Influence de la température sur le coefficient thermo-optique des fluorures alcalino-terreux

M. Lallemand et J. Martinet

Université de Poitiers, Ecole Nationale Supérieure de Mécanique et d'Aérotechnique,
rue Guillaume-VII, 86034 Poitiers Cedex, France

(Reçu le 10 avril 1981, révisé le 23 septembre 1981, accepté le 8 décembre 1981)

Résumé. — On a mesuré par une méthode interférométrique les coefficients thermo-optiques dn/dT de monocristaux de CaF_2 , SrF_2 , et BaF_2 jusqu'à 500 °C pour deux longueurs d'onde, 0,457 9/0,488 0 μm et 0,632 8 μm , ainsi que leur coefficient de dilatation linéaire β jusqu'à 350 °C.

Pour les trois solides on a observé une croissance linéaire de β et une décroissance linéaire du coefficient (négatif) dn/dT lorsque la température croît.

Une interprétation en terme de la variation de la polarisabilité électronique statique des ions avec la distance de séparation inter-ionique est proposée, qui rend compte avec succès de l'effet observé. On montre également à l'aide d'un modèle de polarisabilité dynamique classique à un seul oscillateur, que l'effet thermique sur dn/dT peut être retrouvé dans le visible, en prenant un coefficient de largeur de bande interdite optique, dépendant linéairement de la température.

Abstract. — By an interferometric method, the thermo-optic coefficients dn/dT of single crystals of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 have been measured up to 500 °C for two wave lengths, 0.457 9/0.488 0 μm and 0.632 8 μm . The linear thermal expansion coefficient β of these crystals have been also studied up to 350 °C.

The three solids show a linear increases of β and a linear decrease of dn/dT , as the temperature raised.

An interpretation of the thermal effect on dn/dT is proposed in terms of the static electronic polarizability variation of ions with the inter-ionic separation which agrees well with experimental data. With a dynamic polarizability model (single electronic oscillator), this effect is also reproduced, in the visible light, by taking a thermal gap coefficient with a linear temperature dependence.

L'indice de réfraction des cristaux ioniques et son coefficient de température ne sont connus à température élevée que pour un petit nombre de composés. Pour la structure cubique type NaCl, Vishnievski *et al.* [1] ont effectué des mesures entre - 150 et + 150 °C dans le visible et le proche ultra-violet pour le fluorure de lithium, les chlorure et bromure de sodium et de potassium, ainsi que pour l'iodure de potassium. Feldman *et al.* [2] ont étudié l'évolution de dn/dT du LiF, NaF, KBr, KCl ainsi que les trois fluorures de métaux alcalino-terreux dans le rouge et l'infra-rouge entre - 180 et + 180 °C. Les autres données existantes ont été en général obtenues au voisinage de la température ambiante [3].

La connaissance des valeurs des coefficients thermo-optiques des cristaux semi-transparents à température élevée est cependant importante tant pour la recherche appliquée que fondamentale. C'est ainsi qu'elle permet de prévoir la distorsion des fronts d'onde des faisceaux

laser se propageant dans un milieu présentant à la fois une absorption notable et une sensibilité de l'indice à la température (lentilles thermiques). Elle est nécessaire aussi dans la mise en œuvre de techniques expérimentales adaptées aux milieux semi-transparents, utilisées notamment en thermique (visualisation interférométrique, ombroscopie, strioscopie...).

Du point de vue fondamental ces informations expérimentales permettent, par exemple, de tester les théories concernant la variation de la polarisabilité électronique des ions avec la distance interionique dans un cristal.

L'influence de la température sur l'indice de réfraction d'un cristal ionique se manifeste de deux façons. Elle provoque des effets de densité directs, par l'intermédiaire de la dilatation du réseau cristallin et elle perturbe la structure de bandes électroniques (ou de la polarisabilité électronique des ions selon le schéma que l'on adopte); perturbations qui ont elles-mêmes

deux composantes, l'une induite par les effets de densité, une autre à caractère intrinsèque se manifestant à densité constante.

Dans les cristaux appartenant à la structure fluorine, Schmidt et Vedam [4] en soumettant le cristal à l'influence d'une pression hydrostatique ont déterminé pour la raie $0,589\,6\,\mu\text{m}$ les coefficients de densité de la réfractivité de ces solides à la température ambiante; il est dès lors possible de séparer les effets liés à la densité des effets intrinsèques de température sur la structure électronique.

Nous présentons ici pour CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 les résultats de mesure de leur coefficient thermo-optique dn/dT dans un domaine de température s'étendant entre l'ambiante et $500\,^\circ\text{C}$, pour les raies de longueurs d'onde $0,632\,8$ et/ou $0,457\,9$ - $0,488\,0\,\mu\text{m}$.

Après avoir rappelé brièvement la technique expérimentale utilisée pour atteindre le coefficient de température de l'indice de réfraction ainsi que le coefficient de dilatation thermique du matériau, nous donnons au § 2 les résultats de mesure de ces deux grandeurs. Par une première analyse, à caractère thermodynamique, de la fonction de Lorentz-Lorenz (L-L) nous déterminons au § 3 le coefficient de température de la réfractivité à densité constante; dans une seconde analyse nous confrontons l'évolution thermique de la polarisabilité électronique moyenne des ions de ces composés avec les prévisions de la théorie des effets de proximité des ions dans le cristal, enfin nous effectuerons la comparaison avec les effets thermiques observés sur les spectres de réflexion dans l'ultra-violet.

1. Dispositif expérimental. — Dans notre étude sur le coefficient thermo-optique des verres de silicates sodo-calciques [5] nous avons décrit les méthodes interférométriques qui permettent d'atteindre d'une part le coefficient de température du chemin optique et d'autre part le coefficient de dilatation linéaire β d'une lame épaisse à faces parallèles. Nous en rappellerons seulement ici les grandes lignes.

Au moyen d'un premier montage, nous avons étudié dans un four à effet Joule, l'évolution avec la température des franges de Fizeau apparaissant en lumière monochromatique dans une lame taillée en coin du matériau — cylindre de $20\,\text{mm}$ de diamètre et $10\,\text{mm}$ d'épaisseur. Ces premiers résultats fournissent, pour la longueur d'onde considérée, le coefficient de température du chemin optique du matériau $dW/dT = (dn/dT + n\beta)$.

Dans une seconde expérience on détermine le coefficient de dilatation thermique du solide à haute température. Dans ce but on place dans un four orientable l'éprouvette en position verticale que l'on dispose entre deux lames planes de silice fondue; dans l'espace annulaire entourant l'échantillon, entre les faces en regard, prend naissance un autre système de franges d'interférence, dont l'évolution avec la température permet d'accéder directement au coefficient de dilatation du matériau.

Dans ces conditions si d'une part ΔT et $\Delta T'$ représentent respectivement les variations de température appliquées à l'échantillon dans le premier et le second essai (déterminés chacun par deux équilibres thermiques du four) et si d'autre part ΔS et Δs sont les variations d'ordre d'interférence associées aux changements de chemin optique et à l'épaisseur du matériau, on a les relations

$$\frac{\Delta S}{\Delta T} = \frac{2 L_0}{\lambda} \left(\frac{dn}{dT} + n\beta \right)$$

$$\frac{\Delta s}{\Delta T'} = \frac{2 L_0}{\lambda} \beta$$

où L_0 désigne l'épaisseur du cristal à la température ambiante, λ la longueur d'onde de la radiation incidente, n la valeur absolue de l'indice de réfraction du matériau à la température ordinaire.

Dans le premier montage l'échantillon est disposé au centre d'un épais cylindre de cuivre et un petit trou pratiqué dans l'éprouvette, permet de loger la tête d'un thermocouple dans le matériau. Dans le second dispositif, un thermocouple entoure seulement l'éprouvette. La précision sur la mesure de la température dans le premier cas est estimée à $\pm 0,2\,^\circ\text{C}$ et dans le second cas à $\pm 0,3\,^\circ\text{C}$. La température nominale de l'échantillon est prise comme la moyenne des températures entre les deux états d'équilibre thermique du four. Le comptage des franges est déterminé à $\pm 1/5$ de frange, de sorte que la précision sur β est de $\pm 2\,\%$ et celle sur dn/dT de $\pm 4\,\%$. En ce qui concerne le coefficient de température de la dispersion $d^2n/dT\,d\lambda$ la précision est de l'ordre de $4\,\%$ également.

Les échantillons monocristallins provenaient de la société Sorem pour la fluorine (qualité u.v.), et de la Compagnie Harshaw pour SrF_2 et BaF_2 .

2. Résultats. — L'évolution du coefficient de température du chemin optique dW/dT en fonction de la température des trois composés ioniques a été représentée sur la figure 1, pour les raies $0,488\,0$ et $0,632\,8\,\mu\text{m}$ dans le cas de CaF_2 et SrF_2 et pour les raies $0,457\,9$ et $0,632\,8\,\mu\text{m}$ pour BaF_2 . On peut observer que pour les trois matériaux la croissance de dW/dT est linéaire dans tout le domaine de température exploré.

La variation du coefficient de dilatation linéaire des trois solides a été représentée sur la figure 2 entre l'ambiante et $350\,^\circ\text{C}$. Pour CaF_2 et SrF_2 nous avons tenu compte pour le tracé de ces courbes de l'existence des données de Bailey et Hates [6] à $270\,\text{K}$. En ce qui concerne BaF_2 pour lequel il a été possible d'extrapoler nos valeurs jusqu'à cette température on constate un écart de $2\,\%$ avec les données de ces auteurs. On a observé que la déviation des points de mesure par rapport à la courbe moyenne est au maximum de $\pm 2\,\%$ sur tout le domaine de température. Dans le cas de CaF_2 les valeurs de $\beta(T)$ obtenues peuvent être comparées à celles de Ballard *et al.* [7] sur de

Fig. 1. — Evolution avec la température du trajet optique $dW/dT = (dn/dT + \beta n)$ des cristaux de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 , pour deux longueurs d'ondes.

[Evolution with temperature of the optical length of single crystals of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 for two wave lengths.]

Fig. 2. — Variation du coefficient de dilatation linéaire de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 avec la température.

[Variation of the linear thermal expansion coefficient of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 versus temperature.]

Tableau I.

Composés	λ (μm)	n (20 °C)	β (20 °C) $\times 10^6$ °C $^{-1}$	$d\beta/dT$ $\times 10^6$ °C $^{-1}$	dn/dT (20 °C) $\times 10^6$ °C $^{-1}$	d^2n/dT^2 $\times 10^8$ °C $^{-2}$	$d^2n/dT d\lambda$ $\times 10^6$ °C $^{-1}$ μm^{-1}
CaF_2	0,488 0	1,437 20	$18,7 \pm 0,3$	1,60	$-9,9 \pm 0,5$	-1,31	$-2,1 \pm 0,1$
	0,632 8	1,433 29			$-10,2 \pm 0,5$		
SrF_2	0,488 0	1,441 26	$17,9 \pm 0,3$	1,48	$-12,4 \pm 0,5$	-1,08	$-2,1 \pm 0,1$
	0,632 8	1,437 07			$-12,7 \pm 0,5$		
BaF_2	0,457 9	1,480 20	$17,9 \pm 0,3$	1,21	$-15,7 \pm 0,5$	-0,87	$-1,7 \pm 0,1$
	0,632 8	1,473 27			$-16,0 \pm 0,5$		

l'Irtran entre 40 et 240 °C, l'écart de 2 % observé à 20 °C se réduit à 0,5 % à 240 °C. En revanche les pentes des courbes $\beta(T)$ à basses températures de Bayley et Yates, extrapolée au-delà de la température ambiante, diffèrent fortement des nôtres.

La connaissance des courbes de variation en fonction de la température de dW/dT et de $\beta(T)$ (celles-ci extrapolées au-delà de 350 °C) nous a permis d'accéder à l'évolution du coefficient dn/dT de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 jusqu'à 500 °C pour les différentes longueurs d'onde du visible mentionnées, ainsi que de déterminer

le coefficient de température de la dispersion dans ce domaine. Ces résultats sont contenus dans les tableaux I et II.

La courbe de variation du coefficient dn/dT en fonction de la température des trois fluorures alcalino-terreux a été représentée sur la figure 3. On note pour chaque longueur d'onde la décroissance linéaire de ce coefficient (négatif dans le visible) lorsque T augmente et le faible effet de la dispersion dans cette région du spectre. Pour CaF_2 les résultats à la température de 40 °C de Lipson *et al.* [8], de Harris *et al.* [9] ainsi que

Tableau II.

$$\lambda = 0,6328 \text{ } (\mu\text{m})$$

Cristaux	T (°C)	dn/dT $\times 10^6$ °C $^{-1}$	$(\rho \partial n / \partial \rho)$ [4]	3β $\times 10^6$ °C $^{-1}$	$\left(\frac{\rho}{R} \frac{\partial R}{\partial \rho}\right)_T^{\text{LL}}$	$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ $\times 10^6$ °C $^{-1}$	$\left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}\right)_\rho$ $\times 10^6$ °C $^{-1}$
CaF_2	20	-10,2	0,208	56,1	-0,581	35,6	3,0
	500	-16,5		79,2		46,0	0,0
SrF_2	20	-12,7	0,244	53,7	-0,511	28,2	0,8
	500	-17,9		75,0		39,1	0,8
BaF_2	20	-16,0	0,322	53,7	-0,417	24,7	2,3
	500	-20,2		71,1		34,5	4,9

Fig. 3. — Variation de dn/dT avec la température de CaF_2 , SrF_2 et BaF_2 pour deux longueurs d'onde du visible. Trait (—), équation (5).

[Variation of dn/dT of CaF_2 , SrF_2 and BaF_2 single crystals in function of temperature, for two wave lengths of the visible. Broken line (-----), equation (5).]

de Feldman *et al.* [2] s'écartent des nôtres d'environ -9% ; cette différence étant attribuable selon nous aux valeurs du coefficient de dilatation linéaire distinctes des nôtres prises par ces auteurs qui tous mettent en œuvre la méthode interférométrique. En revanche, un bon accord est enregistré à la température ambiante avec Malitson [10] dont les mesures ont été effectuées au moyen de la méthode de déviation du prisme laquelle ne nécessite aucune mesure complémentaire de la dilatation. Pour SrF_2 et BaF_2 à 40°C , les valeurs de dn/dT obtenues ici sont en accord satisfaisant avec celles de la littérature [2]; en ce qui concerne BaF_2 , les résultats à 25°C de Malitson [11] ne présentent une différence que de -5% avec les nôtres.

La comparaison des résultats obtenus pour dn/dT à température élevée avec les données déjà publiées est limitée à 180°C avec les mesures de Feldman *et al.* [2]; pour la raie $0,6328\ \mu\text{m}$ les différences enregistrées sont de -11% pour CaF_2 , $+6\%$ pour SrF_2 et de -6% pour BaF_2 .

3. Discussion. — L'analyse de l'effet de température sur le coefficient thermo-optique des cristaux ioniques peut s'effectuer selon plusieurs points de vue. Dans une première approche, à caractère thermodynamique, il est possible de déduire par exemple des quantités comme le coefficient de température de la réfractivité du cristal à densité constante et de montrer l'existence de corrélations entre les grandeurs mesurées, coefficient de température et coefficient de densité de l'indice. Une seconde approche en terme de polarisabilité électronique des ions offre la possibilité de tester la théorie semi-empirique de Jai Shankar *et al.* [12] de l'influence des interactions ioniques sur ce paramètre. Enfin l'analyse peut être menée en

terme d'évolution avec la température de la largeur de bande de transitions électroniques interdite à l'aide du modèle TBM, proposé par Tsay, Bendow et Mitra [13]. Ces deux dernières représentations qui mettent en jeu, l'une, des objets en interaction, l'autre, des effets collectifs, peuvent d'ailleurs être considérées comme équivalentes lorsqu'on introduit le modèle de Drude pour la polarisabilité dynamique des ions.

On sait que le modèle de Lorentz-Lorenz est plus apte à rendre compte des propriétés diélectriques des cristaux ioniques cubiques que celui de Drude; il dérive, en effet, d'une expression du champ électrique effectif de Lorentz qui est rigoureuse pour une distribution de la densité électronique fortement localisée alors que le modèle de Drude n'est valable que pour une distribution étendue de charge [14]. Nous utiliserons donc ici la formule de Lorentz-Lorenz pour représenter l'équation d'état diélectrique de nos solides. Nous supposons de plus que pour la structure fluorine chaque molécule du cristal (Ca^{+2} , 2F^-) possède une polarisabilité dynamique α_m donnée par la règle d'additivité des polarisabilités individuelles des ions.

Dans ces conditions, pour une température et une pression fixées, la variation du carré de l'indice de réfraction avec la densité peut s'écrire

$$L-L = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{\rho} = R(\omega) \quad (1)$$

où ρ est le nombre de molécules par unité de volume et $R(\omega)$ la réfractivité moléculaire du solide à la fréquence ω .

3.1 INTERPRÉTATION THERMODYNAMIQUE. — En prenant la dérivée par rapport à la température de l'expression (1), le coefficient de température de l'indice s'écrit

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left(-3\beta + \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right). \quad (2)$$

On observe que l'évolution de dn/dT avec la température résulte de la compétition entre deux effets, l'un purement thermique lié à la variation de densité du cristal, un autre dû à l'influence de la température sur la réfractivité. Le coefficient de température de la réfractivité se compose lui-même de deux contributions, en effet on peut écrire

$$\frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)_\rho - 3\beta \left(\frac{\rho}{R} \frac{\partial R}{\partial \rho} \right)_T$$

le premier terme exprimant la dépendance intrinsèque en la température de la réfractivité à volume constant, le second, les effets induits par la dilatation thermique — déplacement mutuel des ions. De sorte que

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \times \left[-3\beta + \left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T} \right)_\rho - 3\beta \left(\frac{\rho}{R} \frac{\partial R}{\partial \rho} \right)_T \right]. \quad (3)$$

Mais la dérivation par rapport à la densité de la fonction L-L nous donne également

$$\left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \left[1 + \left(\rho \frac{\partial R}{\partial \rho}\right)_T\right]. \quad (4)$$

Le coefficient $\left(\rho \frac{\partial R}{\partial \rho}\right)_T$ de (4) peut donc se déduire directement du coefficient de densité de l'indice. Comme nous l'avons signalé cette quantité est connue expérimentalement pour les fluorures alcalino-terreux [4]. Dans le tableau II nous avons reporté les valeurs de ce coefficient ainsi que celles déduites de $\left(\rho \frac{\partial R}{\partial \rho}\right)_T$; on notera le signe toujours négatif de ce dernier, correspondant donc à la décroissance de la réfractivité lorsque la densité augmente, phénomène que l'on observe d'une façon générale dans les milieux condensés [15].

Dans ce qui suit nous avons admis que pour les trois cristaux, le coefficient $\left(\rho \frac{\partial R}{\partial \rho}\right)_T$ restait invariant avec la température. Dans ces conditions, compte tenu de nos données expérimentales sur dn/dT et $\beta(T)$, l'expression (3) permet d'accéder aux deux coefficients $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ et $\left(\frac{1}{R} \frac{\partial R}{\partial T}\right)_\rho$ (voir tableau II). On constate que pour chaque composé le coefficient de température total $\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}$ augmente avec la température et est plus faible pour les cristaux formés de cations lourds.

A partir de nos résultats, nous pouvons aussi calculer l'évolution thermique de la polarisabilité électronique, en valeur absolue, pour les trois solides, en nous référant aux valeurs fiduciaires de l'indice et de la densité à température ambiante (voir tableau I). Pour cela nous avons évalué entre l'ambiante et 500 °C la fonction L-L qui présente pour les trois fluorures alcalino-terreux une croissance linéaire avec la densité du solide. Les valeurs de α_m déterminées pour la raie 0,632 8 μm sont les suivantes :

Composés	$\alpha_m (\text{\AA}^3)$	
	20 °C	500 °C
CaF ₂	2,53	2,58
SrF ₂	3,05	3,09
BaF ₂	4,00	4,05

Les valeurs à 20 °C sont en accord avec celles de Tesman *et al.* [16].

Retournant au tableau II, nous voyons que les valeurs du coefficient de température de la réfractivité à densité constante sont faibles pour les trois solides, s'annulant même dans le cas de CaF₂ à haute température. Nous retrouvons la remarque énoncée il y a plus de trente ans par Ramachandra [17] d'après l'analyse des coefficients de température dn/dT connus à cette époque : l'effet purement thermique (à densité

constante) sur la polarisabilité moyenne des ions des cristaux ioniques est bien plus faible que celui provoqué par la variation du réseau.

Ce résultat a une conséquence importante, en effet il entraîne la relation approximative

$$\frac{dn}{dT} = -3\beta \left(\rho \frac{\partial n}{\partial \rho}\right)_T \quad (5)$$

qui corrèle directement le coefficient de température de l'indice d'un matériau à son coefficient de densité et à celui de la dilatation thermique, relation fréquemment utilisée pour sa simplicité. Dans le cas de CaF₂ et SrF₂ elle conduit à des résultats très bien vérifiés par l'expérience dans tout le domaine de température exploré; elle s'applique moins bien au cas de BaF₂ pour lequel l'approximation faite est trop forte (voir Fig. 3).

3.2 INFLUENCE DES INTERACTIONS IONIQUES SUR LA POLARISABILITÉ ÉLECTRONIQUE DES IONS. — La formulation du coefficient dn/dT en fonction du coefficient de température de la réfractivité du cristal se prête bien à une approche théorique de l'évolution thermique de dn/dT des cristaux ioniques en terme de la variation de la polarisabilité électronique des ions avec la distance de séparation inter-ionique.

En désignant par a la distance inter-ionique on peut réécrire (2) sous la forme

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} 3\beta \left[-1 + \frac{1}{3} \frac{a}{\alpha_m} \frac{d\alpha_m}{da}\right] \quad (6)$$

où apparaissent factorisés les effets dus à la dilatation thermique et ceux de réseau sur la polarisabilité du cristal. Le coefficient $\frac{a}{\alpha_m} \frac{d\alpha_m}{da}$ a été récemment calculé par Jai Shankar *et al.* [12] à partir de considérations élémentaires basées sur la corrélation existante entre la polarisabilité électronique des ions et leur rayon ionique.

Vedam *et al.* [4] avaient déjà fait remarquer empiriquement que les valeurs des polarisabilités électroniques des cations et des anions d'un cristal ionique, respectivement croissaient et décroissaient, lorsque ceux-ci passent de l'état libre à l'état condensé dans le cristal; un comportement analogue étant observé pour les rayons ioniques. Postulant une relation fonctionnelle entre rayon et polarisabilité des espèces ioniques du type $\alpha_i = kr_i^p$, Jai Shankar *et al.* ont déterminé à partir des valeurs empiriques tabulées de α_i et de r_i les coefficients inconnus. Dans ces conditions, les variations de α_i avec la distance interionique a peuvent être calculées si l'on possède la loi de variation de r_i avec a . Or on connaît cette loi, c'est une fonction de l'énergie moyenne d'excitation des ions à l'état libre modulée par l'énergie de réseau de Madelung, qui dépend explicitement de a . Les valeurs du coefficient $\frac{1}{3} \frac{a}{\alpha_m} \frac{d\alpha_m}{dT}$ obtenu par ces auteurs pour la struc-

Tableau III.

$\lambda = 0,632\ 8\ \mu\text{m}$				
Cristaux	$T\ (^{\circ}\text{C})$	$\frac{1}{3} \frac{a}{\alpha} \frac{d\alpha}{da}$ [12]	$dn/dT\ \text{Exp.}$ $\times 10^6\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$	$dn/dT\ \text{Cal.}$ $\times 10^6\ ^{\circ}\text{C}^{-1}$ Eq. (6)
CaF ₂	20	0,66	- 10,2	- 9,5
	500		- 16,5	- 13,4
SrF ₂	20	0,55	- 12,7	- 12,1
	500		- 17,9	- 16,9
BaF ₂	20	0,45	- 16,0	- 16,3
	500		- 20,2	- 21,6

ture fluorine ont été reportées dans le tableau III. Nous y avons inclus les valeurs de dn/dT calculées à partir de l'expression (6) pour les deux températures 20 et 500 °C.

On constate que pour les trois composés ioniques d'une part le signe de l'effet de température prévu par cette théorie pour dn/dT est correct, mais que d'autre part pour la raie $0,632\ 8\ \mu\text{m}$ les valeurs absolues sont en bon accord avec l'expérience à 20 °C, elles s'en écartent légèrement à 500 °C, excepté pour CaF₂ pour lequel une différence plus forte est constatée.

3.3 COMPARAISON AVEC LE MODÈLE DE BANDE. — Le modèle de polarisabilité dynamique de Drude à un seul oscillateur permet d'écrire

$$\alpha_m(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_g^2 - \omega^2} \quad (7)$$

où ω_g désigne la fréquence de transition fondamentale du modèle sans amortissement.

Dans ces conditions, en introduisant le coefficient de température de la polarisabilité moléculaire dans l'expression (2) donnant le coefficient thermo-optique on obtient :

$$\frac{dn}{dT} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n} \times$$

Tableau IV.

Cristaux	$\omega_g\ (\text{cm}^{-1})$		$- d \text{ Log } \omega_g / dT\ (^{\circ}\text{C}^{-1})$	
	Eq. (8)	Pics de réflexion [18]	Eq. (8)	Déplacement pics réflexion [18]
CaF ₂	89 000	90 200, 97 600	$1,7 \times 10^{-5} + 1,0 \times 10^{-8} T$	$1,5 \times 10^{-4}, 3 \times 10^{-5}$
SrF ₂	83 500	85 500, 90 700	$1,4 \times 10^{-5} + 1,0 \times 10^{-8} T$	$1,3 \times 10^{-4}, 6 \times 10^{-5}$
BaF ₂	78 000	80 700, 85 300	$1,2 \times 10^{-5} + 1,0 \times 10^{-8} T$	$4,0 \times 10^{-5}$

$$\times \left(-3\beta - 2 \frac{d \text{ Log } \omega_g}{dT} \frac{1}{1 - \frac{\omega^2}{\omega_g^2}} \right). \quad (8)$$

Le modèle TBM de Tsay *et al.* [13] à un oscillateur électronique contient les mêmes éléments, il diffère de l'expression (8) par un terme $(n^2 - 1)/2n$ que remplace ici $(n^2 - 1)(n^2 + 2)/6n$. Pour une fréquence fixée l'évolution de dn/dT avec la température résulte comme précédemment de la variation de deux termes l'un de nature purement thermique, l'autre associé aux modifications de la largeur de bande interdite des transitions électroniques.

La considération de la formule de dispersion (8) et de nos résultats expérimentaux pour les longueurs d'onde étudiées, nous ont permis de déduire, par une analyse graphique, les deux éléments intéressants du modèle, l'évolution du coefficient de température de la largeur de bande interdite et les fréquences de transitions fondamentales ω_g des cristaux. Nous avons consigné ces résultats dans le tableau IV.

On remarque que les valeurs de ω_g inférées sont toutes très voisines des premiers pics intenses de réflexion observés par Rubloff [18] dans les spectres en ultra-violet lointain des trois composés et identifiés comme transitions excitonique et interbande ($\Gamma_{15}-\Gamma_1$). Si l'on applique à cette analyse le modèle TBM original, des valeurs nettement plus faibles de ω_g sont obtenues ; ceci justifie l'utilisation de la formule de Lorentz-Lorenz.

En ce qui concerne le coefficient $\frac{d \text{ Log } \omega_g}{dT}$ les résultats de l'analyse par le modèle de bande sont en accord en sens et en amplitude avec le déplacement vers le rouge des pics du spectre électronique que les expériences de Rubloff ont mis en évidence, sous l'influence d'une élévation de la température.

Bibliographie

- [1] VISHNEVSKII, V. N., KUZYK, M. P. and STEFANSKII, I. V., *Sov. Phys. Solid State* **17** (1976) 2110-2112.
 - [2] FELDMAN, A., HOROWITZ, D. and WAXLER, R. M., NBS Special Publication 1977, n° 509, STP 655 ASTM, 74-81.
 - [3] LI, H. H., *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5** (1976) 528.
 - [4] SCHMIDT, E. D. D. and VEDAM, K., *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 1563-1566.
 - [5] SCHMIDT, E. D. D., Thesis, Pennsylvania Univ. (1972).
 - [6] LALLEMAND, M. et MARTINET, J., *Verres Réfract.* **35** (1981) 675-680.
 - [7] BAILEY, A. C. and YATES, B., *Proc. Phys. Soc.* **91** (1967) 390-395.
 - [8] BALLARD, S. S., BROWN, S. E. and BROWDER, T. S., *Appl. Opt.* **17** (1978) 1152-1154.
 - [9] HARRIS, R. J., JOHNSTON, G. T., KROHQ, G. A. and MUKAI, H., *Appl. Opt.* **16** (1977) 436-438.
 - [10] MALITSON, I. H., *Appl. Opt.* **2** (1963) 1103-1107.
 - [11] MALITSON, I. H., *J. Opt. Soc. Am.* **54** (1964) 628-632.
 - [12] JAI SHANKER, LASHKAU, A. K. G. and SHARMA, O. P., *Indian J. Pure Appl. Phys.* **16** (1978) 578-581.
 - [13] TSAY, Y. F., BENDOW, B. and MITRA, S. S., *Phys. Rev. B* **8** (1973) 2688-2696.
 - [14] GUERTIN, R. F. and STERN, F., *Phys. Rev.* **134A** (1964) 427-433.
 - [15] LALLEMAND, M. et VIDAL, D., *J. Chem. Phys.* **66** (1977) 4776-4780.
 - [16] TESMAN, J. R., KAHN, A. H. and SHOCKLEY, W., *Phys. Rev.* **92** (1953) 890-895.
 - [17] RAMACHANDRA, G. N., *Proc. Indian Acad. Sci.* **25A** (1947) 208.
 - [18] RUBLOFF, G. W., *Phys. Rev. B* **5** (1972) 662-679.
-