onde autour de  $1.5 \mu\text{m}$ ). D'autres processus tel que le gain optique et la conversion laser vers diverses bandes ont été démontrés [48,49]. L'amélioration de la connaissance sur la formation des PPLN et du processus de préparation donnant des structures dans le volume est primordiale dans le développement ultérieur des dispositifs optiques intégrés.

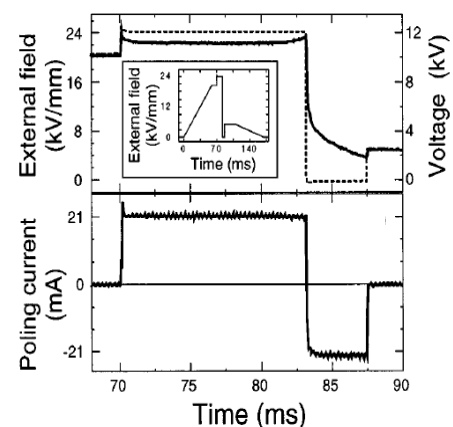
## IV.2 – Inversion de domaines après croissance

Le renversement de polarisation a été étudié par Miller et Savage dès 1959 [50]. Les défauts des cristaux jouent un rôle significatif dans toute restructuration de ce genre de dispositifs, et leur influence a pour origine des défauts ponctuels à l'échelle atomique, tels que les lacunes, les impuretés, ou les défauts étendus comme les dislocations. Pour obtenir une polarisation périodique en surface et en volume dans LN, nombre de traitements ont été tentés impliquant des procédés chimiques de l'application de champs électriques et des variations de la température. La compréhension des processus reste incomplète. La polarisation par champ électrique est considérée comme la plus importante des méthodes établies sous courant électrique pour produire des dispositifs de QPM [51-53]. En effet, les principales avancées dans les dispositifs de QPM ont été accomplies avec cette technique. Pourtant, les ferroélectriques LN et LT ont longtemps été regardés comme des ferroélectriques « gelés » du à l'incapacité de procéder à la commutation de

polarisation à température ambiante [54]. En particulier, la difficulté majeure était due aux grandes valeurs nécessaires du champ coercitif ( $\sim 21 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$  proche de la tension de rupture pour le cas d'un cristal LN congruent) [55]. Pourtant, des scientifiques de la « *Sony Corp.* » ont pu réaliser (en 1993) avec succès une polarisation par champ électrique pulsé pour aboutir à une inversion périodique de domaines (en volume dans LN) à température ambiante [56]. Cette technique a depuis été largement améliorée pour la commutation de polarisation dans les cristaux ferroélectriques caractérisés par un fort champ coercitif [57].

La technique couramment utilisée pour construire un ensemble d'électrodes périodiques sur la surface  $+c$  du cristal consiste en l'application d'une couche photorésistante structurée par lithographie [58]. La nucléation des domaines renversés à  $180^\circ$  peut apparaître en premier lieu sous les électrodes de la face  $+c$  du cristal LN, puis croît le long de l'axe polaire  $c$  [59]. Le champ externe doit être coupé avant la propagation latérale des domaines en dehors des zones définies par les électrodes [59]. Des périodes en dessous de  $3 \mu\text{m}$  ont été obtenues avec cette approche. Récemment, et pour la première fois, de la lumière ultraviolette a été générée dans LN dopé MgO en créant des périodes de domaines de  $1.8 \mu\text{m}$  [60] dont la clé réside en l'application d'impulsions multiples [52] sur un matériau taillé à  $87^\circ$  de la face  $z$ . Néanmoins, les principaux inconvénients de cette technique est l'utilisation d'électrodes structurées qui nécessite l'utilisation de salle blanche pour faire la lithographie, la lourdeur technologique dans la création des ensembles d'électrodes, la nécessité d'utiliser des échantillons d'épaisseurs inférieures au millimètre. De plus, parfois les domaines renversés n'occupent pas la totalité de cette épaisseur. Cette technique a, pour le moment, échoué pour la réalisation des structures de domaines de longueurs sub-micrométriques. Pour surmonter cette limitation, d'autres procédés tels que l'élaboration de domaines par faisceaux de lumière sont actuellement à l'étude [61].

La fabrication des structures fines pour le QPM, avec une période inférieure à  $6 \mu\text{m}$  a nécessité l'introduction du *back-switching* (retour de commutation). Ceci nécessite une forme particulière du champ appliqué, incluant les étapes de croissance directe de domaines, *back-switching*, et stabilisation de la structure des domaines [62]. Puis la tension appliquée est rapidement baissée pour permettre un retour de polarisation spontanée du domaine renversé, comme l'indique la Fig. A3.9. Récemment, Chen *et al.* [63] montrèrent, qu'en utilisant cette



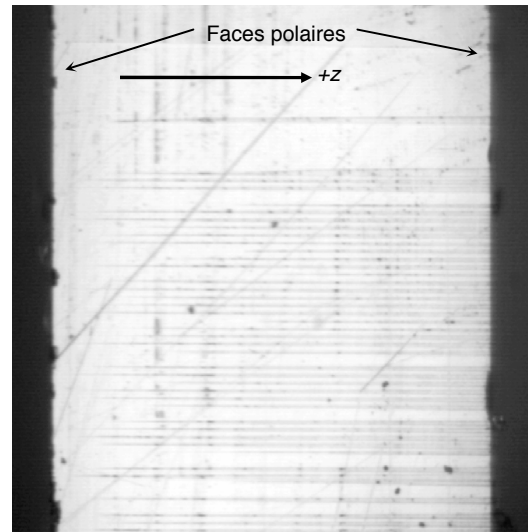
**Fig. A3.9** – Forme de l'impulsion de polarisation et de courants électriques en expérience [62].

technique, il est possible de réaliser des structures submicroniques sur du LN dopé MgO permettant une grande efficacité en SHG. Et il est intéressant de souligner que la multiplication par deux, voire trois, de la fréquence spatiale des domaines pour le QPM prédéfini peut être aussi réalisée par cette technique originale [64].

Outre la polarisation par champ électrique, diverses techniques d'inversion de domaines dans LN, après croissance, sont couramment utilisées et font l'objet d'intenses investigations. Les plus importantes sont [57,65,66]: (1) l'induction de domaines en surface par effet de la température, (2) la radiation électronique, (3) la commutation nano-domaine (notamment, par AFM), (4) inversion de domaines induite par diffusion (Technique de l'échange protonique et technique de l'inter-diffusion de Ti), (5) l'assemblage de domaines anti-parallèles, (6) l'écriture directe de domaines par lumière laser,...etc. Durant les dernières décennies, la structuration de domaines ferroélectriques a fait l'objet de nombreuses recherches, motivées en particulier pour des applications en photonique, comme par exemple le stockage de données [67].

### IV.3 – Analyse et caractérisation de domaines – parois de domaines

La compréhension des mécanismes de formation de domaines n'est pas complètement établie, et ceci limite l'utilisation des PPLN qui nécessite un contrôle rigoureux de la structure pour mieux comprendre et optimiser ces structures, la visualisation de domaines est donc primordiale. Diverses méthodes de caractérisation ont été, ainsi, développées [57,65]. Les méthodes utilisées sont souvent basées sur des observations empiriques et, la plus part du temps, les processus ne sont pas bien compris. Une question primordiale, souvent posée, concerne la taille minimale observable des domaines ferroélectriques. En particulier, en dessous de quelle dimension est ce que la structure de ces domaines reste observable [67]. Un point important est par exemple de connaître l'influence des parois de domaines. En principe, elles sont très abruptes du point de vue atomique [68,69], et leur taille est estimée à quelques périodes de cellules élémentaires.



**Fig. A3.10** – Révélation à l'acide d'une face y de PPLN : MgO, épaisseur en z  $\sim$  500  $\mu$ m.

	Nom de la méthode	Type d'analyse	Résolution latérale	Informations	Caractéristiques
<i>Modif. de surface</i>	Décoration de surface	En surface : 2D	$< 1 \mu\text{m}$	Localisation de charges non compensée	Utilisation de poudres spécifiques, simple, non destructive
	Révélation à l'acide	En surface : 2D	$< 0.1 \mu\text{m}$	Révélation à l'acide plus rapide de la face $-c$	au moins 50 nm sous la surface sont affectés, destructive
<i>Méthodes optiques</i>	Microscopie à lumière polarisée	En surface et en volume	$\sim 1 \mu\text{m}$	Contraintes, variation de biréfringence	Nécessité d'utiliser des champs électriques externes $\rightarrow$ contraintes, Changement d'indice par effet électro-optique
	Détection de lumière et champ proche	En surface et en volume	—	Contraintes, variation de biréfringence	Changement d'indice par effet électro-optique, déflexion d'un faisceau laser projeté sur un écran
	Méthodes utilisant l'effet photoréfractif	En surface et en volume	Quelques $\mu\text{m}$	Les réseaux d'indice sont déphasés de $\pi$ l'un par rapport à l'autre	Utilisant un réseau de diffraction induit par effet photoréfractif, changement d'indice par effet électro-optique, diffraction
	Microscopie de génération de seconde harmonique	En surface et en volume	$\sim 2 \mu\text{m}$	Augmentation ou dépolarisation de champs locaux	La lumière de l'onde générée de SHG se voit déphasée de $\pi$ , visualisation par interférences de faisceaux lumineux
	L'imagerie aux rayons X	En surface	$< 1 \mu\text{m}$	Composition, structure	$< 1 \mu\text{m}^3$ de matière seulement, plusieurs modes de détection
	Microscopie Raman	En surface et en volume	$< 1 \mu\text{m}$ dans le visible, $< 300 \text{ nm}$ dans l'UV	Composition chimique, température, contraintes, densités de charges, orientation moléculaire	Cartographies en 2D et 3D, une quantité de matière $< 1 \mu\text{m}^3$ suffit, résolution temporelle $< 1 \text{ s}$ , simple d'utilisation, <b>non destructive</b>
<i>Microscopie à balayage</i>	Microscopie électronique à balayage	En surface	$< 1 \mu\text{m}$	Contraintes et densités de charges	Emission d'électrons secondaires, interaction électrostatique, effet piézoélectrique inverse, topographie de surface
	Microscopie électronique de transmission	En surface et en volume	$\sim 2 \text{ nm}$	Structure cristalline	Epaisseur d'échantillon $< 100 \text{ nm}$ , détection d'électron secondaires, possibilité d'analyse en champ sombre, espace réciproque du réseau cristallin
	Microscopie de seconde harmonique	En surface et en volume	$\sim 1 \mu\text{m}$	Augmentation ou dépolarisation de champs locaux	Utilise un microscope un microscope à balayage laser, génération lumière en SHG, visualisation en 2D et 3D
	Microscopie en luminescence de défauts	En surface et en volume	$< 1 \mu\text{m}$	L'étendue des perturbations induites par une paroi de domaines	Dépendance des propriétés de l'ion dopant (tel que l'Er) avec l'état de polarisation, cartographies 2D et 3D
<i>Sondes microscopiques à balayage</i>	Microscopie à force atomique de balayage	En surface	$\sim 10 \text{ nm}$	Topologie de la surface d'un échantillon ne conduisant pas l'électricité	Dérivée de la microscopie à effet tunnel, champ proche, interaction entre échantillon et une pointe montée sur un micro-levier, résolution verticale $< 0.1 \text{ nm}$ , complexité dans l'interprétation, difficile à mettre en oeuvre
	Microscopie acoustique <sup>7</sup> de champ proche à balayage	En surface	$\sim 50 \text{ nm}$	Variation de biréfringence, contraintes	Champ proche, très difficile à mettre en oeuvre, quelques fois combinée avec l'effet Raman (nano-Raman)
	Microscopie optique de champ proche	En surface	$\sim 50 \text{ nm}$	Réaction de l'échantillon à des impulsions électriques	Une onde élastique interagit directement avec les propriétés élastiques du matériau, utilise l'effet piézoélectrique inverse

**Tab. 1** – Caractéristiques des différentes méthodes de caractérisation de PPLN.

<sup>7</sup> Elle utilise des sons focalisés pour caractériser, mesurer, ou imager un objet.

Néanmoins, elles sont connues pour influencer les propriétés du matériau par des tensions et des contraintes même au delà de plusieurs micromètres [70]. Durant les dernières années, un nombre important d'investigations expérimentales a été fait, principalement axé sur la caractérisation des domaines ferroélectriques et des parois de domaines dans BaTiO<sub>3</sub> [71], mais aussi dans LN et LT [72,73]. Parmi les techniques de visualisation de domaines ferroélectriques, on distingue (se reporter au Tab. 1) [57,63]: (1) la microscopie électronique (et optique) à balayage (microscopie électronique, microscopie acousto-électronique, microscopie électronique de transmission, microscopie optique confocale, microscopie de seconde harmonique, et microscopie en luminescence de défauts), (2) les sondes microscopiques de champ proche à balayage (microscopie à force atomique de balayage et la microscopie optique de champ proche), (3) les méthodes optiques (microscopie à lumière polarisée, déflexion de lumière, exploitant l'effet photoréfractif, microscopie de génération de seconde harmonique, et l'imagerie aux rayons X), (4) la détection de domaines par modification de surface (décoration de surface, et la révélation à l'acide). Toutes ces techniques ont été appliquées avec un succès intéressant mais limité. Et aucune de ces mesures n'aborde les propriétés physiques près des parois de domaines avec une résolution suffisante.

Des calculs théoriques ont porté principalement sur la détermination de l'épaisseur de la paroi de domaines, l'énergie libre de cette paroi [74], sa structure ou son caractère [75,76]. De ces travaux, on estime la paroi de domaines à une épaisseur  $< 20 \text{ \AA}$  [69]. C'est la valeur très faible de cette épaisseur qui peut être la raison de la difficulté à obtenir des données expérimentales fiables sur les propriétés physiques de ces parois de domaines. Chaib *et al.* [69] montrèrent dans leur modèle théorique que le comportement de toutes les grandeurs prises en compte (le champ local spontané, l'anisotropie de la polarisabilité électronique, la polarisation spontanée, ou l'indice de réfraction local) dépendent radicalement de l'épaisseur de la paroi de domaines. C'est pour cela que pour beaucoup d'applications [77-79], la taille minimale du domaine et, par conséquent, la largeur des parois de domaines, est d'une importance capitale.

## V – CONCLUSION PARTIELLE

L'étude des cristaux périodiquement polarisés (PPLN) est le cœur de notre travail. Pour une meilleure compréhension et pour le contrôle des domaines ferroélectriques structurés, il est clair que la visualisation de domaines est essentielle. La caractérisation de domaines fait appel à un grand nombre de techniques. Nous nous proposons d'étudier l'apport de la microscopie Raman pour la caractérisation des structures PPLN.

## Références bibliographiques

- [1] W.D. Jonston, Jr, “*Optical index damage in LiNbO<sub>3</sub> and other pyroelectric insulators*” J. Appl. Phys. **41**, 3279 (1970)
- [2] M.E. Lines and A.M. Glass, “*Principles and applications of ferroelectrics and related materials*” ISBN: 0-19-850778-X, Oxford – Clarendon (2001)
- [3] Z.W. Hu, P.A. Thomas, A. Snigirev, I. Snigireva, A. Souvorov, P.G.R. Smith, G.W. Ross and S. Teat, “*Phase-mapping of periodically domain inverted LiNbO<sub>3</sub> with coherent X-rays*” Nature **392**, 690 (1962)
- [4] X. He, D. Xue and K. Kitamura, “*Defects and domain engineering of lithium niobate crystals*” Mater. Sci. Eng. B **120**, 27 (2005)
- [5] V.Ya. Shur, “*Regular ferroelectric domain array in lithium niobate crystals for nonlinear optic applications*” Ferroelectrics **236**, 129 (2000)
- [6] V.Ya. Shur, “*Kinetics of ferroelectric domains: application of general approach to LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” J Materials Sci. **41**, 199 (2006)
- [7] K. Nassau and M.E. Lines, “*Stacking-fault model for stoichiometry deviations in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub> and the effect on the Curie temperature*” J. Appl. Phys. **41**, 533 (1970)
- [8] S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura and Y. Furukawa, “*Domain reversal and nonstoichiometry in lithium niobate*” J. Appl. Phys. **90**, 2949 (2001)
- [9] M. Houé and P.D. Townsend, “*An introduction to methods of periodic poling for second harmonic generation*” J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1747 (1995)
- [10] A. Yariv and P. Yeh, “*Optical waves in crystals: Propagation and control of laser radiation*” ISBN: 0-471-09142-1, Wiley series in pure and applied optics – John Wiley and Sons, Inc. (1984)
- [11] P.A. Frankin and J.F. Ward, “*Optical harmonics and nonlinear phenomena*” Rev. Mod. Phys. **35**, 23 (1963)
- [12] J.A. Giodmaine and R.C. Miller, “*Tunable coherent parametric oscillation in LiNbO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. Lett. **14**, 973 (1965)
- [13] U. Schlarb and K. Betzler, “*Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: a generalized fit*” Phys. Rev. B **48**, 15613 (1993)
- [14] J.E. Midwinter and F. Zernike, “*Applied nonlinear optics*” ISBN: 048645360X, Wiley – New York (1973)
- [15] D.A. Roberts, “*Simplified characterization of uniaxial and biaxial nonlinear optical crystals: a plea for standardization of nomenclature and conventions*” J. Quantum Electronics, IEEE **28**, 2057 (2002)
- [16] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Persan, “*Interactions between light in a nonlinear dielectric*” Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- [17] V. Pruneri, “*Electric field periodically inverted LiNbO<sub>3</sub> for optical frequency conversion*” PhD thesis, University of Southampton (1996)
- [18] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt and R.L. Byer, “*Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances*” J. Quantum Electron. **28**, 2631 (1992)
- [19] X. Zhang, “*High-repetition-rate femtosecond optical parametric oscillators based on KTP and PPLN*” Dissertation, Marburg/Lahn – Germany (2002)
- [20] R.C. Miller, “*Optical harmonic generation in single crystal BaTiO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. **134**, A1313 (1964)
- [21] D.A. Kleinman, “*Theory of second harmonic generation of light*” Phys. Rev. **128**, 1761 (1962)
- [22] D.S. Hum and M.M. Fejer, “*Quasi-phase matching*” C. R. Physique **8**, 180 (2007)
- [23] L. Yunchu, Q. Wang, X. Zhang, D. Yuan, Z. Liu, Z. Jiang, S. Li, S. Fan and S. Zhang, “*Influence of stochastic deviations of domain boundary and varying effective index on difference frequency mixing in quasi-phase-matching waveguides*” Opt. Commun. **247**, 205 (2005)
- [24] S. Helmfrid and G. Arvidsson, “*Influence of randomly varying domain lengths and nonuniform effective index on second-harmonic generation in quasi-phase-matching waveguides*” J. Opt. Soc. Am. B **8**, 797 (1991)
- [25] S. Helmfrid, G. Arvidsson and J. Welbjörn, “*Influence of various imperfections on the conversion efficiency of second-harmonic generation in quasi-phase-matching lithium niobate waveguides*” J. Opt. Soc. Am. B **10**, 222 (1993)
- [26] K.S. Abedin, T. Tsuritani, M. Sato and H. Ito, “*Integrated intracavity quasi-phase-matched second harmonic generation based on periodically poled Nd:LiTaO<sub>3</sub>*” Appl. Phys. Lett. **70**, 10 (1997)
- [27] E.V. Podivilov, B.I. Sturman, G.F. Calvo, F. Agullo-Lopez, M. Carrascosa and V. Pruneri, “*Effect of domain structure fluctuations on the photorefractive response of periodically poled lithium niobate*” Phys. Rev. B **62**, 13182 (2000)
- [28] E.Podivilov , B. Sturman, M. Goul'kov, S. Odoulov, G. Calvo, F. Agullo-Lopez and M. Carrascosa, “*Parametric scattering processes in photorefractive periodically poled lithium niobate*” J. Opt. Soc. Am. B **19**, 1582 (2002)
- [29] V. Gopalan and M.C. Gupta, “*Origin of internal field and visualisation of 180° domains in congruent LiTaO<sub>3</sub>*” J. Appl. Phys. **80**, 6099 (1996)
- [30] M. Yamada and M. Saitoh, “*Fabrication of a periodically poled laminar domain structure with a pitch of a few micrometers by applying an external electric field*” J. Appl. Phys. **84**, 2199 (1998)

- [31] Y.-Q. Lu, J.-J. Zheng, Y.-L. Lu, N.-B. Ming and Z.-Y. Xu, "Frequency tuning of optical parametric generator in periodically poled optical superlattice  $\text{LiNbO}_3$  by electro-optic effect" *Appl. Phys. Lett.* **74**, 123 (1999)
- [32] R. Brooks, P.D. Townsend, D.E. Hole, D. Callejo and V. Bermudez, "Domain wall width of lithium niobate poled during growth" *J. Phys. D* **36**, 969 (2003)
- [33] D. Feng, N.B. Ming, J.F. Hong, Y.S. Yang, J.S. Zhu, Z. Yang and Y.N. Wang, "Enhancement of second-harmonic generation in  $\text{LiNbO}_3$  crystals with periodic laminar ferroelectric domains" *Appl. Phys. Lett.* **37**, 607 (1980)
- [34] I.I. Naumova, N.F. Evlanova, O.A. Gilko and S.V. Lavrishchev, "Study of periodically poled Czochralski-grown  $\text{Nd:Mg:LiNbO}_3$  by chemical etching and X-ray microanalysis" *J. Cryst. Growth* **181**, 160 (1997)
- [35] A. Feisst and P. Doidl, "Current induced periodic ferroelectric domain structures in  $\text{LiNbO}_3$  applied for efficient nonlinear frequency mixing" *Appl. Phys. Lett.* **47**, 1125 (1985)
- [36] I.A. Ghambaryan, R. Guo, R.K. Hovsepian, A.R. Poghosyan, E.S. Vardanyan and V.G. Lazaryan, "Periodically poled structures in lithium niobate crystals: growth and photoelectric properties" *J. Optoelec. Adv. Mater.* **5**, 61 (2003)
- [37] V. Bermudez, M.D. Serrano, J. Tornero, and E. Diéguez, "Er incorporation into congruent  $\text{LiNbO}_3$  crystals" *Solid State Com.* **112**, 699 (1999)
- [38] V. Bermudez, M.D. Serrano, P.S. Dutta, and E. Diéguez, "Opposite domain formation in Er-doped  $\text{LiNbO}_3$  bulk crystals grown by the off-centered Czochralski technique" *J. Crystal Growth* **203**, 179 (1999)
- [39] E.P. Kokanyan, V.G. Babajanyan, G.G. Demirkhanyan, J.B. Gruber and S. Erdei, "Periodically poled structures in doped lithium niobate crystals" *J. Appl. Phys.* **92**, 1544 (2002)
- [40] N.B. Ming, J.F. Hong, and D. Feng, "The growth striations and ferroelectric domain structures in Czochralski-grown  $\text{LiNbO}_3$  single crystals" *J. Materials Sci.* **17**, 1663 (1982)
- [41] V. Bermudez, D. Callejo and E. Dieguez, "Effect of temperature annealing on periodically oled rare-earth poled lithium niobate crystal" *J. Optelec. Adv. Mater.* **5**, 55 (2003)
- [42] V. Bermudez, D. Callejo, F. Caccavale, F. Segato, F. Agullo-Rueda and E. Dieguez, "On the compositional nature of bulk poled periodic poled lithium niobate crystals" *Sol. Stat. Comm.* **114**, 555 (2000)
- [43] M. Bazzan, N. Argiola, C. Sada, and E. Cattaruzza, "Experimental evidence of domain wall tilting in periodically poled lithium niobate crystals grown by the Czochralski off-center technique" *Appl. Phys. Lett.* **89**, 062901 (2006)
- [44] M.M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Mage land R.L. Byer, "Laser-heated miniature pedestal growth apparatus for single-crystal optical fibers" *Rev. Sci. Instrum.* **55**, 1791 (1984)
- [45] C.A. Burrus and J. Stone, "Single-crystal fiber optical devices: A Nd:YAG Fiber laser" *Appl. Phys. Lett.* **26**, 318 (1975)
- [46] J. Stone and C.A. Burrus, "Nd :  $\text{Y}_2\text{O}_3$  single-crystal fiber laser: Room-temperature cw operation at 1.07- and 1.35- $\mu\text{m}$  wavelength" *J. Appl. Phys.* **49**, 2281 (1978)
- [47] D.M. Gill, L. McCaughan, J.C. Wright, "Spectroscopic site determinations in erbium-doped lithium niobate" *Phys. Rev. B* **53**, 2334 (1996)
- [48] L. Nunez, G. Lifante and F. Cusso, "Polarization effects on the line-strength calculations of  $\text{Er}^{3+}$ -doped  $\text{LiNbO}_3$ " *Appl. Phys. B* **62**, 485 (1996)
- [49] V. Bermudez, J. Capmany and E. Dieguez, "Growth and second harmonic generation characterization of  $\text{Er}^{3+}$  doped bulk periodically poled  $\text{LiNbO}_3$ " *Appl. Phys. Lett.* **73**, 593 (1998)
- [50] R.C. Miller and A. Savage, "Direct Observation of Antiparallel Domains During Polarization Reversal in Single-Crystal Barium Titanate" *Phys. Rev. Lett.* **2**, 294 (1959)
- [51] E.J. Lim, M.M. Fejer, R.L. Byer and W.J. Kozlosky, "Blue light generation by frequency doubling in periodically poled lithium niobate channel waveguide" *Electron. Lett.* **25**, 731 (1989)
- [52] T. Sugita, K. Mizuuchi, Y. Kitaoka, and K. Yamamoto, "31 %-efficient blue second-harmonic generation in a periodically poled  $\text{MgO:LiNbO}_3$  waveguide by frequency doubling of an AlGaAs laser diode" *Opt. Lett.* **24**, 1590 (1999)
- [53] G. D. Miller, R.G. Batchko, M.M. Fejer and R.L. Byer, "Visible quasi-phasematched harmonic generation by electric field poled lithium niobate" *SPIE Proceedings on Non-Linear Frequency Generation and Conversion* **2700**, 34 (1996)
- [54] L. Camlibel, "Spontaneous polarisation measurements in several ferroelectric oxides using pulsed-field method" *J. Appl. Phys.* **40**, 1690 (1969)
- [55] H.D. Megaw, "Ferroelectricity and crystal structure. IP" *Acta Cryst.* **7**, 187 (1954)
- [56] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, "First-order quasi-phase matched  $\text{LiNbO}_3$  waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation" *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993)
- [57] L.-H. Peng, "Ferroelectric and dielectric thin films: Polarization switching of ferroelectric crystals" In: Nalwa HS, eds. *Handbook of thin films materials*, volume 3. Academic press – pp. 1-48 (2002)
- [58] K. Nakamura, J. Kurz, K. Parameswaran and M.M. Fejer, "Periodic poling of magnesium-oxide-doped lithium niobate" *J. Appl. Phys.* **91**, 4528 (2002)



- [59] G.D. Miller, “*Periodically poled lithium niobate: modelling, fabrication, and nonlinear-optical performance*” Ph.D. Theses – Stanford University (1998)
- [60] K. Mizuuchi, A. Morikawa, T. Sugita and K. Yamamoto, “*generation of 360-nm ultraviolet light in first-order periodically poled bulk MgO:LiNbO<sub>3</sub>*” *Opt. Lett.* **28**, 935 (2003)
- [61] M. Müller, E. Soergel, K. Buse, “” *Appl. Phys. Lett.* **83**, 1824 (2003), V. Dierolf and C. Sandmann, “” *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3987 (2004)
- [62] R.G. Batchko, V.Y. Shur, M.M. Fejer and R.L. Byer, “*Backswitch poling in lithium niobate for high-fidelity domain patterning and efficient blue light generation*” *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1673 (1999)
- [63] Y. Chen, W. Yan, D. Wang, S. Chen, G. Zhang, J. Zhu and Z. Wei, “*Submicron domain inversion in Mg-doped LiNbO<sub>3</sub> using backswitched poling with short voltage pulses*” *Appl. Phys. Lett.* **90**, 062908 (2007)
- [64] V.Y. Shur, E.L. Romyantsev, E.V. Nikolaeva, E.I. Shishkin, D.V. Fursov, R.G. Batchko, L.A. Eyres, M.M. Fejer and R.L. Byer, “*Nanoscale backswitched domain patterning in lithium niobate*” *Appl. Phys. Lett.* **76**, 143 (2000)
- [65] E. Soergel, “*Visualisation of ferroelectric domains in bulk single crystals*” *Appl. Phys. B* **81**, 729 (2005)
- [66] C.B.E. Gawith, D.P. Shepherd, J.A. Abernethy, D.C. Hanna, G.W. Ross and P.G.R. Smith, “*Second-harmonic generation in a direct-bonded periodically poled LiNbO<sub>3</sub> buried waveguide*” *Opt. Lett.* **24**, 481 (1999)
- [67] Y. Cho, K. Fujimoto, Y. Hiranaga, Y. Wagatsuma, A. Onoe, K. Terabe and K. Kitamura, “*Tbit/inch<sup>2</sup> ferroelectric data storage based on scanning nonlinear dielectric microscopy*” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 4401 (2002)
- [68] J. Padilla, W. Zhong and D. Vanderbilt, “*First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO<sub>3</sub>*” *Phys. Rev. B* **53**, R5969 (1996)
- [69] H. Chaib, T. Otto and L.M. Eng, “*Theoretical study of ferroelectric and optical properties in the 180° ferroelectric domain wall of tetragonal BaTiO<sub>3</sub>*” *phys. stat. sol. (b)* **233**, 250 (2002)
- [70] T. Jach, S. Kim, V. Gopalan, S. Durbin and D. Bright, “*Long-range strains and the effect of applied field at 180° ferroelectric domain walls in lithium niobate*” *Phys. Rev. B* **69**, 064113 (2004)
- [71] R.S. Cudney and M. Kaczmarek, “*Light-induced removal of 180° ferroelectric domains in Rh:BaTiO<sub>3</sub>*” *Opt. Express* **7**, 323 (1999)
- [72] S. Tsunekawa, J. Ichikawa, H. Nagata and T. Fukuda, “*Observation of ferroelectric microdomains in LiNbO<sub>3</sub> crystals by electrostatic force microscopy*” *Appl. Surf. Sci.* **137**, 61 (1999)
- [73] S. Zhu and W. Cao, “*Imaging of 180° ferroelectric domains in LiTaO<sub>3</sub> by means of scanning electron microscopy*” *phys. stat. sol. (a)* **173**, 495 (1999)
- [74] D.A. Scrymgeour, V. Gopalan, A. Itagi, A. Saxena and P.J. Swart, “*Phenomenological theory of a single domain wall in uniaxial trigonal ferroelectrics: lithium niobate and lithium tantalate*” *Phys. Rev. B* **71**, 184110 (2005)
- [75] W.N. Lawless, “*180° domain-wall energies in BaTiO<sub>3</sub>*” *Phys. Rev.* **175**, 619 (1968)
- [76] M. Kösters, U. Hartwig, Th. Woike and K. Buse, “*Quantitative characterization of periodically poled lithium niobate by electrically induced Bragg diffraction*” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182910 (2006)
- [77] N.G.R. Broderick, G.W. Ross, H.L. Offerhaus, D.J. Richardson and D.C. Hanna, “*Hexagonally poled lithium niobate: A two-dimensional nonlinear photonic crystal*” *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4345 (2000)
- [78] R.W. Eason, A.S. Boyland, S. Mailis and P.G.R. Smith, “*Electro-optically controlled beam deflection for grazing incidence geometry on a domain-engineered interface in LiNbO<sub>3</sub>*” *Opt. Comm.* **197**, 201 (2001)
- [79] R.S. Cudney, L.A. Rios and H.M. Escamilla, “*Electrically controlled Fresnel zone plates made from ring-shaped 180° domains*” *Opt. Express* **12**, 5783 (2004)



– PARTIE B –

**NOS RÉSULTATS**



# ASPECTS INSTRUMENTAUX DE LA SPECTROSCOPIE CONFOCALE

---

## *Sommaire*

---

I – Introduction.....	66
II – Montage et conditions expérimentales.....	66
II.1 – Spectromètre Raman – schéma de principe	
II.2 – La résolution spatiale	
III – Traitement géométrique pour l’analyse de la confocalité.....	74
IV – Analyse par la théorie vectorielle de Debye.....	79
IV.1 – Introduction à la théorie de Debye	
IV.2 – Profils des distributions d’intensité dans LN	
V – Conclusion partielle.....	85
Références bibliographiques.....	87



## I – INTRODUCTION

Dans le cadre d'une analyse Raman de microstructures comme les PPLN, il est important de bien connaître et d'optimiser les conditions de résolution spatiale de l'appareillage [1]. J'ai donc fait un travail important de mesure, de simulations numériques (sous MATLAB) et de modélisation concernant les deux approches ; géométrique et théorie de Debye abordant la distribution de champs de polarisation à/et autour de la région focale d'un objectif avec une ouverture numérique importante. Le but visé est d'arriver à estimer, au mieux, la résolution spatiale (en air libre et en volume d'indice de réfraction  $\neq 1$ ) afin de mieux rendre compte de nos observations expérimentales en matière de cartographie en surface et en volume des microstructures PPLN.

## II – MONTAGE ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

### II.1 – Spectromètre Raman – schéma de principe

L'intensité de la diffusion Raman [2] est directement proportionnelle à la concentration des espèces diffusantes, ce qui est important en analyse quantitative. Elle dépend aussi de l'intensité du faisceau laser incident. De très petites quantités d'échantillons sont nécessaires car le volume à partir duquel la diffusion Raman est produite est déterminé par les dimensions du cylindre dans lequel on focalise un faisceau laser, et l'acquisition se fait généralement par un système confocal [3].

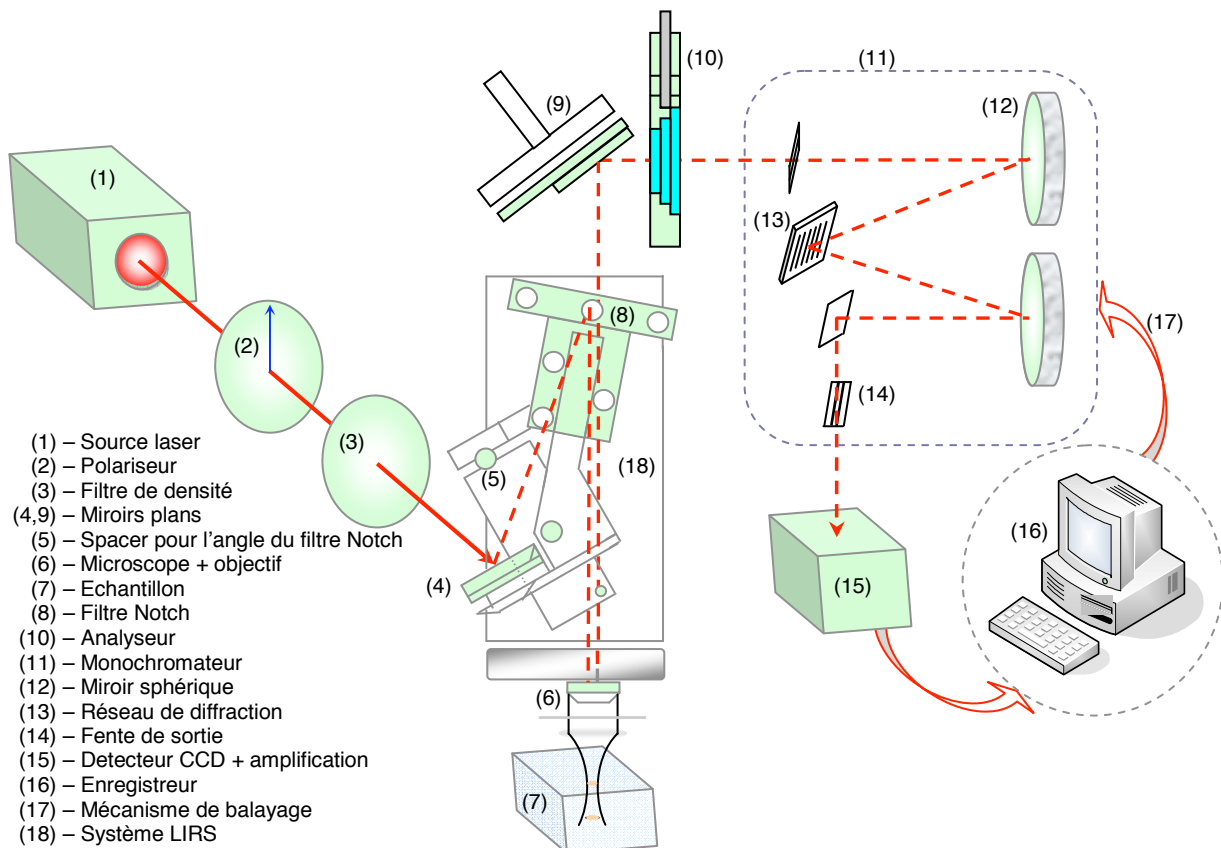


**Fig. B1.1** – Le Micro-Raman du LMOPS, LabRAM 010 (Horiba, Jobin-Yvon)

L'équipement disponible au laboratoire [4-7] est un spectromètre<sup>1</sup> de type « LabRAM 010 Jobin-Yvon » (Fig.B1.1). C'est un système Raman intégré dont le microscope est couplé

<sup>1</sup> Un spectromètre est un appareil de mesure permettant de décomposer une lumière diffusée par exemple. En optique il s'agit d'obtenir les longueurs d'ondes spécifiques constituant le faisceau lumineux (spectre électromagnétique). De façon générale l'étude des spectres est appelée la spectrométrie.

confocalemment à un spectrographe<sup>2</sup> de longueur focale 300 mm. Il est équipé d'un détecteur CCD et en standard d'une source laser He-Ne interne, montée à l'arrière de l'instrument, émettant un rayonnement de longueur d'onde 632.815 nm d'une puissance maximale 9 mW ; une entrée pour un autre laser externe est aussi placée à l'arrière : nous disposons d'un autre laser de type Argon (514.5 nm) pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 50 mW et d'une diode laser (785 nm) pour une puissance maximale de sortie de ~100 mW. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope (Fig. B1.2), induisant une tache lumineuse d'un diamètre moyen de ~1  $\mu\text{m}$  (voir Tab. 2) pour un objectif de grandissement de  $\times 100$  ( $\lambda = 632.815$  nm). Pour cette longueur d'onde, la résolution spectrale est de ~ 1  $\text{cm}^{-1}$  (Tab. 1) en utilisant le réseau 1800 traits/mm. L'autre réseau disponible est de résolution plus faible et est gravé à 950 traits/mm. L'appareil est équipé d'un filtre Notch pour chaque longueur d'onde dont la rejection de la raie Rayleigh est fonction de l'angle d'incidence de la lumière diffusée et la diffusion Raman totalement transmise à travers ce filtre vers le trou (diaphragme) confocal ajustable entre 0 et 1000  $\mu\text{m}$  et la fente d'entrée du spectromètre ajustable également.



**Fig. B1.2** – Schéma synoptique de la microsonde confocale Raman.

<sup>2</sup> Un spectrographe est un instrument qui transforme une onde entrante en un spectre de fréquences, ou généralement une séquence d'un tel spectre.

Le spectrographe donne un spectre sur le détecteur CCD dont la partie électronique est refroidie par une platine Peltier. La gamme dynamique du CCD est de 15 ou 16 bits (échantillonnage de l'information vers l'ordinateur), de dimensions 1024 × 256 pixels sachant que la longueur d'un pixel est de 27 μm. Le Tab. 1 donne les résolutions spectrales des deux réseaux disponibles sur l'appareillage, et ce pour les deux longueurs d'ondes à 515 et 633 nm [4]:

Résolution spectrale (en cm <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde (nm)	632.815	514.5
		du 1800 t/mm	1.1
	du 950 t/mm	3.3	5.2

**Tab. 1** – Résolutions spectrales associées aux réseaux de diffraction disponibles sur le montage expérimental.

La coordonnée spectrale d'un spectre Raman est donnée en nm, ou en cm<sup>-1</sup>. La conversion entre nm et cm<sup>-1</sup> est obtenue comme suit [4]:

$$\nu[cm^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda[nm]} ; \Delta\nu[cm^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda^2[nm]} \cdot \Delta\lambda[nm] \quad (1)$$

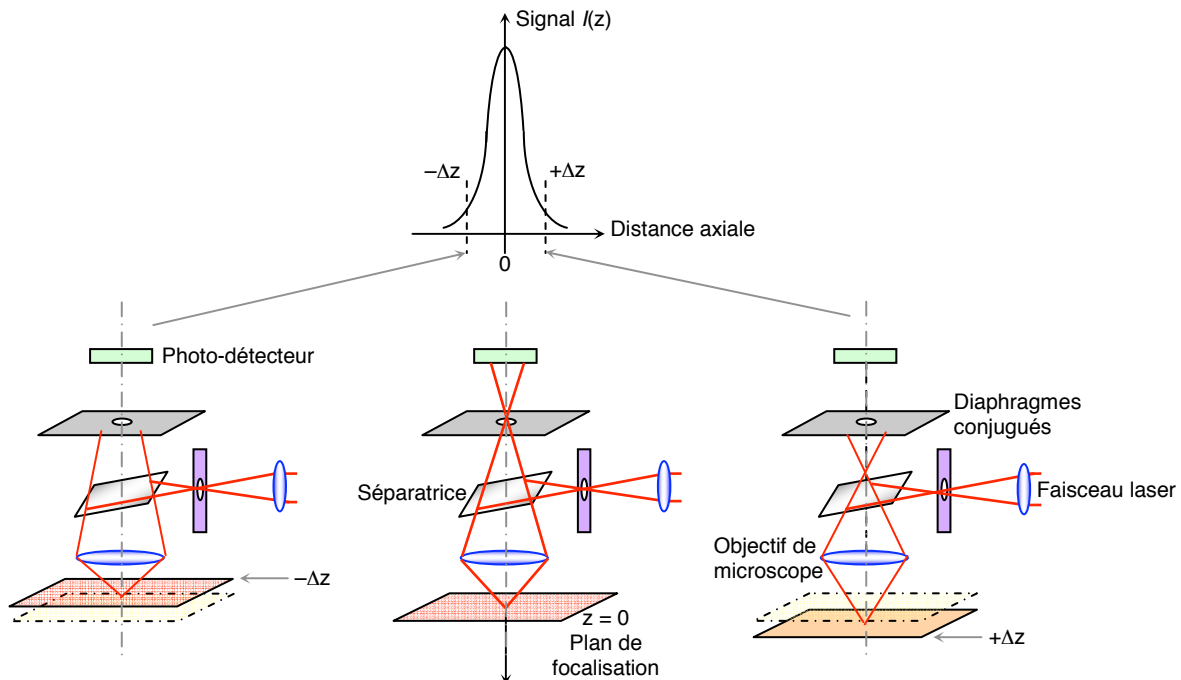
où une forte dépendance non-linéaire  $1/\lambda^2$  est observée. La dispersion en nombre d'onde varie avec la longueur d'onde. Entre 400 et 700 nm, la dispersion diminue d'un facteur 4 [4]. La résolution spectrale dépend de la dispersion mais aussi des largeurs des fentes d'entrée et de sortie du spectrographe. Les dimensions des fentes, qui sont communément utilisées en Raman, se situent entre 200 et 700 μm [4].

Un développement relativement récent des techniques de microsonde Raman résulte de l'application des principes de la microanalyse confocale, ce qui a largement contribué à l'amélioration de la résolution spatiale. Un microscope classique, dans lequel tout le champ observé est illuminé, souffre d'une faible résolution axiale qui ne permet pas la discrimination en profondeur des images des différents plans d'un objet épais [8]. Le principe du microscope confocal consiste à éclairer ponctuellement l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme de très petit diamètre placé dans le plan image du microscope (Fig. B1.3), là où se forme l'image agrandie de l'échantillon (ouverture confocale). Le choix de l'ouverture confocale (qui définit la résolution spatiale) passe par un compromis visant à éviter les pertes éventuelles en information locale tout en gardant la résolution spatiale la plus importante possible [8,9].

Le principe de la microscopie Raman confocale est illustré en Fig. B1.3 (reproduite à partir de la Réf. [10]). Dans le centre de la figure, la lumière diffusée Raman est collectée par le microscope partant du plan où le faisceau laser est focalisé. Cette lumière diffusée Raman sera



refocalisée à travers le trou confocal dans le plan conjugué à l'échantillon et sera détecté efficacement par le photo-détecteur (qui inclut le spectrographe Raman). A droite (ou à gauche) de la figure, la lumière Raman est générée à partir du matériau au dessus (ou en dessous) du plan de focalisation (avec une distance égale à  $\pm\Delta z$ ), même si on sait que le faisceau laser n'est pas focalisé en ce plan. Néanmoins, sa détectivité est diminuée parce que le signal ne va pas être transmis dans sa totalité par le trou confocal conjugué. Notons que si l'échantillon est opaque, le faisceau laser ne va pas pénétrer en dessous du plan de focalisation, et le signal lumineux est issu de la surface échantillon, ce signal ne sera généré que dans le matériau au dessus de l'échantillon (se reporter à la Fig. B1.3). Le haut de la figure montre le comportement du signal détecté comme fonction de la distance à partir du plan de focalisation.



**Fig. B1.3** – Microscope confocal à laser : influence de la position de l'échantillon sur le signal du photo-détecteur [10].

La caractérisation de volume d'échantillons avec des dimensions microscopiques (cas de microstructures) requiert une attention particulière dans la mise en œuvre d'une caractérisation par microscopie Raman. Il existe deux volumes qui sont significatifs : (1) le volume de focalisation défini par le faisceau laser focalisé et (2) le volume de diffusion défini par les optiques de collection du microscope Raman. Pour avoir la plus grande résolution sans perte d'intensité, ces deux volumes doivent avoir les mêmes dimensions et peuvent être superposés pour des analyses proches du dioptré air/échantillon. Un objectif de microscope de bonne qualité va pouvoir focaliser un faisceau laser avec un profil d'intensité gaussienne (se reporter à la Fig.

B1.4) vers une largeur (waist) de faisceau limité en diffraction, de diamètre  $T$ . La profondeur de focalisation  $L$  peut être prise comme la distance entre les points, de part et d'autre du plan de focalisation, où l'intensité du faisceau chute de 0.5 de sa valeur maximale [1].

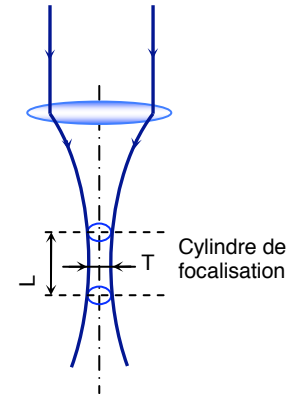
L'élimination, grâce au filtrage spatial, de la lumière provenant des régions de l'échantillon situées au-dessus ou en dessous de la zone focale permet une information locale plus précise, donc un accroissement considérable d'un contraste qui devrait ainsi être mieux localisé. La rejection de la fluorescence de la matrice est également très efficace puisque seule la région voisine du point d'analyse contribue au signal et non les zones situées de part et d'autre du plan focal et donc de "netteté de l'objectif". La profondeur sondée dépend, en particulier, de l'ouverture numérique (NA) (Fig. B1.5) de l'objectif utilisé. NA est donnée par :

$$NA = n \cdot \sin(\alpha) \quad (2)$$

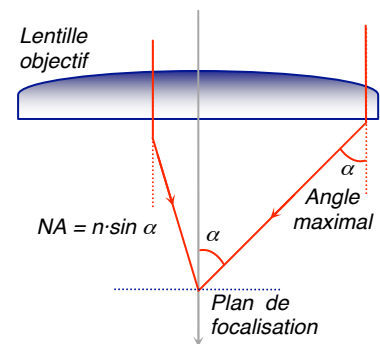
Les ouvertures numériques des objectifs disponibles sur le LabRAM sont : NA = 0.9 (pour l'objectif  $\times 100$ ), NA = 0.5 et 0.75 (pour un grandissement  $\times 50$ ), NA = 0.25 (pour l'objectif  $\times 10$ ).

La microscopie confocale représente l'une des avancées récentes les plus importantes en microscopie optique. La technique est capable de collecter des informations discrètes en profondeur ou en surface, grâce à sa résolution spatiale intéressante. Le développement de microscopes confocaux [12] a été accéléré par de nouvelles avancées technologiques, en particulier, en informatique et dans le stockage de l'information, les sources laser, les détecteurs, les filtres optiques, ...etc. [10].

Aujourd'hui, les installations de spectrométrie Raman ne sont plus uniquement limitées à l'obtention de spectres de diffusion mais permettent aussi de dresser des cartes en deux ou trois dimensions [13], caractéristiques des espèces chimiques présentes dans l'échantillon avec un pouvoir séparateur de quelques centaines de nanomètre [10-13]. En outre, les différentes méthodes d'acquisition d'images Raman impliquent différents moyens pour illuminer des



**Fig. B1.4** – Géométrie classique d'un faisceau laser gaussien [11].



**Fig. B1.5** – Ouverture numérique (NA) d'un objectif en microscopie optique, où  $\alpha$  est l'angle sous lequel le diamètre de l'objectif est vu depuis le point de focalisation [1].

échantillons et différents types de détecteurs. En raison de leurs importances, il est utile de décrire brièvement les différents types de spectromètres Raman [1]:

a) Une microsonde avec un détecteur monocanal : la zone illuminée est un point, ce point (le spot laser) est ensuite imagé sur le CCD. Pour ce point, un spectre Raman est obtenu. Pour la réalisation de la cartographie, la table XY (support échantillon sous microscope) se déplace en X et en Y. C'est ce mode qui caractérise notre appareil de laboratoire (LabRAM).

b) Une microsonde avec une détection multi-canal : la zone illuminée est une ligne. Cette ligne est ensuite imagée sur le CCD. A chaque point correspond une ligne du CCD et donc un spectre Raman. Le déplacement est en Y et/ou en X. Ce mode a exactement les mêmes avantages que le mode point puisque là aussi pour chaque point de la ligne un spectre Raman total peut être enregistré. Par contre, il ne peut être utilisé qu'avec des échantillons à la surface plane car le point de focalisation est le même quel que soit le point de la ligne. Ce mode est particulièrement intéressant pour des échantillons sensibles à l'intensité de faisceaux laser.

c) Une microsonde avec une détection multi-canal aussi pour la 3<sup>ème</sup> méthode : dans ce cas, le faisceau laser non focalisé illumine l'échantillon sur une grande surface, cette surface est ensuite imagée sur le CCD. Un filtre est utilisé pour sélectionner la bande spectrale à étudier. Dans ce cas, une grande surface étant analysée en une seule fois, la table XY ne doit pas se déplacer. L'illumination d'une grande surface est significative d'une faible dissipation de la chaleur et donc ne risque pas de provoquer une dégradation thermique.

## II.2 – La résolution spatiale

Tous les microscopes optiques sont limités par des facteurs physiques fondamentaux dans leur résolution. Dans un système optique parfait, la résolution est limitée par l'ouverture numérique des composantes optiques, la longueur d'onde de la lumière incidente et détectée, ainsi que l'indice de réfraction du milieu à travers lequel la lumière se propage. Le concept de la résolution est inséparable du contraste, et est défini comme la séparation minimale entre deux points observés de l'intensité focalisée. En réalité, le contraste est déterminé par le nombre de photons collectés à partir du spécimen étudié, l'intervalle dynamique du signal, les aberrations optiques du système de visualisation, et le nombre d'éléments (pixels) constituant une image par unité de surface. Les aberrations des lentilles qui affectent la performance d'un objectif (résolution), n'étant pas abordées dans ce chapitre, peuvent être divisées en deux catégories, incluant celles dites achromatiques (invariables avec la longueur d'onde) et chromatiques (qui dépendent de la longueur d'onde). Mais, dans le but de quantifier la résolution, le concept de

contraste est employé, et les problèmes d'aberration ne seront pas discutés. Il est défini pour deux objets identiques comme la différence entre leurs intensités maximale et minimale par rapport à l'espace compris entre eux [14]. La largeur à mi-hauteur du profil d'intensité va dépendre de l'ouverture numérique de l'objectif et des dimensions de l'ouverture confocale [15].

Dans l'analyse de Wilson cité par [Réf. 16], une étude sur les résolutions latérale et axiale d'un microscope confocal montrent une amélioration par rapport à un microscope conventionnel. En lumière réfléchie, chaque point de l'image a une intensité [16]:

Discrimination	Intensité lumineuse de l'objet	
	Résolution latérale	Résolution axiale
Microscope conventionnel	$\left(\frac{2J_1(v)}{v}\right)^2$	$\left(\frac{\sin(u/4)}{u/4}\right)^2$
Microscope confocal	$\left(\frac{2J_1(v)}{v}\right)^4$	$\left(\frac{\sin(u/4)}{u/4}\right)^4$

où  $v = (2\pi/\lambda)r \sin\alpha$  est une distance normalisée perpendiculaire à l'axe optique,  $J_1$  est la fonction de Bessel de type 1 et d'ordre 1, et  $u = (8\pi/\lambda)z \sin^2(\alpha/2)$  est une distance normalisée partant du plan de focalisation pour l'objectif du microscope. Les variables  $r$  et  $z$  sont les coordonnées cylindriques. Pour le cas d'un microscope confocal, l'image est affinée par un facteur de 1.4. Dans un microscope confocal, la résolution est 40 % meilleure que dans le cas d'un microscope conventionnel [16-19].

Il est intéressant de noter que pour les applications nécessitant une analyse en profondeur, la plus petite marge de mise au point<sup>3</sup> ou bien la résolution verticale (axiale) est obtenue pour l'objectif de plus forte ouverture numérique. Un faisceau laser focalisé (se reporter à la Fig. B1.4) par un objectif va avoir un diamètre de faisceau décrit par quelque chose entre une gaussienne focalisée (lorsque le diamètre de la lentille  $\gg$  diamètre du faisceau) et un petit disque (où le faisceau d'intensité uniforme remplit une lentille : cas retenu pour notre étude – voir Tab. 2). Les expressions de ces quantités, en air libre, sont respectivement [1,14]:

$$T_a = 2w_0 = \frac{4\lambda}{\pi NA}, \text{ et} \quad (3.a)$$

$$T_b = 2w_0 = 1.22 \times \left(\frac{\lambda}{NA}\right) \quad (3.b)$$

<sup>3</sup> C'est à dire la distance  $z$  pour laquelle le rayon laser est bien focalisé.

où  $w_0$  est le waist du faisceau laser au premier mode,  $\lambda$  est la longueur d'onde. Malgré le fait que ces deux expressions décrivent des conditions différentes, les valeurs produites par les deux équations sont assez similaires. La résolution axiale est couramment exprimée, pour la configuration confocale, par [14]:

$$L = 2\Delta z = 1.4 \times \left( \frac{\lambda n}{NA^2} \right) \quad (4)$$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu d'immersion. Si l'on veut obtenir une haute résolution spatiale (ce qui signifie de petites dimensions du faisceau excitateur), une optique à grande ouverture numérique est requise. Finalement, lorsque ce petit spot issu de la lumière Raman est collecté, il est imagé sur la fente d'entrée. La taille de l'image peut être inférieure à  $100 \mu\text{m}$ . Ceci signifie que toute la lumière collectée passe vers le détecteur si la fente d'entrée du monochromateur est  $\geq 100 \mu\text{m}$ . Le résultat final de l'utilisation des optiques à grandes ouvertures numériques pour obtenir des micro-spots dépend de grandes efficacités de collection et de la densité de la lumière diffusée dans le spectrographe. Le Tab. 2 illustre quelques valeurs de la résolution latérale obtenue par l'Eqn. 3.b :

	Objectif ( $\times 100$ ), NA = 0.9	Objectif ( $\times 50$ ), NA = 0.75	Objectif ( $\times 10$ ), NA = 0.25
$\lambda = 632.815 \text{ nm}$	$0.858 \mu\text{m}$	$1.029 \mu\text{m}$	$3.088 \mu\text{m}$
$\lambda = 514.5 \text{ nm}$	$0.697 \mu\text{m}$	$0.837 \mu\text{m}$	$2.511 \mu\text{m}$
$\lambda = 785 \text{ nm}$	$1.064 \mu\text{m}$	$1.277 \mu\text{m}$	$3.831 \mu\text{m}$

**Tab. 2** – Résolutions latérales usuelles (diamètres  $T$  du spot laser) en espace libre pour différents objectifs et différentes longueurs d'ondes.

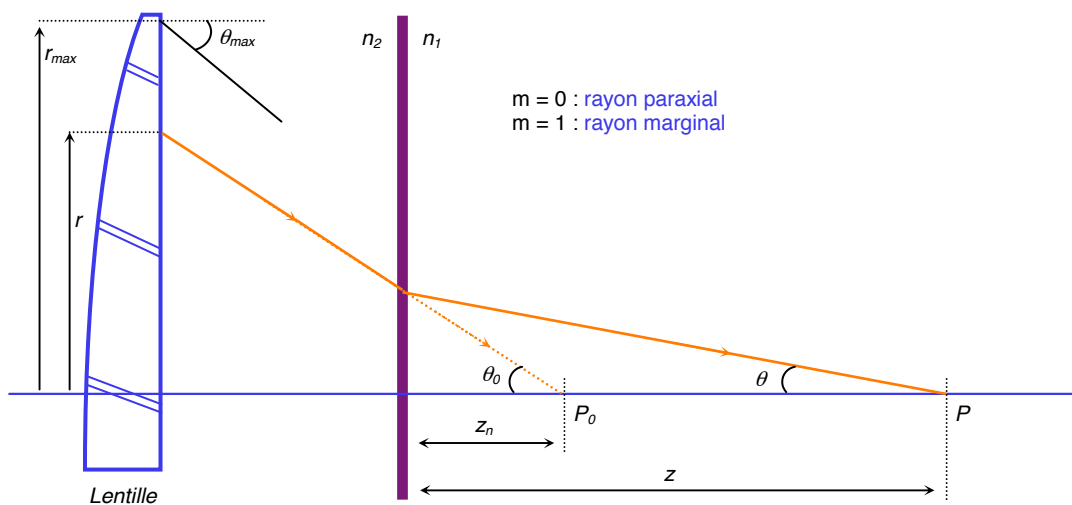
Il existe peu de paramètres libres en microscopie confocale. Cependant, l'une des variables les plus évidentes est la taille du trou confocal (TC) servant de barrière pour une partie du signal recueilli [8]. Le TC joue le rôle de discriminateur envers les diffusions provenant des régions hors du volume de diffusion. Plus grand est le TC, plus important sera le nombre de photons qui le franchira. Néanmoins, Wilson et Carlini [9] ont montré que pour une opération réelle de confocalité, un rayon de TC correspondant à  $v_p = 0.5$  en unités de coordonnées optiques serait un choix raisonnable<sup>4</sup>. Pour illustration, ils avancèrent l'exemple suivant : pour un objectif de grandissement  $\times 40$ , une lentille d'ouverture numérique NA = 0.6, ce critère suggère que le diamètre  $6.7 \mu\text{m}$  du TC est recommandé lorsqu'un laser He-Ne (à  $0.6328 \mu\text{m}$ ) est utilisé. Par le même principe, et avec un grandissement  $\times 100$  d'ouverture numérique NA = 0.9 et à la même

<sup>4</sup>  $v = kr \cdot \sin(\alpha)$  est la coordonnée optique radiale, où  $\sin(\alpha)$  est l'ouverture numérique et  $k = 2\pi/\lambda$ , avec  $\lambda$  représente la longueur d'onde.

longueur d'onde  $0.6328 \mu\text{m}$ , on trouve un diamètre optimal de  $11.2 \mu\text{m}$  dans ce cas. En outre, une configuration confocale réelle requiert un alignement optique très précis et un grand degré de stabilité et de reproductibilité de l'alignement optique et physique, ce qui est très difficile à atteindre en pratique.

### III – TRAITEMENT GEOMETRIQUE POUR L'ANALYSE DE LA CONFOCALITE

Everall [20,21] mit en place une approche théorique considérant l'effet de la réfraction (optique de Fresnel), passant un dioptre plan air/échantillon, sur la distribution de la lumière incidente en volume d'un échantillon transparent d'indice  $\neq 1$ . Ce modèle suppose que les effets de diffraction sont petits par rapport à l'influence de la réfraction en volume. Par conséquent, seules les aberrations induites par effet de la réfraction sont considérées et modélisées par l'analyse de traces (trajectoires) de rayons rectilignes. Il est évident que ce modèle ne rend pas compte de la limite de diffraction<sup>5</sup>. Néanmoins, il permet de se faire une idée approximative de ce qui se produit qualitativement en décomposant le problème d'une manière simplifiée. Dans la Fig. B1.6, les paramètres pertinents de ce modèle sont représentés.



**Fig. B1.6** – Diagramme schématique montrant la géométrie et les paramètres utilisés pour modéliser les effets d'un rayon réfracté par une interface plane entre la lentille et la position du point focal nominal [20,21].

L'objectif du microscope avec une ouverture numérique  $NA = \sin(\alpha_{max})$  et une distance de travail (distance focale)  $f$  est placé dans un milieu d'indice de réfraction  $n_2$  (supposé être celui de l'air :  $n_2 = 1$ ). La lentille finale du microscope est supposée avoir un rayon d'ouverture limite de

<sup>5</sup> La longueur d'onde du faisceau incident est proche des dimensions du spot laser en zone de focalisation.

$r_{max}$ . Lorsqu'on focalise à travers un dioptre plan air/échantillon (dont l'indice de l'échantillon est  $n_1 > 1$ ), le faisceau émergent (sortant) de la lentille du microscope avec un rayon  $r$  (mesuré à partir de son centre) est projeté vers un point de focalisation  $P$ , situé à une distance  $z = z_r$  (pour un rayon incident arbitraire, voir Fig. B1.6) en dessous du dioptre plan. La mesure  $z = z_n$  représente la distance qui sépare le point  $P_0$  du dioptre plan en l'absence de réfraction. Le but de cette analyse est d'exprimer littéralement la position réelle  $z_r$  et donc la distribution (localisation) de l'intensité à l'intérieur de l'échantillon, en fonction de  $n = n_1/n_2$ ,  $NA$  et  $z_n$ . Cette approche permet une estimation approximative de la région réellement illuminée.

Considérant un rayon arbitraire (d'indice  $k$ ) émergent avec un rayon  $r_k$  [20],

$$z_r = z'_k = z_n \left[ \frac{r_k^2 \cdot NA^2 \cdot (n^2 - 1)}{r_{max}^2 \cdot (1 - NA^2)} + n^2 \right]^{1/2} \Rightarrow z_r = z_n \left[ m^2 \cdot \frac{NA^2 \cdot (n^2 - 1)}{(1 - NA^2)} + n^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

où le paramètre  $m$  est défini comme le rayon normalisé ( $m = r/r_{max}$ ) [20]. Lorsque  $m = 1$ , on a un rayon marginal avec l'angle d'incidence le plus important possible, alors que  $m = 0$  définit un rayon normal au dioptre. La Fig. B1.7.a et B1.7.b illustrent la variation de  $z_r$  avec  $m$  pour quatre valeurs de  $z_n$  : 2, 5, 8 et 12  $\mu\text{m}$ , partant d'un objectif avec  $NA = 0.9$ . L'Eqn. 5 définit la profondeur de focalisation comme suit :

$$DR = z_{m=1} - z_{m=0} = z_n \cdot \left\{ \left[ \frac{NA^2 \cdot (n^2 - 1)}{(1 - NA^2)} + n^2 \right]^{1/2} - n \right\} \quad (6)$$

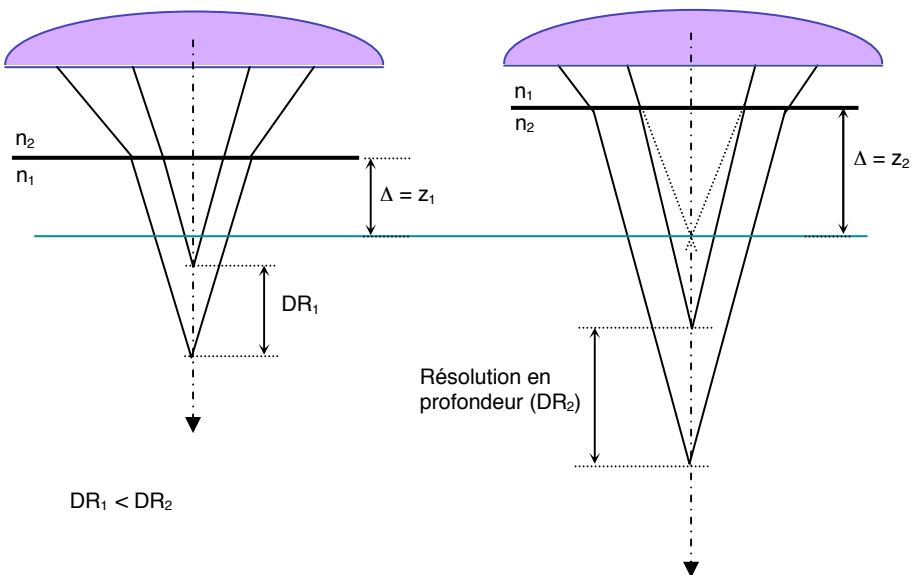
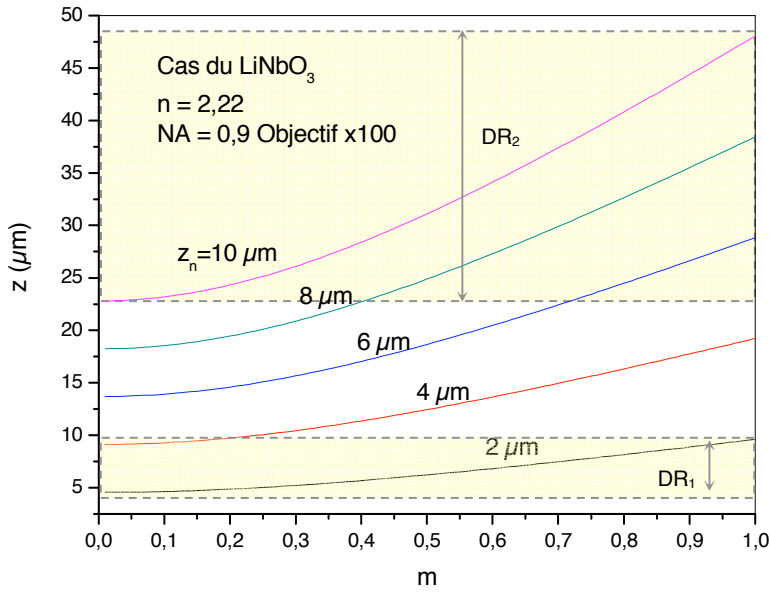
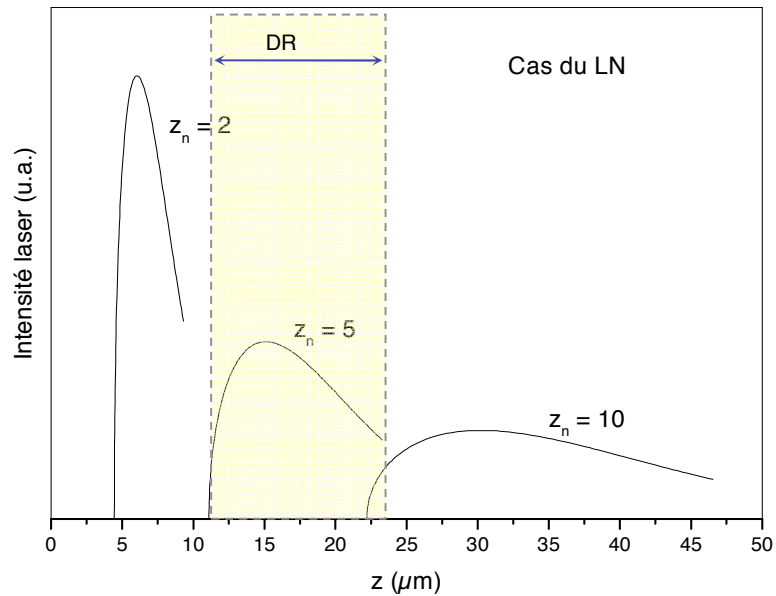


Fig. B1.7.a – Illustration de l'effet de la réfraction et de la position du dioptre plan sur la résolution axiale [21].



**Fig. B1.7.b** – Distance du point de focalisation  $z_r$  en dessous du dioptre plan air/LN en fonction du paramètre  $m$ , pour quelques valeurs de  $z_n$  [20].



**Fig. B1.8** – Intensité laser en fonction de la position réelle du plan de focalisation  $z_r$  dans l'échantillon et de la position nominale  $z_n$ . L'intensité intégrée est normalisée à une aire constante [20].

Un faisceau laser supposé de forme gaussienne [22] est focalisé plus loin qu'on peut le croire lorsque l'indice de réfraction  $n_1$  du matériau considéré est supérieur à 1 ; par conséquent, le volume de focalisation est aussi affecté. La Fig. B1.9 donne un aperçu de cette évolution, où  $L'$  et  $T'$  définissent la hauteur (longueur de Rayleigh) et le diamètre du cylindre ainsi focalisé. Dans l'air, le waist du faisceau est donné par [23]:



$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}, \quad (7)$$

où  $w_0$  est le waist du faisceau à  $z = z_n$ . Pour un déplacement de  $L/2$  de part et d'autre de la position  $z_n$ , la puissance diminue de moitié [23]. Dans l'air, cette longueur dite de Rayleigh (mi-hauteur du cylindre de focalisation) est donnée par :

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2 n_2}{\lambda} = \frac{\pi w_0^2}{\lambda}, \quad (8)$$

dont l'origine est prise à  $z = z_n$ . L'angle d'incidence au niveau du dioptre air/LN, par exemple, est donné par :

$$\operatorname{tg} \theta_i = \frac{dw}{dz} = \frac{w_0 z}{z_0^2 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}}. \quad (9)$$

Mais, dans le milieu d'indice  $n_1$  (LN), on a :

$$w_1(z) = w_{01} \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}}, \text{ et } z_{01} = \frac{\pi w_{01}^2 n_1}{\lambda}, \quad (10)$$

où  $w_{01}$  est le waist du faisceau (considéré dans LN) au point  $z_r$  supposé comme origine des variables  $z$  uniquement dans le cas des formules exprimant le waist ou la distance Rayleigh. Au point  $z_{01} = L'/2$ , la puissance diminue de moitié [23] (tel que dans le faisceau focalisé en espace libre). L'angle de transmission dans le volume du LN est :

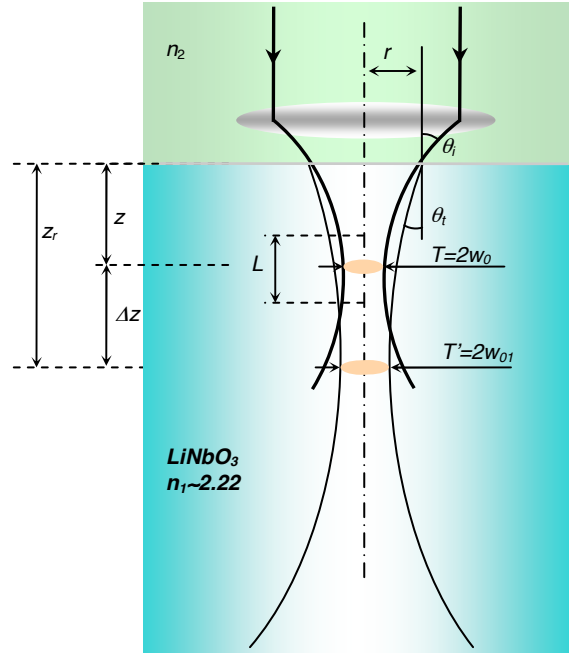
$$\operatorname{tg} \theta_t = \frac{dw_1}{dz_1} = \frac{w_{01} z_1}{z_{01}^2 \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}}}. \quad (11)$$

D'après la loi de Snell-Descartes pour les interfaces entre deux milieux d'indices différents, on a :

$$\begin{cases} n_2 \sin \theta_i = n_1 \sin \theta_t', \\ \text{sachant qu'en général : } (\operatorname{tg} \theta) = 1/\cos^2 \theta. \end{cases} \quad (12)$$

Comme conditions aux limites, on a au niveau du dioptre air/LN :

$$\begin{cases} w(z) = w_1(z_1) \Rightarrow w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} = w_{01} \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}} \\ \Rightarrow z_1^2 = \left[ w_0^2 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) - w_{01}^2 \right] \frac{z_{01}^2}{w_{01}^2}. \end{cases} \quad (13)$$



**Fig. B1.9** – Forme gaussienne d'un faisceau laser en volume du LN

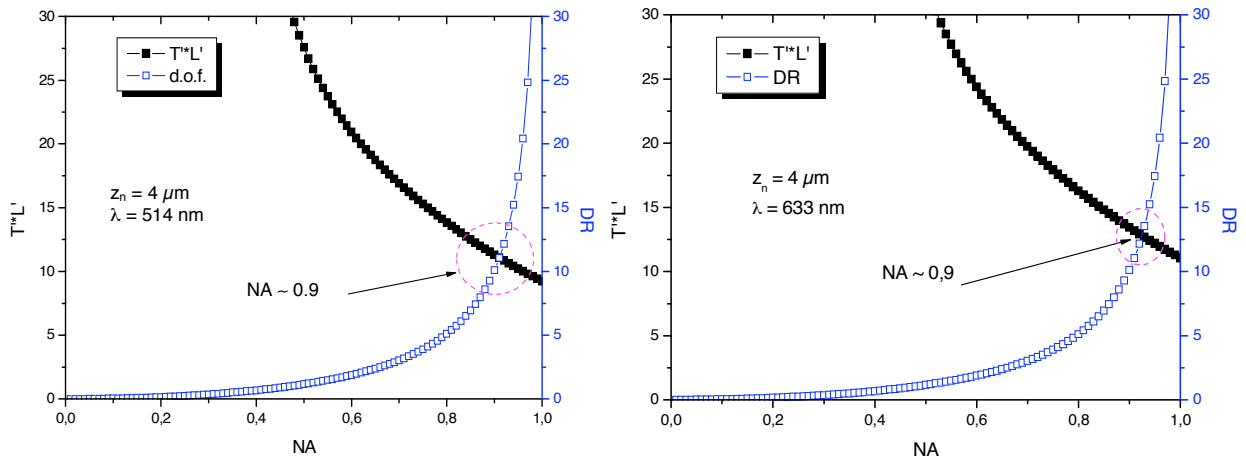
L'évolution de  $z_l$  en fonction de  $z$  est une droite inclinée ne passant pas l'origine ( $z_l, z$ )=(0, 0). Combinant les Eqn. 14 et 15, on arrive à [23,24]:

$$w_{0l}^2 = \frac{\left( \frac{z_0^4}{z^2} + w_0^2 + z_0^2 - \frac{w_0^2}{n_l^2} \right) \left[ z_0^2 + \frac{w_0^2 z^2}{z_0^2} + z^2 - \frac{w_0^2 z^2}{n_l^2 z_0^2} \right]}{\left( \frac{z_0^4}{w_0^2 z^2} + I + \frac{z_0^2}{w_0^2} - \frac{I}{n_l^2} \right) + \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} \left[ w_0^2 \left( I + \frac{z^2}{z_0^2} \right) \right]} \quad (14)$$

Quand  $z \rightarrow 0$  :  $w_{0l}|_{z \rightarrow 0} = w_0$ ,

Et, quand  $z \rightarrow \infty$  :  $w_{0l}|_{z \rightarrow \infty} = \left[ w_0^2 + \frac{\lambda_0^2}{\pi^2} \left( I - \frac{I}{n_l^2} \right) \right]^{1/2}$

La largeur du faisceau dans le milieu de plus grand indice de réfraction  $n_l$ ,  $T' = 2w_{0l}$ , est donné d'après l'Eqn. 14. Nous illustrons en Fig. B1.10 une méthode graphique permettant d'accéder à un optimum entre la résolution axiale DR et le produit<sup>6</sup>  $T' \times L'$  (section du volume de focalisation considéré dans l'échantillon d'indice<sup>7</sup>  $n_l$ ), pour une dispersion avec l'ouverture numérique NA. La représentation graphique de cet optimum est donnée pour deux valeurs de la longueur d'onde  $\lambda = 633$  et 514 nm (disponibles au laboratoire). Ce résultat semble se confirmer avec d'autres valeurs de  $z_n$ , et donc à différentes profondeurs de focalisation.



**Fig. B1.10** – Résolution graphique du point optimal (choix de l'objectif en fonction NA). Il s'agit de l'intersection entre les courbes de DR et du produit  $L' \times T'$ , dans le matériau d'indice  $n_l$ , qui maximise la résolution spatiale en profondeur. Ceci est calculé pour deux valeurs de longueurs d'ondes  $\lambda$ , à une profondeur constante  $z = 4 \mu\text{m}$ .

L'effet de l'ouverture numérique NA sur la profondeur de focalisation (DR) d'un rayon laser, quand l'effet de la diffraction est négligé, peut être analysé à travers l'évolution de DR en

<sup>6</sup>  $L' = 2 \times z_{0l}$ , et  $z_{0l}$  étant exprimé par l'Eqn. 10.

<sup>7</sup> Pour le cas du LN, on a gardé une valeur moyenne de l'indice  $\approx 2.2$  afin d'aboutir au graphes de la Fig. B1.10.

fonction de  $NA$  tel qu'il est montré en Fig. B1.10. Cependant, on peut voir que cette profondeur relative de focalisation DR croît très rapidement quand  $NA$  dépasse 0.9, ceci nous impose des valeurs de  $NA$  plus faibles. Néanmoins, lorsque des objectifs possédant des  $NA$  plus faibles sont utilisés, l'effet de la diffraction devient dominant, entraînant une résolution axiale plus faible (l'Eqn. 4  $\Rightarrow L \propto 1 / NA^2$ ). Le résultat principal donné par l'analyse de la Fig. B1.10 est qu'il n'est pas possible d'améliorer, d'une manière monotone, la résolution en profondeur en utilisant des valeurs de  $NA$  plus faibles, car, en certains points l'effet de la diffraction va dominer et la profondeur de focalisation s'accroîtra de nouveau. On notera aussi que la réponse Raman est augmentée par l'augmentation de  $NA$ , grâce à une concentration plus importante de la puissance laser excitatrice. Ces points dépendent de la valeur de  $z_n$ , dès lors que l'effet de la réfraction devient dominant pour les  $z_n$  grands (se reporter à la Fig. B1.7.b). En prenant en compte toutes ces considérations, le choix de  $NA = 0.9$  serait le plus judicieux et, de ce fait, représente l'optimum en accord avec le résultat reporté en Fig. B1.10. Par ailleurs, Baldwin et Batchelder [25] ont apporté des améliorations au modèle d'Everall, mais dans le but de rester dans la cohérence prévue pour ce chapitre, nous limitons la discussion à cette approche géométrique de faisceaux lumineux.

#### IV – ANALYSE PAR LA THEORIE VECTORIELLE DE DEBYE

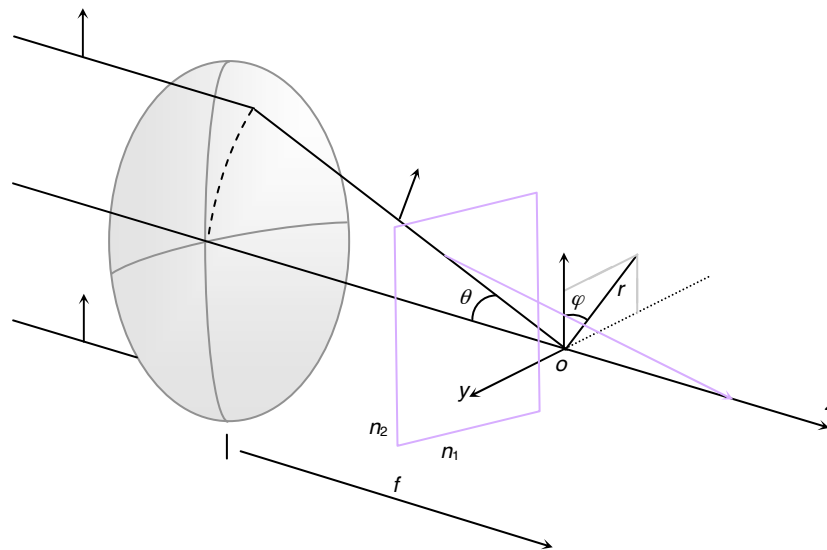
On venait de voir que pour obtenir la meilleure résolution possible dans divers systèmes optiques, il est nécessaire d'utiliser des objectifs avec de hautes ouvertures numériques. Ainsi, dans le cas du stockage optique de données, où l'on doit focaliser le rayon laser avec un spot extrêmement étroit pour la lecture et l'écriture de données, plusieurs études ont été faites pour caractériser le comportement de ces lentilles, et incluant l'utilisation de caméras CCD ainsi la diffusion à partir de petites particules [26]. La précision des cartographies de champs en microspectroscopie Raman est d'une grande importance [27]. La résolution associée dépend de la longueur d'onde et de l'ouverture numérique utilisées [28]. La présence du dioptré air/échantillon [29,30], affecte malheureusement les propriétés des faisceaux incident et diffusé.

Notre étude a pour objectif de réaliser des mesures Raman en surface et en volume d'une microstructure PPLN avec une résolution optimale  $< 1 \mu\text{m}$ . L'analyse d'échantillons transparents, avec la spectroscopie Raman, requiert, en première étape, l'estimation du cylindre de focalisation responsable de la réponse diffusée Raman. La théorie de notre étude est inspirée des travaux de Wolf *et al.* [31] et de divers groupes de recherche qui ont étudié beaucoup de problématiques liées à une grande  $NA$  [28,32] en utilisant la théorie vectorielle de Debye. Des figures de mérite

pourront être réalisées via quelques étapes de calcul. Après une brève introduction à cette théorie nous tenterons, à travers quelques résultats de calculs et de simulation sous MATLAB, de démontrer les limitations d'une analyse confocale en profondeur (volume transparent).

#### IV.1 – Introduction à la théorie de Debye

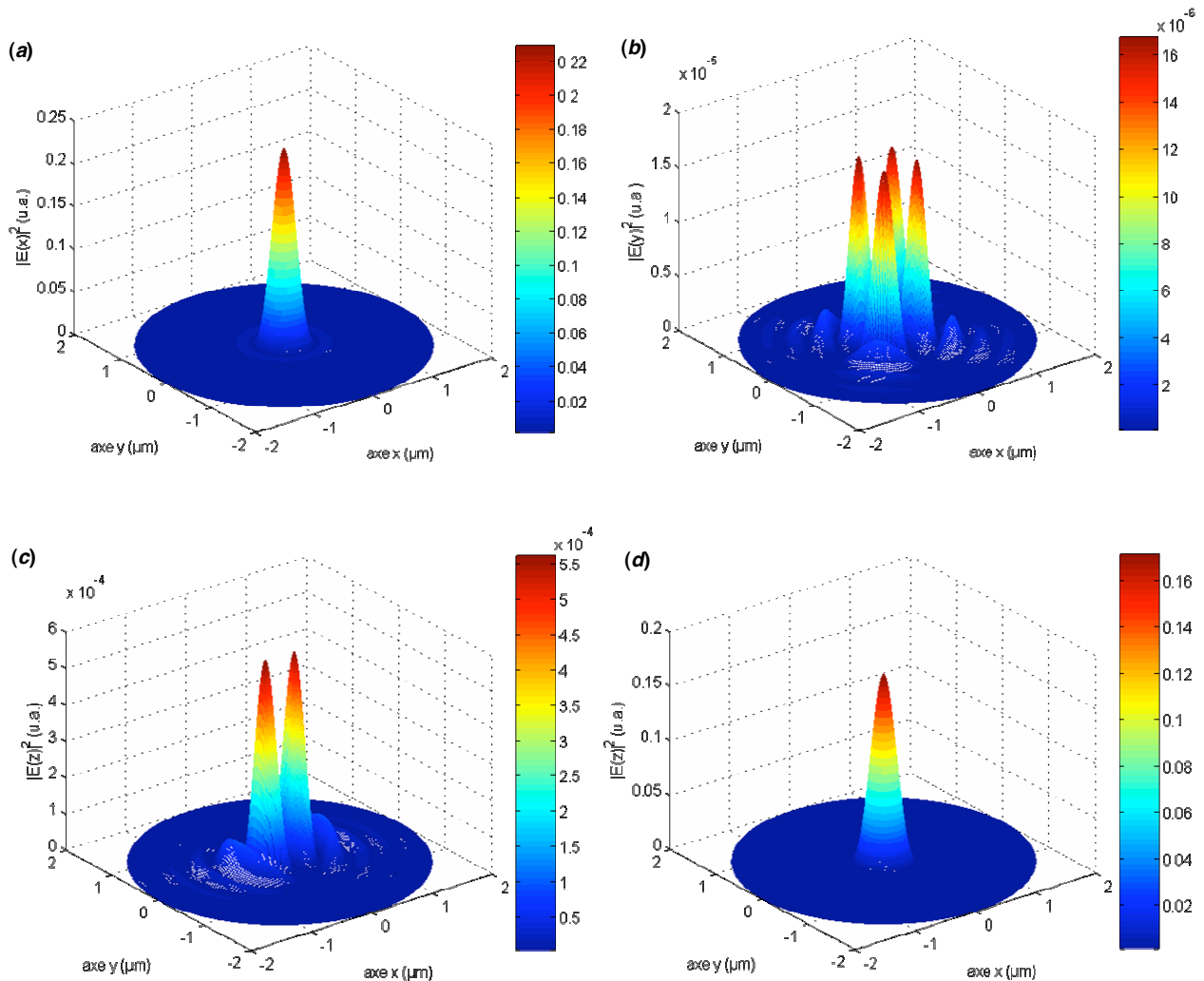
Pour obtenir une image la plus complète possible de notre structure, visualisée par un microscope, il est important d'étudier la distribution de la lumière focalisée au niveau de l'échantillon, non seulement dans le plan focal géométrique mais aussi dans le voisinage de ce plan (dans l'air et le volume aussi). La théorie de Debye permet de rendre compte des distributions de cette lumière focalisée les plus proches de la réalité [33]. On supposera au préalable la présence d'un dioptre plan [34] entre l'air et LN qui sont deux milieux d'indices de réfractifs différents, et dont le deuxième présente une biréfringence (deux valeurs de l'indice de réfraction – se reporter au Chap. A1).



**Fig. B1.11** – Focalisation d'un champ électrique incident polarisé selon  $x$ , et franchissant un dioptre d'indices  $n_2$ (air) et  $n_1$ (LN) [34].

La lentille de l'objectif est l'élément critique dans tout microscope [14]. Cette même lentille détermine le grandissement, le champ de vue et la résolution. Sa qualité détermine la transmission de la lumière, le contraste et les aberrations de l'image [14]. Ces paramètres et la qualité des optiques sont critiques en microscopie confocale, ainsi, un bon choix de la qualité de l'objectif est toujours nécessaire. Lorsque l'ouverture numérique devient grande, un rayon incident donne lieu en région focale, après la réfraction par la lentille, à un champ diffracté incluant des lobes dans le

contraste associé à chaque composante cartésienne  $x$ ,  $y$  et  $z$  du champ incident initialement polarisé rectilignement (voir Fig. B1.11) [32,35].



**Fig. B1.12** – Simulations sous MATLAB des distributions des intensités de lumière focalisée : (a) composante  $|E_x|^2$ , (b) composante  $|E_y|^2$ , (c) composante  $|E_z|^2$ , et (d)  $|E|^2$  la composante totale. Position de l'interface à  $z_n = 0 \mu\text{m}$  et la section effectuée dans le plan  $z = 0.5 \mu\text{m}$  dans le volume de LN.

Les premiers traitements de problèmes de focalisation électromagnétiques (EM) sont dus à Ignatowsky [36]. Néanmoins, la structure détaillée du champ d'onde dans la région focale a été clarifiée par Wolf *et al.* [37,38] qui ont réalisé les premières études détaillées de systèmes de focalisation EM.

Dans notre cas d'étude, on considère un front d'onde d'une onde plane monochromatique polarisée selon  $x$  qui est affectée par une grande ouverture numérique d'une lentille sphérique, avec le choix de  $\text{NA} = 0.9$  (correspondant à un angle d'incidence maximal sur le dioptre  $\sim 64^\circ$ ) pour un objectif de grandissement  $\times 100$ , et considérant un laser He-Ne à  $\sim 633 \text{ nm}$ . Dans un

repère cartésien (pour simplification), on trouve que pour une ouverture numérique  $NA \geq 0.9$ , la composante longitudinale du champ devient relativement d'autant plus importante que le faisceau circulaire remplit davantage la lentille, ce qui se traduit en une dissociation vers deux pics d'intensités égales pour la composante  $E_z$ , résultat de dépolarisation après passage de la lentille objectif (Fig. B1.12) [33]. Le champ électrique dans la région focale de l'objectif peut être exprimé comme suit [33]:

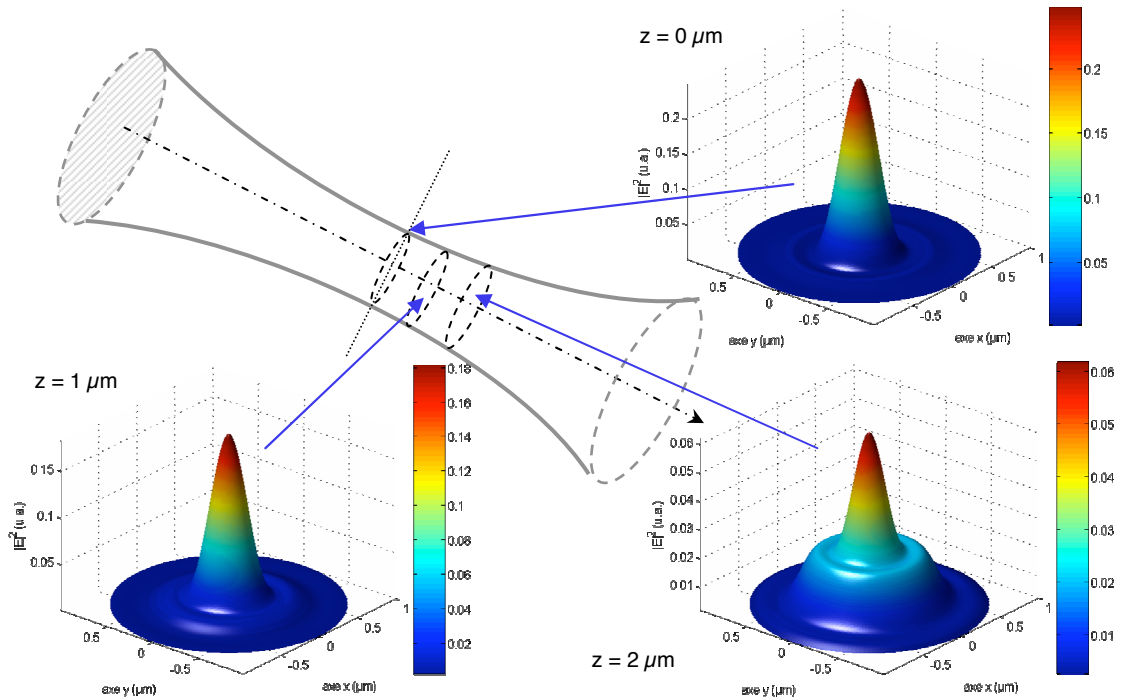
$$E(r, \varphi, z) = \frac{\pi i}{\lambda} \left\{ [I_0 + \cos(2\varphi)I_2] \vec{i} + \sin(2\varphi)I_2 \vec{j} + 2i \cos(\varphi)I_1 \vec{k} \right\} \quad (15)$$

où  $\vec{i}$ ,  $\vec{j}$ , et  $\vec{k}$  sont les vecteurs unitaires dans les directions définissant les coordonnées cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$ , respectivement,  $i$  est le nombre complexe dont le carré vaut  $-1$ , et  $r$ ,  $\varphi$  et  $z$  sont les coordonnées cylindriques. Il est clair que  $\vec{E}$  est dépolarisé et possède trois composantes  $E_x$ ,  $E_y$  et  $E_z$ . Ici, la définition des trois variables  $I_0$ ,  $I_1$  et  $I_2$  est donnée par [33]:

$$I_0 = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{\cos \theta} \sin \theta (1 + \cos \theta) J_0(kr \sin \theta) \times \exp(-ikz \cos \theta) d\theta \quad (16.a)$$

$$I_1 = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{\cos \theta} \sin^2 \theta J_1(kr \sin \theta) \times \exp(-ikz \cos \theta) d\theta \quad (16.b)$$

$$I_3 = \int_{\alpha}^{\beta} \sqrt{\cos \theta} \sin \theta (1 - \cos \theta) J_2(kr \sin \theta) \times \exp(-ikz \cos \theta) d\theta \quad (16.c)$$



**Fig. B1.13** – Distribution des intensités laser, après focalisation d'un champ électrique incident polarisé linéairement selon  $x$ , en espace libre, pour trois positions  $z$ .

où  $J_0$ ,  $J_1$  et  $J_2$  sont les fonctions de Bessel d'ordre 0, 1, et 2 du premier type, respectivement.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles des ondes convergentes correspondant aux rayons limitatifs interne et externe, respectivement. L'intensité est proportionnelle au module du carré de  $E$  (Eqn. B1.17).

La Fig. B1.12 montre la distribution latérale de l'intensité normalisée dans LN de  $|E|^2$  (Fig. B1.12.d) et de ses composantes  $|E_x|^2$ ,  $|E_y|^2$  et  $|E_z|^2$  (Figs B1.12. a, b et c, respectivement) dans les directions  $x$ ,  $y$ , et  $z$ , respectivement, proche de la région focale pour un objectif illuminé avec un faisceau laser circulaire ( $\alpha = 0$  et  $\beta \sim 64^\circ$ ). Pour mieux illustrer la distribution de l'intensité globale  $|E|^2$ , on montre en Fig. B1.13 quelques sections latérales sur le faisceau focalisé dans LN, considérant la même position du dioptré à  $z_n = 0$ . Ceci montre que malgré la dépolarisation du champ  $E$ , la lumière reste bien localisée en zone d'analyse de l'échantillon.

Après analyse de la Fig. B1.12 nous pouvons nous attendre à une contribution et l'apparition de nouvelles polarisations, donc d'autres configurations géométriques non attendues par la théorie des groupes sont possibles en diffusion Raman, en particulier, les configurations géométriques (se reporter au Chap. A2, § II.3) suivantes sont possibles :  $X(\underline{zz})\underline{X}$ ,  $Y(\underline{xx})\underline{Y}$ ,  $Z(\underline{zz})\underline{Z}$ , et  $Z(\underline{yy})\underline{Z}$ . On rappellera que Ganic *et al.* [39] ont calculé le rapport d'intensité de  $|E_z|^2 / |E_x|^2$  qui croît rapidement avec NA, et la composante longitudinale  $|E_z|^2$  atteint approximativement la moitié de la force de  $|E_x|^2$  même pour NA = 0.9, supposant un faisceau incident en forme d'un beignet creux.

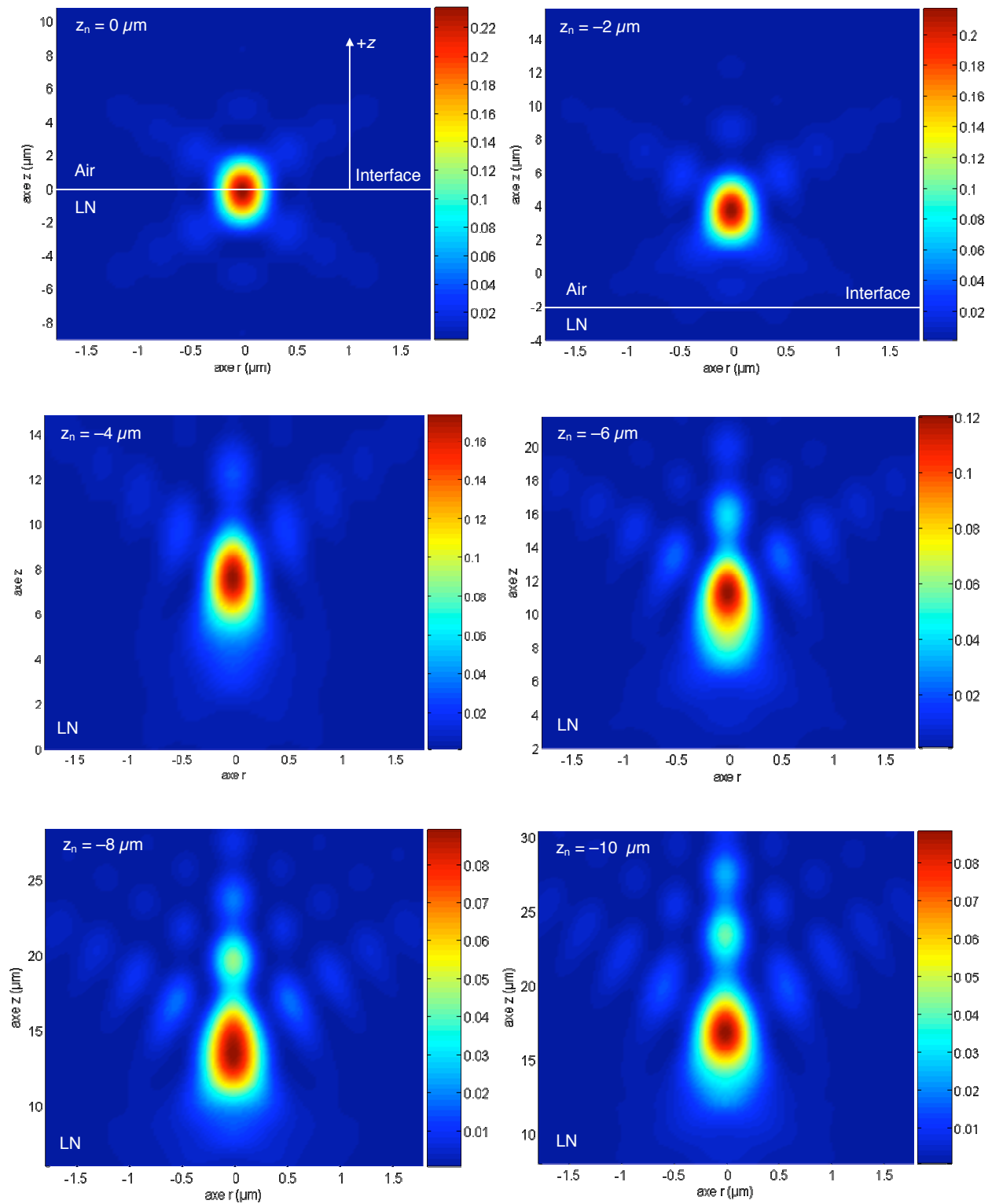
## IV.2 – Profils des distributions d'intensité dans LN

Török *et al.* [40] ont résolu le problème de la diffraction pour le cas d'un dioptré plan entre deux matériaux d'indices de réfraction différents (voir Fig. B1.11). Cependant, si on considère le cas d'un dioptré plan air/LN, la Fig. B1.14 illustre le résultats d'une simulation sous MATLAB de la distribution des intensités focalisées pour différentes valeurs de  $z_n$  (position du dioptré), et les composantes cartésiennes du champ  $E$  peuvent s'exprimer comme suit [40]:

$$\begin{aligned} E_x &= -iK[I'_0 + I_2 \cos(2\theta_p)] \\ E_y &= -iKI'_2 \sin(2\theta_p) \\ E_z &= -2KI'_1 \cos \theta_p \end{aligned} \quad , \text{ tel que : } K = \frac{k_1^2 f l_0}{2k_2} = \frac{\pi n_1^2 f l_0}{\lambda n_2} \quad (17)$$

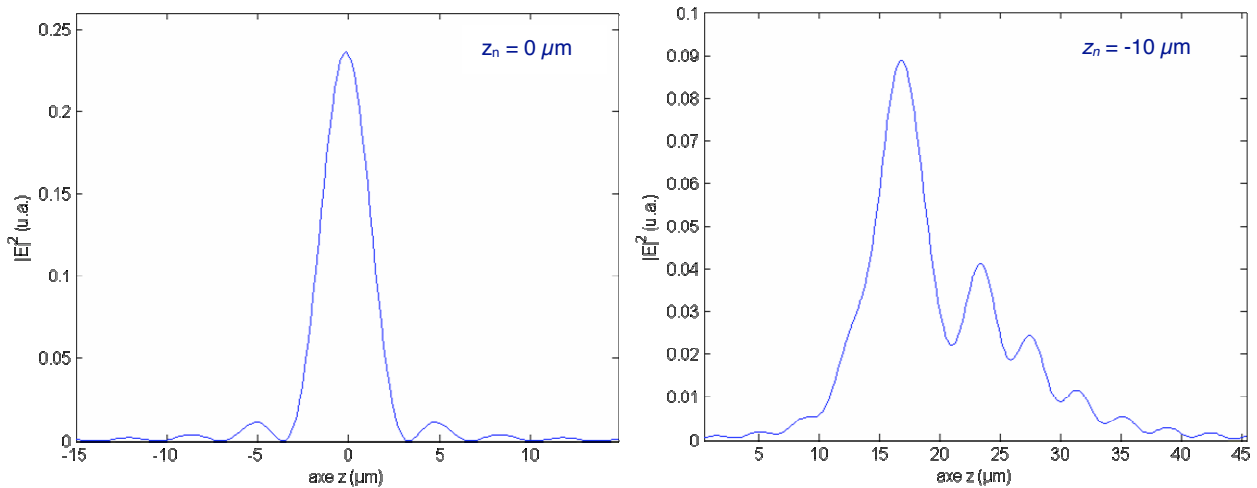
où  $k_1$  et  $n_1$  indiquent le vecteur d'onde et l'indice de réfraction, respectivement, dans LN puis  $k_2$  et  $n_2$  dans l'espace libre,  $f$  est la distance focale de l'objectif,  $l_0$  est un facteur d'amplitude, et  $\theta_p$  est l'angle associé au système de coordonnées cylindriques. Le détail des calculs, ainsi que

l'expression des intégrales  $I_0$ ,  $I_1$  et  $I_2$  qui diffèrent de celle introduites précédemment (Eqns. 17) sont détaillées en Réf. [40].



**Fig. B1.14** – Simulations sous MATLAB de la distribution de l'intensité totale  $|E|^2$  du champ de polarisation pour différentes positions du dioptré plan air/LN  $z_n = 0, -2, -4, -6, -8,$  et  $-10 \mu\text{m}$  pour illustration.





**Fig. B1.15** – Simulation sous MATLAB du profil de distribution de l'intensité totale du champs de polarisation  $|E|^2$ , pour deux positions de l'interface  $z_n = 0$  et  $-10 \mu\text{m}$ , pour illustration.

Les Figs. B1.14 et B1.15 montrent la répartition de la lumière excitatrice en volume de LN pour différentes positions du dioptre plan air/LN. On peut voir que la résolution spatiale axiale est plus vite dégradée que la composante radiale (ou latérale). Ces résultats donnent une vue d'ensemble sur les limitations de notre méthode pour l'étude des volumes (couches) dépassant les  $\sim 15 \mu\text{m}$ . En effet, pour  $z_n = 10 \mu\text{m}$  (distance maximale choisie en Fig B1.14) comme distance nominale de pénétration du point de focalisation dans LN, on se retrouve avec une profondeur différente :  $z = 20 \mu\text{m} \sim n_1 \cdot z_n$ , permettent de retrouver une concentration de cette énergie à une profondeur plus éloignée. Retrouver le volume enregistré par diffusion Raman par un certain angle solide (dépendant de NA et  $\lambda$ ) serait une étape plus complexe, de même que de retrouver le centre de gravité de l'intensité du champ exciteur, sans parler d'un flux non homogène dans un échantillon tel que illustré ici pour LN.

## V – CONCLUSION PARTIELLE

Partant des résultats issus de la littérature, nous avons montré qu'il est très important de bien contrôler la microsonde Raman confocale. La théorie de Debye est la plus adaptée pour imager les profils d'intensité d'un faisceau focalisé à travers une lentille à grande ouverture numérique, et elle est plus proche de la réalité physique des ondes lumineuses. Par ailleurs, la méthode géométrique est principalement utile pour son aide à la compréhension et permet de rendre compte des caractéristiques essentielles d'une lumière focalisée à travers un dioptre. A présent, nous pouvons aller plus loin pour exploiter cette synthèse relative au bon choix de

l'objectif. L'objectif  $\times 100$ , avec  $NA = 0.9$ , semble être un bon optimum entre la résolution spatiale et la limitation des effets de réfraction.

Notre étude a fait l'objet d'un exposé lors de la conférence GFSV 2007 à Lyon. Un certain nombre de spécialistes du domaine ont pu commenté ce travail pour confirmer l'utilité et la demande incontournable de bien connaître les états de polarisation et la résolution qui l'accompagne. Cette étude préliminaire doit être améliorée en vue de vérifier expérimentalement ces conclusions, et optimiser le signal Raman issu de la zone observée.

## Références bibliographiques

- [1] I.R. Lewis and H.G.M. Edwards, Edts, “*Handbook of Raman spectroscopy*” ISBN: 0-8247-0557-2, Marcel Dekker, Inc. – New York (2001)
- [2] R. Loudon, “*The Raman effect in crystals*” Adv. Phys. **13**, 423 (1964)
- [3] R.H. Webb, “*Confocal optical microscopy*” Rep. Prog. Phys. **59**, 427 (1996)
- [4] “*LabRAM user manual*”, ISA : Dilor - Jobin Yvon – Spex
- [5] “*LabSpec Software, User guide (Beta 2 version)*”, Jobin Yvon, HORIBA Group division - France (2001)
- [6] “*LabRAM User guide : An Introduction to the software and Hardware*”, Jobin Yvon, HORIBA Group division - France (2005)
- [7] “*Dilor confocale laser Raman*” Part 1: Physical basis, Dilor, Lille, France.
- [8] C.J. De Grauw, N.M. Sijtsma, C. Otto and J. Greve, “*Axial resolution of confocal Raman microscopes: Gaussian beam theory and practice*” J. Microscopy **188**, 273 (1997)
- [9] T. Wilson and A.R. Carlini, “*Size of the detector in confocale imaging systems*” Opt. Letters **12**, 227 (1987)
- [10] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhaye, P. Dhameincourt et F. Fillaux, “*Spectrométrie Raman*” Techniques de l’Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation, **P 2 865** – 1 (1999)
- [11] W. Schrof, J. Klingler, W. Heckmann and D. Horn, “*Confocal fluorescence and Raman microscopy in industrial research*” Colloid. Polym. Sci. **276**, 577 (1998)
- [12] J.P. Pawley, Edt., “*Handbook of biological confocal microscopy*” ISBN: 0306448262, 2<sup>nd</sup> Edition, Springer (1995)
- [13] L. Kador, T. Schittkowski, M. Bauer and Y. Fan, “*Three-dimensional materials analysis by confocal Raman microspectroscopy*” Appl. Opt. **40**, 4965 (2001)
- [14] Site Internet d’Olympus, <http://www.olympusconfocal.com/>
- [15] P. Török, P.D. Higdon and T. Wilson, “*On the general properties of polarized light conventional and confocal microscopes*” Opt. Commun. **148**, 300 (1998)
- [16] M. Böhnke and B.R. Masters, “*Confocal microscopy of the cornea*” Prog. Retinal and Eye Res. **18**, 553 (1999)
- [17] Y. Garini, B.J. Vermolen and I.T. Young, “*From micro to nano: recent advances in high-resolution microscopy*” Current Opinion in Biotechn. **16**, 3 (2005)
- [18] P. Török and T. Wilson, “*Rigorous theory for axial resolution in confocal microscopes*” Opt. Commun. **137**, 127 (1997)
- [19] C. Sheppard, “*Scanned imagery*” J. Phys. D **19**, 2077 (1986)
- [20] N.J. Everall, “*Modeling and measuring the effect of refraction on the depth resolution of confocale Raman microscopy*” Appl. Spectrosc. **54**, 773 (2000)
- [21] N.J. Everall, “*Confocal Raman microscopy: why the depth resolution and spatial accuracy can be much worse than you think*” Appl. Spectroscopy **54**, 1515 (2000)
- [22] J. Alda, “*Laser and Gaussian beam propagation and transformation*” Encyclopedia of Optical Engineering (page 999), Marcel Dekker, Inc. – New York (2003)
- [23] Z. Toffano, “*Optoélectronique: Composants photoniques et fibres optiques*” ISBN : ---, Les cours de l’école supérieure d’électricité – Technosup, page 21, Edt. ellipses (2001)
- [24] J.F. Power and S.W. Fu, “*Light profile microscopy based on Raman and wavelength resolved luminescence contrast*” Appl. Spectrosc. **60**, 503 (2006)
- [25] K.J. Baldwin and D.N. Batchelder, “*Confocal Raman Microspectroscopy through a planar interface*” Appl. Spectrosc. **55**, 517 (2001)
- [26] M. Müller, A. H. Buist, G. J. Brakenhoff and J. Squier, “*Method for complex focal field measurement of a high-numerical-aperture lens under CW and pulsed conditions*” Opt. Comm. **138**, 16 (1997)
- [27] S.K. Rhodes, K.A. Nugent and A. Roberts, “*Precision measurement of the electromagnetic fields in the focal region at high-numerical-aperture lens using a tapered fiber probe*” J. Opt. Soc. Am. A **19**, 1689 (2002)
- [28] M. Mansuripur, “*Distribution of light at and near the focus of high-numerical-aperture objectives*” J. Opt. Soc. Am. A **3**, 2086 (1986)
- [29] J.L. Bruneel, J.C. Lassègues, and C. Sourisseau, “*In-depth analyses by confocale Raman microspectrometry: experimental features and modelling of the refraction effects*” J. Raman Spectroscopy **33**, 815 (2002)
- [30] Y. Zhang, “*Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium sous forme de cristaux massifs et de guides d’ondes*” Thèse de Physique, mention Optoélectronique – université de Metz (2004)
- [31] M. Born and E. Wolf, “*Principles of optics*” ISBN: 0-08-026482-4, 6<sup>th</sup> Edt., Pergamon, New-York (1980)
- [32] M. Martinez-Corral, R. Martinez-Cuenca, I. Escobar and G. Saavedra, “*Reduction of focus size in tightly focussed linearly polarized beams*” Appl. Phys. Lett. **85**, 4319 (2004)
- [33] J.W.M. Chon, X. Gan and M. Gu, “*Splitting of the focal spot of a high numerical-aperture objective in free space*” Appl. Phys. Lett. **81**, 1576 (2002), and references therein
- [34] P. Török, P. Varga, Z. Laczik and G.R. Booker, “*Electromagnetic diffraction of light focused through a planar interface between materials of mismatched refractive indices: an integral representation*” J. Opt. Soc. Am. A **12**, 325 (1995)

- [35] B. Richards and E. Wolf, “*Electromagnetic diffraction in optical systems II. Structure of the image field in an aplanatic system*” Proc. R. Soc. A **253**, 358 (1959)
- [36] V.S. Ignatowsky, “*Diffraction by a lens of arbitrary aperture*” Trans. Opt. Inst. Petrograd I, paper IV (1919)
- [37] E. Wolf, “*Electromagnetic diffraction in optical systems I. An integral representation of the image field*” Proc. R. Soc. A (london) **253**, 249 (1959)
- [38] A. Boivin and E. Wolf, “*Electromagnetic Field in the Neighborhood of the Focus of a Coherent Beam*” Phys. Rev. **138**, B1561 (1965)
- [39] D. Ganic, X. Gan and M. Gu, “*Focusing of doughnut laser beams by a high numerical-aperture objective in free space*” Opt. Express **11**, 2747 (2003)



# RESULTATS SUR MONOCRISTAUX DE LN

---

*Sommaire*

---

I – Introduction.....	91
II – Spectres Raman de LN.....	91
II.1 – Généralités théoriques et dynamique cristalline	
II.2 – Attribution des phonons de vibration dans LN	
II.2.1 – Analyse des modes $A_1(TO)$	
II.2.2 – Analyse des modes $E(TO)$	
III – Raman comme spectroscopie de site des ions Hafnium dans LN.....	98
IV – Conclusion Partielle.....	101
Références bibliographiques.....	102



## I – INTRODUCTION

Pour pouvoir analyser les modifications éventuelles pouvant apparaître dans des microstructures de type PPLN, il est important de connaître et de savoir analyser la structure globale d'un spectre Raman enregistré à partir d'un cristal LN de référence (LN pur congruent). Nous pourrions ainsi par comparaison mettre en valeur ce qui est spécifiquement dû à la structure en domaines. De la même manière, nous étudions l'effet propre d'un dopage par des ions Hf sur les spectres Raman. Ceci nous permettra dans le futur d'étudier des microstructures PPLN dopés par des ions Hf.

## II – SPECTRES RAMAN DE LN

### II.1 – Généralités théoriques et dynamique cristalline

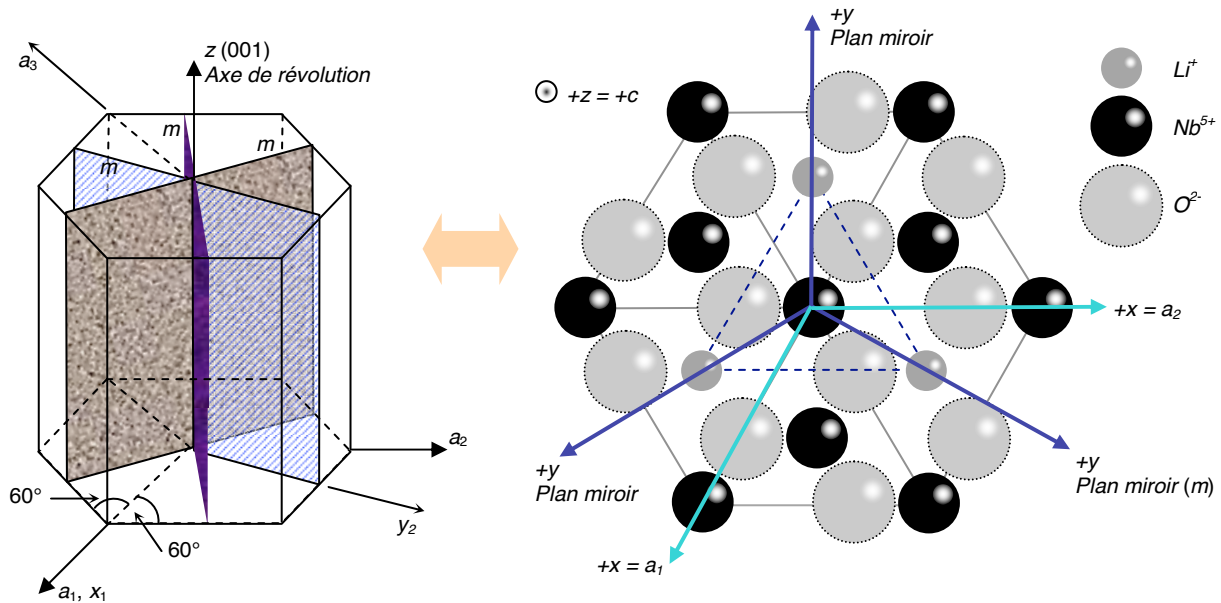
La cellule primitive du réseau de LN contient deux formules moléculaires (10 atomes), donc 30 degrés de liberté. De ces 30 modes, 27 sont attribués aux modes de phonons optiques, les trois autres étant des phonons acoustiques [1,2]. Dans la phase ferroélectrique, LN appartient au groupe d'espace  $R3c$ , groupe ponctuel  $C_{3v}$  (voir Tab. 1). En utilisant la théorie des groupes [3,4], les représentations irréductibles des modes optiques du LN sont  $\Gamma_{optical} = 4A_1 + 5A_2 + 9E$  [5,6]. Les modes  $A_1$  et  $E$  sont des phonons polaires et donc actifs en Raman et IR en même temps, tandis que les modes  $A_2$  sont des phonons non polaires inactifs en Raman et en infrarouge (IR). Le tenseur Raman pour chaque mode dans le groupe ponctuel  $C_{3v}$  s'écrit comme suit :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}; E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}; E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (1)$$

où  $X$ ,  $Y$ , et  $Z$  dans les parenthèses indiquent la direction de polarisation des phonons par rapport aux axes cristallographiques hexagonaux (Fig. B2.1). On rappelle que l'axe optique unique  $z$  (ou  $Z$ ) et l'un des deux autres axes cristallographiques sont parallèles aux axes respectifs du système cartésien, lorsque le troisième axe cristallographique est à un angle de  $30^\circ$  par rapport à l'axe correspondant dans le plan  $xy$  [4].

Pour les phonons polaires dans les cristaux ioniques qui sont donc actifs en IR, le champ électrique à longue portée lève la dégénérescence et on distingue les fréquences des phonons longitudinaux (LO) et des phonons transverses (TO). Par conséquent, on peut distinguer 26

phonons de symétrie E ou A<sub>1</sub>, avec des caractères TO ou LO. Les diverses configurations géométriques (rétro-diffusion ou diffusion à 90°) permettent de distinguer ces raies (Tab. 2).



**Fig. B2.1** – Orientation des plans miroir pour une cellule élémentaire hexagonale, et définition des axes cristallographiques associés dans LN.

$C_{3v}$	E	$2C_3$	$3\sigma_v$	Fonctions linéaires	Fonctions quadratiques
A <sub>1</sub>	1	1	1	$z$	$x^2+y^2, z^2$
A <sub>2</sub>	1	1	-1	$R_z$	
E	2	-1	0	$(x, y)(R_x, R_y)$	$(x^2 - y^2, xy)(xz, yz)$

**Tab. 1** – Table de caractères pour le groupe ponctuel C<sub>3v</sub>.

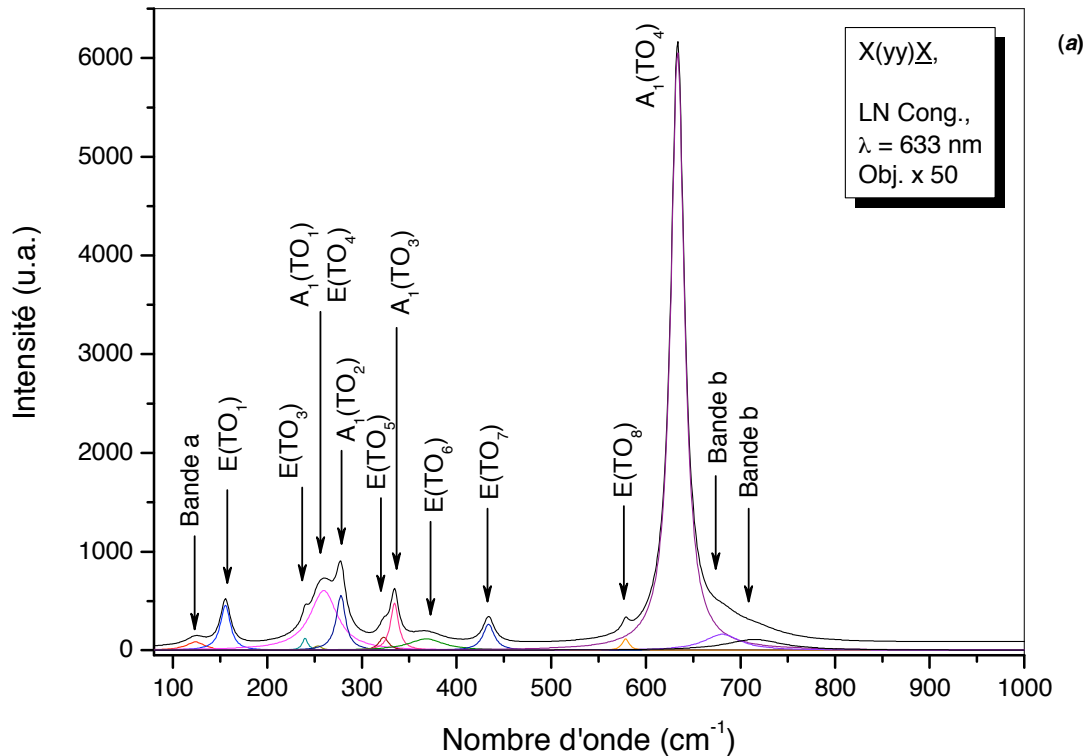
La dynamique de réseau du LN a fait l’objet de nombreuses investigations utilisant l’effet Raman [7-10] et réflectivité IR [11,12]. Malgré ceci, les caractéristiques des phonons n’ont été clairement établies qu’avec le travail de Ridah *et al.* [1]. Antérieurement, des désaccords subsistaient entre les auteurs [13] pour des études sur des cristaux principalement de composition congruente, contrairement aux travaux de Ridah *et al.* [1] qui portent sur des échantillons stoechiométriques. La variation possible des pics Raman (forme et position) en fonction de la composition n’avait pas été étudiée jusque là. Il en résulte que la diffusion Raman est l’une des techniques qui peut être utilisée pour déterminer la composition d’un cristal, ceci à partir de l’évolution des largeurs à mi-hauteur en fonction de la composition pour des matériaux de référence [14,15]. D’un point de vue théorique, quelques études ont été aussi réalisées [16-23].

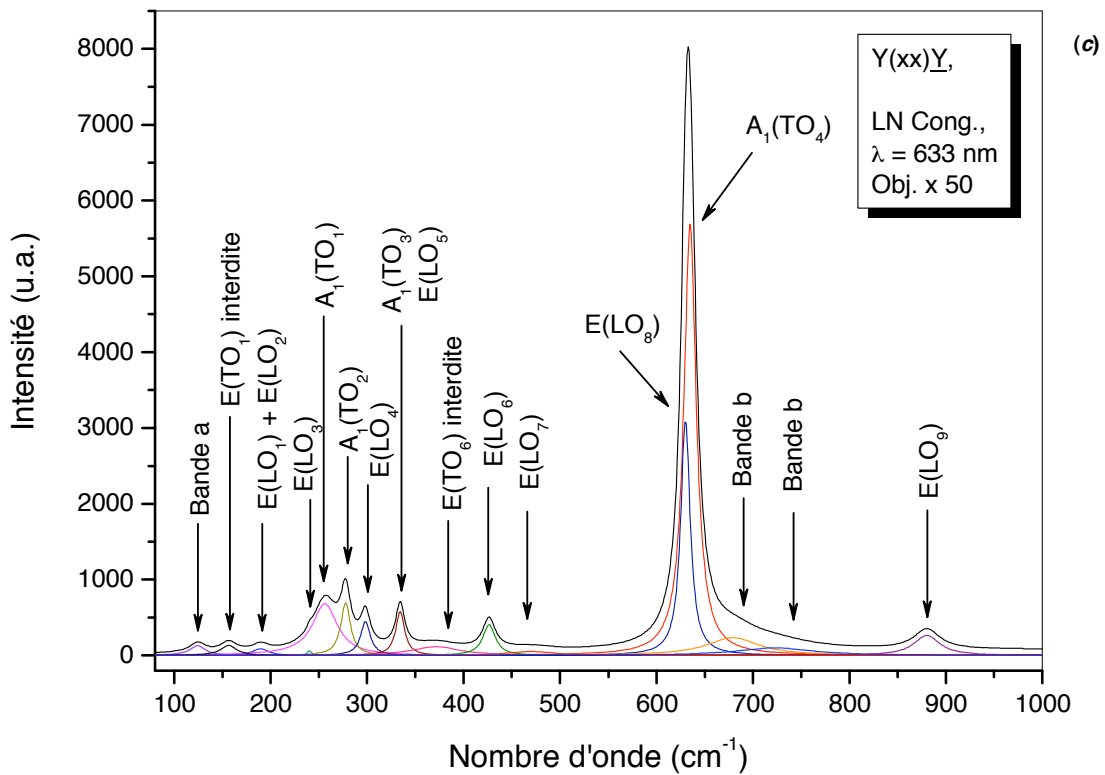
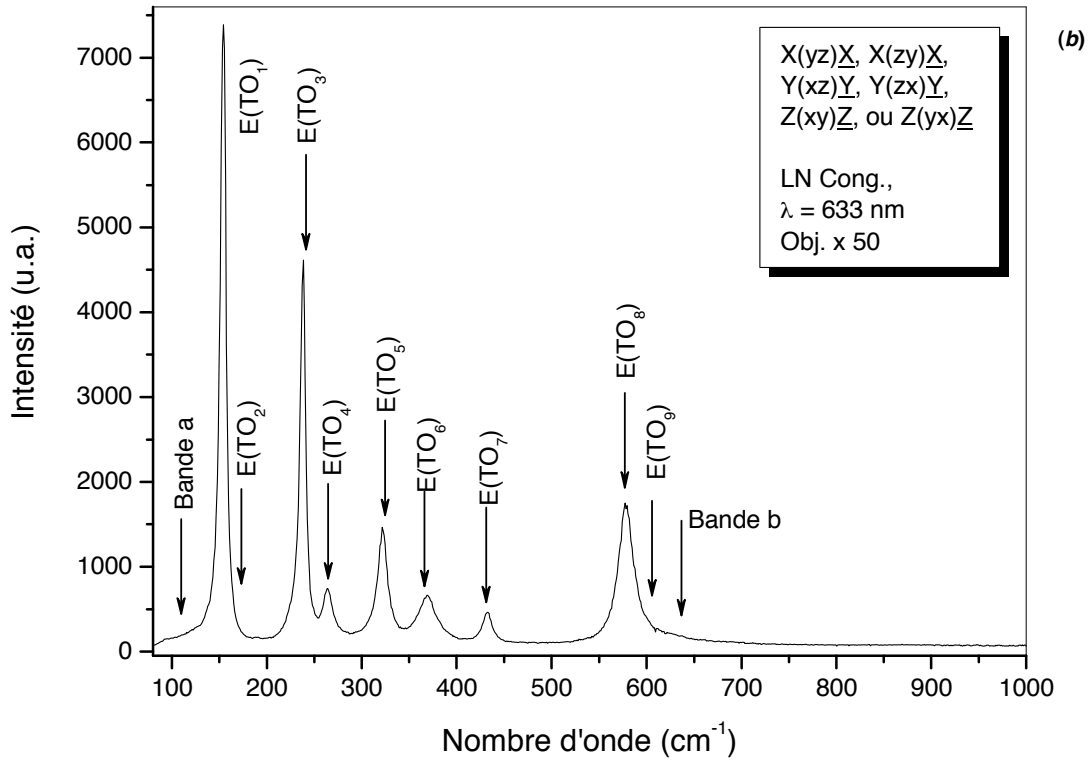


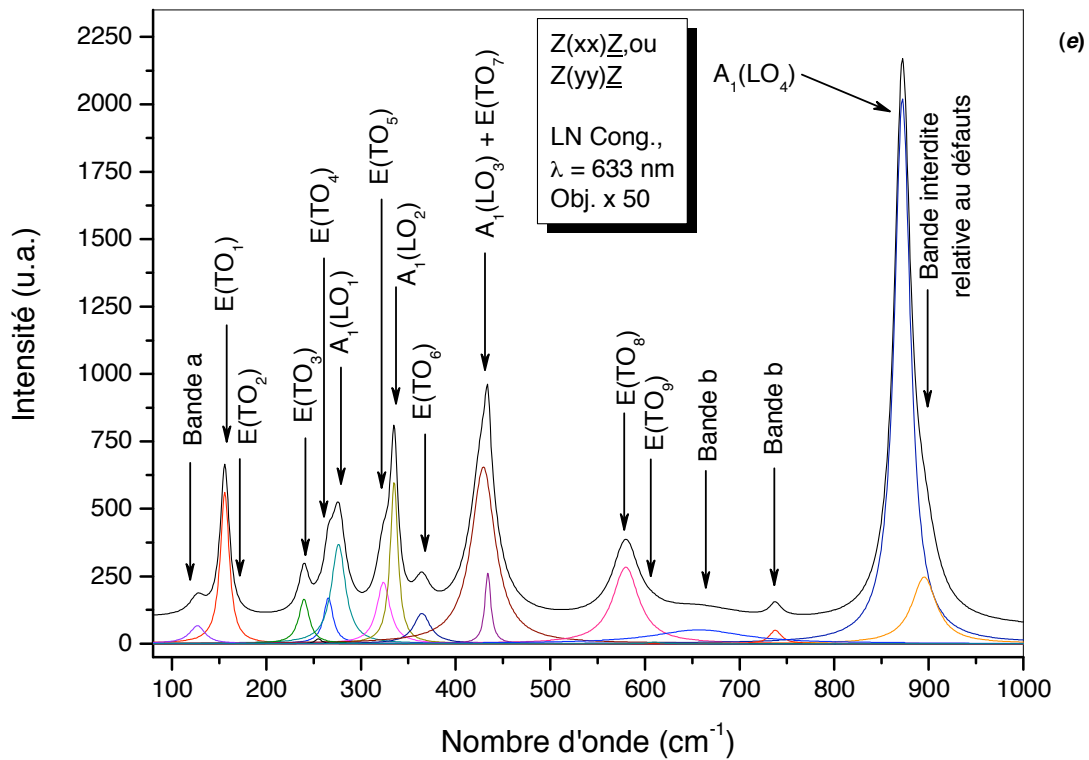
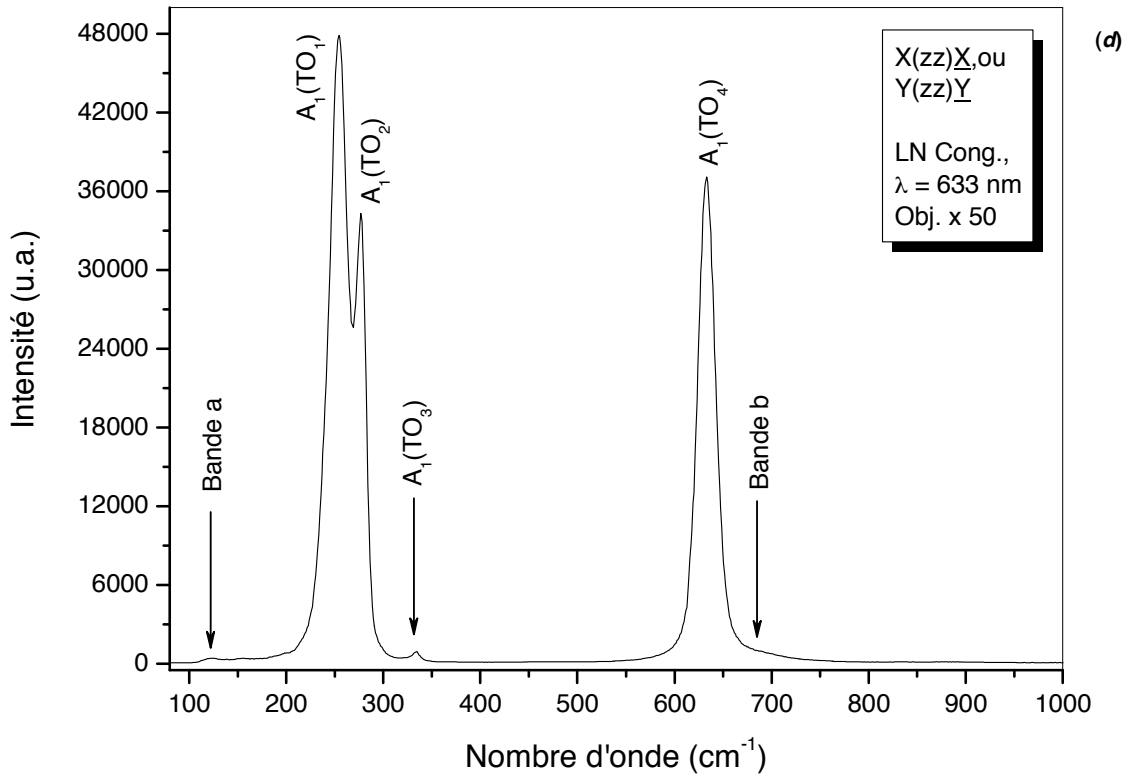
Géométrie de diffusion à 180°		Géométrie de diffusion à 90°	
Configuration	Modes attendus	Configuration	Modes attendus
X(yy) <u>X</u>	A <sub>1</sub> (a) [TO] + E(-c) [TO]	X(zz)Y	A <sub>1</sub> (b) [TO]
X(yz) <u>X</u>	E(d) [TO]	X(zx)Y	Oblique E(d)
X(zy) <u>X</u>	E(d) [TO]	X(yz)Y	Oblique E(d)
X(zz) <u>X</u>	A <sub>1</sub> (b) [TO]	X(yx)Y	Oblique E(c)
Y(xx) <u>Y</u>	A <sub>1</sub> (a) [TO] + E(c) [LO]	X(zy)Z	E(d) [TO]
Y(xz) <u>Y</u>	E(d) [TO]	X(zx)Z	Oblique E(d)
Y(zx) <u>Y</u>	E(d) [TO]	X(yy)Z	E(-c) [TO] + Oblique A <sub>1</sub> (a)
Y(zz) <u>Y</u>	A <sub>1</sub> (b) [TO]	X(yx)Z	Oblique E(c)
Z(yx) <u>Z</u>	E(c) [TO]	Z(xz)Y	E(d) [TO]
Z(xy) <u>Z</u>	E(c) [TO]	Z(yx)Y	E(c) [TO]
Z(xx) <u>Z</u>	A <sub>1</sub> (a) [LO] + E(c) [TO]	Z(yz)Y	Oblique E(d)
Z(yy) <u>Z</u>	A <sub>1</sub> (a) [LO] + E(-c) [TO]	Z(xx)Y	Quasi (A <sub>1</sub> (a) [TO + LO] + E(c) [TO + LO])

**Tab. 2** – Modes de phonons Raman attendus dans LN, pour les géométries en rétro-diffusion et en diffusion à 90°. Le terme « oblique » signifie que le phonon a une fréquence intermédiaire entre celles correspondant aux phonons purement TO et LO. Le mot « quasimode » est utilisé dans le cas où le phonon n’a pas purement la symétrie A<sub>1</sub> ou E.

On reporte en Fig. B2.1 les différents spectres possibles du LN, correspondant aux différentes configurations géométriques citées dans le Tab. 1. Les spectres obtenus sont normalisés, partant des géométries permettant l’accès au même nombre de phonons, pour chaque figure.







**Fig. B2.1** – Spectres Raman, en différentes configurations géométriques, pour LN de composition congruente. Les spectres ont été recueillis en rétro diffusion uniquement, et ce pour un laser à 633 nm utilisant un objectif × 50.

On peut observer à travers ces différents spectres que les deux modes E(TO<sub>2</sub>) et E(TO<sub>9</sub>) sont peu détectables et n'apparaissent qu'à partir des ajustements ou pour certaines configurations. Ceci est en partie dû à la congruence du composé LN utilisé dans ces mesures [1]. Par ailleurs, la composition congruente altère la régularité du réseau cristallin et favorise l'apparition de phonons du second ordre (bandes *a* à 110, bande *b* vers 660, 680 et 740), provenant de densités d'états de phonons induits par le désordre de la structure cristalline [24,25]. Les pics Raman situés aux fréquences 740 et 900 cm<sup>-1</sup> ont été interprétés par De Bernabé *et al.* [25] pour attribuer leur apparition à des irrégularités dans la structure cristalline. Lorsque l'ion Nb en site Li (Nb antisite, Nb<sub>Li</sub>) existe, ses premiers voisins d'oxygène augmentent leurs charges de liaison par rapport à la situation parfaite d'un cristal, en raisons d'interactions électrostatiques plus importantes. Par comparaison des spectres reportés en Fig. B2.1, qui sont enregistrés dans les mêmes conditions, on peut déduire que les différentes polarisabilités sont liées entre elles par :  $b > a > c > d$ .

A <sub>1</sub> (LO)		A <sub>1</sub> (TO)		E(TO)		E(LO)		Bandes a, b et autres	
Réf. [8]	Nous	Réf. [8]	Nous	Réf. [1]	Nous	Réf. [1]	Nous	Réf. [1]	Nous
273.0	275.8	253.4	254.7	152.8	153.6	186.5	182	a : 100	a : 125
331.0	334.8	276.7	277	177.3	— <sup>1</sup>	194.9	195	b : 700	b : 660, 680, 740
428.0	429.4	333.6	333.9	238.3	238.2	240.4	239.8	Autre : —	Autre : 832, 896
874.0	872.6	633.3	633.6	264.2	264.5	299.0	298.4		
				321.9	322.8	345.0	343		
				369.5	368.5	424.2	426		
				432.4	432.4	456.0	—		
				580.0	578	625.0	630		
				609.8	—	878.0	880		

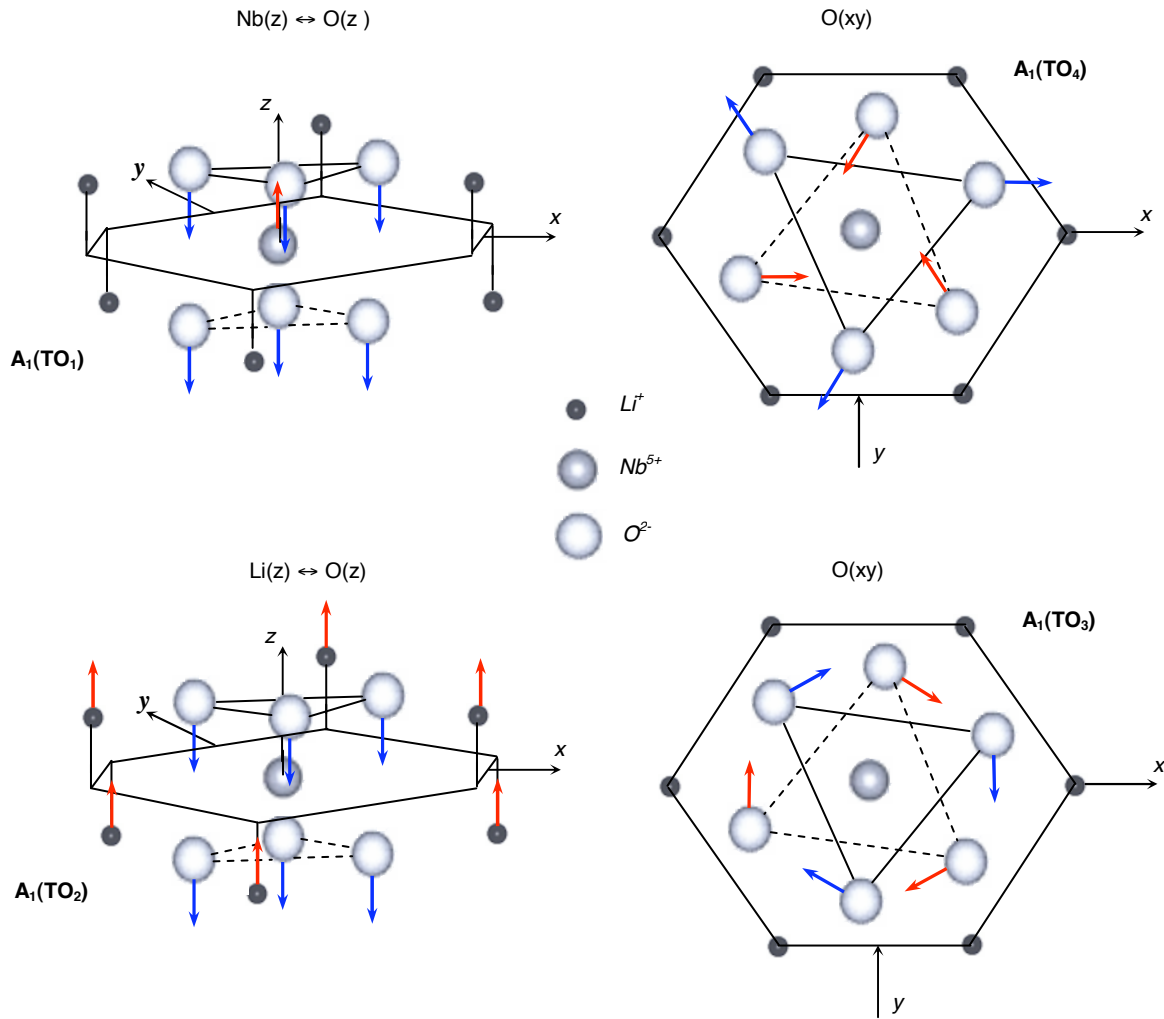
**Tab. 3** – Fréquences en cm<sup>-1</sup> des raies Raman du premier et du second ordre, retrouvées à travers les ajustements de nos spectres sur un cristal LN de composition congruente. La longueur d'onde utilisée est 633 nm. Ridah *et al.* [1] ont utilisé la longueur d'onde à 514 nm.

La liste des fréquences de phonons, correspondant à deux types de configurations géométriques, est donnée dans le Tab. 3, issue des travaux publiés par Ridah *et al.* [1] pour les modes E, et Kaminow et Johnston [8] pour les modes A<sub>1</sub>, ces indexations sont conformes à nos mesures.

## II.2 – Attribution des phonons de vibration dans LN

### II.2.1 – Analyse des modes A<sub>1</sub>(TO)

<sup>1</sup> Bande retrouvée dans les ajustements, aux positions spécifiées en littérature mais mal définie ou même négligeable.



**Fig. B2.2** – Représentation des différentes vibrations  $A_1(TO)$  dans LN [21].

Les fréquences des modes  $A_1(TO)$  ont été calculées par Caciuc *et al.* [22], et si on les compare aux résultats de Ridah *et al.* [1] on remarque une différence qui peut être expliquée par le fait que ces calculs ont été faits pour le cas d'un cristal parfait. La théorie a permis de préciser les vecteurs propres des modes en question, et la figure suivante résume les mouvements des ions attribués à ces modes.

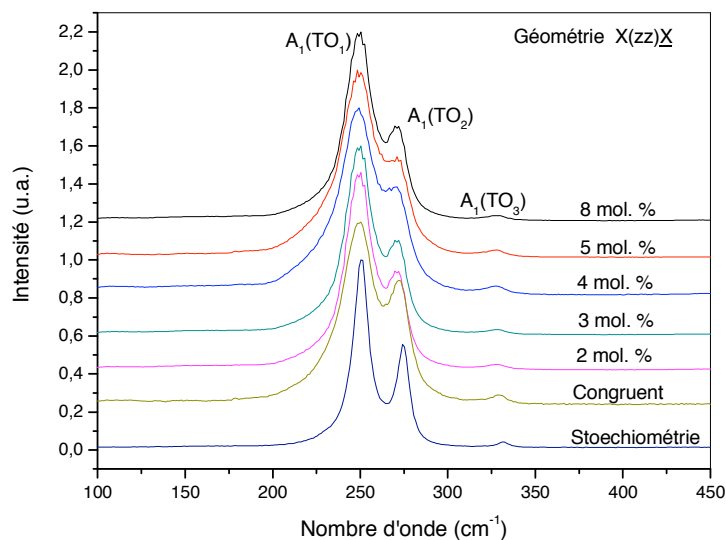
### II.2.2 – Analyse des modes E(TO)

Les fréquences expérimentales des modes E(TO) sont présentées dans le Tab. 3. Le mouvement des ions Li et Nb dans les modes E(TO) s'effectue dans le plan  $xy$  [22]. Les modes E(TO<sub>1</sub>), E(TO<sub>5</sub>) et E(TO<sub>9</sub>) sont les seuls modes pour lesquels les ions Li sont immobiles, et E(TO<sub>8</sub>) est la signature spécifique des vibrations des octaèdres d'oxygènes. E(TO<sub>1</sub>) correspond à un déplacement des ions Nb dans le plan  $xy$  associé à une déformation des octaèdres d'oxygènes,

signature la plus évidente de la vibration des ions de Nb. A l'exception du mode  $E(\text{TO}_1)$ , les huit autres modes impliquent les vibrations de tous les ions constitutifs de LN. Les calculs effectués montrent toutefois que le mode  $E(\text{TO}_6)$  implique surtout le mouvement des ions Li dans le plan  $xy$ , alors que le mode  $E(\text{TO}_8)$  implique d'avantage les ions d'oxygène que les cations.

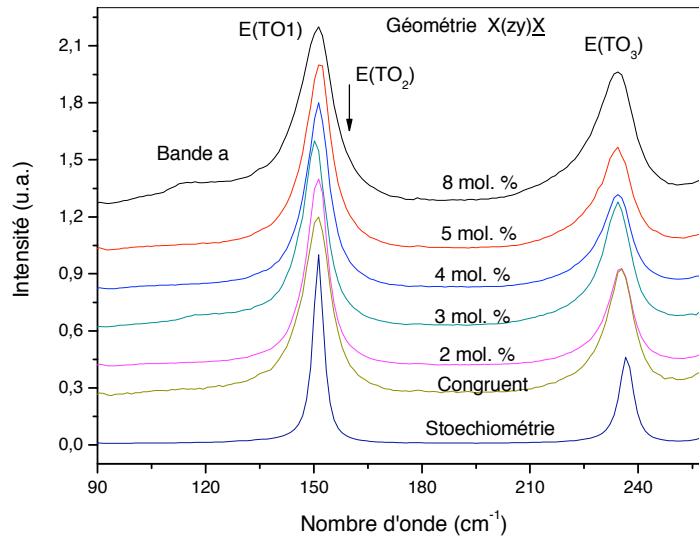
### III – RAMAN COMME SPECTROSCOPIE DE SITE DES IONS HAFNIUM DANS LN

Le dopage de LN par des terres rares ou d'autres ions a depuis quelques années un intérêt particulier. La connaissance de la position des impuretés dans le réseau, aussi bien que sa symétrie et son environnement local, sont importants pour par exemple la compréhension de processus microscopiques induits par le dopage. Il est connu que certaines propriétés de LN dépendent de la matrice et de la concentration des défauts non stoechiométriques. Le dopage avec  $\text{Mg}^{2+}$  est largement utilisé pour réduire le dommage optique induit par la lumière laser. Mouras *et al.* [26,27] ont utilisé des mesures de la diffusion Raman pour étudier le LN dopé avec des ions tels que  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ , et  $\text{Mg}$ , ...etc., par contre aucune étude des sites pour le dopage par  $\text{Hf}^{4+}$  n'a été abordée, notamment, à l'aide de la spectroscopie Raman. Li *et al.* [28] ont montré que le dopage avec des ions trivalents conduit à une absorption dans l'UV plus faible que celui par des ions bivalents tel que  $\text{Mg}^{2+}$ . Un cristal de meilleure qualité (moins de défauts de structure) a sa limite d'absorption qui approche 303 nm, alors que le cristal congruent a une limite d'absorption décalée vers 320 nm [28].

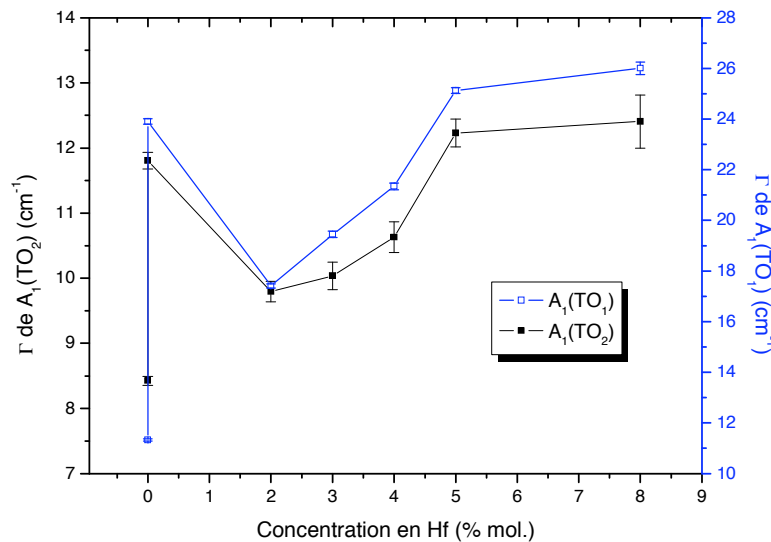


**Fig. B2.3** – Spectres Raman des monocristaux LN congruents non dopés et dopés Hf dans la gamme des modes fondamentaux  $A_1(\text{TO})$  de fréquences 254 et 277  $\text{cm}^{-1}$ .

Dans le cadre de notre étude, il s’agit de distinguer clairement ce qui est attribué au dopant Hf de ce qui est relié à la structure en domaine FE alternés. Les résultats de l’étude optique de LN congruent purs et dopés, avec des taux de dopage en oxyde d’Hafnium différents, sont présentés. Les dépendances de la forme des spectres enregistrés pour l’obtention des modes E et A<sub>1</sub> sont alors analysées.



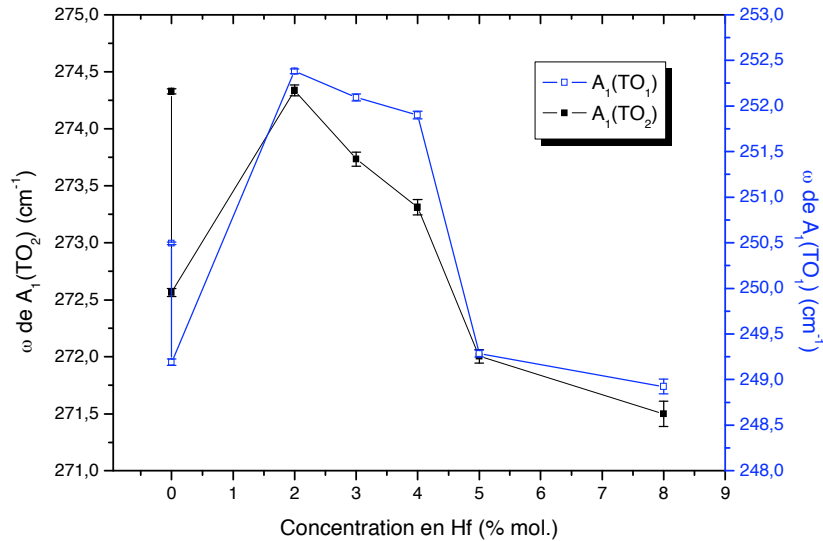
**Fig. B2.4** – Spectres Raman des monocristaux LN congruents non dopés et dopés Hf dans la gamme des modes fondamentaux E(TO) de fréquences 152, 177 et 238 cm<sup>-1</sup>. La configuration géométrique retenue est la X(zȳ)X̄.



**Fig. B2.5** – Dépendance des largeurs à mi-hauteur des modes A<sub>1</sub>(TO<sub>1</sub>) et A<sub>1</sub>(TO<sub>2</sub>) en fonction de la concentration du dopant Hf.

Les Figs. B2.3 et B2.4 montrent les spectres Raman de cristaux LN purs et dopés Hf par rapport aux configurations géométriques respectives : X(zz)X̄ et X(zȳ)X̄. Nous nous sommes

concentré sur l'étude des modes à basses fréquences donnant les modes fondamentaux  $A_1(\text{TO})$  de fréquences 254 et 277  $\text{cm}^{-1}$  (vibrations fondamentales de Nb-O et Li-O le long de l'axe  $c$ ) et celle des modes  $E(\text{TO})$  de fréquences 152, 177 et 238  $\text{cm}^{-1}$  semblent montrer des évolutions presque négligeables. L'ajustement de nos spectres par une fonction d'oscillateur amorti montre (Fig. B2.5) que les largeurs à mi-hauteur des modes  $A_1(\text{TO}_1)$  et  $A_1(\text{TO}_2)$  de fréquences 254 et 274  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, ne changent pas linéairement.



**Fig. B2.6** – Dépendance des fréquences des modes  $A_1(\text{TO}_1)$  et  $A_1(\text{TO}_2)$  avec la concentration en Hf.

La largeur à mi-hauteur du mode  $A_1(\text{TO}_1)$  (Fig. B2.5) montre trois régimes :

- Pour 0 et 2 % ; où la largeur de ce mode diminue.
- Entre 2 ou 4 %, où cette largeur augmente.
- Au delà de 5 % saturation.

Le comportement de la largeur à mi hauteur du mode  $A_1(\text{TO}_2)$  est sensiblement de même type, avec une croissance jusqu'à 4 %, et une augmentation plus rapide ensuite. L'interprétation possible de ces évolutions peut être définie comme suit : la structure de défauts du LN congruent comme donnée par Abdi *et al.* [29] est la suivante :



Lorsque l'on ajoute des ions Hf, ces ions remplacent sur le site Li les ions  $\text{Nb}^*$ , ce qui a comme conséquence une diminution des vacances de Nb ( $V_{\text{Nb}}$ ), ceci entraîne un ordonnancement du site Nb et donc une diminution de la largeur à mi-hauteur du mode  $A_1(\text{TO}_1)$  lié à la vibration Nb-O. Ceci se traduit aussi par une augmentation de la fréquence liée à l'anharmonicité de ce mode (Caciuc *et al.* [30]).



Pour des concentrations entre 2 et 4 % la largeur du mode  $A_1(TO_1)$  augmente, tandis que sa fréquence est quasi constante traduisant une augmentation du désordre sur ce site Nb et une diminution sur le site Li (mode  $A_1(TO_2)$  lié à la vibration Li-O) . Les ions Hf continuent à remplacer les antisites Nb sur le site Li mais la compensation de charges se fait essentiellement à présent par une augmentation des vacances sur le site Nb.

Pour les concentrations supérieures à 4 % de Hf, les antisites de Nb ont été consommés et les ions Hf occupent maintenant à la fois les sites Li et Nb entraînant une augmentation des largeurs des deux modes liés à ces deux sites. Ceci entraîne cette fois-ci des compensations de charges par la création de lacunes aussi bien sur le sites Li que Nb.

#### **IV – CONCLUSION PARTIELLE**

Comme matrice de divers dopants, la structure de défauts des cristaux LN est influencée par l'incorporation des ions résistants au dommage optique (cas du Hf) [31]. En particulier, la connaissance de la répartition des ions Hf sur les différents sites et le mécanisme de substitution permet de comprendre le mécanisme et le taux de dopage optimal des ions résistants au dommage optique (RDO, exemple de Hf).

Les ions RDO introduits remplacent préférentiellement les anti-sites  $Nb_{Li}$  dans LN. En conséquence, la concentration de compensateurs de charges demandée ( $V_{Nb}$ ) est baissée. De cette manière, l'effet du dommage optique est fortement réduit dû à l'élimination effective des porteur de charges (issu de  $Nb_{Li}$ ). De plus, la taille importante de l'ion Hf introduit une distorsion structurale dans la maille (perturbation de charge), mais moins importante que celle des ions  $Nb_{Li}$ . Ainsi, la structure du LN est moins perturbée par la présence de ce dopant (Hf) que celle du cristal non dopé [31]. Cette conclusion est confirmée expérimentalement par notre étude Raman sur des cristaux LN faiblement dopés, où les raies Raman sont plus fines que celle d'un monocristal nominale pur congruent. Enfin, cela indiquerait une structure plus ordonnée dans les cristaux dopés en Hf.

## Références bibliographiques

- [1] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, and G. Malovichko, “*The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” J. Phys.: Condens. Matter **9**, 9687 (1997)
- [2] Y. Kong, J. Xu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang and G. Zhang, “*Illmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra*” J. Appl. Phys. **87**, 4410 (2000)
- [3] R. Loudon, “*The Raman effect in crystals*” Adv. Phys. **13**, 423 (1964)
- [4] C. Raptis, “*Assignment and temperature dependence of the Raman modes of LiTaO<sub>3</sub> studied over the ferroelectric and paraelectric phases*” Phys. Rev. B **38**, 10007 (1988)
- [5] Y. Replin, E. Husson, F. Bennani and C. Proust, “*Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. Force field calculations*” J. Phys. Chem. Solids **60**, 819 (1999)
- [6] R. Mouras, M.D. Fontana, M. Mostefa and P. Bourson, “*Photorefractive properties probed by Raman spectroscopy in Fe-doped LiNbO<sub>3</sub>*” J. Opt. Soc. Am. B **23**, 1867 (2006)
- [7] R.F. Schaufele and M.J. Weber, “*Raman scattering by lithium niobate*” Phys. Rev. **152**, 705 (1966)
- [8] I.P. Kaminow and W.D. Johnston, Jr, “*Quantitative determination of the electro-optic effect in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. **160**, 519 (1967)
- [9] R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger and L. Steffan, “*Directional dispersion and assignment of optical phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” Z. Naturforsch **27a**, 1186 (1972)
- [10] A.V. Postnikov, V. Caciuc and G. Borstel, “*Structure optimization and frozen phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” J. Phys. Chem. Solids **61**, 295 (2000)
- [11] A.S. Barker, Jr and R. Loudon, “*Dielectric properties and optical phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. **158**, 433 (1967)
- [12] J.L. Servoin and F. Gervais, “*Soft mode in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” Sol. State Commun. **31**, 387 (1979)
- [13] M. Veithen and Ph. Ghosez, “*First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate*” Phys. Rev. B **65**, 214302 (2002)
- [14] U. Schlarb, S.Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler and M. Wöhlecke, “*Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurement*” Appl. Phys. A **56**, 311 (1993)
- [15] Y. Zhang, L. Guilbert, P. Bourson, K. Polgar and M.D. Fontana, “*Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy*” J. Phys.: Condens. Matter **18**, 957 (2006)
- [16] A. Ridah, M.D. Fontana and P. Bourson, “*Temperature dependence of the Raman modes in LiNbO<sub>3</sub> and mechanism of the phase transition*” Phys. Rev. B **56**, 5967 (1997)
- [17] I. Inbar and R.E. Cohen, “*Comparison of the electronic structures and energetics of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **53**, 1193 (1996)
- [18] I. Inbar and R.E. Cohen, “*Origin of ferroelectricity in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” Ferroelectrics **194**, 83 (1997)
- [19] M.E. Lines and A.M. Glass, “*Principles and applications of ferroelectrics and related materials*” ISBN: 0 19 850778 X, Oxford University Press (1977)
- [20] G. Godefroy, “*Ferroélectricité*” Dans Techniques de l’Ingénieur, Traité d’Electronique **E 1 870** – 1 (1996)
- [21] A.V. Postnikov, V. Caviuc and G. Borstel, “*Structure optimization and frozen phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” J. Phys. Chem. Solids **61**, 295 (2000)
- [22] V. Caciuc, A.V. Postnikov and G. Borstel, “*Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **61**, 8806 (2000)
- [23] K. Parlinski, Z.Q. Li and Y. Kawazoe, “*Ab initio calculations of phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **61**, 272 (2000)
- [24] Y. Kong, J. Xu, X. Chen, C. Zhang, W. Zhang and G. Zhang, “*Illmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra*” J. Appl. Phys. **87**, 4410 (2000)
- [25] A. De Bernabé, C. Prieto and A. De Andrés, “*Effect of stoichiometry on the dynamic mechanical properties of LiNbO<sub>3</sub>*” J. Appl. Phys. **79**, 143 (1996)
- [26] R. Mouras, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Boulon, “*Raman spectroscopy as a probe of rare-earth ions location in LiNbO<sub>3</sub> crystals*” Opt. Commun. **197**, 439 (2001)
- [27] R. Mouras, M.D. Fontana, P. Bourson, and V. Postnikov, “*Lattice site of Mg ion in LiNbO<sub>3</sub> crystal determined by Raman spectroscopy*” J. Phys.: Condens. Matter **12**, 5053 (2000)
- [28] S. Li, S. Liu, Y. Kong, D. Deng, G. Gao, Y. Li, H. Gao, L. Zhang, Z. Hang, S. Chen and J. Xu, “*The optical damage resistance and absorption spectra of LiNbO<sub>3</sub>:Hf*” J. Phys.: Condens. Matter **18**, 3527 (2006)
- [29] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, “*Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO<sub>3</sub> and its relationship to optical properties*” Appl. Phys. A **83**, 427 (2006)
- [30] V. Caciuc, A.V. Postnikov and G. Borstel, “*Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **61**, 8806 (2000)
- [31] X. He and D. Xue, “*Doping mechanism of optical-damage-resistant ions in lithium niobate crystals*” Opt. Commun. **265**, 537 (2006)



# ANALYSE DE PPLN PAR MICRO-SONDE RAMAN

---

## *Sommaire*

---

I – Introduction et résultats antérieurs reportés dans la littérature.....	105
I.1 – Résultats Raman antérieurs pour l’analyse de domaines.....	
II – Conditions expérimentales.....	106
III – Fréquences et amortissements.....	109
III.1 – Fréquence et largeur des modes Raman enregistrés en $Z(xx)Z$ .....	
III.2 – Analyse et discussions sur les données $\omega$ et $\Gamma$ enregistrées en $Z(xx)Z$ .....	
IV – Evolution des intensités intégrées.....	118
IV.1 – Lignes de scan en face $z$ .....	
IV.2 – Cartographies en face $y$ .....	
V – Analyse des intensités intégrées.....	124
V.1 – Effets des champs de charges d’espace locaux sur les modes excités.....	
V.2 – Contributions des déformations mécaniques et champs électriques au tenseur de polarisabilité Raman.....	
VI – Conclusion.....	135
Références bibliographiques.....	137



## I – INTRODUCTION ET RÉSULTATS ANTÉRIEURS REPORTÉS DANS LA LITTÉRATURE

Après avoir introduit la spectroscopie Raman (Chaps. A2 et B1), l'analyse de la résolution de la méthode et déduit ses avantages et inconvénients, nous allons, à présent, décrire les résultats de nos investigations sur les microstructures PPLN. Caractériser au mieux ce type de microstructures revient à exploiter et analyser un nombre considérable de spectres enregistrés sous différentes conditions, à travers différentes configurations géométriques, pour accéder aux modes les plus pertinents dans LN. On montrera que la spectroscopie Raman est très sensible aux faibles changements de structures observés dans des régions proches des parois de domaines et, de ce fait, peut être utilisée pour la caractérisation de la structure des domaines ferroélectriques.

### I.1 – Résultats Raman antérieurs pour l'analyse de domaines

Nous avons vu la possibilité de produire les PPLN par diverses techniques (Chap. A3) [1-4]. Celle qui consiste à utiliser un champ électrique spatialement inhomogène, avec des électrodes préparées par photolithographie, est la technique de fabrication la plus populaire et celle employée pour nos échantillons [5,6].

En outre, les méthodes optiques non-destructives permettent le contrôle et l'optimisation du processus de polarisation [7]. Récemment, la spectroscopie Raman a été utilisée pour étudier le renversement de polarisation dans le niobate de lithium [8-11]. Le déplacement en fréquence de plusieurs dixièmes de nombres d'onde a ainsi été observé après renversement de polarisation par champ électrique [8]. De plus, Scott *et al.* [9] ont observé la lente relaxation des processus après repolarisation<sup>1</sup>. Tous les pics du spectre Raman analysés, même celui du mode  $A_1(LO_4)^2$ , montrent des petits décalages en fréquence par rapport à leurs positions avant application d'un champ électrique [12]. Les positions centrales des pics Raman montrent, en configuration géométrique  $Z(yy)Z$ , des décalages en fréquence évalués autour de  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Dierolf et Sandmann [10,11] ont reporté, à basse température, un très petit changement dans l'intensité pour deux pics Raman, près du mur de domaine. Ce changement d'intensité a été attribué à une variation locale par photo ionisation et/ou par effet pyroélectrique. La technique

<sup>1</sup> Petits déplacements des fréquences de modes Raman, généralement, réversible avec le temps.

<sup>2</sup> Ce mode est bien connu pour son caractère de prédominance des effets coulombiens : forces d'interaction de longue portée [12,13].

Raman [10] a été abandonnée par ces auteurs au profit de la luminescence de l'Erbium (Er) qu'ils considèrent plus efficace pour caractériser leurs échantillons [14,15]. Par ailleurs, Kong *et al.* [16] ont observé une dépendance de la fréquence du mode E(TO<sub>8</sub>) à 580 cm<sup>-1</sup> d'environ 1.5 cm<sup>-1</sup> sur la distance de scan, et ce avec une période de la structure de domaine. Le décalage reporté près des parois de domaines, pour le mode E(TO<sub>1</sub>) à 152 cm<sup>-1</sup> et la raie interdite<sup>3</sup> à 873 cm<sup>-1</sup> [17], était de 0.5 cm<sup>-1</sup>. Ces premiers résultats apparaissent contradictoires et incomplets, ainsi, une étude plus approfondie et une analyse plus détaillée des structures PPLN par la méthode micro-sonde Raman nous ont semblé nécessaires.

## II – CONDITIONS EXPERIMENTALES

Pour l'analyse de la structure PPLN, nous avons choisis de scanner ces microstructures de façon normale aux parois de domaines (se reporter à la Fig. B3.2.b). On accède, ainsi, à la structure de domaines avec des distances caractéristiques de ceux-ci. Connaître les largeurs d'interaction, ainsi que les réponses enregistrées, aux frontières de domaines est la partie la plus importante de notre étude. Notre objectif est, bien évidemment, d'arriver à analyser au mieux la réponse Raman près des parois de domaines antiparallèles, qu'on sait régir les phénomènes physiques des ferroélectriques. Nous avons réalisé des expériences d'analyse en surface avec des lignes de scans sur les faces polaires +z et -z, et ensuite nous avons fait des investigations en volume (focalisation dans le volume de l'échantillon) dans le souhait d'acquérir une visualisation en 3D de nos microstructures.

Les échantillons périodiquement polarisés de LN (PPLN) étudiés ont été préparés en renversant la polarisation spontanée par champ électrique partant d'un échantillon monocristallin de composition congruente (ou dopé MgO) de LN de la société « Crystal Technologies Inc. », CA [18]. Les électrodes utilisées ont un réseau d'épaisseur 1.5-2 μm et sont en résine photosensible. Une période de 6.95 μm a été produit uniquement sur la surface z+ de la lame échantillon. Les domaines du réseau étaient strictement orientés selon la direction y. Les impulsions de haute tension ont été appliquées à la lame LN à travers un montage contenant un électrolyte liquide (une solution d'eau saturée à base de LiCl) [18]. Le schéma d'ouverture dans la résine photosensible définit le masque utilisé. Le contact est un liquide électrolytique qui représente les électrodes de polarisation [6]. La structure de domaines produite est visualisée par

<sup>3</sup> Elle n'était pas attendue dans la configuration utilisée par Kong *et al.* [16] (Z(xy)Z ne donne que des modes E(TO)). Cette raie vers 874 cm<sup>-1</sup> est, quelques fois, attribuée à la composition non-stoechiométrique [17].

un microscope optique sous une lumière polarisée<sup>4</sup> avant et après révélation à l'acide HF<sup>5</sup> pur, pendant 20 minutes, à température ambiante.

Les mesures Raman sont faites en utilisant le spectromètre LabRam Dilor 010 avec un microscope d'objectif  $\times 100$  (se reporter aux [Chaps. A2](#) et [B1](#)). La lumière excitatrice d'un laser He-Ne à 633 nm avec une puissance maximale de 9 mW a été utilisée. La largeur ( $2 \times \text{waist}$ ) du faisceau laser au niveau de la surface de l'échantillon (plan de focalisation), pour cet objectif (NA = 0.9) et cette longueur d'onde  $\lambda$ , était d'environ 860 nm (se reporter au [Chap. B1](#)). Les échantillons ont été montés sur un support motorisé  $x$ - $y$  du microscope possédant un pas de déplacement de 100 nm. Les mesures effectuées à température ambiante sont faites en rétro-diffusion. L'image optique de la structure de domaines est visualisée par une caméra CCD qui permet de choisir la région du domaine à scanner. Les spectres Raman ont été enregistrés avec un pas de  $\sim 100$  nm.

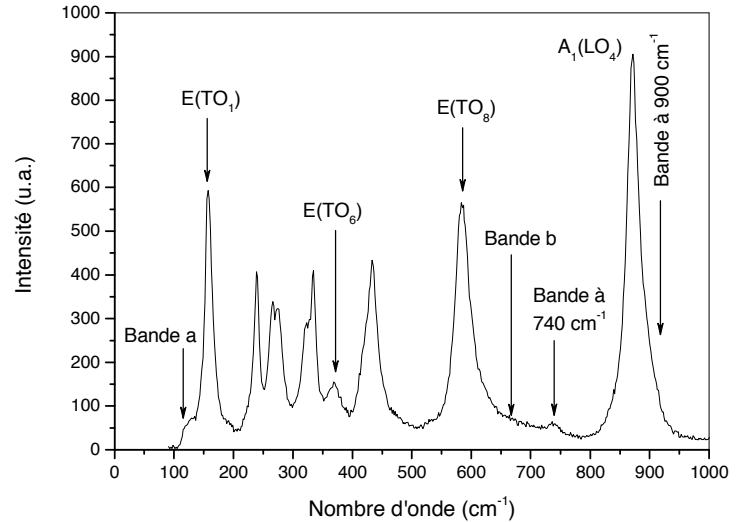
Chaque configuration géométrique [19-21] permet l'accès à un seul type ou une combinaison de deux types de modes bien définis. L'analyse des comportements de chacun d'entre eux relève d'une étude précise et d'un souhait d'aboutir à des résultats les plus riches possible en information. Par exemple pour la configuration  $Z(xx)\underline{Z}$ , 9 modes E(TO) et 4 modes de phonons  $A_1(\text{LO})$  sont attendus par la théorie des groupes (se reporter au [Chap. B2](#)). Le spectre Raman, enregistré en surface d'un domaine vierge (polarisation spontanée non renversée) avec un échantillon PPLN de composition congruente, est donné en [Fig. B3.1](#). Tous les modes attendus E(TO) et  $A_1(\text{LO})$  ont été observés. Les positions des pics sont déduites par ajustement des différents spectres à l'aide d'une fonction d'oscillateur amorti. Les pics  $A_1(\text{LO})$  sont situés à 273, 330, 427, et 870  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que les phonons E(TO) sont localisés vers 152, 169, 234, 261, 318, 364, 430, 580, et 610  $\text{cm}^{-1}$ . Les fréquences de phonons obtenues dans cet échantillon PPLN sont très proches des valeurs retrouvées dans un monocristal congruent (voir [Chap. B2](#)).

Des bandes supplémentaires sont couramment observées pour les cristaux de composition congruente. Elles se présentent sous la forme d'épaulements ou de bandes larges [22], et proviennent essentiellement des processus de diffusions à deux phonons. Dans l'exemple cité précédemment, les bandes retrouvées vers 120 (notée  $a$ ), 680 (notée  $b$ ), 740, et 893  $\text{cm}^{-1}$ , peuvent être utilisées pour mesurer le « taux » de désordre dans la structure [22,24,25]. Ces larges bandes sont connues pour être plus intenses dans LN congruent que dans LN stoechiométrique [22,24,25].

<sup>4</sup> Le microscope polarisant est un microscope optique muni de deux filtres polarisants dont le principe de fonctionnement repose sur l'utilisation d'un faisceau de lumière polarisée (par le polariseur).

<sup>5</sup> Du fait de sa capacité à dissoudre les oxydes, l'acide fluorhydrique est un réactif important dans la révélation de domaines ferroélectriques, où l'attaque de domaines vierges et renversés se fait avec des vitesses différentes.

**Fig. B3.1** – Spectre Raman d'un PPLN congruent enregistré dans un domaine vierge, en configuration géométrique  $Z(xx)\underline{Z}$  permettant la détection de 9 modes E(TO) et 4 modes  $A_1(LO)$ , en totale cohérence avec la théorie des groupes reportée antérieurement dans du monocristal. Le spectre montre aussi les bandes "a" et "b" attribuées à des densités d'états autour de 120 et 680  $\text{cm}^{-1}$ .



Pour analyser la dépendance du signal Raman à travers la structure de domaines, on focalise notre attention sur des pics bien isolés et dont on connaît parfaitement l'origine. C'est le cas des raies de modes  $E(TO_1)$ ,  $E(TO_6)$  et  $E(TO_8)$ , vers 152.8, 369 et 580  $\text{cm}^{-1}$ , respectivement, ainsi que la raie  $A_1(LO_4)$  située vers 874  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. B3.1). L'intensité intégrée<sup>6</sup> des pics étudiés constitue un moyen de déterminer la réponse des phonons et, plus particulièrement, les sensibilités aux champs électriques et aux contraintes s'exerçant près des parois. Pour les modes de symétrie E, l'intensité intégrée montre une grande dépendance à travers les domaines et spécialement au voisinage des frontières de domaines (Fig. B3.2.a). Cette variation est périodique avec la même périodicité que la structure des domaines. L'intensité varie fortement, non seulement à la traversée de la paroi, mais sur une longueur plus grande ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) autour des parois, dont l'épaisseur est, en principe, très faible (5-20 nm) [26].

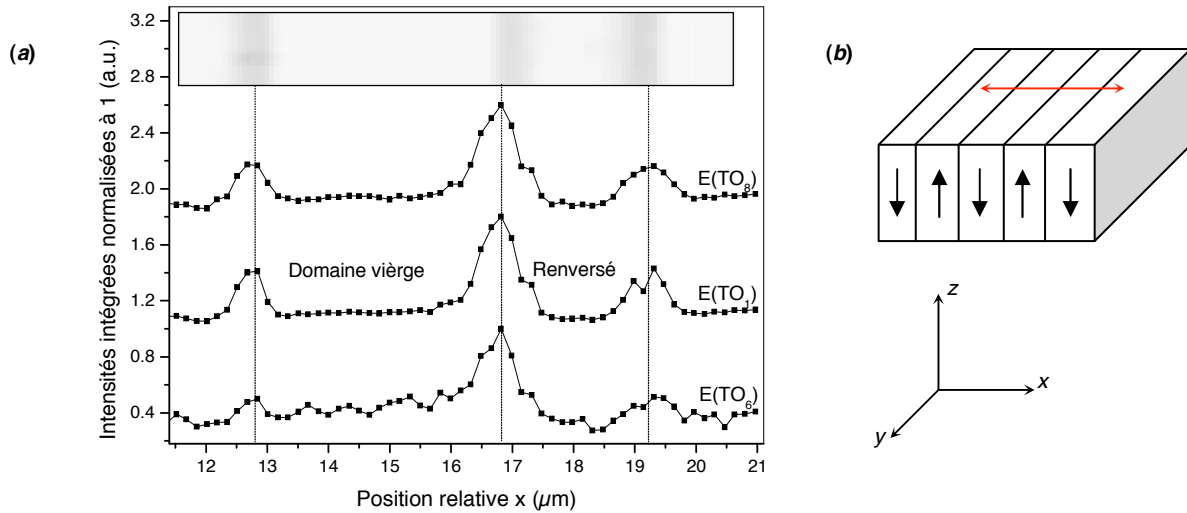
Le spectre dans la plage 500-800  $\text{cm}^{-1}$ , enregistré en quatre points différents du scan, est reporté sur la Fig. B3.3. Ces spectres présentent de grandes différences : l'intensité diffusée varie considérablement tandis qu'un décalage significatif en fréquence de la position centrale du phonon  $E(TO_8)$  est clairement observé.

<sup>6</sup> L'intensité de diffusion Raman  $I(\omega)$  est proportionnelle à la partie imaginaire de la constante diélectrique  $\epsilon_2(\omega)/\omega$ . Ainsi, supposant qu'un seul mode  $\omega_{TO}$  domine  $\epsilon(0)$ , l'intensité d'émission Raman est donnée par [27]:

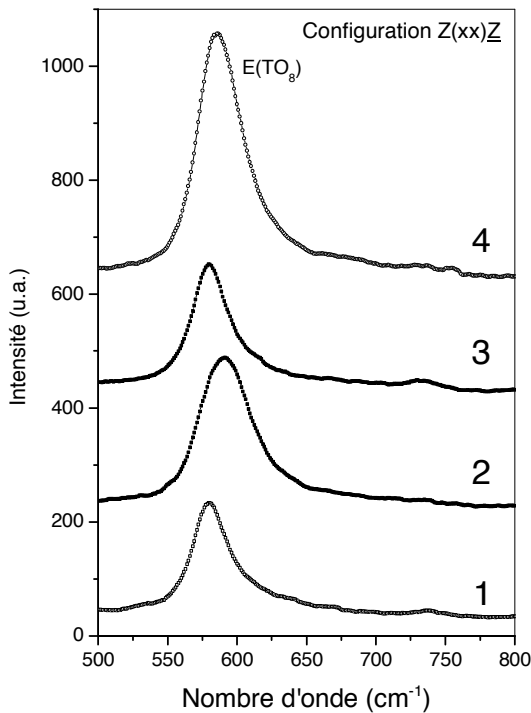
$$J(\omega) = \alpha \frac{KT\epsilon_1(0)\gamma\omega_{TO}^2 P_s^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{A})$$

où  $P_s$  est la polarisation spontanée,  $\epsilon_1(\omega)$  est la partie réelle de la constante diélectrique, et le facteur Bose-Einstein de haute température a été utilisé (se reporter au § II.1 du Chap. A2) [28-30].





**Fig. B3.2** – Changements dans l’intensité intégrée  $J$  de trois raies Raman  $E(TO_1)$  à  $152.8\text{ cm}^{-1}$ ,  $E(TO_6)$  à  $364\text{ cm}^{-1}$ , et  $E(TO_8)$  à  $152.8\text{ cm}^{-1}$ , en configuration  $Z(xx)Z$ , le long de la direction de scan  $x$ . En insert, l’image de la structure des domaines comme révélée par le contraste de lumière diffusée par les parois est montrée, et (b) montre un schéma global de la zone d’analyse



**Fig. B3.3** – Spectre micro-Raman dans la région  $500\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  enregistré durant le scannage (balayage) le long de l’axe  $x$  pour différentes régions : (1) domaine vierge (V), (2) frontière entre le domaine vierge et renversé (V/R), (3) domaine renversé (R), et (4) frontière entre le domaine renversé et vierge (R/V).

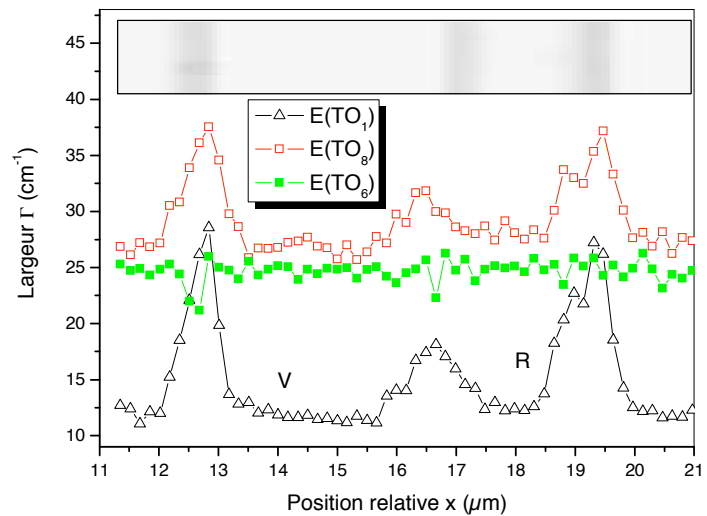
### III – FREQUENCES ET AMORTISSEMENTS

#### III.1 – Fréquence et largeur des modes Raman enregistrés en $Z(xx)Z$

Comme la raie  $E(TO_8)$  que l’on vient de voir, les autres pics  $E(TO)$  montrent des variations significatives en fréquence et en largeur à mi-hauteur. Au voisinage des parois de domaines, ces

variations s'étendent (environ 500 nm) de part et d'autre de la paroi dont la largeur n'est que de quelques cellules élémentaires [24].

**Fig. B3.4** – Largeurs à mi-hauteur des modes  $E(\text{TO}_1)$ ,  $E(\text{TO}_8)$ , et  $E(\text{TO}_6)$ , obtenus en configuration géométrique  $Z(\underline{xx})\underline{Z}$ , déduites des ajustements en considérant un seul pic pour chacun d'entre eux.

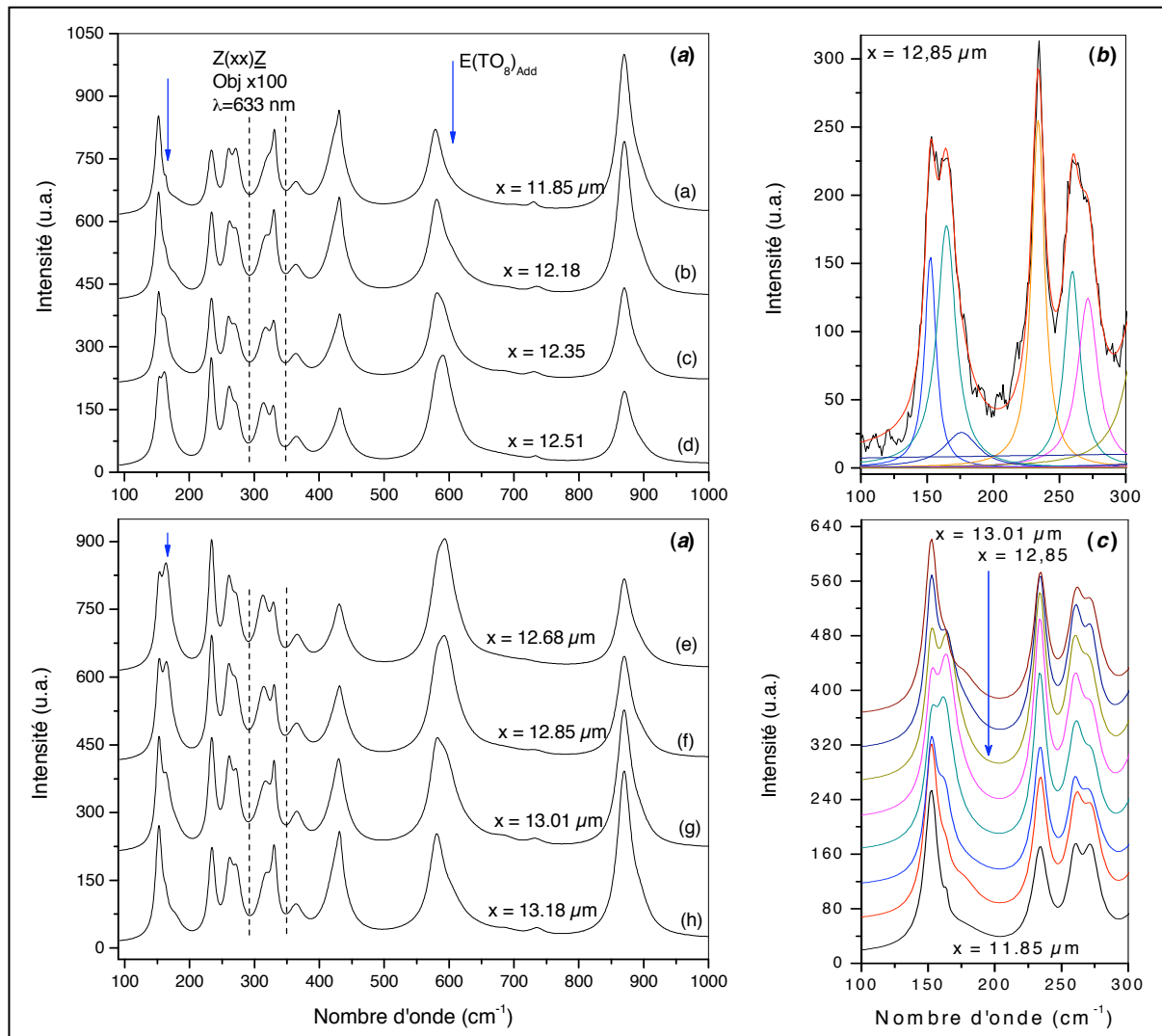


La Fig. B3.4 montre que le suivi de largeur de la raie  $E(\text{TO}_6)$  à  $\sim 369 \text{ cm}^{-1}$ , celle-ci en fonction de la microstructure, est constante en opposition aux raies  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$  qui varient fortement. Il faut noter que le mode  $A_1(\text{LO}_4)$  enregistré dans la même configuration ne subit aucun changement dans sa fréquence et largeur.

Ces variations observées pour les largeurs et fréquences sont très importantes et assez inattendues. Ce constat ajouté à la dissymétrie des pics  $E(\text{TO}_8)$  (Fig. B3.3), nous conduit à émettre l'hypothèse d'un dédoublement des raies. Ce dédoublement est clairement détecté pour les raies  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$  près d'une paroi de domaines (Fig. B3.5). Par conséquent, nous ajustons ces dernières raies avec deux pics. Pour le mode  $E(\text{TO}_1)$  dont la fréquence est  $152.8 \text{ cm}^{-1}$  (voir Fig. B3.5), un épaulement apparaît vers  $164 \text{ cm}^{-1}$  autour d'une paroi de domaines. Il en est de même pour la raie  $E(\text{TO}_8)$  avec un épaulement à  $590 \text{ cm}^{-1}$ . Les résultats d'ajustement à deux pics sont montrés en Figs. B3.5.b et B3.5.c : raie  $E(\text{TO}_1)$ , en configuration  $Z(\underline{xx})\underline{Z}$ , enregistré à  $x = 12.85 \mu\text{m}$  au milieu de la paroi, et pour  $x$  allant de  $11.85\text{-}13.01 \mu\text{m}$  autour d'une paroi. La Fig. B3.6 montre en fonction de  $x$  l'évolution des intensités intégrées des raies  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$  initiales, ainsi que des raies additionnelles ( $E(\text{TO}_1)_{\text{Add}}$  et  $E(\text{TO}_8)_{\text{Add}}$ ) déduites des ajustements. L'intensité intégrée de chacun des pics  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$ , s'ajuste facilement avec l'allure d'une fonction gaussienne<sup>7</sup> autour d'une paroi de domaines : gaussienne renversée pour les modes initiaux  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$ , et gaussienne normale pour les raies additionnelles. Pour mieux observer toutes les évolutions relatives que subissent les spectres dans la configuration géométrique  $Z(\underline{xx})\underline{Z}$  à travers une paroi, nous considérons comme référence le spectre enregistré

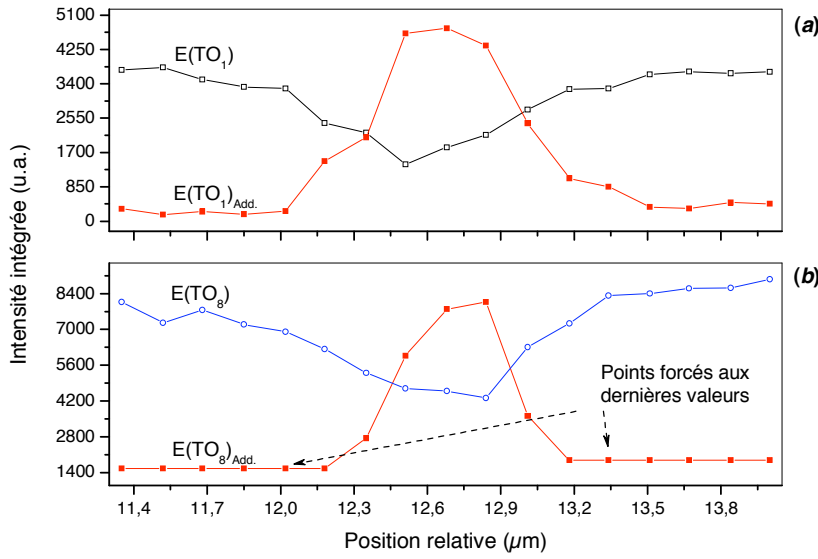
<sup>7</sup> Elle a une forme caractéristique de courbe en cloche.

à  $x = 11.85 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire loin des parois et nous le soustrayons à chacun des autres spectres (Fig. B3.7).



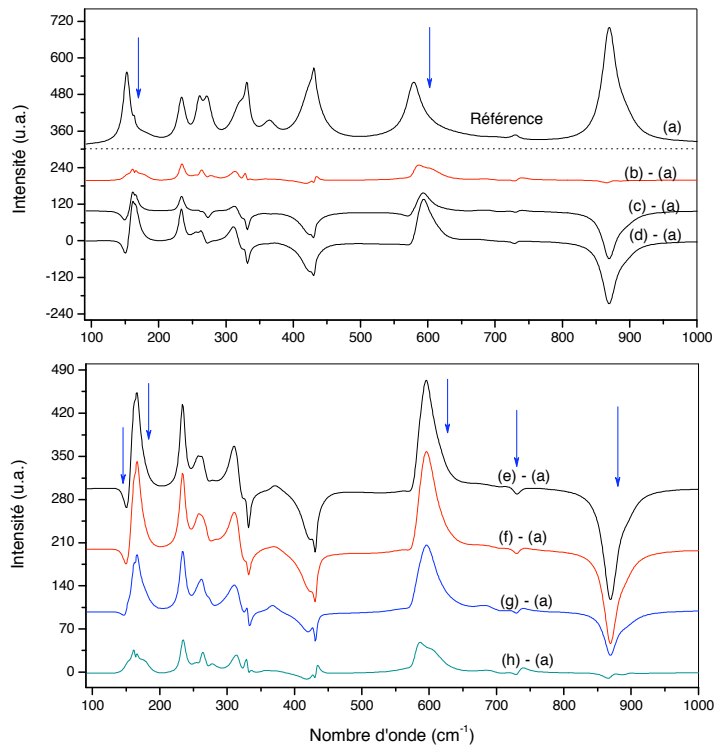
**Fig. B3.5** – Evolution du spectre Raman en configuration géométrique  $Z(xx)Z$ , en traversant une paroi de domaines ( $\sim 1 \mu\text{m}$ ) : (a) aperçu de l'ensemble des raies autour d'une paroi, (b) exemple d'ajustement des données expérimentales en milieu de la paroi, et (c) évolution spectrale montrant l'apparition d'une raie supplémentaire attribuée à l'effet de cette paroi.

Afin de conforter cette hypothèse de raies additionnelles, on réalise une déconvolution de la fonction d'entrée (effet de la paroi) pour le système défini en Fig. B3.8. On suppose que la distribution, à une dimension, de la lumière laser au point focal est bien représentée par l'allure classique d'une gaussienne de révolution (voir allure en 3D sur Fig. B3.8). Le résultat obtenu, à une dimension  $x$ , a l'allure d'une gaussienne comme le comportement de l'intensité des modes  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$ , et leurs pics voisins additionnels (fixes et décalés d'environ  $10 \text{ cm}^{-1}$  vers la droite) en s'approchant du milieu de la paroi de domaines.



**Fig. B3.6** – Evolution des intensités des raies (a)  $E(TO_1)$  et (b)  $E(TO_8)$ , superposées à celle émergente (indexée Add.) au passage dans une paroi de domaines.

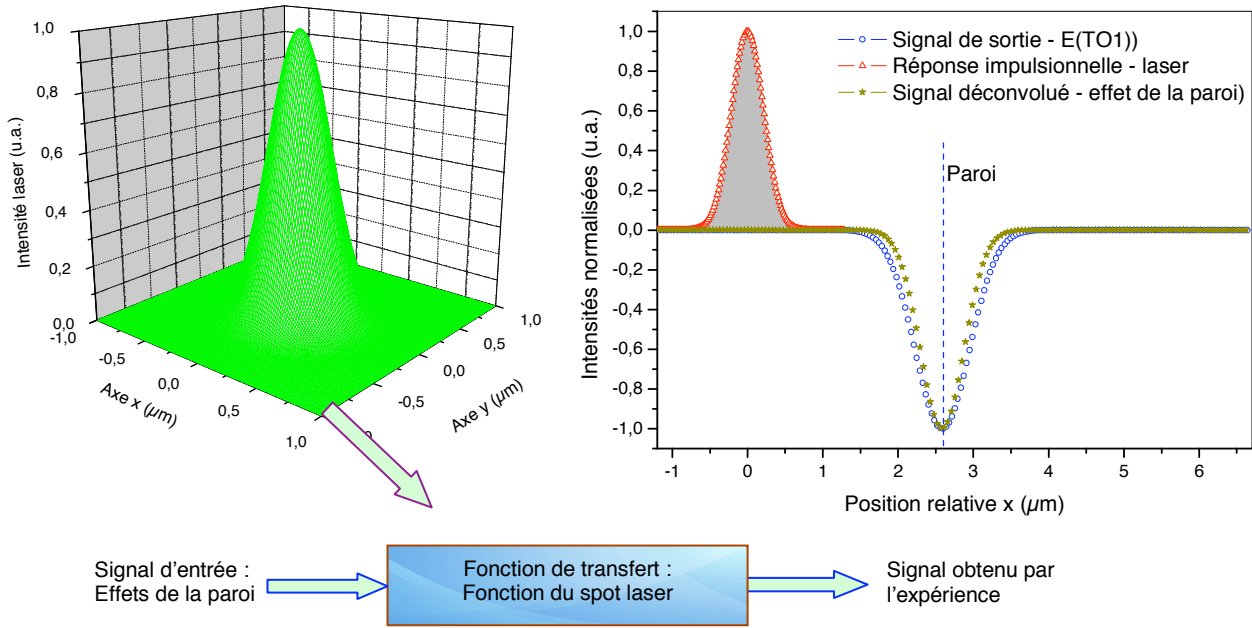
**Fig. B3.7** – Variations observées pour le spectre de la configuration  $Z(xx)\underline{Z}$  à travers une paroi de domaines. La comparaison est accomplie en effectuant des soustractions relatives à un spectre référence, noté (a), loin de la paroi. Cette procédure montre l'apparition des nouvelles raies autour d'une paroi.



Le **Tableau 1** reporte les largeurs des raies observées dans la configuration  $Z(xx)\underline{Z}$  :

$E(TO_1)$	$E(TO_1)_A$	$E(TO_8)$	$E(TO_8)_A$	Bande b	Bande à 900
10-12	4-18	27.5-23.5	~25	~50-100	~38-48

**Tab. 1** – Largeurs à mi-hauteur (en  $cm^{-1}$ ) des modes observés et leurs variations, en configuration  $Z(xx)\underline{Z}$ , en traversant une paroi de domaines.



**Fig. B3.8** – Déconvolution en vue d’améliorer la résolution d’analyse à travers une paroi de domaine, pour l’affaiblissement d’un mode préexistant  $E(TO_1)$ , considérant une seule dimension  $x$ .

Ces largeurs montrent des variations pour un déplacement en  $x$  de  $\sim 1 \mu\text{m}$  (autour de la paroi de domaines). Les autres modes, non mentionnés dans ce tableau, montrent des variations non-résolues sur la distance de scan pour cause de chevauchement entre les pics, ou manque dans la sensibilité le long de l’axe  $x$ . La faible bande  $b$  (voir Chap. B2) montre une largeur qui augmente d’une manière très claire au voisinage d’une paroi de domaines et atteint près du double de sa valeur au milieu de cette paroi.

$E(TO_1)$	$E(TO_5)$	$E(TO_6)$	$E(TO_7)$	$E(TO_8)$	$E(TO_8)_{\text{Add}}$	$A_1(LO_3)$	Bande à 900
152.6- 152.8	318- 313	363.5- 366.2	430.5- 433.5	579.9- 579.5	592.6- 595	426.3- 430.4	893- 886

**Tab. 2** – Intervalles de variation des fréquences (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des modes observés et décalages en fréquence en traversant une paroi de domaines, en configuration  $Z(xx)Z$ . Les modes non mentionnés ici sont ajustés avec une faible statistique.

Le Tab. 2 donne les positions et décalages en fréquences des raies les plus résolues, déduits de nos ajustements incluant les pics additionnels, toujours dans la configuration géométrique  $Z(xx)Z$ . La raie  $E(TO_5)$  montre un grand décalage négatif de sa fréquence (environ  $5 \text{ cm}^{-1}$ ), mais est influencée par sa raie voisine  $A_1(LO_2)$ . Le mode  $E(TO_6)$  montre aussi un décalage en fréquence de  $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$  mais correspond à une bande large non résolue. Le mode  $A_1(LO_3)$  est déplacé positivement de  $\sim 4 \text{ cm}^{-1}$  au milieu de la paroi de domaines : c’est le décalage maximal

enregistré vers la position relative  $x = 12.85 \mu\text{m}$ . De plus, on observe une différence de l'ordre de  $10 \text{ cm}^{-1}$  entre les positions en fréquence pour chacun des modes  $E(\text{TO}_1)$  et  $E(\text{TO}_8)$  et celles des raies  $E(\text{TO}_1)_{\text{Add}}$  et  $E(\text{TO})_{\text{Add}}$ , respectivement.

### III.2 – Interprétation des résultats

Le dédoublement de raies avec l'apparition de nouvelles raies au voisinage d'une paroi de domaines peut être dû soit à l'apparition d'une phase différente près de la paroi en raison des contraintes, soit par l'effet de tensions mécaniques à cette paroi. Nous allons essayer de conforter cette dernière hypothèse par le calcul des contraintes entraînant un tel déplacement de raies ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ).

On rappelle que les modes E sont doublement dégénérés. Une levée de dégénérescence peut être provoquée par l'application d'une contrainte extérieure au milieu : pression, champ électrique [31-33]. Nous allons vérifier la validité de cette hypothèse.

Un déplacement en fréquence est constaté lorsqu'il existe une variation de déformation dans la zone analysée. L'effet de la pression hydrostatique sur les modes de phonons peut être caractérisé par le coefficient de Grüneisen [34,35], défini par :

$$\gamma = -\left(\frac{d \ln \omega_j}{d \ln V}\right) = \frac{B_T}{\omega_j} \left(\frac{d \omega_j}{d P}\right) \quad (1)$$

où  $\omega_j$  est la fréquence du  $j^{\text{ème}}$  mode,  $B_T$  est la compressibilité isotherme (en unité de pression, facteur dépendant du matériau),  $V$  est le volume du cristal, et  $P$  est la pression appliquée. C'est une quantité sans dimensions [31].

Des trois valeurs de décalage en fréquence rapportées par les ajustements soit :  $4 \text{ cm}^{-1}$  pour le mode  $A_1(\text{LO}_3)$ ,  $5 \text{ cm}^{-1}$  pour la raie  $E(\text{TO}_5)$ , et  $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$  pour les deux modes  $E(\text{TO}_1)_{\text{Add}}$  et  $E(\text{TO}_8)_{\text{Add}}$ , seules celles des deux derniers seront retenues car les coefficients de Grüneisen pour les modes E sont donnés dans la littérature [34,35]. A partir de l'Eqn. 1, et des valeurs de  $\gamma_i$  et  $B_T$  [34], on calcule les pressions isostatiques attendues correspondant aux décalages en fréquence observés. Les valeurs sont reportées dans le Tab. 3.

$\omega_j$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\Delta \omega_j$ (nos ajust.) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma_j$ [34]	$B_T$ [kbar]	$\Delta P = \Delta \omega_j B_T / \gamma_j \omega_j$ [kbar]
153 – $E(\text{TO}_1)$	10	1.3	1105	55.56
580 – $E(\text{TO}_8)$	10	0.8	1160	25

**Tab. 3** – Pressions isostatiques calculées à partir des séparations observées des fréquences des modes E(TO) connaissant le coefficient de Grüneisen  $\gamma_i$  et  $B_T$  relatifs à chaque mode.

Nous essayons de relier ces variations de la fréquence aux déformations mécaniques qui s'exercent aux parois de domaines. Ainsi, après quelques rappels de littérature pour les ordres de grandeurs concernant les déformations subies par une paroi de domaines, nous tenterons de traduire celles-ci en contraintes pour comparaison avec les résultats du [Tab. 3](#). La loi de Hooke<sup>8</sup> s'écrit pour des petites déformations selon [\[36-38\]](#):

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} s_{kl} \quad (2)$$

où  $\sigma_{ij}$  sont les composantes du tenseur des contraintes,  $s_{ij}$  sont les composantes du tenseur des déformations, avec : (1) les termes diagonaux  $s_{ii}$  sont les allongements relatifs<sup>9</sup> dans la direction  $i$  (selon l'axe  $x_i$ ), et (2) les autres termes  $s_{ij}$  ( $i \neq j$ ) sont les composantes exprimant les cisaillements subis dans le plan  $x_j$ , et appliquées le long de l'axe  $x_i$  [\[37\]](#),

$$s_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (3)$$

$c_{ijkl}$  sont les éléments du tenseur des rigidités élastiques (module de Young) de rang quatre et est symétrique par rapport aux deux premiers indices ( $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$ ) [\[39,40\]](#) et aux deux derniers (car  $s_{kl} = s_{lk}$ ). Il possède 36 composantes repérables par deux indices  $\alpha = ij$  et  $\beta = kl$  variant avec la correspondance suivante (notation de Voïgt) :

(11)  $\rightarrow$  1 ; (22)  $\rightarrow$  2 ; (33)  $\rightarrow$  3 ; (23) = (32)  $\rightarrow$  4 ; (31) = (13)  $\rightarrow$  5 ; (12) = (21)  $\rightarrow$  6.

L'Eqn. 2 donne :

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & c_{66} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} s_1 \\ s_2 \\ s_3 \\ s_4 \\ s_5 \\ s_6 \end{pmatrix} \quad (4)$$

Rigidité de LN [ $\times 10^{10}$ N/m <sup>2</sup> ]						
$c_{11}$	$c_{12}$	$c_{13}$	$c_{33}$	$c_{44}$	$c_{66}^{10}$	$c_{14}$
20.3	5.3	7.5	24.5	6.0	7.5	0.9

**Tab. 4** – Constantes de rigidité élastiques du LN [\[36,39\]](#).

<sup>8</sup> Pour simplifier l'écriture, on adopte souvent une notation de 1 à 6, avec les axes de compression/traction notés de 1 à 3 et les axes de cisaillement notés de 4 à 6.

<sup>9</sup>  $\varepsilon_1$  est l'élasticité à traction et  $\varepsilon_2$  est compressive, et vice versa

<sup>10</sup> Dans cette symétrie,  $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$

	$d_{15}$	$d_{22}$	$d_{31}$	$d_{33}$
Réf. [39.a]	6.92	2.08	-0.085	0.60
Réf. [39.b]	6.8	2.1	-0.1	0.6

**Tab. 5** – Coefficients piézoélectriques  $d_m$  ( $\times 10^{-11}$  C/N) du LN [39].

La déformation peut s'écrire en fonction du champ électrique local via les coefficients piézoélectriques [39-42], si on néglige l'effet électrostrictif [43]:

$$s_j = d_{mj}E_m \quad (5)$$

On exprime les déformations :

$$s_1 = d_{m1}E_m = -d_{22}E_2 + d_{31}E_3 \quad (6.a)$$

$$s_2 = d_{m2}E_m = d_{22}E_2 + d_{31}E_3 \quad (6.b)$$

$$s_3 = d_{m3}E_m = d_{33}E_3 \quad (6.c)$$

$$s_4 = d_{m4}E_m = d_{15}E_2 \quad (6.d)$$

$$s_5 = d_{m5}E_m = d_{15}E_1 \quad (6.e)$$

$$s_6 = d_{m6}E_m = -2d_{22}E_1 \quad (6.f)$$

Le champ interne, en retour, induit par effet piézoélectrique des différences dans les signes des déformations  $s_1$  et  $s_2$  [36] (confirmé par rayons X [44],  $\Delta s_2 = -4 \times 10^{-5}$ ). Ceci signifie que le paramètre du réseau dans les plans (1,0,0) est plus grand dans le domaine renversé que celui du domaine vierge [44]. La déformation<sup>11</sup> (loin d'une paroi de domaines :  $s_2 = d_{ji}E_j = 6 \times 10^{-6}$  pour un champ interne selon  $z$  de  $2 \times E_{int} = 6$  kV/mm) est bien inférieure à celle mesurée par rayons X ( $s_2 = 4 \times 10^{-5}$ ) au milieu d'une paroi de domaines [44]. La variation de l'indice de réfraction provient de l'effet secondaire élasto-optique (valeur mesurée de  $\sim 10^{-5}$  beaucoup plus petite que celle induite par effet électro-optique  $10^{-3}$ ) [44]. La présence de tensions entre deux domaines a été aussi confirmée par la mesure de la biréfringence  $n_x - n_y$  pour une propagation de la lumière le long de l'axe optique d'un monocristal LN [45]:

$$n_x - n_y = -\frac{1}{2} n_o^3 [(p_{11} - p_{12})(s_1 - s_2) + 2p_{14}s_4] \quad (7)$$

où  $p_{ij}$  sont les éléments du tenseur élasto-optique. Cette biréfringence prouve l'existence d'un champ non négligeable selon  $y$ . Les déformations mécaniques  $s_{ij}$  (exprimées, par fois, en %  $\rightarrow 100 \times s$ ) sont les allongements relatifs aux axes considérés. Par définition, il s'agit du rapport d'un certain allongement, noté  $\Delta l$ , sur une longueur fixe,  $l_0$ , de départ :

$$s = \frac{\Delta l}{l_0} = \frac{l - l_0}{l_0} \quad (\text{sans dimension}) \quad (8)$$

<sup>11</sup> Relativement à un champ interne total de  $2E_{int} = 6$  kV/mm, et  $s_i = d_{ji}E_j$  avec  $d_{31} = -0.1 \times 10^{-11}$  CN<sup>-1</sup>



Nous reportons dans le [Tab. 6](#) les valeurs des déformations au voisinage d'une paroi entre deux domaines.

	$s_{xx} = s_1$	$s_{yy} = s_2$	$s_{zz} = s_3$	$s_{yz} = s_4$	$s_{zx} = s_5$	$s_{yx} = s_6$
Sans paroi Réf. [46]	$9.36 \times 10^{-4}$	$9.36 \times 10^{-4}$	$-4.8 \times 10^{-3}$	$\sim 0$	$\sim 0$	$\sim 0$
Avec paroi Réf. [46]	$2d_{31}E_3 - s_2$ $1.28 \times 10^{-5}$	$-4 \times 10^{-5}$	$d_{33}E_3$ $9.6 \times 10^{-5}$	$\sim 0$	$-5 \times 10^{-5}$	$(-2d_{22}/d_{15})s_5$ $3 \times 10^{-5}$
Réf. [47]	–	–	$d_{33}E_3$	–	$\sim \pm 6(\pm 3) \times 10^{-5}$	–
Réf. [48]	$s_2 - 2d_{22}E_2$	$-4 \times 10^{-5}$	–	–	$-5 \times 10^{-5}$	–
Réf. [49,50]	$\pm 7 \times 10^{-5}$	$s_1 + 2d_{22}E_2$	$10^{-6}$	$\pm 2 \times 10^{-4}$	$\sim 0$	$\sim 0$
Réf. [51]	–	–	$10^{-6}$	$10^{-4}$	–	–

**Tab. 6** – Déformations élastiques, rapportée par plusieurs groupes, autour d'une paroi de domaines dans LN.

Les champs électriques aux parois de domaines ont été rapportés, récemment, dans un article revue de Gopalan *et al.* [46]: (1)  $E_2 = E_y > 20 \text{ kVmm}^{-1}$ , (2)  $E_3 = E_z = 2 \times E_{int} > 16 \text{ kVmm}^{-1}$ , et (3)  $E_1 = E_x^{loc} = s_5/d_{15} = 0.72 \text{ kVmm}^{-1}$  (champ local<sup>12</sup>, vaut  $31.7 \text{ kVmm}^{-1}$  en champ externe) pour  $s_5 \sim 5 \times 10^{-5}$ , et ce en utilisant l'Eqn. 6. Enfin, on déduit, à partir de l'Eqn. 4, les contraintes correspondantes aux déformations, en présence d'une paroi. Elles sont reportées au [Tab. 7](#).

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_6$
$[\times 10^6 \text{ N/m}^2]^{13}$ ou $\times 10 \text{ bars}$	7.68	-0.24	21.48	0.48	-2.73	1.8

**Tab. 7** – Contraintes calculées, utilisant l'Eqn. 4, sur la base des données rapportées par Gopalan *et al.* [46] avec présence de paroi ([Tab. 6](#)). Les indices des contraintes sont contractés par la notation de Voigt.

Ces contraintes peuvent servir à estimer la pression isostatique correspondante. On définit la pression isostatique  $P$  comme le tiers de la trace avec un signe opposé, c'est-à-dire la moyenne des termes diagonaux de  $[\sigma_{ij}]$  [37]:

$$P = -\frac{\text{tr}(\sigma_{ij})}{3} = -\frac{\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}}{3} \quad (9)$$

La valeur de la pression  $P$  ne dépend pas du repère  $(0, x, y, z)$  utilisé. Il s'agit d'une généralisation de la notion de pression hydrostatique dans les liquides. Il faut à présent voir si ces contraintes,  $\sigma_{ij}$ , sont liées à l'éclatement des raies E(TO) au voisinage de la paroi. Les contraintes de l'ordre de 5-55 kbar (1 à  $10 \text{ cm}^{-1}$ ) pour les E(TO<sub>1</sub>) et 2.5 à 25 kbar pour E(TO<sub>8</sub>) seraient

<sup>12</sup> Le champ externe est à un coefficient près de l'approximation de Lorentz :

$$\gamma_0 = \frac{\varepsilon_r(0) + 2}{3}, \text{ avec } \varepsilon \text{ est la constante diélectrique effective, et : } E_{\text{externe}} = \gamma_0 E_{\text{local}}(0)$$

<sup>13</sup> Pour rappel : 1 bar =  $10^5 \text{ Pa}$  et 1 MPa =  $1 \text{ N/mm}^2 = 10^6 \text{ N/m}^2 \Rightarrow 10 \text{ bar} = 10^6 \text{ N/m}^2$

attendues d'après nos calculs. D'après les tableaux 6 et 7, les contraintes déduites des résultats de littérature peuvent atteindre au maximum 215 bar. Il y a donc deux ordres de grandeur de différence. Un décalage en fréquence aussi important que  $10 \text{ cm}^{-1}$  ne peut donc s'expliquer ainsi. L'éventualité d'une nouvelle phase en cette zone de paroi de domaines, qui serait provoquée par des contraintes importantes, est bien évidemment écartée. On pourrait supposer aussi qu'à travers les parois de domaines, des espèces de type  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (ou autre) d'une autre phase seraient formées, mais dans ce cas le spectre serait complètement modifié. On est donc amené à émettre d'autres hypothèses telle que la possibilité d'apparition de quasimodes (les phonons n'ont pas purement la symétrie  $A_1$  ou  $E$ , et ont des fréquences intermédiaires) près d'une paroi de domaines.

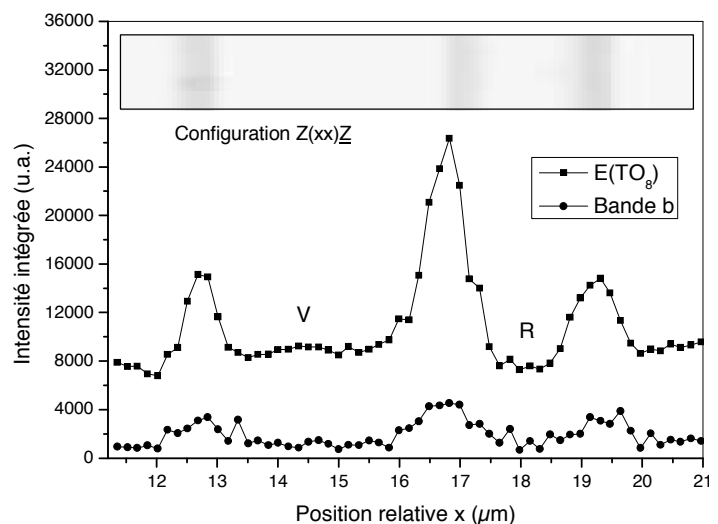
#### IV – EVOLUTION DES INTENSITES INTEGREES

Nous allons, dans un premier temps, décrire les résultats obtenus.

##### IV.1 – Lignes de scan en face z

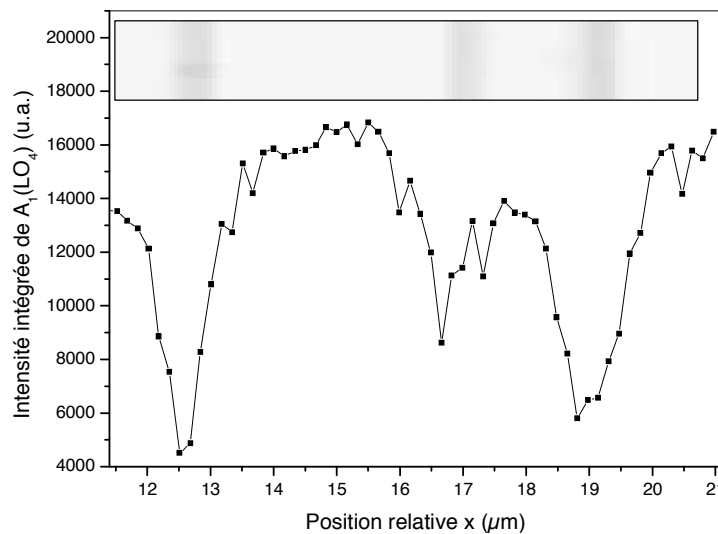
Pour analyser la dépendance du signal Raman, à travers la structure de domaines, on porte notre attention sur l'intervalle des nombres d'ondes  $500\text{-}800 \text{ cm}^{-1}$ , qui comprend la bande intense de premier ordre  $E(\text{TO}_8)$  vers  $580 \text{ cm}^{-1}$  et la bande  $b$  à  $680 \text{ cm}^{-1}$ . La bande  $b$  a été choisie car elle est sensible à tout désordre structural [22] et, par conséquent, à la présence des parois de domaines connues pour concentrer des défauts ponctuels [52]. La raie  $E(\text{TO}_8)$  est la signature des vibrations en antiphase  $\text{O}^{2-}\text{-O}^{2-}$ , et est particulièrement sensible aux déformations de l'octaèdre d'oxygènes dans la structure du réseau LN. On reporte sur la Fig. B3.9 la dépendance des intensités du mode  $E(\text{TO}_8)$ , et de la bande  $b$ , en fonction de la position du spot laser lors du scan à travers les domaines ferroélectriques.

**Fig. B3.9** – Changement dans les intensités intégrées de la bande  $b$  et du pic  $E(\text{TO}_8)$  suivant un balayage perpendiculaire à la structure de domaines le long de la direction  $x$ . En insert, l'image optique correspondante de la structure de domaine dans le PPLN étudié est révélée par l'attaque à l'acide fluorhydrique.



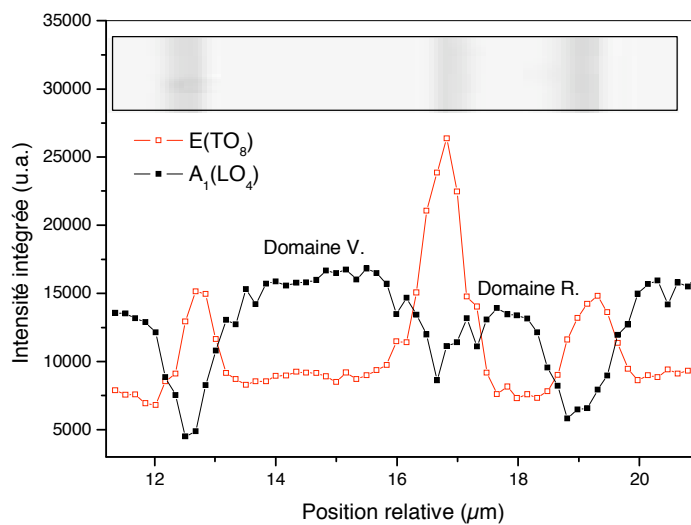
Les deux intensités montrent un comportement remarquable le long de l'axe  $x$ , avec une période proche de celle attendue de la structure de domaines périodique (environ  $7 \mu\text{m}$ ), observé sur les échantillons révélés par l'attaque à l'acide. On peut noter que l'évolution du mode  $E(\text{TO}_8)$  est déterminée avec une plus grande précision que celle de la bande  $b$ , car ce mode est plus intense et mieux résolu. C'est, probablement, la raison pour laquelle les pics de la bande  $b$  apparaissent légèrement plus larges que ceux du phonon  $E(\text{TO}_8)$ . L'intensité de la « bande  $b$  » croît avec un facteur de trois ou quatre dans le voisinage des parois de domaines V/R et R/V. Un tel comportement révèle un grand désordre dans le voisinage de la paroi de domaines observable sur une région de largeur  $\sim 1 \mu\text{m}$ .

L'intensité intégrée ( $J(x)$ ) du phonon  $E(\text{TO}_8)$  montre une dépendance spatiale similaire à la bande  $b$  lors du balayage de la structure de domaines en surface. L'intensité du phonon  $E(\text{TO}_8)$  est légèrement plus grande dans les domaines vierges que dans les domaines renversés. Elle montre une grande variation à travers les domaines, et plus particulièrement, au voisinage des frontières de domaines V/R et R/V. Quatre changements distincts de la variation de  $J(x)$  peuvent donc ainsi être observés dans chaque période : deux parties planes avec des hauteurs différentes et deux pics élevés avec des intensités différentes. La partie plane la plus intense (avec une largeur d'environ  $2.5 \mu\text{m}$ ) correspond à l'état de domaine vierge non renversé (V). La partie la plus faible en intensité ( $\sim 1 \mu\text{m}$  de largeur) correspond au domaine renversé (R). Cette différence peut être expliquée par une différence de polarisation spontanée moyenne entre les deux domaines dû à des différences de position des ions Nb ou Li dans la maille du LN : cette différence s'estompe si on chauffe le matériau à plus de  $150^\circ\text{C}$  pendant quelques heures [53,54]. Nous expliquerons ci-après les variations de  $J(x)$  près des parois de domaines.

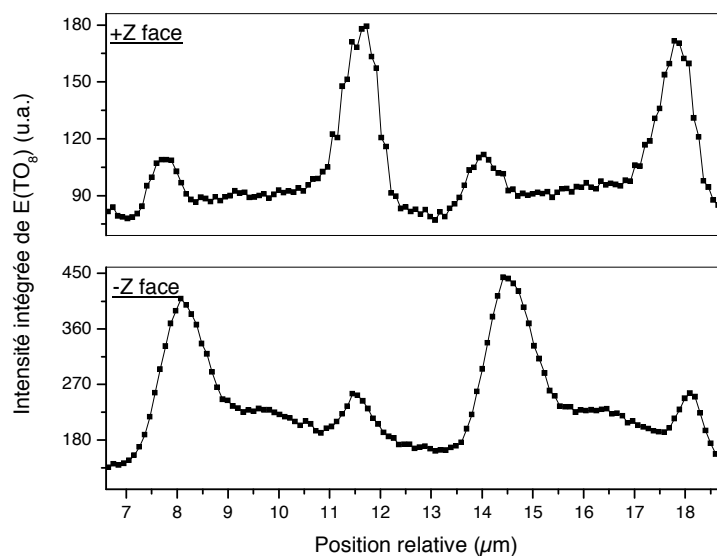


**Fig. B3.10** – Intensité Raman intégrée du mode  $A_1(\text{LO}_4)$  bien résolu à travers la structure de domaine.

Nous reportons en Fig. B3.10 l'intensité intégrée de la raie Raman associée au mode  $A_1(LO_4)$  qui est très intense et bien résolue. La variation  $J(x)$  des modes  $A_1(LO)$ , obtenue au voisinage des parois de domaines, est différente comparée à celle des modes  $E(TO)$ . Ainsi, les augmentations de  $J(x)$  pour les modes  $E(TO)$  correspondent à des diminutions pour les modes  $A_1(LO)$ . Nous remarquons aussi que l'intensité intégrée d'un mode  $A_1(LO)$  enregistrée dans un domaine V est plus importante que celle du domaine R. Il s'agit d'un comportement semblable à celui observé de  $J(x)$  pour les modes  $E(TO)$  mais de manière plus prononcée pour la raie  $A_1(LO_4)$  (Fig. B3.11). Il est connu que les phonons  $A_1$  correspondent à des mouvements ioniques le long de l'axe  $z$ , et les phonons  $E$  sont associés aux mouvements se produisant dans le plan  $xy$  [22,55].

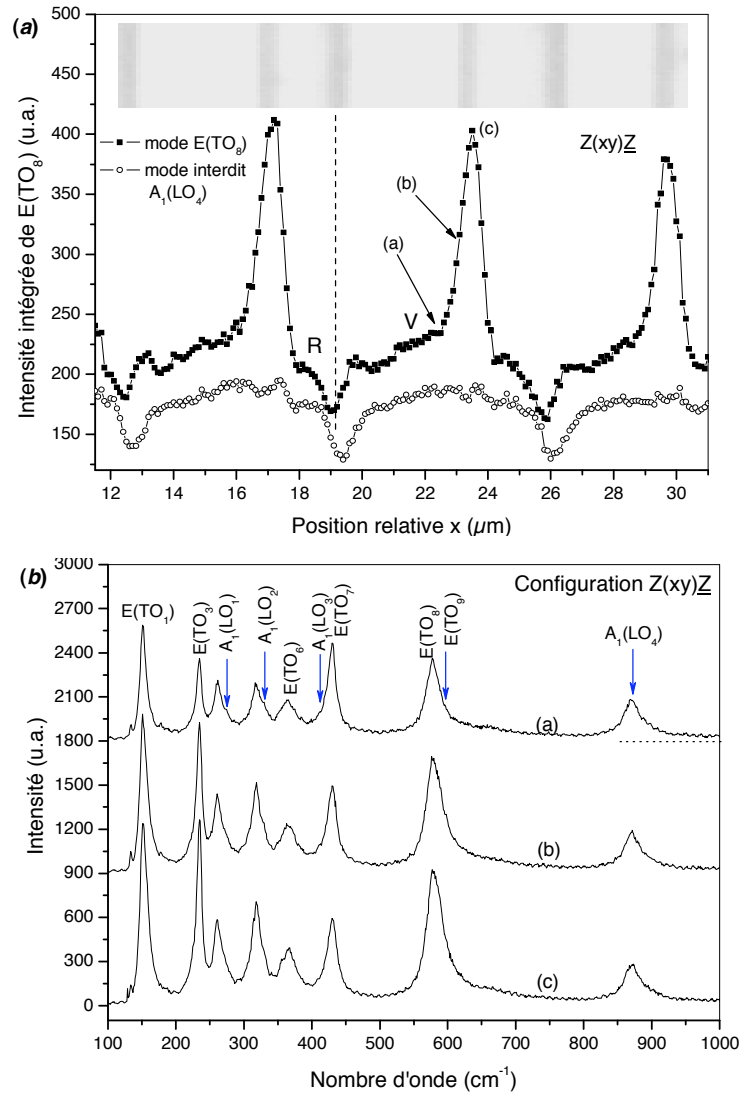


**Fig. B3.11** – Corrélation entre les positions des maxima des intensités intégrées des modes  $E(TO_8)$  et  $A_1(LO_4)$ .



**Fig. B3.12** – Dépendances dans l'intensité Raman intégrée du phonon  $E(TO_8)$  enregistré sur les faces polaires opposées ( $z+$  et  $z-$ ).

**Fig. B3.13** – Scan en configuration  $Z(xy)\underline{Z}$  : (a) Intensité intégrée des modes  $E(TO_8)$  et celle des raies interdites  $A_1(LO)$ , et (b) les spectres enregistrés en trois points (a), (b) et (c) de Fig. 13.a autour d'une paroi de domaine V/R.

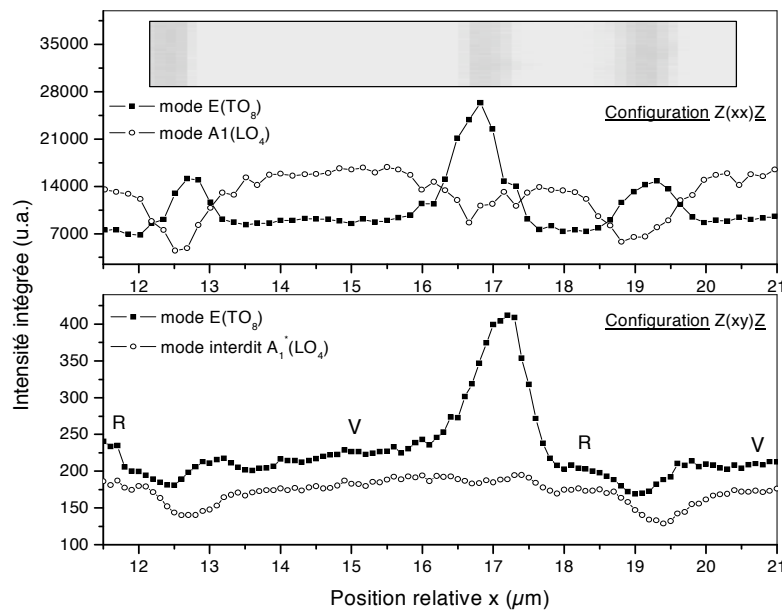


Par ailleurs, nous avons effectué des mesures de la dépendance de  $J(x)$  pour  $E(TO_1)$  enregistrée sur la même zone de l'échantillon considérant les faces opposées  $z+$  et  $z-$ . On observe sur la Fig. B3.12 que la séquence des pics grands et petits au passage d'un domaine R vers V est inversée si on passe d'un domaine V vers R. Nous avons aussi enregistré le spectre dans la configuration géométrique  $Z(xy)\underline{Z}$ , pour les mêmes conditions expérimentales (même ligne de scan) que  $Z(xx)\underline{Z}$ . On constate que la forme des évolutions est différente et que les pics d'intensité sont inversés lors du passage d'une paroi de domaines à l'autre.

La théorie des groupes prédit seulement les 9 modes  $E(TO)$ , pour  $Z(xy)\underline{Z}$ , polarisés<sup>14</sup> le long de l'axe  $x$ . On reporte sur la Fig. B3.13.a le spectre détecté en différents points. On remarque la présence de raies inattendues, en fait, correspondant aux phonons  $A_1(LO)$ . Plusieurs hypothèses peuvent être avancées. Ainsi, une fuite des modes  $A_1(LO)$  de la configuration  $(xx)$

<sup>14</sup> Pour rappel : les modes  $E(TO)$  polarisés le long de l'axe  $y$  ont été observés dans la configuration  $Z(xy)\underline{Z}$

peut provenir d'un défaut de polarisation autour de la région focale, lié à l'importante ouverture numérique (0.9 pour un objectif de grandissement  $\times 100$ ) utilisé dans cette analyse (se reporter au [Chap. B1](#)) [56], mais ce fait que seule la raie  $A_1(LO_4)$  est intense et pas les raies  $A_1(TO_1)$  ou  $A_1(TO_2)$ , plus intenses dans le spectre initial, nous mène à rejeter cette hypothèse. On observe, sur la [Fig. B3.14](#), des comportements différents des réponses Raman au passage des parois pour les deux raies et leurs allures diffèrent radicalement dans les deux configurations  $Z(xx)Z$  et  $Z(xy)Z$ .



**Fig. B3.14** – Comparaison des réponses Raman relatives aux modes  $E(TO_8)$  et  $A_1(LO_4)$  en configurations géométriques  $Z(xx)Z$  et  $Z(xy)Z$

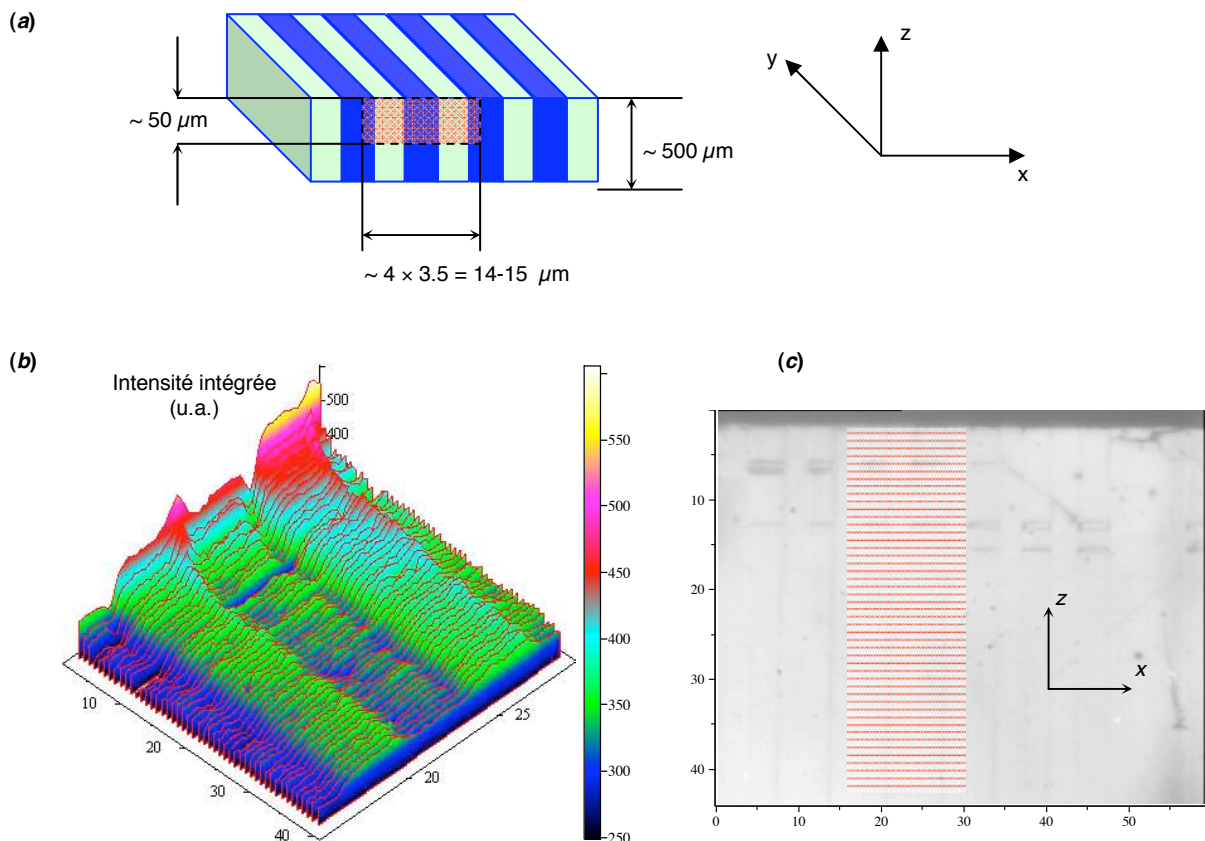
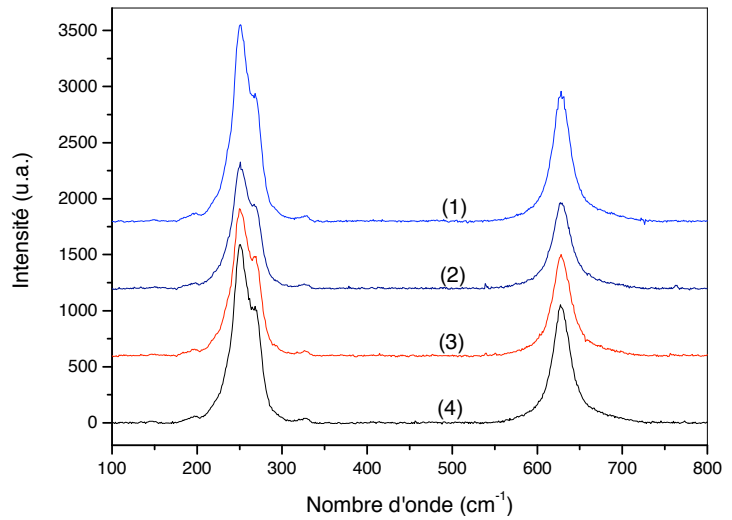
## IV.2 – Cartographies en face $y$

On représente en [Fig. B3.15](#) une comparaison des spectres Raman enregistrés en configuration géométrique  $Y(zz)Y$ , en quatre points le long de la ligne de scan, et ce pour : (1) domaine renversé R, (2) paroi de domaines R vers V, (3) domaine vierge V, et (4) paroi de domaines V vers R. Aucun décalage en fréquence n'a été observé, ni en largeur à mi-hauteur de ces modes, semblent indiquer aucun changement dans la structure de la microstructure.

On reporte sur la [Fig. B3.16.b](#) l'intensité intégrée du mode  $A_1(TO_1)$  (polarisé selon  $z$ ) réalisé en configuration  $Y(zz)Y$  en fonction des directions de balayages  $x$  et  $z$ . Deux niveaux d'intensité peuvent être détectés dont le plus grand correspond au milieu d'un domaine vierge. Les intensités intégrées montrent des changements particuliers près des parois de domaines et

proche d'une face polaire  $z$ . Ces changements sont approximativement similaires à ceux observés pour les modes E(TO) enregistrés en configuration  $Z(xy)\underline{Z}$ .

**Fig. B3.15** – Spectres Raman obtenus en configuration géométrique  $Y(zz)\underline{Y}$  à quatre positions différentes du scan : (1) domaine renversé R, (2) paroi de domaines R vers V, (3) domaine vierge V, et (4) paroi de domaines V vers R.



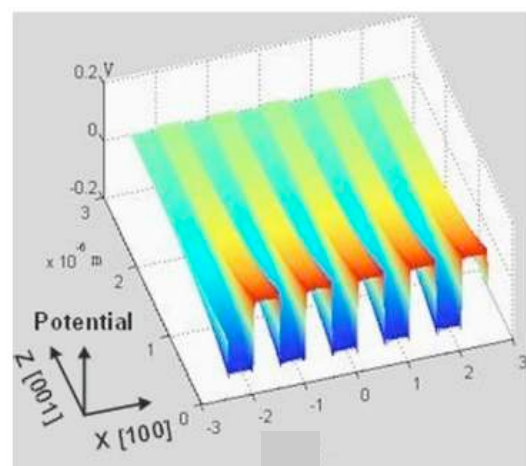
**Fig. B3.16** – Analyse des modes  $A_1(\text{TO})$  : (a) Schéma de la mesure, (b) intensité intégrée des modes  $A_1(\text{TO})$ , et (c) image au microscope de la face  $y$  révélée à l'acide HF : les lignes de balayages  $y$  sont représentées,

## V – ANALYSE DES INTENSITES INTEGREES

Nous allons tenter dans ce chapitre d'interpréter la différence des intensités intégrées entre les domaines V et R par un écrantage du champ interne résiduel affectant la polarisabilité du LN, qui persiste après renversement de polarisation [57,58]. Il a été montré que les intensités intégrées pour deux domaines adjacents sont plus prononcées pour les modes  $A_1(\text{LO})$  par rapport aux modes  $E(\text{TO})$ . Ceci est, probablement, dû au fait que les modes  $A_1$  sont polarisés (avec un élément de polarisabilité plus important) selon l'axe optique  $z$  et, par conséquent, sont plus sensibles au champ interne de dépolarisation s'exerçant principalement le long de la direction polaire  $z$  [59-64]. Dans ce qui suit, on porte notre attention sur les changements dans le signal Raman, dans la région proche des parois de domaines. Généralement, on s'attend, d'après la littérature, à des déformations mécaniques locales ou à des champs locaux [46], s'exerçant à travers ces frontières entre deux domaines [57].

Une grande tension au voisinage d'une paroi résulte des positions différentes des ions (cations)  $\text{Nb}^{5+}$  et  $\text{Li}^+$  dans deux domaines antiparallèles voisins successifs [65]. Scrymgeour et Gopalan [57] ont reporté aussi, à température ambiante, une dissymétrie inattendue dans la réponse électromécanique locale en traversant une paroi de domaines dans LN congruent. Ils avaient montré que cela était dû à la présence de défauts non stoechiométriques dans le cristal qui interagissent avec la paroi de domaines. Dans ce qui va suivre, nous allons montrer en quoi ces tensions et champs influencent le signal Raman, afin d'expliquer la dépendance de la réponse Raman à travers les domaines.

En outre, la caractérisation par la technique de la décoration<sup>15</sup> [66] met très bien en évidence les effets de charges près de la surface polaire  $z$ . Ke *et al.* [66] ont utilisé cette technique pour obtenir des cartographies en face  $y$  de la structure de domaines d'un PPLN, où les structures déterminées correspondent avec les propriétés de polarisation des structures de domaines (Fig. B3.17). Ils montrent, par conséquent, une image du contraste de domaines avec une résolution en



**Fig. B3.17** – Cartographie en 3D du potentiel de surface [66].

<sup>15</sup> C'est l'une des premières méthodes pour visualiser la structure des domaines ferroélectriques : elle basée sur la polarisation spontanée dans le cristal et les charges non compensées à la surface



dessous du micromètre. Les charges sont présentes en surface sur près de  $\sim 5 \mu\text{m}$ , chose qu'on retrouve bien évidemment avec la cartographie de la réponse Raman enregistrée (Fig. B3.16) des modes  $A_1(\text{TO})$  en face y de notre PPLN. Néanmoins, l'étude en volume resterait exploitable en dessous des  $5 \mu\text{m}$  moyennant des déconvolutions et autres traitements des données enregistrées [67-69].

Peng *et al.* [63,64] ont noté également que des singularités dans le champ appliqué sont attribuées aux contraintes dans la nucléation de domaines. Rosenman *et al.* [62] ont montré que, selon la même méthode de fabrication que celle de nos échantillons, le schéma des électrodes est responsable de la présence d'un fort champ tangentiel au électrodes, causant une inversion de polarisation derrière une couche isolée de ce schéma de polarisation. L'histoire du processus d'élaboration d'un PPLN doit influencer, d'une manière considérable, la distribution des densités de charges en surface : la densité de charge d'espace  $\rho$  est directement donnée par la relation constitutive du milieu étudié  $\rho = \text{div}(\epsilon E)$  [70], où  $\epsilon$  est la constante diélectrique et  $E$  un champ électrique local. Shur [59-61] a confirmé la nature chargée des parois de domaines et, donc de contraintes, qui vont induire la distorsion du réseau cristallin et affecteront l'effet de la diffusion Raman.

## V.1 – Effets des champs de charges d'espace locaux sur les modes excités

Près des parois, les intensités des raies considérées augmentent subitement. Cela montre qu'il y a au moins une contribution évolutive et/ou supplémentaire liée directement à l'intensité diffusée Raman. Si on considère le schéma de la Fig. B3.18, on peut, via les charges de surface et la dissymétrie de répartition des charges entre deux domaines inversés, qu'il doit exister un champ de charges d'espace accompagnant ce phénomène [59-64], et donc qu'il existe un champ local  $E_x^{sc}$  [71,72], près des parois de domaines. Ce champ montre l'importance des effets de charges près d'une paroi de domaines, et en particulier, l'orientation de la composante  $(E_x^{sc})^{16}$  entre deux parois de domaines successives, ou même sur deux faces polaires opposées (Fig. B3.18.a). Les différentes composantes  $E_k^{sc}$  induisent des polarisations NL qui peuvent s'exprimer en terme de la susceptibilité du second ordre  $\chi^{(2)}$  comme suit [71,72]:

$$P_i^{NL}(\omega) = 2\epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)}(\omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_k(0), \quad (10)$$

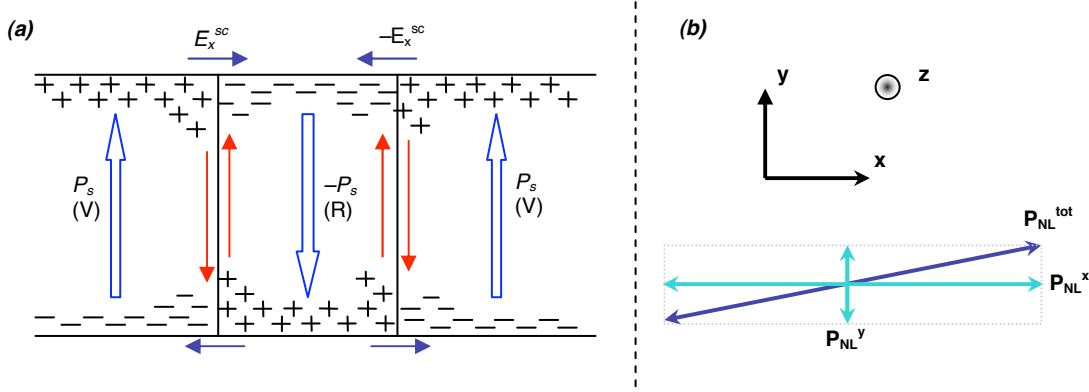
ou en termes des coefficients EO  $r_{ijk}$  [71,72]:

$$P_i^{NL}(\omega) = -\epsilon_0 \epsilon_{ii}(\omega) \epsilon_{jj}(\omega) r_{ijk}(\omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_k(0), \quad (11.a)$$

<sup>16</sup> L'indice « sc » signifie charges d'espace (pour *space charge*).

$$P_i^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \sum_{j,k} n_{ii}^2 n_{jj}^2 r_{ijk} E_j(\omega) E_k^{sc}(0), \quad (11.b)$$

où  $\varepsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide,  $n$  est l'indice effectif du matériau LN,  $r_{ijk}$  est le coefficient EO,  $E_k^{sc}$  est la composante  $k$  du champ électrique basse fréquence, et  $E_j(\omega)$  est le champ laser.



**Fig. B3.18** – Vue d'ensemble sur les états de polarisation NL : (a) répartition des charges et champs de charges d'espace, et (b) différentes contribution à la polarisation globale  $P$ .

Dans le cas particulier d'une polarisation incidente suivant «  $x$  » ( $Z(xx)Z$ ,  $Z(xy)Z$  ou  $Y(xx)Y$ ), on considère la contribution de chacun des champs  $E_x^{sc}$ ,  $E_y^{sc}$ , et  $E_z^{sc}$ . Ici, on impose  $j = 1$  :

$$\begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{11}^2 n_{11}^2 (r_{112} E_y^{sc} + r_{113} E_z^{sc}) E_x(\omega) \\ P_y^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{11}^2 n_{22}^2 (r_{211} E_x^{sc}) E_x(\omega) \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{11}^2 n_{33}^2 (r_{311} E_x^{sc}) E_x(\omega) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = \varepsilon_0 n_1^2 n_1^2 (-r_{13} E_z^{sc} + r_{22} E_y^{sc}) E_x(\omega) \\ P_y^{NL}(\omega) = \varepsilon_0 n_1^2 n_2^2 (r_{22} E_x^{sc}) E_x(\omega) \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_1^2 n_3^2 (r_{42} E_x^{sc}) E_x(\omega) \end{cases} \quad (12)$$

La composante totale est  $P_i(\omega) = P_i^L(\omega) + P_i^{NL}(\omega)$  à la traversée du milieu, et des composantes  $P_y$  et  $P_z$  apparaissent.  $(xx)$  devient  $xx + yx + zx$ .

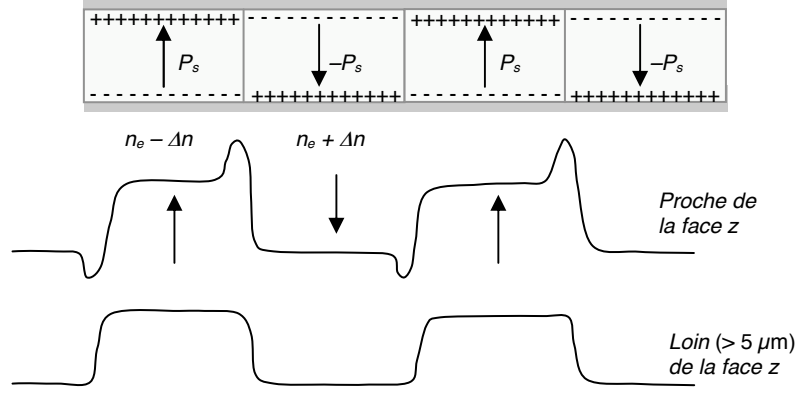
$$\begin{cases} xx \rightarrow xx \Rightarrow xx : a \rightarrow A_1^Z(LO) + c \rightarrow E^Y(TO) \\ xx \rightarrow yx \Rightarrow yx : c \rightarrow E^X(TO) \\ xx \rightarrow zx \Rightarrow zx : d \rightarrow E^X(TO) \end{cases} \quad (13)$$

Les contributions NL fournissent des variations d'intensité des modes  $E(TO)$  mais aucune activation de raie interdite n'est attendue. La configuration géométrique  $Z(xy)Z$  serait interprétée aussi de la même manière :

$$\begin{cases} P_x(\omega) = P_x^L(\omega) + P_x^{NL}(\omega) \\ P_y(\omega) = P_y^{NL}(\omega) \\ P_z(\omega) = P_z^{NL}(\omega) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} xy \rightarrow xy \Rightarrow xy : c \rightarrow E^X(TO) \\ xy \rightarrow yy \Rightarrow yy : -c \rightarrow E^Y(TO) + a \rightarrow A_1^Z(LO) \\ xy \rightarrow zy \Rightarrow zy : d \rightarrow E^Y(TO) \end{cases} \quad (14)$$

Des polarisations additionnelles non-linéaires définies selon  $y$  et  $z$  (Eqns. 13 et 14) apparaîtraient près d'une paroi de domaine, et le cas de celles suivant  $y$  et/ou  $z$  jouent le rôle

d'une pompe pour les modes  $E(\text{TO}_i)$ , ce qui pourrait être à l'origine de l'augmentation subite de l'intensité de ces modes. Ainsi, le fait de superposer un champ de charges d'espace orienté suivant «  $x$  », dans un sens ou dans l'autre, jouerait un rôle important pour expliquer la différence des pics aux parois de différentes transitions ( $V \rightarrow R$  ou  $R \rightarrow V$ ).



**Fig. B3.19** – Allure de la réponse Raman (intensité intégrée) des modes  $A_1(\text{TO})$  polarisés suivant  $z$ , proche et loin d'une face polaire  $c$ . D'après les résultats montrés en Fig. B3.16.

Considérons, à présent, les modes  $A_1(\text{TO})$  analysés en face  $y$ , en supposant une polarisation incidente  $E_j(\omega) = E_z(\omega)$ , et de la même manière que précédemment en prenant en compte les trois composantes  $k$ , on a les équivalences suivantes :

$$\begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_1^2 n_3^2 (r_{131} E_x^{sc}) E_z(\omega) \\ P_y^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^2 n_3^2 (r_{232} E_y^{sc}) E_z(\omega) \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_3^4 (r_{333} E_z^{sc}) E_z(\omega) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_1^2 n_3^2 (r_{51} E_x^{sc}) E_z(\omega) \\ P_y^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^2 n_3^2 (r_{42} E_y^{sc}) E_z(\omega) \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_3^4 (r_{33} E_z^{sc}) E_z(\omega) \end{cases} \quad (15)$$

Et prenant en compte l'Eqn. 11.b, avec  $E_k^{sc} = E_x^{sc}$ , on a :

$$\begin{cases} P_x(\omega) = P_x^{NL}(\omega) \\ P_y(\omega) = P_y^{NL}(\omega) \\ P_z(\omega) = P_z^{NL}(\omega) + P_z^L(\omega) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} zz \rightarrow xz \Rightarrow xz : d \rightarrow E^X(\text{TO}) \\ zz \rightarrow -z \Rightarrow yz : d \rightarrow E^Y(\text{LO}) \\ zz \rightarrow zz \Rightarrow zz : b \rightarrow A_l^Z(\text{TO}) \end{cases} \quad (16)$$

Les modes  $E^Y(\text{LO})$  ne sont pas pris en compte d'autant plus que l'élément  $d$  est assez faible devant  $a$ ,  $b$  et  $c$ . Le Tab. 8 résume l'ensemble des situations observées par rapport aux configurations mentionnées jusque là. Pour les différents cas, résumés au Tab. 8, on aboutit à des modes avec des taux de contribution différents (voir les Eqns. 12-16, respectivement). Ceci explique, en partie, les variations des intensités intégrées observées, relativement à la présence particulière de  $E_x^{sc}$ .

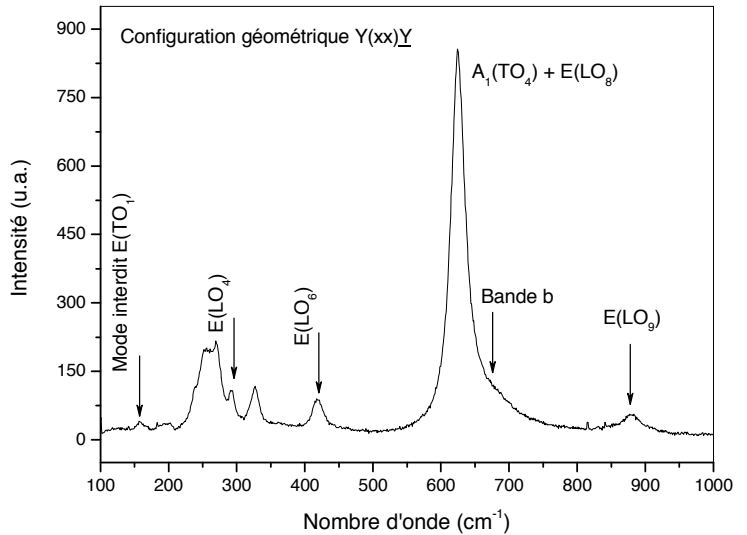
Pour une étude complète sur les spectres Raman, on a analysé aussi le spectre de la configuration géométrique  $\underline{Y}(\underline{xx})\underline{Y}$  (face  $y$ ). La Fig. B3.20 montre un spectre dans cette dernière

configuration, où un très faible mode interdit  $E^*(TO_1)$  apparaît. L'Eqn. 12 peut être encore considérée (Tab. 8).

Polarisation L., propagation	Polarisations N.L.	Compos. $E_k^{sc}$			Modes interdit			Modes attendus		
		$x$	$y$	$z$	$E^X$	$E^Y$	$A_1^Z$	$E^X$	$E^Y$	$A_1^Z$
$E_x(\omega)$ $Z(xx)\underline{Z}$	$P_x^{NL}(\omega, E_{y,z}^{sc})$		x	x	-	TO	LO	-	TO	LO
	$P_y^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			TO	-	-	-	-	-
	$P_z^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			TO	-	-	-	-	-
$E_x(\omega)$ $Z(xy)\underline{Z}$	$P_x^{NL}(\omega, E_{y,z}^{sc})$		x	x	TO	-	-	TO	-	-
	$P_y^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			-	TO	LO	-	-	-
	$P_z^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			-	TO	-	-	-	-
$E_z(\omega)$ $Y(zz)\underline{Y}$	$P_x^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			TO	-	-	-	-	-
	$P_y^{NL}(\omega, E_y^{sc})$		x		-	LO	-	-	-	-
	$P_z^{NL}(\omega, E_z^{sc})$			x	-	-	TO	-	-	TO
$E_x(\omega)$ $Y(xx)\underline{Y}$	$P_x^{NL}(\omega, E_{y,z}^{sc})$		x	x	-	LO	TO	-	LO	TO
	$P_y^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			TO	-	-	-	-	-
	$P_z^{NL}(\omega, E_x^{sc})$	x			TO	-	-	-	-	-

Tab. 8 – Contributions des champs de charges d'espace près d'une paroi de domaines considérant différentes possibilités.

Fig. B3.20 – Spectre Raman en configuration  $Y(xx)\underline{Y}$  montrant les 9 modes  $E(LO)$  et 4 modes  $A_1(TO)$  attendus par la théorie des groupes. Une faible raie interdite est trouvée vers  $150\text{ cm}^{-1}$ .



## V.2 – Contributions des déformations mécaniques et champs électriques au tenseur de polarisabilité Raman

De manière générale, l'intensité de diffusion Raman peut être exprimée pour le  $j$ -ème phonon comme suit :

$$I(\omega) \propto \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)^2 \text{Im}[\chi(\omega_j)], \quad (17)$$

où  $\chi$  est la susceptibilité associée avec le  $j$ -ème phonon:

$$\text{Im}[\chi(\omega_j)] \propto \frac{\omega \gamma_j}{(\omega^2 - \omega_j^2)^2 + \omega^2 \gamma_j^2}, \quad (18)$$

où  $\gamma_j$  est le facteur d'amortissement du  $j$ -ème mode de phonon, et  $\omega_j$  sa fréquence.

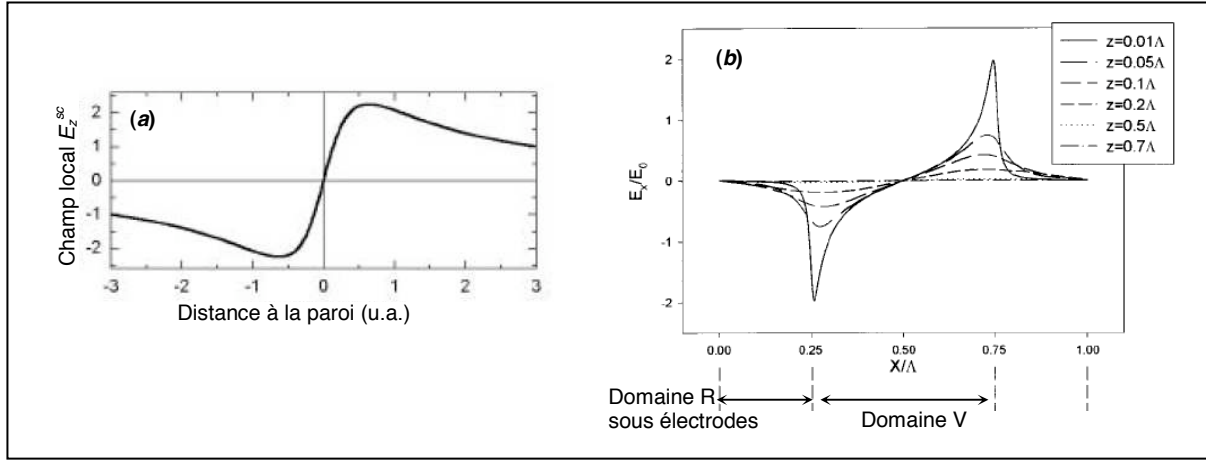
Le pic Raman correspondant à chaque mode de phonon est caractérisé par une position (liée à la fréquence phonon  $\omega_j$ ), une largeur  $\Gamma$  (liée à l'amortissement  $\gamma_j$ ), et l'intensité  $I$  dépendant de la concentration de l'espèce diffusante. La fréquence de vibration du réseau est associée à une liaison et, donc, est affectée par un changement dans les forces inter-atomiques dû à un paramètre externe tel que la température ou déformation du cristal.

L'expression de l'intensité diffusée Raman (Eqns. 17 et 18) suppose un matériau homogène et une structure régulière. Sinon, ces équations sont seulement valides pour un intervalle de fréquence local de sorte que l'intensité sur un volume plus large devrait être calculé par intégration. Une moindre efficacité Raman, et donc une diminution de l'intensité, sont donc attendus au voisinage des parois de domaines, puisque c'est le siège d'un plus grand désordre (comme l'augmentation de la bande  $b$ ) et d'une concentration de défauts plus forte. Néanmoins, quelques autres propriétés physiques additionnelles peuvent être mises en place au voisinage des domaines [46], et inversement peuvent entraîner une augmentation de l'intensité. Ainsi, la polarisabilité électrique peut être changée par la présence de contraintes mécaniques fortes ou de champs électriques qui apparaissent à travers les parois (Fig. B3.17) [59-64]. La polarisabilité est ainsi exprimée comme :

$$\alpha = \tilde{\alpha}_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial s} ds + \frac{\partial \alpha}{\partial E} dE, \quad (19)$$

où le premier terme  $\tilde{\alpha}_0$  est la polarisabilité à contraintes et champs électriques constants, lorsque le second et troisième termes représentent, respectivement, la variation de polarisabilité due à la contrainte  $s$  et champ électrique local  $E$ . Notons que les changements  $ds$  et  $dE$  sont des valeurs algébriques. Les dérivées sont liées aux coefficients élasto-optique et électro-optiques, respectivement. L'intensité diffusée Raman dépend des dérivées directes, et indirectes, de la polarisabilité comme suit :

$$\frac{d\alpha}{dQ} = \frac{d\tilde{\alpha}}{dQ} + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial s} ds + \frac{\partial \alpha}{\partial E} dE \right) \frac{1}{dQ}. \quad (20)$$



**Fig. B3.21** – Aperçu des champs locaux à proximité d’une paroi de domaines et proche de la surface  $z$  : (a) calcul théorique de composante polaire  $E_z^{sc}$  [61], et (b) champ tangentiel  $E_x^{sc}$  calculé à différentes profondeurs en dessous de la couche isolante de commutation [62].

D’après les résultats expérimentaux et les simulations, il existe un champ local élevé, en surface, au voisinage des parois, à la fois selon  $x$  et selon  $z$ . L’efficacité Raman (voir Eqn. 20) dépend directement de l’amplitude du coefficient élasto-optique et le couplage entre la déformation et/ou champ électrique et le déplacement ionique associé avec un phonon particulier.

Dans ce qui suit, on se place dans l’approximation locale et on essaie d’interpréter les variations relatives de  $J(x)$ . On utilise l’analogie  $p = \alpha E_{local}$  avec  $P = \epsilon \chi E_{appliqué}$  pour réécrire les équations précédentes [73-75]. L’Eqn. 20 peut être réécrite sous sa forme tensorielle comme suit :

$$\frac{d\alpha_{ij}}{dQ^n} = \frac{d\tilde{\alpha}_{ij}}{dQ^n} + \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial s_{lm}} ds_{lm} + \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial E_k} dE_k \right) \frac{1}{dQ^n}, \quad (21)$$

ou en fonction des coefficients électro-optiques et élasto-optiques :

$$\frac{d\alpha_{ij}}{dQ^n} = \frac{d\tilde{\alpha}_{ij}}{dQ^n} + (p_{ijlm} ds_{lm} + r_{ijk} dE_k) n_i^2 n_j^2 \frac{1}{dQ^n}. \quad (22)$$

On rappellera que les tenseurs des coefficients électro-optiques (EO) et élasto-optiques sont donnés par [39,76]:

$$r_{ijk} = \begin{bmatrix} 0 & r_{112} & r_{113} \\ 0 & r_{222} & r_{223} \\ 0 & 0 & r_{333} \\ 0 & r_{232} & 0 \\ r_{131} & 0 & 0 \\ r_{121} & 0 & 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{bmatrix}; \quad n_{ij}^2 = \epsilon_{ij} = \begin{bmatrix} \epsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{33} \end{bmatrix} \quad (23)$$

$$P_{ijlm} = \begin{bmatrix} p_{11} & p_{12} & p_{13} & p_{14} & 0 & 0 \\ p_{12} & p_{11} & p_{13} & -p_{14} & 0 & 0 \\ p_{31} & p_{31} & p_{33} & 0 & 0 & 0 \\ p_{41} & -p_{41} & 0 & p_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{44} & p_{41} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & p_{14} & \frac{1}{2}(p_{11} - p_{12}) \end{bmatrix} \quad (24)$$

Polarisabilité activée $\alpha_{ij}$	$E_k^{sc}$	Coefficients mis en jeu considérant les $s_{lm}$					Coefficients $p_{ijlm}$ mis en jeu	Coefficients $r_{ijk}$
		$s_{xx}=s_1$	$s_{yy}=s_2$	$s_{zz}=s_3$	$s_{xz}=s_5$	$s_{yx}=s_6$		
$\alpha_{11} = \alpha_{xx}$	x	–	–	–	$d_{15}, 0$	$d_{16}, 0$	$p_{11}, p_{12}, p_{13}$	–
	y	$d_{21}, p_{11}$	$d_{22}, p_{12}$	–	–	–		$r_{112}$
	z	$d_{31}, p_{11}$	$d_{32}, p_{12}$	$d_{33}, p_{13}$	–	–		$r_{113}$
$\alpha_{21} = \alpha_{yx}$	x	–	–	–	$d_{15}, p_{65}$	$d_{16}, p_{66}$	$p_{65}, p_{66}$	$r_{211} = r_{121}$
	y	$d_{21}, 0$	$d_{22}, 0$	–	–	–		–
	z	$d_{31}, 0$	$d_{32}, 0$	$d_{33}, 0$	–	–		–
$\alpha_{31} = \alpha_{zx}$	x	–	–	–	$d_{15}, p_{55}$	$d_{16}, p_{56}$	$p_{55}, p_{56}$	$r_{311} = r_{131}$
	y	$d_{21}, 0$	$d_{22}, 0$	–	–	–		–
	z	$d_{31}, 0$	$d_{32}, 0$	$d_{33}, 0$	–	–		–
$\alpha_{12} = \alpha_{xy}$	x	–	–	–	$d_{15}, p_{65}$	$d_{16}, p_{66}$	$p_{65}, p_{66}$	$r_{121}$
	y	$d_{21}, 0$	$d_{22}, 0$	–	–	–		–
	z	$d_{31}, 0$	$d_{32}, 0$	$d_{33}, 0$	–	–		–
$\alpha_{22} = \alpha_{yy}$	x	–	–	–	$d_{15}, 0$	$d_{16}, 0$	$p_{21}, p_{22}, p_{23}$	–
	y	$d_{21}, p_{21}$	$d_{22}, p_{22}$	–	–	–		$r_{222}$
	z	$d_{31}, p_{21}$	$d_{32}, p_{22}$	$d_{33}, p_{23}$	–	–		$r_{223}$
$\alpha_{32} = \alpha_{zy}$	x	–	–	–	$d_{15}, 0$	$d_{16}, 0$	$p_{41}, p_{42}$	–
	y	$d_{21}, p_{41}$	$d_{22}, p_{42}$	–	–	–		$r_{322}$
	z	$d_{31}, p_{41}$	$d_{32}, p_{42}$	$d_{33}, 0$	–	–		–
$\alpha_{33} = \alpha_{zz}$	x	–	–	–	$d_{15}, 0$	$d_{16}, 0$	$p_{31}, p_{32}, p_{33}$	–
	y	$d_{21}, p_{31}$	$d_{22}, p_{32}$	–	–	–		–
	z	$d_{31}, p_{31}$	$d_{32}, p_{32}$	$d_{33}, p_{33}$	–	–		$r_{333}$
$\alpha_{23} = \alpha_{yz}$	x	–	–	–	$d_{15}, 0$	$d_{16}, 0$	$p_{41}, p_{42}$	–
	y	$d_{21}, p_{41}$	$d_{22}, p_{42}$	–	–	–		$r_{232}$
	z	$d_{31}, p_{41}$	$d_{32}, p_{42}$	$d_{33}, 0$	–	–		–
$\alpha_{13} = \alpha_{xz}$	x	–	–	–	$d_{15}, p_{55}$	$d_{16}, p_{56}$	$p_{55}, p_{56}$	$r_{131}$
	y	$d_{21}, 0$	$d_{22}, 0$	–	–	–		–
	z	$d_{31}, 0$	$d_{32}, 0$	$d_{33}, 0$	–	–		–

**Tab. 9** – Interconnexions et contributions des coefficients élasto-, électro-optique et piézoélectrique aux déformations mécanique existantes et/ou induites par des champs électriques locaux. Les croisements des champs définis selon directions  $x, y$  et  $z$  (lignes) avec les déformations  $s_{lm}$  (colonnes) montrent les coefficients piézoélectriques et élasto-optiques mis en jeu à travers les différentes déformations du réseaux, induites par les champs locaux uniquement, considérées séparément.

Le **Tab. 9** rassemble les coefficients élasto-optiques et électro-optiques mis en jeux pour chaque configuration de diffusion Raman selon la direction de la déformation et la direction du champ électrique.

$p_{11}$	$p_{33}$	$p_{44}$	$p_{12}$	$p_{13}$	$p_{14}$	$p_{31}$	$p_{41}$
–0.0261	0.0702	0.1453	0.0876	0.1335	0.0832	0.1767	0.1507

**Tab. 10** – Coefficients élasto-optiques (sans dimensions) [42].

$r^S = r_{42} = 28$	$r_{13} = 8.6$	$r_{22} = 3.4$	$r_{33} = 30.8$	[en pm·V <sup>-1</sup> ]
---------------------	----------------	----------------	-----------------	--------------------------

**Tab. 11** – Coefficients électro-optiques [39,42].

L'efficacité Raman (voir Eqn. 22) dépend directement de cette polarisabilité et l'amplitude des coefficients élasto- et électro-optique activés (voir Tab. 9) dont la plupart sont connus pour être grands [42]. Ces contributions sont déduites par rapport aux composantes des déformations existantes autour d'une paroi de domaines et prenant en compte les contributions  $x$ ,  $y$  et  $z$  du champ électrique local.

A présent, si on prend en compte la contribution des champs locaux aux différents éléments de polarisabilité,  $\alpha_{ij}$ , on constate que pour le cas de la configuration Z(xx)Z ( $\alpha_{ij} = \alpha_{xx}$ ), il existerait un effet additif provenant des composantes  $\alpha_{yx}$  et  $\alpha_{zx}$  (se reporter au Tab. 8) dont les polarisations NL d'entrée selon  $y$  et  $z$ , s'exprimant en fonction d'un seul champ local  $E_x^{sc}$ , donnent lieu à l'apparition de modes E<sup>X</sup>(TO) polarisés suivant la direction  $x$  avec des fréquences semblables aux modes attendus en cette configuration, polarisés selon  $y$ . Utilisant l'Eqn. 22, et les résultats reportés au Tab. 9, on peut voir que les coefficients EO mis en jeu par la présence de la composante  $E_x^{sc}$  sont  $r_{211}$  et  $r_{311}$ , dont le dernier est prépondérant et est trois fois supérieur à la valeur de  $r_{112}$  mis en jeu par la présence de  $E_y^{sc}$ . La composante  $E_z^{sc}$  contribue aussi au tenseur de polarisabilité à travers le coefficient EO le plus important des trois cités ensembles. Concernant les contributions des coefficients de rigidités élastiques,  $p_{ijlm}$ , on constate que le coefficient le plus faible est  $p_{11}$ , et que  $p_{12}$ ,  $p_{33}$ , et  $p_{14}$  sont du même ordre de grandeur, tandis que tous les autres sont à au moins 30 % plus grands que ces derniers. Les déformations clairement induites par la seule présence d'une paroi de domaines sont les composantes de  $s_5$  et  $s_6$  (Tab. 6) en dépit des variations importantes sur  $s_1$ ,  $s_2$  et  $s_3$  [46], d'où l'on déduit la mise en jeu des éléments  $p_{ij,5}$  et  $p_{ij,6}$  et dont les premiers sont prépondérants devant ces derniers.

### V.2.1 – Z(xx)Z

En reprenant l'Eqn. 19, on a :

$$\alpha = \tilde{\alpha}_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial s} ds + \frac{\partial \alpha}{\partial E} dE .$$

Avec un champ tangentiel  $E_x^{sc}$ ,

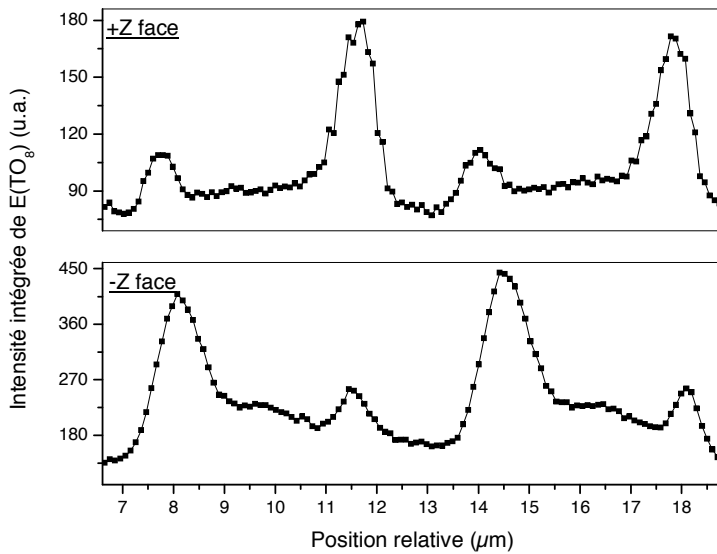
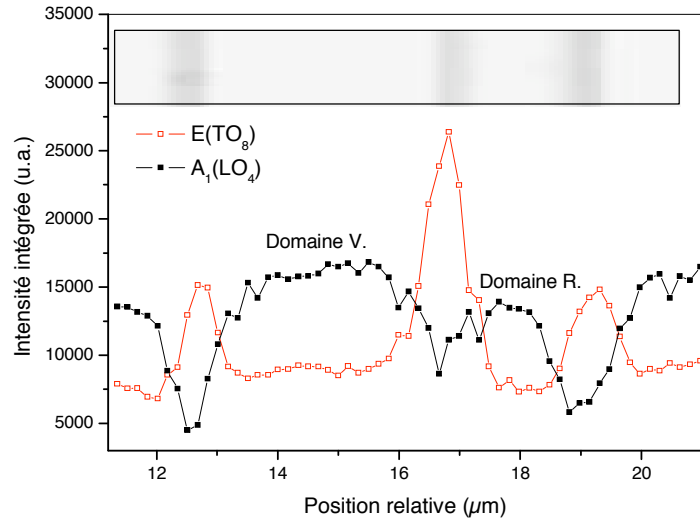
$$\begin{aligned} d\alpha_{yx} &= n_1^2 n_2^2 r_{61} E_x^{sc} \\ &= -n_1^2 n_2^2 r_{22} E_x^{sc} = -d\alpha' , \end{aligned} \quad (25.a)$$

$$d\alpha_{zx} = n_1^2 n_3^2 r_{42} E_x^{sc} = d\alpha'' . \quad (25.b)$$



Dans le cas de cette configuration, aucune raie interdite n'est détectée mais par des processus NL, dus au champ tangentiel surfacique, de nouvelles contributions apparaissent pour amplifier les modes E(TO).

**Fig. B3.11** – Corrélation entre les positions des maxima pour les intensités intégrées enregistrée pour modes E(TO) et A<sub>1</sub>(LO).



**Fig. B3.12** – Dépendances dans l'intensité Raman intégrée du phonon E(TO) enregistré sur les faces polaires opposées ( $z+$  et  $z-$ ).

Au voisinage de la paroi V/R on a :

$$\alpha = \tilde{\alpha}_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial s} ds - d\alpha' + d\alpha'' . \quad (26)$$

Comme l'intensité est proportionnelle à  $\alpha^2$ , on peut expliquer : (1) les pics d'intensité aux parois, (2) la différence de hauteur des pics V/R et R/V. Lorsqu'on retourne l'échantillon et on analyse la face  $-z$ , les pics présentent une alternance opposée. Les deux relations ci-dessus sont inversées.

On notera que les contributions des champs locaux aux raies A<sub>1</sub>(LO), relatives à des vibrations de modes normaux LO, sont exprimées d'une manière différente par rapport au modes transverses normaux  $Q_{TO}^n$  cités jusque là. Johnston [23] avait noté l'expression suivante :

$$\frac{d\alpha_{ij}}{dQ_{TO}^n} = \frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_{TO}^n}, \quad (27.a)$$

définissant l'intensité Raman des modes TO, et celle des modes LO est donnée par [23,77]:

$$\frac{d\alpha_{ij}}{dQ_{LO}^n} = \frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial Q_{LO}^n} + \frac{\partial\alpha_{ij}}{\partial E_{LO}^{sc}} \underbrace{\frac{\partial E_{LO}^{sc}}{\partial Q_{LO}^n}}_A, \quad (27.b)$$

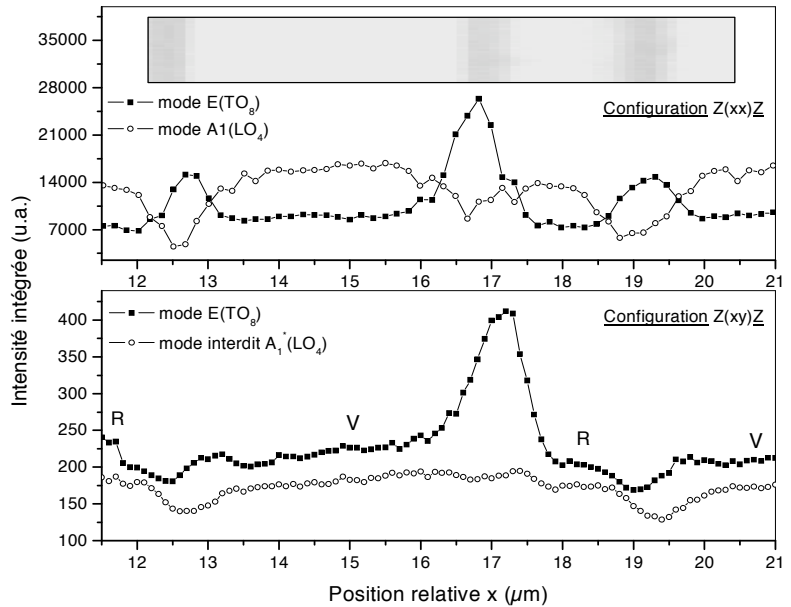
où le facteur  $A$  est négatif et dépend d'une somme de charges effectives et de la constante diélectrique aux grandes fréquences. Ceci conforte, en partie, la raison de l'évanescence des modes LO près des parois de domaines, d'où les chutes considérables en intensité de ces modes polarisés longitudinalement.

### V.2.2 – Z(xy)Z

Dans ce cas, la raie interdite  $A_1(LO)$  est affectée par les effets NL à une paroi de domaines, tandis que les raies  $E(TO)$  autorisées voient apparaître de nouvelles contributions.

$$\alpha = \tilde{\alpha}_0 + \frac{\partial\alpha}{\partial s} ds + \frac{\partial\alpha}{\partial E} dE.$$

**Fig. B3.14** – Comparaison des réponses Raman relatives aux modes  $E(TO_8)$  et  $A_1(LO_4)$  en configurations géométrique  $Z(xx)Z$  et  $Z(xy)Z$



On a les changements suivants :

$$d\alpha_{yy} = n_1^2 n_2^2 r_{61} E_x^{sc} = d\alpha', \quad (28.a)$$

$$d\alpha_{zy} = n_1^2 n_3^2 r_{42} E_x^{sc} = d\alpha''. \quad (28.b)$$

Ici,  $d\alpha'$  et  $d\alpha''$  ont le même signe. Au voisinage de la paroi V/R, on a le maximum de polarisabilité et donc d'intensité. Près de la paroi R/V, ces deux contributions,  $d\alpha'$  et  $d\alpha''$ , deviennent négatives et s'opposent donc à l'effet de la contrainte mécanique, et à la polarisabilité hors domaines  $\tilde{\alpha}_0$ , Ceci explique les puits des intensités E(TO) autorisées au voisinage de R/V sachant que  $|\alpha_{xy}| = d < |\alpha_{yy}| = |c|$  (se reporter au [Chap. B2](#)).

### V.2.3 – $\mathbf{Y}(\mathbf{z}\mathbf{z})\mathbf{Y}$

Suivant la même interprétation des  $d\alpha$ , l'intensité des modes  $A_1(\text{TO})$  suit le schéma que dessine l'intensité du champ  $E_x^{sc}$  local présent uniquement en surface polaire  $z$ . Ce même champ local laisse une trace de l'histoire de fabrication de notre échantillon lors de la polarisation par champ électrique [59-64]. Les champs présents en surface, près d'une paroi, contribuent aux déformations mécaniques (effet piézoélectrique inverse) du réseau, tandis que lorsqu'on se place près d'une paroi de domaines voisine, l'effet est inversé, et cet effet affectera d'une manière directe le paramètre du réseau. Les pics Raman polarisés selon l'axe  $z$  sont ainsi soit réduits ou amplifiés en intensité selon qu'on a des vibration plus ou moins amorties dues à des contraintes différentes suivant la direction polaire  $z$  pour deux paroi successives, où le coefficient piézoélectrique  $d_{33}$  est très important aussi. Cependant, le coefficient élasto-optique le plus important,  $p_{31}$ , est mis en jeu dans cette configuration pour contribuer à la polarisabilité à travers les déformations  $s_1$ ,  $s_2$  et  $s_3$  induites après renversement de domaines. En particulier, la composante  $s_2$  dépendant de  $p_{31}$  est sans doute liée à la distribution de  $E_x^{sc}$  lors du processus de fabrication, donc rentre comme facteur direct permettant de moduler l'expression du gradient de la polarisabilité (se reporter à l'[Eqn. 22](#)).

L'hypothèse d'un coefficient EO modulé n'est pas négligeable aussi, car le coefficient  $r_{333}$ , dépendant du coefficient NL, renverserait son signe au passage près d'une paroi domaine, et serait proportionnel à la distribution du champ local polaire  $E_z^{sc}$  (voir [Fig. B3.21.a](#)) qui augmente ou diminue l'intensité du champ de polarisation de départ.

## VI – CONCLUSION

Nous venons de démontrer, que pour le PPLN obtenu par commutation de champs électriques, la technique de la microsonde Raman permet d'extraire les informations utiles et très originales sur la structure en domaines. La méthode proposée permet de distinguer entre les parois de domaines R/V et V/R. Cette caractéristique est attribuée à la présence en surface de

fortes tensions et champ électriques transverses. De plus, la méthode différencie entre les états vierges et renversés de domaines et permet le contrôle des processus d'écrantage en volume. Ainsi, la microsonde Raman peut être utilisée pour extraire les informations uniques concernant la distribution spatiale des champs de tension de champ électrique au voisinage de ces parois.

Cette technique (micro-spectroscopie Raman) peut être utilisée pour la caractérisation de la structure de domaines ferroélectriques dans des cristaux congruents ou même dopés MgO (proches de la stoechiométrie). En particulier, le choix de certains pics est pertinent quant à l'estimation des comportements locaux de certains types de vibrations au sein du réseau cristallin de LN. Il est aussi utile de s'y référer pour pouvoir séparer (visualiser) les différents domaines obtenus après renversement de la polarisation spontanée.

## Références bibliographiques

- [1] R.L. Byer, “*Quasi-phasematched nonlinear interactions and devices*”, J. Nonlinear Opt. Phys. Mater. **6**, 549 (1997)
- [2] J.A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing and P.S. Pershan, “*Interactions between light waves in a nonlinear dielectric*”, Phys. Rev. **127**, 1918 (1962)
- [3] L.-H. Peng, “*Ferroelectric and dielectric thin films: Polarization switching of ferroelectric crystals*”. In: Nalwa HS, eds. Handbook of thin films materials, vol. 3. Academic press; (2002)
- [4] M. Houé and P.D. Townsend, “*An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation*”, J. Phys. D: Appl. Phys. **28**, 1747 (1995)
- [5] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh and K. Watanabe, “*First order quasi-phase matched LiNbO<sub>3</sub> waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second-harmonic generation*” Appl. Phys. Lett. **62**, 435 (1993)
- [6] L.E. Meyers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg and J.W. Pierce, “*Quasi-phase matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO<sub>3</sub>*”, J. Opt. Soc. Am. B **12**, 2102 (1995)
- [7] E. Soergel, “*Visualization of ferroelectric domains in bulk single crystals*” Appl. Phys. B **81**, 729 (2005)
- [8] E. Laubacher, Y. Guan, P. Yaney, “*Study of periodically poled lithium niobate using scanning Raman microprobe spectroscopy*”, Abstract for the OSS00 Meeting of the American Physical Society: Ohio Section Spring Meeting. May 2000 University of Cincinnati: Cincinnati; Ohio USA.
- [9] J.G. Scott, S. Mailis, C.L. Sones and R.W. Eason, “*A Raman study of single-crystal congruent lithium niobate following electric-field repoling*” Appl. Phys. A **79**, 691 (2004)
- [10] V. Dierolf and C. Sandmann, “*Inspection of periodically poled waveguides devices by confocal luminescence microscopy*” Appl. Phys. B **78**, 363 (2004)
- [11] P. Capek, G. Stone, V. Dierolf, C. Althouse, and V. Gopalan, “*Raman studies of ferroelectric domain walls in lithium tantalate and niobate*” phys. stat. sol. (c) **4**, 830 (2007)
- [12] R. Loudon, “*The Raman effect in crystals*” Adv. Phys. **13**, 423 (1964)
- [13] M. Veithen and P. Ghosez, “*First-principles study of the dielectric and dynamical properties of lithium niobate*” Phys. Rev. B **65**, 214302 (2002)
- [14] V. Dierolf, C. Sandmann and P. Capeck, “*Defect based real-time diagnostics of ferroelectric domain wall motion*” phys. stat. sol. (a) **204**, 690 (2007)
- [15] V. Dierolf and C. Sandmann, “*Combined excitation emission spectroscopy of defects for site-selective probing of ferroelectric domain inversion in lithium niobate*” J. Lumin. **125**, 67 (2007)
- [16] Y. Kong, J. Xu, B. Li, S. Chen, Z. Huang, L. Zhang, S. Liu, W. Yan, H. Liu, X. Xie, L. Shi, X. Li and G. Zhang, “*The asymmetry between the domain walls of periodically poled lithium niobate crystals*” Opt. Mater. **27**, 471 (2004)
- [17] L. Shi, Y. Kong, W. Yan, H. Liu, X. Li, X. Xie, D. Zhao, L. Sun, J. Xu, J. Sun, S. Chen, L. Zhang, Z. Huang, S. Liu, W. Zhang, G. Zhang, “*The composition dependence and new assignment of the Raman spectrum in lithium tantalate*” Sol. State Commun. **135**, 251 (2005)
- [18] V. Ya. Shur, “*Kinetics of ferroelectric domains: Application of general approach to LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*”, J Mater. Sci. **41**, 199 (2006)
- [19] C. Raptis, “*Assignment and temperature dependence of the Raman modes of LiTaO<sub>3</sub> studied over the ferroelectric and paraelectric phases*” Phys. Rev. B **38**, 10007 (1988)
- [20] C.A. Arguello, D.L. Rousseau and S.P.S. Porto, “*First-order effect in wurtzite-type crystals*” Phys. Rev. **181**, 1351 (1969)
- [21] J.F. Scott and S.P.S. Porto, “*Longitudinal and transverse optical lattice vibrations in quartz*” Phys. Rev. **161**, 903 (1967)
- [22] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana and G. Malovichko, “*The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO<sub>3</sub>*” J. Phys.: Condens. Matter. **9**, 9687 (1997)
- [23] I.P. Kaminow and W.D. Johnston, Jr, “*Quantitative determination of the electro-optic effect in LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. **160**, 519 (1967) ; 178, 1528(E) (1969)
- [24] A. De Bernabé, C. Prieto and A. De Andrés, “*Effect of stoichiometry on the dynamic mechanical properties of LiNbO<sub>3</sub>*”, J. Appl. Phys. **79**, 143 (1996)
- [25] Y. Kong, J. Xu, X. Chen, C. Zhang and W. Zhang, “*Ilmenite-like stacking defect in nonstoichiometric lithium niobate crystals investigated by Raman scattering spectra*”, J. Appl. Phys. **87**, 4410 (2000)
- [26] J. Padilla, W. Zhong and D. Vanderbilt, “*First-principles investigation of 180° domain walls in BaTiO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **53**, R5969 (1996)
- [27] G. Burns and B.A. Scott, “*Lattice modes in ferroelectric perovskites: PbTiO<sub>3</sub>*” Phys. Rev. B **7**, 3088 (1973)
- [28] I. Jankowska-Sumara, G.E. Kugel, K. Roleder and J. Dec, “*Raman scattering in pure and Ti-doped PbHfO<sub>3</sub> antiferroelectric crystals*” J. Phys.: Condens. Matter **7**, 3957 (1995)
- [29] A.S. Barker, Jr and R. Loudon, “*Response functions in the theory of Raman scattering by vibrational and polariton modes in dielectric crystals*” Rev. Mod. Phys. **44**, 18 (1972)

- [30] G. Gouadec and P. Coulomban, “Raman spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties” *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* **53**, 1 (2007)
- [31] J.F. Scott, “Soft-mode spectroscopy: Experimental studies of structural phase transitions” *Rev. Mod. Phys.* **46**, 83 (1974)
- [32] F. Cerdeira, W.B. Holzapfel and D. Bäuerle, “Effect of pressure on the zone-center phonons of  $\text{PbTiO}_3$  and on the ferroelectric-paraelectric phase transition” *Phys. Rev. B* **11**, 1188 (1975)
- [33] A. Suchocki, W. Paszkowicz, A. Kamiska, A. Durygin, S.K. Saxena, L. Arizmendi and V. Bermudez, “Influence of stoichiometry on phase transition pressure of  $\text{LiNbO}_3$ ” *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261908 (2006)
- [34] A. Jayaraman and A.A. Ballman, “Effect of pressure on the Raman modes in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ”, *J. Appl. Phys.* **60**, 1208 (1986)
- [35] J. Mendes-Filho, V. Lemos and F. Cerdeira, “Pressure dependence of the Raman spectra of  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ” *J. Raman Spectrosc.* **15**, 367 (1984)
- [36] E. Dieulesaint et D. Royer, “Propagation et génération des ondes élastiques” *Techniques de l’ingénieur, traité électronique E 3 210*, pages 1-25
- [37] Wikipédia, l’encyclopédie libre: <http://fr.wikipedia.org/>
- [38] H. Ogi, Y. Kawasaki, M. Hirao and H. Ledbetter, “Acoustic spectroscopy of lithium niobate: Elastic and piezoelectric coefficients” *J. Appl. Phys.* **92**, 2451 (2002)
- [39] R.S. Weis and T.K. Gaylord, “Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure” *Appl. Phys. A* **37**, 191 (1985)
- [40] J.F. Nye, “Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices” ISBN: 0-19-851165-5, Oxford University Press (1985)
- [41] M. Davis, M. Budimir, D. Damjanovic and N. Setter, “Rotator and extender ferroelectrics: Importance of the shear coefficient to the piezoelectric properties of domain-engineered crystals and ceramics” *J. Appl. Phys.* **101**, 054112 (2007)
- [42] M. Jazbinsek and M. Zgonik, “Material tensor parameters of  $\text{LiNbO}_3$  relevant for electro- and elasto-optics” *Appl. Phys. B* **74**, 407 (2002)
- [43] K. Uchino, L.E. Cross, R.E. Newnham and S. Nomura, “Electrostrictive effects in antiferroelectric perovskites” *J. Appl. Phys.* **52**, 1455 (1981)
- [44] S. Kim, “Optical, electrical and elastic properties of ferroelectric domain walls in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ” A thesis in Materials, Pennsylvania State University (2003)
- [45] W.D. Johnston, Jr and I.P. Kaminov, “Temperature dependence Raman and Rayleigh Scattering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ ” *Phys. Rev.* **168**, 1045 (1968)
- [46] V. Gopalan, V. Dierolf and D.A. Scrymgeour, “Defect-domain wall interactions in trigonal ferroelectrics” *Annu. Rev. Mater. Res.* **37**, 449 (2007)
- [47] T. Jach, S. Kim, V. Gopalan, S. Durbin and D. Bright, “Long-range strains and the effects of applied fields at  $180^\circ$  ferroelectric domain walls in lithium niobate” *Phys. Rev. B* **69**, 064113 (2004)
- [48] S. Kim and V. Gopalan, “Optical index profile at an antiparallel ferroelectric domain wall in lithium niobate” *Mater. Sci. Eng. B* **120**, 91 (2005)
- [49] T.J. Yang and U. Mohideen, “Nanoscale measurement of ferroelectric domain wall strain and energy by near-field scanning optical microscopy” *Phys. Lett. A* **250**, 205 (1998)
- [50] T.J. Yang, V. Gopalan, P. Swart and U. Mohideen, “Experimental study of internal fields and movement of single ferroelectric domain walls” *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 275 (2000)
- [51] S. Kim, V. Gopalan and B. Steiner, “Direct x-ray synchrotron imaging of strains at  $180^\circ$  domain walls in congruent  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  crystals” *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2051 (2000)
- [52] W. Yan, Y. Kong, L. Shi, L. Sun, H. Liu, X. Li, D. Zhao, J. Xu, S. Chen, L. Zhang, Z. Huang, S. Liu and G. Zhang, “The relationship between the switching field and the intrinsic defects in near-stoichiometric lithium niobate crystals” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 21 (2006)
- [53] V. Gopalan and M. C. Gupta, “Observation of internal field in  $\text{LiTaO}_3$  single crystals: Its origin and time-temperature dependence” *Appl. Phys. Lett.* **68**, 888 (1996)
- [54] M. Kösters, U. Hartwing, Th. Woike, K. Buse and B. Sturman, “Quantitative characterization of periodically poled lithium niobate by electrically induced Bragg diffraction” *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182910 (2006)
- [55] A.V. Postnikov, V. Casius and G. Borstel, “Structure optimization and frozen phonons in  $\text{LiNbO}_3$ ” *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 295 (2000)
- [56] J.W.M. Chon, X. Gan and M. Gu, “Splitting of the focal spot of a high numerical-aperture objective in free space” *Appl. Phys. Lett.* **81**, 1576 (2002)
- [57] D.A. Scrymgeour and V. Gopalan, “Local electromechanical response at a single ferroelectric domain wall in lithium niobate” *Metal. Mater. Trans. A* **35A**, 2287 (2004)
- [58] T.J. Yang, V. Gopalan, P. Swart and U. Mohideen, “Direct observation of pinning and bowing of a single ferroelectric domain wall” *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4106 (1999)
- [59] V. Ya. Shur, “Nucleation Theory and Applications” (WILEY-VCH, Weinheim, 2005), Chap. 6

- [60] V. Ya. Shur, "Fast polarization reversal process: Evolution of ferroelectric domain structure in thin films In: Ferroelectric thin films: Synthesis and basic properties – Ferroelectricity and Related Phenomena series, Ed. By C.A. Paz de Araujo, J.F. Scott, G.W. Taylor, Gordon and Breach Science Publ., **10**, 153 (1996)
- [61] V. Ya. Shur, E.L. Rumyantsev, R.G. Batchko, G.D. Miller, M.M. Fejer and R.L. Byer, "Domain kinetics in the formation of periodic domain structure in lithium niobate" Phys. Sol. State **41**, 1681 (1999)
- [62] G. Rosenman, K. Garb, A. Skliar, M. Oron, D. Eger and M. Katz, "Domain broadening in quasi-phase-matched nonlinear optical devices" Appl. Phys. Lett. **73**, 865 (1998)
- [63] L.-H. Peng, Y.J. Shih and Y.-C. Zhang, "Restrictive domain motion in polarization switching of lithium niobate" Appl. Phys. Lett. **81**, 1666 (2002)
- [64] L.-H. Peng, Y.J. Shih, S.-M. Tsan and C.C. Hsu, "Mitigation of transverse domain growth in two-dimensional polarization switching of lithium niobate" Appl. Phys. Lett. **81**, 5210 (2002)
- [65] C. Liao, H.-M. Chang and B.-H. Yang, "Scenario of electropoling on the molecular scale within a stoichiometric lithium niobate" J. Appl. Phys. **102**, 084308 (2007)
- [66] C. Ke, X. Wang, X.P. Hu, S.N. and M. Qi, "Nanoparticle decoration of ferroelectric domain patterns in LiNbO<sub>3</sub> crystals" J. Appl. Phys. **101**, 064107 (2007)
- [67] A. Gallardo, R. Navarro, H. Reinecke and S. Spells, "Correction of diffraction effects in confocal Raman microspectroscopy" Opt. Express **14**, 8706 (2006)
- [68] A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro and H. Reinecke, "Confocal Raman microspectroscopy: Calculation of corrected depth profiles of wet-chemically modified polymer films" Macromol. Rapid Commun. **27**, 529 (2006)
- [69] A. Gallardo, S. Spells, R. Navarro and H. Reinecke, "Confocal Raman microscopy: how to correct depth profiles considering diffraction and refraction effects" J. Raman Spectrosc. **38**, 880 (2007)
- [70] W.D. Johnston, Jr, "Optical damage in LiNbO<sub>3</sub> and other pyroelectric insulators" J. Appl. Phys. **41**, 3279 (1970)
- [71] R. Mouras, M.D. Fontana, M. Mostefa and P. Bourson, "Photorefractive properties probed by Raman spectroscopy in Fe-doped LiNbO<sub>3</sub>" J. Opt. Soc. Am. B **23**, 1867 (2006)
- [72] P. Günter, J.P. Huignard and A.M. Glass, "Photorefractive materials and their applications – Volume I" ISBN: 0387192026, Springer – Verlag (1989)
- [73] K.E. Oughstun and N.A. Cartwright, "On the Lorentz-Lorenz formula and the Lorentz model of dielectric dispersion" Opt. Express **11**, 1541 (2003)
- [74] M. Fox, "Optical properties of solids" ISBN: 0 19 850613 9, Oxford University Press (2001)
- [75] C.J.F. Böttcher, "Theory of electric polarization" ISBN: 0-444-41019-8, Elsevier Scientific Publishing Company (1973)
- [76] L. Arizmendi, "Photonic applications of lithium niobate crystals", phys. sta. sol. (a) **201**, 253 (2004)
- [77] M. Veithen, X. Gonze and P. Ghosez, "Nonlinear optical susceptibilities, Raman efficiencies, and electro-optic tensors from first-principles density functional perturbation theory" Phys. Rev. B **71**, 125107 (2005)





# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

## I – Conclusion générale

La plus grande partie de mon travail a porté sur l'analyse et la caractérisation de domaines ferroélectriques. Ces domaines peuvent être visualisés en micro-spectroscopie Raman, selon qu'on est en présence d'un domaine vierge ou d'un domaine renversé. Les frontières (parois) de domaines présentent aussi des réponses singulières pour trois domaines successifs, et la méthode choisie permet de distinguer entre les parois de domaines R/V et V/R. La technique Raman permet ainsi d'extraire des informations utiles et très originales sur la structure en domaines de PPLN obtenus par commutation de champs électriques. En particulier, le choix de certains pics est pertinent quant à l'étude des comportements locaux de vibrations cristallines bien connues de LN.

Des cartographies de la face  $y$  ou de la face  $z$  permettent de distinguer aisément un domaine vierge d'un domaine renversé qui présentent des intensités différentes. Ceci est attribué à l'effet du champ interne de dépolarisation qui tend à s'opposer à la nouvelle polarisation dans un domaine renversé. En d'autres termes, les vibrations du réseau accompagnant le processus de diffusion Raman sont assujetties à des frustrations non négligeables après renversement de la polarisation spontanée. Cette caractéristique nous permet de distinguer, aussi bien entre un domaine vierge et un domaine renversé mais aussi de pouvoir observer les parois de domaines, entre deux faces polaires opposées  $-z$  et  $+z$ .

Les caractéristiques des réponses Raman observées des parois de domaines R/V et V/R sont attribuées aux présences en surface de fortes contraintes, de charges d'espace, et de champs électriques transverses. La paroi de domaines montre un désordre structural plus prononcé comparé au centre du domaine, observé par exemple par l'évolution singulière d'une bande de densités d'états connue pour être caractéristique du désordre dans le réseau cristallin. Notre choix des configurations géométriques Raman utilisées permet l'étude de composantes de champs électriques locaux, de déformations, ou de composantes bien particulières des tenseurs physiques

qui caractérisent LN, permettant ainsi une analyse complète de nos échantillons. A partir de ces mesures, nous proposons une interprétation de ces réponses Raman enregistrées, notamment près des parois de domaines.

La microsonde Raman peut être ainsi utilisée pour extraire des informations uniques concernant la distribution spatiale des champs de contraintes et de champs électriques au voisinage des parois de domaines. Ces résultats permettent de mieux comprendre la création de ces structures de domaines et ainsi de les optimiser. Ils confortent et complètent de façon originale les différentes études sur la physique de créations des microstructures de PPLN.

J'ai également initié dans ma thèse une étude sur des cristaux LN dopés Hf. Nous avons, dans ce travail, étudié, par spectroscopie Raman, le processus d'incorporation d'ions hafnium dans la structure de LN. La répartition des anti-sites  $Nb_{Li}$  et le mécanisme de substitution permettent de comprendre le processus de dopage dans LN de cet ion Hf, connu pour sa résistance au dommage optique. Ceci correspond à une première étape nécessaire à l'étude des structures de PPLN dopés hafnium.

## **II – Perspectives et suite du travail**

Les processus de base responsables du renversement de polarisation dans les ferroélectriques ont été établis par diverses techniques expérimentales avec une certaine limitation attribuée à une faible résolution. Mais le plus souvent, l'interprétation des propriétés physiques régissant la paroi de domaines découle de moyens de simulations numériques d'études théoriques souvent complexes qui n'ont pu être validées expérimentalement. Les aspects instrumentaux de la microscopie confocale doivent être considérés pour arriver à une résolution spatiale optimale, par la longueur d'onde utilisée, à cause d'une tenue limitée au dommage optique. Toutefois, l'objectif de microscope peut être optimisé, et la présence d'un dioptre optique mène à des diffractions en volume de l'échantillon analysé, en particulier pour l'utilisation de grandes ouvertures numériques.

Nous avons donc comme perspective d'améliorer la résolution axiale de notre équipement en diminuant par exemple la longueur d'onde tout en gardant un objectif microscope d'ouverture numérique autour de 0.9, tel que le suggère le choix optimisé dans notre étude.

Une autre voie possible est de pouvoir « filtrer » notre réponse Raman en se basant par exemple sur le principe du champ sombre, tel qu'on l'utilise en microscopie électronique de transmission. L'introduction, par exemple, d'un filtre spatial bien défini, placé à l'arrière du filtre

Notch (après filtrage de la lumière diffusée Raman) laissera passer vers le spectromètre une partie de ce signal tout en tenant compte de la distribution en intensité lumineuse diffusée par la zone analysée. Cette proposition présente l'avantage d'avoir des dimensions de faisceaux diffusés Raman bien loin des limites de diffraction. Cette caractéristique nous permettra de tronquer, dans la mesure du possible et selon le masque à utiliser, et calculer une partie de cette lumière afin d'exploiter au mieux les informations issues de l'échantillon PPLN, en particulier sur une paroi de domaines. Des premières tentatives ont été faites (objet d'une conférence orale IEEE – Japan 2007), mais elles suggèrent une meilleure maîtrise de nos simulations et nos alignements relatifs du masque à concevoir.

Mon travail sur la spectroscopie de site pour le dopage hafnium a permis de distinguer l'effet propre du dopant. A partir de ce travail préliminaire, on peut commencer à étudier des structures PPLN : Hf de différentes compositions, avec différents traitements thermiques et chimiques, et différents modes de fabrications. Ceci devrait nous permettre une meilleure compréhension de la physique des parois de domaines ferroélectriques selon les dopants et paramètres de croissance.



# PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

---

## I – Publications dans des revues et conférences internationales

[1] “*Raman Micro-Spectroscopy as a Probe to Investigate PPLN Structures*”

**R. Hammoum**, M.D. Fontana, P. Bourson, and V.Ya. Shur<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup>Ferroelectric Laboratory – Ural State Univ. – 51, Lenin Ave. – 620083 Ekaterinburg (Russia)

Ferroelectrics **352**, 106 (2007)

[2] “*Characterization of PPLN-microstructures by means of Raman spectroscopy*”

**R. Hammoum**, M.D. Fontana, P. Bourson, and V.Ya. Shur<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup>Ferroelectric Laboratory – Ural State Univ. – 51, Lenin Ave. – 620083 Ekaterinburg (Russia)

Appl. Phys. A **91**, 65 (2008)

[3] “*Raman probe on PPLN microstructures*”

M.D. Fontana, **R. Hammoum**, P. Bourson, S. Margueron, and V.Ya. Shur<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup>Ferroelectric Laboratory – Ural State Univ. – 51, Lenin Ave. – 620083 Ekaterinburg (Russia)

Ferroelectrics **x**, x (2008) (to be published)

[4] “*Phororefractive Efficiency in Hafnium doped LiNbO<sub>3</sub>*”

M.D. Fontana, **R. Hammoum**, P. Bourson, M. Gilliot, and E.P. Kokanyan<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup> Institute for Physical research, National academy of Sciences of Armenia, 378410, Ashtarak-2 (Armenia)

(submitted to Applied Physics B)

[5] “*Site Raman spectroscopy for Hf-doped lithium niobate*”

**R. Hammoum**, M.D. Fontana, P. Bourson, and E.P. Kokanyan<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup> Institute for Physical research, National academy of Sciences of Armenia, 378410, Ashtarak-2 (Armenia)

(under preparation)

[6] “*Quasi-modes from Raman scattering in LiNbO<sub>3</sub> single crystals*”

P. Bourson, **R. Hammoum**, R. Mouras and M.D. Fontana

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. Metz and Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

(under preparation)

[7] “*Confocal Raman microspectroscopy: A distribution survey of a linearly polarized light in the focal region of a high-numerical-aperture objective*”

**R. Hammoum**, S. Ould Saad Hamady, P. Bourson, M.D. Fontana

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. de Metz et Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

(under preparation)

[8] “*Mapping domain walls of PPLN dark field polarized Raman spectroscopy*”

S. Margueron, **R. Hammoum**, P. Bourson, M.D. Fontana, and V.Ya. Shur<sup>(1)</sup>

LMOPS, UMR CNRS 7132, Univ. de Metz et Supélec, 2, rue E. Belin– 57070 Metz (France)

<sup>(1)</sup>Ferroelectric Laboratory – Ural State Univ. – 51, Lenin Ave. – 620083 Ekaterinburg (Russia)

ISAF 2007, Proceeding of the 2007 16<sup>th</sup> IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics, Nara city, Japan, p. 350

## II – Séminaires et écoles thématiques suivis :

### Première année :

- Séminaire de l'école doctorale EMMA – “*Géophysique du globe*” – Metz, France (14 avril 2005) – Présentation : poster
- Workshop International – “*Lithium niobate: From material to device, from device to material*” – Metz, France (23-25 mai 2005) – Présentation : poster

### Deuxième année :

- Journées nationales des cristaux pour l'optique – “*Cristaux massifs et dispositifs pour l'optique*” – Lyon, France (12-14 décembre 2005) – Présentation : poster
- Séminaire de l'école doctorale EMMA – “*Les nouveaux défis de la mécanique et des matériaux*” – Nancy, France (11 mai 2006) – Présentation : poster
- Workshop of the North East South West INTEREG IIIC “*Nanosciences et Nanotechnologies*” – Nancy, France (08-09 juin 2006) – Présentation : poster

### Troisième année :

- Groupe Français de Spectroscopie Vibrationnelles 2007 – Lyon, France (25-27 juin 2007) – Présentation : oral
- Second International Symposium “Micro- and nano-scale domain structuring in ferroelectrics” – Ekaterinbourg, Russie (22-26 août 2007) – Présentation : oral
- Eighth European Conference on Applications of Polar Dielectrics (ECAPD VIII) – Metz, France (05-08 septembre 2006) – Présentation : poster
- 25<sup>èmes</sup> Journées Nationales d'Optique Guidée – Metz, France (07-09 novembre 2006) – Présentation : poster
- Ferroelectric Thin Film Days, 4<sup>th</sup> French and Ukrainian Meeting on Ferroelectricity – Amiens, France (21-24 novembre 2006) – Présentation : poster
- Journées Nationales des Cristaux pour l'Optique, Optique Grenoble 2007 – Grenoble, France – (02-05 juillet 2007) – Présentation : poster
- 12th International Conference on Phonon Scattering in Condensed Matter, Phonons 2007 – Paris, France – (15-20 juillet 2007) – Présentation : 2 posters
- The 3<sup>rd</sup> French-Russian seminar “New Achievements in Materials and Environmental Sciences” – Metz, France (07-09 novembre 2007) – Présentation : 3 posters

## *Résumé*

Depuis une quinzaine d'années, la mise en œuvre par commutation électrique de structures ferroélectriques périodiquement polarisées (PP), à température ambiante, occupe une place importante parmi les techniques de fabrication de dispositifs pour la génération de la seconde harmonique et l'oscillation paramétrique optique. Il s'agit de mettre en œuvre les effets non-linéaires (NL) qui apparaissent dans les cristaux ferroélectriques. Parmi ces différents matériaux, c'est le niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$  (LN) qui est le plus utilisé.

Dans un premier temps, les efforts de recherche se sont concentrés sur la fabrication de ces structures et la mise au point de dispositifs de conversion. Ce n'est que récemment que des études ont été consacrées, plus spécifiquement, à la caractérisation de ces structures en domaines.

Dans ce travail nous montrons comment la microsonde Raman peut être utilisée pour la caractérisation des microstructures de domaines ferroélectriques antiparallèles dans du niobate de lithium périodiquement polarisé (PPLN). L'intensité Raman de modes transverses et longitudinaux de phonons optiques a été enregistrée à travers les murs séparant les domaines ferroélectriques, à la fois, en surface et en volume. Les diverses contributions à la polarisabilité et à l'intensité diffusée Raman, linéaire et non linéaire, sont analysées afin de comprendre les variations du spectre Raman observées dans les différentes configurations et géométries des échantillons. Le changement des intensités intégrées à travers ces structures de domaines est attribué à l'influence des contraintes mécaniques et à un champ de charges d'espace surfacique.

## *Abstract*

The investigations of the nonlinear (NL) effects that appear in ferroelectric crystals are becoming more and deeper. At the present time, the NL optical crystals are more and more used for the development of new coherent sources of visible radiations, frequency conversion, beside the detection and several signals and images transformations. A very representative crystal of this material class is lithium niobate,  $\text{LiNbO}_3$  (LN), that since its appearance never stop to surprise with revealing more and more its properties.

In this work, we show how Raman microprobe can be used for the characterisation of the ferroelectric domain microstructures in periodically poled lithium niobate (PPLN). The Raman intensity of transverse and longitudinal modes of optical phonons was recorded across the stripe ferroelectric domains at the surface of a z-cut congruent PPLN sample. The change of integrated intensity was attributed to the influence of mechanical stresses and partially screened depolarization fields. So, we show the importance of Raman spectroscopy and the real place that it takes as a characterisation technique. This open the way for numerous applications in this field of studies.