

T0424

1998/DO

UNIVERSITE JOSEPH FOURIER

UNIwersYTET WROCLAWSKI

THESE

présentée par

Piotr STANIOROWSKI

pour obtenir le grade de docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I et l'Université de Wrocław
Arrêté ministériel du 30 mars 1992. Thèse réalisée en co-tutelle au
Laboratoire de Spectrométrie Physique et à Instytut Fizyki Doswiadczalnej.

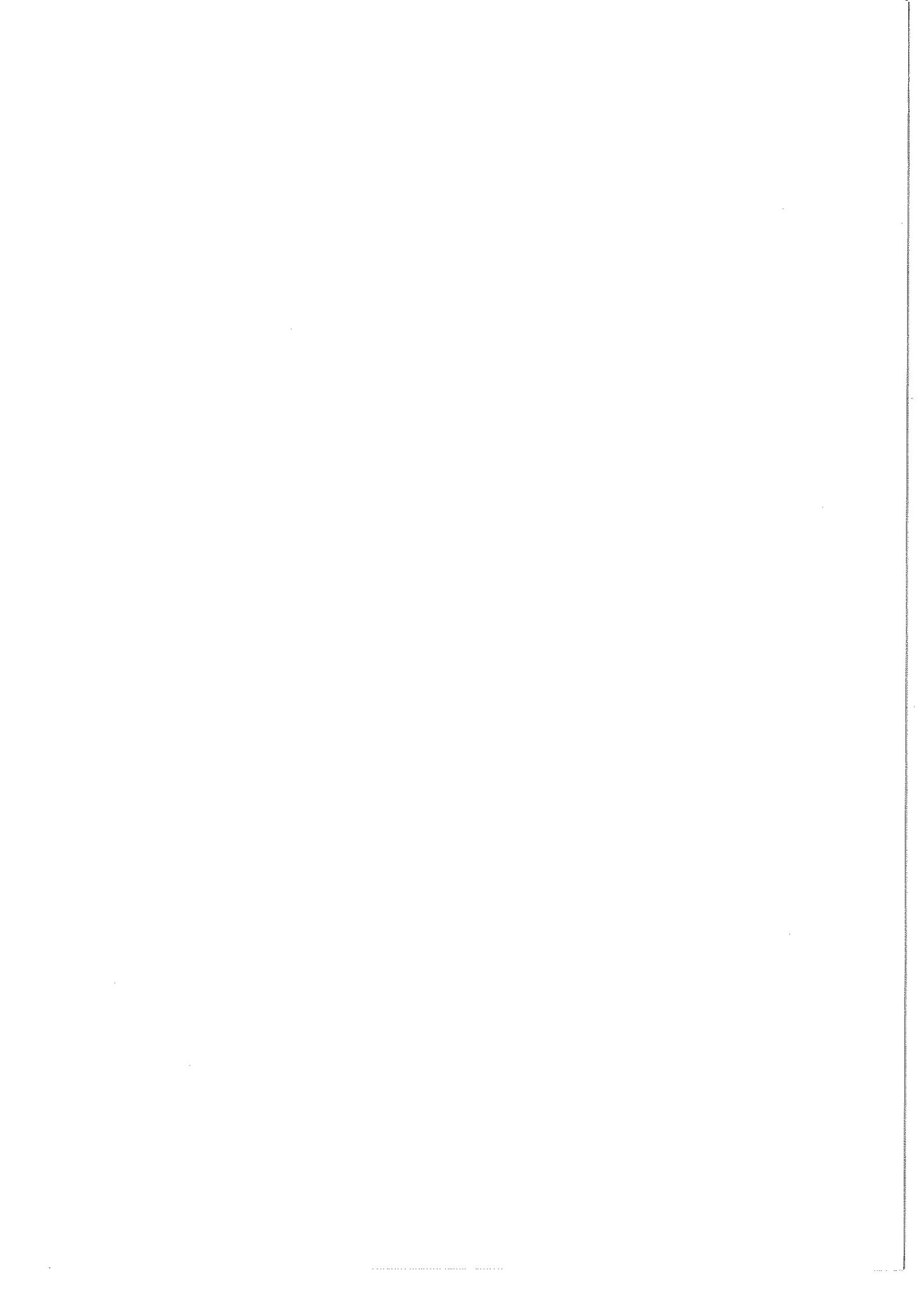
Spécialité: Physique de la matière condensée

**DEFLEXION DE LA LUMIERE PAR LES
CRISTAUX FERROELASTIQUES
DOMAINES ET TRANSITIONS DE L'APFA**

Date de la soutenance: le 21 octobre 1998

Composition du Jury:

Président	M. Vallade
Rapporteurs	M. Fontana C. Ecolivet
Directeurs de thèse	J. Bornarel Z. Czapla
Examineurs	R. Cach P. Saint - Grégoire



Remerciements

Ce travail a été réalisé et soutenu au Laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble. Je remercie son directeur **Marcel Vallade** pour avoir bien voulu m'y accueillir. Cette thèse a été codirigée par **Jean Bornarel** et **Zbigniew Czapla**.

Ce mémoire n'aurait pas pu être réalisé sans la patience et la compétence scientifique de **Jean Bornarel**.

J'adresse mes plus vifs remerciements à **Zbigniew Czapla** pour son aide en Pologne.

Que Messieurs **Marcel Vallade**, **Marc Fontana**, **Claude Ecolivet**, **Jean Bornarel**, **Zbigniew Czapla**, **Ryszard Cach** et **Pierre Saint-Gregoire** soient remerciés pour avoir bien voulu accepter de faire partie de ce jury.

J'ai toujours eu avec **Ryszard Cach** de fructueuses discussions tout au long de mon travail de thèse et je lui en suis reconnaissant.

J'exprime ma gratitude à tous les membres du laboratoire. En particulier à **André Carminati** et **Alain Delconte** pour leur précieux soutien technique.

Ce travail a été réalisé grâce à une bourse accordée par le Gouvernement Français.

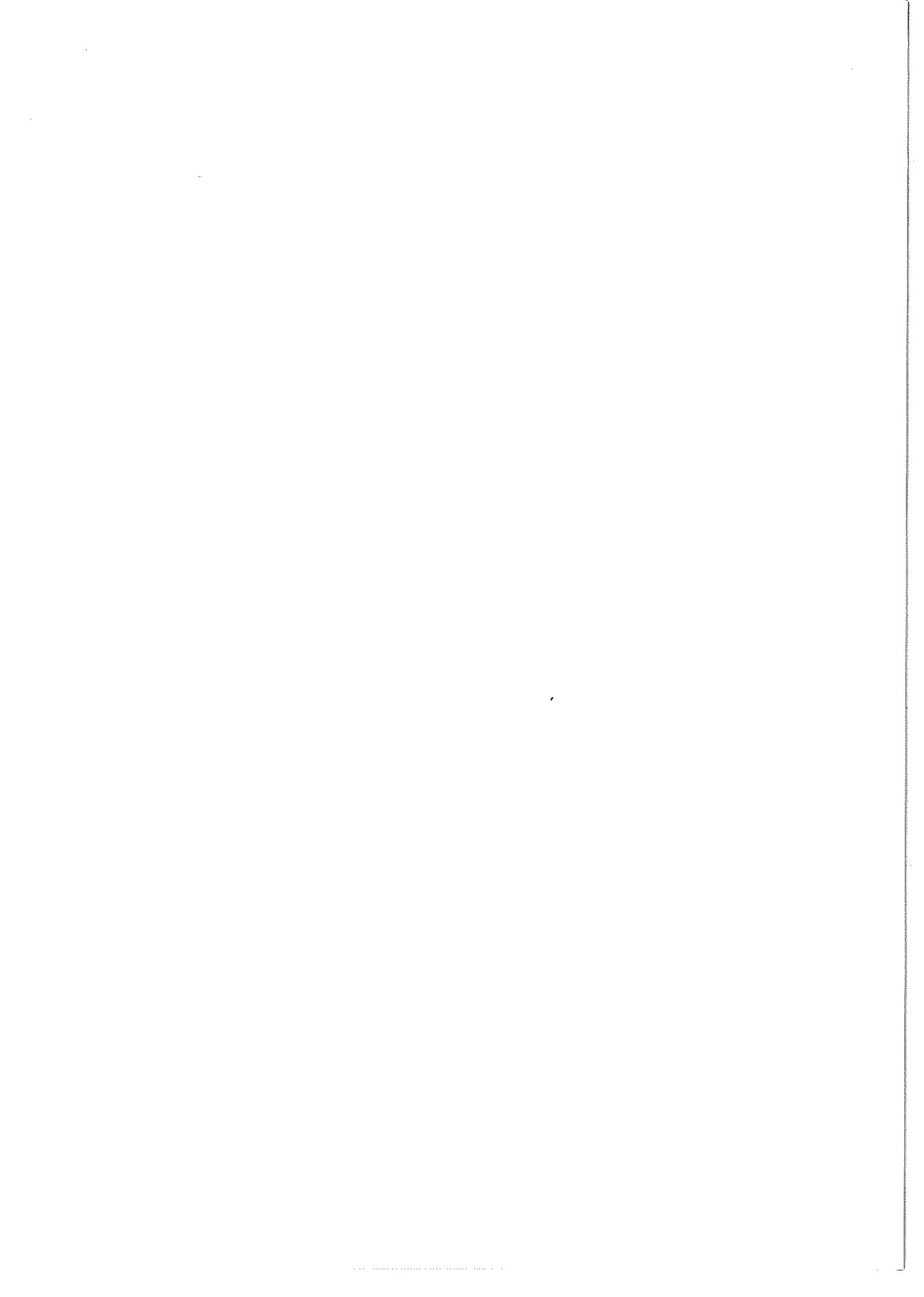


TABLE DES MATIERES

I.	INTRODUCTION	
I.1.	Ferroélastiques - rappels	1
I.2	La déflexion d'une onde électromagnétique dans un ferroélastique	9
I.3	Présentation générale	14
II.	DEFLEXION PAR UN FERROELASTIQUE	19
II.1	Déflexion par les domaines ferroélastiques	19
II.1.1.	Propagation des ondes et systèmes d'axes	19
II.1.2.	Déflexion sur une paroi de domaine	25
II.1.3	Déflexion par un cristal ferroélastique	27
II.2.	Résultats expérimentaux et interprétation	29
II.3	Modélisation simplifiée et utilisation des résultats	36
II.3.1.	Un modèle simplifié	36
II.3.2.	Les trois pas dans le cristal d'une onde défléchie (figures II, 3, 2a et b)	37
II.3.3.	Dépendances angulaires - l'angle de la déflexion en fonction de l'angle d'incidence	41
II.4	Discussion et conclusion	55
III.	INTENSITE DES RAYONS DEFLECHIS	59
III.1.	Intensité des rayons défléchis	59
III.2.	Diffraction d'un pinceau laser par une texture en domaines	62
III.3.	Déflexion et diffraction	65
III.3.1	GMO	65
II.3.2.	APFA	68
III.4	Conclusion	68
IV.	LA DEFLEXION, OUTIL d'ETUDE D'UN FERROELASTIQUE	75
IV.1.	Déflexion des changements de symétrie	75
IV.1.1.	GMO	75
IV.1.2.	APFA (figure IV, 1, 2)	76
IV.1.3.	AHSe	76
IV.2	Corrélation entre les variations $\alpha(\alpha_i)$, $\beta(\beta_i)$ de la biréfringence	80

V.	PROPRIETES DE L'APFA	85
V.1.	Rappels des résultats antérieurs	85
V.2.	Propriétés diélectriques et observations des domaines	85
V.2.1.	Etudes suivant la direction cristallographique a	86
V.2.2.	Etudes suivant la direction c (plaquettes perpendiculaires A C)	89
V.2.3.	Etudes suivant la direction b	89
V.3.	Propriétés optiques et déflexion	92
V.4.	Les transitions de l'APF	95
V.4.1.	Transition à 293 K	95
V.4.2.	Anomalies entre 253 et 257 K	102
V.4.3.	Transition à 169 K	102
V.4.4.	Parois lumineuses : transition à 145 K ?	103
VI.	CONCLUSION	107
Annexe 1	Propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu biaxe - rappels	109
Annexe 2	Trajet des rayons lumineux et déflexion lors de la traversée d'un matériau ferroélastique	114
Annexe 3	Procédure expérimentale	120
1.	Préparation des échantillons	120
2.	Cryostats optiques	120
a.	Cryostat triaxial	120
b.	Cryostat uniaxial "à queue horizontale"	125
c.	Le cryostat "360"	
d.	Goniomètre et celle proches de l'ambiante	127
Annexe 4	Evolution du nombre de parois ferroélastiques avec la température	128
Annexe 5	Déflexion dans AHSe	130
a.	Le plan VX - AHSe "b-cut"	
b.	AHSe "c-cut"	
c.	AHSe "a-cut"	
	Bibliographie	137

I. INTRODUCTION

I.1. FERROELASTIQUES - RAPPELS

Les matériaux qui vont nous intéresser dans ce travail sont ferroélastiques. Effectuons quelques rappels sur ce thème :

Tout cristal appartient dans des conditions précises de température T , pression p ... à un des sept systèmes cristallographiques et un des 32 groupes ponctuels de symétrie. Lors d'une transition de phase, le groupe ponctuel peut changer. Dans la plupart des transitions (à p constant), le changement de groupe ponctuel à la température de transition est lié à la perte d'un (ou de plusieurs) des éléments de symétrie de la phase haute température. Dans certains cas, la création de plusieurs états stables énergétiquement équivalents est possible. Le nombre de ces états dépend du groupe de symétrie initial et du groupe final. Une conséquence est l'existence, dans un tel cristal, de régions qui se distinguent par des signes opposés d'une grandeur physique (aimantation magnétique, polarisation électrique, déformation...). De telles régions, dites domaines, sont séparées par des parois dont les orientations correspondent aux éléments de symétrie perdus à la transition. Si l'application d'un champ extérieur convenable (induction magnétique, champ électrique, contrainte mécanique...) permet le passage d'un état stable à un autre, les transitions qui conduisent à l'apparition de ces états possibles sont dites *ferroïques*. Il en est de même des cristaux qui présentent des cycles d'hystérésis comme lois de variation de la grandeur physique en fonction du champ extérieur appliqué.

La théorie des transitions de phase ferroïques s'appuie sur la théorie de Landau (1). Elle se base sur le principe de la variation d'un paramètre d'ordre. Malgré le fait que la théorie originale de Landau supposait de petites variations d'un paramètre, elle décrit souvent assez bien le comportement du paramètre d'ordre, assez loin de la transition, lorsque sa valeur devient notable. C'est un des grands intérêts du modèle de Landau.

Dans le cas de la ferroélasticité, la grandeur physique qui possède plusieurs états stables est la déformation et le champ extérieur appliqué est une contrainte.

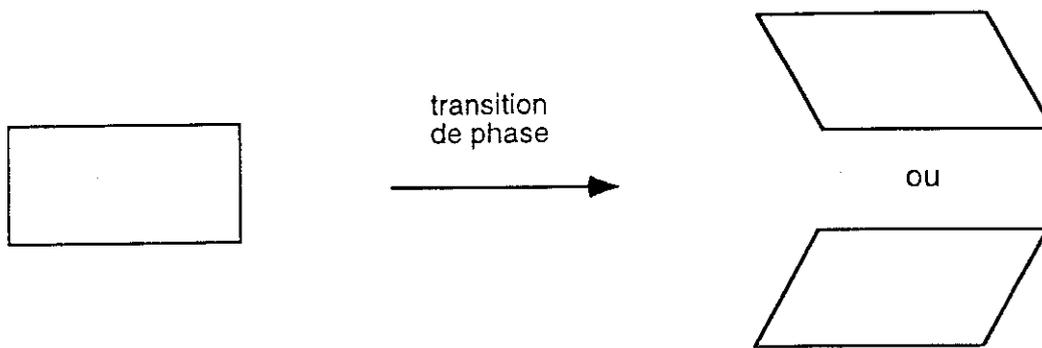


figure I.1.1

Schéma décrivant dans un cas très simple d'une part la modification d'une maille élémentaire de la phase prototype (paraélastique) à la phase ferroélastique, d'autre part l'effet d'une contrainte mécanique sur la déformation globale de l'échantillon.

Aizu (2) a le premier analysé les situations de symétrie qui permettent l'apparition de la ferroélasticité. Les domaines ferroélastiques sont des régions qui possèdent des déformations spontanées différentes, se déduisant les unes des autres par exemple par un miroir comme en figure I.1. L'orientation des parois de domaines est prévisible par des raisonnements de symétrie comme illustré par Sapriel (3), reprenant un travail antérieur comparable de Fousek et Janovec (4) sur les ferroélectriques (figure I.1.2).

Les ferroélastiques sont des milieux optiquement anisotropes. L'étude de leur biréfringence est donc souvent riche pour mieux comprendre les phénomènes. Il est également possible dans certains cas d'utiliser la modification des propriétés optiques d'un domaine par rapport à un autre pour rendre la texture en domaines observable en lumière polarisée transmise. Compte-tenu de l'importance de l'optique cristalline dans la suite de ce travail, un bref rappel sur ce thème est proposé en annexe 1.

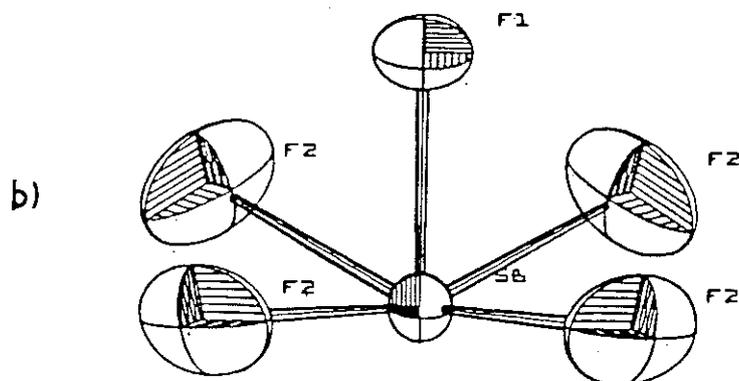
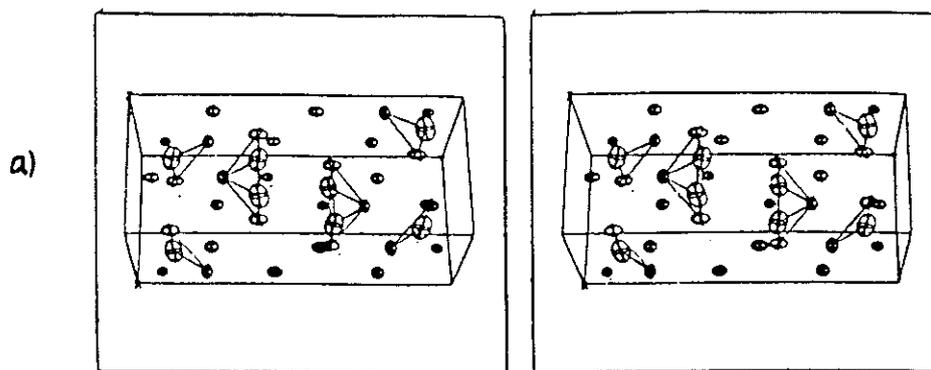
Les matériaux utilisés dans le cadre du présent travail sont rapidement décrits ci-après. Le pentafluoroantimonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (appelé APFA) M_2SbF_5 dans lesquels M peut être également Te, Xe ou I. La symétrie typique des phases prototypes est orthorhombique Cmc. En ce qui concerne l'APFA, les paramètres de maille sont à la température ambiante :

$$a = 6,497 \text{ \AA} ; \quad b = 14,162 \text{ \AA} ; \quad c = 6,772 \text{ \AA}$$

pour un nombre d'atomes par maille $Z = 4$. Sa masse volumique est de $2,69 \text{ g/cm}^3$ (5).

La maille est caractéristique, avec ses ions pentafluoroantimonate (SbF_5) proches d'une pyramide carrée (figures I,1,2 a et b). Cet ion a une symétrie mm avec l'atome Sb à une distance de $0,382 \text{ \AA}$ au-dessous du plan des atomes fluorine de la base. Il existe deux types d'atomes N. L'un N (1) est entouré de quatre atomes fluorine à des distances de $2,755 \text{ \AA}$ sauf pour l'un distant de $3,011 \text{ \AA}$, atomes qui forment ensemble une pyramide rectangulaire. Le second environnement correspond (N(2)) à la présence de deux groupes d'atomes de fluorine distants de $3,016 \text{ \AA}$ et $3,062 \text{ \AA}$ qui forment un prisme carré légèrement déformé. Une paire d'atomes antimoine est située dans la plus grande des faces de la maille. L'arrangement des atomes est représenté dans la figure I,1,2 b et les distances et angles caractéristiques dans le tableau I.1.2c. (5).

Les études de rayons X (5) (6) ont montré l'existence de deux situations pour les ions NH_4^+ . Les ions du premier type NH_4^+ (I) se situent à une distance de $2,75 \text{ \AA}$ d'un atome de fluorine suffisamment faible pour qu'existe des liaisons



INTERATOMIC DISTANCES (Å) AND ANGLES (DEG) IN $(\text{NH}_4)_3\text{SbF}_6$

Sb-F(1)	1.916 (4)	2.00 (9)*
Sb-F(2)	2.075 (3)	2.04 (9)*
F(1)-F(2)	2.552 (4)	
F(2)-F'(2)	2.836 (6)	
F(2)-F''(2)	2.932 (6)	
F(1)-Sb-F(2)	79.4 (1)	83 (2)*
F(2)-Sb-F'(2)	86.2 (2)	
F(2)-Sb-F''(2)	89.9 (2)	
N(1)-F(2)	2.755 (3)	
N(2)-F(2)	3.016 (5)	

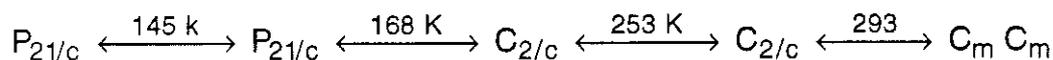
* Distances and angles resulting from a least-squares refinement of the Bystrom and Wilhelmi data for K_2SbF_6 .²

figure I.1.2

Caractéristique cristallographique du cristal d'APFA:

- a) Vue stéréoscopique des composants de la maille.
 b) Projection de l'ion de SbF_6^{2-} sous forme d'une pyramide.
 c) Les distances et les angles caractéristiques.

hydrogène. Les ions NH_4^+ (II) sont, eux, à des distances de plus de 3\AA des atomes de fluorine. Plusieurs transitions avaient été proposées (7) :



Plusieurs études de résonance magnétique et de diffraction de neutrons (8) (9) (10) (11) ont permis de connaître les réorientations des ions NH_4^+ aux diverses températures. Au-dessus de 168 K, les deux types d'ions NH_4^+ sont capables de tourner de 120° autour des liaisons N-H ou autour d'une des bissectrices de H-N-H. Pour des températures inférieures à 168 K, les ions NH_4^+ (I) ne tournent qu'autour d'une liaison N-H déterminée. Ceci suggère que ces ions deviennent fixés par les liaisons hydrogènes. Les temps de relaxation caractéristiques de ces rotations suivent en température des lois d'Arrhénius de façon différentes pour les deux types d'ions : τ^I suit une loi caractérisée par une énergie d'activation de 3,09 kcal/mol et NH_4^+ (I) est ainsi "gelé" sous 168 K (τ^I est supérieur à 1000 p sec). NH_4^+ (II) possède pour sa part une énergie d'activation qui change brusquement à 168 K (0,32 kcal/mol pour T supérieure à 168 K et 0,79 kcal/mol pour une T inférieure). τ^{II} dont la valeur se situait entre 9 et 6 psec entre 168 K et 300 K, devient supérieur à 100 psec sous 168 K. Ces faits militent pour l'existence d'une transition à 168 K. Cependant les auteurs des travaux de résonance magnétique nucléaire et de résonance nucléaire quadrupolaire (9) (12) suggèrent une transition continue de type ordre-désordre entre 168 K et 100 K avec pour paramètre d'ordre s défini comme suit :

$$s = \frac{\tau_r - \tau_w}{\tau_r + \tau_w} \quad (1)$$

où τ_r et τ_w sont les temps passés par un ion NH_4^+ respectivement dans son site initial et en site désordonné.

Une autre transition avait été suggérée comme étant superionique à 258 K (13) mais les études de résonance paramagnétique électronique et de déformation de la densité électronique (14) (15) ne montrent aucune modification convaincante. L'explication des anomalies observées (diélectriques et calorifiques) doit plutôt être trouvée dans l'aspect hygroscopique des cristaux qui peuvent conserver des molécules d'eau incluses dans le cristal. La polarisabilité de ces molécules influencerait les mesures à certaines températures. D'ailleurs,

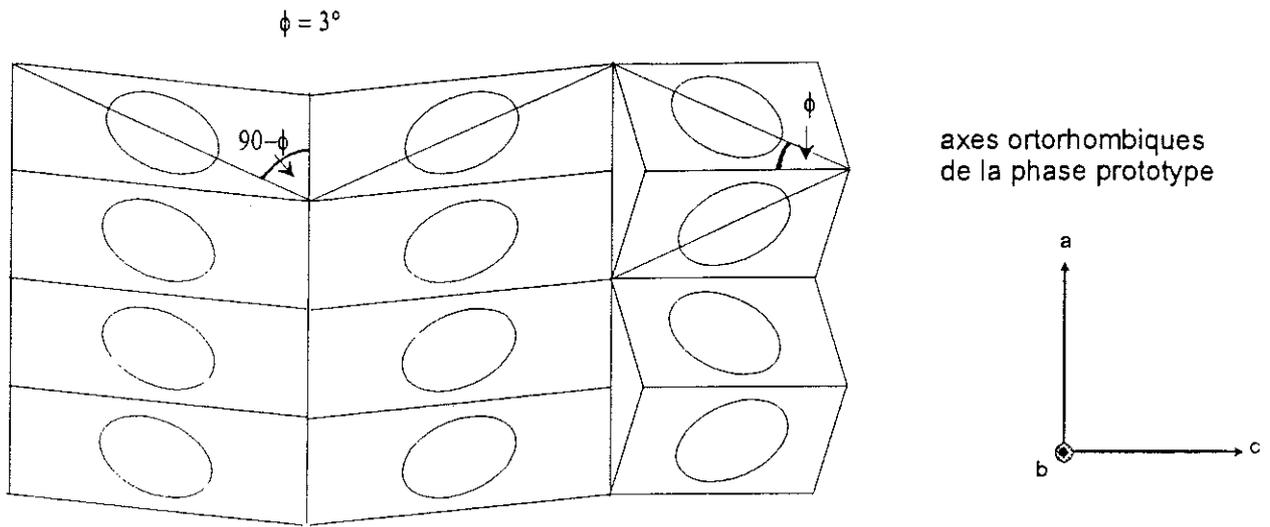


figure I.1.3

Exemple de parois dans l'APFA: leurs orientations correspondent aux éléments de symétrie perdus à la transition (les plans (100) et (001)). Sont également indiquées les intersections des ellipsoïdes des indices dans les divers domaines

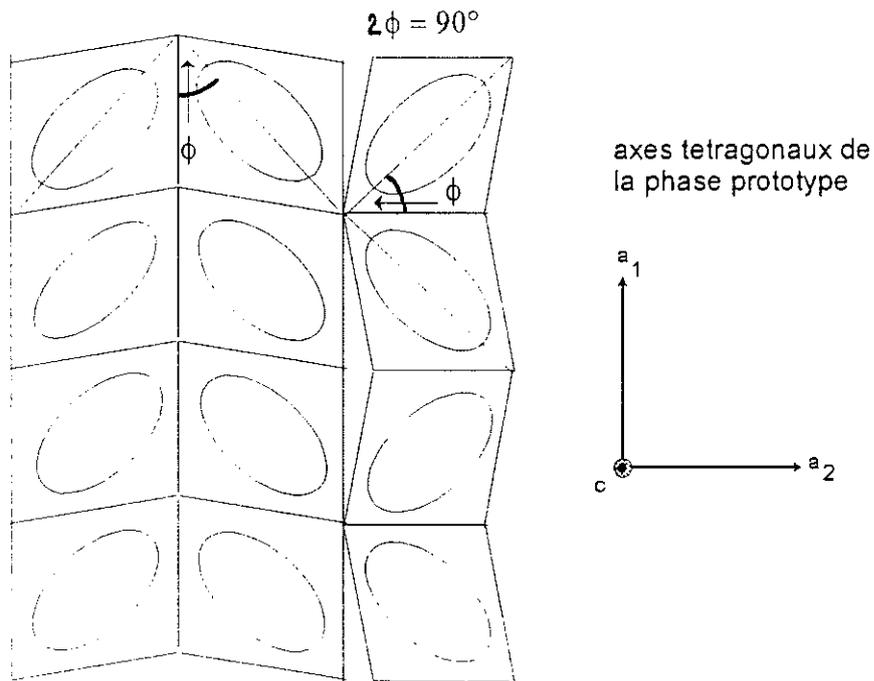


figure I.1.4

Exemple de parois dans GMO: leurs orientations correspondent aux éléments de symétrie perdus à la transition (les plans (100) et (010)). Sont également indiquées les intersections des ellipsoïdes des indices dans les divers domaines

les anomalies ne sont plus observées depuis quelques années à la suite d'une amélioration du processus de croissance cristalline.

La transition à 292 K est la plus nette et la mieux étudiée. Elle correspond à un changement d'une phase haute température orthorhombique à une phase basse température monoclinique (16) (17). Les ions SbF_5^{2-} et NH_4^+ ont de nombreux degrés de liberté (rotation, vibration) au dessus de 292 K. Le caractère ferroélastique de la transition est clairement démontré (18).

La structure en domaines a également été observée sous la transition de 292 K. Elle est conforme aux changements de symétrie et peut, selon la terminologie d'Aizu, être décrite comme $\text{mmm} F 2/m$ avec deux états possibles. En outre, deux plans de parois de domaines sont permis, (100) et (001), comme prévu par les calculs de Sapriel (3) ; ils ont été observés expérimentalement par Czapla et Dacko (18) avec une lumière se propageant suivant la direction cristallographique b . Les domaines schématisés dans la figure apparaissent sous forme de bandes et aiguilles de 15 à 20 μm de large groupées en deux familles mutuellement orthogonales. L'application de contraintes sur des échantillons convenablement coupés (deux faces à 45° des plans orthorhombiques) a permis de réaliser des cycles d'hystérésis avec déplacements des parois de domaines jusqu'à obtenir un échantillon monodomaine (18).

Le molybdate de gadolinium $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ (appelé GMO)

Le GMO est un matériau dont les propriétés ont été largement étudiées depuis plus de vingt ans (19). Il présente une transition ferroélectrique impropre à 159°C entre une phase tétragonale ferroélectrique impropre à 159°C entre une phase tétragonale haute température $I42d$ et une phase orthorhombique ferroélectrique et ferroélastique $\text{mm}2$. En ce qui concerne les orientations de parois de domaines, deux possibilités existent comme dans le KDP, les plans tétragonaux (100) et (010). La figure I.1.4 schématise cette situation qui existe à la température ambiante. On constate à l'aide des intersections d'ellipses des indices dans une section (001) que les positions des axes neutres et lents pour une lumière se propageant suivant c sont perpendiculaires entre elles d'un domaine + à un domaine -.

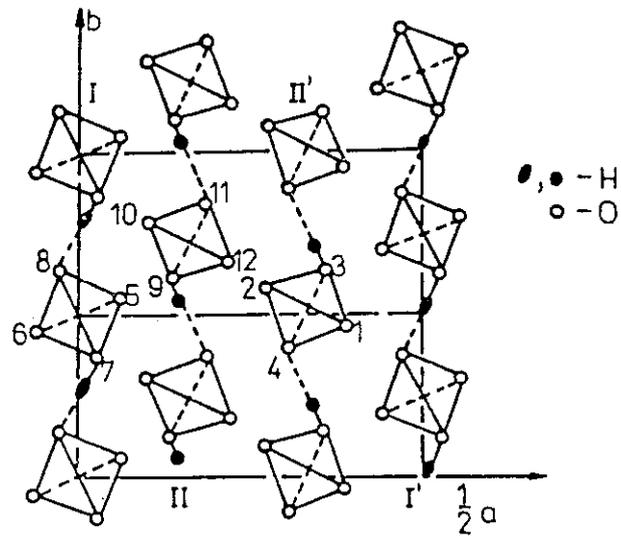


figure I.1.5

Schema de la projection sur un plan bc de la structure du cristal de selenate d'ammonium et d'hydrogene AHSe.

Le Sélénate d'ammonium et d'hydrogène NH_4HSeO_4 (appelé AHSe)

L'AHSe présente plusieurs changements de phase d'une phase haute température superionique et orthorhombique à une phase paraélectrique à environ 417 K. La phase paraélectrique est ferroélastique et monoclinique, ($z = 6$, $a = 19,747 \text{ \AA}$, $b = 4,611 \text{ \AA}$, $c = 7,552 \text{ \AA}$, $\gamma = 102^\circ 35'$) (20).. Une phase intermédiaire incommensurable existe entre 260 K et 250 K. Sous 250 K le cristal devient ferroélectrique triclinique comme démontré par les études cristallographiques ($z = 6$, $a = 19,593 \text{ \AA}$, $b = 4,598 \text{ \AA}$, $c = 7,507 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,02^\circ$, $\beta = 89,03^\circ$, $\gamma = 102,13^\circ$) (21). Une représentation schématique de la structure en projection dans le plan ab (à l'ambiante) est donnée en figure I.1.5. Elle montre les longues chaînes de liaisons hydrogène suivant l'axe b qui est l'axe ferroélectrique. En ce qui concerne les domaines, les observations dans les diverses phases restent limitées (22) (23) ce qui justifie le choix de ce cristal dans l'étude à l'aide de la déflexion optique.

I.2. LA DEFLEXION D'UNE ONDE ELECTROMAGNETIQUE DANS UN FERROELASTIQUE

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu anisotrope est un phénomène intéressant et parfois complexe, par exemple lorsque le milieu est constitué de domaines optiquement biaxes périodiquement répartis.

Nous aborderons au chapitre III le phénomène de diffraction par une texture en domaines périodique. Nous nous limitons dans ce paragraphe aux rappels des résultats obtenus antérieurement en déflexion de la lumière sur une texture en domaines ferroélastiques.

La déflexion des ondes élastiques a été étudiée antérieurement à la déflexion des ondes lumineuses (voir notamment les travaux de Meeks et alii (24) (25) (26). Toutefois la déflexion d'un pinceau laser présente des intérêts technologiques évidents pour l'optoélectronique, la modulation électrooptique (27) (28). Ce phénomène a été étudié depuis une vingtaine d'années et les résultats font l'objet d'une publication de revue par Tsukamoto et Futama (29).

La première publication explicitant le phénomène de déflexion d'un pinceau

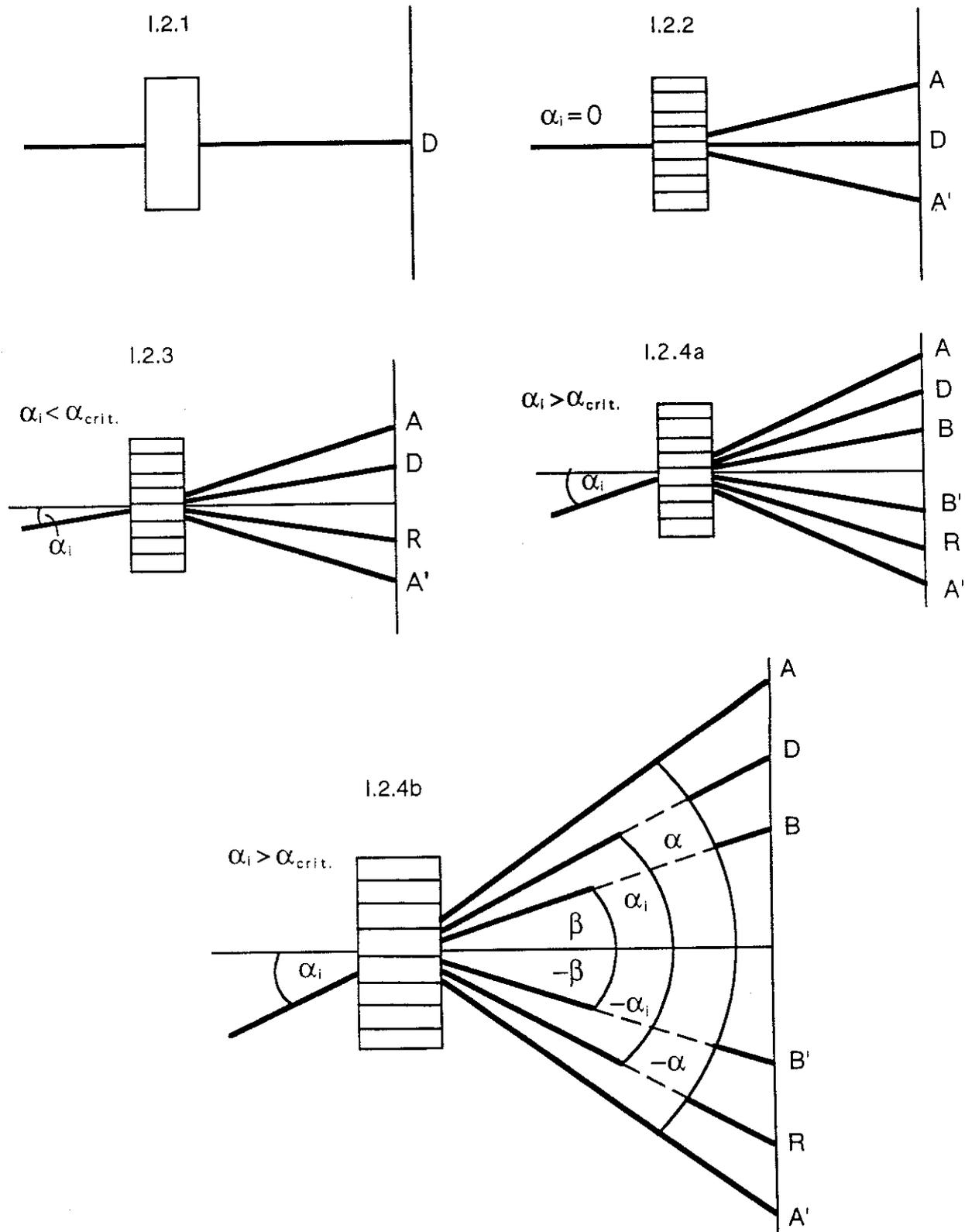


figure I.2.i

Description phénoménologique de la déflexion d'un pinceau laser par un cristal paraélastique I.2.1 et ferroélastique dans différentes situations de l'angle d'incidence. (I.2.2 et suivantes).

laser concerne le sel de Rochelle en 1982 (30). Le phénomène est ensuite observé dans divers cristaux ferroélastiques tels que GMO et $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (appelé BTO) (31), $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (appelé LAT) (32), $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ (appelé NAT) (33), et autres (34) (35). Le phénomène est observé dans des ferroélastiques et nécessite l'existence d'au moins un type de parois de domaines. Il est illustré par les diverses situations de la figure 1,2,i Le pinceau laser traverse sans déviation le cristal dans la phase paraélastique où celui-ci est supposé uniaxe (figure 1,2,1). La transition ferroélastique se traduit par une transformation en cristal biaxe et par l'apparition de domaines dont les plans de parois sont supposés perpendiculaires au plan de la feuille. Le pinceau laser incident est divisé par la plaquette ferroélastique en trois, quatre ou six rayons suivant les conditions expérimentales (figures 1,2,2 ; 1,2,3 ; et 1,2,4 respectivement) :

- Lorsque l'angle d'incidence α_i est nul, on observe deux rayons A et A' situés de façon symétrique par rapport au rayon directement transmis D. Leur angle avec la normale à la surface de l'échantillon est α_0 (figure 1,2,2),
- si l'angle d'incidence α_i est non nul mais inférieur à $\alpha_{\text{crit}} = \alpha_0$, apparaît un rayon R, symétrique de D par rapport à la normale de l'échantillon (figure 1,2,3)
- si α_i devient égal ou supérieur à α_{crit} , deux rayons nouveaux B et B' apparaissent faisant des angles β et β' par rapport à la normale avec $|\beta| = |\beta'|$, et $|\beta|$ toujours inférieur à la mesure des angles α , α' des rayons A et A' (figure 1,2,4).

Les rayons A, A', B, B' sont polarisés linéairement alors que D et R ne sont pas polarisés pour un rayon incident non polarisé. En général, le rayon D conserve la grande majorité de l'énergie du rayon incident alors que les autres rayons ont parfois des intensités 100 fois inférieures (34). Cette intensité dépend fortement de l'angle d'incidence. Par exemple les rayons A', B', R, diminuent d'ordinaire rapidement d'intensité quand on augmente α_i . On rencontre cependant des exceptions comme nous le montrerons dans le GMO. Les auteurs précédents ont observé des variations de l'intensité des rayons défléchis comme illustré en figure 1,2,5 pour $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (30) (35). Il est suggéré que ces variations soient dues au changement de la texture en domaines. Des variations des angles de déflexion α et β furent également observées dans certains cristaux comme illustré en figure 1,2,6 (32), (35). Ces variations sont spécifiques du cristal étudié. Par contre, la variation des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence (figure 1,2,7) présente des similitudes d'un cristal à l'autre et un

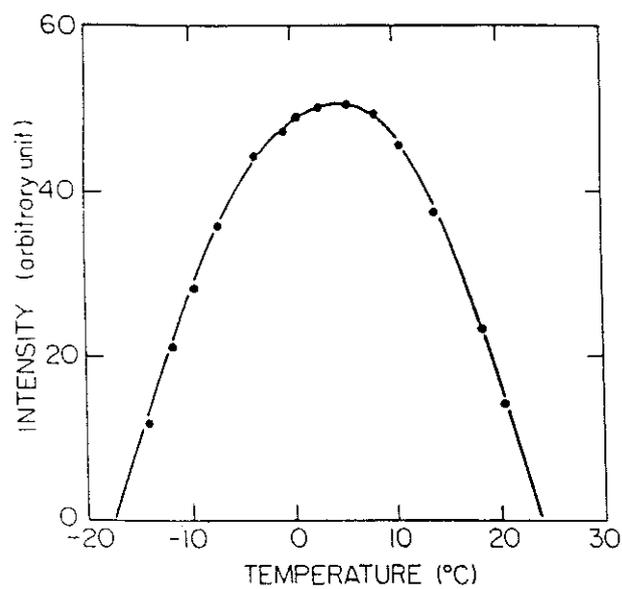
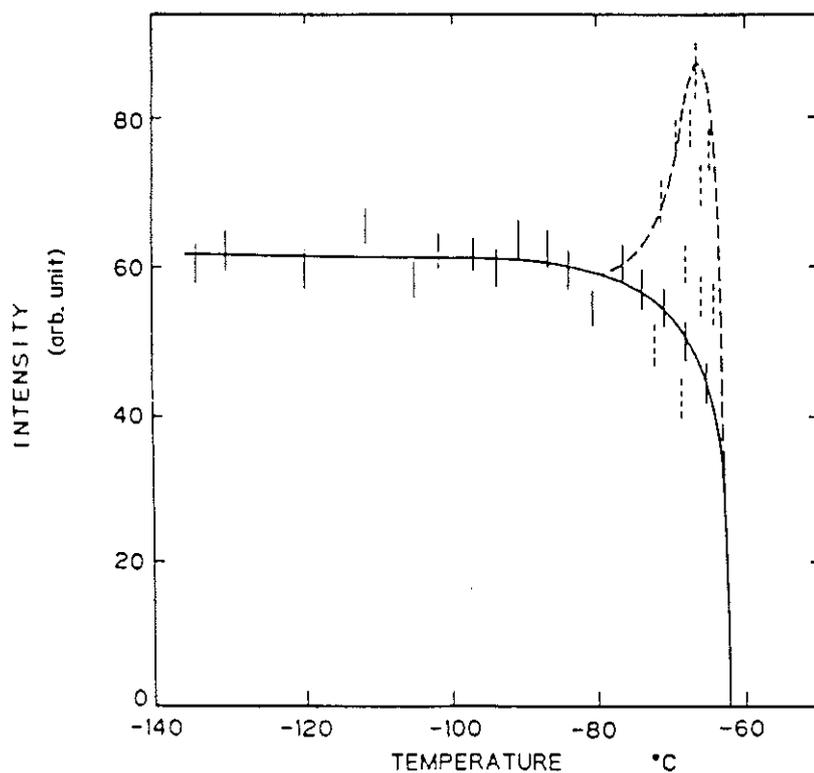


figure I.2.5

L'intensité du pinceau déflechi A a été étudiée dans le cas de $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ (35) et du sel de Rochelle (30) comme représenté dans les figures a et b respectivement. La liaison avec la polarisation a été montré pour le sel de Rochelle. Les grandes fluctuations observées dans $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ sont attribuées aux domaines.

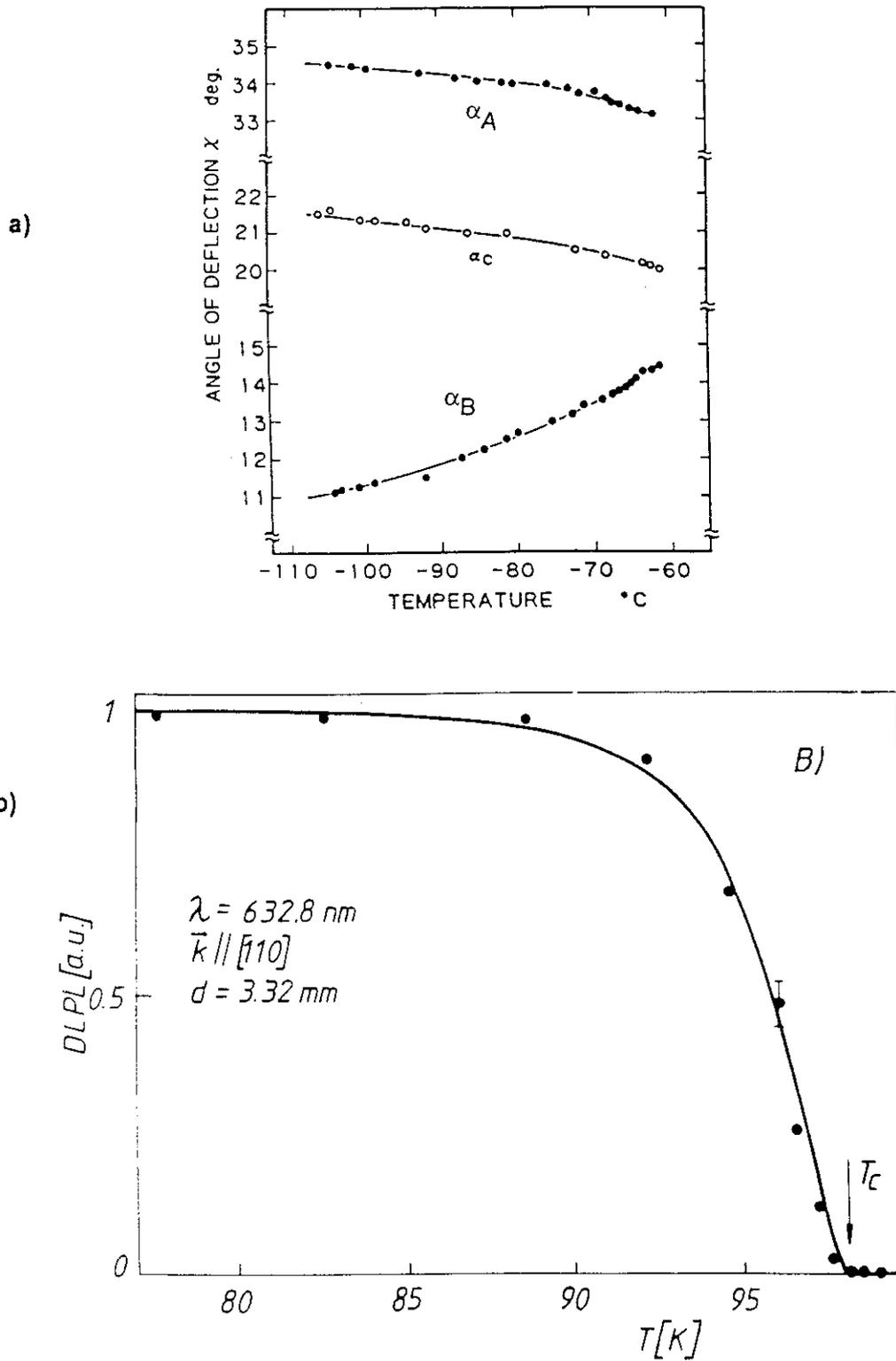


figure I.2.6

Variations des angles de déflexion ont été observées en fonction de la température. a) dans $\text{KH}_3(\text{SeO}_3)_2$ pour l'angle critique α_A , α_B , α_C , (35)
b) dans LAT pour α_A , (13).

modèle utilisant la construction d'Huygens rend compte du phénomène (31) (ce modèle de calcul est résumé en annexe 2).

Cependant si les résultats expérimentaux et le modèle sont en bon accord dans RbHSeO_4 sur un intervalle conséquent de l'angle α_i (36), les mesures et les prédictions de croisement des rayons α et β dans GMO et BTO (31) restent à confirmer (voir figure 1,2,7).

Les polarisations de rayons défléchis ont été analysées pour RbHSeO_4 (34) comme montré figure 1,2,8 et cette analyse reste qualitativement valable pour tous les cristaux étudiés. Il en est de même pour le schéma de principe de la figure 1,2,9 qui représente l'entrée d'un rayon dans l'échantillon, sa séparation en deux rayons extraordinaires, qui seront eux-mêmes séparés lors de la réflexion et de la transmission par une paroi de domaine.

Le phénomène de déflexion est donc maintenant connu, suffisamment pour que des auteurs étudient la liaison entre la biréfringence et la déflexion et cherchent à utiliser la déflexion dans des cristaux également ferroélectriques pour la modulation électrooptique (37) (38) et que d'autres l'utilisent lors de changements de phase (39) (40). Cependant, bon nombre de résultats sont obtenus de façon parcellaire par exemple sur un intervalle limité de variation de l'angle d'incidence α_i . En outre, une meilleure adéquation entre résultats calculés et résultats expérimentaux peut être recherchée.

1.3. PRESENTATION GENERALE

Dans le contexte précédemment décrit, l'objectif de ce travail a été le suivant :

- mieux comprendre le phénomène de déflexion,
- effectuer des mesures précises des angles de déflexion, des polarisations et des intensités sur une gamme la plus large possible des paramètres de variation et notamment de l'angle d'incidence,
- modéliser la déflexion de la façon la plus claire et utilisable possible.

Nous nous sommes donc attachés à utiliser le phénomène de déflexion comme un outil de compréhension des propriétés physiques lors de transitions ferroélastiques et de modifications des textures en domaines.

Compte-tenu de ces objectifs, le plan suivant a été retenu :

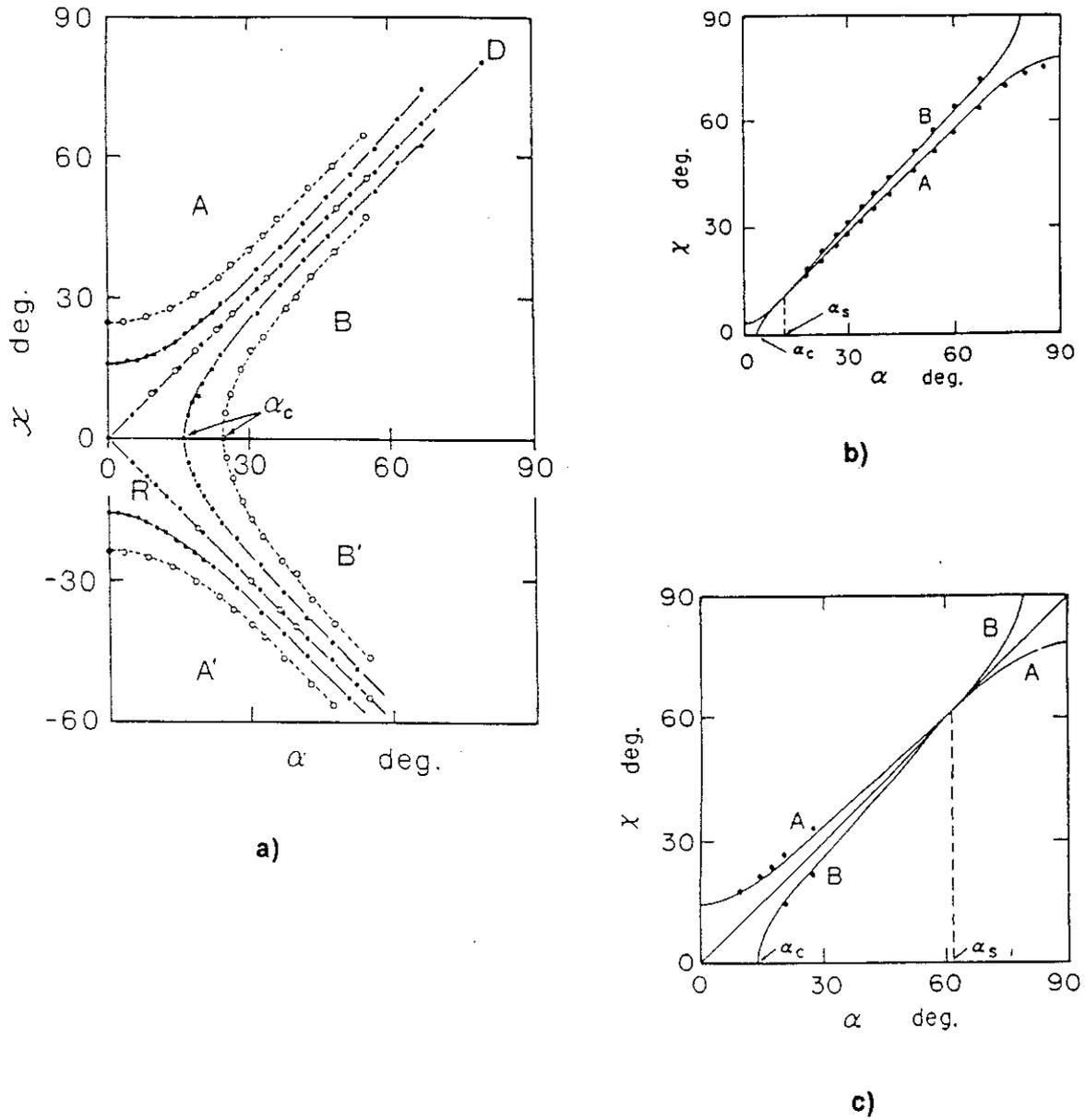


figure I.2.7

Variations des angles de déflexion des rayons A et B en fonction de l'angle d'incidence α_i du pinceau laser sur l'échantillon dans diverses situations:

a) RbHSeO_4 (34), b) GMO (31), c) $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (31).

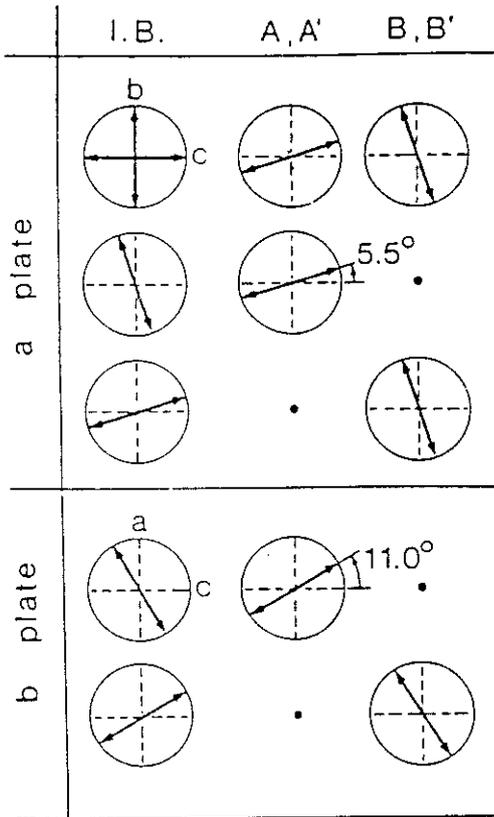


figure 1.2.8

Directions de polarisation des pinceaux défléchis dans le cas de plaquettes a et b du RbHSeO_4 (13)

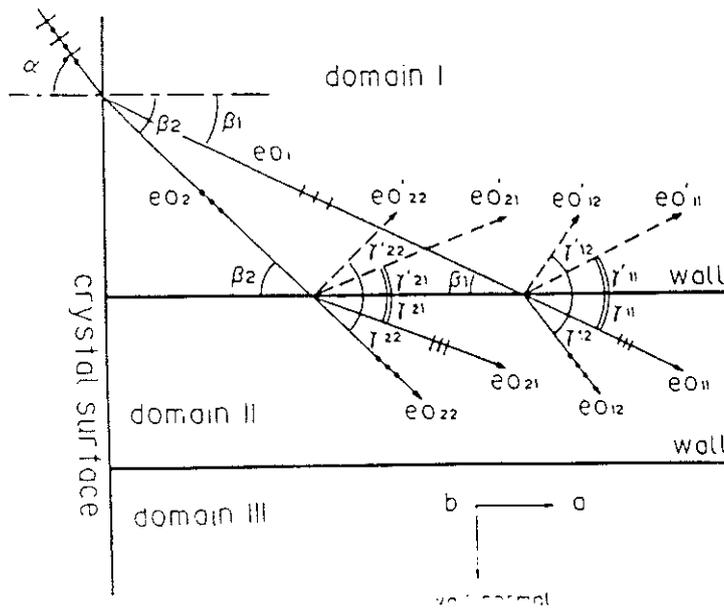


figure 1.2.9

Diagramme schématique des rayons produits lors de l'entrée dans l'échantillon et de la réfraction et réflexion sur une paroi (29)

- l'analyse de la déflexion en fonction de l'angle d'incidence est effectuée en détail, tant en ce qui concerne les angles de déflexion α et β que la polarisation des rayons A et B (chapitre II),
- l'intensité des rayons nécessite une analyse comparative des phénomènes de diffraction et de déflexion par les domaines. Les paramètres physiques agissant (propriétés optiques, nombre de domaines) sont abordés (chapitre III),
- comment utiliser la déflexion pour mieux connaître les ferroélastiques : les changements de symétrie lors des transitions, la biréfringence ... etc ? (chapitre IV),
- un cristal particulier a été étudié (l'APFA) par analyse simultanée des résultats de déflexion et des autres mesures physiques (constantes diélectriques, propriétés optiques et observation des domaines (chapitre V),
- la conclusion propose des pistes de recherche à poursuivre.

II.**DEFLEXION PAR UN FERROELASTIQUE**

Dans ce chapitre est étudiée la déflexion d'un pinceau laser par un matériau ferroélastique contenant des domaines. Dans une première partie, nous analyserons les réfractions et réflexions successives des plans d'onde sur les limites de l'échantillon et sur les parois. Les résultats expérimentaux obtenus dans l'APFA et le GMO sont présentés dans une seconde partie. Enfin, ces résultats sont discutés et des modèles simplifiés de calculs sont proposés, permettant des descriptions ou exploitations rapides des phénomènes.

II.1 DEFLEXION PAR LES DOMAINES FERROELASTIQUES

Une onde plane issue d'un milieu isotrope entre dans un cristal, traverse (ou est réfléchi sur) des parois puis sort du cristal et se propage à nouveau dans un milieu isotrope. Les vecteurs d'onde et les rayons sont parallèles, dans les milieux d'entrée et de sortie. Nous nous intéresserons uniquement à l'orientation des ondes de sortie par rapport à celle des ondes incidentes. Il est clair qu'il doit être tenu compte de décalages latéraux des rayons pour analyser les résultats expérimentaux.

II.1.1. PROPAGATION DES ONDES ET SYSTÈME D'AXES

L'équation de propagation des ondes électromagnétiques présentée dans l'annexe 1 (équation (3) de cette annexe) ne dépend évidemment pas du système d'axes choisi. Dans les études de déflexion considérées ici, le plan d'incidence est perpendiculaire au plan des parois de domaine (une seule direction est considérée). Ce plan ne correspond pas d'ordinaire aux plans principaux. Il est donc nécessaire d'opérer un changement d'axes pour expliciter de façon convenable l'équation de k/ω correspondant à l'équation (5) de l'annexe 1. Choisissons des axes qui correspondent à la situation de l'APFA où

la paroi de domaine contient l'axe b. Toute autre situation peut être déduite en modifiant les appellations des axes ($x \rightarrow y$, $y \rightarrow z$... etc).

Comme défini sur la figure II,1,1, le plan de paroi ($x'y'$) fait un angle ϕ avec le plan principal xy . De même, le plan d'incidence ($z'y'$) fait un angle ϕ avec le plan principal (z, y) . Il est intéressant de choisir le système d'axes $x'y'z'$ où nous pourrons imposer $k_{x'} = 0$. Le tenseur de susceptibilité s'écrit :

$$[\chi'] = [a] [\chi] [a] = \begin{bmatrix} \cos \phi & 0 & -\sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ \sin \phi & 0 & \cos \phi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \chi_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \cos \phi & 0 & \sin \phi \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin \phi & 0 & \cos \phi \end{bmatrix}$$

$$\chi'_{11} = \chi_{11} \cos^2 \phi + \chi_{33} \sin^2 \phi$$

$$\text{d'où } [\chi'] = \begin{bmatrix} \chi'_{11} & 0 & \chi'_{13} \\ 0 & \chi_{22} & 0 \\ \chi'_{13} & 0 & \chi'_{33} \end{bmatrix} \text{ avec } \chi'_{13} = \frac{\sin 2\phi}{2} (\chi_{11} - \chi_{22}) \quad (1)$$

$$\chi'_{33} = \chi_{11} \sin^2 \phi + \chi_{33} \cos^2 \phi$$

utilisant l'équation (2) de l'annexe 1, nous pouvons écrire :

$$\begin{bmatrix} \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 (1 + \chi'_{11}) - k_{y'}^2 - k_{z'}^2 & 0 & \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 \chi'_{13} \\ 0 & \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 n_2^2 - k_{z'}^2 & k_{y'} k_{z'} \\ \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 \chi'_{13} & k_{y'} k_{z'} & \left(\frac{\omega}{c_0}\right)^2 (1 + \chi'_{33} - k_{y'}^2) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{x'} \\ E_{y'} \\ E_{z'} \end{bmatrix} = 0 \quad (2)$$

Le déterminant annulé nous permet d'obtenir une équation de puissance quatre que l'on écrit avec k et θ comme variables

avec $k^2 = k_{y'}^2 + k_{z'}^2$ et $k_{z'} = k_{y'} \cdot \text{tg}\theta$

l'ellipse est l'intersection de l'indicatrice avec la surface du cristal

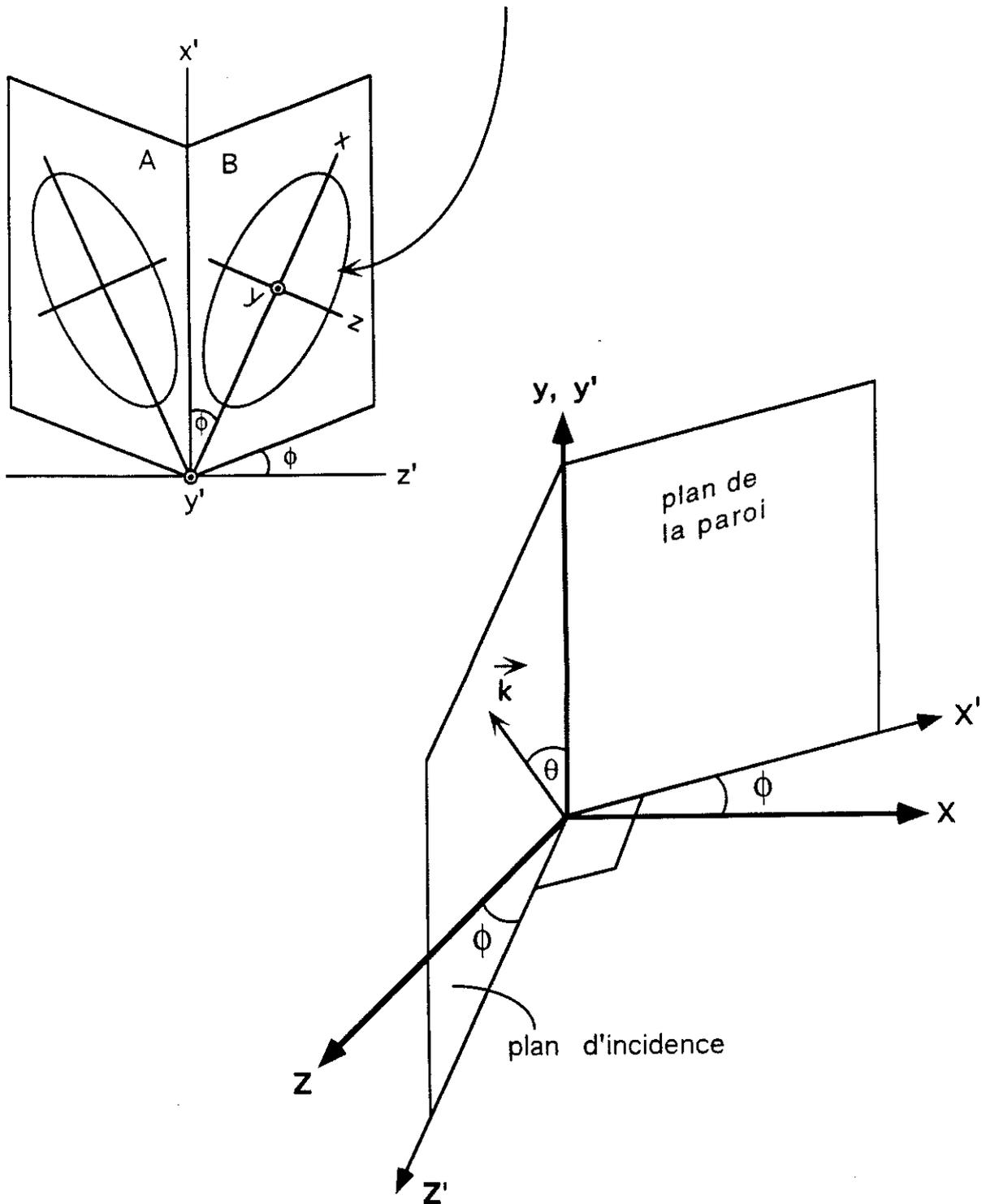


figure II.1.1

Positionnement mutuel entre les indicatrices, les plans: d'incidence et de la paroi, les axes principaux et le vecteur \mathbf{k} d'une onde lumineuse.

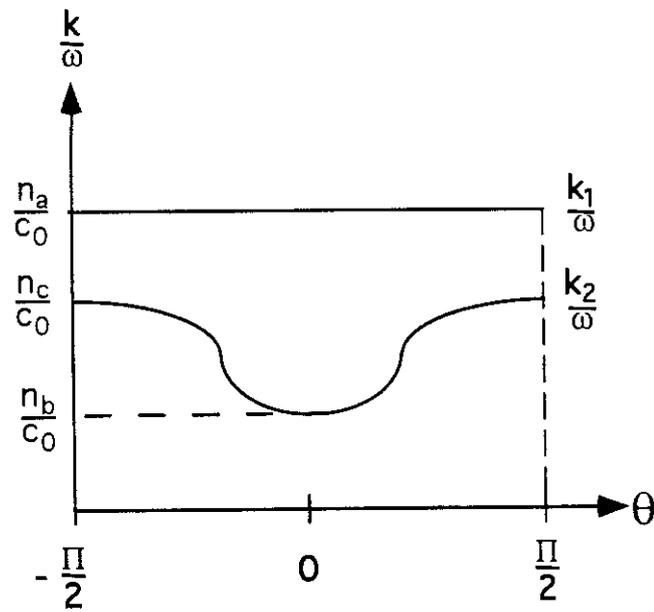
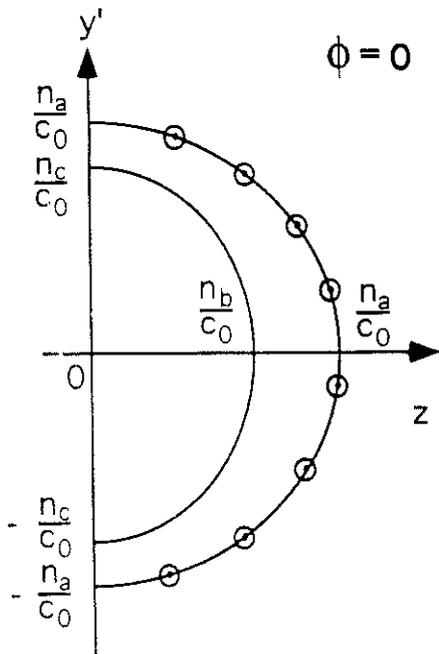
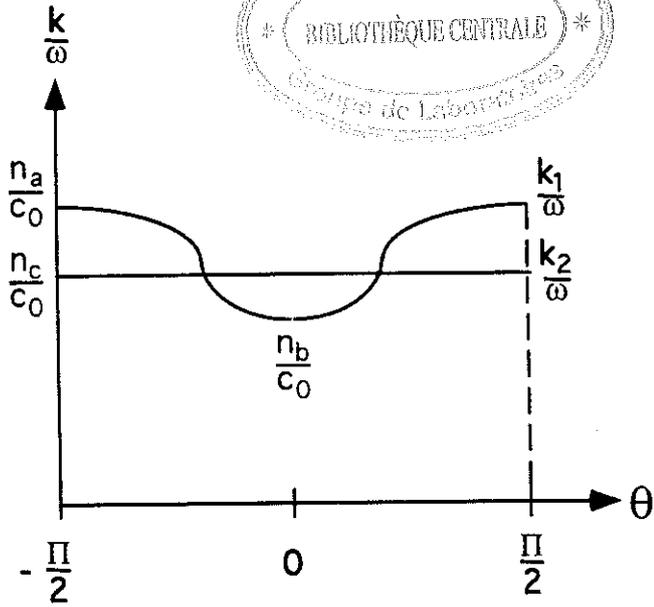
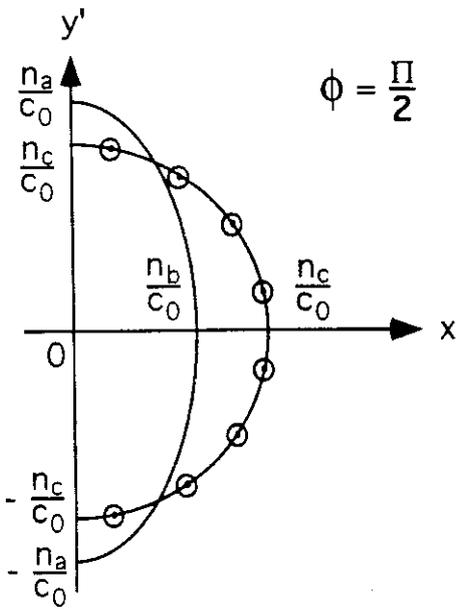


figure II.1.2

Les vecteurs d'onde \mathbf{k} en fonction de l'angle de propagation θ dans les plans principaux. \odot correspondent à la direction de la polarisation dans le cas particulier où les intersections des surfaces d'indices sont les cercles.

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)^4 c_0^4 \left(n_2^2 \cos^2 \theta + (1 + \chi'_{33}) \sin^2 \theta\right) + \left(\frac{k}{\omega}\right)^2 c_0^2 \left[(\chi'_{13})^2 \sin^2 \theta - n_2^2 (1 + \chi'_{33}) + (1 + \chi'_{11}) \left((1 + \chi'_{33}) \sin^2 \theta + n_2^2 \cos^2 \theta\right)\right] + (1 + \chi'_{11}) (1 + \chi'_{33}) n_2^2 - n_2^2 (\chi'_{13})^2 = 0$$

les solutions de cette équation biquadratique s'écrivent :

$$\left(\frac{k}{\omega}\right)_{1,2}^2 = \left[\frac{n_2^2 (1 + \chi'_{33}) + \sin^2 \theta \left((1 + \chi'_{11}) (1 + \chi'_{33}) - \chi_{13}^{\prime 2} \right) + (1 + \chi'_{11}) n_2^2 \cos^2 \theta}{2c_0^2 \left(n_2^2 \cos^2 \theta + (1 + \chi'_{33}) \sin^2 \theta \right)} \right] \pm \frac{1}{2c_0^2 \left(n_2^2 \cos^2 \theta + (1 + \chi'_{33}) \sin^2 \theta \right)} \left\{ \left[\sin^2 \theta (\chi'_{13})^2 - (1 + \chi'_{11}) (1 + \chi'_{33}) \right] - (1 + \chi'_{11}) n_2^2 \cos^2 \theta - n_2^2 (1 + \chi'_{33}) \right\}^2 - 4 \left(n_2^2 \cos^2 \theta + (1 + \chi'_{33}) \sin^2 \theta \right) \left((1 + \chi'_{11}) (1 + \chi'_{33}) n_2^2 - n_2^2 \chi_{13}^{\prime 2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

sans oublier les relations (1) qui relient les χ'_{ij} aux χ_{ij} et celles reliant χ_{ij} et n_i (annexe 1).

On constate que l'on obtient des formes analytiques de $\left(\frac{k}{\omega}\right)$ en fonction de n_1 , n_2 , n_3 , ϕ et θ .

Il est ainsi possible pour un matériau déterminé (n_1 , n_2 , n_3 , ϕ) et pour un plan d'onde déterminé (θ) de calculer $\frac{k}{\omega}$. Les figures II,1,2 et II,1,3 illustrent des résultats concernant l'APFA. Les valeurs retenues sont $n_1 = 1,5266$, $n_2 = 1,4703$, $n_3 = 1,5178$ et ϕ de 3 à 16 degrés d'arc. Les directions x , y , z correspondent aux axes a , b , c respectivement. La figure II,1.2 donne la variation de $\frac{k}{\omega}$ en fonction de l'incidence (θ) pour des ondes se propageant dans les plans principaux.

On observe dans chaque plan le mode de $\left|\frac{k}{\omega}\right|$ constant et le deuxième mode dont la valeur $\frac{k}{\omega}$ varie. Le plan xoy contient l'axe optique.

L'angle ϕ restant petit, les deux situations de parois de domaines qui correspondent aux plans d'incidence V_1 et V_2 de la figure II,1,3 sont assez proches de celles des plans principaux. Des petits vecteurs orthogonaux aux courbes et aux vecteurs \vec{k} représentent le champ électrique dont l'orientation

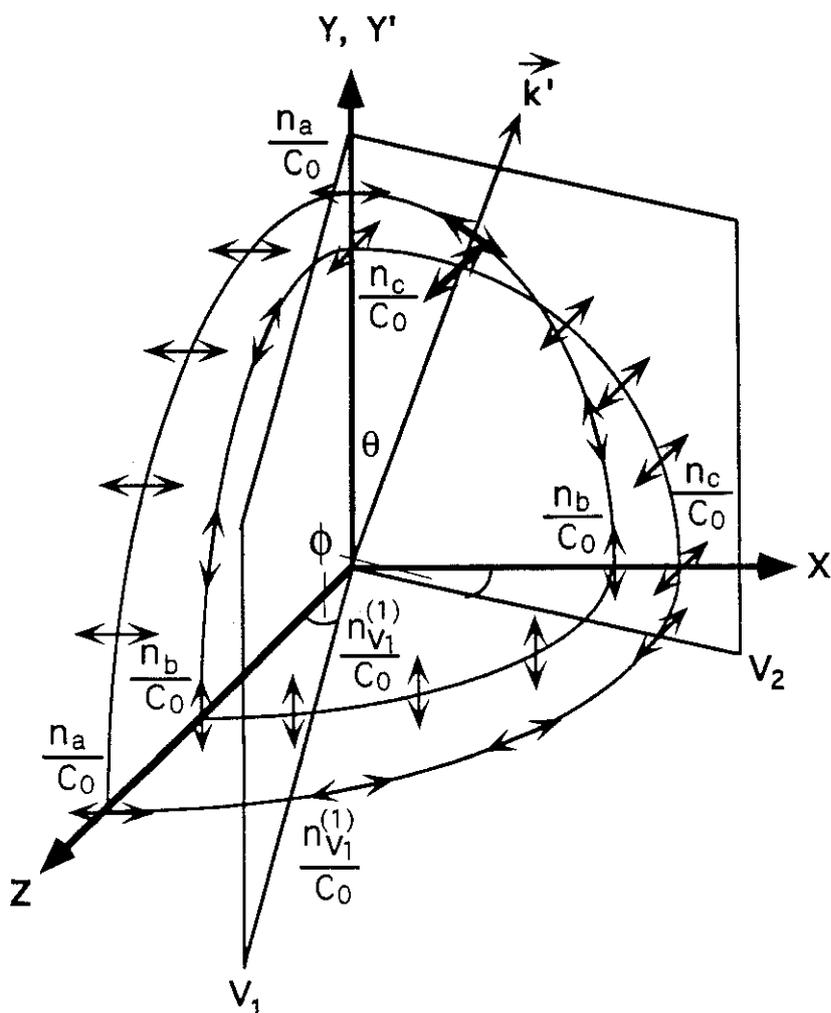


figure II.1.3

Surface d'indices et le vecteur \vec{k}' d'une onde se propageant dans le plan d'incidence YV_1 . n_i représentent les indices lumineux principaux et $n_{V_i}^{(i)}$ sont les indices "intermédiaires" qui résultent de l'intersection du plan d'incidence avec la surface des indices.

peut être déduite de (2) dans le seul cas où \vec{E} et \vec{D} sont colinéaires : celui du mode dans un plan principal pour lequel l'indice ne varie pas avec θ (les courbes de la figure II.1.2 sont des cercles). Pour l'orientation de \vec{E} et \vec{D} concernant l'autre mode, il est possible d'utiliser à nouveau (2) sans oublier les rappels de l'annexe 1 (si \vec{D}_1 et \vec{D}_2 des modes 1 et 2 sont perpendiculaires entre eux, ce qui n'est en général pas le cas pour \vec{E}_1 et \vec{E}_2).

II.1.2. DEFLEXION SUR UNE PAROI DE DOMAINE

Pour l'onde électromagnétique, le domaine B est déduit du domaine A par une symétrie par rapport au plan de paroi : le plan $x'oy'$ dans le cas de la figure II.1.1. Cela revient à changer z' en $-z'$ ce qui modifie le signe de χ'_{13} dans notre présentation adaptée à l'APFA. Comme dans l'équation (3) χ'_{13} apparaît toujours au carré, les solutions de $\left| \frac{k}{\omega} \right|$ ne sont pas modifiées et nous pouvons utiliser les constructions classiques de la figure II.1.4 où les traces des surfaces donnant $\left| \frac{k}{\omega} \right|$ en fonction de θ se déduisent pour A et B par symétrie. En utilisant la méthode graphique développée dans l'ouvrage de A. Yariv et P. Yeh (optical waves in crystals - Interedition publication) qui repose sur la condition suivante dans le plan du dioptre

$$k_0 \sin \theta_0 = k_1 \sin \theta_1 = k_2 \sin \theta_2 \dots ,$$

il est possible pour une direction incidente définie par θ et à laquelle correspond des vecteurs $\frac{\vec{k}_i^j}{\omega}$ ($j = 1$ et 2 pour les modes), de déduire les modules et directions des vecteurs $\frac{\vec{k}_t^{(j)}}{\omega}$ et $\frac{\vec{k}_r^{(j)}}{\omega}$ des ondes transmises et réfléchies. On observe ainsi sur la figure II,1.4. les diverses situations typiques de la déflexion par des parois :

a. dans le cas où $\theta = 0$, c'est à dire avec un pinceau incident parallèle aux parois donc perpendiculaire à l'échantillon, seulement deux orientations d'ondes sont observées outre les ondes transmises sans déviation (D) ; l'une transmise et l'autre réfléchie (qui correspondent à A et A'). Dans l'exemple représenté qui

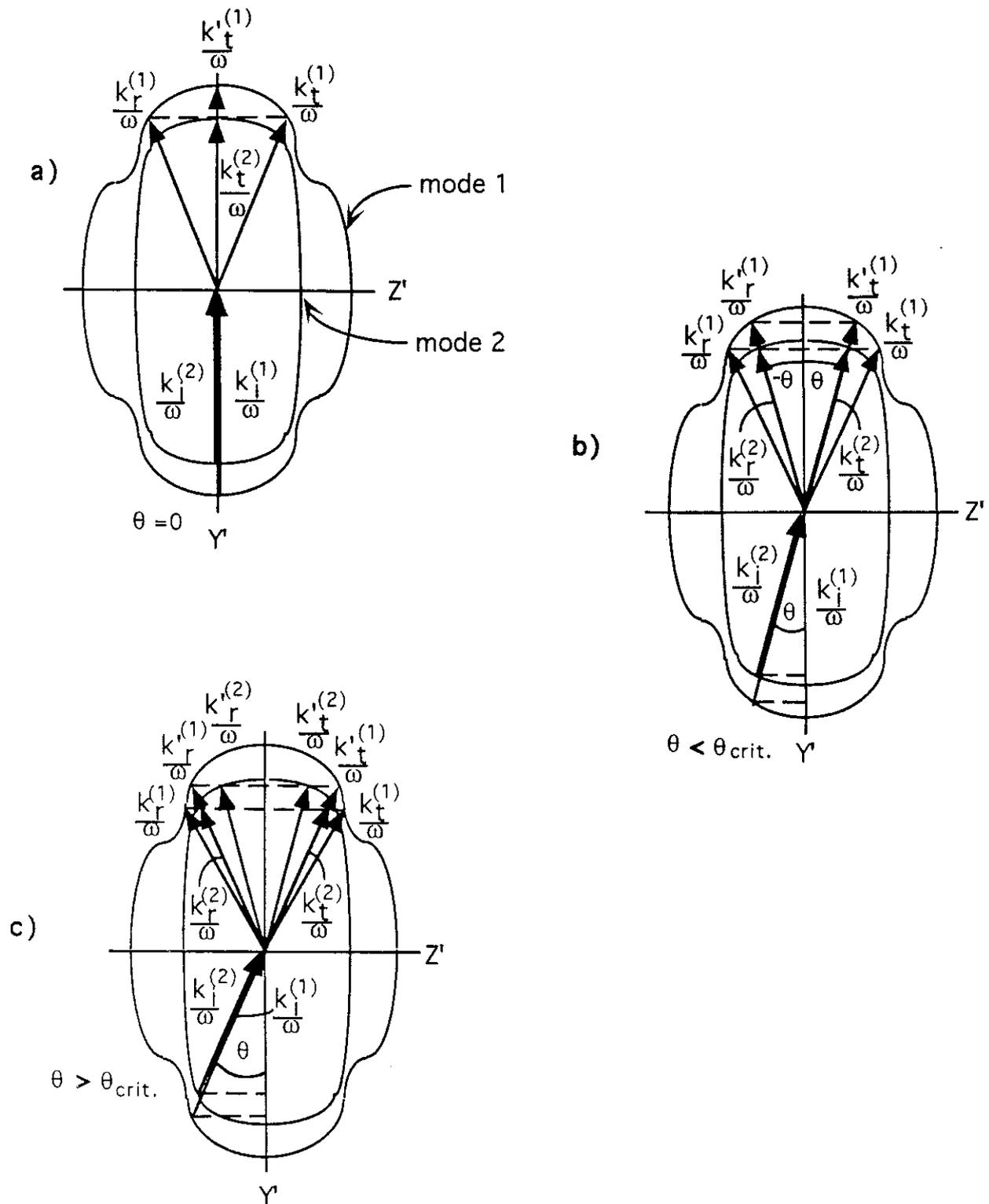


figure II.1.4

Constructions de vecteurs \mathbf{k} correspondants aux modes possibles de la propagation, pour la traverse de la lumière par une paroi de domaine sous angles d'incidence θ differents

correspond à l'APFA, l'angle critique θ_c est donné par $\sin \theta_c = \frac{n_c}{c_0} \cdot \frac{\omega}{k^{(1)}}$

Lorsque θ augmente, le rayon R apparaît.

b. Dans le cas où $\theta = \theta_{cr}$, de nouveaux rayons transmis et réfléchis apparaissent, qui correspondent à B et B'. Leurs plans d'onde sont parallèles aux plans d'onde incidents.

c. Dans le cas où $\theta > \theta_{cr}$, on observe six orientations de plans d'onde (trois ondes transmises et trois ondes réfléchies).

Il doit être rappelé que ces orientations des \bar{k} déterminent les orientations des plans d'ondes qui sont d'ordinaire différentes de celles des rayons (de la propagation de l'énergie).

II.1.3. DEFLEXION PAR UN CRISTAL FERROELASTIQUE

Les constructions identiques à celles de la figure II,1.4 pour la paroi de domaine, peuvent être réalisées lors de l'entrée et de la sortie des ondes sur les bords de l'échantillon (régions 1 et 2 de la figure II, 1.2). On peut ainsi dans chaque traversée (ou réflexion) d'un dioptré, déduire les caractéristiques \bar{k} de sortie en fonction de celles d'entrée (figure II,1,5) :

$$\begin{aligned} \frac{\omega}{c_0} \sin \alpha_i &= k_{iz'}(\theta') = k_i^{(1)}(\theta_1') \sin \theta_1' = k_i^{(1)} \cos \theta_1 \\ &= k_i^{(2)}(\theta_2') \sin \theta_2' = k_i^{(2)} \cos \theta_2 \end{aligned} \quad (4)$$

$$k_i^{(1)} \sin \theta_1 = k_i^{(1)} y' = k_t^{(2)} \sin(\theta_{t2}) \quad (5)$$

$$k_i^{(2)} \sin \theta_1 = k_i^{(2)} y' = k_t^{(1)} \sin(\theta_{t1}) \dots$$

et toutes les possibilités représentées figure II,1.4.

$$\frac{\omega}{c_0} \sin \alpha = k_t^{(1)}(\theta_{t1}) \quad , \quad \frac{\omega}{c_0} \sin \beta = k_t^{(2)} \cos(\theta_{t2}) \quad (6)$$

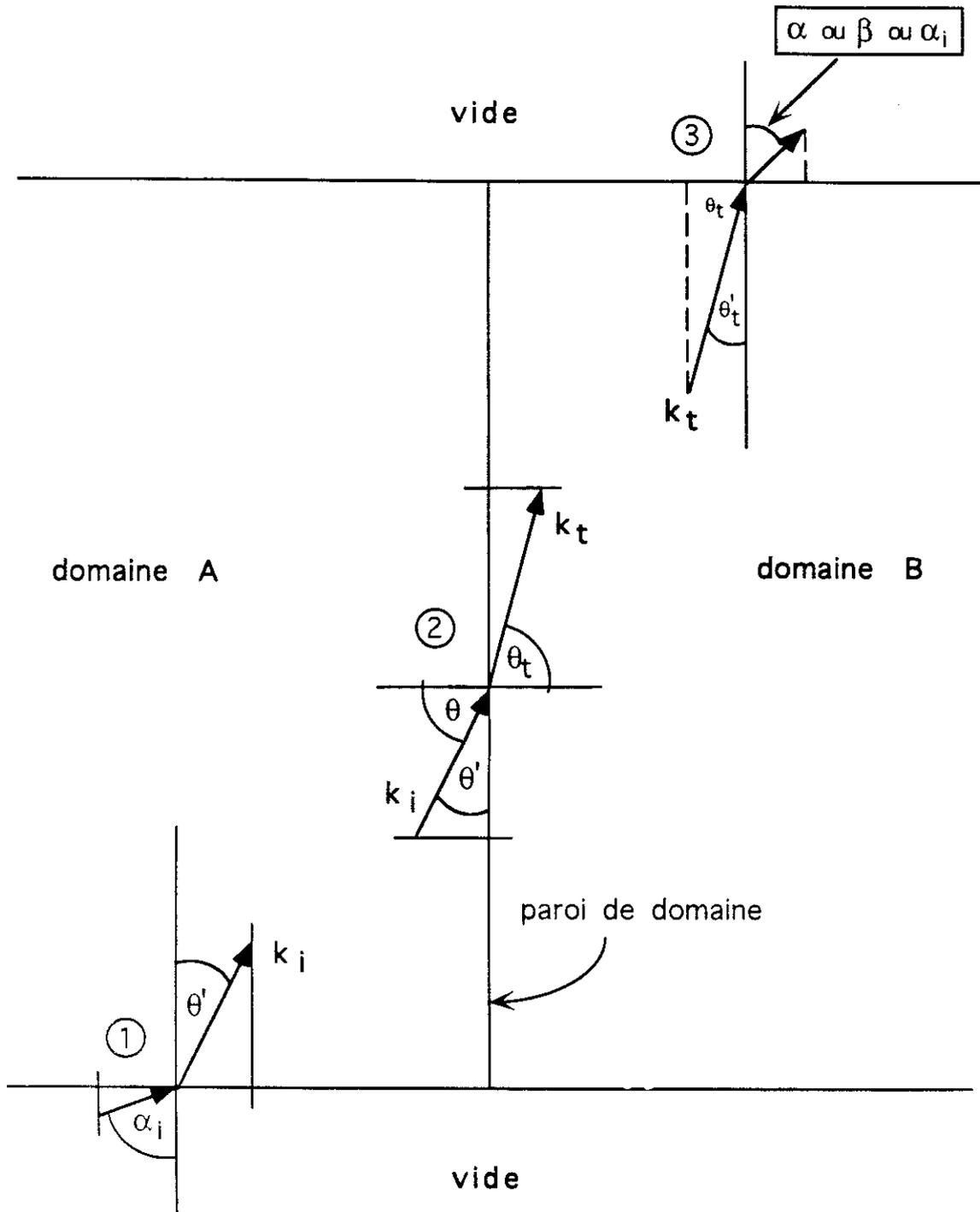


figure II.1.5

Schéma des constructions des vecteurs de l'onde se propageant dans un ferroélastique.

d'où en utilisant (3), puis (2), puis (1), il est possible de calculer

$$\alpha(\alpha_i) \text{ et } \beta(\alpha_i)$$

c'est à dire l'orientation des plans d'onde correspondant aux rayons A(A') et B(B') en fonction de l'angle d'incidence sur l'échantillon α_i .

Nous avons utilisé les données connues et nous avons calculé ces variations pour les domaines des matériaux suivants : APFA $((\text{NH}_4)_2 \text{SbF}_5$, GMO $(\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3)$ et AHSe $(\text{NH}_4\text{SeO}_4)$.

Les figures (II,1,6a,b; II,1,7; II,1,8a,b,c) présentent les résultats des calculs en utilisant les équations (3), (4), (5) et (6) pour les différents cristaux.

On remarque qu'en général ces solutions ont des formes comparables à celles obtenues par nos prédécesseurs (voir par ex. (29)). On obtient quatre solutions indépendantes, symétriques deux à deux par rapport à la direction du rayon D et R ($\alpha_D = \alpha_i$ et $\alpha_R = -\alpha_i$), certains écarts par rapport à cette symétrie seront discutés plus tard). Deux solutions apparaissent pour une incidence ($\alpha_{i \text{ crit.}}$) et correspondent aux rayons B et B', deux autres disparaissent pour l'angle caractéristique $\alpha_i(\alpha_{A \text{ max.}})$ et correspondent aux rayons A et A'.

Pour chaque cristal les valeurs caractéristiques ainsi que les courbures des lois de variation sont différentes.

II.2 RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION.

Les figures II.2.1, II.2.3 et II.2.4 montrent les variations des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i pour GMO et les deux types de parois APFA1 et APFA2 respectivement. Pour compléter les informations sur les rayons défléchis leurs polarisations ont été simultanément mesurées (figures II.2.2 et II.2.5).

Pour GMO la région la plus intéressante se situe pour les valeurs de α_i comprises entre 0° et 20° environ: les rayons A et B s'approchent, toutefois sans se croiser comme l'avait prévu Tsukamoto (29) (figure II,2,1b). Il faut souligner la précision des mesures compte tenu des difficultés expérimentales (les petits angles et la présence des phénomènes de diffraction). Pour ces valeurs de α_i nous avons également observé une variation importante des orientations de la polarisation (figure II.2.2) avec la différence $\Delta P = P_A - P_B$ constante. Ces résultats sont clairement expliqués quand on considère la surface d'indices et les

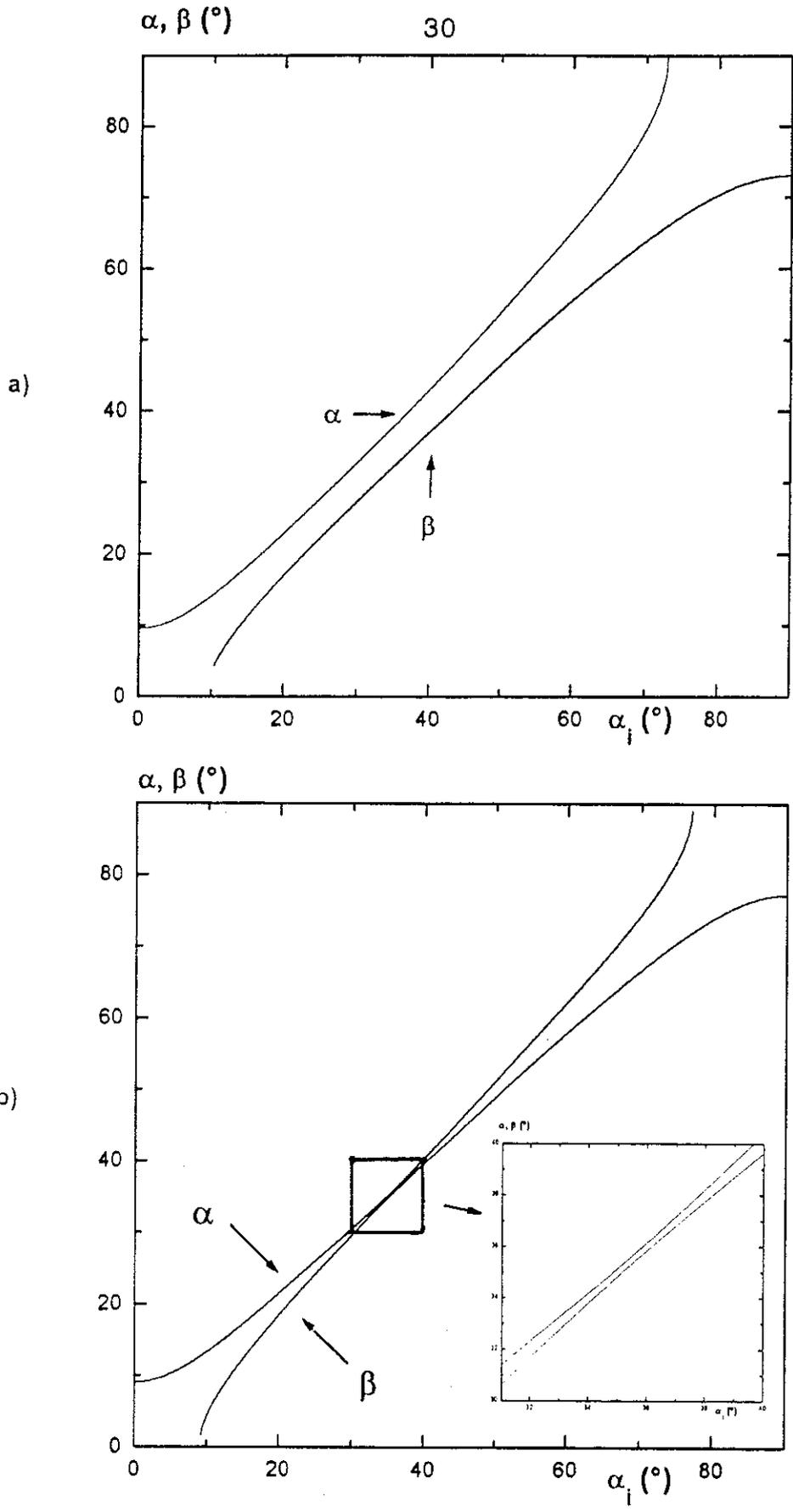


figure II.1.6

Résultats du calcul des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans APFA (a - APFA 1, b - APFA 2).
 $n_x = 1,4703, n_y = 1,5178, n_z = 1,5266, \phi_b = 3^{\circ}$.

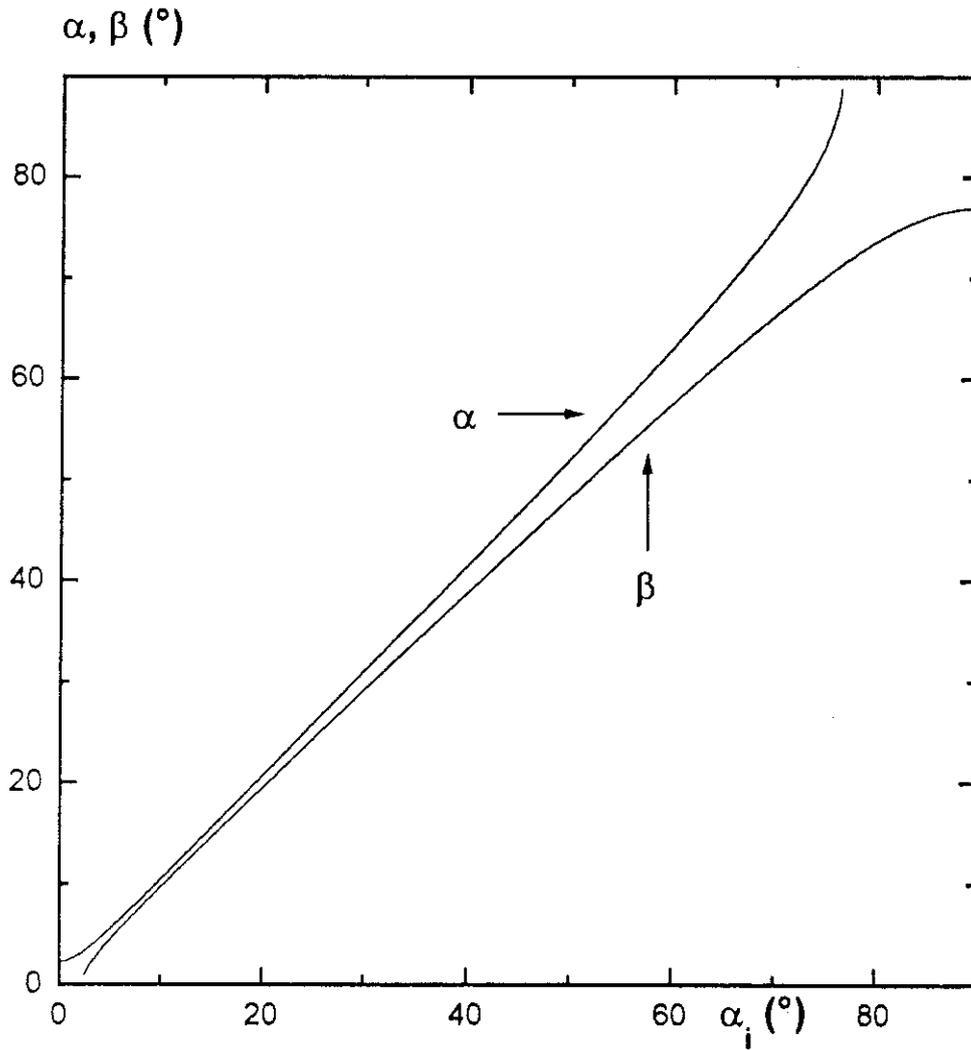


figure II.1.7

Résultats du calcul des angles de déflexion α et β
 en fonction de l'angle d'incidence α_i dans GMO.
 $n_x = 1,8500$, $n_y = 1,8504$, $n_z = 1,9000$, $\phi_c = 45^\circ$.

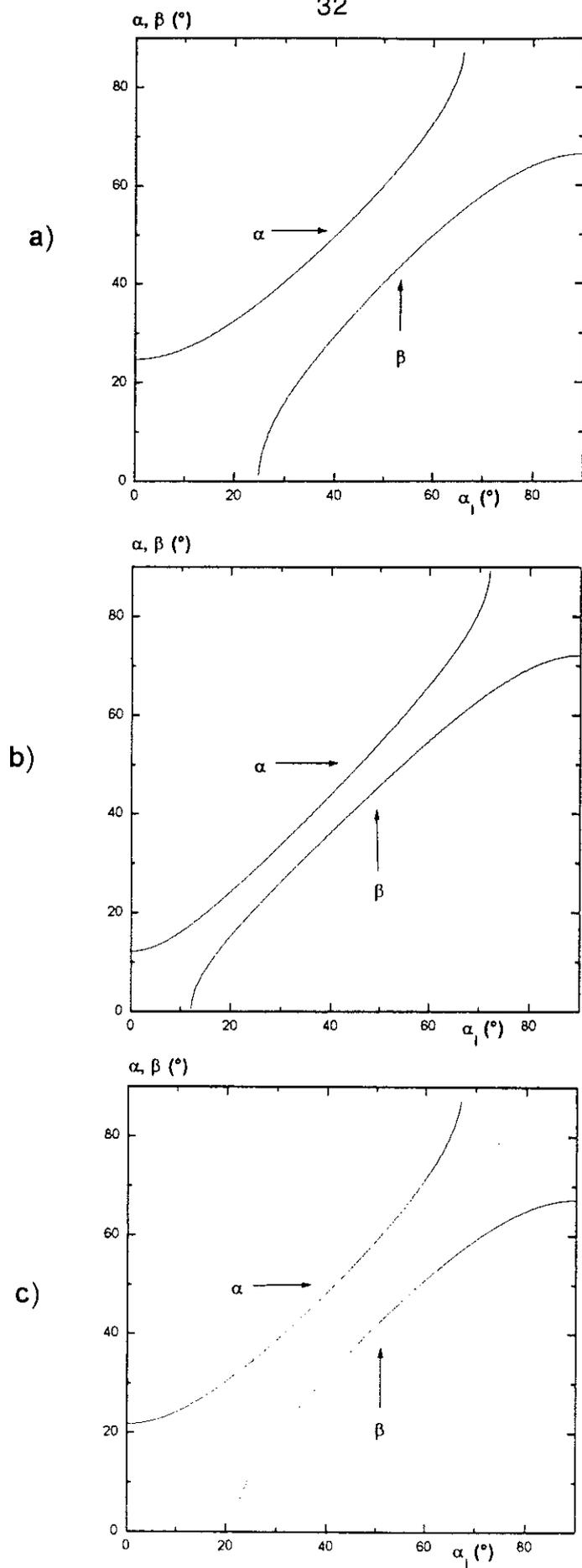


figure II.1.8

Les résultats du calcul des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_1 dans les trois cas de l'AHSe (plaquettes a, b et c)
 $n_x = 1,5315, n_v = 1,5452, n_z = 1,5873, \phi_a \approx 10^\circ$.

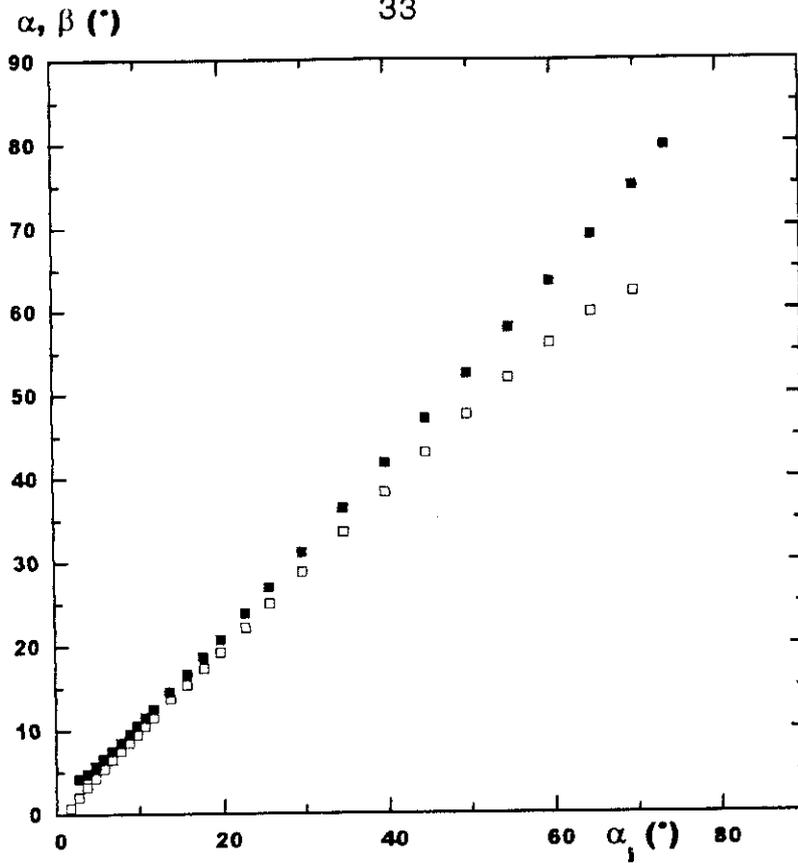


figure II.2.1

Les valeurs experimentales des angles de deflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans GMO.
 Les points noirs correspondent à α et les blancs à β .

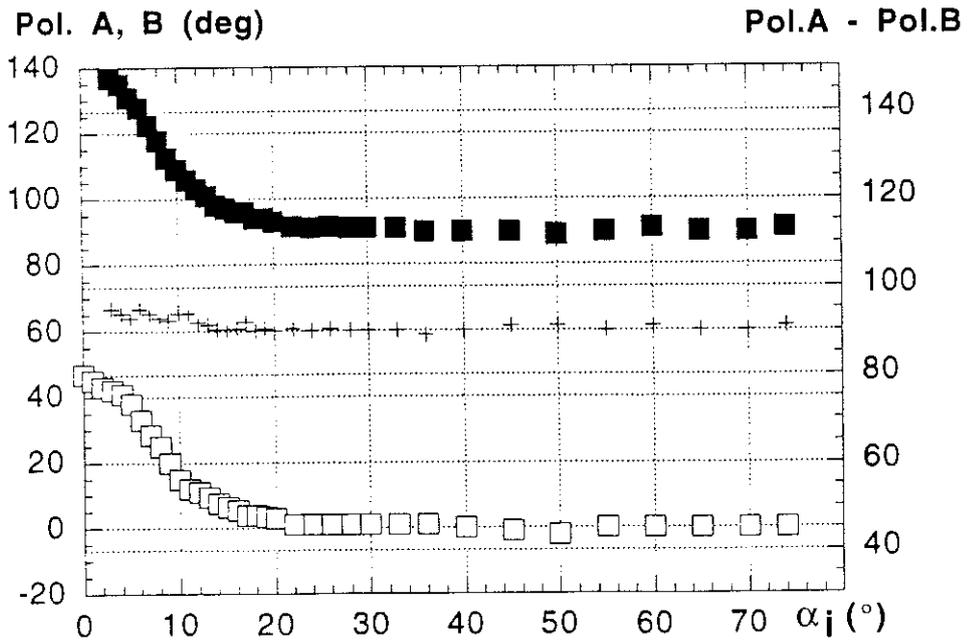


figure II.2.2

Polarisation des rayons défléchis dans GMO en fonction de l'angle d'incidence. Les points noirs correspondent au rayon B, les blancs au rayon A, les croix correspondent aux différences entre les angles caractérisant les polarisations (rayons A et B)

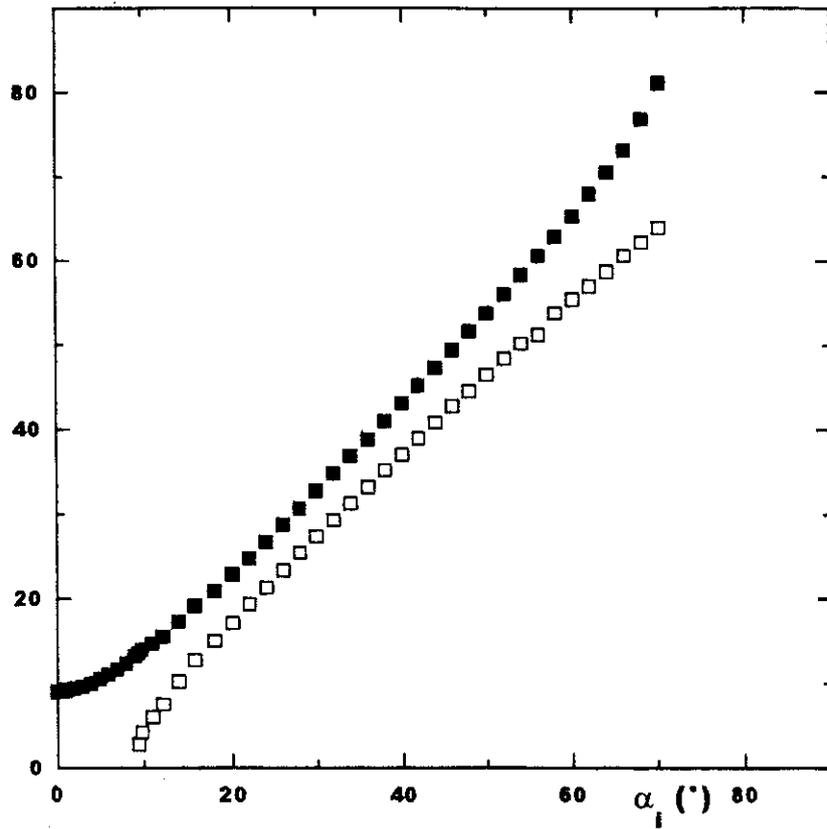
$\alpha, \beta (^{\circ})$ 

figure II.2.3

Les valeurs experimentales des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans APFA1. Les points noirs correspondent à α et les blancs à β .

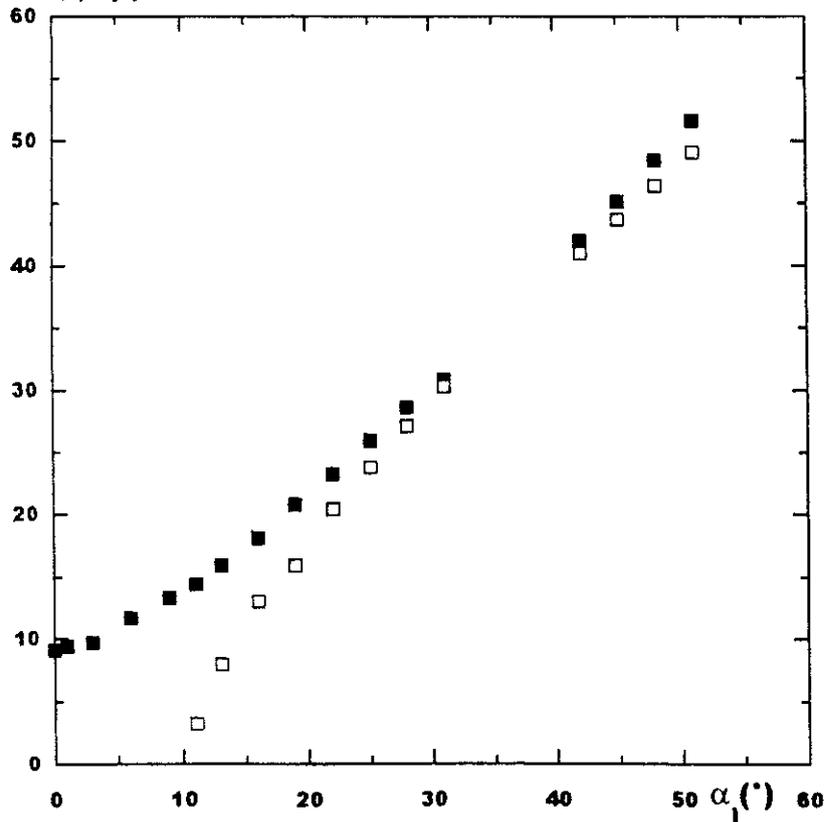
 $\alpha, \beta (^{\circ})$ 

figure II.2.4

Les valeurs experimentales des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans APFA2. Les points noirs correspondent à α et les blancs à β .

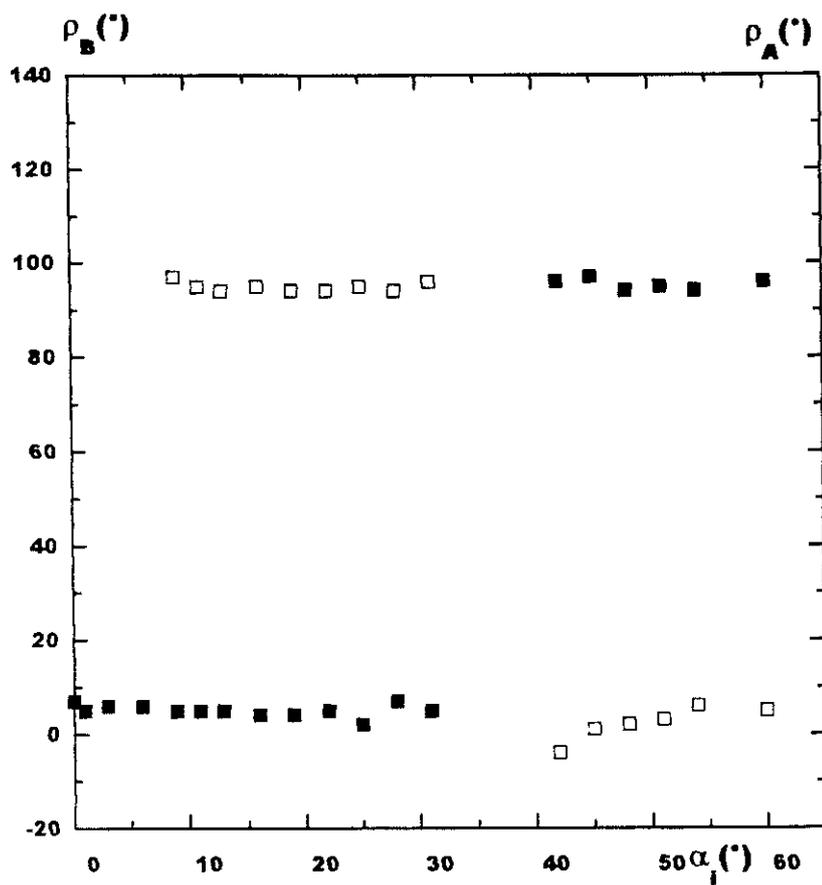


figure II.2.5

Polarisation des rayons défléchis dans APFA2 en fonction de l'angle d'incidence α_i .
 Les points noirs correspondent au rayon B, les blancs au rayon A, ρ_A - polarisation
 du rayon A, ρ_B - polarisation du rayon B.

directions de la polarisation (figure II,2,6a). Dans cette figure, aussi que dans la figure II,2,7 la notation des axes est changée, par rapport à celle de la figure II, 1, 3, par une simple permutation: $x \rightarrow y, y \rightarrow z, z \rightarrow x$. Tout cela pour simplifier la notation des indices : $n_1 = n_x < n_2 = n_y < n_3 = n_z$. A cause de la petite valeur de la biréfringence $n_y - n_x$ par rapport à $n_z - n_x$ et $n_z - n_y$, l'axe optique se trouve à proximité de l'axe Z $\left(\theta_{a,o} = \arctan \frac{n_z}{n_x} \cdot \left(\frac{n_y^2 - n_x^2}{n_z^2 - n_y^2} \right)^{1/2} \approx 5,2^\circ \right)$. La région proche de

l'axe optique se caractérise par de grandes variations d'orientation de la polarisation. Il est évident que non loin de l'axe Z (pour les petites valeurs de θ) on observe un tel changement. La situation est identique pour les deux orientations de parois en raison de la symétrie ($\phi = 45^\circ$)

Dans le cas de l'APFA une autre situation existe. Les deux familles des parois ne sont pas équivalentes. La première (APFA 1) est presque parallèle au plan XZ lorsque la deuxième (APFA 2) est presque parallèle au plan XY (figures II.2.7 et II.2.6a respectivement). En APFA1 les rayons défléchis ne se rapprochent pas de façon significative (figure II.2.3). En plus, nous n'avons observé aucun changement notable de la polarisation ce qui s'explique bien sur la figure II,2,7. La deuxième famille de parois correspond à un autre comportement. On observe un brutal saut des polarisations (90°) des deux rayons mais cette fois-ci avec une inversion des orientations (figure II.2.5), accompagnée par un rapprochement des rayons (figure II,2,4). Pour les valeurs de α_i entre 30° et 40° environ, A et B sont difficiles à séparer à cause de la proximité du rayon D (l'intensité $I_D \gg I_A, I_B$). Ce phénomène est comparable à celui observé dans le GMO mais d'origine différente. Pour GMO, c'est la proximité de l'axe optique, presque parallèle à l'axe Z, qui en est la cause, alors que dans APFA l'origine est la proximité du plan d'incidence avec le plan principal contenant l'axe optique.

II.3 MODELISATION SIMPLIFIEE ET UTILISATION DES RESULTATS.

II.3.1 Un modèle simplifié

Un modèle théorique présenté en II.1 permet d'obtenir analytiquement les variations $\alpha(\alpha_i)$ et $\beta(\alpha_i)$. Toutefois le calcul est long et peu pratique pour les applications. Il semble donc utile de trouver une solution simplifiée. Les schémas

de surfaces des indices dans les figures II,2,6 et II,2,7 illustrent et permettent de comprendre l'approximation faite dans le modèle simplifié. Elle repose sur l'idée que les termes du 4-ème ordre sont négligeables et que les intersections du plan d'incidence et des surfaces des indices sont considérées comme des ellipses (figure II,3,1).

Nous développons successivement les cas de l'APFA, du GMO et de l'AHSe en annexe. Dans chaque situation on considère comment le vecteur d'onde est modifié lors de l'entrée, par réfraction ou réflexion sur une paroi de domaine et lors de la sortie du cristal.

Ainsi, on démontre que connaissant les indices principaux n_x , n_y , n_z , l'indice "intermédiaire" n_v et l'angle ϕ , on peut déterminer les angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence.

II.3.2 Les trois pas dans le cristal d'une onde défléchie (figures II,3,2a et b)

- Double réfraction sur la surface d'incidence.

Une onde incidente se divise suivant deux modes (rayons) dits extraordinaires - m_1 et m_2 . La conservation des composantes tangentielles des vecteurs k permet de construire les vecteurs réfractés avec les angles de réfraction θ_1 et θ_2 et des polarisations mutuellement perpendiculaires.

- Réfraction et réflexion sur une paroi de domaine.

Sur la paroi chaque mode incident peut conduire à quatre modes transmis ou réfléchis parce que dans chacun des domaines deux ondes, polarisées perpendiculairement, peuvent se propager. Considérons d'abord le mode m_1 (figure II,3,2a). Comme le montre la figure il se transforme et crée les modes m_1 , m_1' , m_3 et m_3' . A cause de la conservation de la partie tangente du mode m_1 incident et de la forme identique de la représentation dans les domaines voisins, le mode m_1 traverse aussi le deuxième domaine avec l'angle θ_1 . Pour la même raison le mode m_1' se réfléchit sous l'angle $-\theta_1$. m_3 et m_3' sont réfractés et réfléchis sous les angles θ_3 et $-\theta_3$ respectivement. Ensuite chacune des ondes subira la réfraction sur la surface de sortie.

- Réfraction sur la surface de la sortie.

En conséquence les modes m_1 et m_1' contribuent au rayon D (direct) et R

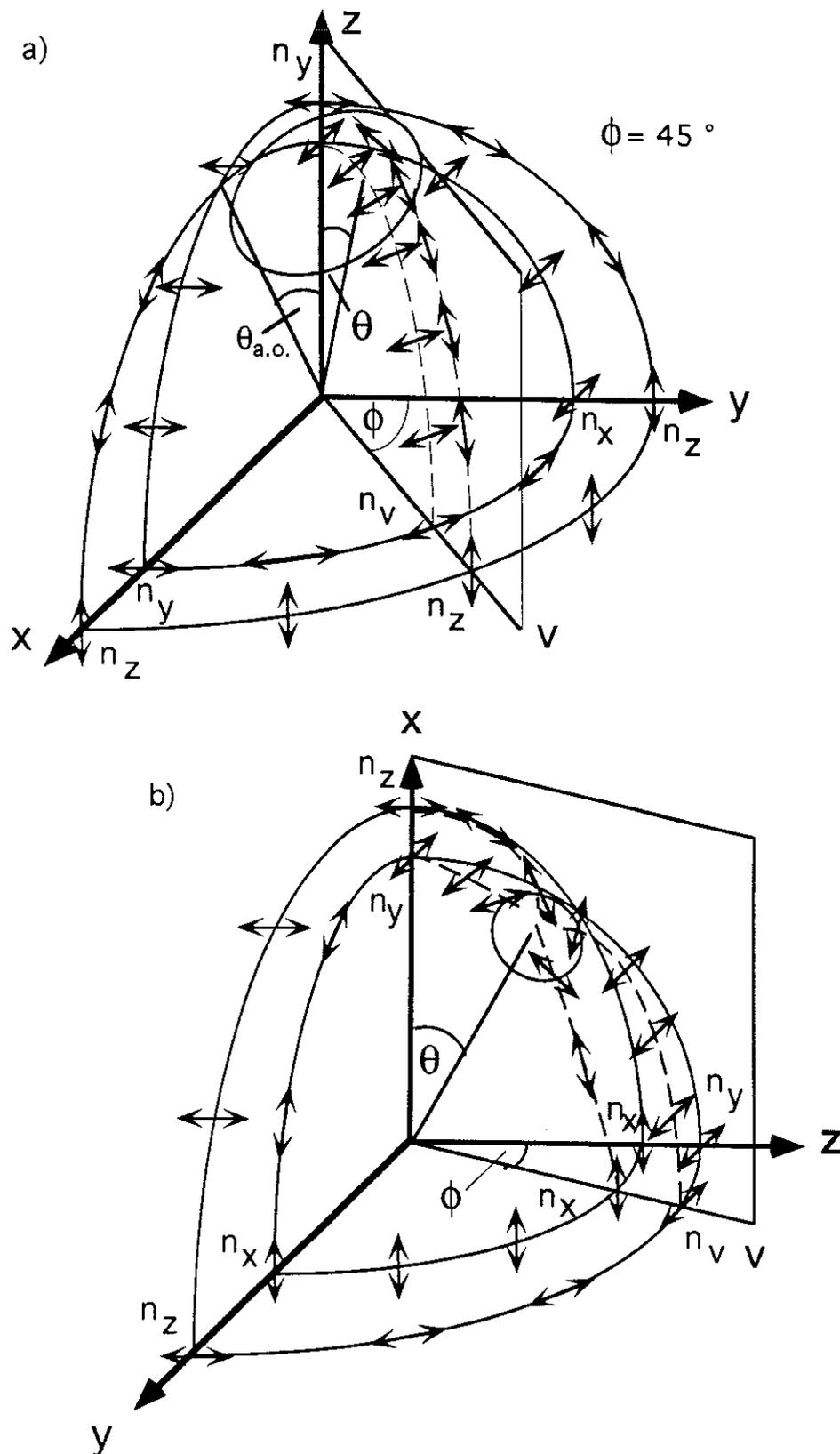


figure II.2.6

Les intersections de la surface des indices avec les plans d'incidence dans les cas: a) du GMO-c et b) du APFA2-b. Les flèches représentent les directions des vibrations lumineuses. Les régions grisées correspondent aux variations importantes de la polarisation. $\theta_{a.o.}$ est l'angle entre l'axe optique et l'axe X.

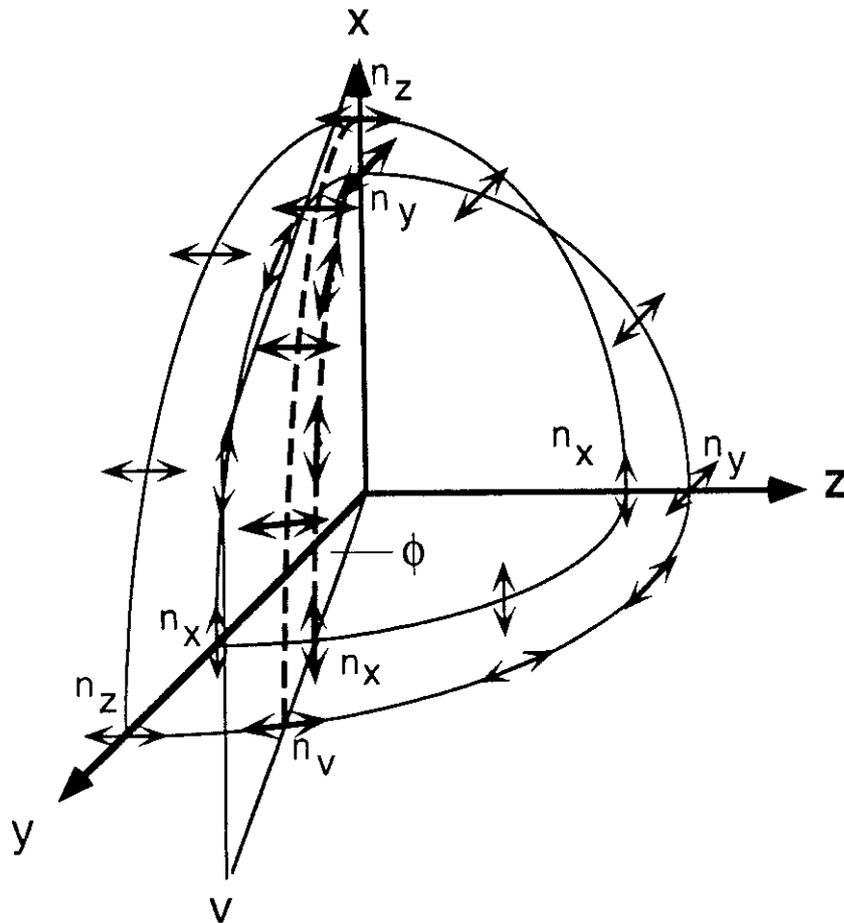
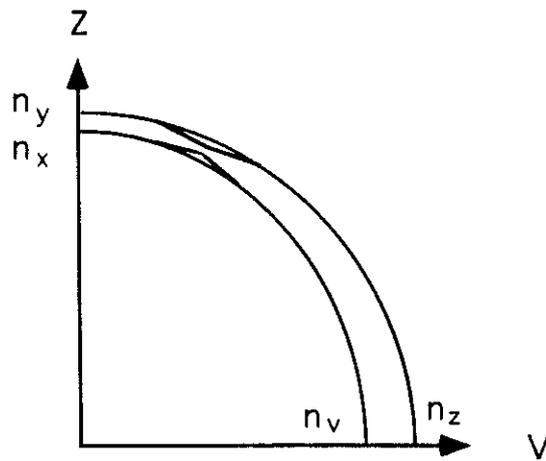
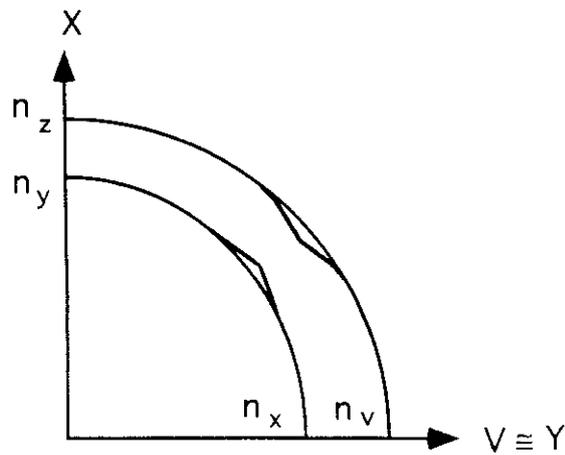


figure II.2.7

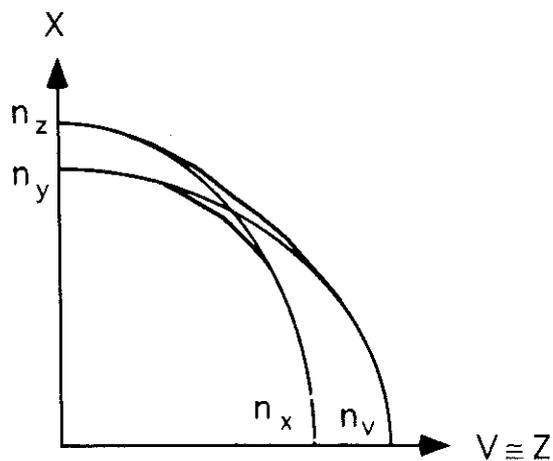
Les intersections de la surface des indices avec les plans d'incidence dans les cas de APFA1-b. Les flèches représentent les directions des vibrations lumineuses. Puisque le plan d'incidence est proche du plan XY, on n'observe pratiquement pas de variation de la polarisation (mesurée dans le plan orthogonal au rayon) en fonction de l'angle d'incidence.



- a) GMO: $n_y - n_x$ est négligeable par rapport à $n_z - n_v$ donc les déformations des courbes également et on peut prendre comme approximation des courbes les deux ellipses représentées.



- b) APFA1-b: Le plan XV est proche du plan XY donc les courbes peuvent être considérées comme les ellipses avec une bonne précision.



- c) APFA2-b: Le plan XV est proche du plan XZ donc on peut confondre les courbes avec deux ellipses qui se croisent.

figure II.3.1

(réfléchi) avec les angles de la déflexion α_1 et $-\alpha_1$ respectivement. D'autre part m_3 et m_3' correspondent aux rayons A et A' défléchis sous les angles α et $-\alpha$ respectivement.

Par simple analogie on peut décrire le comportement du mode m_2 (figure II,3,2b). Sur le paroi de domaine il crée lui aussi quatre modes - deux réfractés et deux réfléchis; appelons les m_2 , m_2' , m_4 et m_4' . Comme le mode incident m_2 se propage avec l'angle θ_2 par rapport à la normale à la surface du cristal, le mode m_2' est réfléchi sous l'angle $-\theta_2$ évidemment. Par contre m_4 et m_4' se réfractent et se réfléchissent sous les angles θ_4 et $-\theta_4$ et finalement ils correspondent aux rayons B et B' respectivement. Il est facile de montrer que m_2 et m_2' contribuent aux rayons D et R respectivement. Parce que le processus de réfraction à la sortie est inversé par rapport à celui qui se produit à la surface d'incidence il semble évident que les modes m_2 et m_1 non déviés par la paroi se retrouvent dans le rayon D. De même pour m_2' et m_1' qui se retrouvent dans R. Comme les polarisations de m_2' et m_1' ainsi que celles de m_2 et m_1 sont mutuellement perpendiculaires, R et D ne sont pas polarisés.

II.3.3 Dépendances angulaires - l'angle de la déflexion en fonction de l'angle d'incidence .

Nous allons dans ce paragraphe donner les calculs permettant d'obtenir les relations $\alpha(\alpha_i)$ et $\beta(\alpha_i)$ dans l'approximation d'intersections dans le plan d'incidence considérées comme deux ellipses (figure II,3,1). Nous traitons successivement de l'APFA et du GMO.

- APFA1

Introduisons les équations des ellipses:

$$\begin{cases} \frac{X^2}{n_y^2} + \frac{V^2}{n_x^2} = 1 \\ \frac{X^2}{n_z^2} + \frac{V^2}{n_v^2} = 1 \end{cases}$$

Puis examinons l'expression de l'indice intermédiaire n_v . Dans ce cas c'est l'ellipse extérieure qui nous intéresse (figure II,2,7). En utilisant son équation et

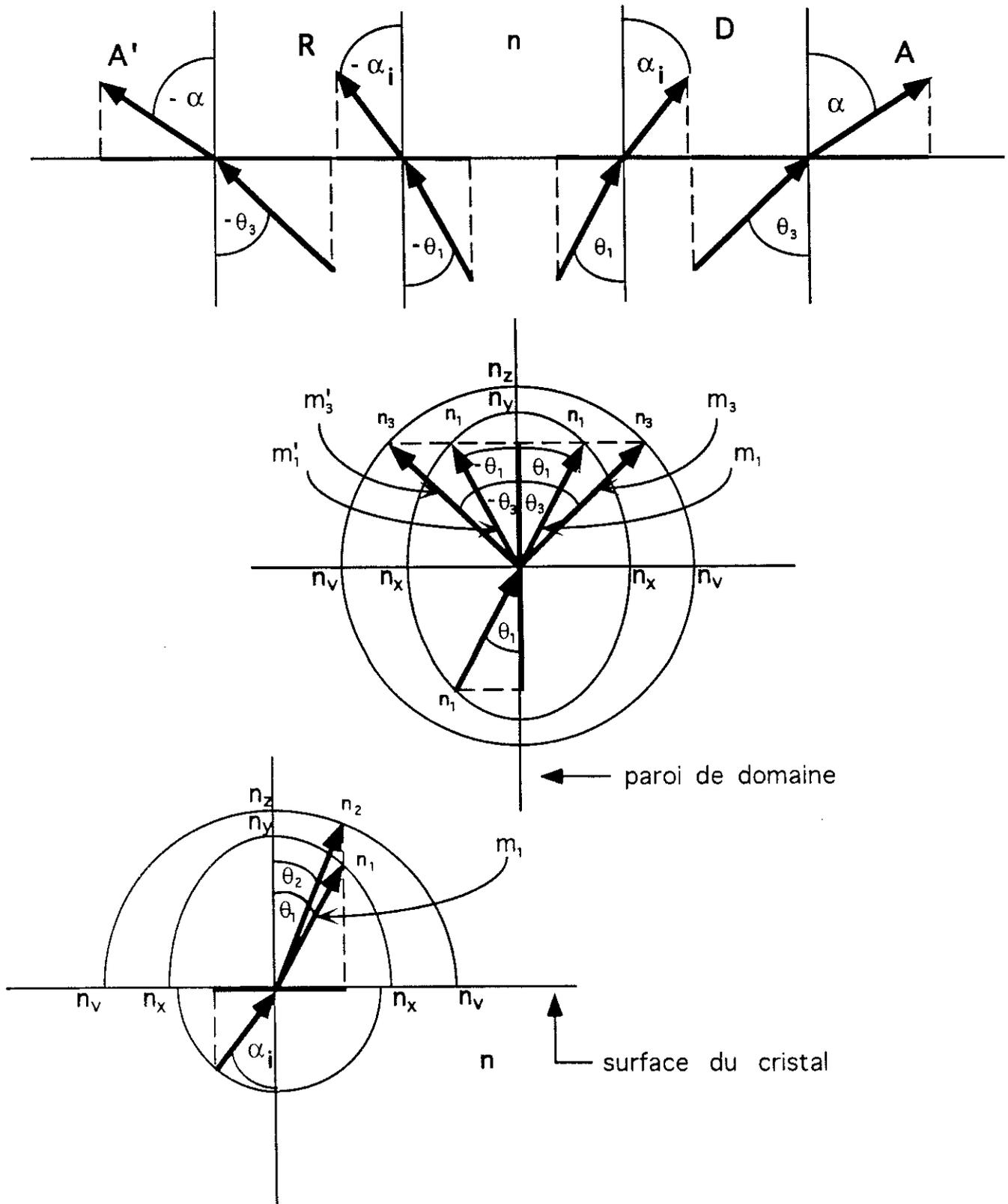


figure II.3.2a

Constructions des vecteurs k issus du mode m_1 d'une onde lumineuse dans APFA1. D,A,A',R correspondent aux orientations des rayons de sortie. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

les autres paramètres géométriques on obtient l'expression suivante

$$n_v = n_z n_y \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \phi}{n_y^2 + n_z^2 \tan^2 \phi}} \quad (1)$$

Nous pouvons maintenant accéder aux diverses orientations de vecteurs d'ondes qui traversent ce cristal. Pour le mode m_2 , sur la surface du cristal, on peut écrire :

$$\sin^2 \theta_2 = \frac{n_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_i}{n_2^2}$$

n_2 et n_0 étant définis sur la figure II,3,2a. Ensuite, sur la paroi d'un domaine :

$$n_4^2 \cdot \cos^2 \theta_4 = n_2^2 \cdot \cos^2 \theta_2$$

n_4 étant défini sur la figure II,3,2a. Cela nous permet d'écrire :

$$\cos^2 \theta_4 = \frac{1}{n_4^2} \cdot (n_2^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_i)$$

et comme simultanément :

$$\sin^2 \theta_4 = \frac{n_0^2 \cdot \sin^2 \beta}{n_4^2}$$

On trouve

$$\sin^2 \alpha = n_4^2 - n_2^2 + \sin^2 \alpha_i \quad (2)$$

Pour obtenir α il faut exprimer n_2 et n_4 . On dispose de quatre expressions de base :

$$\begin{cases} \frac{X^2}{n_y^2} + \frac{V^2}{n_x^2} = 1 \\ X^2 + V^2 = n_2^2 \\ X^2 = n_2^2 \cdot \cos^2 \theta_2 \\ \cos^2 \theta_2 = 1 - \frac{\sin^2 \alpha_i}{n_2^2} \end{cases}$$

Leur résolution permet d'écrire :

$$n_2^2 = n_y^2 + \left(1 - \frac{n_y^2}{n_2^2}\right) \cdot \sin^2 \alpha_i \quad (3)$$

De même, on a

$$\begin{cases} \frac{X^2}{n_z^2} + \frac{V^2}{n_v^2} = 1 \\ X^2 + V^2 = n_4^2 \\ X^2 = n_4^2 \cdot \cos^2 \theta_4 \\ \cos^2 \theta_4 = \frac{1}{n_4^2} \cdot (n_2^2 - n_0^2 \cdot \sin^2 \alpha_i) \end{cases}$$

qui complétées, par la précédente, donnent l'équation

$$n_4^2 = n_y^2 + n_v^2 - \frac{n_v^2 \cdot n_y^2}{n_z^2} + \left(\frac{n_v^2 \cdot n_y^2}{n_x^2 \cdot n_z^2} - \frac{n_y^2}{n_x^2} \right) \cdot \sin^2 \alpha_i \quad (4)$$

où on admet $n_0=1$.

En mettant les équations (1), (3) et (4) dans l'équation (2) on peut finalement obtenir α .

$$\alpha_{APFA1} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\tan^2 \phi + 1}{\left(\frac{n_z^2}{n_y^2}\right) \cdot \tan^2 \phi + 1} \left(n_2^2 - n_y^2 + \frac{n_y^2}{n_x^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)} \quad (5)$$

Cette expression possède deux solutions réelles qui correspondent aux deux rayons secondaires - A et A'. En particulier, pour $\alpha_i = 0^\circ$ on trouve $\alpha_{APFA1}(0^\circ) = 9,4^\circ$ ($n_x = 1,4703$, $n_y = 1,5178$, $n_z = 1,5266$, $\phi = 3^\circ$)

On procède de la même façon pour obtenir β en fonction de l'angle d'incidence (voir figure II,3,2b). Ainsi on trouve

$$\sin^2 \beta = n_3^2 - n_1^2 + \sin^2 \alpha_i$$

Parce que

$$n_3^2 = n_x^2 + n_z^2 - \frac{n_z^2 \cdot n_x^2}{n_y^2} + \left(\frac{n_z^2 \cdot n_x^2}{n_v^2 \cdot n_y^2} - \frac{n_z^2}{n_v^2} \right) \cdot \sin^2 \alpha_i$$

et

$$n_1^2 = n_z^2 + \left(1 - \frac{n_z^2}{n_v^2} \right) \cdot \sin^2 \alpha_i$$

Et on atteint finalement

$$\beta_{APFA1} = \pm \arcsin \frac{n_x}{n_y} \sqrt{\frac{\left(\frac{n_z^2}{n_y^2} \right) \cdot \tan^2 \phi + 1}{\tan^2 \phi + 1} \sin^2 \alpha_i + n_y^2 - n_z^2} \quad (6)$$

Cette équation possède deux solutions réelles pour l'angle d'incidence α_i plus grand que la valeur particulière $\alpha_{i \text{ crit}} = \alpha_{APFA1}(0^\circ) = 9,4^\circ$.

Les rayons défléchis avec les angles β , $-\beta$ sont les rayons B et B' respectivement.

L'intérêt des équations (5) et (6) est leur simplicité, qui permet de trouver facilement les angles de déflexion et, comme démontré plus loin de déterminer certaines propriétés des cristaux.

Toutefois il faut se rendre compte de limites de leur applicabilité aux cas similaires à ceux déjà discutés.

La figure II,3,3 présente les angles α_2 et β_2 en fonction de l'angle d'incidence α_i . On constate un très bon accord entre les prédictions du calcul et les résultats expérimentaux.

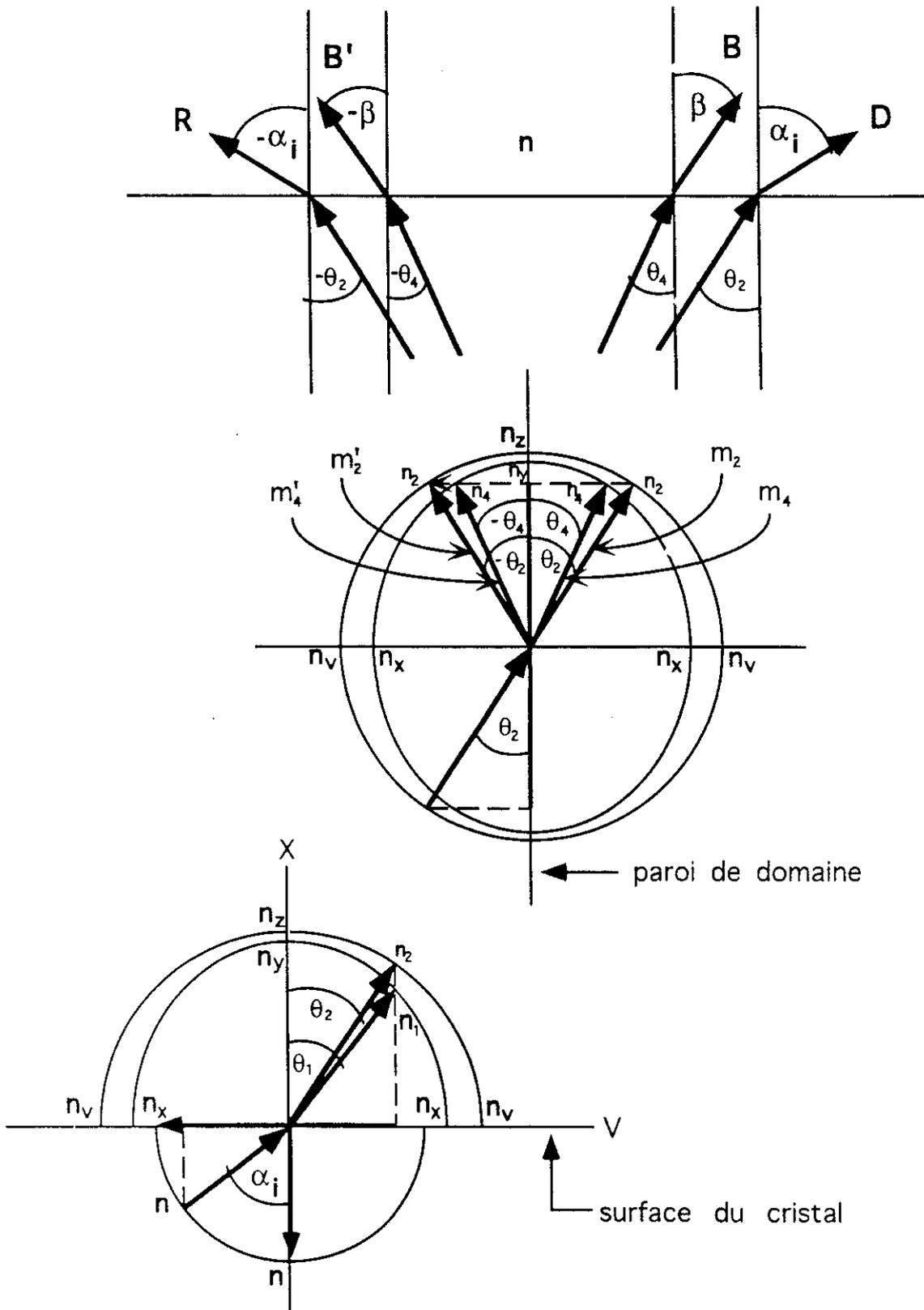


figure II.3.2b

Constructions des vecteurs k issus du mode m_2 d'une onde lumineuse dans APFA1. D,A,A',R correspondent aux orientations des rayons de sortie. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

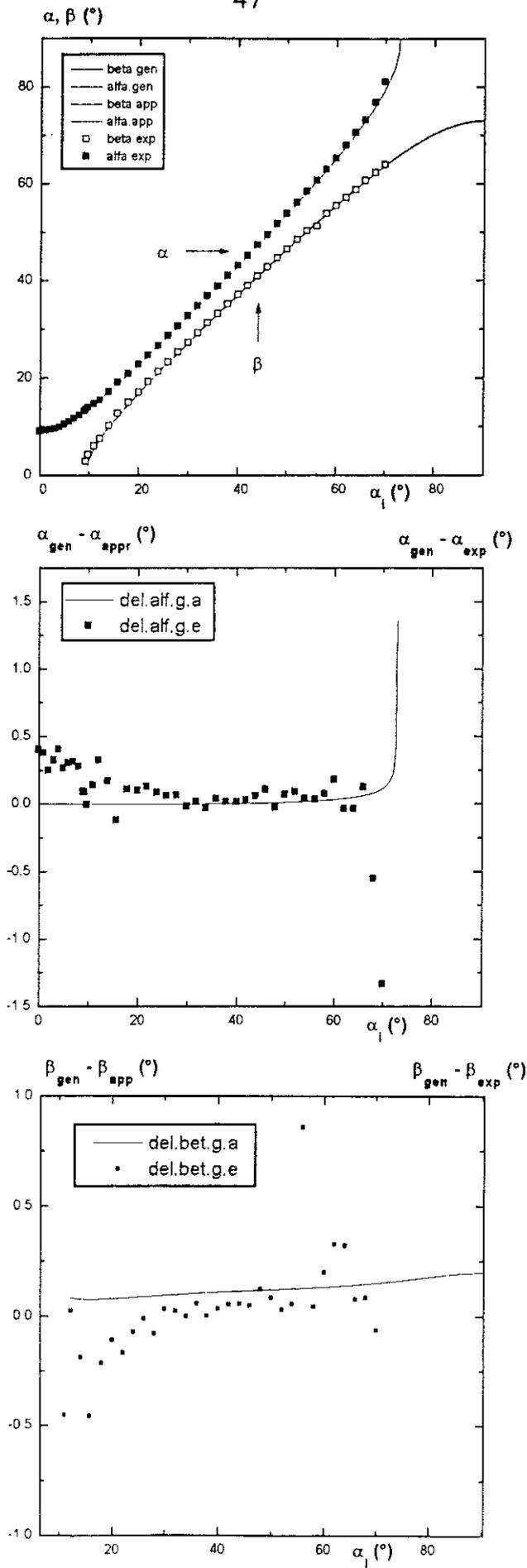


figure II.3.3

Variation des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_1 dans le cas d'APFA 1. Les écarts entre les calculs généraux (justes) et les approchés (la ligne continue) ainsi qu'entre les calculs généraux et les mesures (les points) sont également indiqués. Les résultats sont si proches que les lignes

- APFA2

On procède de la même façon pour le deuxième type de domaines (APFA2). Il existe cependant une différence intéressante car l'approximation s'effectue dans un plan proche du plan principal qui contient l'axe optique. En conséquence, on peut attendre des effets remarquables.

Appliquons le modèle simplifié à ce cas. Les constructions sont présentées par les figures II,3,4a et II,3,4b . Les équations des ellipses sont données par:

$$\begin{cases} \frac{X^2}{n_y^2} + \frac{V^2}{n_v^2} = 1 \\ \frac{X^2}{n_z^2} + \frac{V^2}{n_x^2} = 1 \end{cases} \quad (7)$$

où

$$n_v = n_z n_y \sqrt{\frac{1 + \text{ctg}^2 \phi}{n_y^2 + n_z^2 \text{ctg}^2 \phi}}$$

Ensuite on trouve vite que

$$\alpha_{\text{APFA2}} = \pm \arcsin \frac{n_x}{n_z} \sqrt{\frac{n_z^2/n_y^2 + \text{ctg}^2 \phi}{\text{ctg}^2 \phi + 1} \sin^2 \alpha_i + n_z^2 - n_y^2} \quad (8)$$

$$\beta_{\text{APFA2}} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\text{ctg}^2 \phi + 1}{n_z^2/n_y^2 + \text{ctg}^2 \phi} \left(n_y^2 - n_z^2 + \frac{n_z^2}{n_x^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)}$$

La présentation graphique de ces solutions (figure II,3,5) démontre une ambiguïté. Les rayons A et B se croisent à 36° environ. Cela ressort de l'équation suivante:

$$\alpha_i (\alpha = \beta) = \pm \arcsin \sqrt{\frac{n_x^2 n_y^2 n_z^2 n_v^2}{n_z^4 n_v^4 - n_x^4 n_y^4} \left(n_x^2 - n_v^2 + \frac{n_z^2 n_v^2}{n_y^2} - \frac{n_y^2 n_x^2}{n_z^2} \right)} = \pm 35,86^\circ$$

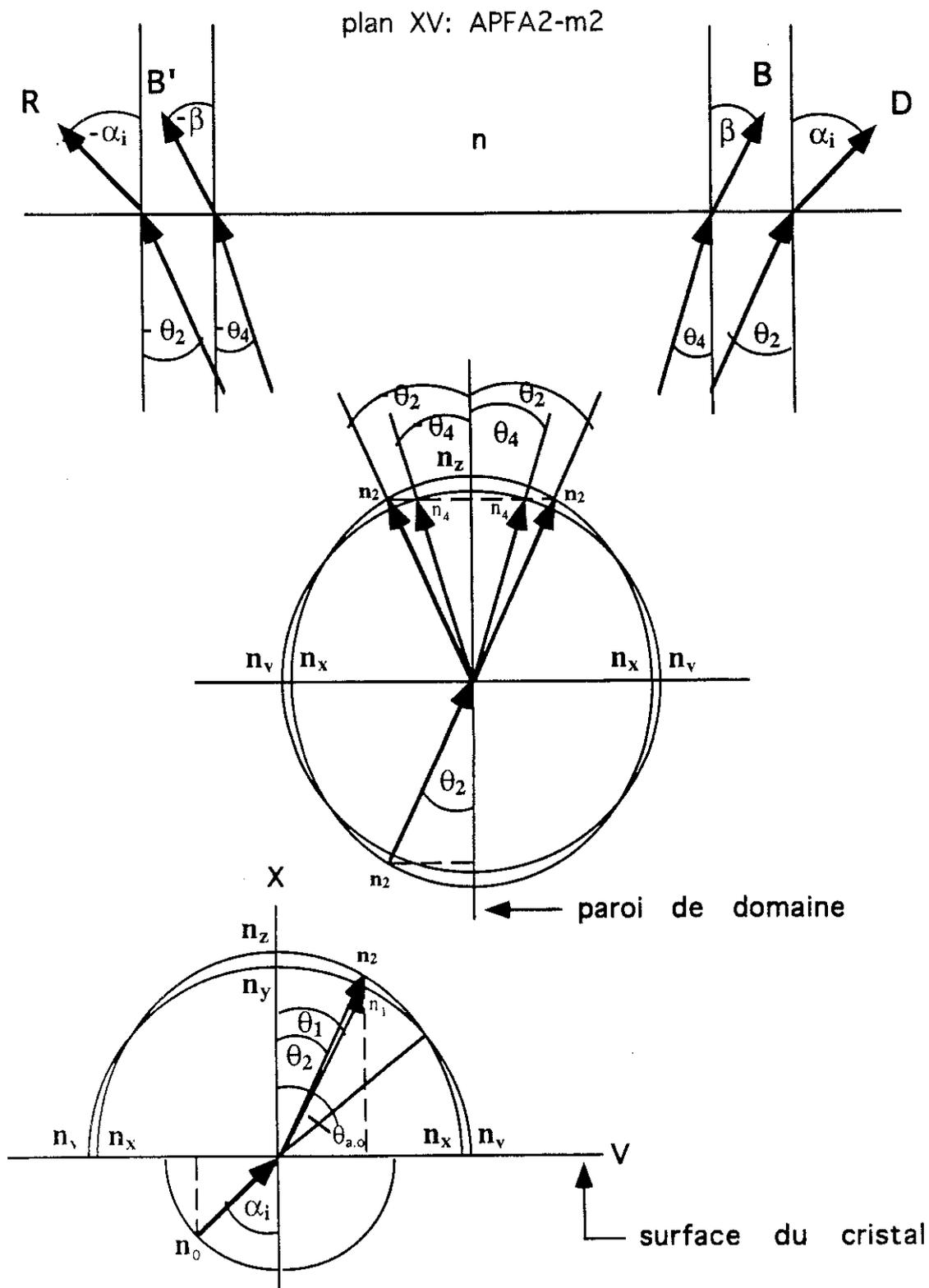


figure 11.3.4a

Constructions des vecteurs k issus du mode m_2 d'une onde lumineuse dans APFA 2. D, B, B', R correspondent aux rayons de sortie. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

plan XV APFA 2 - m1

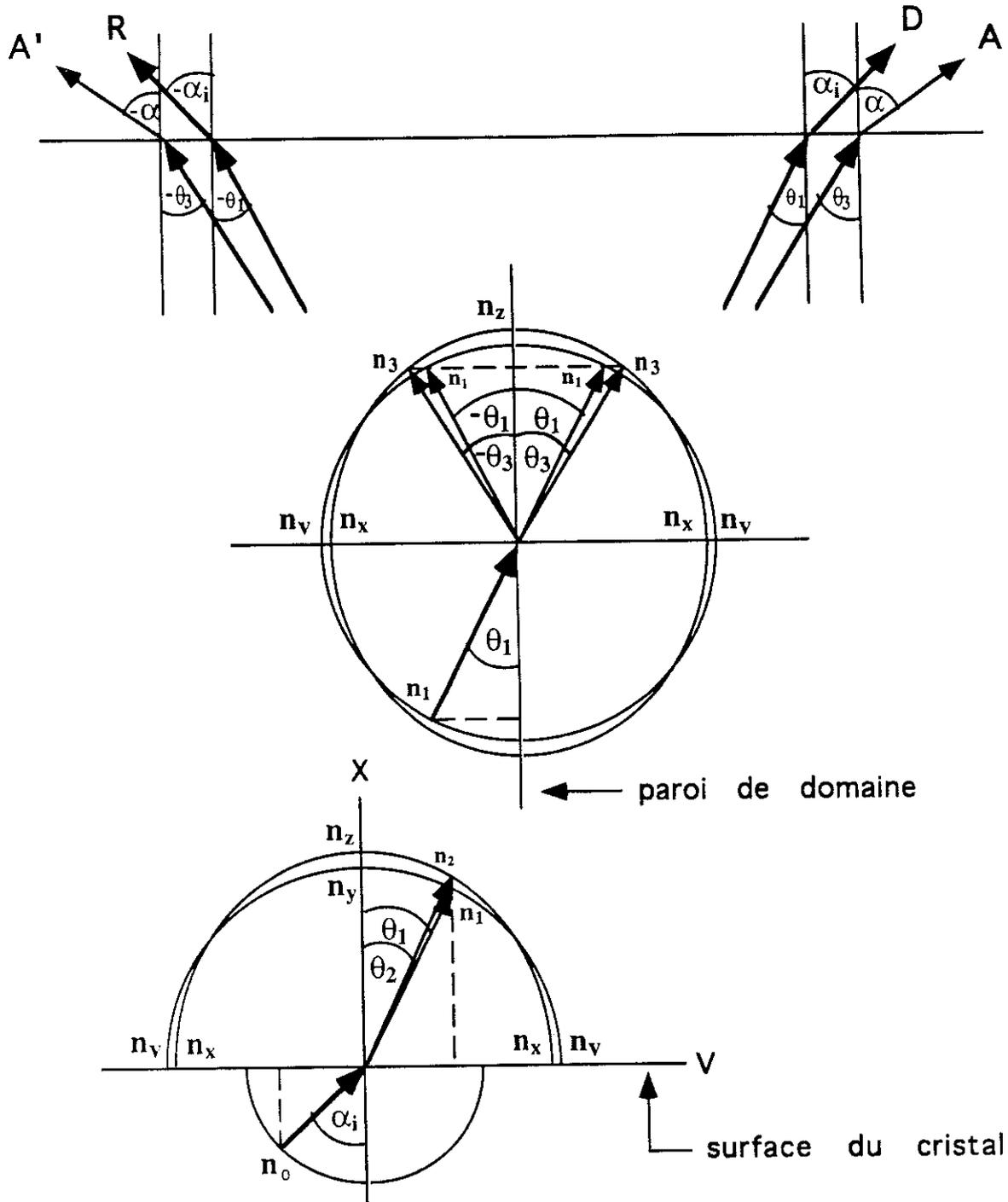


figure II.3.4b

Constructions des vecteurs k issus du mode m_1 d'une onde lumineuse dans APFA 2. D, B, B', R correspondent aux rayons du sortie. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

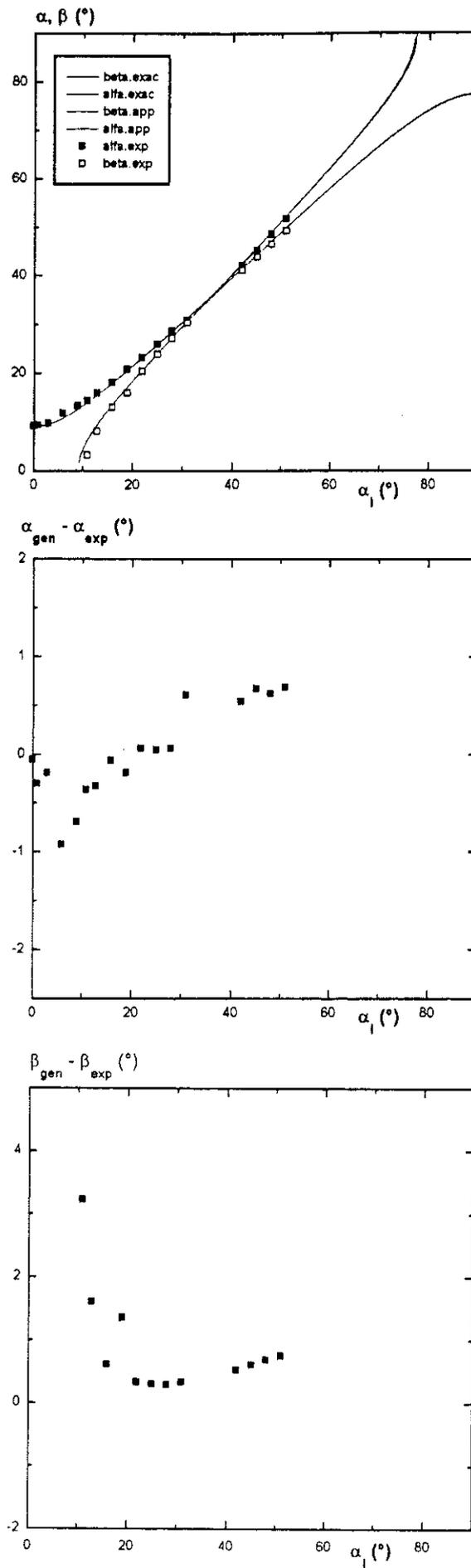


figure II.3.5

Variation des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans le cas d'APFA 2. Les écarts entre les calculs généraux (justes) et les résultats expérimentaux sont également indiqués

Ce croisement hypothétique est le résultat de l'approximation de l'intersection par deux ellipses qui se croisent, alors qu'en réalité les deux modes restent indépendants (néanmoins très proches) et on ne devra pas observer un tel croisement. Ce fait indique les limites de ce modèle simplifié, toutefois les angles sont bien décrits dans une vaste gamme de l'angle d'incidence.

- *GMO*

Rappelons que dans le cas du GMO on est loin des plans principaux mais on peut quand même approximer les intersections par deux ellipses à cause de la petite birefringence pour une lumière se propageant suivant z

On trouve donc (figure II,2,6a) les équations des ellipses suivantes :

$$\begin{cases} \frac{z^2}{n_y^2} + \frac{v^2}{n_z^2} = 1 \\ \frac{z^2}{n_x^2} + \frac{v^2}{n_v^2} = 1 \end{cases}$$

Ensuite on obtient la valeur de l'indice intermédiaire n_v :

$$n_v = n_x n_y \sqrt{\frac{1 + \tan^2 \phi}{n_y^2 + n_x^2 \tan^2 \phi}} \quad (10)$$

Les figures II.3.6 illustrent les constructions. Après un calcul identique à celui de l'APFA on obtient β :

$$\beta_{GMO} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\tan^2 \phi + 1}{(n_x^2/n_y^2) \tan^2 \phi + 1} \left(n_x^2 - n_y^2 + \frac{n_y^2}{n_z^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)} \quad (11)$$

Et on trouve également α :

$$\alpha_{GMO} = \pm \arcsin \frac{n_z}{n_y} \sqrt{\frac{(n_x^2/n_y^2) \cdot \tan^2 \phi + 1}{\tan^2 \phi + 1} \cdot \sin^2 \alpha_i + n_y^2 - n_x^2} \quad (12)$$

Ici $\alpha_{GMO}(0^\circ) = 2,2^\circ$ ($n_x = 1,8500$, $n_y = 1,8504$, $n_z = 1,9000$, $\phi = 45^\circ$). La figure II.3.7

plan ZV: GMO - m2

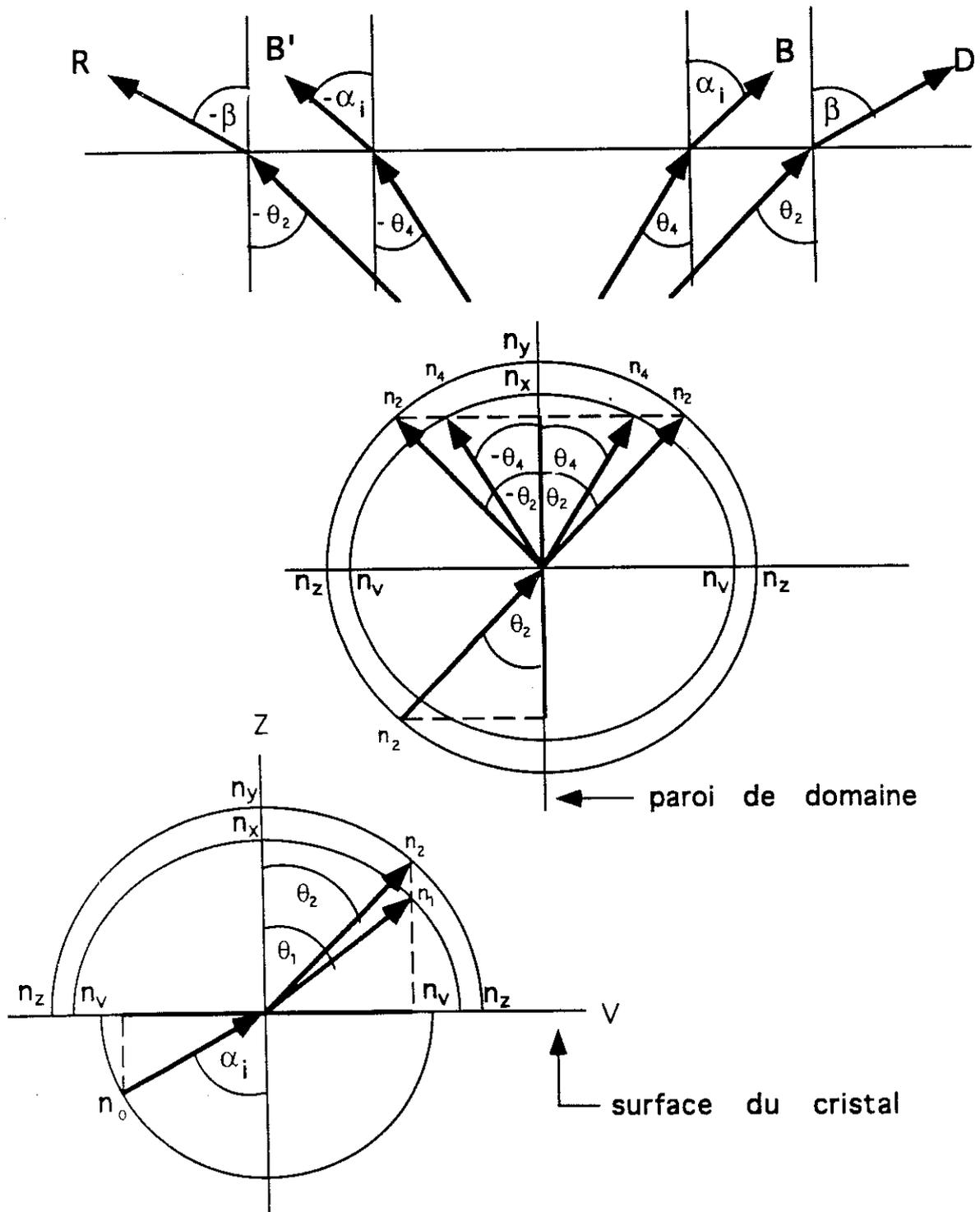


figure II.3.6a

Constructions des vecteurs k issues du mode m_2 d'une onde lumineuse dans GMO. D, B, B', R sont les rayons de sortie. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

Plan ZV: GMO - m1

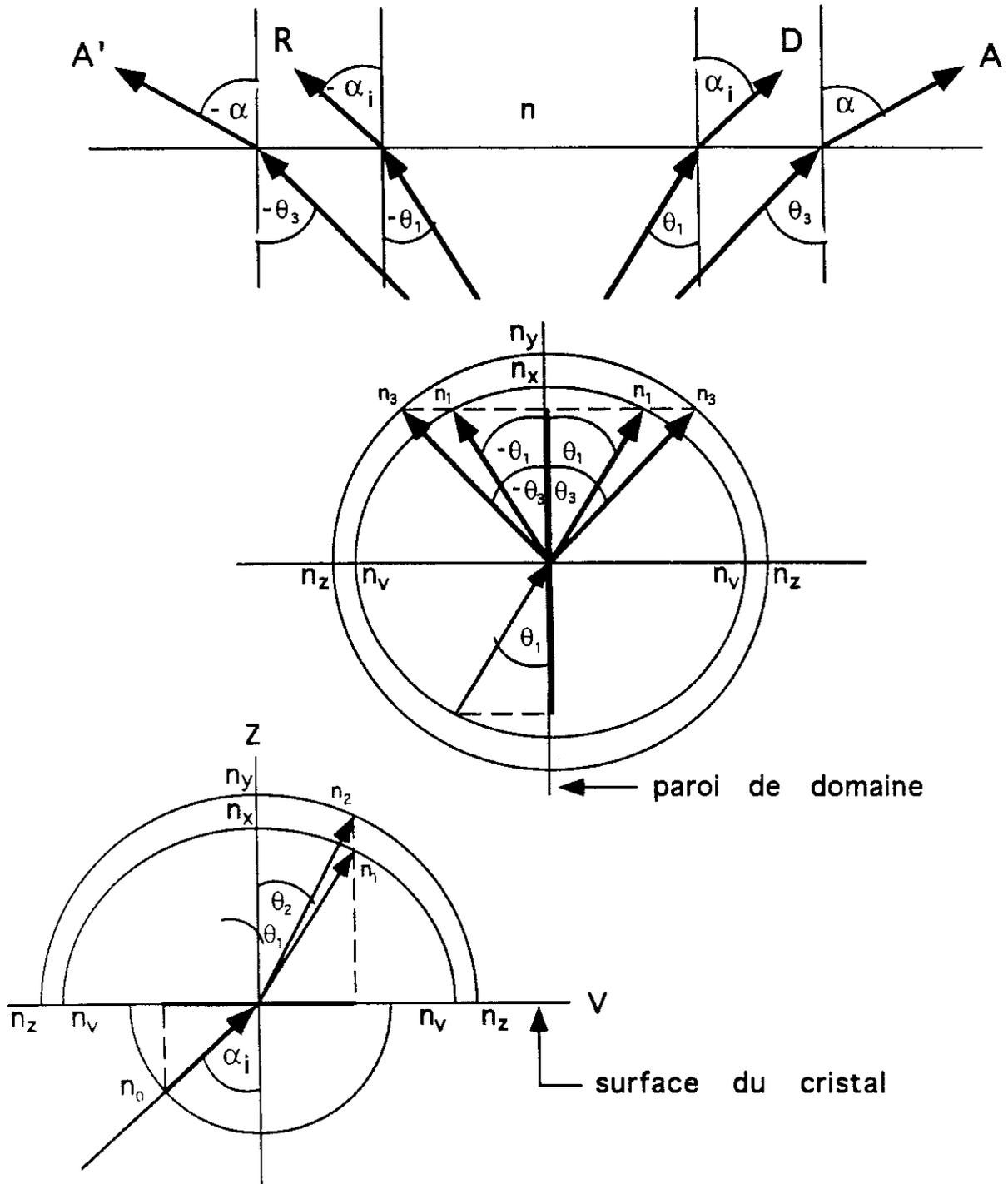


figure II.3.6b

Constructions des vecteurs k issues du mode (m_1) d'une onde lumineuse dans GMO. D,A,A',R sont les rayons secondaires. D, B sont les rayons direct et réfléchi respectivement.

présente α_{GMO} et β_{GMO} en fonction de l'angle d'incidence α_i . On observe un bon accord entre le calcul et l'expérience.

- *AHSe*

nous avons également effectué des mesures sur des cristaux de AHSe (NH_4HSeO_4) qui sont décrits dans l'annexe 5 avec les calculs approchés correspondants. Nous reviendrons sur ce matériau dans le chapitre IV.

II.4. DISCUSION ET CONCLUSION.

1. utilisations

Les considérations susdites démontrent qu'avec les déplacements des deux taches défléchies en fonction de l'angle de déflexion et leurs polarisations, on peut déduire certaines propriétés optiques d'un cristal étudié.

Le niveau de proximité entre les rayons A et B accompagné par les mesures de polarisation nous informent du positionnement mutuel du plan d'incidence et du plan des axes optiques, donc de l'angle ϕ . Si cette proximité n'est pas notable et si les polarisations ne varient pas beaucoup, on est loin du plan de l'axe optique. Dans le cas contraire, nous obtenons des informations sur la situation de cet axe..

2. Les écarts entre l'expérience et les modèles.

On observe des différences entre les mesures et les calculs. On peut dissocier:

- *les limites expérimentales.*

Les mesures étaient effectuées avec une précision meilleure que le dixième du degré. Néanmoins les sources d'incertitudes existent:

- L'effet de plaquette parallélépipède (figure II,3,8) causé par l'épaisseur finie de l'échantillon. Cette épaisseur d provoque un déplacement x du rayon primaire et :

$$x = d \cdot \sin \alpha_i \cdot \left(1 - \frac{\cos \alpha_i}{\sqrt{n_i^2 - \sin^2 \alpha_i}} \right)$$

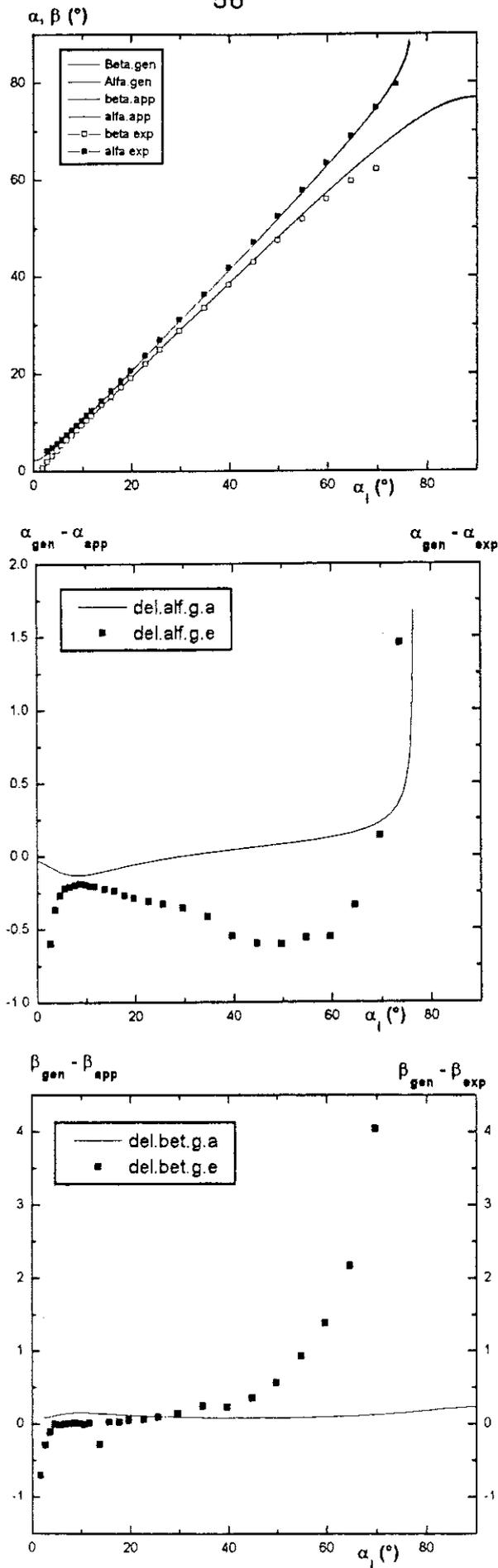


figure II.3.7

Variation des angles de déflexion α et β en fonction de l'angle d'incidence α_i dans le cas du GMO. Les écarts entre les calculs généraux (justes) et les approchés (la ligne continue) ainsi qu'entre les calculs généraux et les mesures (les points) sont également indiqués

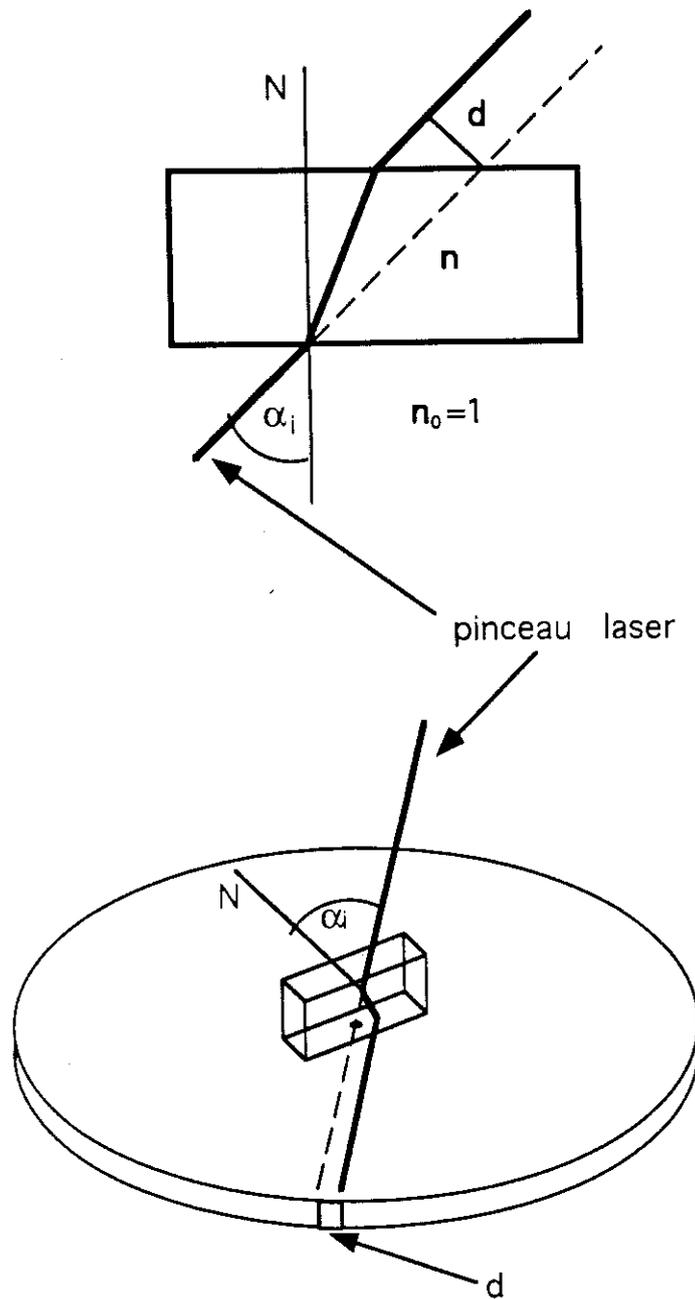


figure II.3.8

Visualisation de l'erreur causée par l'effet de "plaquette parallépipède".
 N - la normale à la surface du cristal, d - déplacement, α_i - l'angle d'incidence, n - l'indice lumineux du cristal. Pour $\alpha_i = 60^\circ$ et $n = 1.5$, l'erreur induite par le déplacement latéral d correspond à une modification des angles de $0,2^\circ$.

où n_i est l'indice lumineux d'un rayon donné dans le cristal et α_i est l'angle d'incidence. Ce déplacement correspond à une incertitude sur l'angle de déflexion. Pour $d = 2\text{mm}$ et $\alpha_i = 60^\circ$, x atteint la valeur $1,1\text{ mm}$ qui correspond, dans les conditions de notre expérience, à des erreurs $\Delta\alpha = \Delta\beta \approx 0,2^\circ$

- Pour de grandes valeurs de l'angle α_i , le rayon entre et sort du cristal près de ses bords et les rayons défléchis subissent des déviations anormales.
- Les taches défléchies peuvent atteindre, dans certains cas, l'épaisseur 2 à 3 mm qui peut correspondre à un $\Delta\alpha$ (ou $\Delta\beta$) de $0,4^\circ$.

- Les imperfections de l'analyse numérique.

Les autres sources d'écarts entre l'expérience et le calcul peuvent être d'origine numérique.

- Le calcul théorique reste très sensible à des imprécisions sur n_i et assez lourd dans le cas des relations exactes de la section II.1. Par exemple une erreur de $n_i \sim 0.0010$ introduit une déviation de α de quelques degrés (ceci est explicable par l'existence de termes du 4^{ème} ordre). Ensuite l'algorithme du logiciel peut, dans certains cas, multiplier les écarts qui résultent des incertitudes dans la mesure de coefficients, surtout les n_i .
- Dans notre modèle nous avons considéré la déviation d'un vecteur d'onde et le parcours du rayon correspondant entraîne un décalage latéral qui dépend de α_i et de l'épaisseur de l'échantillon. Un calcul simple démontre que l'erreur provoquée par cet effet ne dépasse pas $0,1^\circ$.

Il reste à approfondir de façon plus détaillée les comparaisons entre le modèle général, approximé et l'expérience. Cela fera l'objet d'un travail ultérieur.

III.

INTENSITE DES RAYONS DEFLECHIS

L'objectif de ce chapitre est de décrire les phénomènes qui permettent d'expliquer les répartitions d'intensité des rayons lumineux transmis et réfléchis par un cristal ferroélastique sur lequel tombe un pinceau laser

III.1 INTENSITE DES RAYONS DEFLECHIS

L'annexe 1 a situé les orientations respectives de \bar{D} , \bar{E} , \bar{k} et \bar{R} (rayon). Nous reprendrons les écritures du chapitre II (paragraphe 1) en ce qui concerne les vecteurs \bar{k} et les champs électriques correspondants. On déduit de l'équation (2) du chapitre II les orientations des champs électriques dans les domaines A et B pour chaque mode. Ainsi, pour chaque \bar{k} représenté sur la figure III,1, on peut écrire le champ électrique d'une onde incidente dans le domaine A :

$$\bar{E}_i^{(j)} = I^{(j)} \frac{\bar{P}_A^{(j)}}{|\bar{P}_A^{(j)}|} \exp(-\bar{k}_i^{(j)} \cdot \bar{r})$$

avec $j = 1$ ou 2 suivant le mode et $I^{(j)}$ amplitude du champ électrique. De même, on écrit les champs électriques des ondes réfléchies

$$\bar{E}_r^{(j, \ell)} = R^{(j, \ell)} \frac{\bar{P}_A^{(j, \ell)}}{|\bar{P}_A^{(j, \ell)}|} \exp(-\bar{k}_r^{(j, \ell)} \cdot \bar{r})$$

pour l'onde réfléchie dans le domaine A, correspondant à un $\bar{k}^{(j)}$ incident et un $\bar{k}_r^{(j, \ell)}$ réfléchi ($l = 1$ ou 2 suivant le mode). $R^{(j, \ell)}$ est l'amplitude du champ électrique pour le mode réfléchi l correspondant à une onde incidente de mode j . Les champs électriques des ondes réfractées s'écrivent également :

$$\vec{E}_t^{(j, \ell)} = T^{(j, \ell)} \frac{\vec{P}_B^{(j, \ell)}}{|\vec{P}_B^{(j, \ell)}|} \exp(-\vec{k}_t^{(\ell)} \cdot \vec{r})$$

pour l'onde réfractée dans le domaine B correspondant à un $\vec{k}^{(i)}$ incident et un $\vec{k}_t^{(\ell)}$ réfracté ($l = 1$ ou 2 suivant le mode). $T^{(j, l)}$ est l'amplitude du champ électrique pour le mode réfracté l correspond à une onde incidence de mode j .

Les champs magnétiques correspondants à chaque champ électrique peuvent être calculés en utilisant la relation :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu\omega} \vec{k} \wedge \vec{E}$$

En outre, les vecteurs d'onde, dans le cas d'une transmission ou d'une réflexion sur la paroi, respecteront la loi classique

$$k_i^{(j)} \sin \theta_{ij} = k_r^{(\ell)} \sin (\theta'_{r\ell})$$

avec $\theta'_{t\ell} = \Pi - \theta'_{r\ell}$ (avec $\ell \neq j$) , $\theta'_{tj} = \theta_{ij}$, $\theta'_{rj} = \Pi - \theta_{ij}$

On obtient les valeurs des $T^{(j\ell)}$, $R^{(j\ell)}$ en écrivant que (si le plan de paroi est xoy)

$$E_x^A = E_x^B, E_y^A = E_y^B \text{ et } H_x^A = H_x^B, H_y^A = H_y^B$$

qui constituent pour chaque mode quatre équations pour quatre inconnues (les $T^{(j\ell)}$, $R^{(j\ell)}$), permettant de calculer les rapports $T^{(j\ell)} / I^{(i)}$.. etc.

Enfin, les divers coefficients de réflexion et de transmission sont obtenus en calculant à travers une surface élémentaire de la paroi, le flux des vecteurs de Poynting, ou ce qui revient au même, en comparant les composantes des vecteurs de Poynting dans la direction z' . Par exemple :

$$R_{j\ell} = \frac{|\vec{E}_r^{(\ell)} \wedge \vec{H}_r^{(\ell)}|_{z'}}{|\vec{E}_i^{(j)} \wedge \vec{H}_i^{(j)}|_{z'}}$$

Les paramètres agissants sont l'angle d'incidence et les propriétés optiques caractéristiques du cristal : ϕ , n_1 , n_2 , n_3 qui varient avec la température et, pour

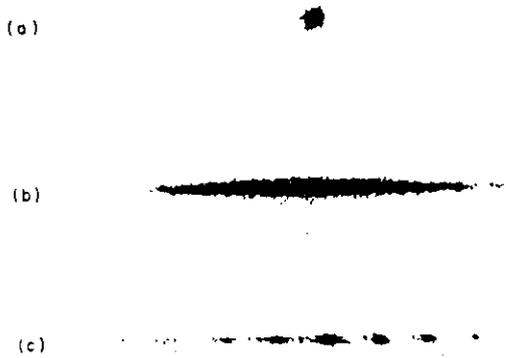


figure III.2.1

Les figures des diffraction en fonction de la structure en domaine.
 a) au-dessus de la transition (sans la structure),
 b) la structure dense et irrégulière,
 c) la structure régulière. (KDP)

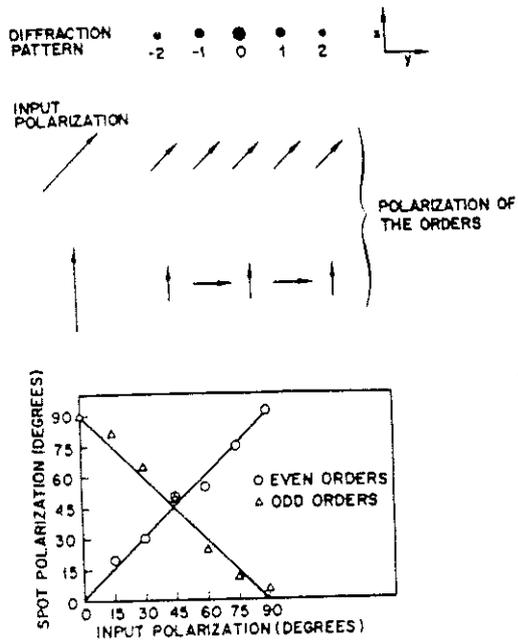


figure III.2.2

La polarisation de taches diffractées en fonction de la polarisation du pinceau incident.

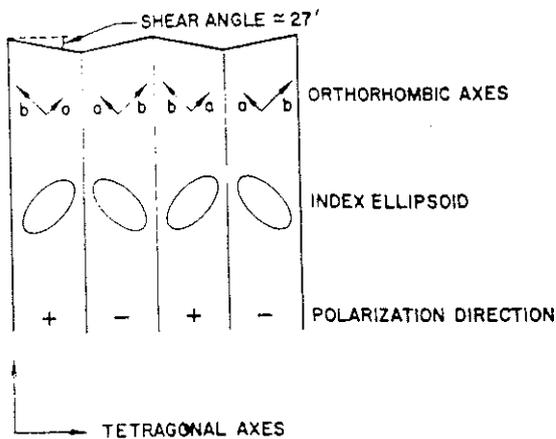


figure III.2.3

Positionnement des indicatrices (les ellipsoïdes des indices) par rapport aux axes orthorhombiques dans KDP.

les indices, également avec la longueur d'onde du pinceau incident. Une étude détaillée nécessite donc des calculs numériques qui tiennent compte de toutes ces possibles variations. Notre attention n'a pas été portée sur l'étude des R et T. Nous nous sommes limités à une étude pour une seule valeur de longueur d'onde, en analysant qualitativement l'effet de certains paramètres. Par contre, il est important d'être en mesure de dissocier le phénomène de déflexion et celui de diffraction par les domaines, rappelé dans le paragraphe suivant.

III.2 DIFFRACTION D'UN PINCEAU LASER PAR UNE TEXTURE EN DOMAINES

Les premières expériences de diffraction par les domaines sont dues à Hill et Ichiki sur un cristal de KDP (KH_2PO_4) (41) (42): un échantillon est éclairé par un laser dont le pinceau est parallèle à l'axe ferroélectrique c et tombe sur une face perpendiculaire à cet axe. Lorsque le cristal est paraélectrique, le pinceau est transmis sans modification (KDP est uniaxe avec c comme axe optique). Sous la transition paraélectrique-ferroélectrique une tache de diffraction apparaît, perpendiculairement aux parois de domaines (figure III,2.1). La figure de diffraction devient semblable à celle produite par un réseau lorsque la texture en domaines est très régulière. Ces études ont été reprises ensuite par D.H. Ha et J.J. Kim (43) qui ont utilisé la diffraction pour calculer les largeurs de domaines.

Les divers auteurs observent les différences de polarisation qui existent entre les taches de lumière diffractées : la polarisation des taches d'ordre pair est perpendiculaire à celle des taches d'ordre impair pour une lumière incidente polarisée parallèlement aux parois (figure III.2.2).

Ces observations s'expliquent de la façon suivante : Dans le KDP comme dans le GMO, la phase ferroélectrique et ferroélastique est orthorhombique. Les axes a et b de la maille s'échangent d'un domaine + au domaine - voisin (figure III, 2.3). La lumière qui se propage en faisant un angle faible α avec l'axe c , est divisée suivant ces deux directions. Le rayon polarisé suivant a (onde lente car $n_a < n_b$) subit une réflexion totale sur les parois de domaines tant que α reste inférieur à $8 - 10^\circ$ (compte-tenu de la biréfringence $\Delta n_c = n_a - n_b \sim 10^{-2}$). Ces rayons sont ainsi emprisonnés dans les domaines qui jouent un rôle de guide d'onde, et traversent l'épaisseur du cristal. Par contre, les rayons polarisés suivant b (onde rapide) se réfractent sur les parois successives et perdent leur énergie dans le cristal si les parois sont très nombreuses. L'échantillon se comporte donc comme

un réseau et le champ total sur un écran placé à une distance R de l'échantillon peut s'inscrire en fonction de la position y dans l'écran ($y = 0$ pour le pinceau direct transmis) :

$$\bar{E}(y) = \bar{a}_+ c_+ \left(\frac{\sin \beta_+}{\beta_+} \right) \left(\frac{\sin N\gamma}{N \sin \gamma} \right) + \bar{a}_- c_- e^{-i\delta} \left(\frac{\sin \beta_-}{\beta_-} \right) \left(\frac{\sin N\gamma}{N \sin \gamma} \right)$$

avec

\bar{a}_+ et \bar{a}_- vecteurs unitaires des axes a dans les domaines $+$ et $-$ respectivement.

δ différence de phase entre les ondes issues de deux domaines adjacents.

$\beta_+ = \frac{\Pi D_+ \sin \theta}{\lambda}$ avec D_+ largeur des domaines $+$ et θ angle de diffraction

($\sin \theta \approx y/R$),

$$\beta_- = \frac{\Pi D_- \sin \theta}{\lambda} ,$$

$\gamma = \frac{\Pi (D_+ + D_-) \sin \theta}{\lambda}$ et N nombre total de motifs égal à la moitié du nombre

total de parois.

On obtient l'intensité dans l'écran

$$I = \left(\frac{\sin N\gamma}{N \sin \gamma} \right)^2 \left| c_+^2 \left(\frac{\sin \beta_+}{\beta_+} \right)^2 + c_-^2 \left(\frac{\sin \beta_-}{\beta_-} \right)^2 \right|$$

et on peut constater que les maxima d'intensité se produisent pour

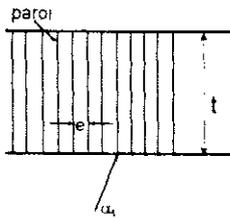
$$y_{2n} = \frac{\lambda R}{(D_+ + D_-)} \cdot 2n \quad \text{et} \quad y_{2n+1} = \frac{\lambda R}{(D_+ + D_-)} \cdot (2n + 1)$$

Si la lumière incidente est polarisée dans la direction $\bar{a}_+ + \bar{a}_-$, les maxima d'ordre pair correspondent à des polarisations $\bar{a}_+ + \bar{a}_-$, et ceux d'ordre impair à des polarisations $\bar{a}_+ - \bar{a}_-$. On peut aisément vérifier ce résultat en tournant un analyseur placé à la sortie de l'échantillon.

Si la lumière incidente est polarisée suivant une des deux directions \bar{a} (\bar{a}_+ ou \bar{a}_-) seuls les pics d'intensité de cette polarisation apparaîtront.

On constate que la diffraction ainsi décrite est un phénomène qui peut être déterminé par l'étude de la polarisation des diverses parties du spectre, ce qui

figure III.3.1



Les divers paramètres agissant sur la figure d'interférence: l'angle d'incidence α_i , l'épaisseur de l'échantillon t , l'épaisseur d'un domaine e et le nombre de domaines.

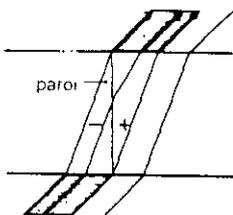
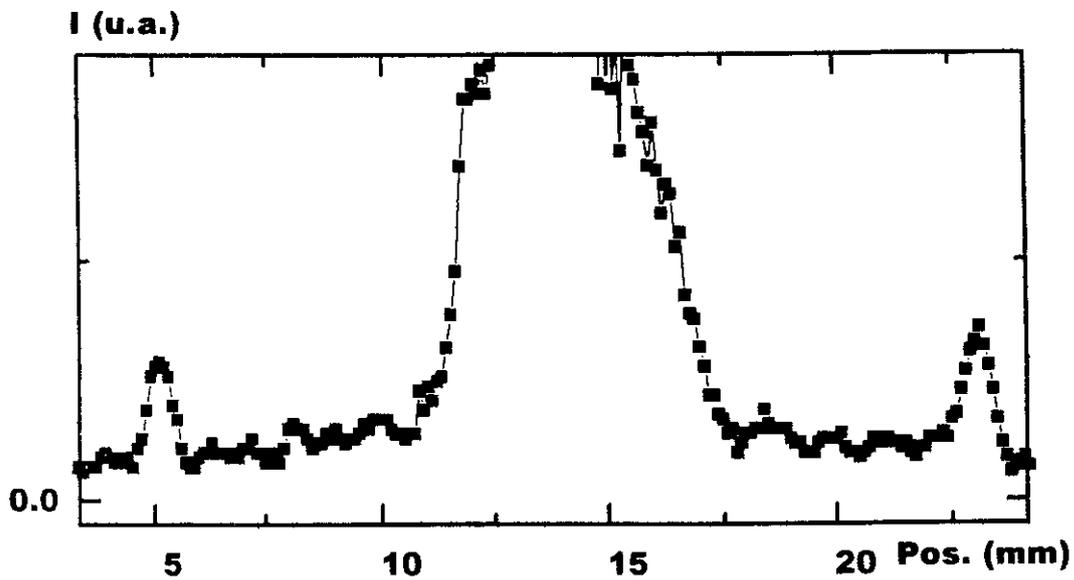
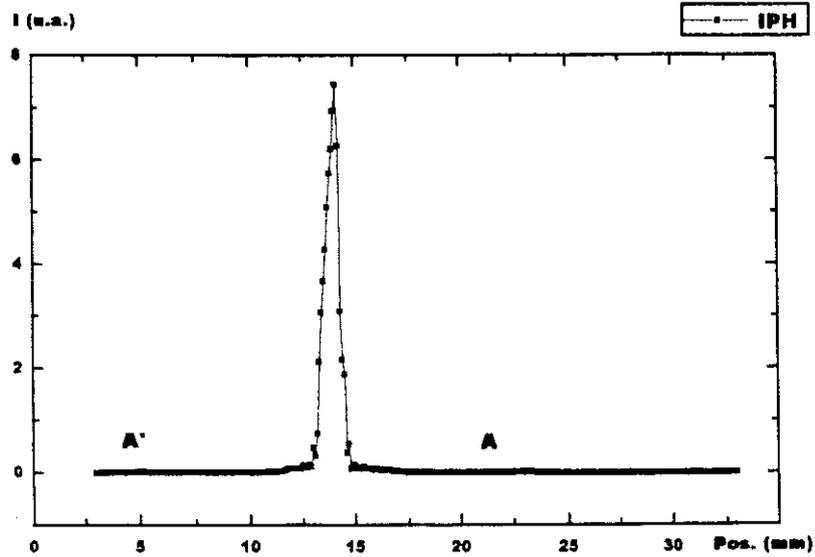


figure III.3.2a

L'une des situations extrêmes - la présence d'un seul domaine.
 I - l'intensité de la lumière défléchie
 Pos. - positionnement

présente un grand intérêt pour la différencier des autres phénomènes d'interférences.

III.3 DEFLEXION ET DIFFRACTION

Il est évident que les figures transmises à travers un ferroélastique (ou réfléchies) sont le résultat de diverses interférences qui dépendent de nombreux paramètres : largeur d'un domaine $e = \frac{D_+ + D_-}{2}$, épaisseur de l'échantillon t , angle d'incidence α_i , paramètres optiques tels que ϕ et n_i (voir figure III, 3,1). Deux situations extrêmes sont représentées dans la figure III,3,2 :

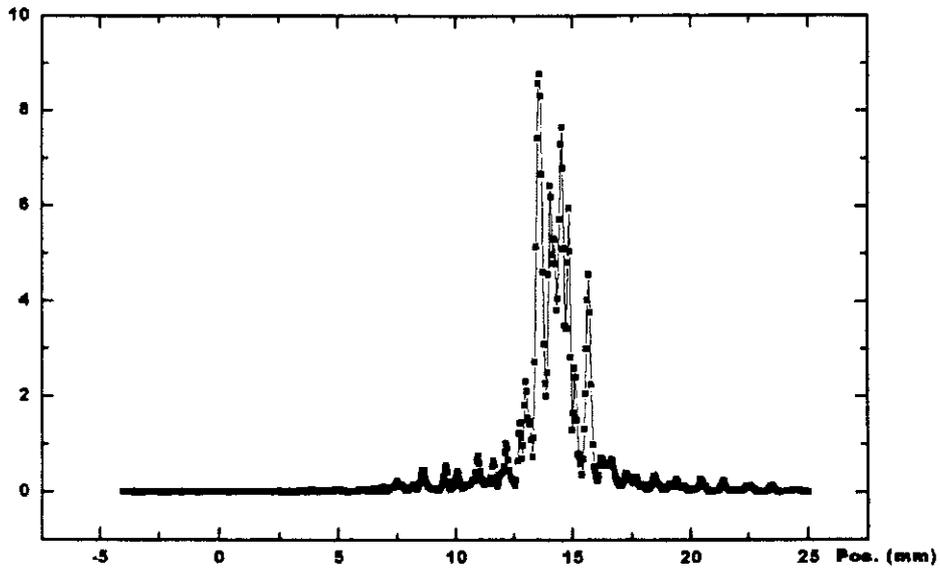
- α_i et N sont tels que l'on observe essentiellement l'onde défléchie comme si l'on était en présence d'une seule paroi (figure III,3,2a),
- α_i et N sont tels que l'on observe de multiples interférences (figure III,3,2c).

Les déphasages diffèrent évidemment entre les ondes correspondant aux rayons A et celles correspondant aux rayons B. En outre, si la largeur des domaines est comparable à la longueur d'onde utilisée, la figure de diffraction propre au domaine se superpose au champ d'interférence et modifie l'enveloppe de la loi d'intensité (en fonction de l'angle de sortie des ondes).

III.3.1 GMO

Le GMO est un bon exemple de coexistence entre des figures de déflexion simples et des figures de diffraction comme celles décrites dans le KDP en III,2. Les figures III,3,2_{a, b, c} et montrent en même temps le rayon direct D et les rayons A et A'. La situation a correspond à une texture en domaines présentant peu de parois, la situation b a une texture plus dense mais peu régulière, la situation c a une texture en domaines dense et régulière. Dans ces derniers cas, les modèles décrits dans le chapitre III,2 sont applicables et compte-tenu des valeurs d'indices ($n_a = 1,8500$, $n_b = 1,8504$, $n_c = 1,900$) l'angle critique de réflexion totale sur les parois est de $2,2^\circ$. L'épaisseur moyenne des domaines calculée avec le spectre de diffraction est :

I (u.a.)



I (u.a.)

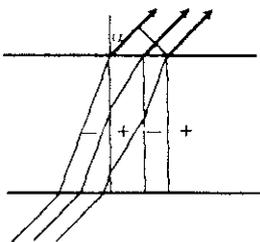
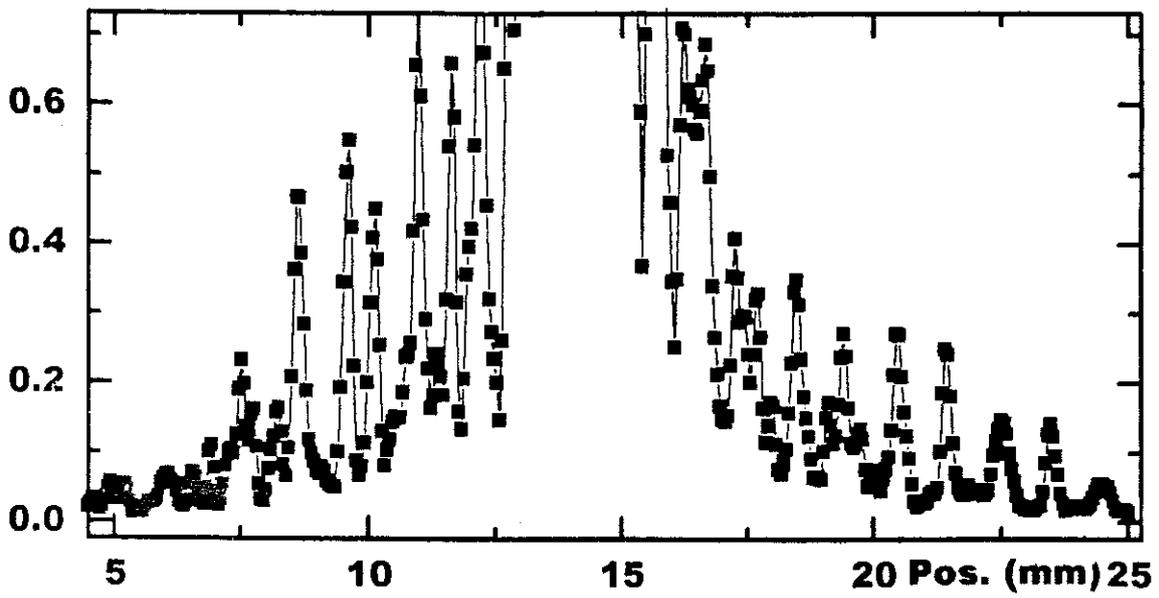
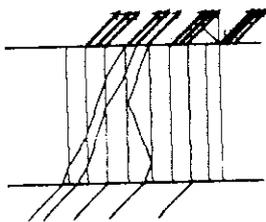
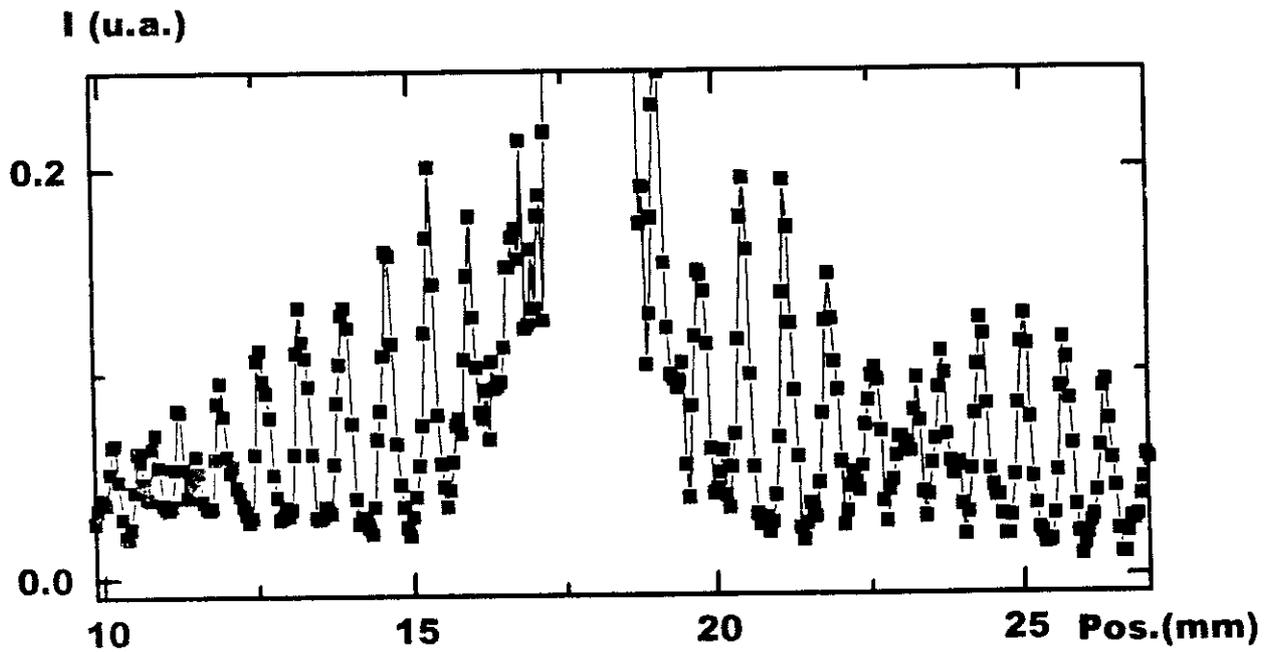
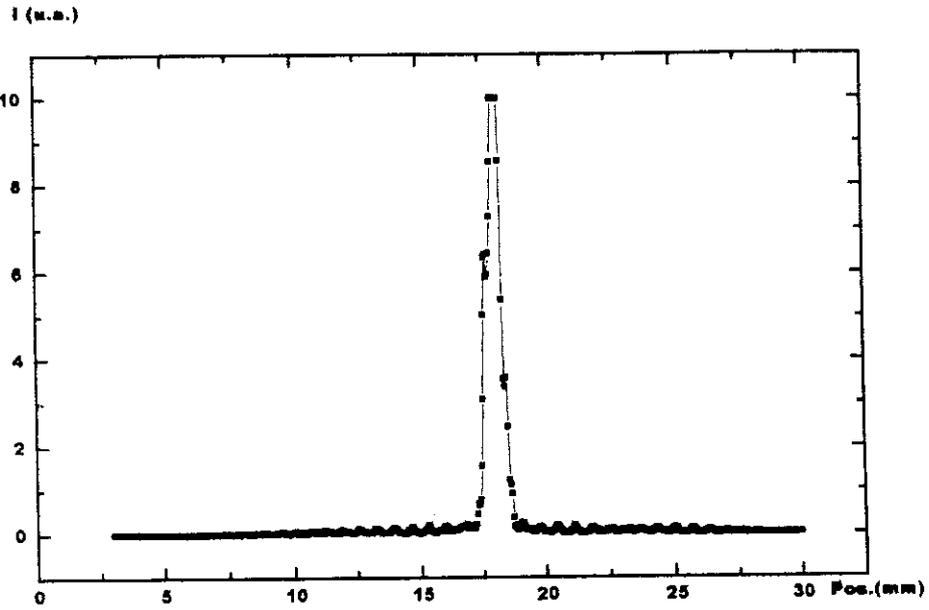


figure III.3.2b

Situation intermédiaire. La structure en domaines dense mais peu régulière
 I - l'intensité de la lumière défléchie
 Pos. - positionnement



III 3 2c

figure III.3.2c

Une autre situation extrême. α_1 et N tels qu'on observe une interférence du type Perot - Fabry.

I - l'intensité de la lumière défléchie
 Pos. - positionnement

$$e = \frac{\lambda R}{2\Delta y} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = 0,045 \text{ mm}$$

(avec une différence moyenne entre maxima voisins $\Delta\theta = 0,4^\circ$).

La valeur e calculée correspond à la valeur mesurée à l'aide d'un microscope polarisant.

Une autre figure (III,3,3) illustre le cas de texture en domaines très régulière où la diffraction prend une part prépondérante. Enfin, les figures III,3,4_{a, b, c} correspondent aux spectres observés pour des angles d'incidence α_i différents :

- pour $\alpha_i = 0$, les pics A, A' et D apparaissent seuls,
- pour $0 < \alpha_i < \alpha_{ic}$ R apparaît
- pour $\alpha_i > \alpha_{ic}$ les pics B et B' sont très observables et l'énergie de R et A' est insuffisante pour qu'ils soient détectés.

III.3.2 APFA

Les études conduites sur l'APFA n'ont pas été orientées vers l'analyse des intensités des pinceaux défléchis. Toutefois, les résultats présentés montrent l'intérêt de matériau pour lequel la déflexion est peu perturbée par la diffraction : les figures III,3,5_{a, b, c, d} présentent les variations d'intensité du rayon A en fonction de l'angle de déflexion α_A . Ces grandeurs (I et α_A) augmentent lorsque T décroît. L'effet des domaines et de leur réarrangement est illustré en comparant $I(T)$ à température croissante ou décroissante. On observe également les variations importantes de $I(T)$ et $\alpha_A(T)$ associée à la transition 169 K. La corrélation avec l'évolution de l'angle Φ (figure III,3,6), du nombre de domaines (figure III,3,7) et de la biréfringence (voir chapitre V) est évidente qualitativement.

III.4 CONCLUSION

Notre étude a permis de dissocier les phénomènes de diffraction et de déflexion. Une étude complète de l'intensité défléchie reste à mener en tenant compte de tous les paramètres n_1, n_2, n_3, ϕ et le nombre de domaines qui varient en fonction des conditions expérimentales (situation du cristal comme longueur d'onde de la lumière).

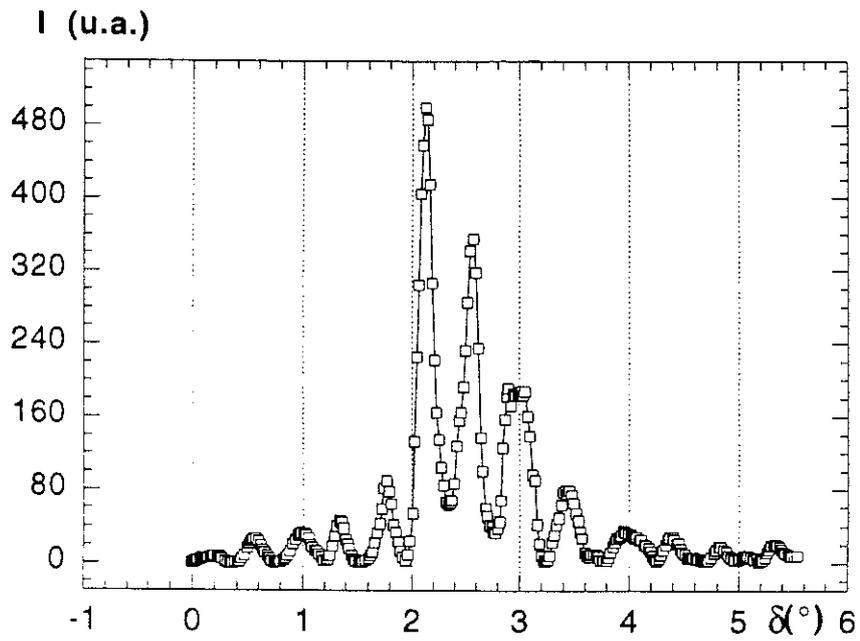


figure III.3.3

La figure de diffraction dans le cas d'une structure en domaines très régulière dans GMO. I correspond à l'intensité du champ de diffraction et δ représente l'angle de la diffraction.

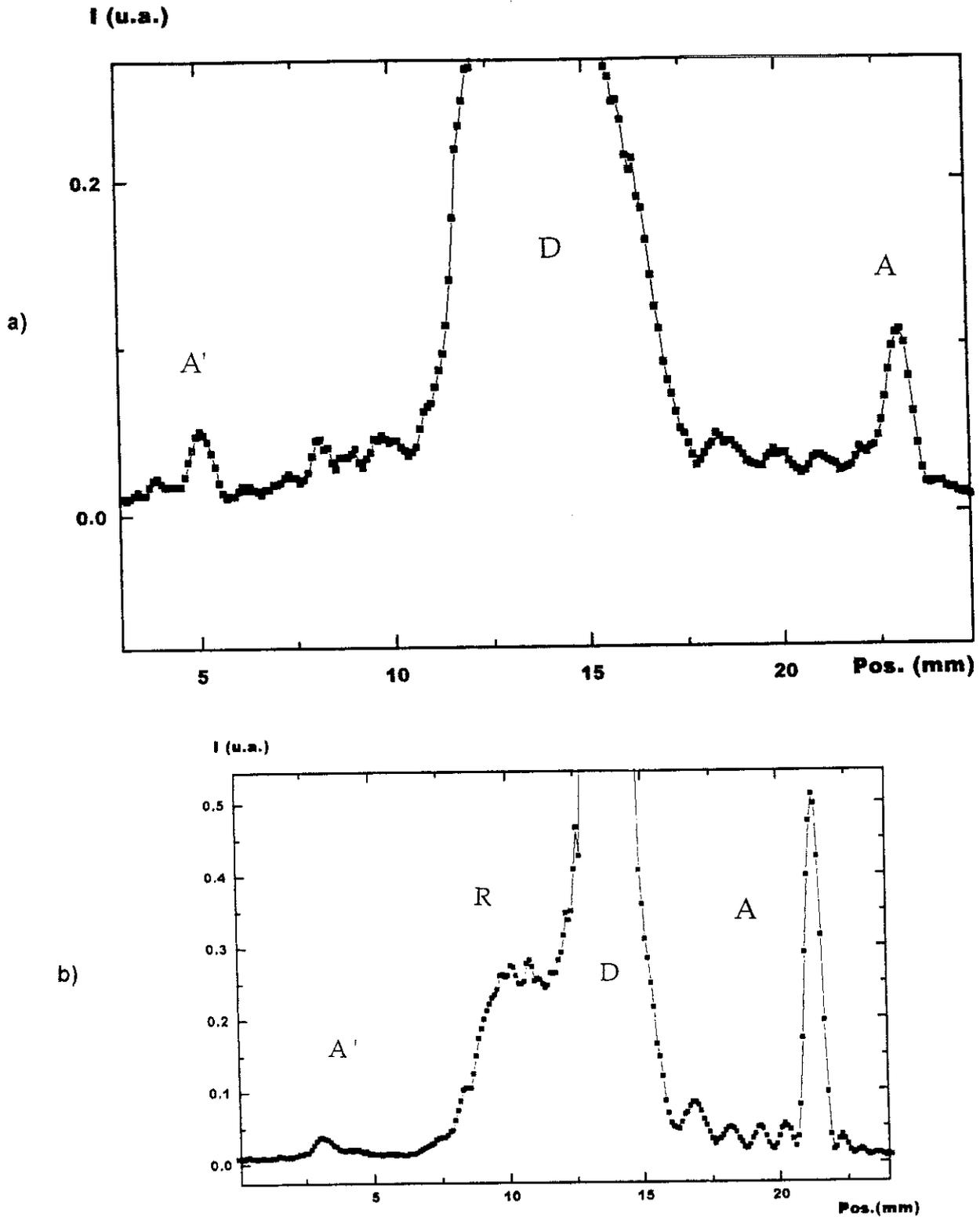


figure III.3.4

Les spectres observés pour des angles d'incidence différents:
 a) $\alpha_i = 0$, les pics A, A' et D apparaissent seuls,
 b) $0 < \alpha_i < \alpha_{ic}$, R apparaît,
 c) $\alpha_i > \alpha_{ic}$, les pics B et B' sont très observables et l'énergie de R et A' est insuffisante pour qu'ils soient détectés.

I (u.a.)

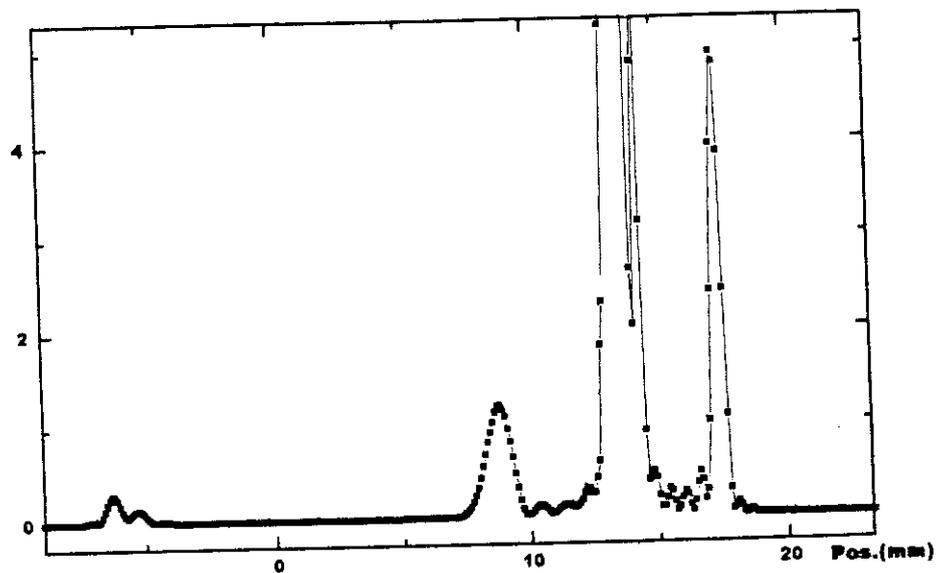


figure III.3.4c

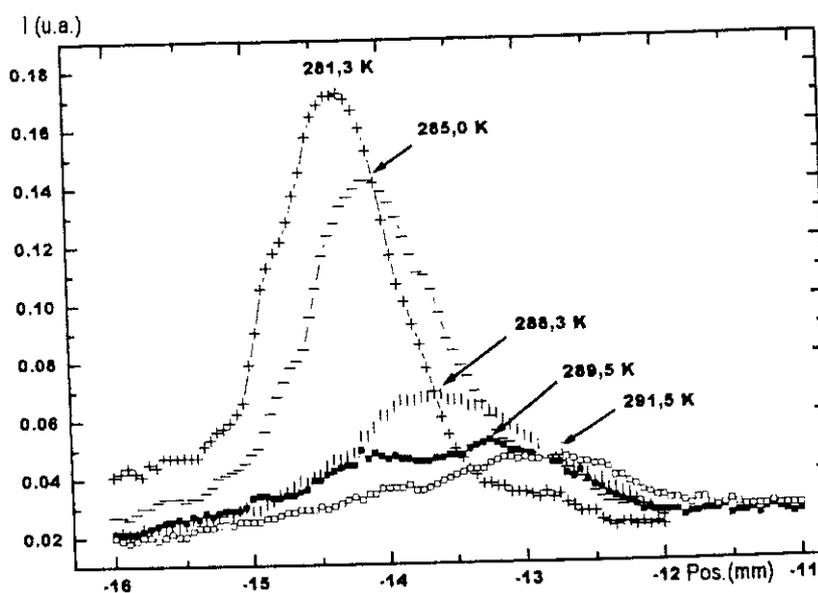


figure III.3.5a

Variation de l'intensité I_A en fonction de l'angle de déflexion (\sim Pos) pour diverses températures.

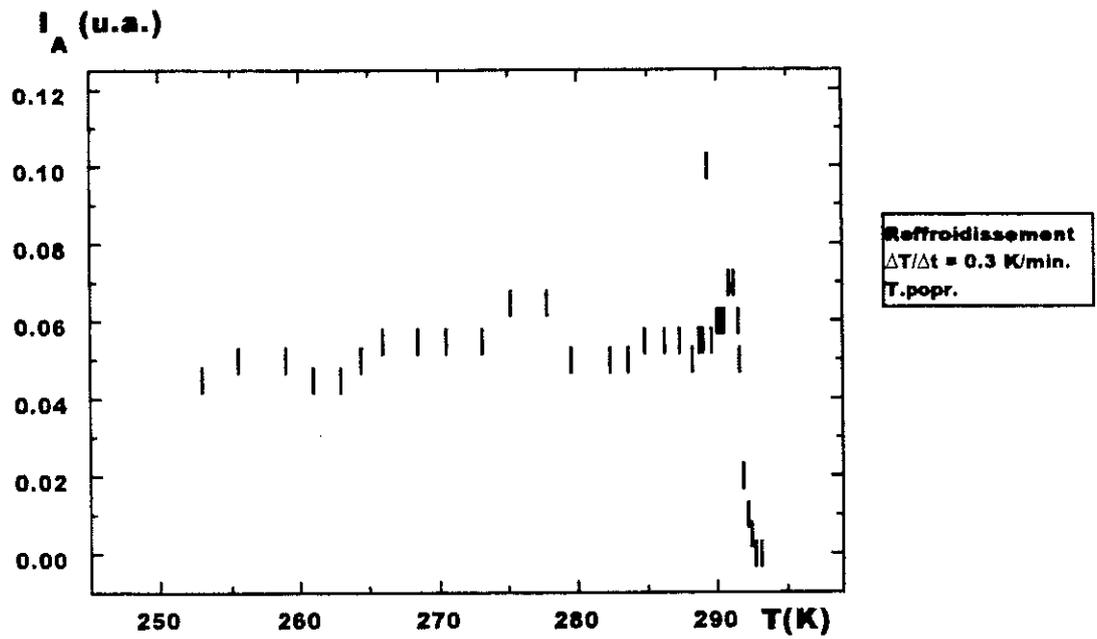


figure III.3.5b

Variation de l'intensité I_A en fonction de la température en refroidissant.

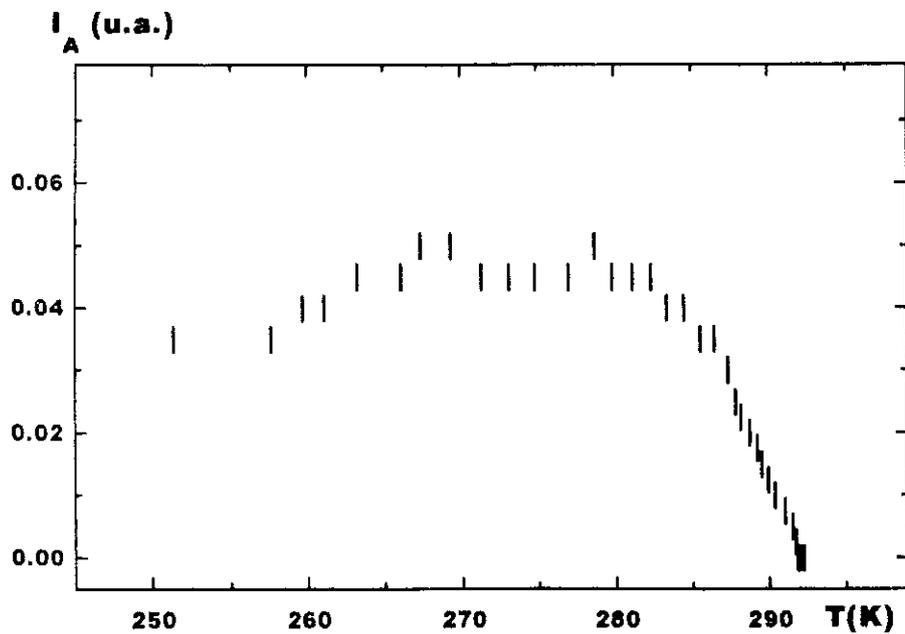


figure III.3.5c

Variation de l'intensité I_A en fonction de la température en chauffant.

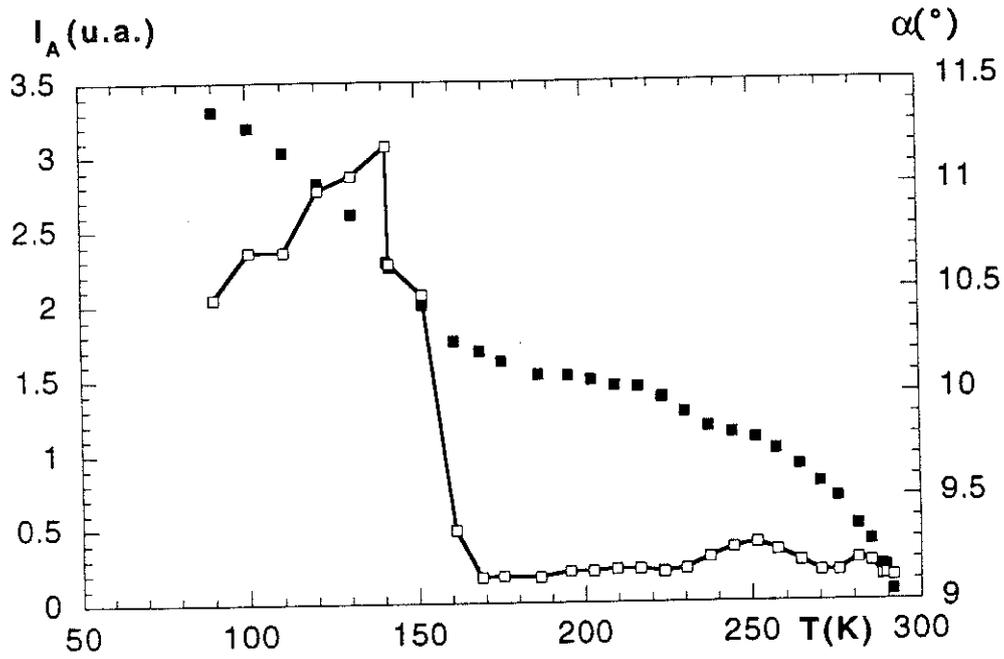


figure III.3.5d

L'intensité du rayon défléchi I_A et l'angle de déflexion α en fonction de la température. Les points blancs correspondent à l'intensité et les noirs à l'angle.

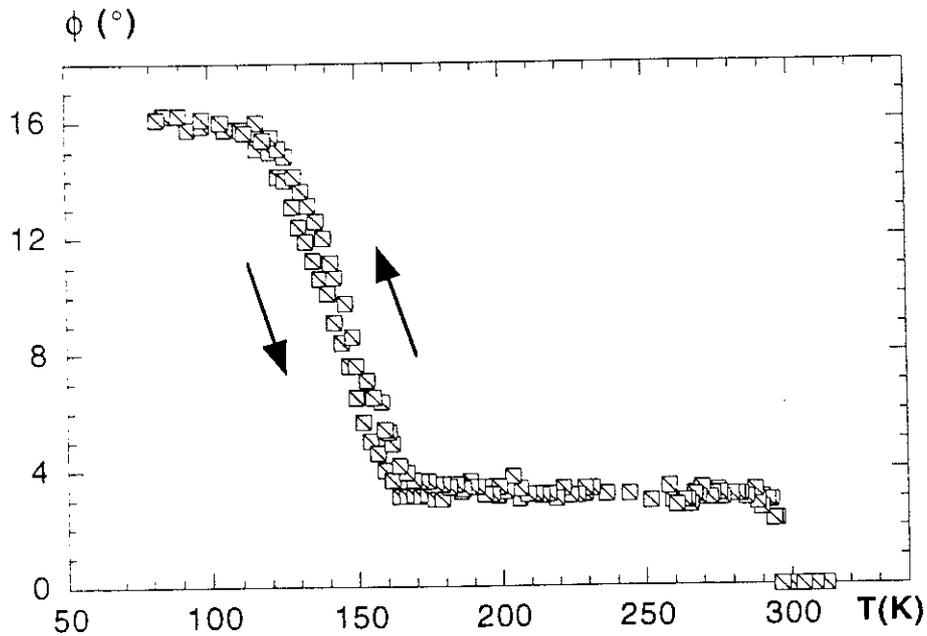


figure III.3.6

L'évolution de l'angle ϕ en fonction de la température. Les flèches montrent la direction du changement de température.

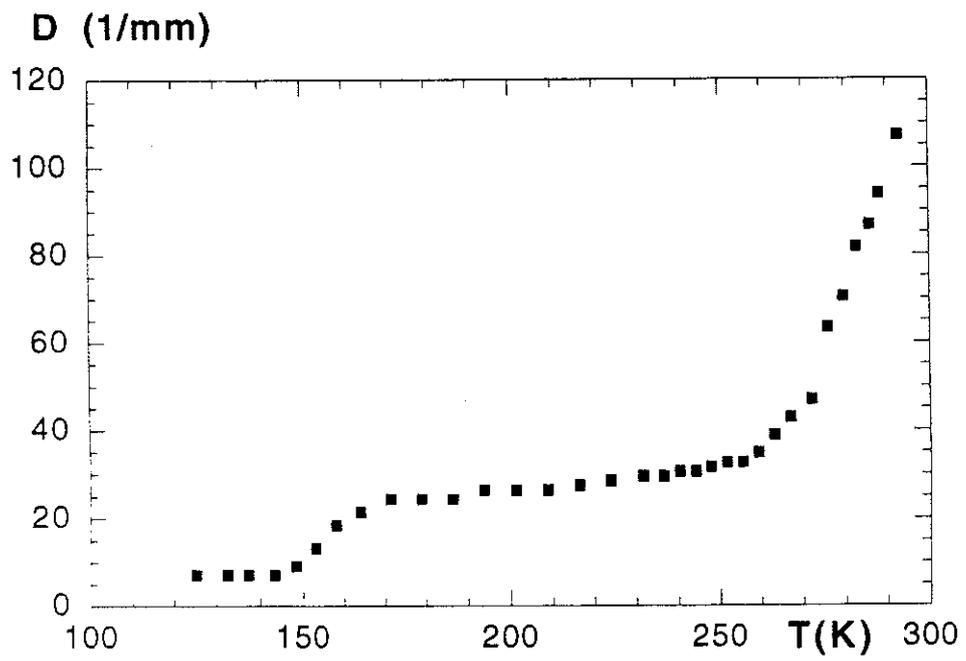


figure III.3.7

L'évolution du nombre des domaines en fonction de la température.
 D représente la densité des domaines par unité de largeur.

IV.

LA DEFLEXION, OUTIL D'ETUDE D'UN FERROELASTIQUE

L'absence de déflexion de la lumière ne permet pas de conclure sur les propriétés d'un matériau car l'éventuel cristal ferroélastique peut être monodomaine. Par contre la présence de la déflexion permet de progresser dans la compréhension des propriétés physiques et parfois de conclure comme ce chapitre en donne une illustration.

IV.1 DETECTION DES CHANGEMENTS DE SYMETRIE

La déflexion peut permettre de prévoir, ou de confirmer des changements de phase et aider à la connaissance des groupes de symétrie

- par son existence pour une lumière se propageant suivant un axe cristallographique déterminé,
- par la figure de déflexion qui révèle l'orientation ou les orientations possibles des parois de domaines. L'exemple de trois matériaux différents est proposé.

IV.1.1. *GMO*

Les propriétés ont été rappelées dans le premier chapitre. Au-dessus de $T_c = 432$ K, le cristal se trouve dans la phase paraélastique (et paraélectrique) avec une symétrie $\bar{1}42d$. A la température T_c , il devient ferroélastique-ferroélectrique (groupe $mm2$). Les plans de symétrie (100) et (010) perdus à la transition constituent les orientations permises des parois de domaine. C'est ce que l'on vérifie par déflexion comme illustré en figure IV,1,1 : aucune déflexion n'est observée pour des lumières se propageant suivant les axes tétragonaux a_1 et a_2 . Par contre, pour une lumière se propageant suivant c , une figure de déflexion apparaît pour une température inférieure à 432 K. Les figures

indiquent l'existence des deux familles de domaines près de la transition. A la température ambiante, pour des échantillons refroidis lentement, une seule orientation de parois est fréquemment observée comme cela a auparavant été noté dans les matériaux de ce type (25)

IV.1.2. APFA (FIGURE IV,1,2)

Les transitions dans APFA ont longtemps fait l'objet de supputations variées. Le chapitre V approfondit les propriétés de ce matériau. La déflexion donne des informations importantes : aucun phénomène n'est observé au-dessus de la température de transition ferroélastique de 293 K où se produit un changement de phase orthorhombique-monoclinique. La déflexion apparaît sous cette température pour une lumière se propageant suivant l'axe b avec deux directions possibles (les plans (100) et (001) perdus à la transition). D'ordinaire une orientation de paroi est très majoritaire voire exclusive dans l'échantillon. Les variations importantes des textures en domaines entre le refroidissement et le chauffage sont bien illustrées dans les courbes d'intensité du pinceau défléchi A (figures III,3,5b et c). On voit de même qu'aucun phénomène particulier ne se produit entre 250 et 260 K où des auteurs prévoient par erreur une transition. La transition à 170 K a nécessité plusieurs cycles thermiques pour conclure à l'aide de la déflexion. En effet, lors de refroidissements très lents, la texture en domaines se simplifie et il est possible d'atteindre cette température avec un échantillon monodomaine. Lorsque des parois subsistent, on peut constater que la déflexion demeure suivant b uniquement. Cela permet d'exclure une transition ferroélastique vers une symétrie triclinique. L'étude de cette transition est abordée plus en détail à la fin du présent chapitre et dans le chapitre V.

IV.1.3 AHSe

Le cas d'AHSe est encore plus intéressant. Au-dessus de $T_c^{(1)} = 417$ K le cristal est superionique et orthorhombique et aucune déflexion n'est observée.

Il devient ferroélastique sous cette température et monoclinique. L'apparition de la déflexion suivant l'axe orthorhombique c (figure IV,1,3) démontre la présence des domaines. La déflexion n'apporte aucune information supplémentaire sur la phase intermédiaire entre $T_c^{(2)} = 60$ K et $T_c^{(3)} = 250$ K. Par contre à $T_c^{(3)} = 250$ K on observe l'apparition de la déflexion suivant les trois axes

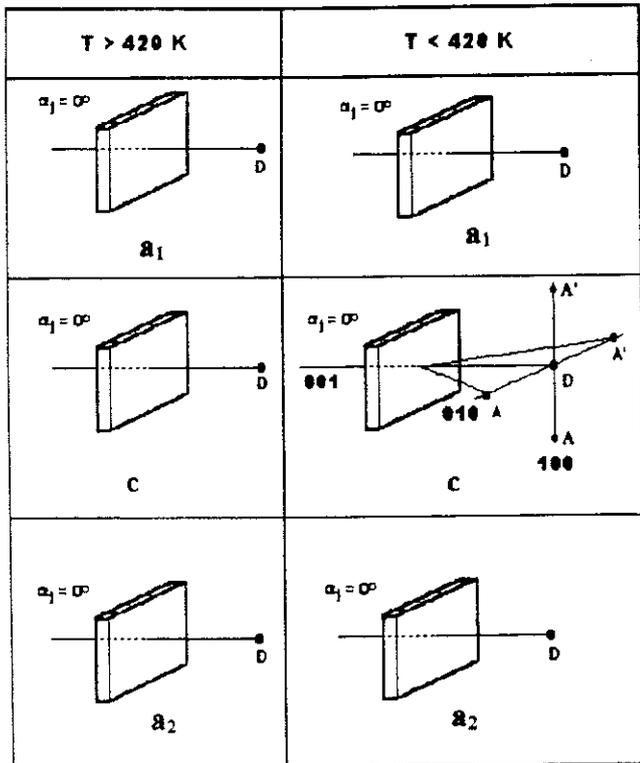


figure IV.1.1

Le schéma de l'apparition de la déflexion dans GMO. α_i est l'angle d'incidence. a_1 , a_2 et c correspondent aux directions cristallographiques et A, A', D représentent les rayons défléchis.

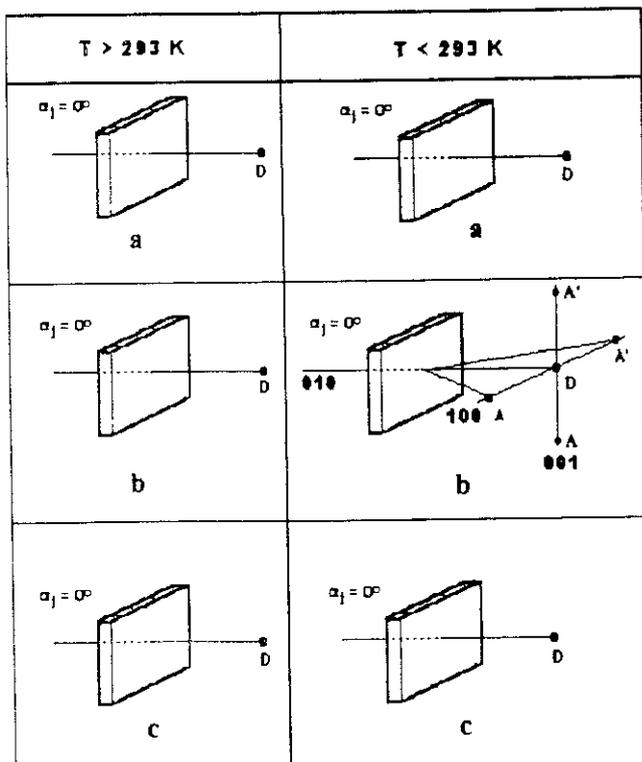


figure IV.1.2

Le schéma de l'apparition de la déflexion dans APFA. α_i est l'angle d'incidence. a , b et c correspondent aux directions cristallographiques et A, A', D représentent les rayons défléchis.

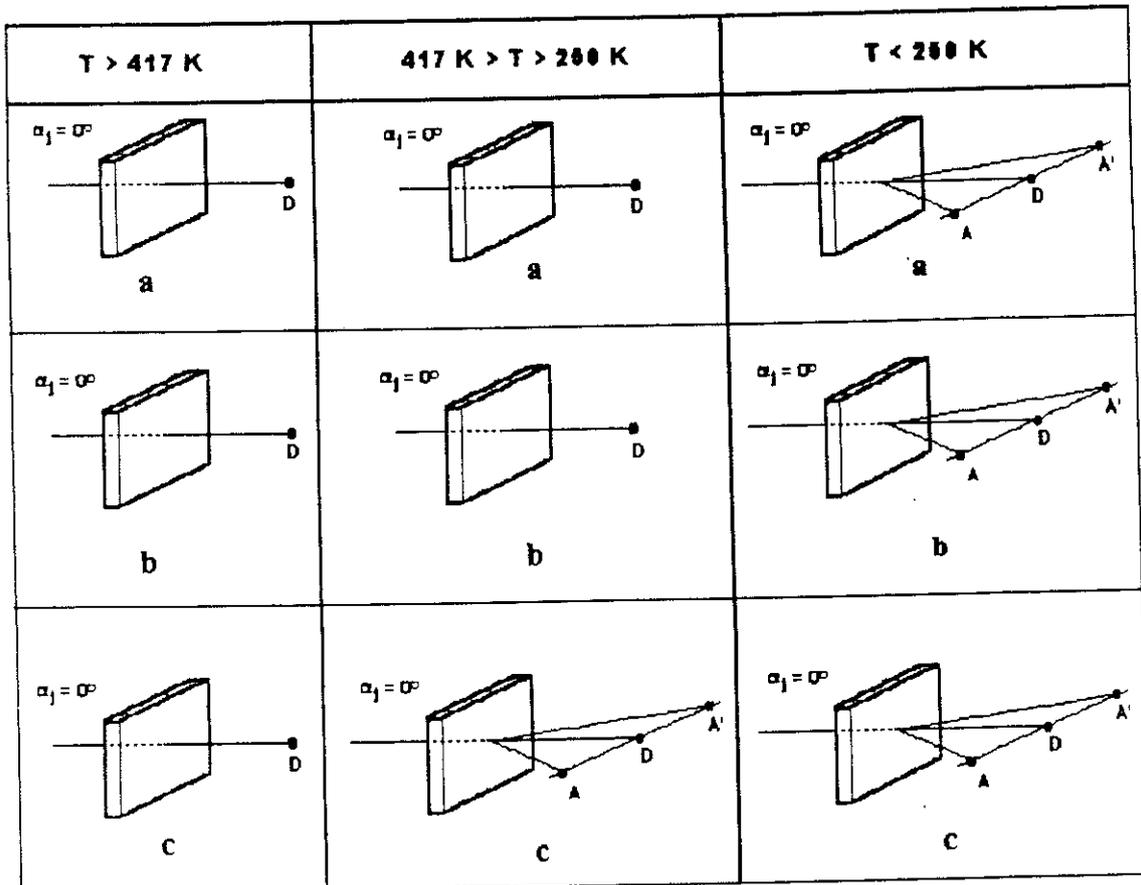


figure IV.1.3

Le schéma de l'apparition de la déflexion dans AHSe.
 α_i est l'angle d'incidence. a, b et c correspondent aux directions cristallographiques et A, A', D représentent les rayons défléchis.

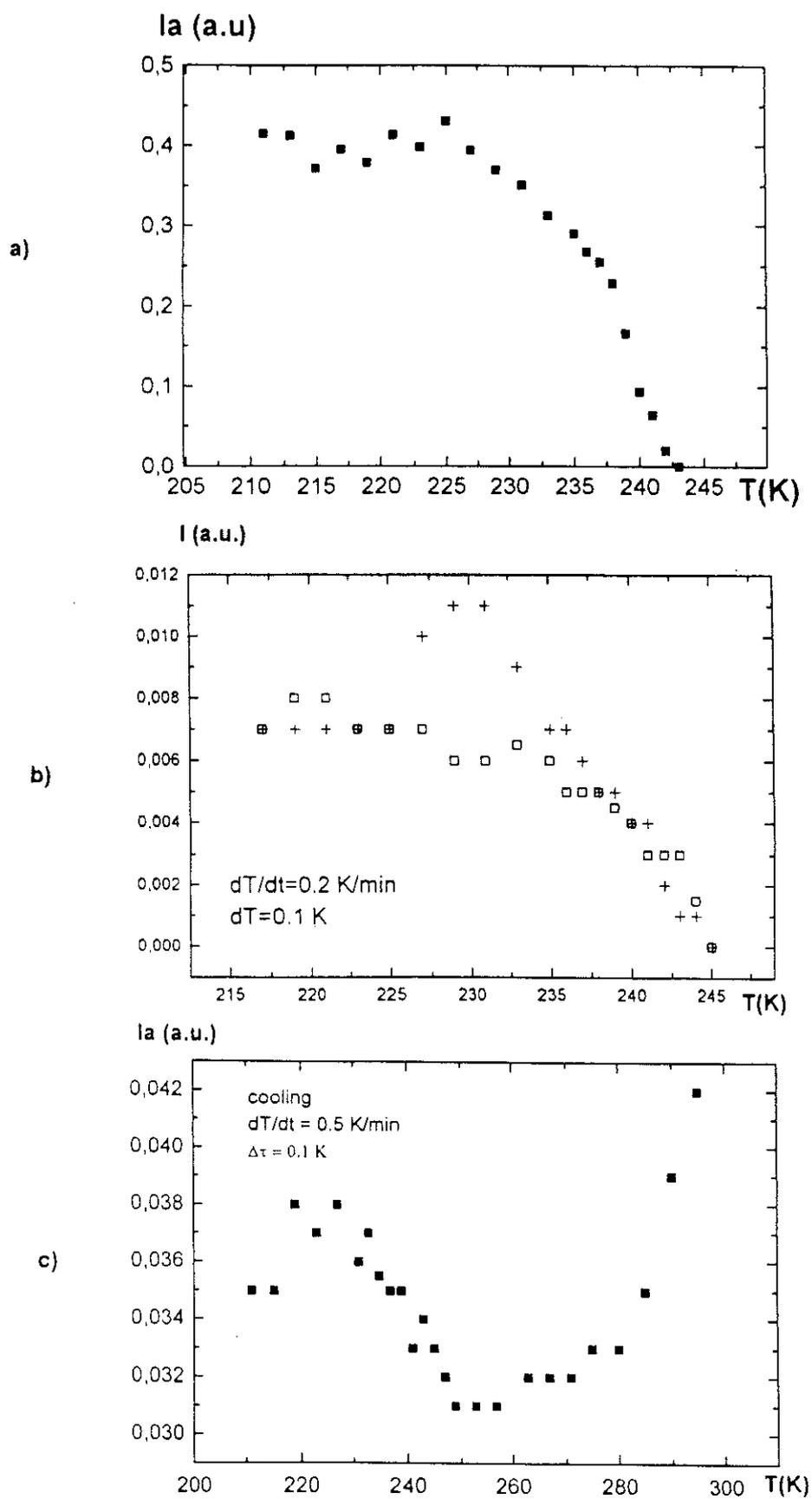


figure IV.1.4

L'intensité I_A du rayon A en fonction de la température dans :
 a) AHSe-a, chauffage b) AHSe-b, refroidissement-chauffage,
 c) AHSe-c. Dans la figure b) les carrés correspondent au chauffage et les croix au refroidissement.

orthorhombiques a, b et c (figure IV,1,3c). La symétrie triclinique a ainsi été démontrée. L'orientation des figures défléchies permet de connaître celle des parois de domaines, donc les éléments de symétrie perdus à la transition. La variation d'intensité des pinceaux A défléchis suivant les trois axes (figure IV,1,4) confirme le phénomène.

L'étude des angles de déflexion présentée en annexe V en fonction de l'angle d'incidence de la lumière sur le cristal, encore parcellaire montre que pour ce matériau la connaissance des indices lumineux et de leurs variations (la biréfringence) comme celle des positions d'extinction (ϕ), donc des propriétés optiques du cristal, sont encore insuffisantes.

IV.2 CORRELATION ENTRE LES VARIATIONS α (α_i), β (β_i) ET LA BIREFRINGENCE

Limitons notre étude au cas de l'APFA et à l'utilisation du modèle approché proposé dans le chapitre II. En outre, les résultats exploités sont volontairement limités aux valeurs d'angles d'incidence α_i faibles. Les relations du chapitre II reliant les angles de déflexion α et β en fonction de α_i s'écrivent, pour une lumière incidente tombant sur une plaquette perpendiculaire à l'axe b :

$$\alpha = \pm \arcsin \left[\frac{\operatorname{tg}^2 \phi + 1}{\left(\frac{n_z}{n_y}\right)^2 \cdot \operatorname{tg}^2 \phi + 1} \left(n_z^2 - n_y^2 + \frac{n_y^2}{n_x^2} \sin^2 \alpha_i \right) \right]^{1/2} \quad \text{pour } \alpha_i = 0 \quad (1)$$

$$\beta = \pm \arcsin \frac{n_x}{n_y} \left[\frac{\left(\frac{n_x}{n_y}\right)^2 \operatorname{tg}^2 \phi + 1}{\operatorname{tg}^2 \phi + 1} \cdot \sin^2 \alpha_i + n_y^2 - n_z^2 \right]^{1/2} \quad \text{pour } \alpha_i = 0 \quad (2)$$

α (α_i) donne pour toute valeur de α_i deux solutions alors que les solutions de β (α_i) n'existent que pour les valeurs de α_i supérieures à l'angle critique. Dans le

cas d'incidence nulle assez facile à obtenir expérimentalement, (1) et (2) s'écrivent :

$$\alpha = \pm \arcsin \left[\frac{\operatorname{tg}^2 \phi + 1}{\left(\frac{n_z}{n_y} \right)^2 \operatorname{tg}^2 \phi + 1} \cdot (n_z + n_y) \Delta n_b \right]^{1/2} \quad \text{pour } \alpha_i = 0$$

$$\beta = \pm \arcsin \frac{n_x}{n_y} \left[(n_y + n_z) \Delta n_b \right]^{1/2} \quad \text{pour } \alpha_i = 0$$

La forme de β ($\alpha_i = 0$) est clairement indépendante de ϕ . Les formules approchées, en tenant compte du fait que $\Delta n \ll n$, donnent pour $\sin^2 \alpha$ et $\sin^2 \beta$

$$\begin{aligned} \sin^2 \alpha = & 2 n_y \Delta n_b + \Delta n_b^2 \cdot \frac{1 - 3 \operatorname{tg}^2 \phi}{1 + \operatorname{tg}^2 \phi} + 4 \frac{\Delta n_b^3}{n_y} \frac{\operatorname{tg}^2 \phi (\operatorname{tg}^2 \phi - 1)}{(1 + \operatorname{tg}^2 \phi)^2} \\ & + \frac{\Delta n_b^4}{n_y^2} \frac{\operatorname{tg}^2 \phi (7 \operatorname{tg}^2 \phi - 1)}{(1 + \operatorname{tg}^2 \phi)^2} + \varepsilon' (\Delta n_b^5, n_y, \phi) \end{aligned}$$

$$\sin^2 \alpha = 2 n_y \cdot \Delta n_b + \varepsilon (\Delta n_b, n_y, \phi) \quad (3)$$

et

$$\sin^2 \beta = 2 n_x \cdot \Delta n_b + \varepsilon'' (\Delta n_b, n_y, \phi) \quad (4)$$

Donc dans le cadre de l'approximation (chapitre II), $\sin^2 \beta$ est au premier ordre indépendant de ϕ ; $\sin^2 \alpha$ varie peu en fonction de ϕ comme illustré par la figure

IV,2.1. Ainsi, au premier ordre, $\sin^2 \alpha$ est pratiquement proportionnel à la biréfringence Δn_b . La variation de la biréfringence Δn_b a été effectuée par la méthode de Sénarmont pour vérifier la relation (3). Cette méthode très précise exige toutefois un positionnement précis des axes neutres de la lame quart d'onde (parallèles aux axes de l'indicatrice). Il faut compenser la modification éventuelle de ϕ avec la température. L'oubli de cette précaution de base est d'ailleurs à l'origine de nombreux résultats publiés inutilisables dans divers

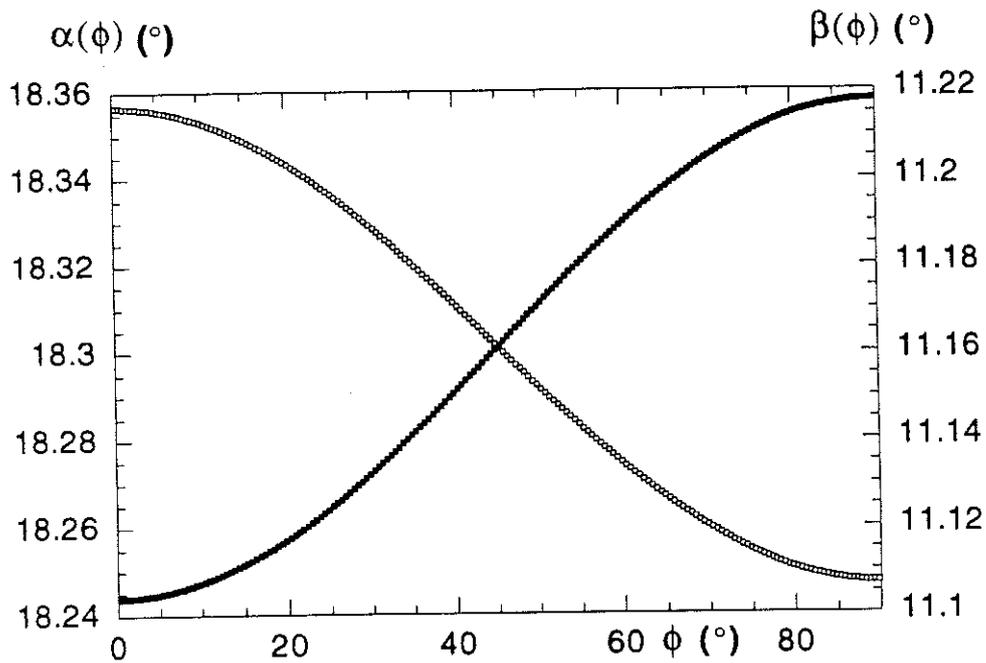


figure IV.2.1

Les angles de déflexion α et β en fonction de l'angle entre des indicatrices ϕ . L'angle d'incidence $\alpha_i = 15^\circ$. Les points noirs représentent β et les blancs représentent α .

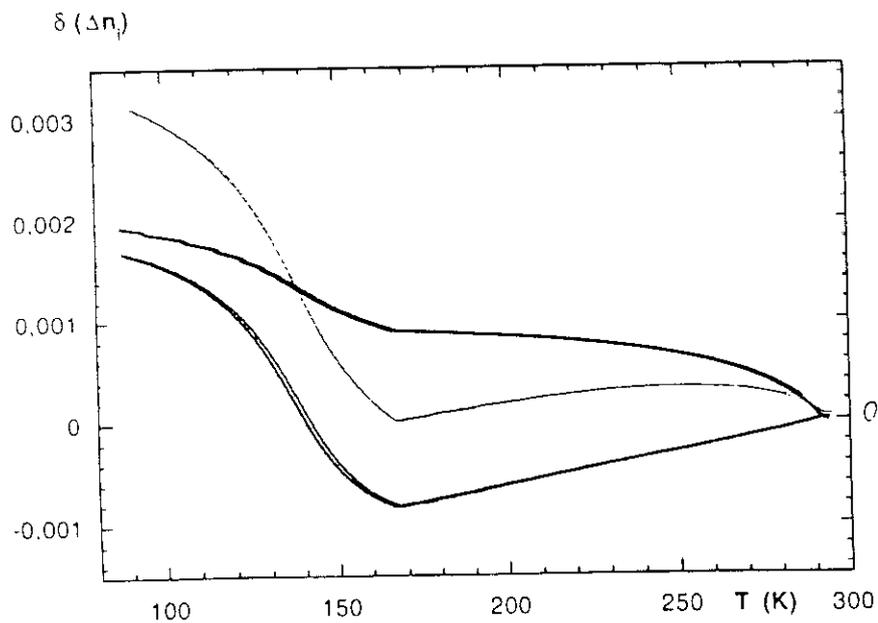


figure IV.2.2

Variation de la biréfringence $\delta(\Delta n_i)$ en fonction de la température dans les trois directions orthorhombiques (APFA). i correspond à a, b, c comme indiqué sur les courbes.

matériaux.

La figure IV,2,2 présente les résultats des mesures de variation de birefringence en fonction de la température $\delta\Delta n_a$, $\delta\Delta n_b$, $\delta\Delta n_c$ (pour les lumières se propageant suivant les trois directions a, b et c respectivement). La courbe en trait plein permet de vérifier la relation évidente $\delta\Delta n_a = \delta\Delta n_c + \delta\Delta n_b$. On observe un léger décalage par rapport aux résultats expérimentaux sous 140 K, c'est à dire dans un intervalle de température où ϕ varie notablement (de 3° à 17°) et où il nous a été difficile de compenser l'effet cité antérieurement.

Une attention particulière a été portée à la variation de Δn_b tant lors du refroidissement que lors du réchauffement. La bonne reproductibilité du résultat (figure IV,2,3) démontre d'une part la qualité de nos mesures, d'autre part le rôle fondamental que $\delta(\Delta n_b)$ joue comme paramètre physique. Il faut en effet rappeler que le signe de $\frac{\partial T}{\partial t}$ modifie de nombreuses propriétés comme on le verra au chapitre V.

La figure IV,2,4 compare les résultats obtenus pour $\sin^2\alpha$ et pour Δn_b en fonction de la température.

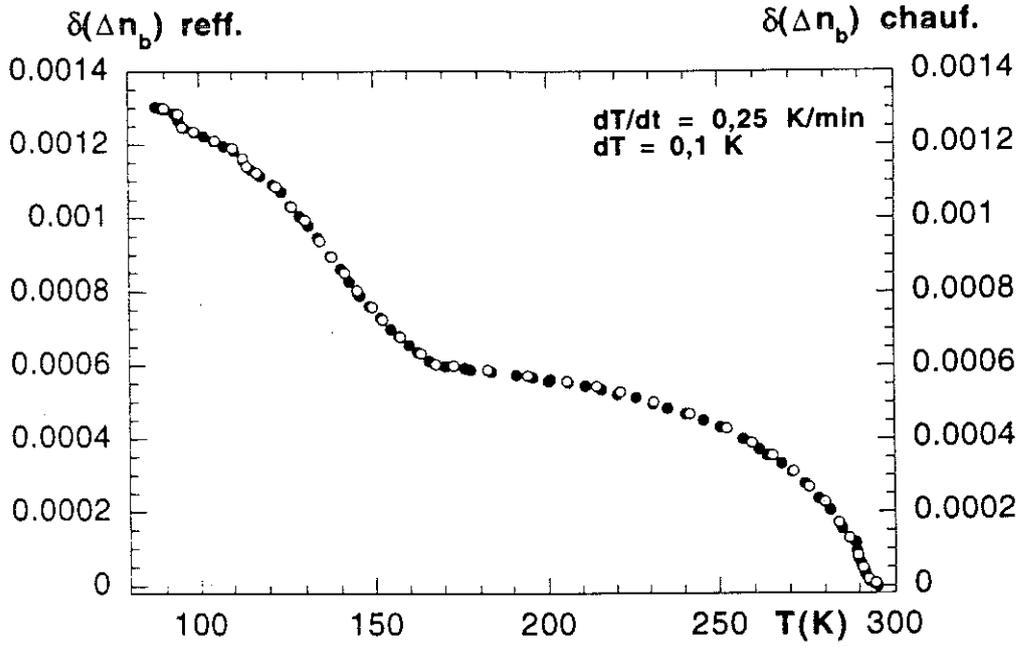


figure IV.2.3

Variation de la birefringence $\delta\Delta n_b$ en fonction de la température dans APFA. Les points noirs correspondent au refroidissement, les blancs au chauffage.

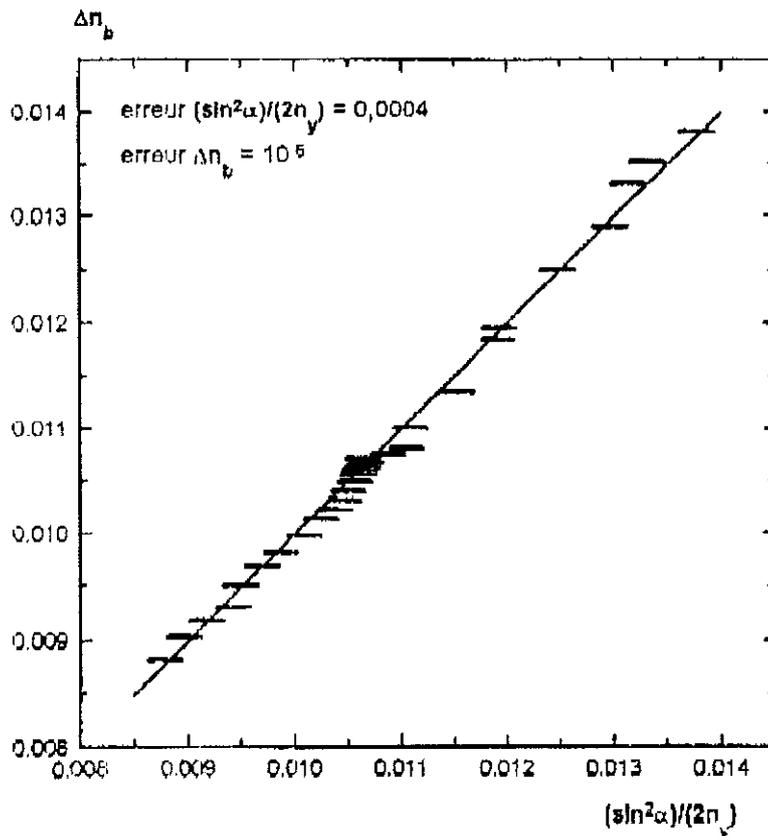


figure IV.2.4

variation de la biréfringence $\delta(\Delta n)$ en fonction de sinus carré de l'angle de déflexion α .

V.**PROPRIETES DE L'APFA****V.1 INTRODUCTION**

Le cristal de pentafluoroantimonate d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SbF}_5$ (APFA) a été plus particulièrement étudié en couplant les mesures de déflexion et celles d'autres propriétés optiques, diélectriques. Nous décrivons dans ce chapitre ces résultats et les conclusions obtenues (44).

Outre les résultats décrits dans le premier chapitre, il existe un certain nombre d'autres résultats de l'APFA tels des mesures dilatométriques (17) qui montrent des anomalies à 292 K, 170 K environ et environ 140 K. De même, des mesures diélectriques et calorifiques (8) confirment les anomalies à 140 K, 170 K et 292 K (pour des mesures diélectriques effectuées à 9 GHz). Mais certains résultats se contredisent ou sont réalisés avec des reproductibilités insatisfaisantes. L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de clarifier les propriétés physiques de l'APFA et de mieux comprendre les phénomènes. Pour ce faire, des mesures optiques et diélectriques ont été effectuées avec observations optiques simultanées sur des échantillons en forme de plaquettes perpendiculaires aux trois directions orthorhombiques a, b, c. Une grande attention a été portée à la préparation des échantillons, à leur histoire et aux aspects thermiques (précision des mesures et vitesse de changement de la température). Les aspects expérimentaux sont décrits dans l'annexe III.

V.2 PROPRIETES DIELECTRIQUES ET OBSERVATION DES DOMAINES

Les mesures diélectriques sont effectuées en mesurant la capacité d'un échantillon et son angle de pertes ($\text{tg } \delta$).

Les valeurs des constantes diélectriques relatives (sans dimension) en sont déduites avec

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E}, \quad \varepsilon \text{ tenseur}$$

qui devient dans le système d'axes principaux

$$D_a = \varepsilon_0 \varepsilon_a E_a, \quad D_b = \varepsilon_0 \varepsilon_b E_b, \quad D_c = \varepsilon_0 \varepsilon_c E_c$$

avec

$$\varepsilon_j = \varepsilon'_j - i\varepsilon'' \quad \text{et} \quad \varepsilon''_j = \text{tg } \delta \varepsilon'_j$$

les résultats présentés correspondent à ε'_j (constante diélectrique) et ε''_j (constante de pertes). Ils ont été obtenus avec des champs électriques de mesure de 10^{-1}V.cm^{-1} à 4 k Hz.

V.2.1 ETUDES SUIVANT LA DIRECTION CRISTALLOGRAPHIQUE *a*

Les résultats sont représentés sur la figure V,2,1* . La transition à 293 K apparaît clairement sur la courbe $\varepsilon'_a(T)$. A la même température, seule une modification de pente est observée dans la variation $\varepsilon''_a(T)$. Au-dessous de 293 K, les valeurs de ε'_a et ε''_a diminuent lentement. De faibles corrélations avec la vitesse de refroidissement et la texture en domaines sont observées. A partir de 170 K environ, des cassures peuvent apparaître. Elles se produisent toujours à des températures supérieures à 150 K même si le refroidissement est effectué très régulièrement et lentement. Les cassures sont créées dans le plan orthorhombique (010) ce qui prouve l'existence de fortes contraintes de cisaillement dans ce plan. Les constantes ε'_a et ε''_a diminuent plus rapidement lorsque T est inférieure à 169 K. Les variations $\varepsilon'_a(T)$ et $\varepsilon''_a(T)$ lors de réchauffements sont beaucoup plus reproductibles que celles observées lors des refroidissements. Pendant les expériences, les observations ne permettent pas d'observer de domaines entre polariseur et analyseur croisés. Les positions d'extinction restent inchangées en température et correspondent aux axes orthorhombiques *b* et *c*.

* (Courbes réalisées à une vitesse de refroidissement de 0,3 K/min)

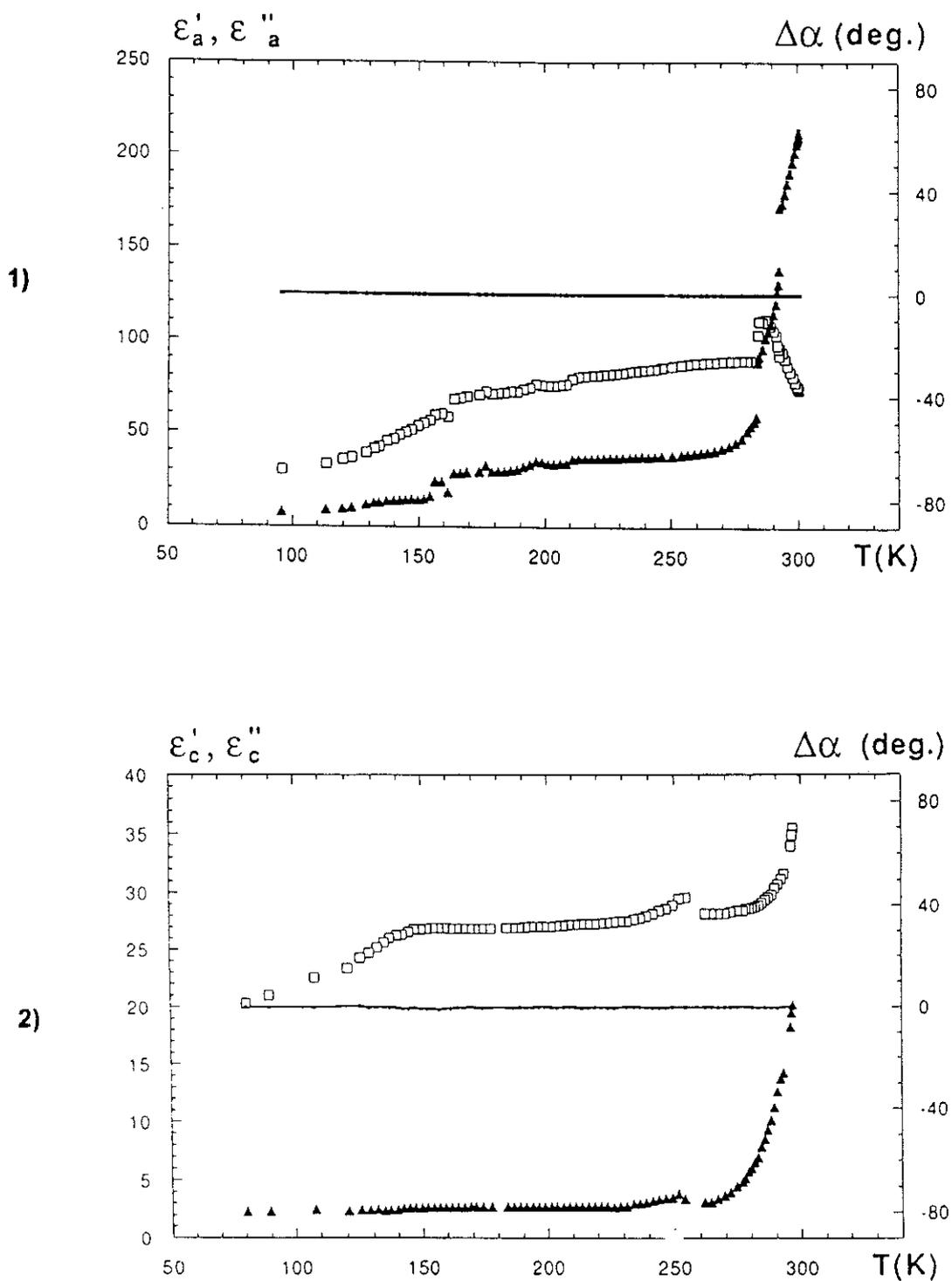


figure V.2.i

Variations des constantes diélectriques ϵ'_i et des pertes ϵ''_i en fonction de la température. 1 - suivant la direction a et 2 - suivant c. Les points blancs correspondent à ϵ'_i et les points noirs à ϵ''_i

On constate que la position angulaire des positions d'extinction ($\Delta\alpha$) ne varie pas avec la température

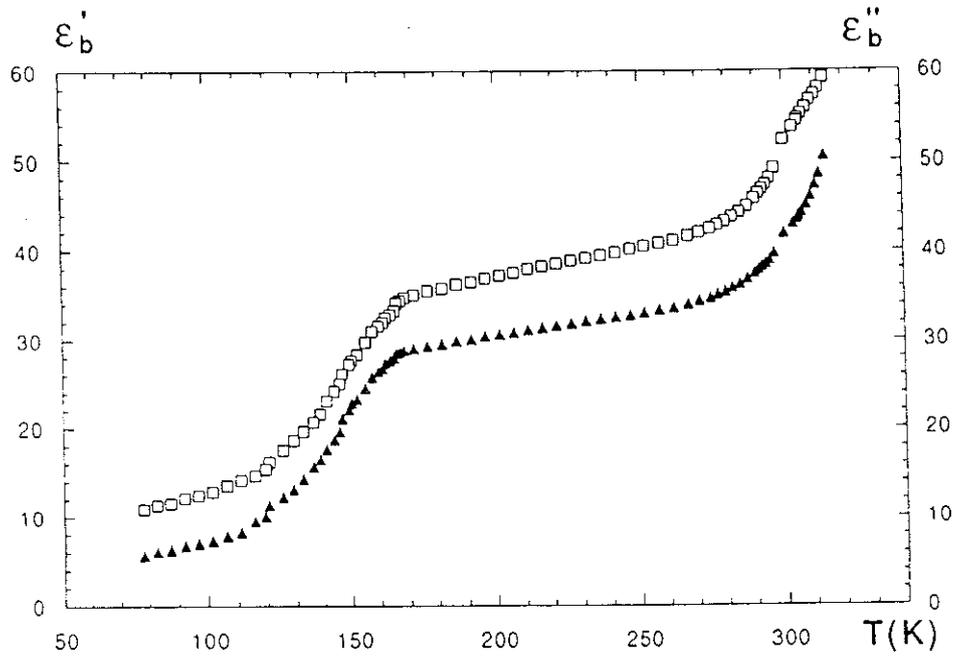


figure V.2.3

Variation des constantes diélectrique ϵ'_i et des pertes ϵ''_i en fonction de la température suivant le direction **b**. Les points blancs correspondent à ϵ'_i et les points noirs à ϵ''_i .

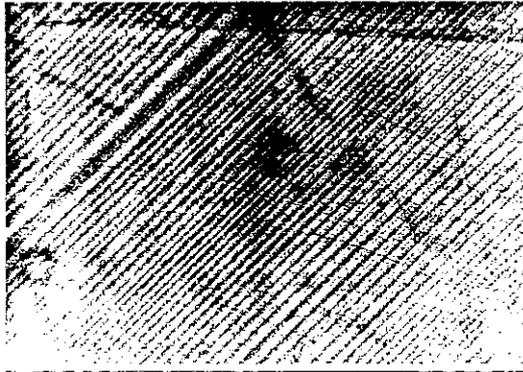
V.2.2. ETUDES SUIVANT LA DIRECTION C (PLAQUETTES PERPENDICULAIRES A C)

La figure V,2,2 donne les résultats concernant $\epsilon'_c(T)$, $\epsilon''_c(T)$ et les positions d'extinction ($\Delta\alpha$) dans les mêmes conditions que précédemment (refroidissement à une vitesse de 0,3 K/min). Les valeurs de ϵ'_c et ϵ''_b diminuent avec la température entre 300 K et 260 K sans anomalie vers 293 K. On constate une très légère anomalie peu reproductible à 253 K qui correspond aux molécules d'eau incluses. La forme des courbes $\epsilon'_c(T)$ et $\epsilon''_c(T)$ ne varie pas d'un cycle thermique à un autre. Au-dessous de 230 K, la valeur de ϵ''_c reste constante alors que l'on observe une chute notable de ϵ'_c entre 170 K et 90 K. Des cassures apparaissent très fréquemment dans cet intervalle de température dans le plan (010) ce qui confirme les observations effectuées sur les plaquettes perpendiculaires à a. De la même façon, aucun autre phénomène n'apparaît entre polariseur et analyseur croisés, les positions d'extinctions ($\Delta\alpha$) restant suivant les axes a et b sur tout l'intervalle de température.

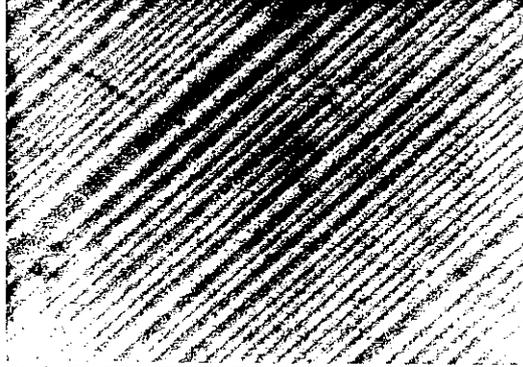
V.2.3. ETUDES SUIVANT LA DIRECTION b

La variation de $\epsilon'_b(T)$ et $\epsilon''_b(T)$ lors du refroidissement dans les mêmes conditions que pour les plaquettes a et c ($\frac{\partial T}{\partial t} = 0,3 \text{ K/min}$) est présentée figure V,2,3. Seules des modifications de pente des courbes accompagnent à 292 K l'apparition des domaines ferroélastiques. Il existe une corrélation évidente entre les propriétés diélectriques et la texture en domaines comme l'illustre la comparaison de la figure V,2,3, des photographies de la figure V,2,4 et la densité de domaines en fonction de la température (figure V,2,5). Le nombre de domaines (comme ϵ'_b et ϵ''_b) diminue notablement entre 293 K et 260 K. La structure en domaines à 169 K dépend de l'histoire thermique (de la vitesse de refroidissement) mais ne comprend d'ordinaire qu'une vingtaine de domaines par millimètre et une seule orientation de parois. Lorsque T diminue sous 169 K, le nombre de domaines se réduit à nouveau et le cristal est monodomaine à 90 K si $\frac{\partial T}{\partial t}$ est inférieur ou égal à 0,1 K/min. Les valeurs de ϵ'_b et ϵ''_b diminuent également notablement avec la température. Pour illustrer l'importance de $\frac{\partial T}{\partial t}$ la

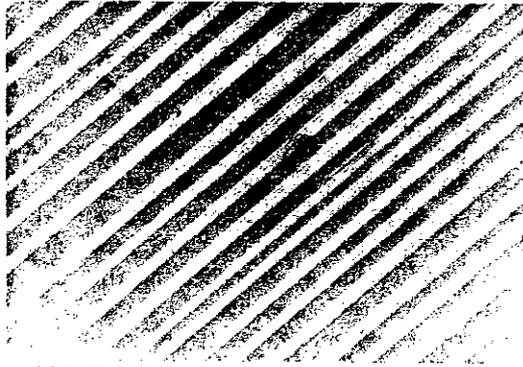
$T = 288,05 \text{ K}$



$T = 287,30 \text{ K}$



$T = 282,80 \text{ K}$



$T = 277,45 \text{ K}$

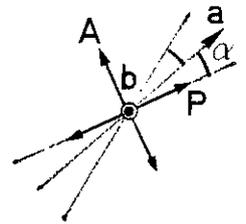
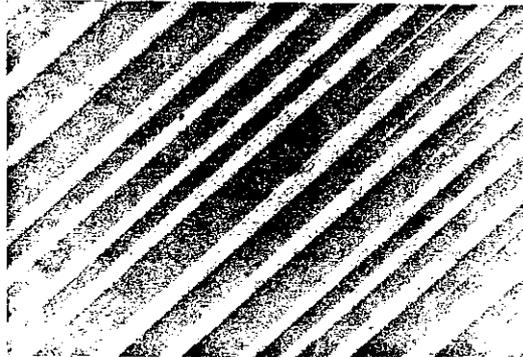


figure V.2.4

L'évolution de la structure en domaines en fonction de la température.
a et b correspondent aux directions cristallographiques

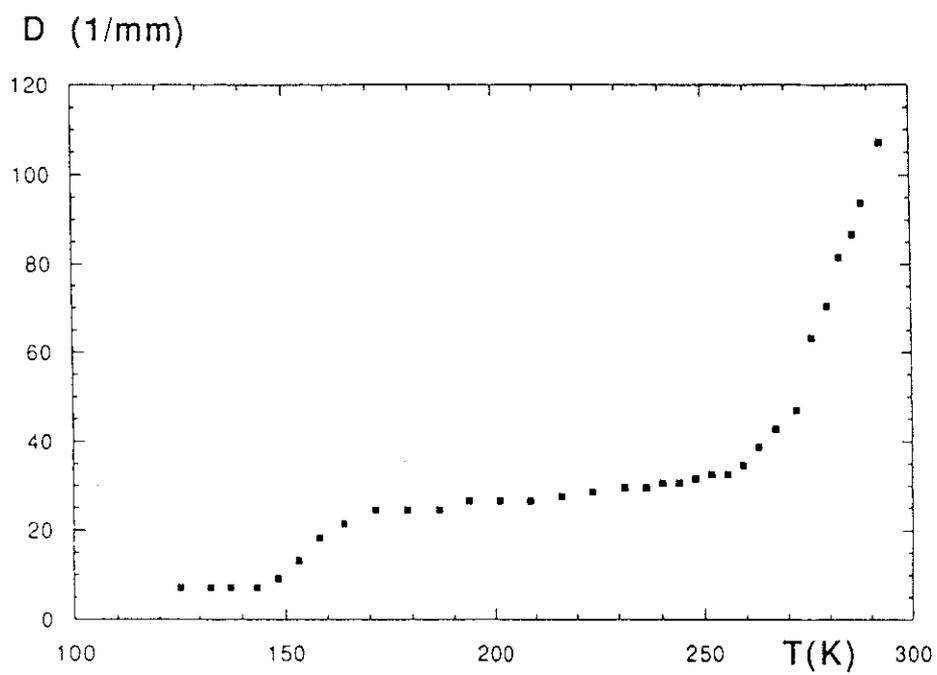


figure V.2.5

Variation du nombre des domaines en fonction de la température décroissante. D représente la densité de domaines par unité de largeur.

figure V,2.6 représente les variations de $\varepsilon'_b(T)$ et $\varepsilon''_b(T)$ avec $\left|\frac{\partial T}{\partial t}\right| = 0,2 \text{ K/min}$ lors d'un refroidissement (V,2,6a) et d'un réchauffement (V,2,6b). Il est mis en évidence la grande importance de $\left|\frac{\partial T}{\partial t}\right|$ lors du refroidissement (0,3 K/min figure V,2,3 et 0,2 K/min figure V,2,6a). Par ailleurs les valeurs de $\varepsilon'_b(T)$ et $\varepsilon''_b(T)$ sont à une température donnée, plus élevées lors du refroidissement que lors du réchauffement comme déjà observé dans d'autres ferroélastiques (45) (46). Un autre phénomène est illustré par les figures V,2,6 : la texture en domaines change parfois brusquement entre 130 K et 169 K, ce qui explique les sauts observés dans $\varepsilon'_b(T)$. Cela peut se produire également lors du réchauffement si $\left|\frac{\partial T}{\partial t}\right|$ n'a pas été suffisamment faible pour que l'état monodomaine soit obtenu à la température la plus basse du cycle thermique.

Les résultats précédents permettent de comprendre la variété des résultats publiés antérieurement (propriétés diélectriques, calorifiques...) : l'obtention à une température donnée de la structure en domaines d'équilibre nécessite un temps (qui varie avec cette température). Toute variation trop rapide de T induit des situations de trempe comme déjà observé dans d'autres ferroélastiques (45) (46) avec des états métastables. D'ailleurs l'observation entre polariseur et analyseur croisés permet de mettre en évidence les contraintes entre parois avant réarrangements.

Un phénomène très intéressant peut être observé à 145 K comme illustré figure V,2,7 : les polariseurs croisés sont, comme illustré figure V,2,7 : les polariseurs croisés sont situés dans trois positions différentes par rapport aux positions d'extinction. Deux d'entre elles permettent l'obtention d'un très bon contraste entre les deux types de domaines, alors que la troisième conduit au même niveau de gris quels que soient les domaines. Dans toutes les situations, les parois de domaines, dans un intervalle d'environ deux degrés autour de 145 K, deviennent brillantes. Les luminosités de parois sont plus ou moins intenses et varient par déplacement longitudinal dans la paroi. Le phénomène existe aussi bien lors des refroidissements que lors des réchauffements du cristal.

V.3 PROPRIETES OPTIQUES ET DEFLEXION

Les positions d'extinction ont été mesurées pour une lumière se propageant

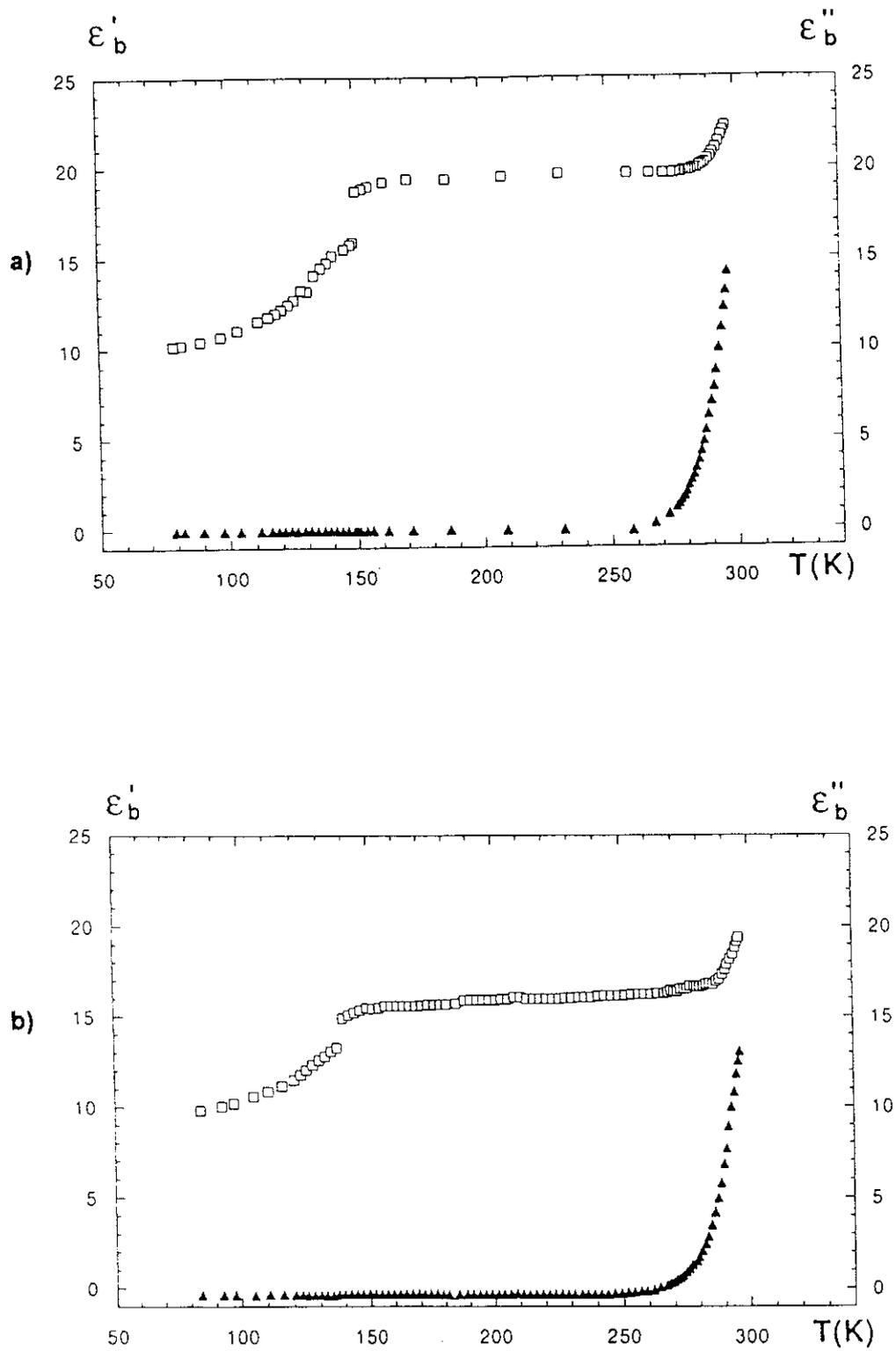


figure V.2.6

Variation des constantes diélectrique ϵ'_i et des pertes ϵ''_i en fonction de la température suivant b. a) refroidissement, b) chauffage. Les points blancs correspondent à ϵ'_i et les points noirs à ϵ''_i .

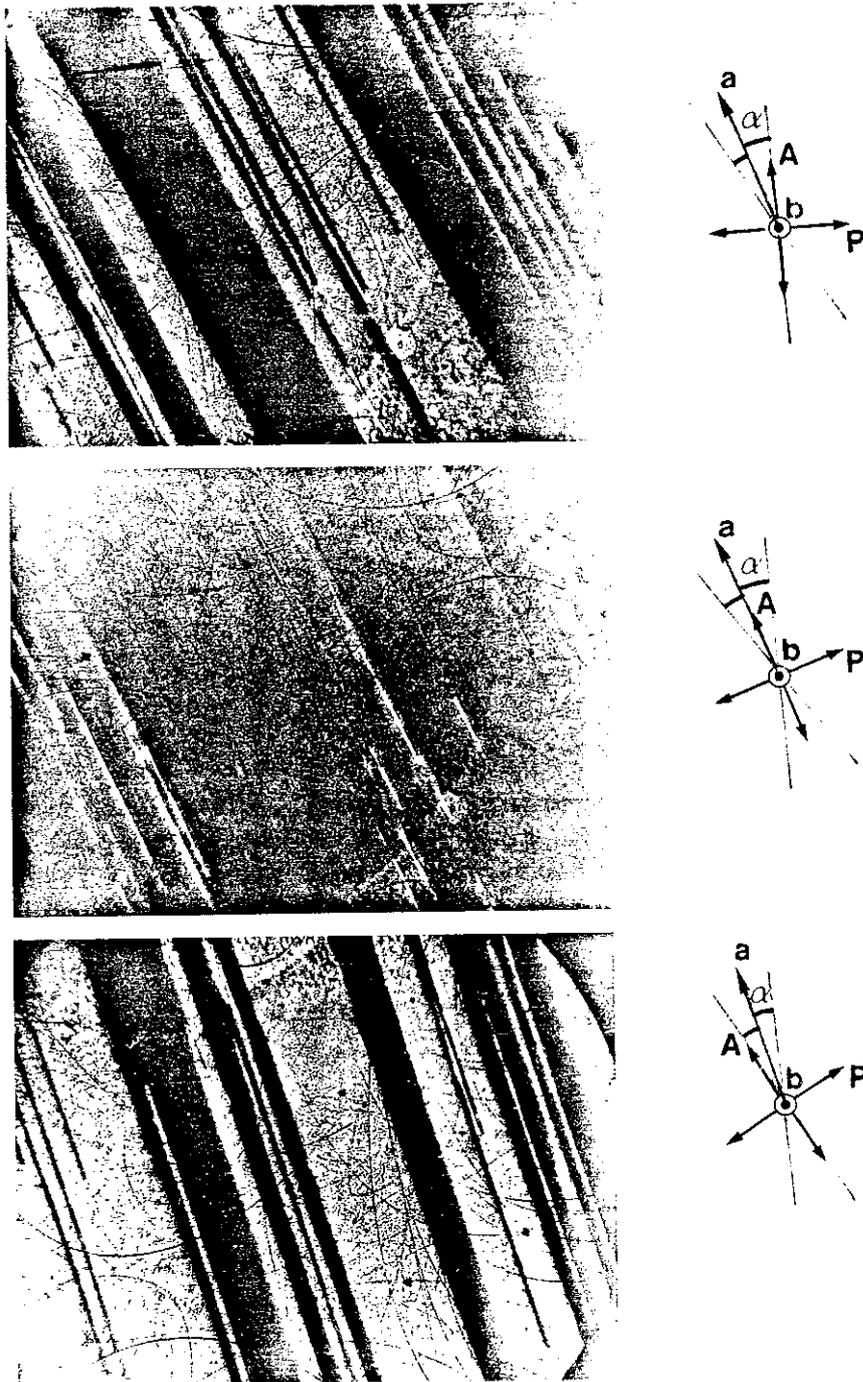


figure V.2.7

Photographies illustrant le phénomène de parois lumineuses. P représente la direction d'un polariseur par rapport aux axes cristallographiques a et b .

suivant l'axe b , comme cela fut réalisé suivant les axes a et c . L'angle ϕ entre les positions d'extinction et les axes orthorhombiques a et c , qui est l'angle défini au chapitre II est évidemment nul dans la phase orthorhombique. Sa variation avec la température est donnée figure V,3,1 : ϕ augmente quand T diminue entre 293 K et 280 K où sa valeur est de 3° environ, il varie peu jusqu'à 169 K. Au-dessous de 169 K, ϕ augmente de façon significative pour se stabiliser à des valeurs de 16° environ sous 110 K. ϕ reste ensuite à une valeur pratiquement constante jusqu'à 80 K. La forme des courbes $\phi(T)$ est la même lors du refroidissement et lors du réchauffement, mais on observe souvent une translation en température. Dans ce cas la valeur de ϕ est plus élevée pendant le refroidissement ce qui supprime l'explication possible d'un hystérésis thermique dû à une transition du premier ordre.

La figure V,3,2 rappelle la variation de biréfringence présentée au chapitre IV, dont la mesure est d'une très grande reproductibilité (quel que soit $\frac{\partial T}{\partial t}$). La figure V,3,3 présente à nouveau les résultats de déflexion concernant le rayon A pour la variation de l'angle de déflexion d'une part, et la répartition du pic d'intensité (en α) de cet angle pour un angle d'incidence nul d'autre part.

V.4 LES TRANSITIONS DE L'APFA

Utilisons les résultats obtenus pour conclure en ce qui concerne les diverses transitions et les phénomènes qui leur sont liés dans l'APFA.

V.4.1 TRANSITION A 293 K

Cette transition est maintenant reconnue par tous les auteurs comme ferroélastique $Cmcm \longrightarrow C_{2c}$ (11). Notre travail apporte quelques compléments. L'évolution du nombre de domaines avec la température peut être exploitée pour confirmer l'ordre de la transition. Si le modèle développé antérieurement par d'autres auteurs et rappelé en annexe IV est utilisé, la dépendance du nombre de domaines sous la forme

$$N \propto \exp \left[- \frac{b |T - T_c|^{3/2}}{T} \right] \quad (2)$$

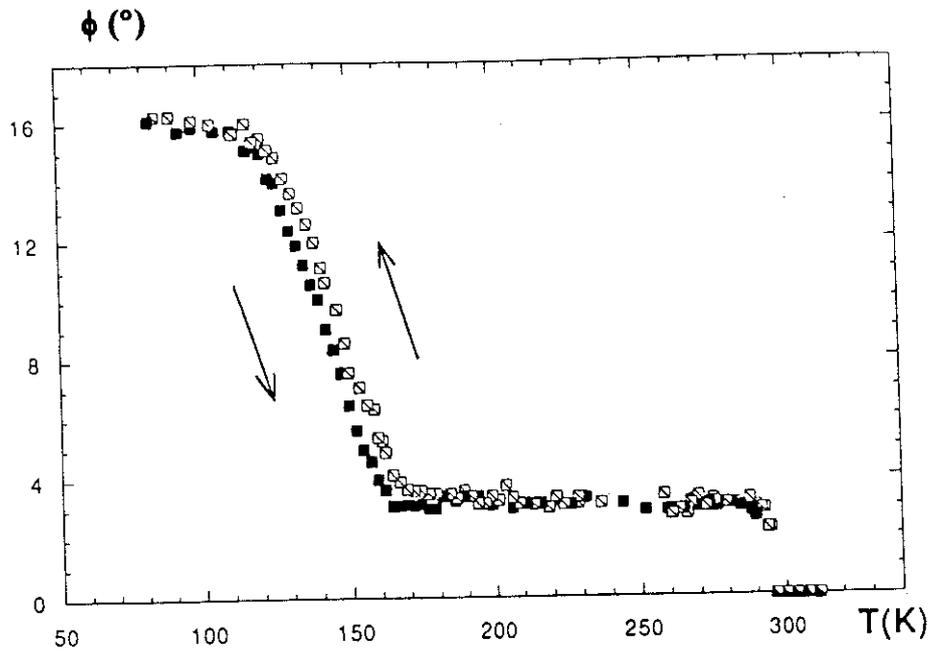


figure V.3.1

Variation de l'angle ϕ en fonction de la température.

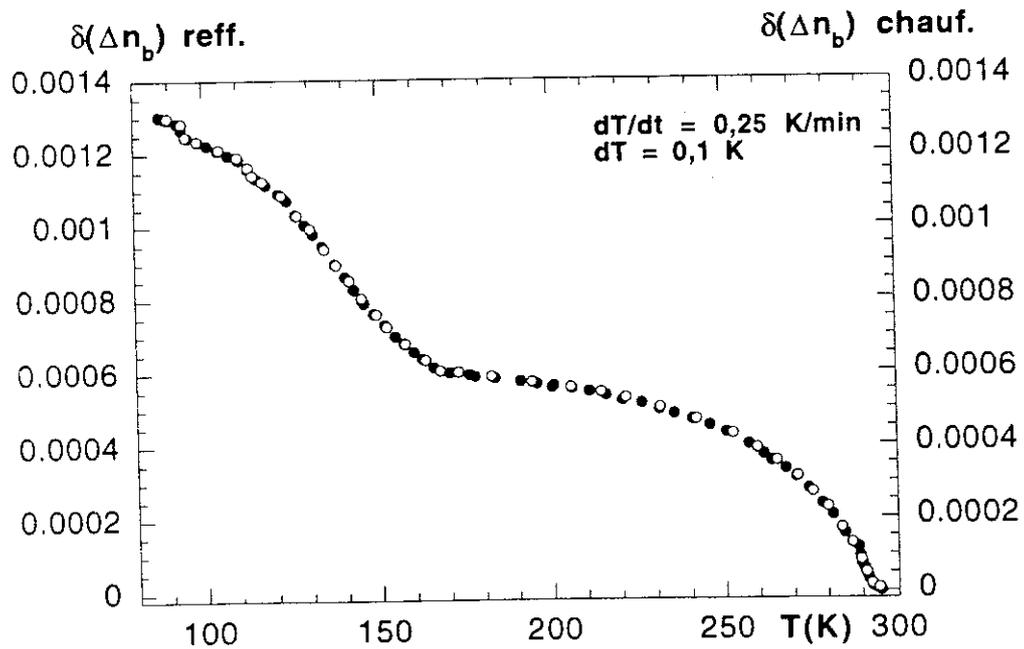


figure V.3.2

variation de la biréfringence $\delta(\Delta n)$ en fonction de température.
Les points noirs correspondent au refroidissement, les blancs -
au chauffage.

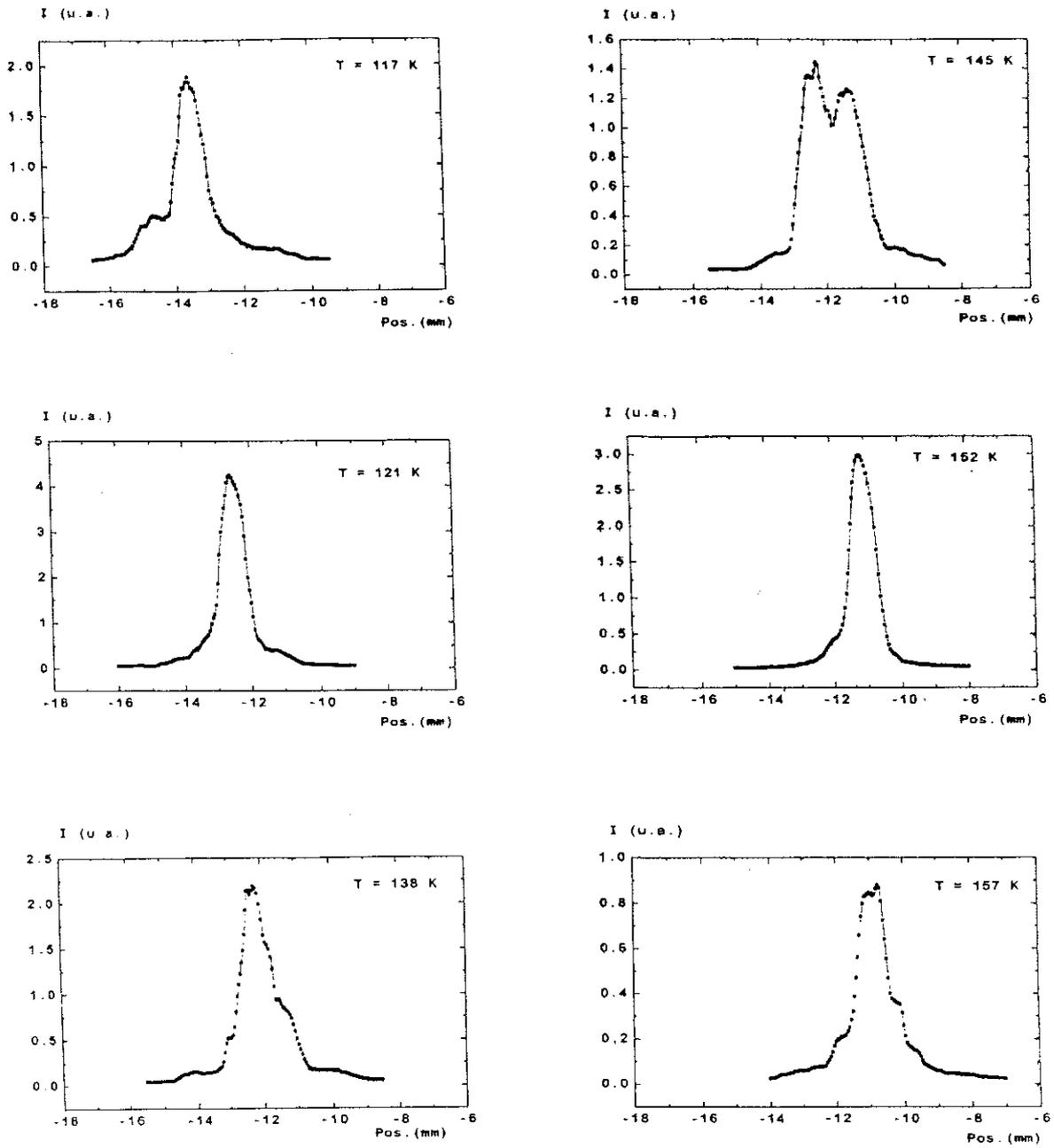


figure V.3.3

Variation du pic d'intensité en fonction de α pour diverses températures

est cohérente avec une transition du second ordre. La représentation de la figure V,4,1 montre un assez bon accord entre les résultats expérimentaux et la forme de variation de la relation (2). La température de Curie déduite de ces résultats (293,3K) est proche de celle mesurée pour cet échantillon par l'apparition des domaines et la déflexion (293,1 K). On observe de légères oscillations autour de la courbe théorique notamment pour des températures inférieures à 285 K. Elles peuvent être interprétées comme liées aux phénomènes de trempes et réarrangements de la texture en domaines. Ce thème pourrait être un sujet d'étude en soi.

Les travaux antérieurs montrent que les ions NH_4^+ ont de nombreux degrés de liberté au-dessus de la transition de 293 K. En-dessous, demeurent les rotations de 120° autour des liaisons NH et autour des bissectrices de H-N-H. Ces modifications entraînent assez naturellement des changements dans les propriétés optiques et nous avons observé la reproductibilité des mesures de δ (Δn_b) et de ϕ avec la température (chapitre IV). En partant de l'hypothèse que les modifications de réorientation des ions NH_4^+ induisent des modifications de distributions électroniques dont Δn_b rend compte, cherchons à vérifier si δ (Δn_b) peut être pris comme paramètre d'ordre Q.

$$\delta (\Delta n_b) \propto Q$$

Q paramètre d'ordre qui rend compte sur la base de la théorie de Landau, de l'énergie libre G d'un cristal monodomaine, à température homogène, à l'aide d'un développement en puissances paires de Q :

$$G = \frac{A}{2} (T - T_0)Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 + \frac{C}{6}Q^6 + \dots \quad (3)$$

où A, B, C, en première approximation, ne dépendent pas de la température (mais sont fonction de la pression). T_0 est caractéristique de la transition. Dans la plupart des cas, ce développement est limité aux trois premiers termes car Q est suffisamment petit. A l'équilibre thermodynamique, G doit être minimale ce qui entraîne :

$$\frac{\partial G}{\partial Q} = A(T - T_0)Q + BQ^3 + CQ^5 = 0 \quad (4)$$

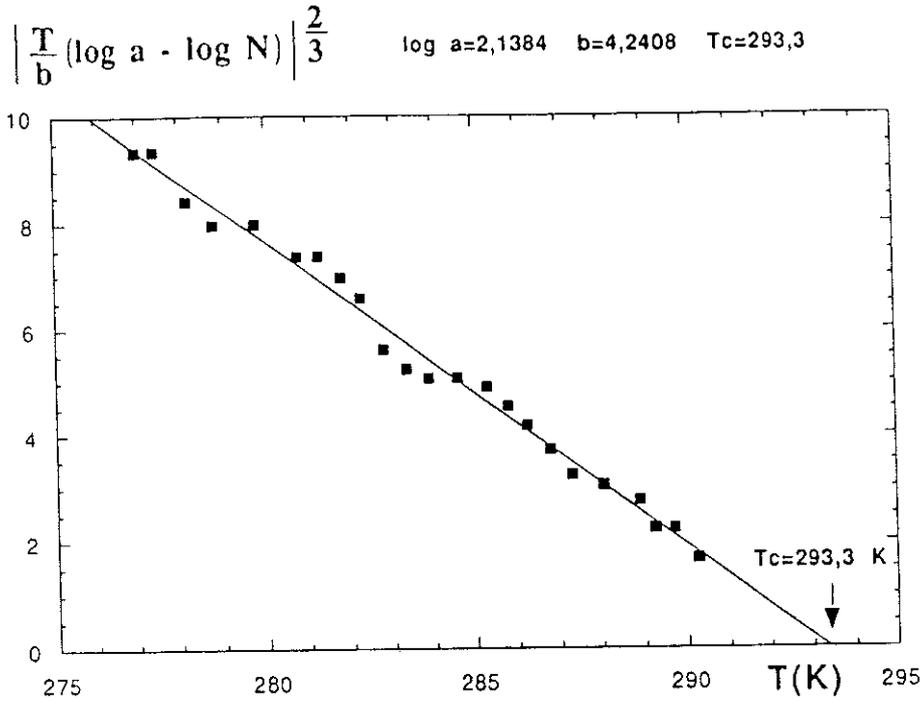


figure V.4.1

Variation du logarithme du nombre des domaines en fonction de la température. N représente le nombre des domaines, T correspond à la température, T_c - la température de la transition et a, b, c - les coefficients.

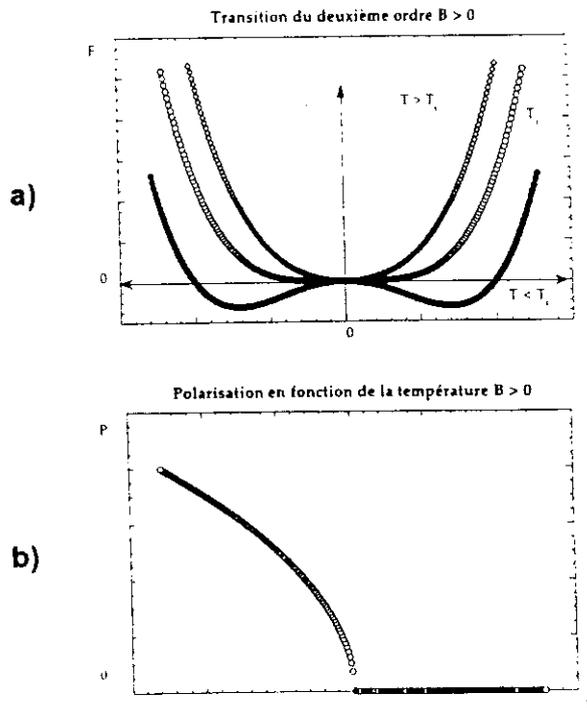


figure V.4.2

Transition du deuxième ordre. a) variation de l'énergie libre pour diverses températures en fonction de la polarisation. b) variation du paramètre d'ordre en fonction de la température

$$\frac{\partial^2 G}{\partial Q^2} = A(T - T_0) + 3BQ^2 + 5CQ^4 > 0 \quad (5)$$

Dans cette description, les transitions du premier ordre correspondent à $B < 0$ et $C > 0$ et celles du deuxième ordre à $B > 0$ et $C > 0$. Une transition du premier ordre se produit avec coexistence de phase sur un intervalle de température $\Delta T = \frac{B^2}{4AC}$ et on observe un hystérésis thermique entre les cycles thermiques effectués à température croissante et ceux effectués à température décroissante. Dans le cas de la transition du second ordre, la transition se produit toujours à la même température T_c (température de Curie) = T_0 . Les mesures et observations effectuées dans l'APFA militent pour une transition de ce second type illustrée par la figure V,4,2). La solution générale du paramètre d'ordre (valeur spontanée) peut être obtenue des équations précédentes :

$$Q_s = \pm \left[\frac{-B \pm [B^2 - 4AC(T - T_0)]^{1/2}}{2C} \right]^{1/2} \quad (6)$$

La comparaison entre les résultats expérimentaux de $\delta(\Delta n_b)$ et la relation (6) est l'objet de la figure V,4,3. On constate une très bonne adéquation ($R = 0,998$) pour les valeurs suivantes :

$$\frac{B}{A} = 8,5 \cdot 10^7 \quad , \text{ err. } 3 \%$$

$$\frac{C}{A} = 2,6 \cdot 10^{13} \quad , \text{ err. } 5 \%$$

$$T_0 = 290,5 \text{ K}$$

On constate un bon accord entre la valeur obtenue pour T_0 et celle observée dans cette expérience comme température de transition et apparition des domaines T_c . Est non seulement confirmé le deuxième ordre de la transition ferroélastique, mais aussi le fait que $\delta(\Delta n_b)$ rend compte très convenablement du paramètre d'ordre.

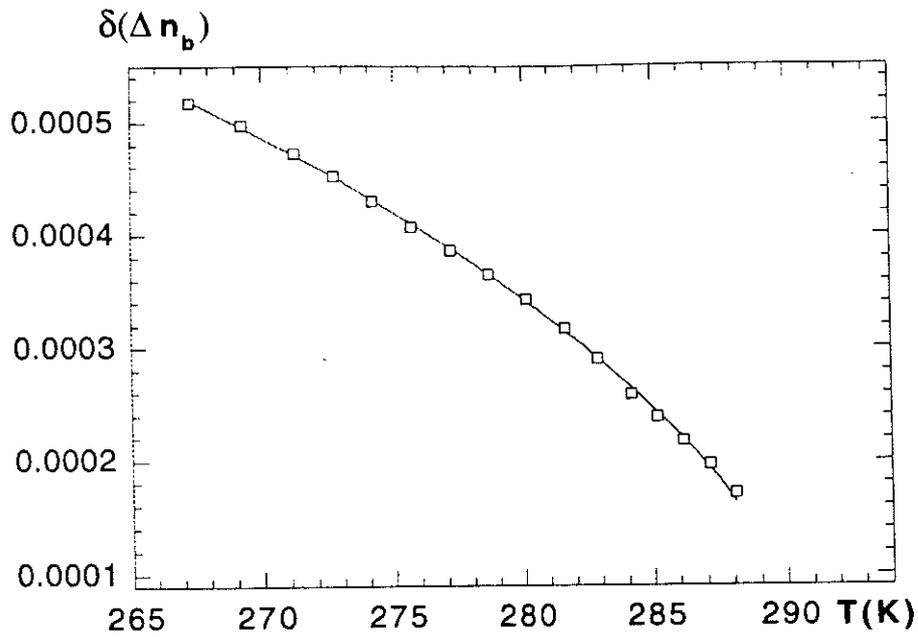


figure V.4.3

Variation de la birefringence $\delta(\Delta n_b)$ suivant b dans APFA près la transition à 293 K. La courbe continue correspond au calcul et les rectangles aux résultats expérimentaux.

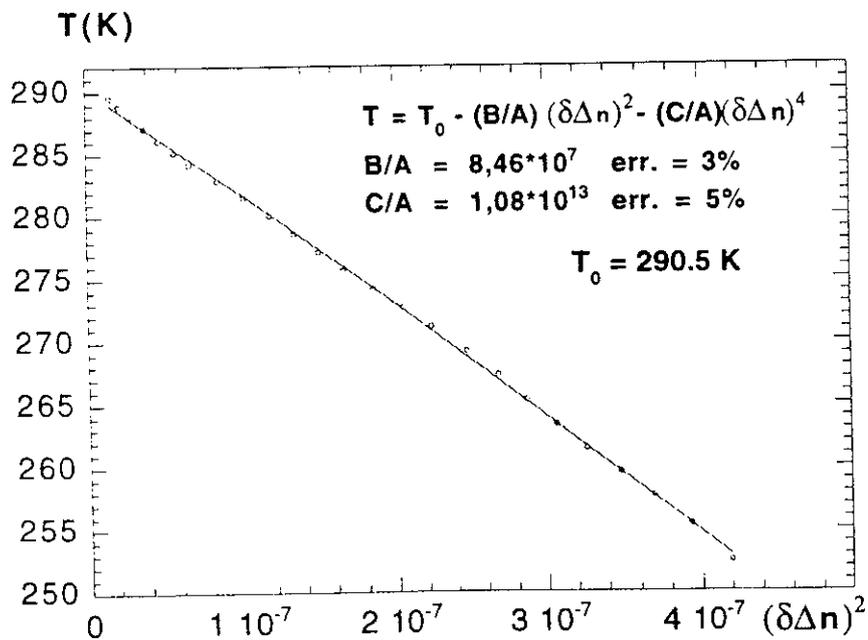


figure V.4.3'

Variation de la biréfringence $(\delta\Delta n)^2$ suivant b dans APFA (recherche du paramètre d'ordre pour la transition à 293 K).

Nos travaux dans la phase ferroélastique ont également démontré l'importance des temps de mise à l'équilibre de la texture en domaines. La biréfringence est très reproductible en température. Cependant des refroidissements trop rapides induisent des phénomènes de trempe avec des effets intéressants de cinétique des textures et de contraintes locales qui expliquent la diversité des résultats obtenus auparavant. Les textures sont atteintes soit, lors d'un refroidissement, en attendant un réarrangement des domaines pendant environ une heure, soit après régulation à basses températures par un réchauffement à une vitesse inférieure ou égale à 0,1 K/minute. L'APFA est un matériau de choix pour mener ultérieurement des études de cinétique des textures en domaines ferroélastiques.

V.4.2 ANOMALIES ENTRE 253 ET 257 K

Nos travaux, notamment sur les cristaux de meilleure qualité (sans inclusion lors de la croissance) obtenus depuis deux ans, confirment le fait que les anomalies parfois observées dans cette région de température sont des artefacts.

V.4.3 TRANSITION A 169 K

Les résultats antérieurs démontrent d'une part un changement discontinu de l'énergie d'activation correspondant aux ions NH_4^+ (II), d'autre part un gel de certaines réorientations des NH_4^+ à basses températures. Ces phénomènes sont bien corrélés aux modifications des distributions électroniques. La figure V,4,4 montre l'étroite similitude qui existe entre le paramètre d'ordre s introduit par Nakamura, lié au temps de vie des NH_4^+ "ordonnés" ou "désordonnés", et l'angle ϕ qui définit la position des extinctions pour une lumière se propageant suivant b . La figure V,4,5 définit également la variation de biréfringence δ (Δn_b)' observée pour des températures inférieures à 169 K qui s'ajoute à la valeur δ (Δn_b)_{293K} décrite par les relations (6). La variation continue entre 169 K et 110 K des paramètres précédents milite pour l'existence d'une transition continue. Les mesures diélectriques confirment ce caractère. Les décalages observés en température ne peuvent pas être tous mis sur le compte d'incertitudes de mesure de la température absolue. Une explication pourrait être, comme observé déjà dans ce type de matériaux, le fait que les modifications des réorientations de NH_4^+ (leur gel) se créent statistiquement comme la création

de défauts en volume, phénomène dont la cinétique dépend de $\frac{\partial T}{\partial t}$ (signe et module). Il est intéressant de poursuivre plus avant en effectuant des mesures optiques et EPR pour mieux comprendre cette transition.

V.4.4 PAROIS LUMINEUSES : TRANSITION A 145 K ?

De nombreux phénomènes se produisent dans un intervalle de quelques degrés entourant la température de 145 K : les courbes de $\epsilon'_b(T)$ et $\epsilon''_b(T)$ présentent des sauts importants (figures V, 2,6a et 6b) ou des modifications de courbure (figure V,2,3) comme également les courbes $\phi(T)$ (figure V,3,1). Les textures en domaines se modifient en même temps, de façon plus ou moins brutale. On sait par les travaux antérieurs que la maille cristalline voit son angle β régulièrement évoluer entre 169 K et 110 K avec un passage à 90 degrés d'arc à environ 145 K (16). C'est précisément autour de cette valeur que l'on observe le phénomène des parois lumineuses (figure V,2,7) aussi bien lors des refroidissements que lors des réchauffements. Une première explication peut être mécanique : les déformations de l'échantillon ne sont pas parfaitement libres et homogènes et les parois de domaines deviendraient des régions de fortes contraintes lorsque $\beta = 90^\circ$ (voir figure V,4,6) ce qui expliquerait leur brillance entre polariseurs croisés. Les réarrangements des domaines s'expliqueraient également : une phase ou une situation locale quasi orthorhombique se produit pour $\beta = 90^\circ$, situation qui ne justifie pas l'existence de parois et de domaines. Par contre dès que β redevient différent de 90° , ces frontières mécaniques peuvent à nouveau se justifier. Néanmoins les conditions de l'équilibre thermodynamique expliquent que leur nombre soit plus petit sous 145 K qu'au dessus de cette température. Il est intéressant de constater les modifications de la déflexion dans ce même intervalle de température et notamment la forme des pics d'intensité du rayon A à 145 K (figure V,3,3). Outre l'évolution de la position du pic qui correspond à la mesure de $\alpha(T)$, on note que l'intensité présente un minimum à 145 K et la forme double du pic à cette température. Cette forme particulière du pic pourrait être interprétée comme preuve de l'existence en volume de deux parties pratiquement égales de Δn_b différent, donc de situations différentes concernant ϕ et β .

Il est également possible de suggérer l'existence dans les parois à 145 K d'une phase différente de celle des domaines adjacents. Cette supposition est assez

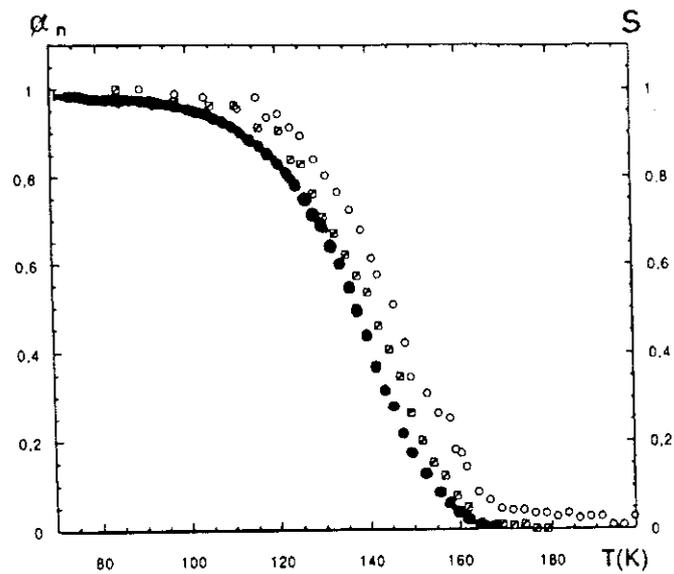


figure V.4.4

Variation de divers paramètres en fonction de la température pendant la transition à 169 K. Les points noirs représentent le paramètre d'ordre S, les points blancs et les carrés correspondent à l'angle ϕ en descendant et en montant respectivement.

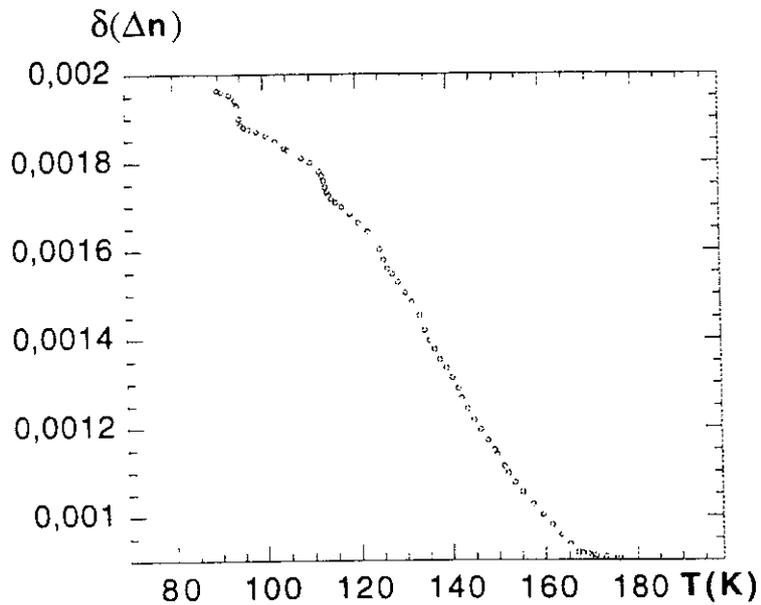


figure V.4.5

Evolution de la biréfringence $\delta(\Delta n_p)$ au-dessous de 169 K

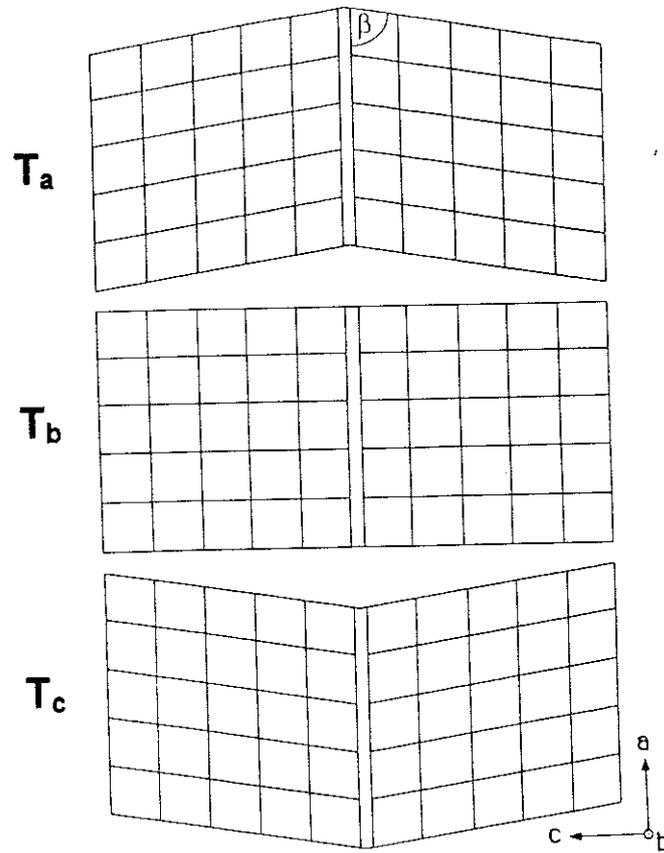


figure V.4.6

Variation de la déformation du maille lors la transition à environ 145 K. T_i représentent les températures différentes.

prospective et des travaux supplémentaires sont nécessaires pour conclure. En conclusion, si la transition à 169 K entre une phase $C_{2/c}$ et une phase $P_{21/c}$ semble un résultat acquis (11), divers aspects de l'évolution continue constatée entre 169 K et 110 K, avec la situation originale à 145 K méritent une poursuite de l'étude de l'AFPA.

VI. CONCLUSION

Les études ont porté sur la déflexion comme outil d'investigation pour le physicien du solide d'une part et sur des cristaux ferroélastiques avec une attention plus soutenue concernant l'APFA $((\text{NH}_4)_2 \text{Sb F}_5)$ d'autre part.

La déflexion d'un pinceau laser tombant à incidence nulle sur une plaquette cristalline peut déjà révéler sa nature ferroélastique, l'orientation des domaines et donc, constituer un outil précieux d'analyse des changements de phase. L'analyse des angles de déflexion et de l'intensité des rayons, par exemple en fonction de la température, permet de prévoir qualitativement les évolutions des propriétés optiques (n_i, ϕ) comme des textures en domaines. Des études détaillées en fonction de la longueur d'onde de la lumière défléchie, et en fonction des champs appliqués (électriques) sur le cristal ont déjà été entreprises et peuvent être très intéressantes. La variation des angles de déflexion en fonction de l'angle d'incidence de la lumière est relativement facile à réaliser si l'on compare à d'autres expériences plus coûteuses (X, neutrons...) et les résultats obtenus peuvent être interprétés aisément en utilisant un modèle simplifié des surface d'indice. La position de l'axe optique est ainsi prévisible. Un des acquis sans doute le plus déterminant est la dépendance quasilineaire entre $\sin^2\alpha$ et la biréfringence vue par la lumière se propageant perpendiculairement à l'échantillon. En effet la mesure de la biréfringence est souvent difficile lorsque le cristal comprend des domaines. C'est précisément dans ces conditions que la déflexion existe. Celle-ci devient donc une mesure optique complémentaire.

Les résultats de déflexion ont ainsi complété les mesures diélectriques et optiques réalisées sur l'APFA. Les doutes qui existaient sur les transitions et les textures en domaines ont été levés : une transition ferroélastique du second ordre survient à 293 K (orthorhombique vers monoclinique) avec apparition de domaines dont le nombre et la texture dépendent grandement des conditions de variations de la température. Les résultats physiques sont difficilement

reproductibles si $\frac{\partial T}{\partial t}$ est supérieur à quelques dixièmes de degrés par minute.

Une seconde transition débute à 169 K. L'énergie d'activation correspondant aux oscillations d'un type d'ions NH_4 a été précédemment observée. Mais de nombreuses caractéristiques du cristal évoluent continuellement de 169 K à 100 K. Il apparaît dans l'APFA que la variation de la biréfringence $\delta(\Delta n_p)$ peut constituer un paramètre d'ordre adapté tant pour la transition de 293 K que pour la transition continue de 169 à 100 K.

Citons enfin l'observation remarquable de parois lumineuses à 145 K, lorsque la variation continue de la maille orthorhombique correspond, pour cette température, à un angle β égal à 90° (quasi orthorhombique). Nous n'avons pas tranché entre le changement de phase éventuel dans les parois et l'existence de contraintes très importantes dans les parois.

Les perspectives de recherche ressortent de façon claire. Il s'agit des études approfondies sur la compréhension du phénomène de déflexion et sur ses liaisons avec les autres paramètres physiques décrivant les ferroélastiques. Le travail sur les connexions entre l'intensité et la polarisation de la déflexion, la densité de la structure en domaines et l'angle d'incidence du faisceau primaire doit être poursuivi. Son premier objectif est l'application à l'étude des variations des domaines.

Ensuite, il semble intéressant d'employer le phénomène de déflexion pour les études du changement de la symétrie cristalline pendant les transitions de phase, par exemple celles des symétries trigonale et hexagonale.

Un autre domaine de recherche concerne les transitions de phase dans APFA et notamment le phénomène à 145 K (la détermination du caractère et l'origine de la luminosité des parois de domaines).

Tous ces sujets de recherches seront développés au cours de mon travail à l'avenir.

ANNEXE I.
PROPAGATION D'UNE ONDE
ELECTROMAGNETIQUE DANS UN MILIEU BIAXE -
RAPPELS -

La propagation d'une onde électromagnétique dans un milieu isolant (où μ est supposé approximé par μ_0) peut être décrite à l'aide des équations de Maxwell :

$$\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{E}) + \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = - \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (1)$$

E champ électrique, P polarisation, c_0 vitesse de la lumière dans le vide.

Avec $\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$ où χ est le tenseur de susceptibilité diélectrique.

Si nous choisissons une onde sous la forme $\exp i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)$, l'équation (1) devient :

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = - \left(\frac{\omega}{c_0} \right)^2 (1 + \chi) \vec{E} \quad (2)$$

ou, comme le vecteur déplacement $\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \vec{E}$,

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = - \left(\frac{\omega}{c_0} \right)^2 \frac{\vec{D}}{\epsilon_0} \quad (3)$$

(2) et (3) illustrent bien que dans un milieu anisotrope, \vec{D} , est toujours perpendiculaire à \vec{k} , ce qui n'est pas en général le cas de \vec{E} (χ est un tenseur).

Pour expliciter de façon simple (2), il est intéressant de choisir le système d'axes principaux de la susceptibilité diélectrique avec les axes x , y et z qui rendront χ diagonal :

$$\chi_{xx} = n_x^2 - 1 \quad , \quad \chi_{yy} = n_y^2 - 1 \quad , \quad \chi_{zz} = n_z^2 - 1$$

et

$$n_x^2 = \epsilon_x \quad , \quad n_y^2 = \epsilon_y \quad , \quad n_z^2 = \epsilon_z$$

$\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z$ sont les constantes diélectriques relatives. Alors l'équation (1) devient :

$$\begin{vmatrix} \bar{i} (k_y k_x E_y - k_y^2 E_x - k_z^2 E_x + k_x k_z E_z) \\ -\bar{j} (k_x^2 E_y - k_x k_y E_x - k_y k_z E_z + E_y k_z^2) \\ +\bar{k} (E_x k_x k_z - k_x^2 E_z - k_y^2 E_z + k_y k_z E_y) \end{vmatrix} = - \left(\frac{\omega}{c_0} \right)^2 \begin{vmatrix} \bar{i} n_x^2 E_x \\ \bar{j} n_y^2 E_y \\ \bar{k} n_z^2 E_z \end{vmatrix}$$

où k_x, k_y, k_z sont les composantes de \vec{k} sur les axes en x, y, z

l'équation s'écrit sous forme matricielle :

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\omega n_x}{c_0} \right)^2 - k_y^2 - k_z^2 & k_y k_x & k_x k_z \\ k_x k_y & \left(\frac{\omega n_y}{c_0} \right)^2 - k_z^2 - k_x^2 & k_y k_z \\ k_z k_x & k_y k_z & \left(\frac{\omega n_z}{c_0} \right)^2 - k_x^2 - k_y^2 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

et on obtient finalement l'équation suivante qui pour une direction de propagation (pour un certain k) donne une équation en n_i :

$$\begin{aligned} & \frac{\omega^4}{c_0^4} n_x^2 n_y^2 n_z^2 - \frac{\omega^4}{c_0^2} (n_x^2 n_y^2 k_x^2 + n_x^2 n_y^2 k_y^2 + n_x^2 n_z^2 k_x^2 + \\ & + n_x^2 n_z^2 k_z^2 + n_y^2 n_z^2 k_y^2 + n_y^2 n_z^2 k_z^2) + n_x^2 k_z^2 k_x^2 \\ & + n_x^2 k_y^2 k_y^2 + n_y^2 k_x^2 k_y^2 + n_z^2 k_z^2 k_y^2 + n_y^2 k_y^2 k_z^2 \\ & + n_z^2 k_x^2 k_y^2 + n_x^2 k_x^4 + n_z^2 k_z^4 = 0 \end{aligned} \quad (5)$$

On constate que pour toute direction définie par un vecteur $\vec{k} (k_x, k_y, k_z)$, l'équation donne deux solutions, c'est-à-dire deux valeurs pour l'indice lumineux, ce qui est illustré par la surface à deux nappes représentée sur la figure A 1, 1 (avec $n_x < n_y < n_z$). Les traces de cette surface dans chaque plan principal sont des ellipses (et des cercles). Par contre, les traces définies par l'intersection des

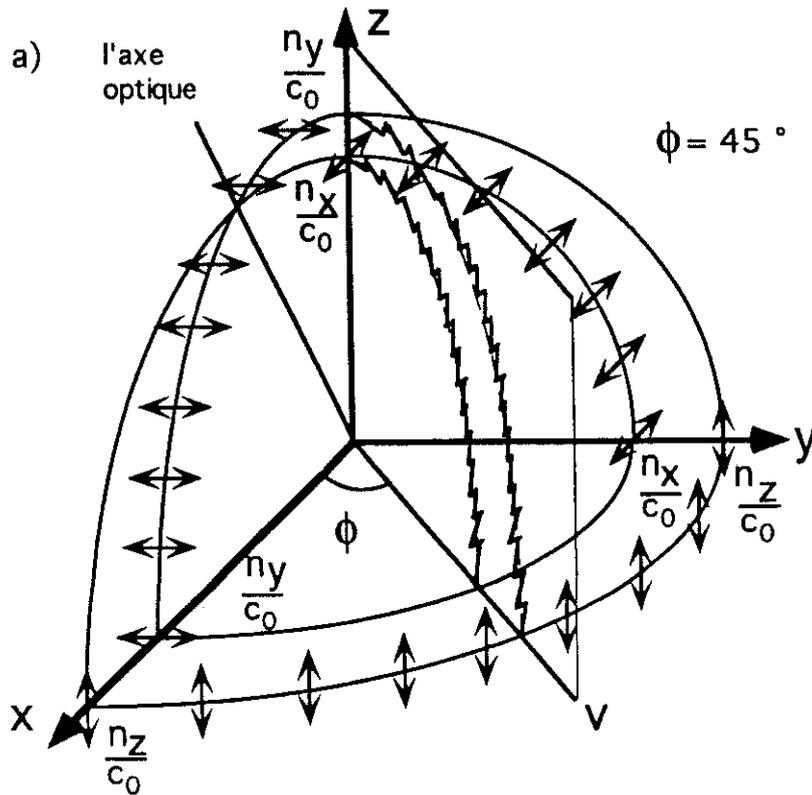


figure A.1.1

Représentation de la surface des indices d'un cristal biaxe, les trois plans de référence étant les plans principaux. Le vecteur de Fresnel (vibration lumineuse) \mathbf{D} est représenté dans le cas particulier des ondes ordinaires où il est colinéaire avec \mathbf{E} .

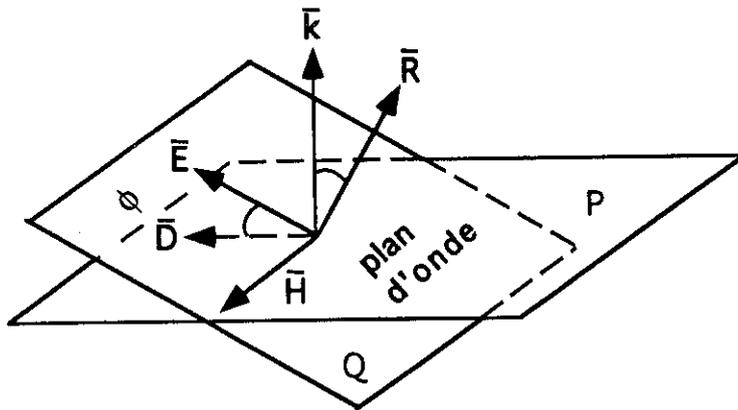
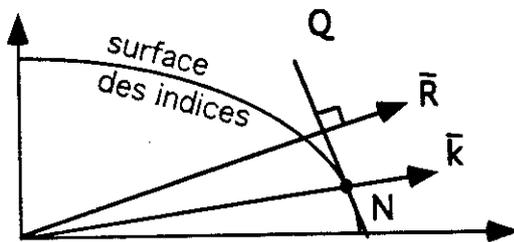
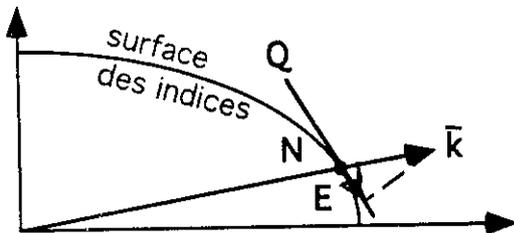


figure A.1.2

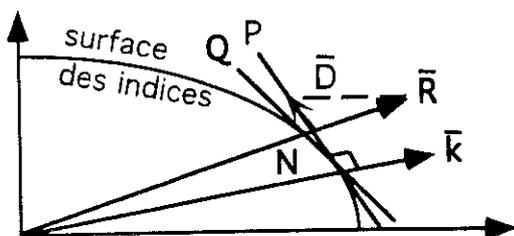
Représentation des vecteurs \mathbf{D} , \mathbf{E} , \mathbf{k} , \mathbf{R} (rayon lumineux). \mathbf{Q} est le plan tangent à la surface des indices au point \mathbf{N} qui définit \mathbf{k} . \mathbf{P} est le plan d'onde perpendiculaire à \mathbf{k} .



Le rayon lumineux \mathbf{R} correspondant à \mathbf{k} est normal au plan \mathbf{Q} .



Le champ électrique peut être défini en orientation par la projection de \mathbf{k} sur le plan \mathbf{Q} .



Le vecteur \mathbf{D} , vecteur de Fresnel est colinéaire à la projection du rayon \mathbf{R} sur le plan d'onde (lui même perpendiculaire à \mathbf{k} en \mathbf{N})

surfaces d'indices et d'un plan contenant l'axe z tel que le plan V, ont des formes plus complexes.

L'orientation du vecteur champ électrique \vec{E} peut être, pour chaque point de la surface, connue grâce à l'équation (4). La figure A1,2 nous rappelle la situation générale des milieux anisotropes où la vibration lumineuse est représentée par le vecteur \vec{D} , le plan de vibration étant le plan \vec{D} , \vec{k} . Ainsi, en chaque point de la surface des indices, l'angle entre \vec{D} et \vec{E} est égal à l'angle entre le plan d'onde P et le plan Q tangent à la surface des indices qui contient \vec{E} . (Nous devons noter que les traces des plans Q, P et les vecteurs \vec{k} et \vec{R} sont représentées dans le même plan sur la figure A1,2 alors que \vec{k} et \vec{R} peuvent fort bien ne pas être dans le plan de la figure).

On sait que si l'on cherche à exprimer l'indice lumineux en fonction de la direction de la vibration (et non en fonction de la direction de la normale à l'onde), on obtient l'ellipsoïde des indices. Pour une direction de plan d'onde donnée, les directions de vibrations qui se propagent sans altération sont déterminées par les axes de l'ellipse d'intersection de ce plan d'onde et de l'ellipsoïde des indices.

Enfin, rappelons qu'il est possible de construire la surface d'onde à partir de la surface des indices : la surface d'onde se déduit de la surface des indices par une transformation par polaires réciproques par rapport à une sphère concentrique. La surface d'onde a une forme analogue à celle de la surface des indices, c'est-à-dire c'est une surface à deux nappes.

Pour plus de détails sur l'optique des milieux anisotropes, consulter :

- Optique. G. Bruhat, Masson
- Principles of optics : M. Born and E. Wolf, Pergamon Press.
- Optical waves in crystals. A. Yariv and P. Yeh. Interscience publication

ANNEXE II.

TRAJET DES RAYONS LUMINEUX ET DEFLEXION LORS DE LA TRAVERSEE D'UN MATERIAU FERROÉLASTIQUE

Pour calculer la déflexion des rayons laser lors de la traversée d'un matériau ferroélastique, il est possible d'utiliser la construction d'Huygens.

La figure A, 2.1 rappelle les origines et la pratique de la construction d'Huygens en décrivant les phénomènes lors de la réfraction entre deux milieux anisotropes 1 et 2. Le plan de la feuille est le plan d'incidence. Le plan d'onde incident $O'T_1M_1$ correspond au rayon incident \vec{R}_1 et au vecteur d'onde \vec{k}_1 . Le point O est tel que la surface d'onde élémentaire s_1 caractéristique du milieu 1, de la nature des rayons considérés et correspondant au temps unité et de centre O, soit tangente à l'onde incidente. La figure s_1 représente son contour apparent. Le rayon n'étant pas toujours dans le plan d'incidence, OR_1 est sa projection dans ce plan. Par le point O', menons la nappe s_2 de l'onde caractéristique du milieu 2 et correspondant au temps unité. La figure s_2 représente son contour apparent. Si par la droite normale au plan de la figure et passant par O, on mène le plan tangent à s_2 , il se projette suivant OT_2 . Le plan OT_2 est l'onde plane réfractée. \vec{R}_2 est la projection du rayon réfracté.

La construction d'Huygens s'effectue comme suit : soit O' la projection de l'onde plane incidente sur le dioptre. On mène à partir de O' comme centre les surfaces élémentaires s'_1 et s_2 correspondant aux milieux 1 et 2. On mène un plan tangent à s'_1 et parallèle à l'onde incidente (T_1O'). Du point O ainsi déterminé, on mène la tangente OT_2 à s_2 . OT_2 est la trace de l'onde cherchée. Cette construction donne le même résultat que la précédente parce que les surfaces d'onde sont centrées.

Dans le cas qui nous concerne, celui d'un matériau ferroélastique possédant des parois, les propriétés optiques du milieu change avec les domaines comme schématisé sur la figure A,2,2 où les intersections des ellipsoïdes des indices

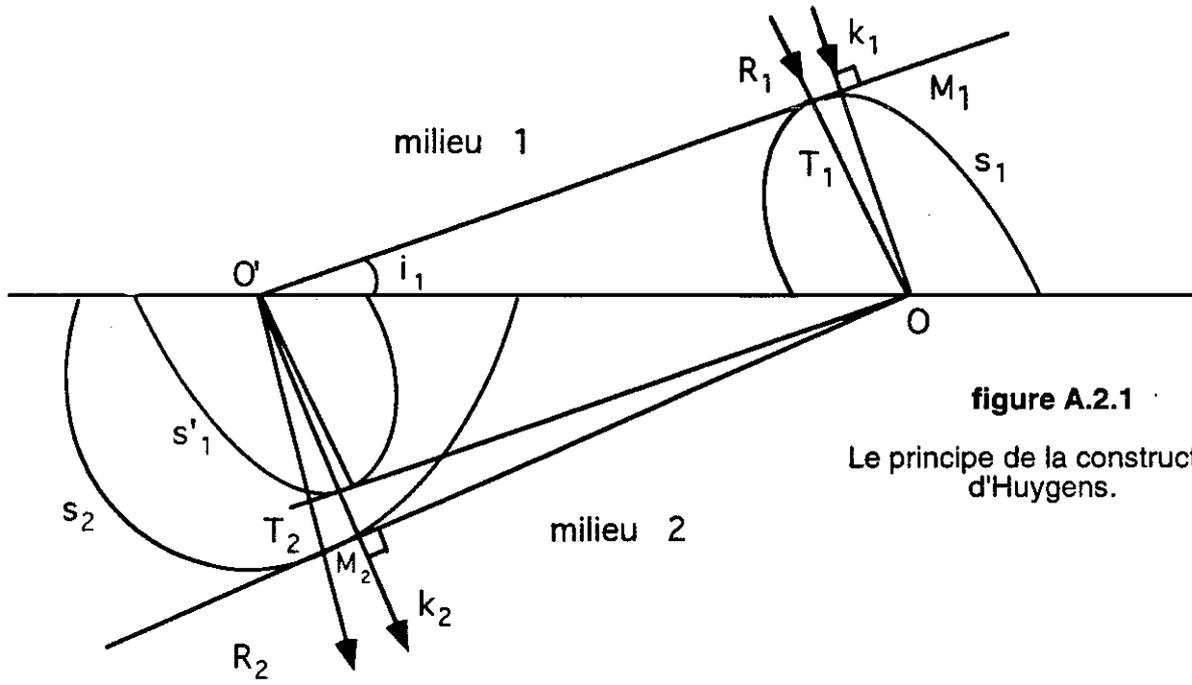


figure A.2.1

Le principe de la construction d'Huygens.

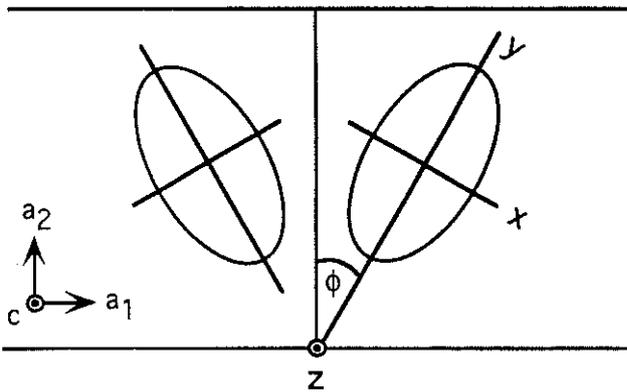


figure A.2.2

Les indicatrices de deux domaines voisins dans GOM.

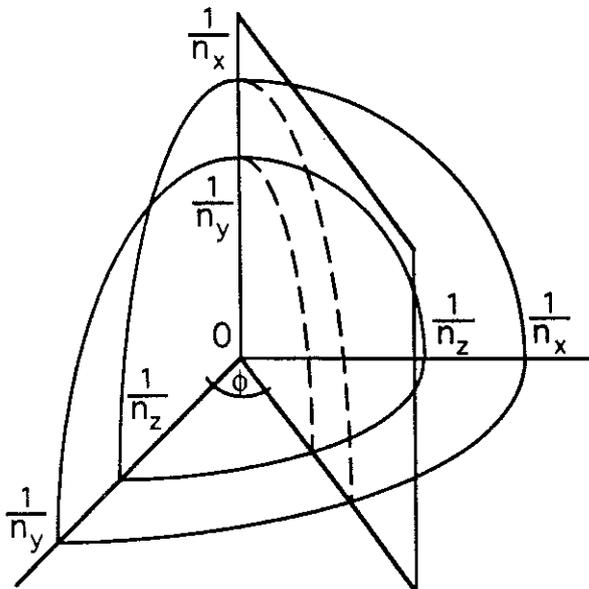


figure A.2.3

La surface des indices avec le plan d'incidence

sont indiquées. Pour simplifier, le plan d'incidence utilisé est perpendiculaire à la surface de l'échantillon et à la direction des parois de domaines (c'est le plan a_2 , c dans la figure A,2,2).

Ce plan d'incidence V coupe les deux nappes de la surface des phases suivant deux courbes représentées en pointillés dans le plan V de la figure A,2,3. Il est possible d'obtenir les équations de ces courbes par rapport aux plans principaux (ϕ est l'angle entre le plan V et le plan xoz) :

$$F = \frac{x^2 \cos^2 \phi}{x^2 + z^2 - n_x^2} + \frac{x^2 \sin^2 \phi}{x^2 + z^2 - n_y^2} + \frac{z^2}{x^2 + z^2 - n_z^2} - 1 = 0$$

Tsukamoto et alii (31) ont utilisé la construction d'Huygens pour tracer le trajet d'un rayon incident non polarisé qui pénètre dans le cristal (figure A,2,4), pour un rayon qui est réfracté à travers la paroi séparant deux types de domaines différents (figure A,2,5), et, enfin pour un rayon sortant sur la face de sortie de l'échantillon (figure A,2,6).

L'analyse de chaque situation permet de calculer l'orientation des rayons transmis à travers chaque dioptre. Par exemple :

- en A 2,4 le rayon réfracté fait un angle

$$\beta_i = \operatorname{arctg} \left(\frac{x_i}{z_i} \right) \quad (i = 1,2)$$

qui dépend beaucoup du point de tangence P_i entre la surface d'onde du milieu (cristal) et du plan conjugué avec le plan d'onde incident. Il faut que :

$$x_i - \left(\frac{dx}{dz} \right)_i \cdot z_i = \frac{1}{\sin \alpha} \quad \text{et} \quad \frac{dx}{dz} = - \frac{dF/dz}{dF/dx}$$

(α est l'angle d'incidence dans le vide)

- En A 2,5 on obtient les angles des rayons réfractés (et réfléchis) à travers la paroi de domaine

$$\gamma_{ij} = \operatorname{arctg} \left(\frac{x_{ij}}{z_{ij}} \right) \quad (i, j = 1,2)$$

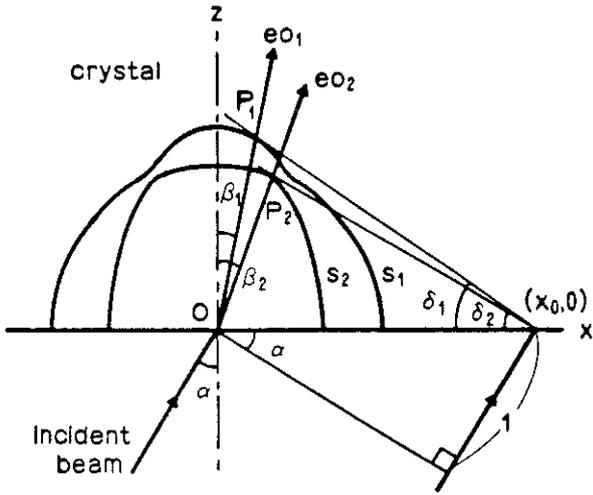


figure A.2.4

Construction d'Huygens dans le plan z-x.
 s_1 et s_2 sont les intersections des
 surfaces des indices avec le plan
 d'incidence.

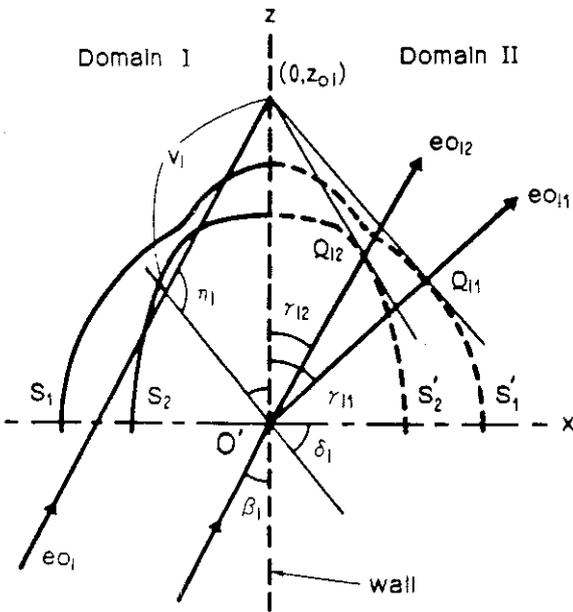


figure A.2.5

Construction d'Huygens sur une paroi-
 de domaine.

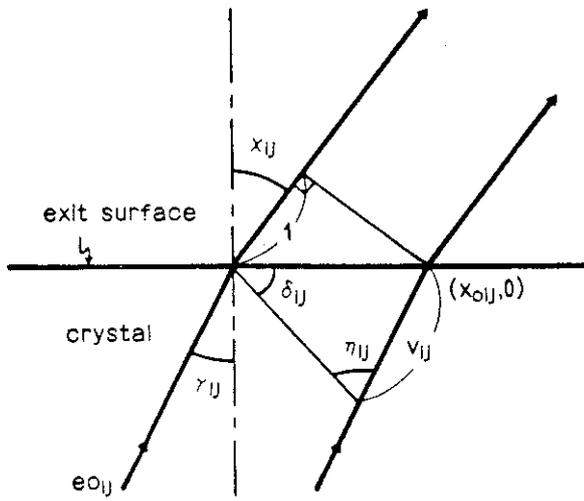


figure A.2.6
Réfraction sur la face de sortie de l'échantillon

Les γ_{ij} dépendent encore des points de tangence entre plan d'onde et surfaces élémentaires. On note que γ_{11} et γ_{22} sont respectivement égaux à β_1 et β_2 .

- Enfin la sortie de l'échantillon (en A 2,6) est le processus inverse de son entrée (en A 2,4) et permet d'obtenir l'angle χ_{ij} du rayon défléchi.

Ces types de calcul ont donné des résultats globalement satisfaisants dans RbHSeO_4 (34), le sel de Rochelle (30). Toutefois, ils prévoient dans le GMO (31) et le BTO (31) des croisements entre les rayons défléchis A et B qui ne sont pas observés de façon convaincante.

ANNEXE III.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

I. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les monocristaux d'APFA ont été obtenus à 300 K par évaporation lente de la solution aqueuse de quantités stoechiométriques de NH_4 et SbF_3 avec un petit excès de HF. Des cristaux de bonne qualité ont été obtenus après croissance continue durant quatre semaines. Ils possèdent un plan de clivage parfait, perpendiculaire à l'axe b. Les orientations des faces d'un échantillon ont été vérifiées par diffraction Bragg aux rayons X. Les échantillons ont été polis tout d'abord avec une soie humide, puis en utilisant une pâte diamantée de grains $3\mu\text{m} - 1\mu\text{m}$, sur un support de soie. De la même façon les échantillons d'AHSe ont été obtenus par évaporation de solution aqueuse. Le polissage et la méthode d'orientation des faces sont les mêmes. Les échantillons d'AHSe et APFA doivent être conservés avec beaucoup de précaution due à une hygroscopicité importante de ces matériaux. Les mesures sont effectuées dans une atmosphère de gaz inerte (hélium, argon), Pour les mesures diélectriques, les échantillons ont été recouverts par des électrodes semi-transparentes en or évaporées sous vide qui permettent les observations optiques simultanées. Ces électrodes allongent également la durée de vie des faces.

II. CRYOSTATS OPTIQUES.

a. *Cryostat triaxial*

Toutes les études ont été menées avec les quatre dispositifs décrits ci-après. Les mesures de diffraction dans DKDP, de déflexion dans APFA et AHSe sauf les mesures angulaires (en fonction de l'angle d'incidence α_i) et de biréfringence en fonction de la température ont été entreprises dans le cryostat triaxial (figure A,3,1). Ce cryostat a été réalisé au laboratoire de Spectrométrie Physique en 1996 en utilisant l'expérience de prototypes antérieurs. Le conduit vertical est

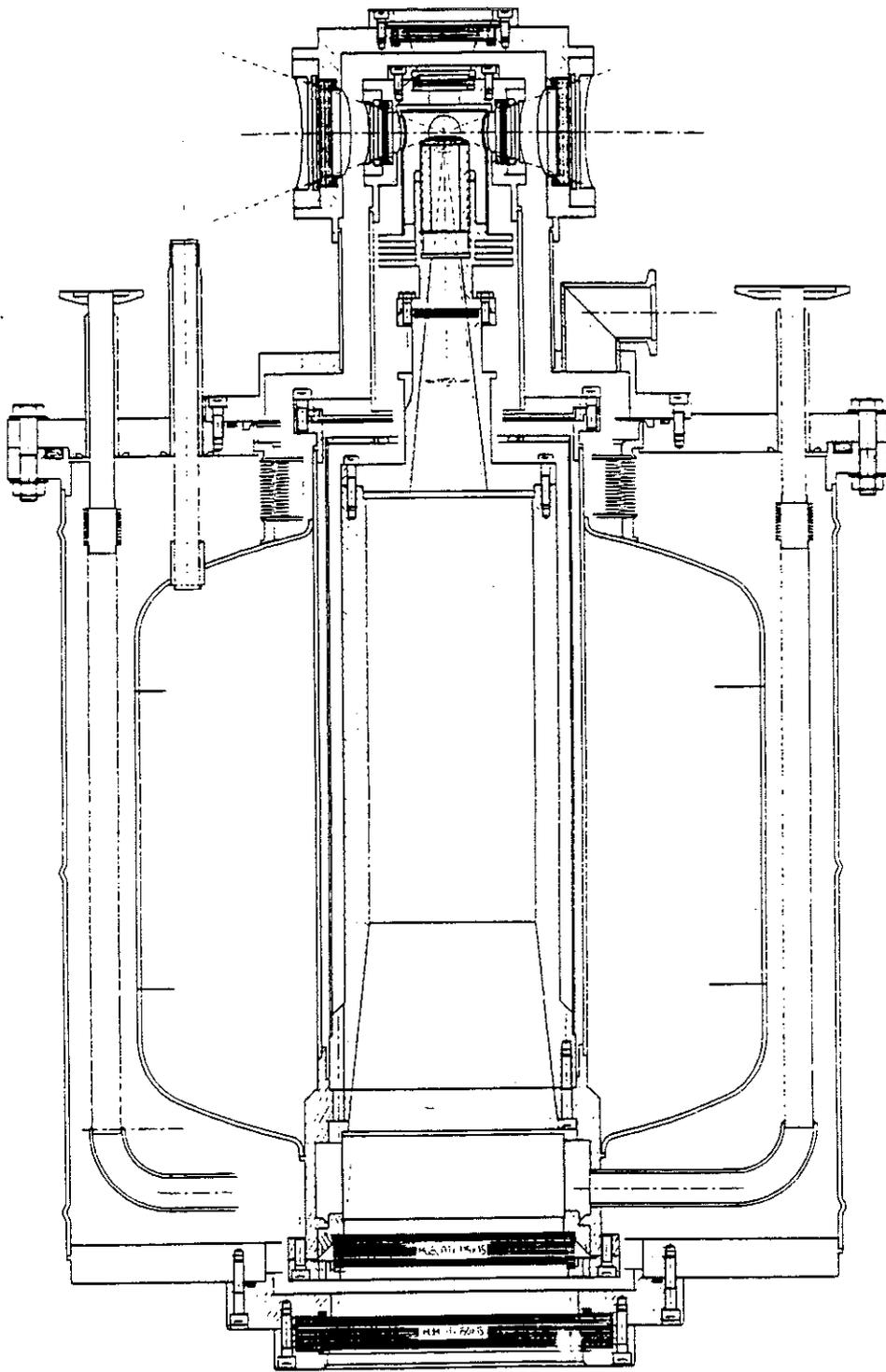


figure A.3.1

Cryostat triaxial.

constitué d'un cylindre en inox à l'intérieur, et d'un cylindre de cuivre massif en contact avec le bain d'azote en sa partie basse ce qui permet l'apport de frigories. Cet ensemble, avec les hublots nécessaires, est rempli d'hélium gazeux. La partie supérieure, avec cinq hublots, permet une utilisation de trois directions optiques perpendiculaires.

Le réservoir d'azote liquide, d'une capacité de 10 litres, est isolé thermiquement par un vide dynamique de 10^{-6} à 10^{-7} torr. Un remplissage toutes les quatre heures correspond aux meilleures conditions de stabilité dans la cellule d'observation. L'apport de frigories dans la cellule (située dans la partie haute) est régulé au niveau d'un cylindre en cuivre avec enroulement chauffant, qui contient la thermosonde de régulation. Un échangeur sépare l'enroulement chauffant de la cellule elle-même. Tout cela pour éviter la convection, diminuer le rayonnement et favoriser le contrôle de température dans la cellule par conduction (filtres anticalorifiques, etc...). Les modifications par rapport au cryostat précédent, permet d'obtenir un gradient thermique très faible : $G_e < 10^{-3}$ K/mm. Le système de refroidissement permettent d'obtenir une température minimale de 85 K environ.

Le cryostat permet des observations à l'aide de microscopes ou de monozooms, et des prises de vue avec appareils photographiques ou caméras. Le grossissement des observations se situe entre 40 et 300. Il est possible de travailler en lumière polarisée. Le dispositif permet également d'analyser les pinces laser défléchis ou diffractés à l'aide d'une photodiode de haute résolution. La photodiode mesure l'intensité de lumière avec une résolution relative 10^{-6} . Elle se déplace à l'aide d'un moteur pas à pas Socitec, sur une distance de 70 mm environ avec une précision de $2 \cdot 10^{-3}$ mm. Pour les photographies, un système Olympus avec deux appareils et des monozooms Caleo ont été utilisés.

La température est mesurée à l'aide de thermosondes platines 100 Ω par des multimètres Keithley 197 A, ce qui permet des mesures avec une précision de $4 \cdot 10^{-3}$ K. Le régulateur utilisé (Eurotherm avec pont ASL F 16) assure une stabilité de $5 \cdot 10^{-3}$ K sur plusieurs heures. L'ensemble est géré par un ordinateur qui facilite la programmation des variations de température avec des rampes dont les plus lentes ont une pente de 10^{-4} K/min. Un schéma de tout le dispositif expérimental est présenté sur la figure A,3,2.

Le dispositif pour les mesures de la biréfringence par la méthode de Senarmont

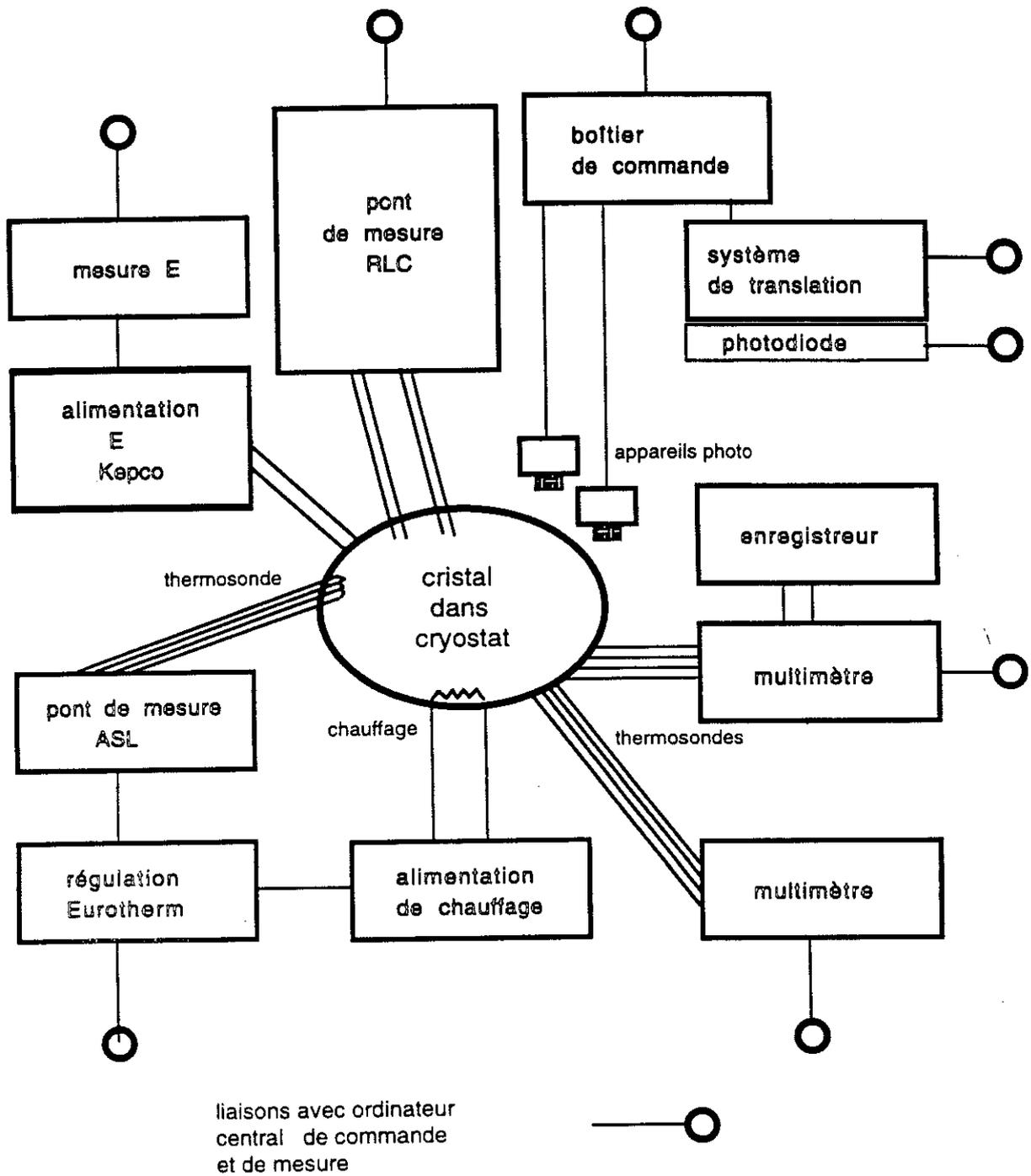


figure A.3.2

Schéma du dispositif expérimental.

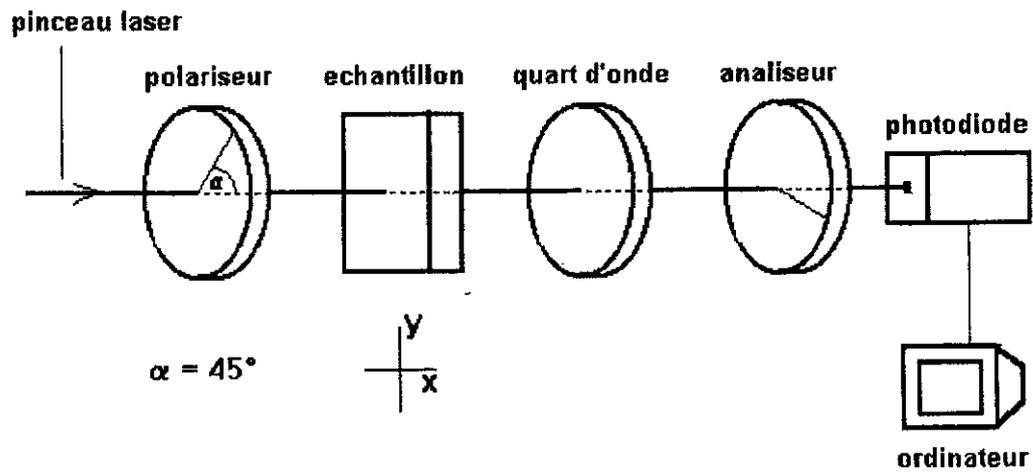


figure A.3.3

Schéma du dispositif pour les mesures de la biréfringence par la méthode de Senarmont

est présenté sur la figure A,3,3. L'angle $\gamma_i = \frac{2\pi}{\lambda} \cdot e \cdot \delta n_i$ est mesuré avec une précision de 10^{-2} degré d'arc qui donne une précision théorique de variation de la biréfringence de $6 \cdot 10^{-8}$. Toutefois, à cause des problèmes expérimentaux (largeur du pinceau final etc...) on peut atteindre une précision réelle de 10^{-6} qui correspond à une valeur relative de 0,1 %.

b. Le cryostat uniaxial "à queue horizontale"

Ce cryostat (figure A,3,4) a été utilisé pour les observations optiques (variations de l'angle de tilt et évolution de la structure en domaines en fonction de T) et pour les mesures diélectriques pour APFA. Malgré l'observabilité optique suivant seulement un axe, il constitue un outil précieux, due à sa possibilité de travailler à très basses températures ($T_{\min} \sim 10$ K). Il permet l'utilisation de microscopes polarisants et des prises de vue avec un appareil photographique suivant l'axe vertical.

Les mesures diélectriques sont réalisées à l'aide d'un pont HP 4274 A qui permet l'application éventuelle d'une tension continue (à 200 V) et la mesure dans la gamme de fréquences entre 100 Hz et 100 kHz, avec un champ électrique appliqué de 10 V/cm. La précision des mesures accessibles dans nos expériences est de 10^{-2} pF pour la capacité ($\sim \epsilon'$) et 10^{-3} pour les pertes ($\sim \epsilon'' = \epsilon' \cdot \text{tg } \delta$).

La température est mesurée à l'aide des thermosondes platines 100Ω et un multimètre qui permet d'atteindre la précision de 10^{-2} K.

Les mesures optiques ont été menées à l'aide de microscope polarisant et un goniomètre permettant la mesure de l'angle ϕ en quatre positions avec la précision à 0,25 degré d'arc.

c. Le cryostat "360°"

Ce cryostat a été projeté et construit à l'Institut de Physique Expérimentale de l'Université de Wrocław. Il permet des mesures optiques sur l'intervalle des 360 degrés d'arc et dans le cadre de ce travail il a été utilisé pour les études de déflexion dans APFA et AHSe. Il se compose de deux tubes en verre concentriques, ce qui entraîne que tous les rayons, sortant d'un échantillon placé juste sur l'axe central, tombent sur les surfaces des tubes perpendiculairement.

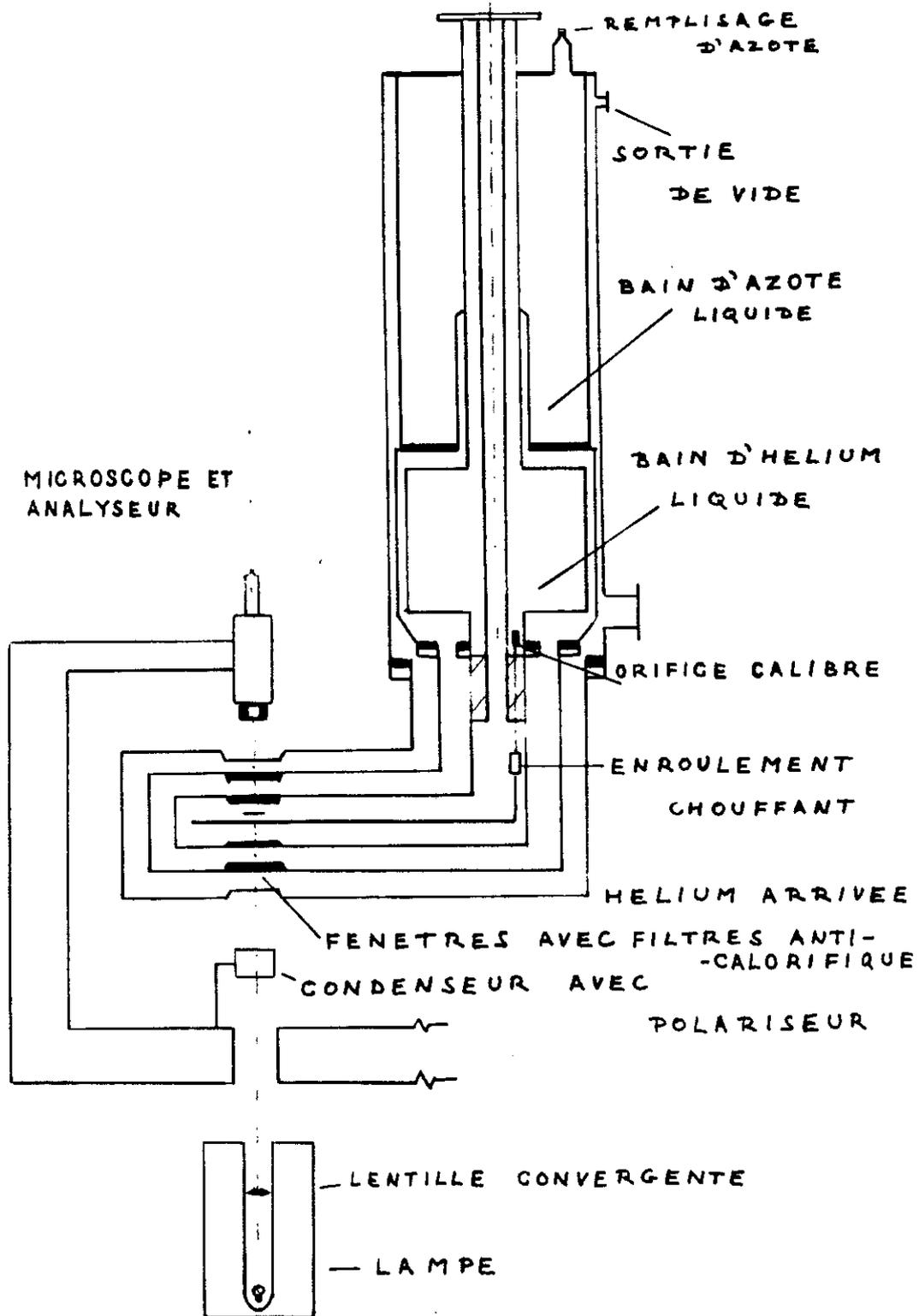


figure A.3.4

Cryostat uniaxial à queue horizontale

L'échantillon peut être tourné de l'extérieur. L'apport des frigories s'effectue par l'hélium gazeux, en contact thermique avec un radiateur refroidi par des vapeurs d'azote liquide. Le radiateur se trouve en contact avec un enroulement chauffant qui contient une thermosonde régulation.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan, et contrôlée par un régulateur de température Unipan 680 avec une précision de $5 \cdot 10^{-2}$ K et une valeur minimale pour $\Delta T/\Delta t$ de 10^{-2} K/min.

L'intensité de la lumière est mesurée par une photodiode avec une résolution relative de 10^{-4} , et la lecture de sa position s'accomplit à l'aide d'un goniomètre avec une précision de 0,5 degré d'arc. Malgré cette résolution limitée, le cryostat possède l'avantage de la rotation sur 360° .

d. Goniomètre et cellule proches de l'ambiante

Les mesures angulaires (les angles de déflexion et diffraction en fonction de l'angle d'incidence), aux températures situées entre l'ambiante et 260 K, ont été réalisées avec une grande précision. L'échantillon se trouve dans une cellule avec deux hublots, dans une atmosphère d'argon en contact avec un liquide réfrigérant. La cellule est tournée par un moteur pas à pas Socitec. Un autre moteur pas à pas tourne la photodiode. La précision de ces deux rotations est de 10^{-2} degré d'arc. La lecture de l'intensité de lumière, ainsi que la position de la photodiode, se fait soit par l'ordinateur, soit pas un multimètre Kethley.

ANNEXE IV.

EVOLUTION DU NOMBRE DE PAROIS FERROELASTIQUES AVEC LA TEMPERATURE

Divers modèles peuvent être développés pour corrélérer le nombre de parois de domaines existant dans un cristal ferroélastique et la température. Le présent modèle est inspiré de l'ouvrage de E. Salje "Phase transitions in ferroelastic and co-elastic crystals" (47).

Soit le classique développement de l'énergie libre pour une transition du second ordre :

$$G = \frac{A}{2} (T - T_c)Q^2 + \frac{B}{4}Q^4 + \frac{C}{6}Q^6 - HQ + \frac{g}{2} (\nabla Q)^2 + \dots \quad (1)$$

où Q est le paramètre d'ordre macroscopique, T_c la température de Curie, H l'enthalpie, A , B , C et g des constantes indépendantes de la température T .

Si les parois sont considérées comme une variation d'énergie locale, l'équation de Landau-Ginzburg dépendant du temps (1) s'écrit :

$$\frac{\partial Q}{\partial T} = - \frac{1}{\tau} \frac{\partial G}{\partial Q} \quad (2)$$

avec τ comme constante de temps qui rend compte de la mobilité.

On considère le problème comme unidimensionnel ce qui est une hypothèse cohérente compte-tenu de l'orientation de paroi unique et des mobilités latérales continuellement observées dans l'APFA.

En admettant que le paramètre d'ordre n'a pas de dépendance d'orientation, la position d'équilibre locale d'une paroi est le résultat du bilan entre la force de gradient, la force du potentiel de Landau et la force de friction. La forme et l'énergie de paroi sont déterminées par les forces locales et peuvent être déduites de (1) pour les interactions à longues distances. Dans un tel cas, le

profil d'une paroi mobile peut s'écrire (47) :

$$Q = Q_0 \operatorname{th} \frac{r - vt}{w \left(1 - \frac{v^2}{c_0^2}\right)^{1/2}} \quad (3)$$

où v est la vitesse d'ondes isolées, c_0 une vitesse caractéristique et $2w$ l'épaisseur de paroi donnée à $v = 0$ par :

$$w = c_0 \left[\frac{2}{A|T - T_c|} \right]^{1/2} \quad (4)$$

en intégrant l'énergie, on peut démontrer que v est relié à l'énergie nécessaire pour créer une paroi isolée :

$$E = E_0 \left(1 - \frac{v^2}{c_0^2}\right)^{1/2} \quad (5)$$

où E_0 est l'énergie de paroi immobile décrite comme suit : l'énergie stockée dans la paroi est donnée par la valeur moyenne d'une particule de paroi, $A(T - T_c)^2 (2B)^{-1}$ multipliée par l'épaisseur de paroi (4). Alors, l'énergie de paroi E_0 augmente quand T diminue comme

$$E_0 = \frac{c_0}{B} (2)^{1/2} |A(T - T_c)|^{3/2} \quad (6)$$

Si E est l'énergie d'activation nécessaire pour créer une paroi, le nombre de parois N dépendra exponentiellement de E et par conséquent de T pour une transition du second ordre suivant la relation

$$N = a \exp \left(- \frac{b |T - T_c|^{3/2}}{T} \right)$$

ANNEXE V.

DEFLEXION DANS AHSe

Le cristal AHSe est moins connu que le GMO ou l'APFA. La déflexion est observée dans trois directions perpendiculaires et les mesures α (α_i) et β (α_i) furent menées comme illustré sur les figures. Que donne l'application du modèle simple développé dans le chapitre II,3 par rapport à ces résultats ? Les valeurs des indices furent mesurées à l'ambiante (48). Par contre, les valeurs de ϕ_i étant ignorées, la valeur de $\phi = 10^\circ$ fut retenue par analogie au cas du RbHSeO_4 (29), (38).

Les équations retenues tiennent compte des valeurs des n_i constatés et des similitudes avec les analyses effectuées dans GMO, APFA1, APFA2 :

a. Le plan VX - AHSe "b-cut"

L'intersection du plan d'incidence avec les surfaces d'indice ainsi que l'équation de n_y sont similaires à celles du GMO (voir figure II,2,6a) du chapitre II). Nous pouvons donc réécrire simplement les équations (11) et (12) du chapitre II:

$$\beta_{\text{AHSe}} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\tan^2 \phi + 1}{(n_x^2/n_y^2) \cdot \tan^2 \phi + 1} \left(n_x^2 - n_y^2 + \frac{n_y^2}{n_z^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)} \quad (1)$$

$$\alpha_{\text{AHSe} - b} = \pm \arcsin \frac{n_z}{n_y} \cdot \sqrt{\frac{(n_x^2/n_y^2) \tan^2 \phi + 1}{\tan^2 \phi + 1} \cdot \sin^2 \alpha_i + n_y^2 - n_x^2} \quad (2)$$

Les indices et l'angle ϕ correspondent bien sûr aux paramètres de l'AHSe.

b. AHSe "c-cut"

Dans ce cas le plan d'incidence par rapport aux surfaces d'indices se présente comme pour APFA1 (la figure II,2,7). Donc les équations sont identiques aux

l'équations (5) et (6) du chapitre II et on trouve vite que :

$$\alpha_{\text{AHSe - c}} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\tan^2 \phi + 1}{\left(\frac{n_z^2}{n_y^2}\right) \cdot \tan^2 \phi + 1} \left(n_z^2 - n_y^2 + \frac{n_y^2}{n_x^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)} \quad (3)$$

$$\beta_{\text{AHSe - c}} = \pm \arcsin \frac{n_x}{n_y} \sqrt{\frac{\left(\frac{n_z^2}{n_y^2}\right) \cdot \tan^2 \phi + 1}{\tan^2 \phi + 1} \cdot \sin^2 \alpha_i + n_y^2 - n_z^2} \quad (4)$$

c. AHSe "a-cut"

La surface d'indices dans une telle situation est présentée sur la figure A 5,1. Comme d'ordinaire le plan d'incidence "découpe" sur elle deux "ellipses" données par les équations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{Y^2}{n_z^2} + \frac{V^2}{n_v^2} = 1 \\ \frac{Y^2}{n_x^2} + \frac{V^2}{n_y^2} = 1 \end{cases}$$

Ensuite on trouve que :

$$n_v^2 = n_x^2 n_z^2 \frac{1 + \tan^2 \phi}{n_x^2 + n_z^2 \tan^2 \phi}$$

et alors

$$\alpha_{\text{AHSe - a}} = \pm \arcsin \sqrt{\frac{\tan^2 \phi + 1}{\left(\frac{n_z^2}{n_x^2}\right) \cdot \tan^2 \phi + 1} \left(n_z^2 - n_x^2 + \frac{n_x^2}{n_y^2} \cdot \sin^2 \alpha_i \right)} \quad (5)$$

$$\beta_{\text{AHSe - a}} = \pm \arcsin \frac{n_y}{n_x} \sqrt{\frac{\left(\frac{n_z^2}{n_x^2}\right) \cdot \tan^2 \phi + 1}{\tan^2 \phi + 1} \cdot \sin^2 \alpha_i + n_x^2 - n_z^2} \quad (6)$$

Sur les figures A 5,2 les présentations graphiques de ces six équations pour α et

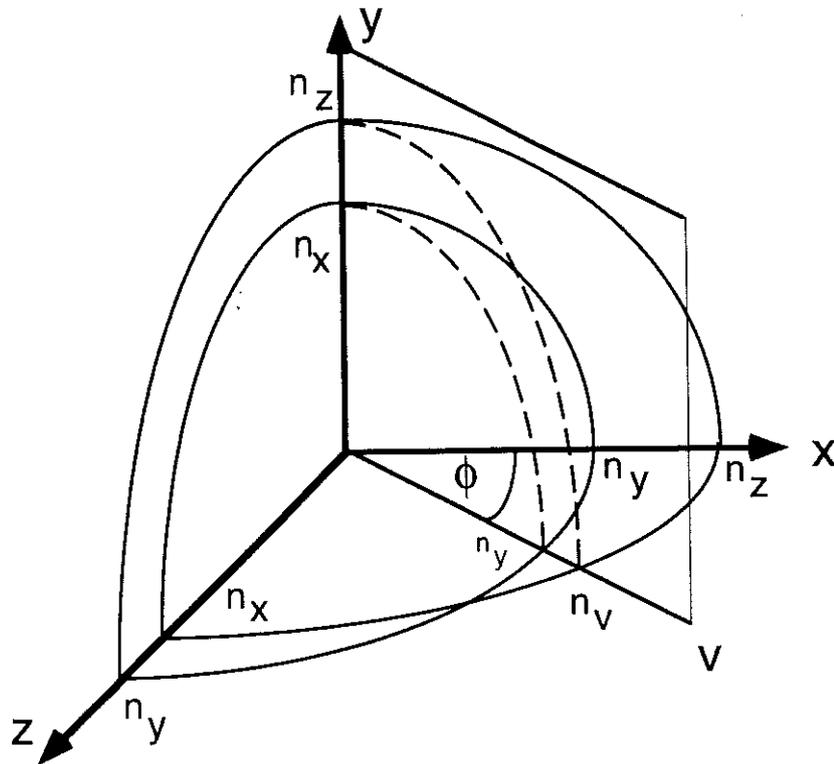


figure A.5.1

Intersections de la surface des indices avec le plan d'incidence dans le cas de l'AHSe-a

β sont données en traits pleins.

La comparaison entre les calculs et les résultats expérimentaux montre que l'accord est assez bon pour AHSe a , moins bon pour AHSe b et AHSe c. Un calcul développé dans le chapitre IV a montré que le rôle de ϕ est souvent moins important que celui des n_i et des Δn_i . Ces résultats très prospectifs permettent de lister les axes de recherche à développer :

- les indices lumineux ont été mesurés à l'ambiante, leurs valeurs doivent évoluer avec la température. Les résultats expérimentaux conduisent à penser que $(n_z - n_x)$ varie peu. Des analyses des autres biréfringences pourraient par contre donner des résultats notables.
- L'APSe est devenu triclinique donc certaines parois de domaines n'ont pas lieu d'être perpendiculaires à la face d'entrée de l'échantillon. Les variations entre les résultats expérimentaux et théoriques. de AHSe b et AHSe c pourraient en être la conséquence. Un modèle pourrait tenir compte de ce phénomène et ainsi prévoir ces angles en utilisant les résultats expérimentaux.

Pour conclure, les résultats sur AHSe permettent de définir des possibilités de poursuivre l'utilisation de la déflexion pour mieux comprendre les phénomènes physiques dans des ferroélectriques assez complexes.

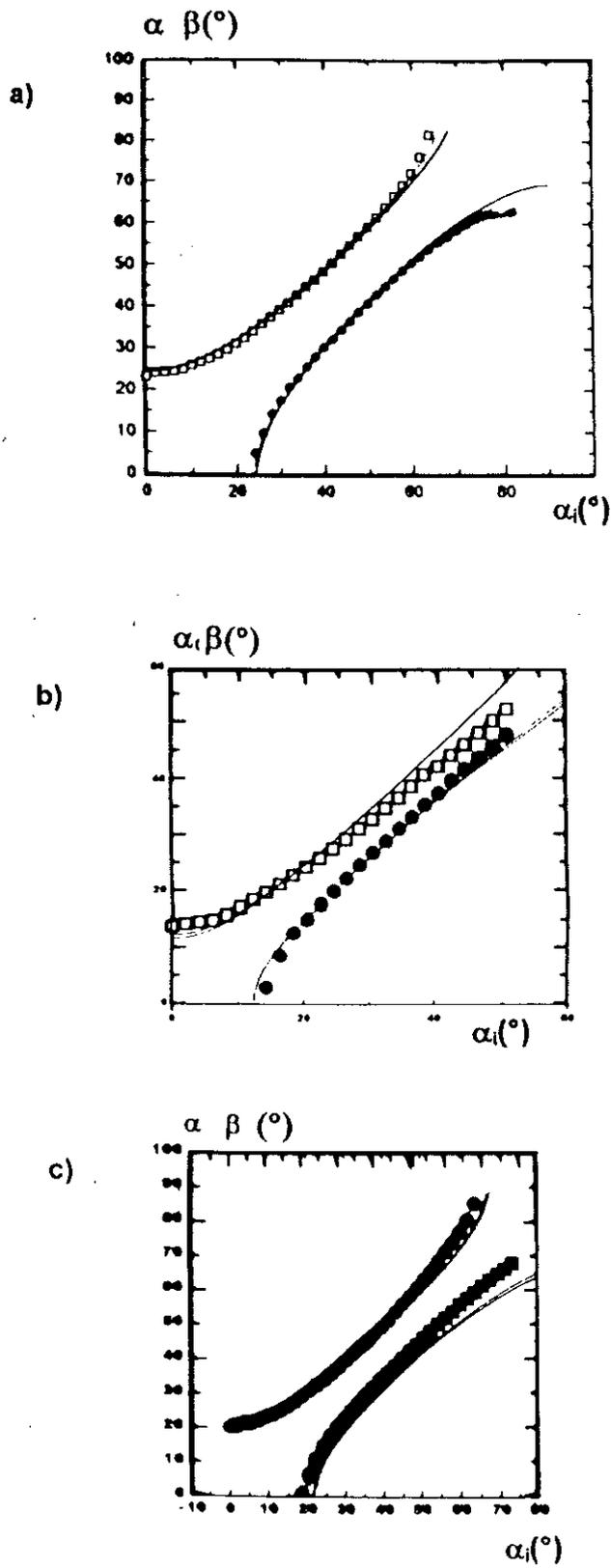


figure A.5.2

Les valeurs expérimentales à 240 K, des angles de déflexion α , β en fonction de l'angle d'incidence α_i par rapport aux résultats du calcul, dans AHSe.
Les lignes continues correspondent aux valeurs calculées.

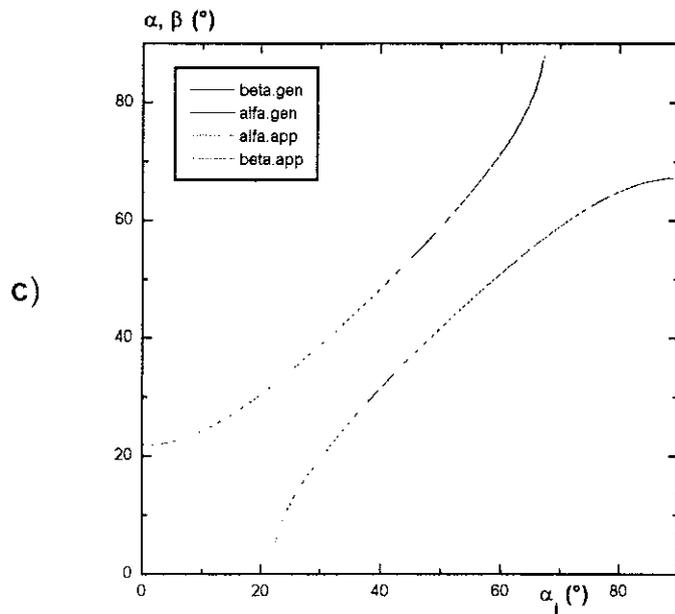
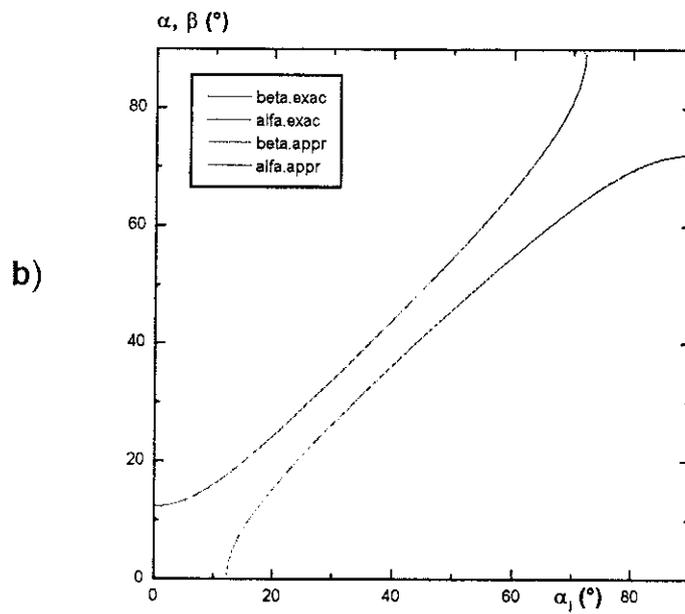
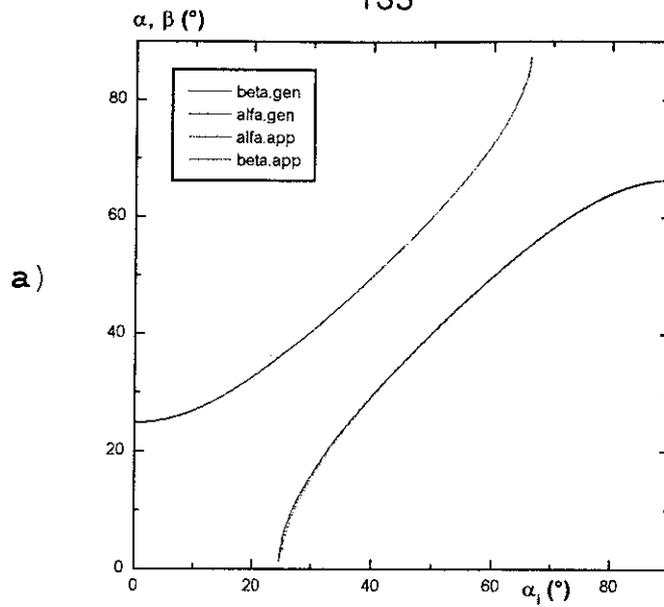


figure A.5.3

Comparaison de calculs par la méthode générale avec l'approximation pour $\alpha(\alpha_1)$ et $\beta(\alpha_1)$ dans les trois cas de sections de l'AHSe (sections perpendiculaires) aux axes orthorhombiques a, b et c)

BIBLIOGRAPHIE

1. L. D. Landau and I. M. Khalatnikov, Dokl. Akad. Nauk. SSR 96, 469 (1954)
2. K. Aizu, J. Phys. Soc. Jap., 27, 2, 387 (1969)
3. J. Sapriel, Phys. Rev. B 12, 11, 5128 (1975)
4. J. Fousek and V. Janovec, J. Appl. Phys. 40, 1, 135 (1969)
5. R. R. Ryan, D. T. Cromer, Inorg. Chem., 11, 10, 2322, (1972)
6. I. P. Makarova, L. A. Muradyan, V. E. Zavodnik, A. B. Tovbis and P. V. Orbeladze, Soviet Phys. Cryst. 29, 267 (1984)
7. A. A. Udovenko et al., Koord. Chim. 13, 558 (1987)
8. L. M. Avkutskiy, R. L. Davidovitch, L. A. Zemnukhova, P. Gordienko, V. Urbanovitchyus and J. Grigas, Phys. Stat. Sol., (b) 116, 483 (1983)
9. N. Nakamura, Z. Naturforsch. Teil A 41, 243 (1986)
10. P. Mukhopadhyay, P. S. Goyal and K. R. Rao, Phys. Stat. Sol. (b) 165, 335 (1991)
11. P. Mukhopadhyay, P. S. Goyal and C. J. Carlile, Phys. Rev. B, 48, 5, 2880 (1993).
12. A. Kobayashi, Y. Yoshioka, N. Nakamura and H. Chihara, Z. Naturforsch. 43a, 233 (1998)
13. W. Urbanovitchyus, V. E. Schneider, J. Grigas and R. L. Davidovitch, Zh. Eksp. Teor. Fiz., 83, 275 (1982)
14. C. J. Radnell, J. R. Pilbrow, S. Subramanian and M. T. Rogers, J. Chem. Phys. 62, 12, 4948 (1975)
15. L. Sreeramachandra Prasad and S. Subramanian, J. Chem. Phys. 83, 4, 1485 (1985)
16. A. Waskowska and Z. Czaplá, Cryst. Res. Technol., 24, 12, 1259 (1989)
17. Z. Czaplá and H. Pykacz, Phys. Stat. Sol. (a) 146, K1 (1994)
18. Z. Czaplá and S. Dacko, Ferroelectrics, 140, 271 (1993)
19. L. H. Brixner, J.R. Berkley and W. Jeit-chko in Handbook on the Physics and Chemistry of rare Earth. North-Holland 1979, vol. 3

20. K. S. Aleksandrov, A. I. Kruglik, S. V. Misyul and M. A. Simonov, *Sov. Phys. Crist.* 25, 654 (1980)
21. A. I. Kruglik, S. V. Misyul and K.S. Aleksandrov. *Sov. Phys. Dokl.* 25, 871 (1980)
22. H. Pykacz, Z. Czapla et J. Mroz. *Acta Phys. Polon. A* 50, 325 (1981)
23. J. Mroz et H. Pykacz, *Acta Phys. Polon., A* 60, 321 (1981)
24. S.W. Meeks, B.A. Auld, P. Maccagno and A. Miller, *Ferroelectrics* 50, 245 (1983)
25. S. W. Meeks and B. A. Auld, *Appl. Phys. Lett.* 47 (2) 102 (1985)
26. H. L. Ransom Jr., S. W. Meeks, C. C. Cutler, *Ultrasonic symposium IEEE*, 731 (1986).
27. S. W. Meeks and B. A. Auld, *Adv. in Electronics and Electron. Phys.* 71, 251 (1988)
28. J. P. Salvestrini, L. Guilbert and M. O. Fontana, *J. Opt. Soc. Am. B.* 14, 11, 2818 (1997)
29. T. Tsukamoto and H. Futama, *Phase-Transitions*, 45, 59 (1993)
30. T. Tsukamoto, J. Hatano, H. Futama, *J. Phys. Soc. Jpn*, 51, 12, 3948 (1982)
31. T. Tsukamoto, J. Hatano, H. Futama, *J. Phys. Soc. Jpn*, 53, 838 (1984)
32. M. Koralewski, M. Szafranski, *Ferroelectrics*, 97, 233, (1989)
33. M. Szafranski, *Ferroelectrics*, 129, 55 (1992)
34. T. Tsukamoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 23, 4, 424 (1984)
35. T. Tsukamoto, J. Hatano, H. Futama, *Jpn. J. Appl. Phys.* 23, 5, 656 (1984)
36. T. Tsukamoto, M. Komukae, Suzuki, S., H. F. Futama and Y. Makita, *J. Phys. Soc. Jpn.* 52, 11, 3966 (1983)
37. J. P. Salvestrini, *Thèse université de Metz* (1995)
38. L. Guilbert, J. P. Salvestrini, P. Kolata, F. X. Abrial and M. D. Fontana, *J. Opt. Soc. Am. B* 15, 3, 1009 (1998)
39. H. Vehara, S. Ogawa, S. Tatemori, J. Hatano, S. I. Saito, H. Saito and

- E. Okabe, Jpn.J. Appl. Phys. 35, 5004 (1996)
40. Y. Le Grand, D. Rovede, J. Wienold and J. Glinnemann, to be published in Phys. Rev.
 41. R. M. Hill and S. K. Ichiki, Phys. Rev. 6a 135, A1640 (1964)
 42. R. M. Hill, G. F. Herrmann and S. K. Ichiki, J. Appl. Phys. 36, 11, 3672 (1965)
 43. D. H. Ha and J. J. Kim, Jpn. J. Appl. Phys. 24, supp. 24-2, 556 (1985)
 44. J. Bornarel, P. Staniorowski and Z. Czapla, Phys. Stat. Sol. (b) 203, 59 (1997)
 45. J. Bornarel, Ferroelectrics 54, 585 (1986)
 46. J. Bornarel, R. Cach, J. Phys. : Condens. Matter, 5, 2997, (1993)
 47. E. K. H. Salje, Phase transitions in Ferroelastic and Co-elastic crystals, Cambridge University Press (1990)
 48. B. Andrievskii, Z. Czapla, and O. Myshchyshyn, Phys.Stat.Sol. (a) 165, 495 (1998)