



THÈSE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

De l'université Abou Bakr Belkaïd

Faculté des Sciences

Unité de Recherche Matériaux et Energies Renouvelables (URMER)

Spécialité : Physique Energétique et Matériaux

En co-direction avec :

l'Université Paul Verlaine de Metz

Laboratoire Matériaux Optiques, Photoniques et Systèmes (MOPS)

Présentée par

Bachir CHIKH-BLED

**Etude des mécanismes de conduction et de photoconduction
dans les cristaux de niobate de lithium purs et dopés**

Soutenue publiquement le 13 Juillet 2011 devant le jury composé de :

Pr. Mustapha Benmouna

Président (Univ. Tlemcen)

Pr. Boumédiène Benyoucef

Directeur de Thèse (Univ. Tlemcen)

Pr. Michel Aillerie

Co-Directeur de Thèse (Univ. Metz)

Pr. Abdelkader Saïdane

Examineur (Univ. Oran)

Pr. Abdelkader Belaïdi

Examineur (Univ. Oran)

Pr. Nasr-eddine Chaabane Sari

Examineur (Univ. Tlemcen)

Remerciements

Mon travail de thèse s'est principalement déroulé au Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS), de l'université Paul Verlaine de Metz. Je remercie en premier lieu Jean Pierre Charles, Professeur émérite à l'université de Metz de m'avoir mis en contact avec ce laboratoire et les Professeurs Marc Fontana et Jean-Paul Salvestrini, ancien et nouveau Directeurs pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement Pr Michel Aillerie du LMOPS, d'avoir dirigé cette thèse. Je suis reconnaissant pour la confiance qu'il m'a portée et pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de mon séjour de 18 mois. En toute complémentarité, il m'a guidé et m'a permis de m'enrichir de ses connaissances et de ses expériences dans l'étude des propriétés physiques, optiques et électriques du niobate de lithium.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Patrice Bourson Professeur au LMOPS, de m'avoir permis d'accéder au centre d'usinage et de découpe laser de l'Université Paul Verlaine de Metz, et Monsieur Sergeï Kostritskii Professeur à l'Institut de Technologie Electronique de Moscou, d'avoir participé aux mesures d'endommagement optique.

J'adresse toute ma reconnaissance aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail :

- Sabrina Mignoni, doctorante au LMOPS pour sa participation aux mesures d'absorption optique
- Les secrétaires Véronique Feitz et Cécile Schreiber pour leur gentillesse et leur disponibilité.
- Jean Claude Petit et Evelyne Doriath pour leur aide et la sympathie qu'ils m'ont apportés au laboratoire.

Enfin, je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire, chercheurs et doctorants pour leur sympathie, ambiance qu'ils ont porté au laboratoire

Mes remerciements vont aussi à Monsieur Benyoucef Boumédiène Professeur à l'université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen pour son soutien tout au long de ma thèse, ses encouragements ainsi que ses conseils précieux.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Benmouna Mustapha, Professeur à l'université de Tlemcen pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider ce jury, à Messieurs Saïdane Abdelkader et Belaïdi Abdelkader, Professeurs à l'université d'Oran et Monsieur Nasreddine Chaabane Sari, Professeur à l'université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen, d'avoir accepter d'examiner mon travail.

A ma femme et mes filles

Résumé

En raison de ses propriétés piézo-électriques, électro-optiques et optiques non linéaires intéressantes, le niobate de lithium LiNbO_3 est devenu un des matériaux ferroélectriques les plus utilisés dans les applications acousto-optiques et optoélectroniques. Ils sont largement utilisés dans les systèmes optiques tels que les modulateurs électro-optiques pour les télécommunications à haut débit (jusqu'à 40 Gbits/sec), le stockage holographique des informations,...Mais son utilisation pour certaines applications est rapidement limitée par sa faible résistance à l'endommagement optique en comparaison avec d'autres cristaux non linéaires, spécialement lorsqu'on a besoin d'augmenter la puissance lumineuse nécessaire au dispositif. Cet endommagement est généralement attribué aux propriétés photoréfractives du matériau même dans les composés nominalelement purs. Cet effet photoréfractif est lié à la création et au déplacement de porteurs de charges photoinduits qui sont à l'origine de l'apparition d'un champ électrique, entraînant par effet électro-optique une variation de l'indice.

Ce travail de thèse nous a consisté en l'étude des phénomènes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium. Nous avons étudié les techniques expérimentales de mesure de ces deux propriétés en fonction de divers paramètres physiques du niobate de lithium que sont la composition, le dopage et les traitements post-croissances de ces cristaux. Pour mettre en évidence le lien entre les propriétés optiques et électriques étudiées avec ces propriétés physiques du niobate de lithium, le choix a été fait de l'étude d'un cristal congruent pur utilisé comme référence, d'une série de cristaux dopés zinc à 1,95% et 7,5% ZnO, et de deux séries de cristaux dopés fer, à 0,03% et 0,05% ayant subi différents processus d'oxydation ou de réduction. Tous ces cristaux proviennent d'une croissance Czochralski.

Dans le présent travail, nous avons effectué à température ambiante des mesures par spectroscopie d'absorption ultra-violet-visible sur deux séries de cristaux de niobate de lithium dopés fer à 0,03% et 0,05%. Ces cristaux présentent une coloration rouge d'intensité plus ou moins importante en fonction du traitement et du dopage. Après une analyse des spectres, nous avons constaté une augmentation d'un pic d'absorption à 483 nm lié à Fe^{3+} tandis que les cristaux réduits présentent une bande d'absorption élevée aux longueurs d'onde comprises entre 500 et 650 nm. Les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ de nos cristaux ont pu être déterminées à l'aide des ajustements de ces spectres d'absorption.

Nous avons mis au point des bancs de mesures permettant la mesure de la conductivité électrique et la mesure du courant photovoltaïque. Pour obtenir la conductivité, la méthode utilisée est basée sur des mesures courant-tension et courant-température, ainsi que sur le calcul

de l'énergie d'activation du cristal étudié via la loi d'Arrhénius. Nous avons ainsi mesuré la conductivité électrique sur un cristal de niobate de lithium congruent sur ce même type de cristal, et les courants photovoltaïques sur la série de cristaux dopés zinc. Nous avons pu obtenir ces valeurs de courant photovoltaïque bien que les courants photoinduits produits par cet effet sont très faibles (de l'ordre de nA) en fonction de la densité de puissance d'illumination reçue par le cristal qui a été définie par une mesure préliminaire de la taille du faisceau laser obtenue par la « méthode de couteau ». La dépendance de la densité du courant photovoltaïque en fonction de la densité de puissance d'illumination nous a permis d'évaluer les coefficients photovoltaïques correspondants au cristal congruent et à la série dopée zinc. Il a été constaté que les résultats des coefficients photovoltaïques en fonction de la concentration en zinc obtenus présentent le même comportement que les coefficients électro-optiques en fonction de la concentration en zinc. Nous avons expliqué cela par le rôle prépondérant des ions niobium en antisite qui remplacent les ions zinc lorsqu'on augmente leur concentration dans le cristal et le rôle des lacunes dont le taux varie afin de compenser la différence de charge électrique induite par le dopant.

Nous avons également mis au point un banc de mesure permettant la mesure de l'endommagement optique basée sur la méthode pseudo-Zscan. Cette méthode permet de mesurer en dynamique la déformation d'un faisceau laser dans un cristal placé au point focal suite à une variation photoinduite de l'indice de réfraction. La photoconductivité a été mesurée sur les mêmes séries de cristaux utilisés en spectroscopie. Ainsi après analyse des résultats expérimentaux montrant la distorsion du faisceau laser en fonction de la durée d'illumination, il a été constaté que le temps de réponse des cristaux dépend directement de la concentration absolue en fer mais également de son état de valence et donc de la concentration relative Fe^{2+}/Fe^{3+} . Nous avons pu également établir la variation de la photoconductivité en fonction de la densité de puissance d'illumination pour les deux séries de cristaux 0,03% et 0,05% dopés fer. Nous avons observé une diminution de la photoconductivité pour les cristaux oxydés relativement à celle des cristaux réduits.

Cette étude nous a permis de faire une synthèse des propriétés de conduction et de photoconduction dans le niobate de lithium. Elle a permis également de mieux comprendre ces phénomènes en vue de l'optimisation de celui-ci dans les dispositifs. Par ailleurs nous avons pu dans la partie expérimentale de ce travail développer et mettre au point de nombreuses expériences et mesures que ce soit dans la phase de préparation des échantillons que dans l'obtention des propriétés recherchées du niobate de lithium. Cette étude devra être poursuivie pour obtenir l'ensemble de ces propriétés avec des cristaux ayant les dimensions adéquates pour faire les mesures de conduction et de photoconduction dans une même série.

Table des matières

Introduction générale

Chapitre 1

Le niobate de lithium (LiNbO_3) : Applications, Croissance et propriétés structurales

I- Introduction	6
II- Applications du LiNbO_3	6
II-1 Applications photoréfractives.....	7
II-2 Applications électro-optiques et optiques non-linéaires	7
III- Croissance des cristaux de LiNbO_3	8
III-1 Définition de la composition.....	8
III-2 Techniques de croissance du niobate de lithium.....	10
III-2-1 La croissance de Czochralski	10
III-2-2 La croissance de Czochralski avec ajout de potassium	13
III-2-3 La croissance de Czochralski avec double creuset	13
III-2-4 La technique de la préparation VTE (<i>Vapeur Transport Equilibrium</i>)	14
III-2-5 La technique TSSG (<i>Top Seeded Solution Growth</i>)	14
III-2-6 La croissance sous forme de fibres cristallines.....	14
IV- Structures cristallines du niobate de lithium.....	18
IV-1 Structure idéale des cristaux de LiNbO_3	18
IV-2 Structure des défauts intrinsèques de LiNbO_3	20
IV-2-1 Modèle de lacunes d'oxygène	20
IV-2-2 Modèle de lacunes de lithium.....	21
IV-2-3 Modèle de lacunes de niobium	22
IV-2-4 Structure ilménite	22
IV-2-5 Modèle de lacunes de niobium et de lithium.....	22
IV-3 Structure des défauts extrinsèques de LiNbO_3	23
IV-3-1 Les impuretés	24
IV-3-2 Dopage du niobate de lithium (LN)	24
IV-4 Différentes techniques de détermination de la composition.....	25

IV-4-1 Les méthodes non optiques	26
IV-4-2 Les méthodes optiques	27
IV-5 Etude de la présence du fer dans le LiNbO ₃	32
IV-5-1 Localisation des sites Fe ²⁺ et Fe ³⁺	32
IV-5-2 Effets des traitements thermiques sur Fe ²⁺ et Fe ³⁺	33
IV-5-3 Effets des dopants sur les sites d'incorporation de Fe ²⁺ et Fe ³⁺	36
IV-6 Etude des liaisons OH dans le LiNbO ₃	36
IV-6-1 Etude des liaisons OH dans les cristaux de LiNbO ₃ purs	37
IV-6-2 Etude des liaisons OH dans les cristaux de LiNbO ₃ dopés	39
V- Conclusion	40
Bibliographie	41

Chapitre 2

Propriétés optiques et électriques du niobate de lithium

I- Introduction	46
II- Expression générale de indice de réfraction	46
III- Propriétés optiques des cristaux de LN	49
II-1 Transmission optique	49
II-2 Indice de réfraction des cristaux de LiNbO ₃	50
II-2-1 Cristaux purs	50
II-2-2 Cristaux dopés	53
II-3 Effet électro-optique du LiNbO ₃	54
II-3-1 L'effet électro-optique dans LiNbO ₃	54
II-3-2 Effet thermo-optique	58
VI- Propriétés électriques du LiNbO ₃	59
VI-1 Effet pyroélectrique du niobate de lithium	59
VI-1-1 Champ pyroélectrique	59
VI-1-2 Courant pyroélectrique	59
VI-1-3 Méthodes de mesures utilisées	62
<i>Méthode par application d'une rampe de température constante</i>	62
<i>Méthode par application d'oscillations sinusoïdales de température</i>	62
VI-1-4 Montage expérimental	65
<i>Cellule thermostatée</i>	66

Contrôleur de température	67
Electromètre Keithley 617.....	67
VI-1-5 Résultats expérimentaux.....	68
VI-2 Effet piézoélectrique	70
VI-3 Effet triboélectrique	70
VI-4 Effet thermoélectrique	70
VI-5 Sources d'erreurs dans les mesures électriques	71
VI-5-1 Courant de décalage	71
IV- Résumé de quelques propriétés physiques du LN	71
V- Conclusion	72
Bibliographie	73

Chapitre 3

Le niobate de lithium (LiNbO₃) : L'effet photoréfractif

I- Introduction	77
II- Effets non-linéaires induits par la lumière	78
II-1 Dommages optiques	78
II-2 Coloration photoinduite.....	79
II-3 L'effet photoréfractif.....	79
II-4 Diffusion holographique	80
III- L'endommagement optique	81
III-1 Définition	81
III-2 Mécanismes de l'effet photoréfractif.....	81
III-3 Effet photoréfractif dans le cas d'une illumination gaussienne.....	82
III-4 Effet photoréfractif dans le cas d'une illumination périodique	83
III-5 Applications de l'effet photoréfractif.....	83
IV- Modèles de transport de charges dans le niobate de lithium	85
IV-1 Modèle à un centre.....	85
IV-2 Modèle à deux centres	88
IV-2-1 Application aux cristaux de LiNbO ₃ : Fe	89
IV-2-2 Application aux cristaux de LiNbO ₃ purs	91
V- Différents mécanismes de transport de charges	94

V-1 Courant de diffusion.....	94
V-2 Effet d'entraînement ou de dérive.....	95
V-3 Effet photovoltaïque.....	95
VI- Techniques de mesures de l'endommagement optique	97
VI-1 Technique Z-scan.....	97
VI-2-1 Définition.....	97
VI-2-2 Propagation d'un faisceau laser dans un cristal.....	98
VII- Conclusion.....	101
Bibliographie	102

Chapitre 4

Le niobate de lithium (LiNbO₃) : Résultats expérimentaux et discussions

I- Introduction	106
II- Présentation des échantillons étudiés	106
III- Préparation des échantillons	108
III-1 Les traitements post-croissances.....	108
III-2 Remarques.....	109
III-3 Méthode pour la détermination des états de valence du fer du niobate de lithium....	110
III-4 Procédure de régénération des cristaux.....	110
IV- Etude de l'absorption optique du niobate de lithium.....	111
IV-1 Principe et dispositif expérimental	111
IV-2 Méthode de mesure des coefficients d'absorption.....	111
IV-3 Mesures de l'absorption optique.....	112
IV-4 Interprétation des résultats.....	114
IV-5 Détermination des concentrations des ions Fe ²⁺ et Fe ³⁺	114
V- Etude de la conductivité électrique du niobate de lithium	117
V-1 Conductivité surfacique et préparation des échantillons.....	118
V-2 Méthode de mesure	120
V-3 Montage utilisé pour la mesure de la conductivité électrique.....	120
V-4 Mesure préliminaire : Etalonnage du four	121
V-5 Mesures de la caractéristique courant-tension	122
VI- Etude du courant photovoltaïque du niobate de lithium.....	127
VI-1 Montage expérimental	127

VI-2	Mesure préliminaire : Détermination de la densité lumineuse du faisceau laser.....	128
VI-3	Mesure de la réponse en courant en fonction de la puissance laser incidente	132
VI-4	Calcul des coefficients photovoltaïques des cristaux de LN	136
VII-	Etude de la photoconductivité du niobate de lithium	139
VII-1	Montage expérimental	140
VII-2	Mesure préliminaire : Taille du faisceau	141
VII-3	Mesure préliminaire : Détermination de la densité lumineuse du faisceau laser	141
VII-4	Mesure de l'endommagement optique	142
VII-5	Calcul de la photoconductivité	146
VIII-	Discussion générale sur les propriétés de conduction et de photoconduction du niobate de lithium.....	149
VIII-1	Les différents modèles de la littérature	150
VIII-2	Rôle des défauts intrinsèques	150
VIII-3	Rôle des défauts extrinsèques	152
VIII-4	Le transport de charge photoinduit dans les cristaux de niobate de lithium	153
IX-	Conclusion	154
	Bibliographie	155

Conclusion générale

Introduction générale

Le besoin de sources lasers solides pompées par diodes et accordables dans un large domaine de fréquence a stimulé la recherche de matériaux optiques non linéaires présentant un seuil d'endommagement optique élevé. Celui-ci est défini comme la puissance optique admissible induisant une non réversibilité des propriétés optiques du cristal, il est un paramètre important de choix d'un matériau laser. Néanmoins, les variations des propriétés physiques liées au phénomène d'endommagement des cristaux sont encore théoriquement mal comprises et mal maîtrisées expérimentalement dans les dispositifs.

Parmi les matériaux étudiés dans ce contexte, le niobate de lithium (LN), cristal dont la synthèse est bien maîtrisée est l'un des candidats à l'intégration dans de nombreuses applications comme les matrices lasers et les Q-switchs. Toutefois son intégration dans les dispositifs est essentiellement limitée par son seuil d'endommagement optique relativement bas. Cet endommagement optique dans le niobate de lithium est principalement d'origine photoinduite, et, pour de fortes puissances laser, également d'origine thermoinduite.

Plusieurs alternatives ont été proposées pour augmenter le seuil d'endommagement optique. Les unes consistent à doper des cristaux congruents avec des ions dits résistants, les autres à utiliser des cristaux de composition proche de la stœchiométrie. Ces deux approches permettent de diminuer la concentration importante de défauts intrinsèques présents dans la composition congruente, et qui sont principalement responsables de la faible valeur du seuil d'endommagement.

Dans les cristaux purs ou intentionnellement dopés, le nombre de défauts présents qui peuvent être des ions en dehors de leur place régulière dans la structure cristalline, i.e. les antisites, des impuretés ou des dopants, des lacunes présentes pour la compensation de charge, influencent directement le nombre de porteurs mobiles, excitables ou photoexcitables et donc l'endommagement optique.

En effet, des études antérieures montrent que les propriétés optiques du niobate de lithium sont affectées par une variation de composition (du rapport $\text{Li}/(\text{Li}+\text{Nb})$ variant de 45 à 50%) ou par la nature et la concentration du dopant (Fe, Mg, Zn,...). Il paraît ainsi important d'étudier les origines des mécanismes de conduction (photoinduite), photoconduction et photovoltaïques dans le niobate de lithium sachant par ailleurs son grand intérêt pour son intégration dans les dispositifs.

Mon travail de recherche repose sur une partie expérimentale importante, elle est précédée et accompagnée par des recherches bibliographiques puis, aux vues de la littérature les résultats sont analysés. Dans la première partie, il s'agira de comprendre les propriétés de conduction et de photoconduction dans le niobate de lithium, la connaissance de ces effets dans les semi-conducteurs apporte une bonne base de connaissance. La partie expérimentale a été principalement réalisée dans la première moitié de la thèse au laboratoire MOPS de l'université de Metz. Elle consiste en des mesures des propriétés électriques et optiques du niobate de lithium. Divers effets intervenant dans les processus de conduction et de photoconduction telle que la température devra prise en compte pendant cette étude. Les caractérisations des échantillons de LN sont basées sur des mesures I-V, de la conductivité électrique et sur des caractérisations des effets photovoltaïques et photoconductifs. Afin de comprendre l'importance des propriétés structurales sur le comportement électrique du niobate de lithium, le travail expérimental lié à cette étude sera effectué sur différentes séries d'échantillons purs et dopés obtenus, dans chaque série, dans les mêmes conditions de croissance. C'est dans ce cadre qu'est né notre travail s'intitulant « *Etude des mécanismes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium purs et dopés* ». Cette démarche adoptée et les objectifs fixés ont structuré également ce rapport.

Le manuscrit est composé de quatre chapitres : le premier chapitre est consacré à la présentation des cristaux de LN, notamment des différentes méthodes de croissance et les propriétés structurales intrinsèques et extrinsèques. La notion de composition congruente et stœchiométrique y abordée ainsi que les différentes techniques de détermination de la composition, et enfin des études sur la présence du fer et des ions OH dans le LN sont présentées.

Le second chapitre définit les propriétés optiques linéaires, non linéaires et électriques du niobate de lithium. Le calcul de variation des indices ordinaire et extraordinaire est présenté avec quelques résultats de la littérature avec un rappel en particulier de l'effet électro-optique. Les paramètres physiques du LN sont également abordés avec les différentes sources d'erreurs (induites par le matériau, et externes) rencontrées dans les mesures électriques, et les différentes méthodes utilisées de calcul du coefficient pyroélectrique, et enfin quelques propriétés physiques des cristaux de LN sont présentées.

Le troisième chapitre présente les différents mécanismes de l'endommagement optique avec un rappel de l'effet photoréfractif (pour les différents états d'illumination) et ses applications. Les différents modèles et mécanismes de transport de charges sont abordés avec quelques résultats de la littérature. Les différentes techniques de mesure des variations d'indices sont également présentées.

Le quatrième et dernier chapitre est consacré aux mesures expérimentales de l'absorption optique, de la conductivité électrique, du courant photovoltaïque et de la photoconductivité. Nous présentons également la technique de mesure de la distorsion du faisceau laser en fonction de la densité de puissance d'illumination, ainsi que la variation de la photoconductivité en fonction de la puissance laser, et ceci pour les deux séries d'échantillons de LN dopés fer.

Ce rapport se termine par des conclusions et perspectives qu'ouvrent les résultats expérimentaux obtenus et les analyses que nous avons pu faire dans l'étude des propriétés de conduction et photoconduction du niobate de lithium.

Remarque : Dans la structure de mon document, j'ai fait le choix pour plus de clarté d'insérer la bibliographie à la fin de chaque chapitre.

Chapitre 1

Le niobate de lithium (LiNbO_3) : Applications, croissance et propriétés structurales

I- Introduction

Le niobate de lithium LN sous forme cristalline n'est pas complètement caractérisé par la formule LiNbO_3 , sa composition réelle peut en effet présenter une déviation par rapport à la composition stœchiométrique pouvant atteindre 10%. Le déficit en lithium (ou en proportion de Li par rapport au Nb) est à l'origine des défauts intrinsèques de la structure cristalline et de plus confère au cristal une grande acceptation en dopage.

La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants, a une grande influence sur les propriétés physiques et fonctionnelles du matériau. Pour mieux comprendre les mécanismes de ces propriétés physiques, il est nécessaire de bien connaître la structure des défauts.

Ce chapitre est consacré à une revue des principaux résultats antérieurs concernant la structure cristalline du LiNbO_3 , les techniques de croissance, la caractérisation de la composition et les différents modèles proposés pour décrire la symétrie des défauts intrinsèques.

L'intérêt d'un travail sur le niobate de lithium n'a pas été pour nous l'étude de ses propriétés physiques seules, il a été aussi l'étude des propriétés fonctionnelles du niobate de lithium en vue de son intégration dans les dispositifs optoélectroniques. Pour cela, nous présenterons dans ce chapitre, dans une première partie, les applications du niobate de lithium, particulièrement celles qui nous ont guidées dans cette étude. Ceci nous permettra, dans la deuxième partie de ce chapitre de centrer notre présentation des propriétés physiques du niobate de lithium sur celles influençant directement les propriétés fonctionnelles optoélectroniques et qui nous permettront l'interprétation de nos résultats expérimentaux.

II- Applications du LiNbO_3

Le niobate de lithium s'est très vite imposé comme un bon candidat pour son intégration dans des dispositifs optoélectroniques utilisés dans les communications optiques, les lasers ou le traitement de signal lumineux. Etant intensivement caractérisé pour servir de base au développement de l'optique intégrée, il joue ainsi un rôle quasi-identique à celui du silicium lors du développement de l'électronique intégrée. Bien que le LN soit très connu pour ses propriétés piézo-électriques, élastiques et optiques, à l'origine de son développement, ce sont les propriétés acoustiques de LN qui ont été utilisées et ont permis la maîtrise de ce matériau depuis sa croissance et production, son traitement et son intégration dans des dispositifs acousto-optiques et opto-électroniques. Par exemple, le LN s'est très rapidement

imposé comme filtre dans le traitement des ondes acoustiques de surface. Il est grâce à cette propriété, implanté dans la majorité des tubes cathodiques de télévision [1].

Les propriétés physiques du LN permettent d'avoir un large domaine d'applications dans les systèmes optiques utilisés pour la modulation, la conversion de fréquence des sources lasers ainsi que le stockage holographique des informations.

II-1 Applications photoréfractives

Après avoir observé l'effet photoréfractif pour la première fois en 1966 par Ashkin, il fût développé quelques années plus tard par Chen qui ouvrit la voie aux enregistrements holographiques utilisant le matériau niobate de lithium. Les premières tentatives d'exploitation se sont orientées vers le stockage de l'information puis son traitement en temps réel grâce à la réversibilité de l'effet photoréfractif. Pour ces applications, le dopage s'effectue avec des métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Cr...). Spécialement dans le cas de stockage à deux photons, il a été montré que lorsqu'un état intermédiaire de longue durée de vie comme Cr^{3+} est introduit dans la matrice de LN, la photosensibilité du matériau augmentait considérablement améliorant ainsi les propriétés photoréfractives [1, 2].

II-2 Applications électro-optiques et optiques non-linéaires

L'utilisation combinée des propriétés électro-optiques et non linéaires du niobate de lithium avec le gain des ions terres rares offre la possibilité de réaliser des composants lasers sophistiqués (lasers guides d'ondes), grâce à la maîtrise de fabrication du LN et à ses propriétés optiques, ce matériau est largement exploité depuis la fabrication des premiers guides d'ondes, il y a une vingtaine d'années, de nombreuses fonctions optiques telle que la modulation optique et la conversion de fréquences optiques ont vu le jour [1].

Les modulateurs étudiés sont réalisés sur des substrats de niobate de lithium qui sont des matériaux de choix car ils présentent l'effet électro-optique le plus important, cet effet est à la base du fonctionnement du modulateur Mach-Zehnder (figure I-1). En outre le LN possède un large domaine de transparence optique dont les longueurs d'onde proches de l'infrarouge, sont utilisées dans les télécommunications, sa température est élevée et il convient bien à la fabrication de guides d'ondes optiques par diffusion de métaux [3].

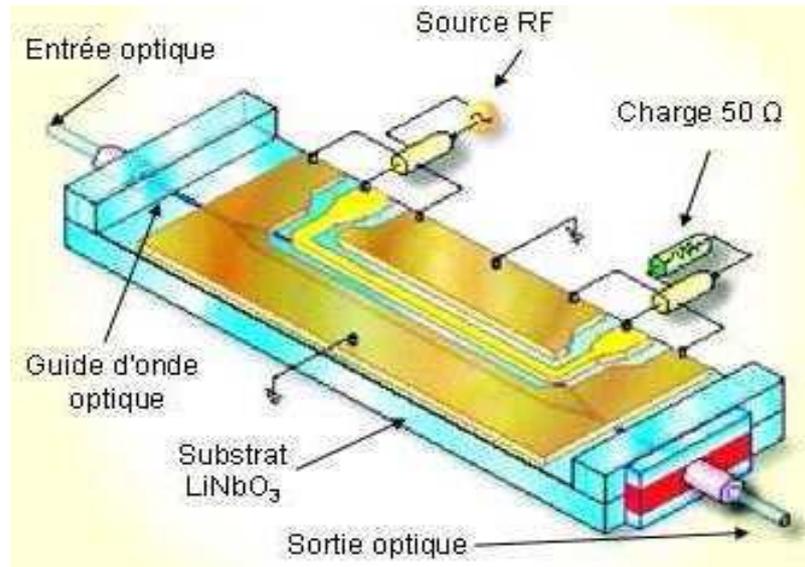


Figure I-1 : Modulateur d'intensité de type Mach-Zehnder

III- Croissance des cristaux de LiNbO_3

III-1 Définition de la composition

Les cristaux de LN ont une tendance forte à la non stœchiométrie caractérisée par un déficit en lithium dans le cristal du fait que les liaisons des ions lithium présentent un caractère plus ionique que les liaisons des ions niobium, ce qui explique que les ions Li^+ sont moins liés au cristal que les ions Nb^{5+} . Les ions lithium peuvent par conséquent migrer plus facilement lors de la croissance cristalline entraînant un déficit en lithium dans le cristal synthétisé. La composition est décrite par la formule suivante :

$$R_j = \frac{[L_i]}{[Nb]} \quad (\text{I-1})$$

$$X_j = \left(\frac{[L_i]}{[L_i] + [Nb]} \right) \times 100 \quad (\text{I-2})$$

La relation liant ces deux variables est la suivante :

$$X_j = \frac{R_j}{1 + R_j} \quad R_j = \frac{X_j}{1 - X_j} \quad (I-3)$$

[Li] et [Nb] représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement, où j correspond à « m » (melt) si le rapport est défini dans le bain de croissance, et à « c » s'il est défini dans le cristal. Nous utiliserons toujours le taux X_j qui s'exprime en mole % de Li_2O . La relation expérimentale entre X_m et X_c est représentée par la figure I-2, on voit que cette dépendance n'est pas linéaire [4, 5].

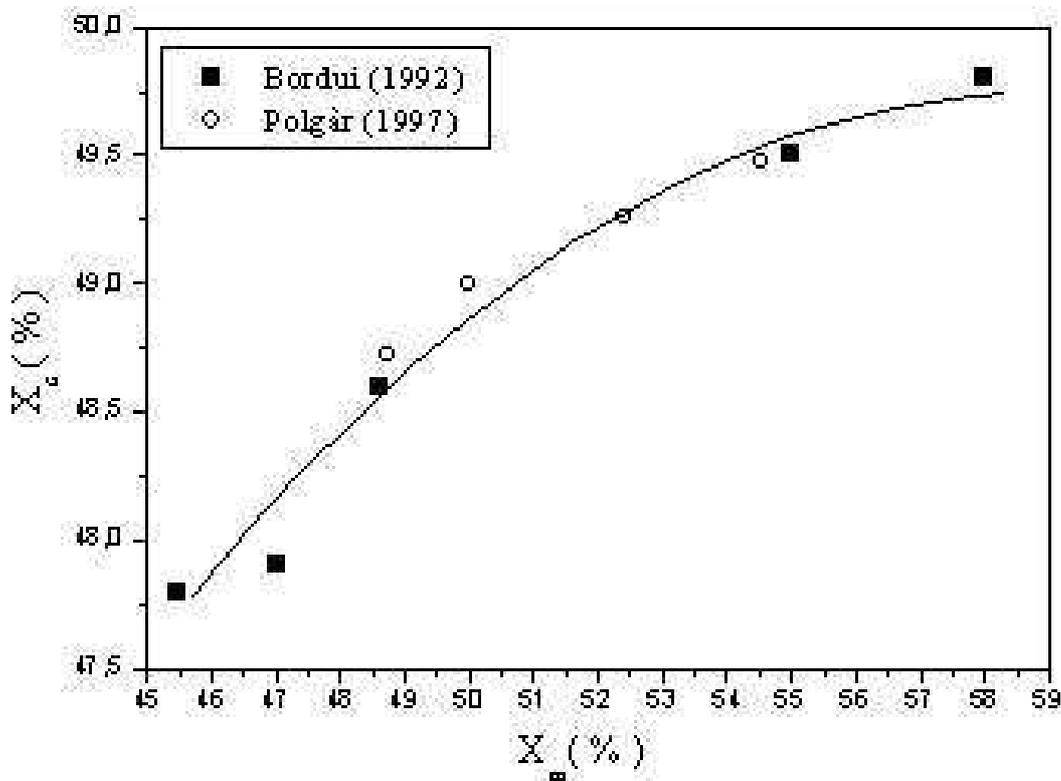


Figure I-2 : Relation expérimentale de X_c en fonction de X_m

On définit deux compositions particulières :

- La composition congruente où X_m et X_c sont égales, et le rapport X_j est compris entre 48,35 et 48,68 mole % Li_2O .
- La composition stœchiométrique correspondant à $X_c = 50$ mole % Li_2O c'est-à-dire il y a autant de lithium que de niobium dans le cristal.

L'utilisation de LN dans des applications optiques et optoélectroniques a montré que les cristaux de composition congruente sont à priori moins performants que les cristaux stœchiométriques. Par exemple, dans le cas des doubleurs de fréquence dans les cavités laser,

il est préférable d'utiliser des échantillons stœchiométriques car ils résistent mieux à l'endommagement optique.

III-2 Techniques de croissance du niobate de lithium

Plusieurs méthodes de croissance ont été développées pour synthétiser des cristaux de niobate de lithium. Ainsi il est possible d'obtenir des cristaux de LN dans une large gamme de composition. La figure I-3 représente le diagramme de phase du niobate de lithium [4].

Cependant l'obtention des cristaux stœchiométriques est encore délicate, et cette dernière décennie plusieurs études se sont orientées vers le développement de nouvelles techniques pour obtenir des cristaux stœchiométriques de bonne qualité. Nous présentons ici succinctement les différentes techniques de croissance.

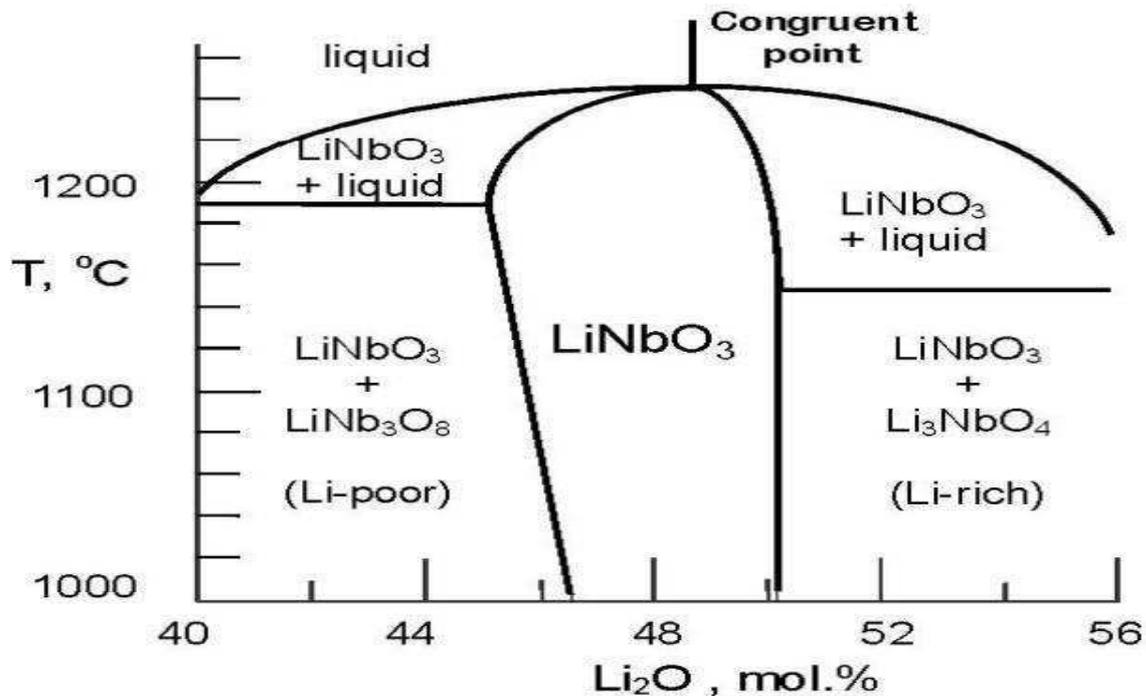


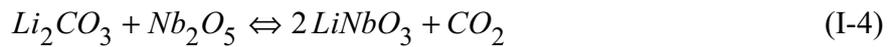
Figure I-3 : Diagramme de phase du niobate de lithium

III-2-1 La croissance de Czochralski

Le principe de la technique Czochralski consiste à faire croître un cristal par tirage à partir d'un germe monocristallin au contact d'un bain contenant une charge de poudre en fusion. Le principe du tirage est illustré sur la figure I-4.

La température du bain est augmentée jusqu'à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Le germe mono-cristallin préalablement orienté, est amené au contact du bain en le faisant tourner lentement autour de son axe. La cristallisation s'amorce à l'interface solide-liquide. Après une courte pause, le tirage est effectué avec une faible vitesse axiale [6]. La cristallisation se poursuit au fur et à mesure que l'on translate le germe verticalement et lentement. La figure I-5 présente des boules de LiNbO_3 pures et dopées obtenues par K. Polgar à l'aide de cette technique de croissance [5].

Une méthode de préparation du niobate de lithium dopé chrome a été proposée par Bordui et al [7]. Les cristaux sont obtenus par la méthode de Czochralski en utilisant une résistance chauffante pour fondre le mélange contenu dans un creuset de platine. Les matériaux de départ sont le carbonate de lithium et le pentoxyde de niobium et donnent la réaction chimique suivante :



Dans le cas de la croissance de cristaux dopés, le dopant est rajouté sous forme d'oxyde comme dans le cas du dopage chrome ou celui-ci est ajouté sous la forme de Cr_2O_3 . La vitesse de tirage dépend du diamètre souhaité pour le cristal final. Par exemple, les cristaux sont étirés à 5 mm par heure pour obtenir une taille finale de 25 à 30 mm, mais au plan industriel, des cristaux de 4 pouces (environ 10 cm) de diamètre peuvent être obtenus avec des vitesses de tirage plus lentes. Il est utile de maintenir un petit courant de 2 mA environ à travers le cristal pendant la croissance du germe car cela peut conduire à la réduction du nombre de domaines dans la structure. Toutefois cela n'est pas suffisant pour obtenir une structure monodomaine. Les cristaux sont alors placés dans la partie centrale d'un four où un recuit fut mis en œuvre à 1150°C pendant 4 ou 5 heures suivis d'un refroidissement de 100°C par heure jusqu'à la température ambiante. Les cristaux sont ensuite polarisés sous atmosphère d'oxygène à 1200°C environ.

La cristallogenèse pose particulièrement le problème en trois points sensibles qui sont la croissance du cristal par la méthode de Czochralski, la polarisation des domaines et le dopage. En effet une étude plus poussée de la cristallogenèse nous permettra de mieux comprendre les

problèmes liés à l'élaboration et d'estimer leur influence sur les paramètres physiques qui nous permettront de caractériser des échantillons de niobate de lithium dopés.

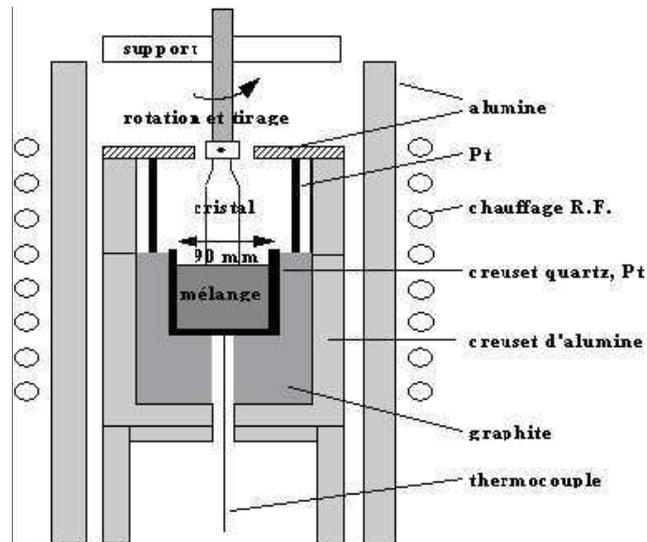


Figure I-4 : Montage expérimental du tirage de Czchoralski



Figure I-5 : Boules de niobate de lithium pures et dopées

III-2-2 La croissance de Czochralski avec ajout de potassium

La méthode classique ne permettait pas d'obtenir des cristaux stœchiométriques malgré un bain très riche en lithium. Ils ont néanmoins trouvé une méthode consistant à rajouter du potassium sous forme d'oxyde (K_2O) à un bain congruent, il joue le rôle de catalyseur puisqu'il ne pénètre pas dans le cristal ($[K] \approx 10^{-2}$ wt%). Pour les cristaux de LN de composition non stœchiométrique, la méthode Czochralski classique a été appliquée pour des compositions dans le bain, variant de la composition congruente $R_m=0,94$ jusqu'à $R_m=1,5$ où la composition du cristal tiré est toujours inférieure à la composition stœchiométrique, les cristaux de cette composition ont été élaborés en ajoutant 6% en poids de K_2O au bain congruent [8].

III-2-3 La croissance de Czochralski avec double creuset

Cette technique a été développée par Kitamura et coll à partir de l'idée qu'on pourrait faire croître des cristaux stœchiométriques à partir d'un mélange riche en Li_2O , cette technique consiste à utiliser deux creusets concentriques (figure I-6). Le creuset interne contient une poudre riche en Li_2O (58 moles %), est utilisé pour la croissance Czochralski en elle-même, alors que le creuset externe contient une poudre de LN de composition stœchiométrique. Durant le chauffage, le bain riche en Li_2O du creuset interne fond en premier puis le bain du creuset externe. Le germe coupé suivant l'axe de symétrie tourne environ 5 à 10 tours/min et la vitesse de tirage est de 1 mm/h. Selon la masse du cristal en croissance, la poudre de LN stœchiométrique est ajoutée au creuset externe à un taux de 6 g/h [9, 10].

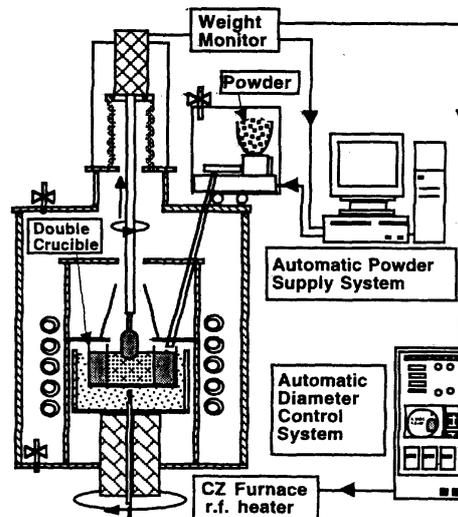


Figure I-6 : Montage expérimental de la croissance Czochralski à double creuset

III-2-4 La technique de la préparation VTE (Vapeur Transport Equilibrium)

Cette technique consiste à placer un cristal de LN, généralement de composition congruente à proximité d'une masse de poudre de niobate de lithium portée à une haute température environ 1100°C. Pour une durée de traitement suffisante, le rapport [Li]/[Nb] du cristal s'équilibre avec celui de la poudre par des mécanismes de transport sous forme de vapeur et de la diffusion à l'état solide. Cette technique permet l'élaboration des cristaux dans toute la gamme de la composition désirée et plus particulièrement les cristaux stœchiométriques, la taille de ce type de cristaux n'excédant pas le millimètre généralement.

Le processus utilisé a été décrit par Borduit, sa principale limitation est l'épaisseur des échantillons préparés qui est relativement faible de l'ordre 5 mm. Cependant elle est largement utilisée dans la préparation des cristaux stœchiométriques utilisés en optique intégrée (guides d'ondes planaires) [11, 12].

III-2-5 La technique TSSG (Top Seeded Solution Growth)

C'est une méthode qui a été développée par Polgar et col, elle est aussi basée sur le tirage de Czochralski mais peut être considérée comme une variante de la méthode de flux et l'ajout de potassium. On mélange les composés dans un creuset de platine ($[Li]/[Nb] < 1$; $0,2 < [K]/[Nb] < 0,38$) que l'on place dans un four, sur ce dernier on applique un procédé de chauffage particulier et par conséquent les ions de potassium ne pénètrent pratiquement pas dans le cristal [5, 13].

III-2-6 La croissance sous forme de fibres cristallines

Récemment, des nouvelles techniques sont apparues pour le tirage de cristaux sous forme de fibres cristallines. Les fibres cristallines sont des cristaux longs pouvant atteindre 30 cm et de section petite de l'ordre de quelques millimètres. Dans le cas de fibres de niobate de lithium, les applications qui peuvent être visées par ce type de cristaux sont les applications de télécommunications avec par exemple la réalisation de modulateurs électro-optiques qui nécessitent un grand rapport Longueur/épaisseur. Deux méthodes de croissance ont été développées ; la première est la méthode LHPG (*Laser Heated Pedestal Growth Method*) qui consiste à chauffer une céramique du matériau par un faisceau laser infrarouge de forte puissance, la céramique fondant, le tirage se fait par déplacement d'un germe à l'interface de la surface fondue (figure I-7). La deuxième méthode est la μ -PD (*Micro-Pulling Down Method*), disponible au laboratoire MOPS de Metz (Figure I-10), dans cette méthode le

mélange est effectué dans un creuset et le tirage de la fibre se fait à travers un micro-capillaire laissant passer une goutte du mélange tombant sur un germe qui a principalement pour fonction de définir l'orientation du cristal final. La figure I-11 montre le tirage de fibres cristallines par la méthode μ -PD pour différentes concentrations de LN [14].

Un avantage de ces fibres cristallines se situe immédiatement lors de la croissance qui est très rapide car en quelques heures, le cristal est disponible. Par exemple ; le tirage de fibre de LN se fait à une vitesse de 0,5 mm par minute et un tirage, préparation comprise, pour une fibre de 20 cm ne dure qu'une demi-journée. Un deuxième avantage est que l'ensemble des produits, y compris les dopants lorsqu'on prend des précautions particulières comme l'évitement de l'évaporation, se retrouvent dans le cristal final. Ceci aura comme avantage de pouvoir atteindre des taux de dopant élevés, d'obtenir des cristaux stœchiométriques et de pouvoir rapidement faire des tests physico-chimiques avant de passer à des croissances Czochralski si nécessaire pour avoir des cristaux plus massiques [15].

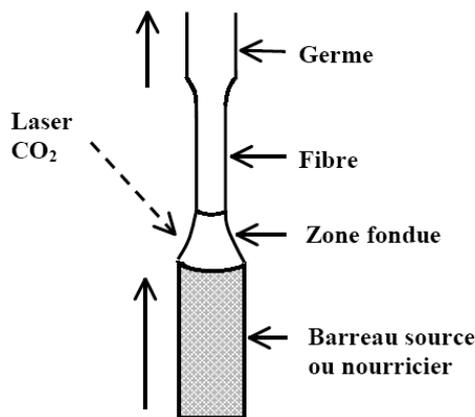


Figure I-7 : Principe de la technique LHPG



Figure I-8 : Fibre tirée par la méthode LHPG à partir d'un barreau contenant 55% de Li₂O

La figure I-9 représente les différentes fibres de niobate de lithium obtenues par la méthode LHPG pour différentes compositions [16] :

a- $[\text{Li}_2\text{CO}_3] / [\text{Nb}_2\text{O}_5] = 44 : 56 ; 45 : 55 ; 46 : 54$ et $47 : 53$.

b- $[\text{Li}_2\text{CO}_3] / [\text{Nb}_2\text{O}_5] = 48 : 52 ; 48,6 : 51,4$ (composition congruente) ; $49 : 51 ; 49,5 : 50,5$ et $50 : 50$ (composition stœchiométrique).

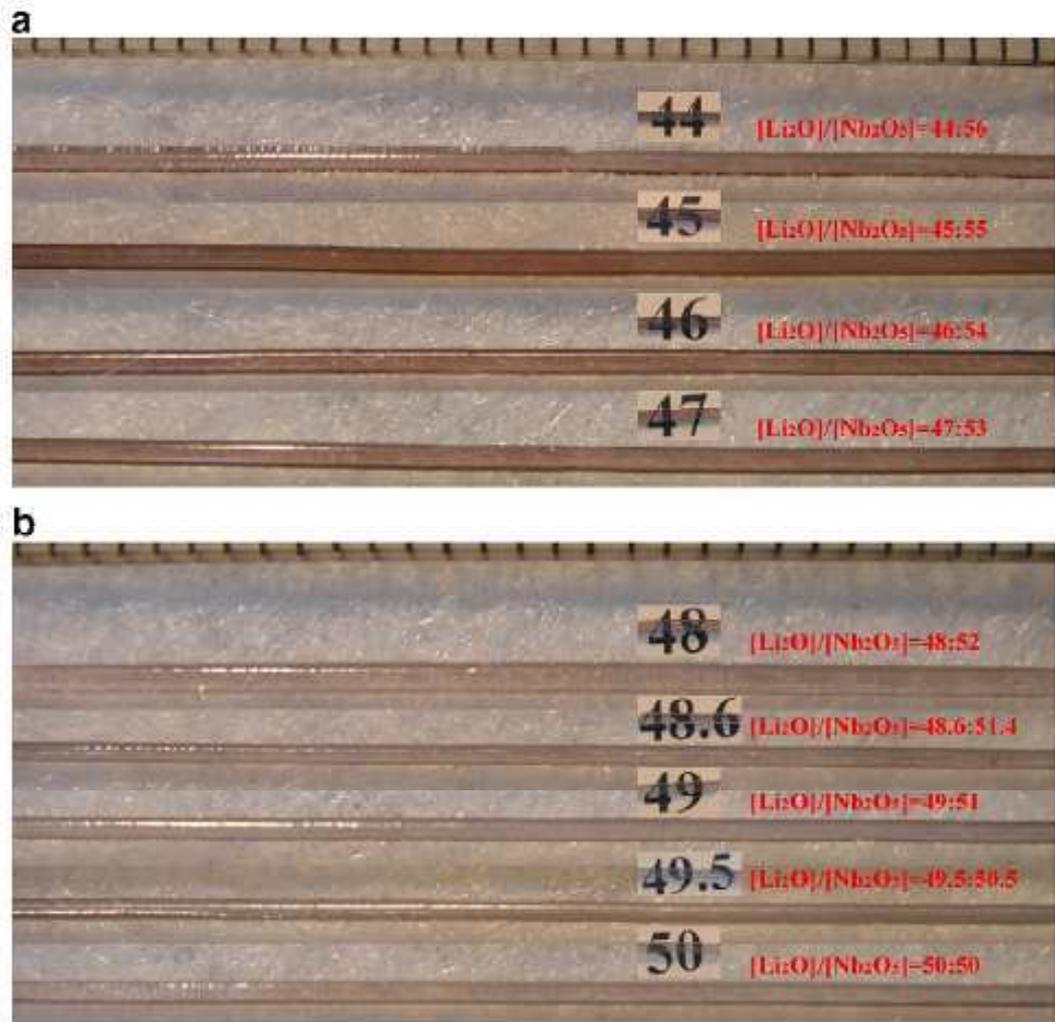


Figure I-9 : Les différentes fibres de LiNbO_3 obtenues par la méthode LHPG

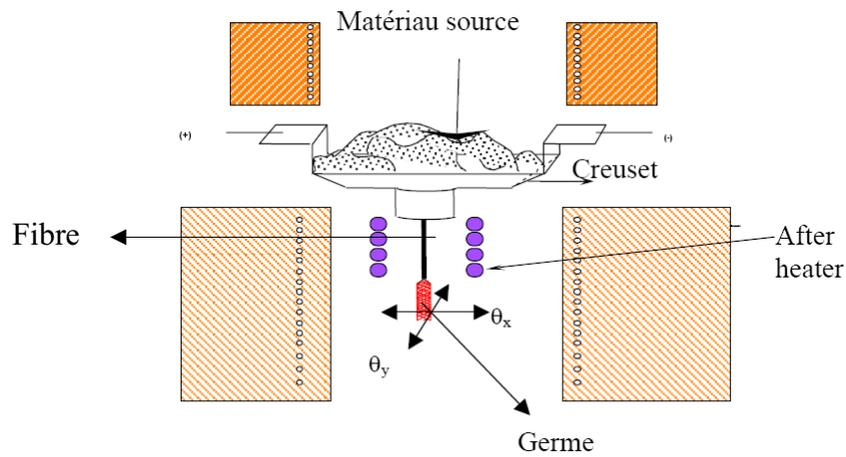


Figure I-10 : Principe de la technique μ -PD

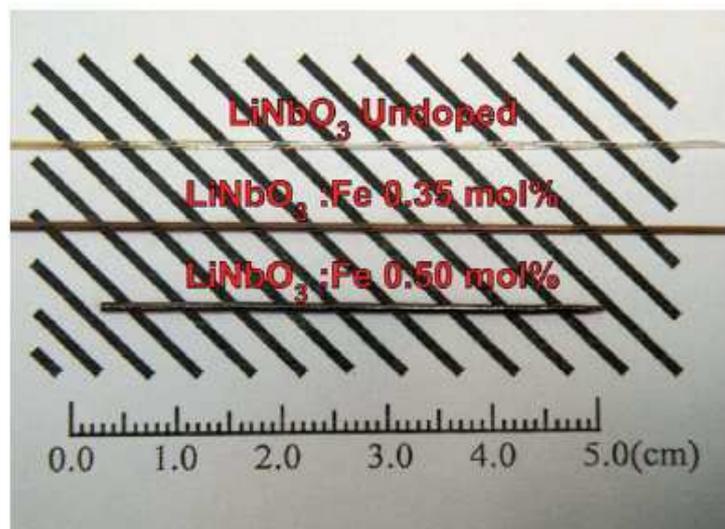


Figure I-11 : Procédure de tirage de fibres cristallines de LiNbO_3 par la technique μ -PD pour différentes compositions

Une caractérisation par spectroscopie Raman faite au laboratoire tous les 5 mm le long de l'axe de tirage montre l'uniformité cristalline de la fibre (figure I-12) [14].

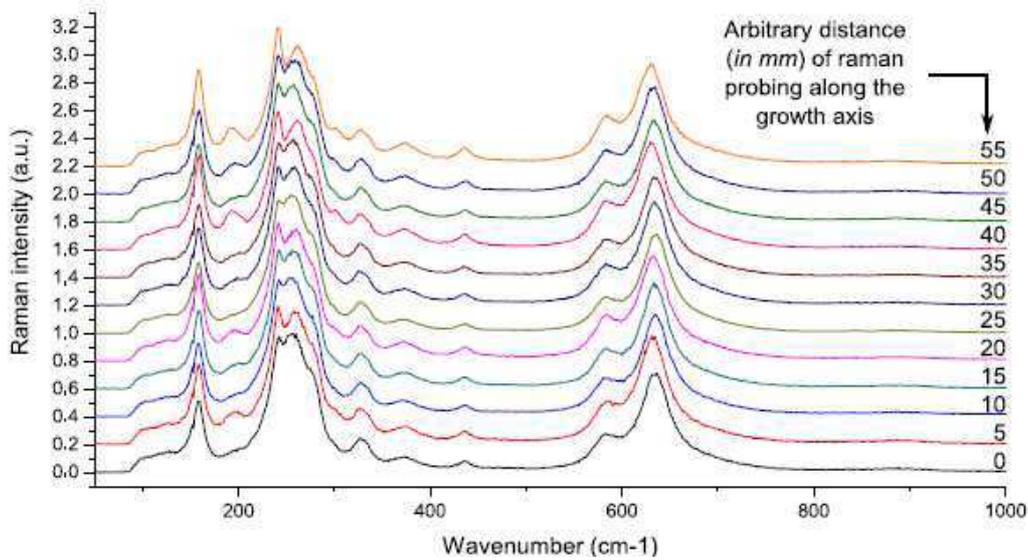


Figure I-12 : Intensité Raman en fonction de la longueur d'onde pour différentes distances le long de l'axe de la fibre

En effet on remarque sur ces spectres Raman qu'il n'y a aucune évolution des pics le long de l'axe de tirage, que l'on considère la largeur à mi hauteur ou l'intensité de ces pics. Ceci montre en particulier qu'il n'y a pas de variation de composition du par exemple à une substitution d'un ion par un autre ou par la création de lacunes dans la structure cristalline du cristal ainsi tiré.

IV- Structures cristallines du niobate de lithium

IV-1 Structure idéale des cristaux de LiNbO_3

A température ambiante, le niobate de lithium est un matériau ferroélectrique à octaèdre d'oxygène, il présente une transition de phase structurale à 1200°C (température de Curie T_c) au dessus de laquelle il est paraélectrique. La figure I-13 présente la structure de LN dans ses deux phases. Durant cette phase, les cristaux de LN se présentent sous la forme d'un empilement de plans d'oxygènes où les atomes Nb viennent occuper les centres des octaèdres d'oxygène, quant aux atomes de lithium, ils se déplacent sur les faces de deux octaèdres d'oxygènes adjacents. Au dessous de cette température de Curie, le LiNbO_3 est ferroélectrique et appartient au groupe spatial de symétrie rhomboédrique (trigonale) $R3C$ de

groupe ponctuel $3m$ et est donc non centro-symétrique. L'axe C ou axe ferroélectrique est perpendiculaire aux plans d'oxygènes.

La croissance des cristaux de LN se faisant à une température légèrement supérieure à T_c , LN est initialement dans sa phase paraélectrique. Le long de l'axe C on a un empilement de cations Nb^{5+} au centre d'un octaèdre d'oxygène et Li^+ au centre d'un triangle d'oxygène. Dans cette phase, le cristal est neutre et ne possède aucune polarisation spontanée.

Lors du refroidissement du cristal celui-ci passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. La maille cristalline se contracte et les ions lithium n'ont plus assez d'espace pour rester positionnés au centre des triangles d'oxygènes. Les atomes de Li se positionnent donc au centre d'un octaèdre d'oxygène (déplacement le long de l'axe C d'environ $0,71 \text{ \AA}$) et laisse un octaèdre vide (lacune structurale). De même les atomes de niobium se déplacent ($\approx 0,26 \text{ \AA}$) dans la même direction que les atomes de lithium.

Ainsi ce déplacement des atomes Li et Nb crée une polarisation spontanée permanente le long de l'axe C ($P_s = 71 \mu C \cdot m^{-2}$). La séquence des sites d'occupation devient ainsi $Nb \square Li Nb \square Li Nb \square Li Nb \square Li \dots$ où \square représente une lacune cationique. Les déplacements simultanés des atomes de Li et Nb le long de l'axe C dans un sens ou dans un autre sont équiprobables. Ainsi si le cristal est simplement refroidi jusqu'à température ambiante on aura un cristal multidomaine et il n'y aura pas de direction privilégiée de l'axe C. Pour obtenir un cristal monodomaine il suffit d'appliquer un champ électrique de quelques V/cm lors de la traversée de T_c pour imposer un signe à la polarisation : on obtient ainsi un cristal monodomaine indispensable dans les applications optiques. Cette structure est loin d'être réelle : en effet comme nous l'avons évoqué au paragraphe III.2, le LN a tendance à la non stœchiométrie, ce qui par conséquent provoque une modification de sa structure cristallographique. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la structure de défauts intrinsèques d'un cristal non stœchiométrique [17].

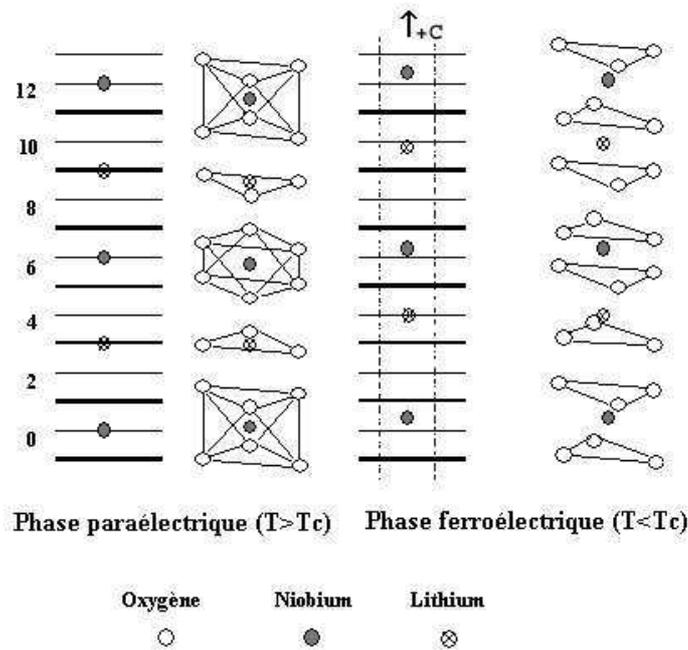


Figure I-13 : Modèle de structure idéale du LiNbO_3

IV-2 Structure des défauts intrinsèques de LiNbO_3

Les défauts intrinsèques sont les lacunes structurales (lacunes de Li ou de Nb) ou des cations (Li^+ ou Nb^{5+}) occupant des sites différents de leurs propres sites dans la structure idéale de LN. Le déficit en lithium peut être décrit en terme de lacunes des cations de Li^+ ou Nb^{5+} et des lacunes d'oxygènes selon différents mécanismes de compensation de charge. Afin d'expliquer la structure des défauts intrinsèques dans les cristaux de LN nominativement purs, trois modèles ont été proposés :

IV-2-1 Modèle de lacunes d'oxygène

Le modèle a été proposé par Fay, la compensation électrique est assurée par des lacunes d'oxygènes et de lithium [18]. La structure de LN dans ce modèle est décrite par la formule suivante :



Où V_i représente les lacunes structurales.

L'introduction de ces lacunes dans la structure idéale engendre une diminution de la densité du matériau ainsi que des paramètres de maille. Lerner et col ont démontré par la suite, à l'aide de mesures expérimentales de ces paramètres, une totale contradiction avec ce modèle et ont proposé le modèle des lacunes de lithium [19].

IV-2-2 Modèle de lacunes de lithium

Ce modèle a été proposé par Lerner et col, l'introduction des lacunes de lithium entraîne la nécessité de considérer la présence de Nb en site lithium, on parle de niobium en antisite et on le note Nb_{Li} ; la charge de Nb étant +5 lorsqu'il est mis en antisite lithium (+1) crée un excédent de charge (+4). Pour compenser le Nb_{Li} il faut donc rajouter 4 lacunes de lithium, la structure de LN dans ce modèle est décrite par la formule suivante [19] :



Où V_i représente les lacunes structurales, et la valeur de x est donnée par l'expression suivante :

$$x = \frac{2x_c - 1}{4x_c - 5} \quad (I-7)$$

Dans le cas de la composition congruente, nous avons :

$$X_c = 48,6\% \Leftrightarrow x = 0,0086 \quad (I-8)$$

Donc l'équation (I-6) devient :



Dans ce modèle on peut expliquer la non-stœchiométrie de LN par un excès de cations de Nb se substituant dans des sites de Li^+ sachant que la compensation de charge se fait également par la création de lacunes sur les sites Li. Un autre modèle est largement utilisé qui est le modèle de lacunes de niobium.

IV-2-3 Modèle de lacunes de niobium

Ce modèle a été proposé par Peterson et Carnavale qui ont également considéré la présence de niobium en antisite, mais ont compensé le surplus de charges par l'introduction de lacunes de niobium [20] :



Des investigations structurales menées par Abrahams et March sur des cristaux de composition congruente et proche de la stœchiométrie, effectuées à l'aide des mesures de rayons X [17].

On constate dans ce modèle que la présence de Nb en antisites ainsi que les vacances de Nb créées assurent l'équilibre de charge électrique, mais la présence d'une lacune de Nb fortement chargée est énergiquement instable. Pour ne pas être en contradiction avec le modèle Abrahams et March, ils suggèrent l'existence d'une structure ilménite dans des régions localisées du LN.

IV-2-4 Structure ilménite

Donnerberg et col ont démontré par des calculs théoriques que la présence de lacunes de niobium (Nb) n'était pas favorable énergiquement, pour pallier à cette contradiction avec les résultats d'Abrahams et coll, Donnerberg et col ont suggéré l'existence de structures ilménites dans certaines régions microscopiques de LN [21]. La structure ilménite idéale proposée par Kumada et col consiste en un arrangement dont lequel les Nb en antisite et les lacunes de Nb dans le modèle d'Abrahams peuvent être interprétées comme des lacunes de Li dans des microstructures ilménites [22].

IV-2-5 Modèle de lacunes de niobium et de lithium

F. Abdi et col ont récemment proposé un modèle traduisant l'évolution des sites d'occupation des ions niobium et lithium en fonction de la composition et du dopage. La figure I-14 représente les prévisions du modèle c'est-à-dire la dépendance de la concentration des défauts intrinsèques en fonction de la composition du cristal [23].

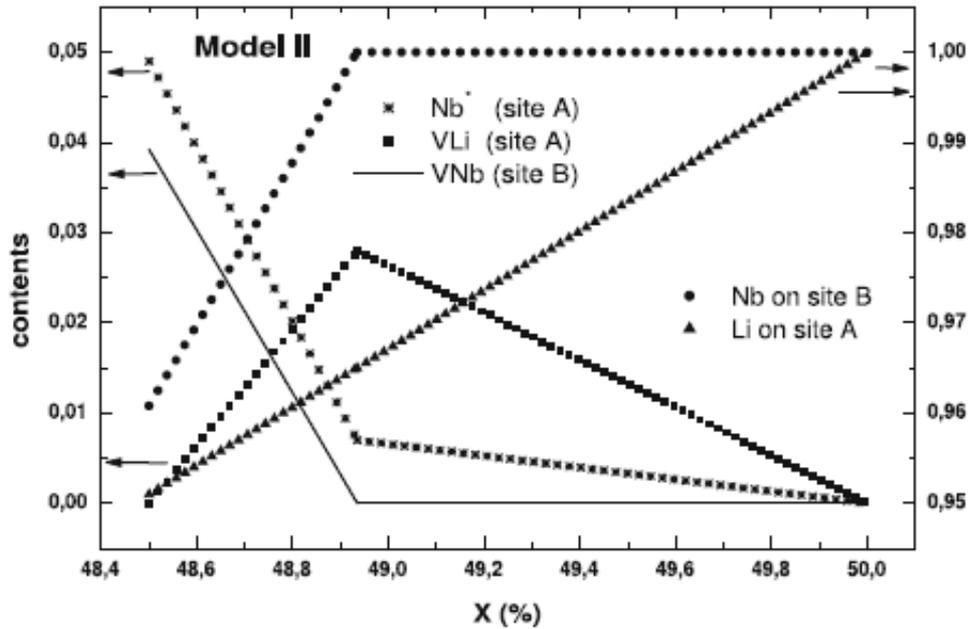


Figure I-14 : Dépendance de la concentration des défauts intrinsèques en fonction de la composition du cristal

VNb et VLi représentent les lacunes de niobium et de lithium respectivement, et Nb^* les niobiums en antisite (Nb_{Li}). On constate que la concentration des Nb_{Li} diminue rapidement de la congruence jusqu'à une concentration critique d'environ 48,9 %, puis cette concentration en Nb_{Li} diminue lentement jusqu'à la composition stœchiométrique. Or le modèle à deux centres fait intervenir à la fois les centres $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ et $Nb_{Li}^{4+}/Nb_{Li}^{5+}$. Nous pensons par conséquent que le taux d'impuretés de fer et plus particulièrement le taux $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ augmente en s'approchant de la stœchiométrie.

IV-3 Structure des défauts extrinsèques de $LiNbO_3$

Du fait de sa tendance à la non-stœchiométrie, LN peut devenir un milieu d'incorporation de plusieurs dopants (introduction volontaire) ou impuretés (involontaire). Les défauts extrinsèques sont dus à la présence d'éléments autres que ceux constitutifs de LN (Li, Nb et O). Ces éléments étrangers peuvent être naturellement présents dans le LN et souvent indésirables, dans ce cas on parle d'impuretés. En effet malgré toutes les précautions prises lors de l'élaboration des cristaux de LN, on ne peut pas éviter la présence d'impuretés. Certaines impuretés peuvent être intentionnellement ajoutées dans le LN afin d'améliorer certaines propriétés physiques ; dans ce cas on parlera de dopage. Les dopants les plus

répandus pour augmenter la résistance à l'endommagement optique sont Mg, Zn, In..., pour les applications photoréfractives c'est le Fe, Mn, Cu...et pour les applications laser sont les terres rares telles que Nd, Er, Dy....[9]

IV-3-1 Les impuretés

Les cristaux de LN ne sont jamais purs, en effet lors de leur croissance des impuretés tels que Fe, Pb, Pt..., provenant généralement des poudres de départ, peuvent s'incorporer dans le cristal et on les retrouve sous forme de traces. Le fer en particulier est toujours présent dans les cristaux de LN et est à l'origine de l'effet photoréfractif comme nous le verrons par la suite. Le fer dans les cristaux de niobate de lithium se présente sous deux valences différentes, nous trouverons du Fe^{2+} et du Fe^{3+} . Le rapport $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ influe de manière particulièrement importante les phénomènes de conduction, ce ratio peut-être modifié par des traitements post-croissance d'oxydation et réduction. La compréhension de cette influence est également un des objectifs de ma thèse, en particulier le rôle du fer et de sa valence dans les phénomènes de conduction et de photoconduction. C'est pour cette raison que nous avons effectué divers traitements d'une série d'échantillons dopés fer et que nous les avons caractérisés. Ce travail est présenté dans le chapitre 4.

Parmi les impuretés, il faut également citer l'hydrogène qui forme des liaisons OH dans le cristal de LN, et est également à l'origine de certaines propriétés physiques dans le LiNbO_3 .

IV-3-2 Dopage du niobate de lithium (LN)

Bien que la plupart des cristaux de LiNbO_3 soient préparés sans adjonction d'impuretés, le besoin d'améliorer le rendement de certains dispositifs utilisant les propriétés physiques de ces cristaux, a stimulé la recherche de dopants spécifiques qui sont :

- Le dopage par des métaux de transition (Fe, Mn, Cu, Cr,...) a été intensivement étudié dans la recherche de bons matériaux photoréfractifs pour le stockage holographique en volume. Spécialement dans le cas de stockage à deux photons, il a été montré que lorsqu'un état intermédiaire de longue durée de vie tel que le Cr^{3+} est introduit dans le LiNbO_3 ; la photosensibilité du matériau augmente considérablement.
- L'addition des ions Mg^{2+} , Zn^{2+} , In^{3+} ou Sc^{3+} augmente considérablement le seuil de dommage optique du LiNbO_3 ce qui rend le matériau plus facilement utilisable dans des applications en optique non linéaire.

– L’addition des terres rares (Nd, Er, Po, ...) sur le LiNbO_3 a été utilisée dans les applications laser [24].

Presque toutes les opérations de dopage des monocristaux s’effectuent en ajoutant des dopants sous forme d’oxydes au bain de la solution de départ. L’addition du dopant est régi par le coefficient de distribution effectif k_{eff} qui est défini comme étant le rapport entre les concentrations du dopant dans le cristal et dans le bain.

Ce coefficient constant sur certaines plages de concentration dépend de la nature du dopant, le tableau I-1 nous résume les valeurs de K_{eff} pour les dopants usuels [25] :

Nature du dopant	Mg^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ti^{3+}
C (mole)	$0 \leq C \leq 1$	$C \geq 1$	$C \leq 9$					
K_{eff}	1,2	0,9	1,2	1,3	0,2	0,7	1,1	0,7

Tableau I-1 : Coefficients de distribution effectifs de quelques dopants de LN

Dans le cas des cristaux dopés Zn, Schlarb et coll ont montré, à partir de microsondes électroniques que la concentration dans le cristal $C_{\text{Zn},c}$ peut être calculé par la formule suivante [26] :

$$C_{\text{Zn},c} = 1,649 C_{\text{Zn},b} - 0,082 C_{\text{Zn},b}^2 \quad (\text{I-11})$$

Avec $C_{\text{Zn},b}$ la concentration en ZnO dans le bain.

IV-4 Différentes techniques de détermination de la composition

La détermination de la composition X_C dans le cristal est une condition nécessaire pour la caractérisation et l’utilisation des cristaux dans des applications industrielles. La mesure précise de la concentration en Li dans le cristal par analyses directes présente de nombreuses difficultés [11, 27]. Pour cette raison, des méthodes indirectes basées sur des changements des caractéristiques physiques des cristaux avec variation de composition, ont été trouvées. Ces méthodes sont très précises dans la détermination de X_C et sont les plus utilisées actuellement. Nous présenterons donc les principales techniques de détermination de la composition des cristaux de LN [24].

IV-4-1 Les méthodes non optiques

1- Les analyses chimiques : Ce sont des méthodes destructives parmi lesquelles on cite la décomposition acide, l'absorption chromatographique ou atomique. La teneur en lithium peut être déterminée par la méthode ICPAEA (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*), et la teneur en niobium par gravimétrie.

2- La composition du bain : Une équation empirique relie la teneur en Li dans le cristal à celle dans le bain dans le cas d'une croissance Czochralski normale :

$$X_c = 48,5 + 0,3436(X_m - 48,5) - 0,02897(X_m - 48,5)^2 \quad (I-12)$$

Cette relation est valide pour $45 < X_m < 52$ mole % Li_2O .

3- La mesure de la température de Curie : La température de Curie dépend linéairement de la composition du cristal par l'équation suivante [7]:

$$T_c = 39,064(X_c - 48,5) - 746,73 \quad (I-13)$$

La figure I-15 représente la variation de température de Curie en fonction de la concentration en Li_2O du cristal [15]

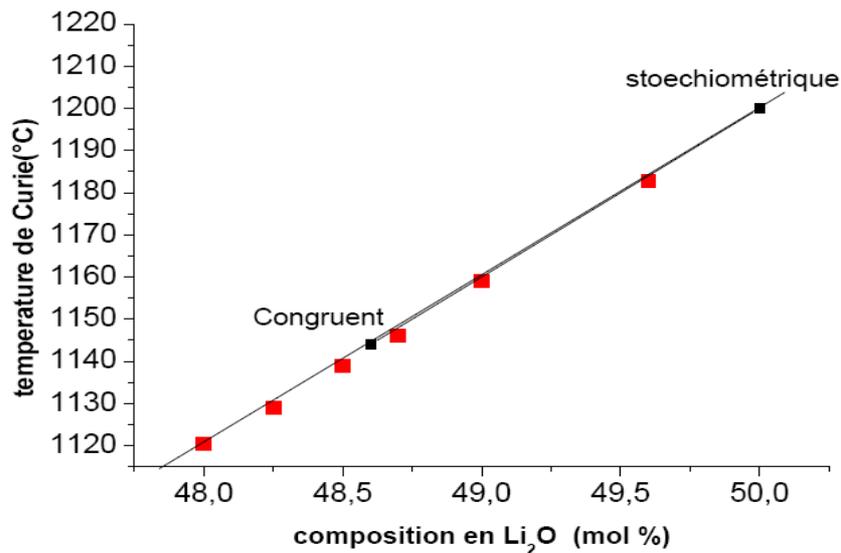


Figure I-15 : Evolution de la température de Curie en fonction de la composition en Li_2O

IV-4-2 Les méthodes optiques

La composition du cristal est déterminée de manière indirecte par des méthodes optiques non-destructives, parmi ces méthodes on peut citer :

1- Mesure des indices de réfraction : L'indice extraordinaire n_e dépend fortement de la composition alors que l'indice ordinaire n_o reste pratiquement constant. Ainsi la mesure de l'indice de réfraction peut servir de méthode indirecte et précise de la détermination de la composition des échantillons [28, 29].

2- Mesure de la biréfringence : Récemment les travaux ont montré que la biréfringence (différence entre les indices n_e et n_o) notée Δn , dépendait de la composition du cristal. Il a été montré que pour une longueur d'onde donnée il est possible par un ajustement des résultats obtenus sur une série d'échantillons de compositions différentes, d'établir une relation entre Δn et X_c qui est donnée par l'expression suivante [15, 30]:

$$\Delta n = \frac{X_c - a(\lambda)}{b(\lambda)} \tag{I-14}$$

$$X_c = a(\lambda) + b(\lambda) \Delta n$$

Avec $a(\lambda)$ et $b(\lambda)$ les paramètres qui dépendent de la composition du matériau.

Le tableau II-2 représente les valeurs de ces paramètres pour les différentes longueurs d'ondes [31] :

$\lambda(\text{nm})$	$a(\lambda)$	$b(\lambda)$
404,66	36,72	-107,2
435,83	36,68	-113,83
546,07	36,7	-128,79
633	36,73	-135,46
1079,81	36,85	-148,12
1176,68	36,86	-149,17

Tableau II-2 : Paramètres $a(\lambda)$ et $b(\lambda)$ de l'équation précédente

3- Absorption optique fondamentale : La position de l'absorption fondamentale UV est un moyen sensible pour déterminer la composition des cristaux [18, 31]. Un déplacement prononcé du bleu vers l'UV apparaît lorsque la concentration en Li augmente dans le cristal. Pour un coefficient d'absorption de 20 cm^{-1} , il a été démontré que l'absorption fondamentale est située à 320 nm pour un cristal congruent et 303 nm pour un cristal stœchiométrique, cette dépendance se traduit par les deux équations suivantes : [24]

$$\lambda_{15} = 321,9 - 1,597x - 5,745x^2 \quad \text{Pour } \alpha = 15 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I-15})$$

$$\lambda_{20} = 320,4 - 1,829x - 5,485x^2 \quad \text{Pour } \alpha = 20 \text{ cm}^{-1} \quad (\text{I-16})$$

Où x représente la variable de la composition congruente (48,38 mole %).

4- Température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique : La température d'accord de phase T_{PM} dépend fortement de la composition du cristal ; elle peut être mesurée avec une précision inférieure à 1K qui donne une précision de moins de 0,01 mole % [24]. Pour chaque longueur d'onde doublée, il est possible d'obtenir une courbe d'étalonnage ; pour des compositions comprises entre 47,9 et 49,6 mole % Li_2O l'étalonnage pour les deux doublages de fréquence est donné par les expressions suivantes [7] :

Pour le doublage de $1,064 \mu\text{m}$:

$$X_c = 48,345 + 8,1543 \cdot 10^{-3} T_{PM} \quad (\text{I-17})$$

$$T_{PM} = -5927,8 + 122,61 X_c \quad (\text{I-18})$$

Pour le doublage de $1,32 \mu\text{m}$:

$$X_c = 43,588 - 1,3225 \cdot 10^{-2} T_{PM} \quad (\text{I-19})$$

$$T_{PM} = -3285,9 + 75,409 X_c \quad (\text{I-20})$$

Pour un échantillon stœchiométrique, la température d'accord de phase T_{PM} mesurée pour le doublage de fréquence $1,064 \mu\text{m}$, vaut 240°C .

5- Paramètres de maille : Les paramètres de maille et la densité des échantillons du niobate de lithium dépendent fortement de la composition des échantillons, ces deux grandeurs diminuent quand la composition de l'échantillon s'approche de la stœchiométrie [19, 31].

Une série de mesures a été faite par la méthode de diffraction des rayons X sur des poudres de LN, un ajustement de leurs résultats expérimentaux et ceux reportés dans la littérature a permis d'établir des relations reliant les paramètres a et c de la maille hexagonale à la composition des échantillons [31]:

$$\begin{aligned} a(X_c) &= 5,2276 - 0,0016X_c \\ c(X_c) &= 14,156 - 0,006X_c \\ v(X_c) &= 334,536 - 0,3315X_c \end{aligned} \tag{I-21}$$

$$v = \frac{a^2 c \sqrt{3}}{2}$$

Où v représente le volume élémentaire de la maille hexagonale, à partir de ces relations, on détermine la composition du matériau par la mesure des paramètres de maille.

La figure I-16 représente la variation du paramètre de maille en fonction de la concentration en lithium contenue dans le cristal [15].

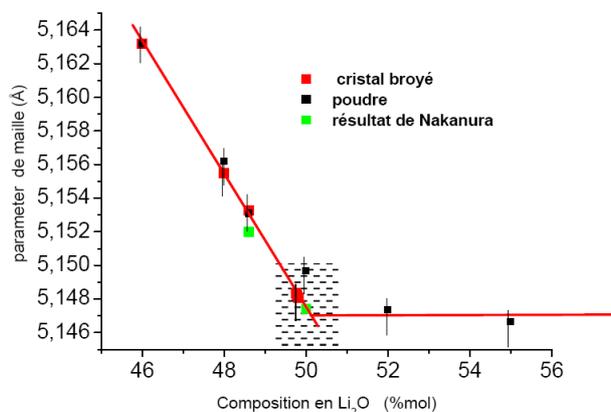


Figure I-16 : Variation du paramètre de maille a en fonction de la concentration du cristal

Nous pouvons considérer que cette méthode de diffraction est très appropriée pour déterminer la composition en lithium, car non seulement elle donne une composition proche de celle escomptée, et elle recoupe également les résultats obtenus par Nakamura et al sur des cristaux massifs [33].

6- Largeur des pics RPE de Fe^{3+} : La résonance paramagnétique (RPE) est un autre moyen sensible pour la détermination de la composition des échantillons de LN. L'ion Fe^{3+} présent dans le matériau sous forme de traces d'impuretés, présente une résonance très intense à détecter. Cette résonance est sensible aux changements dans le gradient du champ local, ce qui entraîne un élargissement de la raie dans le matériau non stœchiométrique. La détermination de la largeur de la raie ΔB permet la vérification de la qualité du cristal [34].

7- Largeur des pics Raman : C'est une méthode qui a été proposée par Schlarb et col qui ont montré que la largeur à mi-hauteur Γ des raies Raman à 153 et 876 cm^{-1} dépend linéairement de la composition du cristal étudié (précision de 0,05 mole %). Généralement le choix se porte sur des raies bien résolues, et ne recouvrant pas d'autres raies, cette technique a été choisie plus particulièrement pour déterminer la composition des cristaux, la dépendance de la composition du cristal X_c avec la largeur à mi-hauteur Γ est donnée par les formules suivantes [32] :

Pour la raie à 153 cm^{-1} :

$$X_c = 53,03 - 0,4739 \Gamma \quad (I-22)$$

Pour la raie à 876 cm^{-1} :

$$X_c = 53,29 - 0,1837 \Gamma \quad (I-23)$$

Un protocole de mesure a été mis au point pour la caractérisation des échantillons, la raie $E(TO_1)$ est choisie centrée à 153 cm^{-1} . Pour pouvoir utiliser cette technique de caractérisation des échantillons, l'étude a été portée sur les échantillons standards en premier lieu dont la composition semble assez bien connue selon plusieurs méthodes. Le spectre $X(yz)Y$ sur ces échantillons est enregistré, la figure I-17 représente un fragment du spectre obtenu sur deux échantillons standards V_1 et V_2 de composition 48,69 et 48,98 mole % Li_2O respectivement [6].

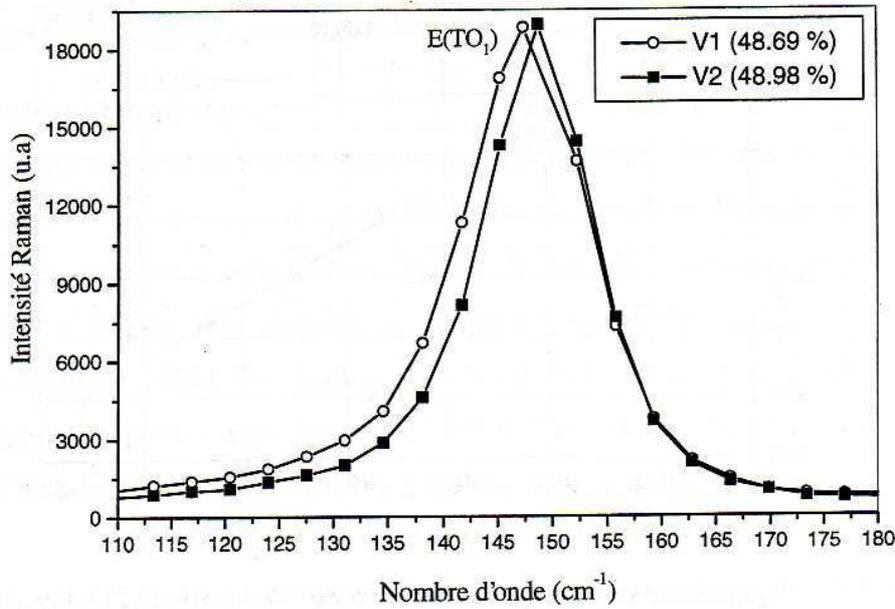


Figure I-17 : Fragment du spectre Raman pour deux échantillons de compositions différentes

On constate que la raie E(TO₁) s'affine au fur et à mesure que l'on s'approche du cristal le plus stœchiométrique. Dans un cristal non stœchiométrique, le site lithium (Li) vacant étant parfois occupé par un ion Nb (antisite), la raie s'élargit en reflétant des fréquences de vibration du phonon différentes. Lorsque la composition du cristal tend vers la stœchiométrie, le nombre d'antisites diminue, et par conséquent le réseau cristallin devient plus ordonné, ceci s'explique par la diminution de la largeur à mi-hauteur de la raie E(TO₁).

L'ajustement des courbes expérimentales par des fonctions d'oscillateurs permettent de déterminer la fréquence ω et l'amortissement Γ pour les différents étudiés.

La figure I-18 montre la largeur à mi-hauteur de la raie E(TO₁) en fonction de la composition des cristaux (Li₂O mole %) [6].

Cette méthode de mesure de la largeur à mi-hauteur a été reprise au laboratoire par R. Mouras et a permis un étalonnage des cristaux dits purs, ainsi il rapporte la relation suivante pour la raie à 153 cm⁻¹ [6, 35] :

$$\Gamma = -2,60028 X_c + 136,5504 \quad (\text{I-24})$$

$$X_c = 52,51 - 0,3846 \Gamma \quad (\text{I-25})$$

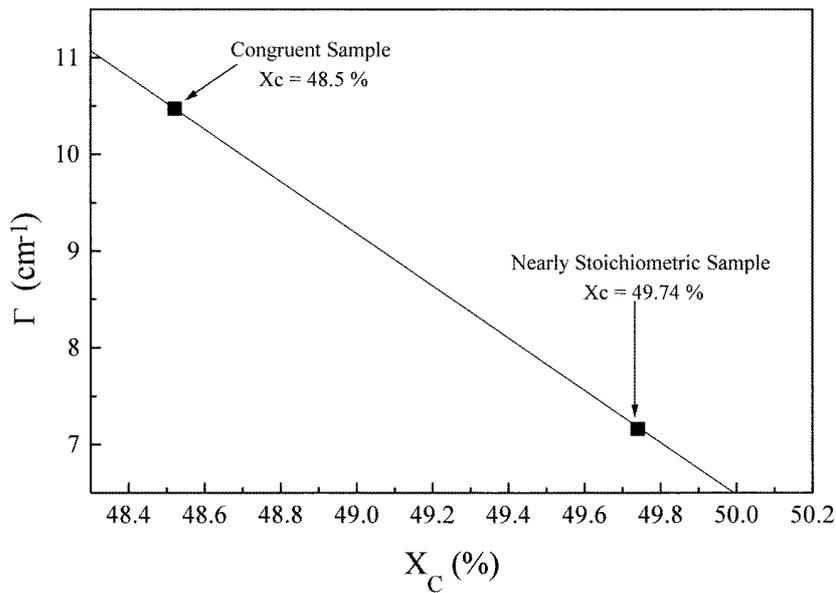


Figure I-18 : Dépendance de la largeur à mi-hauteur en fonction de la composition du cristal

IV-5 Etude de la présence du fer dans le LiNbO_3

IV-5-1 Localisation des sites Fe^{2+} et Fe^{3+}

On rappelle que le fer est présent dans les cristaux de LN uniquement sous forme de deux états Fe^{2+} et Fe^{3+} [36, 37]. Le site préférentiel de Fe^{3+} peut être déterminé par la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) qui concerne l'étude de l'interaction d'un champ magnétique avec les moments magnétiques des électrons eux-mêmes. Elles se présentent sous forme de deux natures différentes : le moment orbital provenant de la rotation de l'électron autour du noyau, et le moment de spin représentant la rotation de l'électron sur lui-même.

La RPE permet d'étudier les ions et les molécules qui contiennent des électrons non appariés, elle permet aussi de mettre en évidence l'apparition ou la disparition d'électrons non appariés lors de réactions (irradiation, réactions chimiques, électrochimiques, ...). La technique RPE consiste à observer les phénomènes de résonance des spins électroniques. La figure I-19 montre les spectres de LN congruent et quasi-stœchiométrique [38].

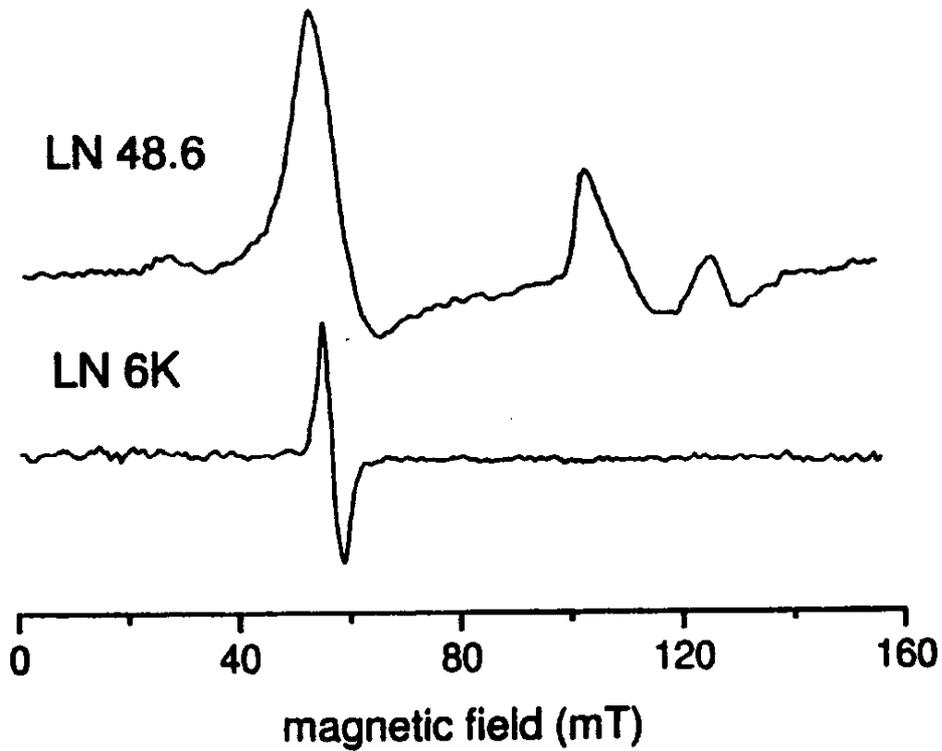


Figure I-19 : Spectre RPE à champ faible de LN congruent
 $X_c=48.6$ et stœchiométrique LN6K

Dans le LN congruent, le spectre est asymétrique, alors que pour le LN 6K (stœchiométrique) le spectre est symétrique. La symétrie de Fe^{3+} dans le LN stœchiométrique correspond à un champ non perturbé dans le cristal au niveau du site Fe^{3+} . Pour les cristaux non stœchiométriques, le champ est perturbé par les défauts environnants ce qui provoque la modification du spectre observé.

La technique RPE a montré que dans le LN congruent, les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont situés sur des sites Li [39], et pour le LN stœchiométrique les ions Fe^{3+} occupent des sites niobium [40].

IV-5-2 Effets des traitements thermiques sur Fe^{2+} et Fe^{3+}

L'état de valence du fer dans le niobate de lithium (LN) peut être fortement influencé par des traitements thermiques appropriés. Le recuit d'un cristal LN dopé fer sous atmosphère

d'oxygène aux températures de 1000°C environ pendant plusieurs heures, a tendance à oxyder les ions Fe^{2+} qui deviennent Fe^{3+} , cet effet est valable pour d'autres impuretés comme $\text{Cu}^+ / \text{Cu}^{2+}$.

Le recuit d'un échantillon LN sous atmosphère réductrice comme l'argon, a tendance au contraire à réduire les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , K. Buse et col ont observé une intensification de la raie attribuée à Fe^{2+} avec la durée du recuit ce qui correspond à une baisse de la concentration de Fe^{3+} et une augmentation en Fe^{2+} dans le cristal [37].

Les processus d'absorption optique jouent un rôle particulièrement important dans les effets photoréfractifs. Les cristaux purs de LiNbO_3 et LiTaO_3 sont proche dans le infrarouge, le visible et dans l'ultraviolet jusqu'à environ 3,8 eV pour le niobate de lithium et 4,6 eV pour le tantalate de lithium, à cette énergie, l'absorption fondamentale commence. Dans le spectre d'absorption, les impuretés sont à l'origine de bandes caractéristiques, la figure 1-20 montre le spectre du cristal $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ sans traitement post-croissance. La bande à 1,1 eV est attribuée aux transitions du champ cristallin 5^A-5^E des ions Fe^{2+} , la large bande centrée à 2,6 eV environ est attribuée au transfert inter-valence entre Fe^{2+} et Nb^{5+} . La bande commençant à partir de 3,1 eV environ et s'étendant vers les plus fortes énergies photoniques est attribuée aux transferts de charge des orbitales π de l'oxygène vers les ions Fe^{3+} (conduisant à la création de trous dans la bande de valence formée par des ions O^{2-}). Enfin les deux petites lignes à 2,55 eV et 2,95 eV sont attribuées aux transitions interdites entre les spins d-d des ions Fe^{3+} [41, 42]. Le spectre d'absorption est caractéristiquement modifié en réduisant les traitements : les bandes associées à Fe^{2+} augmentent tandis que les bandes liées à Fe^{3+} diminuent (figure I-21).

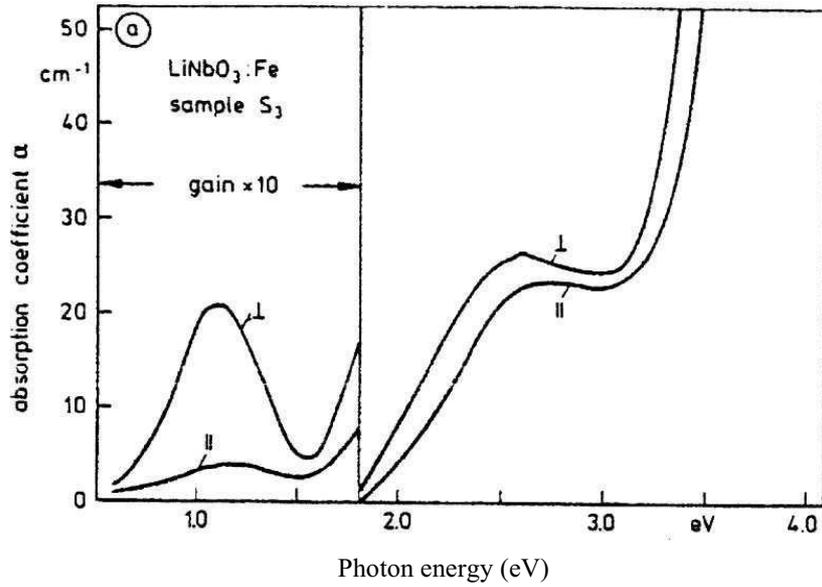


Figure I-20 : Variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour le cristal $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$

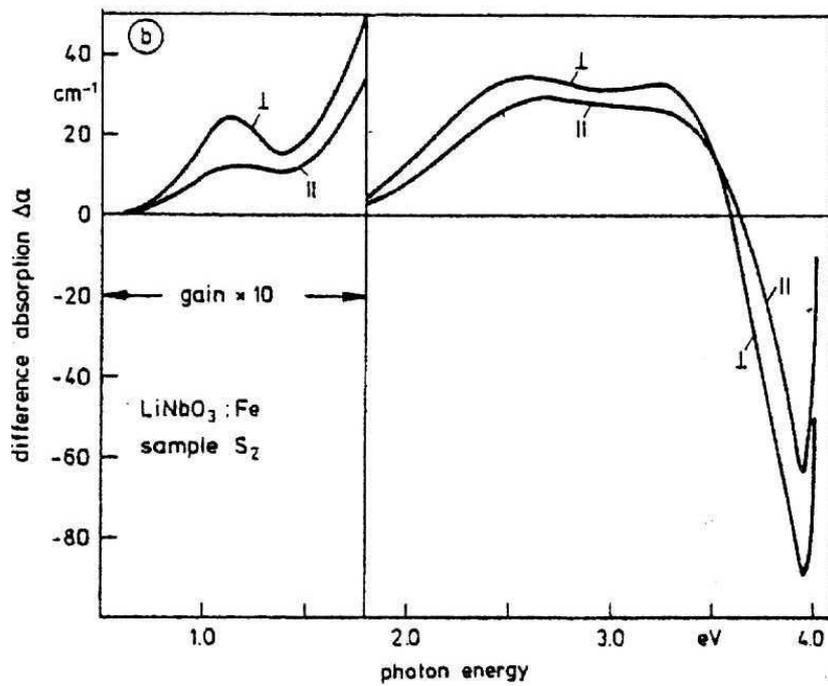


Figure I-21 : Evolution de la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons pour le cristal $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$

Comme nous le verrons dans le chapitre présentant les résultats expérimentaux, nous avons complété le travail de Krätzig en refaisant les mesures d'absorption sur nos séries de cristaux dopés fer après recuit, pour certains sous flux oxygène contrôlé (oxydation), pour d'autres sous flux d'azote (réduction).

IV-5-3 Effets des dopants sur les sites d'incorporation de Fe^{2+} et Fe^{3+}

L'introduction des dopants dans la matrice de LN modifie les sites des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} . En dopant le cristal, il a été observé des modifications des spectres RPE en fonction de la concentration [38]. Les variations du spectre sont faibles pour des concentrations de $MgO \leq 5,5$ mole % et $ZnO \leq 7$ mole %, pour des concentrations égales à 5,5 mole % et 7,5 mole % en MgO et ZnO respectivement, il y a une modification brutale du spectre.

L'interprétation qui a été donnée sur ce spectre est que les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} restent dans leur état quelle que soit la concentration en Mg, par contre le site de l'ion Fe^{3+} est modifiée lorsque $[Mg] \geq 5,5$ mole % ; pour $[Mg] \leq 5,5$ mole % les ions Fe^{3+} se trouvent sur des sites lithium alors qu'au delà de cette concentration seuil les ions Fe^{3+} viennent se placer sur des sites niobium.

D'après les calculs effectués avec le modèle de la coquille sur des cristaux de LN congruent, les ions Mg^{2+} et Fe^{3+} remplacent les ions niobium en antisite Nb_{Li}^{5+} car est plus favorable énergétiquement. Si les ions Mg^{2+} remplacent totalement les ions Nb_{Li}^{5+} , alors les ions Fe^{3+} peuvent se trouver en site lithium Fe_{Li}^{3+} comme en site niobium Fe_{Nb}^{3+} car les deux sites sont énergétiquement favorables ; l'hypothèse des ions Fe^{3+} en remplaçant des lacunes ne convient pas [21].

IV-6 Etude des liaisons OH dans le $LiNbO_3$

L'hydrogène est présent dans tous les composés pérovskites et forme avec les atomes d'oxygène des centres OH. Dans le $LiNbO_3$, ces centres OH influent indirectement sur de nombreuses propriétés physiques à savoir l'endommagement optique [40, 43], la conductivité d'obscurité [44], la qualité de la diffusion du titane dans les guides d'ondes [44, 45], la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique [46, 47],...Le site d'occupation des protons dans le LN constitue l'un des thèmes de recherches importants.

IV-6-1 Etude des liaisons OH dans les cristaux de LiNbO₃ purs

Les bandes d'absorption dans l'infrarouge existent à une longueur d'onde de 3500 cm⁻¹ environ. Pour un cristal congruent, une large bande centrée sur une longueur d'onde de 3480 cm⁻¹ a été observée ; alors que pour un cristal stœchiométrique une bande fine est centrée sur 3466 cm⁻¹ [48]. Si on fait varier la composition du cristal de la congruence vers la stœchiométrie, les bandes OH ont tendance à se déplacer de 3480 vers 3466 cm⁻¹, la figure I-22 représente l'allure des bandes OH d'un cristal LN pour différentes compositions (A : 48,7 mole %, E : 49,7 mole % et H : 50 mole %), ce comportement peut être utilisé pour mesurer le désordre dans le cristal de LN [13].

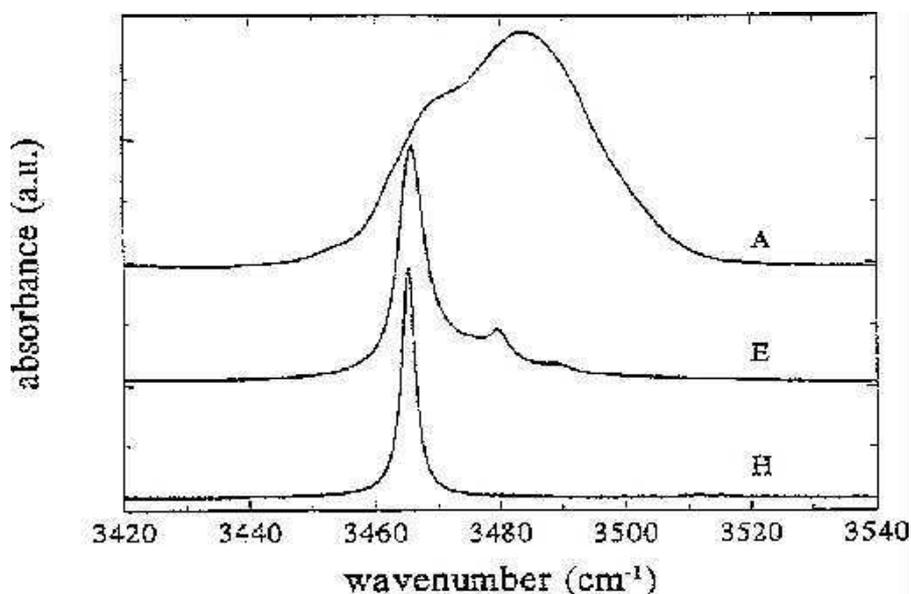


Figure I-22 : Allure des bandes OH d'un cristal LN pour différentes compositions

Smith et col furent les premiers à s'intéresser aux bandes OH dans le LiNbO₃, il a été étudié en détail ces bandes d'absorption et il a été montré que la bande à 3484 cm⁻¹ est due à l'élongation OH et est complètement polarisée perpendiculairement à l'axe ferroélectrique du cristal. Plus généralement, il a été conclu que la direction des groupements OH est perpendiculaire à l'axe ferroélectrique c'est-à-dire dans les plans d'oxygène. La spectroscopie infrarouge permet l'identification des sites d'occupation des atomes d'hydrogène. Les spectres infrarouges des bandes OH ont montré que les protons sont localisés à l'intérieur d'un plan d'oxygène sur un des côtés d'un triangle d'atomes d'oxygène. Il existe trois

triangles équilatéraux d'oxygènes avec des liaisons O-O différentes, leurs longueurs respectives sont : 272, 288 et 336 pm pour le LiNbO_3 [47, 49, 50].

La figure I-23 montre les quatre positions supposées possibles pour les protons [50] :

Position A : Les protons sont localisés sur la liaison O-O la plus courte (272 pm) avec une distance égale les oxygènes.

Position B : Les protons sont localisés sur la liaison O-O de longueur intermédiaire (288 pm) la plus proche du site Nb.

Position C : Les protons sont localisés sur la liaison O-O la plus longue (336 pm) la plus proche du site Nb, mais la plus proche du site Li et sans substitution de Li^+ .

Position D : Les protons sont localisés sur la liaison O-O la plus longue (336 pm) la plus proche du site Nb, mais la plus proche du site Li et avec substitution de Li^+ .

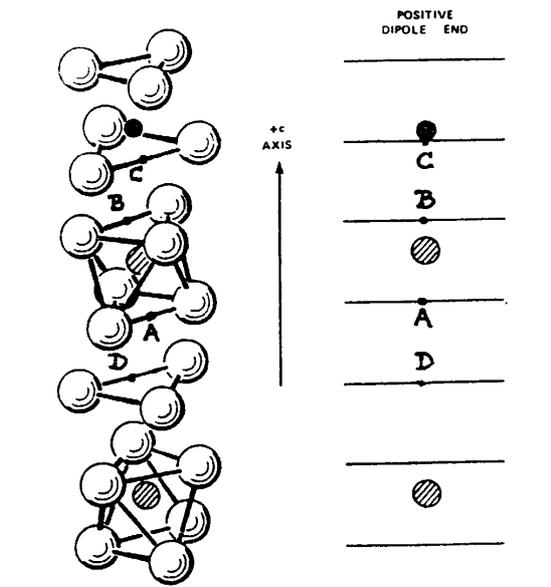


Figure I-23 : Positions possibles des protons de la structure cristalline de LN

L'hypothèse qui a été émise est que la plus longue liaison O-O de 336 pm n'était pas occupée par un proton, la raison est que dans les pérovskites de type ABO_3 où les pics OH^- sont proches de 3500 cm^{-1} , la longueur des liaisons O-O est d'environ 280 pm (comprise entre 272 et 288 pm) [48]. En utilisant la relation empirique entre la fréquence de l'élongation de la liaison OH et la longueur de la liaison O-O (ou O-H) [51], Watanabe et col ont estimé la

longueur des liaisons O-H pour chaque fréquence de vibration OH^- ; les calculs ont montré que les atomes d'hydrogène entrent en position B [52].

IV-6-2 Etude des liaisons OH dans les cristaux de LiNbO_3 dopés

L'influence des impuretés dans l'introduction de l'hydrogène sur le mode de vibration OH en particulier, est négligeable pour des concentrations de dopants inférieures à 1 mole % dans le bain. Pour les cristaux de composition congruente et faiblement dopés avec Mg, Ti, Fe, Cr, Cu, et Mn ; il n'y a pas de changements significatifs dans les modes de vibration OH. Pour les cristaux de LiNbO_3 dopés suffisamment, des modifications ont été observés dans la structure des bandes OH [48].

1- Cas des cristaux dopés au magnésium : Lorsque les cristaux de LN sont dopés avec une concentration en MgO supérieure au seuil (4,6 mole % MgO dans le bain), une nouvelle bande de 3535 cm^{-1} apparaît, contrairement au LN pur que la bande OH fut observée vers 3484 cm^{-1} caractéristique de LN pur. Au dessous du seuil, les bandes OH sont similaires à celles observées dans le cas des cristaux purs du fait que les ions Mg^{2+} substituent les ions niobium en antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, lorsque tous les ions Nb_{Li} ont été remplacés ; les ions Mg entrent en site lithium et niobium. Donc en fait la concentration seuil correspond à la disparition des ions niobium en anti sites. La direction de la liaison OH impliquée dans le LN fortement dopé en Mg est déviée de 14° du plan d'oxygène [49, 53].

2- Cas des cristaux dopés au zinc : Les cristaux dopés Zn montrent un comportement similaire à ceux dopés en Mg, leur concentration seuil est d'environ 6 à 7 mole % dans le bain, et au-delà de cette concentration il y a apparition de deux nouvelles bandes de 3506 et 3530 cm^{-1} . La différence entre les spectres et les concentrations seuils des cristaux dopés Mg et Zn serait due à la plus grande électronégativité de Zn par rapport à Mg. Contrairement au dopage avec du magnésium, il n'est pas nécessaire d'avoir la disparition complète des ions niobium en anti sites pour que les ions Zn^{2+} entrent en site lithium et en site niobium, ceci se traduit par une concentration seuil plus importante et par des modifications des propriétés dans le cas des cristaux dopés Mg [54, 55].

V- Conclusion

Ce chapitre nous a permis de présenter le niobate de lithium en présentant ses applications pour mieux comprendre son intérêt dans les dispositifs optoélectroniques. Nous avons présenté les techniques de croissance et expliqué, au travers de ses nombreuses propriétés physiques ce qui fait son intérêt. Le large spectre de propriétés « matériaux » est fondamental à connaître avant toute utilisation industrielle, spécialement dans le cas du niobate de lithium, du aux énormes possibilités d'intégration qu'il offre dans les dispositifs optoélectroniques. Comme nous l'avons vu dans ce chapitre, la structure cristalline de LN n'est jamais caractérisée par sa structure idéale car elle présente des défauts intrinsèques comme la présence d'ions niobium en site lithium, mais également des défauts extrinsèques tels que le fer ou l'hydrogène qui forment des liaisons OH dans le cristal. Différentes études antérieures ont été présentées qui permettent de caractériser les cristaux de LN.

La variation de la composition ainsi que l'adjonction des dopants présentent une grande influence sur les propriétés physiques et en particulier sur les phénomènes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium. Ces deux phénomènes, qui ont été étudiés pendant mon travail de thèse influencent de nombreux dispositifs en optoélectronique soit en améliorant leurs performances soit au contraire en les dégradant. Pour les transmissions à très hauts débits, nous chercherons un faible endommagement du modulateur de niobate de lithium et donc on intégrera des cristaux stœchiométriques ou dopés avec des ions résistants (Mg, Zn,..). Par contre pour les mémoires holographiques, on travaillera avec des cristaux permettant un endommagement réversible rapide et on intégrera des cristaux dopés fer ou avec des ions métalliques, voire des cristaux réduits. C'est dans cet objectif de mieux appréhender les possibilités d'intégration du niobate de lithium dans les dispositifs optoélectroniques et après avoir étudié ses potentialités physico-chimiques que nous avons souhaité maîtriser ses propriétés de conduction et photoconduction et que nous avons effectué ce travail de recherche dans le cadre de ma thèse. Ces travaux seront présentés dans les prochains chapitres.

Bibliographie

- [1] M. Aillerie, « *Optimisation de composants pour la modulation électro-optique : mise en œuvre de techniques expérimentales et qualification de LiNbO₃* », Thèse de Physique, HDR, Université de Metz et Supélec, 2002
- [2] D. Verstraeten, « *Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0,6-1,5 μm pour l'enregistrement holographique dynamique* », Thèse de Physique, Université de Liège et Bordeaux, 2002.
- [3] R. Valois, « *Contribution de l'analyse électromagnétique et outils associés à la conception de modules de communications millimétriques et optoélectroniques* », Thèse d'optoélectronique, Université de Limoges, 2005.
- [4] P. Bordui, R. G. Norwood, D. Jundt, M. Fejer, J. Appl. Phys, vol. 71, pp. 875-879, 1992.
- [5] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, Z. Szaller, J. Cryst. Growth, vol. 177, pp. 211-216, 1997.
- [6] R. Mouras, « *Etude par spectroscopie Raman de l'effet des défauts sur les propriétés vibrationnelles, photoréfractives et électrooptiques des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2002.
- [7] P. Bordui, R. G. Norwood, D. Jundt, M. Fejer, J. Appl. Phys, vol 71, pp. 875–879, 1992.
- [8] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E.P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb et M. Wöhlecke, J. Appl. Phys. A, vol. 56, p. 103, 1993.
- [9] K. Kitamura, J. K. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura et T. Hayashi, J. Cryst. Growth, vol. 116, pp. 327–332, 1992.
- [10] K. Kitamura, Y. Furukawa, Y. Ji, M. Zgonik, C. Medrano, G. Montemezzani et P. Günter, J. Cryst. Growth, vol. 82, n°3, pp. 1006–1009, 1997.
- [11] D. H. Jundt, M.M. Fejer et R. L. Byer, IEEE, J. Quantum Electron, vol. 26, p. 135, 1990.
- [12] P. Bordui, R. G. Norwood, D. Jundt, M. Fejer, J. Appl. Phys, vol. 71, pp. 875-879, 1992.
- [13] K. Polgar, A. Peter et J. Földvari, Opt. Mat, vol. 19, pp. 7–11, 2002.
- [14] A. Novoselov, A. Ruso, M. Ferriol, M. Cochez, N. Fressengeas, M. Aillerie, « *Micro-pulling-down growth of Fe-doped LiNbO₃ crystal fibers for optical waveguide engraving* », J. Optical Materials, vol. 32, pp. 456–460, 2010
- [15] E. H. Abdesslem, « *Croissance, caractérisations structurales et analyses spectroscopiques de fibres monocristallines de la famille des niobates LiNbO₃ (LN), Ba₂NaNb₅O₁₅ (BNN) et Sr_xBa_{1-x}Nb₂O₆ (SBN) à propriétés non linéaires* », Thèse de Physique, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2002.
- [16] C. Y. Chen, J. Chen, C. T. Chia, J. Opt. Mat, vol. 30, pp. 393–398, 2007

- [17] S. C. Abrahams, P. March, Acta. Crystallogr. B, vol. 42, pp. 61–68, 1986.
- [18] H. Fay, W. J. Alford et H. M. Dess, J. Appl. Phys. Letters, vol. 12, p. 89, 1968.
- [19] P. Lerner, C. Legras et P. J. Duman, J. Cryst. Growth, vol. 3/4, pp. 231–235, 1968.
- [20] G. E. Peterson et A. Carneval, J. Chem. Phys, vol. 56, p. 4848, 1972.
- [21] H. Donnerberg, S. Tomlinson, C. R. A. Catlow et O. F. Shirmer, J. Phys. Rev. B, vol. 44, p. 4877, 1991.
- [22] N. Kumada, N. Ozawa, F. Mut, N. Kinomura, J. Solid. Stat. Chem, vol. 57, p. 267, 1985.
- [23] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie et P. Bourson, J. Appl. Phys. A, 2006.
- [24] M. Wöhlecke, G. Corradi et K. Betzler, J. Appl. Phys. B, vol. 63, p. 323, 1996.
- [25] E. F. Weller, “*Lithium niobate, a new type of ferroelectrics: growth, structure and properties*”, Amsterdam, Elsevier, 1967.
- [26] U. Schlarb, M. Wöhlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk et N. Rubinina, J. Opt. Mat, vol. 4, p. 791, 1995.
- [27] E. Kaldis, A. Räuber, “*In: Current Topics in Material Sciences*”, p.481, Amsterdam, 1978.
- [28] J. G. Bergman, A. Ashkin, A. A. Ballman, J. M. Dziedzic, H. J. Levinstein et R. G. Smith, J. Appl. Phys. Letters, vol. 12, p. 92, 1968.
- [29] U. Schlarb et K. Betzler, J. Phys. Rev. B, vol. 48, n° 21, pp. 15613–15620, 1993.
- [30] I. Földvari, K. Polgar, R. Voska et R. N. Balanasyan, J. Cryst. Res. Technol, vol. 19, p. 1659, 1984.
- [31] G. I. Malovichko, O. Cerclier, J. Estienne, V. G. Grachev, E.P. Kokanyan, C. Boulesteix, J. Phys. Chem. Solis, vol. 56, n° 9, p. 1285, 1995.
- [32] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler et M. Wöhlecke, J. Appl. Phys. A, vol. 56, p. 311, 1993.
- [33] M. Nakamura, S. Takekawa, S. Kurimura, K. Kitamura and H. Nakajima, J. Crystal Growth, vol. 264, (2004).
- [34] K. Chah, « *Etude des propriétés électro-optiques des cristaux de niobate de lithium en fonction de leur composition et de leur dopage par des ions chrome* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 1997.
- [35] A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana et G. Malovichko, J. Phys. Condens. Matter, vol. 9, pp. 9687–9693, 1997.

- [36] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler et A. Räuber, *J. Appl. Phys*, vol. 12, p. 355, 1977.
- [37] E. Krätzig et O. F. Schirmer, “*Photorefractive centers in electro-optic crystals. In: Photorefractive Materials and Their Applications*”, éd. par P. Günter et J. Huignard, pp. 131–166, Berlin, 1988.
- [38] T. R. Volk et M. Wöhlecke, “*Ferroelectrics Review*”, vol. 1, pp. 195–262, 1989.
- [39] M. G. Clark, *J. Chem. Phys*, vol. 59, p. 6209, 1973.
- [40] O. F. Schirmer et D. von der Linde, *J. Appl. Phys. Letters*, vol. 33, p. 35, 1978.
- [41] R. G. Smith, D. Fraser, R. Denton et T. Rich, *J. Appl. Phys*, vol. 39, n° 10, p. 4600, 1968.
- [42] K. Buse, J. Imbrock, E. Krätzig et K. Peithmann, « *Photorefractive Effects in LiNbO₃ and LiTaO₃* », ed par K. Buse, pp. 83–126
- [43] H. Levingstein, A. Ballman, R. Denton, A. Ashkin et J. M. Dziedzic, *J. Appl. Phys*, vol. 8, p. 3101, 1967.
- [44] J. L. Jackel, A. M. Glass, G. E. Peterson, C. E. Rice, D. H. Olson et J. J. Veselka, *J. Appl. Phys*, vol. 55, n° 1, p. 269, 1984.
- [45] A. L. Dawar, S. M. Al-Shukri, R. M. De-La-Rue, A. C. G. Nutt et G. Stewart, *J. Opt. Commun*, vol. 61, p. 100, 1987.
- [46] N. Schmidt, K. Betzler, M. Grabs, S. Kapphan et F. Klose, *J. Appl. Phys*, vol. 65, n° 12, p. 1253, 1989.
- [47] J. R. Herrington, B. Dischler, A. Rauber et J. Schneider, *J. Solid State Commun*, vol. 12, p. 351, 1973.
- [48] L. Kovacs, M. Wöhlecke, A. Jovanovic, K. Polgar et S. Kapphan, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, p. 797, 1991.
- [49] R. G. Smith, D. Fraser, R. Denton et T. Rich, *J. Appl. Phys*, vol. 52, n° 7, p. 4855, 1981.
- [50] Y. Kong, J. Xu, W. Zhang, G. Zhang, *J. Phys. Chem. Sol*, vol. 61, pp. 1331–1335, 2000.
- [51] A. Novak, *Struct. Bonding*, vol. 18, pp. 177–216, 1974.
- [52] Y. Watanabe, T. Sota, K. Suzuki, N. Iyi, K. Kitamura et S. Kimura, *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 7, p. 3627, 1995.
- [53] D. Bryan, R. Gerson, H. Tomaschke, *J. Appl. Phys. Lett*, vol. 44, n°9, pp. 847-849, 1984.
- [54] T. R. Volk, N. Rubinina, M. Wöhlecke, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, n°9, pp. 1681-1687, 1994.
- [55] Y. Zhang, Y. Xu, M. H. Li et Y. Q. Zhao, *J. Cryst. Growth*, vol. 233, pp. 537–540, 2001.

Chapitre 2

Le niobate de lithium (LiNbO_3) : Propriétés optiques et électriques

I- Introduction

Les propriétés optiques linéaires et non linéaires des cristaux de niobate de lithium (LN) ont été étudiées par plusieurs auteurs [1, 2, 3, 4]. Les premières mesures ont été effectuées sur des cristaux de LN congruents ou obtenus à partir de bain riche en lithium. Récemment, la possibilité d'obtenir de très bons monocristaux stœchiométriques offrant de nouvelles perspectives d'intégration dans les dispositifs optoélectroniques explique le regain d'intérêt du niobate de lithium pour les applications mais aussi pour l'étude de l'influence de la variation de la composition du cristal sur ses propriétés physiques, ce qui a été étudié par de nombreux auteurs [3, 4].

Dans ce chapitre, nous présentons quelques propriétés optiques et physiques des cristaux de LN purs et dopés ayant un lien direct ou une influence directe sur les propriétés de conduction et de photoconduction étudiées expérimentalement pendant ce travail de thèse.

II- Expression générale de indice de réfraction

La polarisation d'une onde électromagnétique telle que la lumière est liée à l'orientation que cette onde suit dans un plan, Elle indique les directions que prend, au cours de l'évolution temporelle ou le long d'un rayon lumineux donné, le vecteur champ électrique (ou le vecteur champ magnétique) dans le plan orthogonal au vecteur d'onde. Une onde électromagnétique est représentée par un champ électrique E et un champ magnétique H .

L'influence de ces champs sur la matière se décrit par l'introduction de deux autres vecteurs, le vecteur déplacement électrique D et le vecteur induction magnétique B , tous ces champs vectoriels sont reliés entre eux par les équations de Maxwell. Dans un milieu matériel non magnétique (perméabilité magnétique égale à μ_0 , la perméabilité du vide) et non chargé, comme les milieux cristallins, les équations de Maxwell s'écrivent [5] :

$$\begin{aligned}
 \text{Rot } \vec{E} &= -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \\
 \text{Div } \vec{B} &= 0 \\
 \text{Rot } \vec{H} &= \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \\
 \text{Div } \vec{D} &= 0
 \end{aligned}
 \tag{II.1}$$

Où \vec{D} est le vecteur caractérisant l'interaction du champ électromagnétique avec le milieu étudié décrit par l'équation (II.2) :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 [\varepsilon] \vec{E}
 \tag{II.2}$$

Où $[\varepsilon]$ est le tenseur de permittivité relative. Cette équation se décompose de la façon suivante :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}
 \tag{II.3}$$

Où :

$\varepsilon_0 \vec{E}$: Le vecteur déplacement électrique dans le vide

\vec{P} : La polarisation électrique du milieu matériel dépendant du champ E.

A la limite perturbative où l'amplitude du champ laser est petite devant celle du champ intra-atomique, cette relation admet un développement en puissances des composantes de polarisation du champ, qui est de la forme [6] :

$$P_i = \varepsilon_0 [\chi_{ij}^1 E_j + \chi_{ijk}^2 E_j E_k + \chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l + \dots]
 \tag{II-4}$$

Où ε_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(i)}$ le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre i .

Si l'on considère uniquement le premier terme, la polarisation est proportionnelle à l'amplitude E_j du champ électrique et ce terme correspond à la susceptibilité linéaire donnée

par l'équation suivante :

$$\chi^{(1)} = \chi'^{(1)} + j\chi''^{(1)} \quad (\text{II-5})$$

D'après l'expression de l'induction électrique donnée par l'équation suivante :

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (\text{II-6})$$

On voit en effet que la constante diélectrique du milieu est donnée par l'équation suivante :

$$\epsilon = 1 + \chi^{(1)} \quad (\text{II-7})$$

Donc l'indice de réfraction du milieu considéré est défini par la partie réelle de ϵ qui est donnée par l'équation suivante :

$$n = \sqrt{1 + \chi'^{(1)}} \quad (\text{II-8})$$

Les pertes dans le milieu sont quant à elles décrites par la partie imaginaire $\chi''^{(1)}$ de la susceptibilité de l'équation (II-5) [6].

Dans le niobate de lithium et en général, dans un milieu diélectrique anisotrope tel que les milieux cristallins, les propriétés optiques et en particulier l'indice de réfraction vu par une onde électromagnétique s'y propageant, dépendent de la direction de propagation de celle-ci.

En fait, pour une direction de propagation fixée, il existe deux indices de réfraction possibles qui sont associés à des ondes électromagnétiques ayant des états de polarisation qui peuvent se propager sans altération. Ces états de polarisation particuliers sont encore appelés états propres pour la direction de propagation considérée [5].

Une onde se propageant dans une direction quelconque peut se décomposer en deux ondes planes indépendantes ayant des modes de propagation d'onde linéaire. Ces deux composantes principales de l'onde verront chacune un indice de réfraction dont la différence

Δn est appelée biréfringence naturelle du milieu dans la direction considérée. La biréfringence signifie l'existence de deux indices de réfraction ou deux directions de propagation pour chaque rayon incident, la différence de phase entre ces deux composantes de la polarisation est donnée par la formule (II.9) [5] :

$$\Gamma = \Gamma_1 - \Gamma_2 = \frac{2\pi L}{\lambda_0} (n_1 - n_2) = \frac{2\pi L}{\lambda_0} \Delta n_{12} \quad (\text{II.9})$$

Avec :

Δn_{12} : La biréfringence naturelle du milieu dans la direction considérée.

n_1 et n_2 : Les deux indices principaux vus par les deux composantes principales de l'onde.

λ_0 : La longueur d'onde de la lumière dans le vide.

III- Propriétés optiques des cristaux de LN

II-1 Transmission optique

Les cristaux purs de LN sont transparents de 0,4 à 4 μm , c'est à dire du proche Ultra-violet à l'Infrarouge semi-lointain. La figure II-1 présente la courbe de transmission d'un échantillon pur de LN de 6 mm d'épaisseur. En tenant compte des incertitudes expérimentales ainsi que les pertes dues aux réflexions sur les différentes faces du cristal, le coefficient de transmission est d'environ 90 % [7].

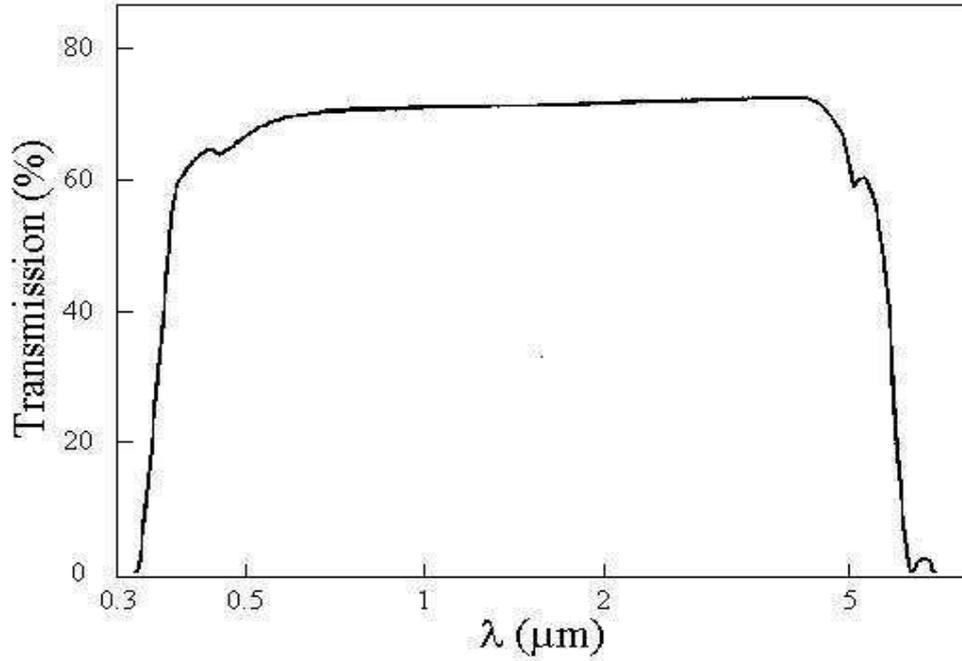


Figure II-1 : Transmission optique d'un cristal pur de LN

II-2 Indice de réfraction des cristaux de LiNbO_3

II-2-1 Cristaux purs

La variation des indices ordinaire et extraordinaire est donnée par l'équation de Sellmeier généralisée qui est une combinaison d'oscillateurs qui contribuent aux indices de réfraction. Dans le cas de cristaux purs de compositions comprises entre 47 et 50 mole % Li_2O , pour des longueurs d'ondes comprises entre 400 à 1200 nm et des températures de 50 à 600 K, cette équation peut s'écrire sous la forme [8] :

$$n_i^2 = \frac{50 + X_c}{100} \frac{A_{0,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{50 - X_c}{100} \frac{A_{1,i}}{(\lambda_{1,i} + \mu_{1,i}F)^{-2} - \lambda^{-2}} - A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV} \quad (\text{II.10})$$

$$F = f(T) - f(T_0) \quad (\text{II.11})$$

$$f(T) = (T + 273)^2 + 4,0238 \cdot 10^{-5} \left[\coth \left(\frac{261,6}{T + 273} - 1 \right) \right] \quad (\text{II.12})$$

i : L'indice ordinaire (o) ou extraordinaire (e)

X_c : La composition de l'échantillon en mole % Li_2O

λ : La longueur d'onde de mesure (nm).

$A_{0,i}$; $A_{1,i}$: Les forces des deux oscillateurs de Sellmeier.

$\lambda_{0,i}$; $\lambda_{1,i}$: Les positions moyennes des oscillateurs.

$\mu_{0,i}$; $\mu_{1,i}$: Les coefficients traduisant la dépendance en température.

A_{IR} : Contribution de la zone IR.

A_{UV} : Contribution des plasmons à l'indice de réfraction.

T : La température ($^{\circ}C$).

T_0 : La température ambiante ($^{\circ}C$).

Les valeurs des différents paramètres de l'équation de Sellmeier en fonction des indices ordinaire et extraordinaire sont résumées par le tableau II-1 [8]

Paramètres	$i=o$	$i=e$
$\lambda_{0,i}$	223,19	218,203
$\lambda_{1,i}$	260,26	250,847
$A_{0,i}$	$4,53.10^{-5}$	$3,94.10^{-5}$
$A_{1,i}$	$2,73.10^{-5}$	$8,31.10^{-5}$
$A_{IR,i}$	$3,63.10^{-8}$	$3,099.10^{-8}$
A_{UV}	2,6613	2,6613
$\mu_{0,i}$	$2,12.10^{-6}$	$7,51.10^{-6}$
$\mu_{1,i}$	$-1,82.10^{-4}$	$-3,8.10^{-5}$
T_0 ($^{\circ}C$)	24,5	24,5

Tableau II-1 : Paramètres de l'équation de Sellmeier pour les cristaux de LN congruents non dopés (purs)

La figure II-2 présente quelques courbes obtenues à partir de l'équation de Sellmeier. Les parties a) et b) de cette figure montrent que pour une température donnée, en l'occurrence

la température ambiante, les valeurs de l'indice ordinaire n_o pour chaque longueur d'onde restent quasiment identiques quelle que soit la composition. En effet la différence de n_o entre un cristal stœchiométrique et congruent est d'environ 10^{-3} . Par contre pour l'indice extraordinaire n_e , une différence plus nette entre les cristaux de compositions différentes a été observée, en s'approchant de la stœchiométrie l'indice n_e décroît. Ainsi la différence de n_e entre un cristal stœchiométrique et congruent atteint 10^{-2} . Les parties c) et d) présentent les variations des indices n_o et n_e en fonction de la température pour une longueur d'onde de 632,8 nm, cette variation d'indice est due à l'effet thermo-optique (variation de l'indice de réfraction avec la température du milieu). La variation de l'indice n_o est très faible en fonction de la température comparée à celle de l'indice extraordinaire, et ce quelle que soit la composition [8].

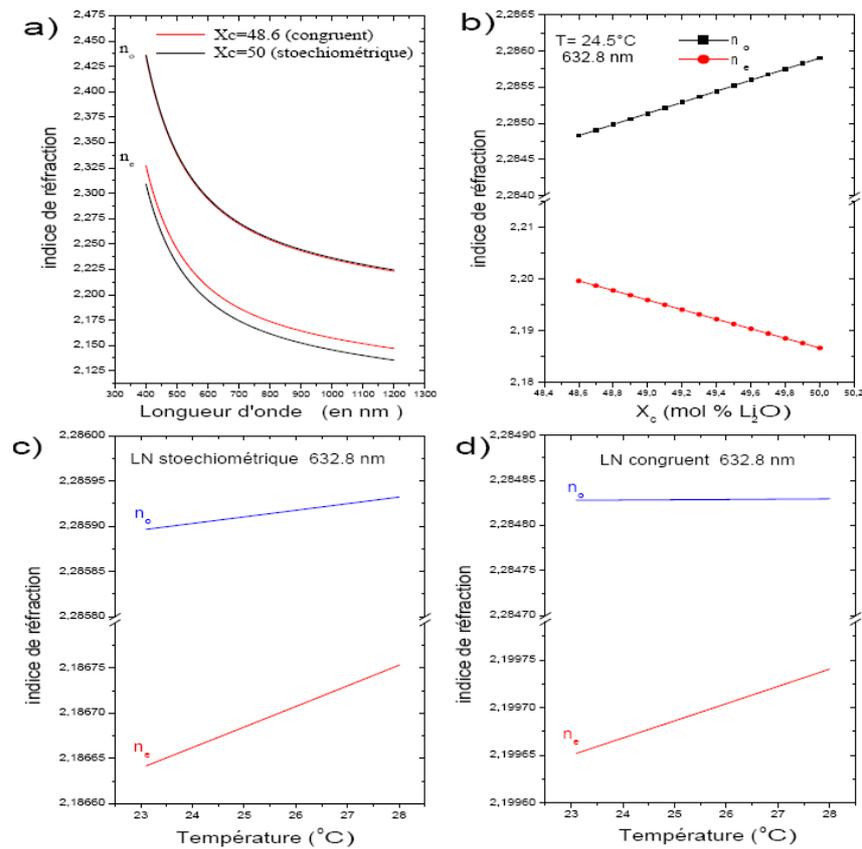


Figure II-2 : Variation des indices de réfraction

La figure II-2 représente les variations des indices de réfraction en fonction de :

a) La longueur d'onde à température ambiante.

- b) La composition X_c pour $\lambda=632,8$ nm et à température ambiante.
- c) La température pour un cristal LN stœchiométrique.
- d) La température pour un cristal LN congruent.

II-2-2 Cristaux dopés

Le niobate de lithium peut accepter de grandes concentrations d'impuretés, pour la plupart des métaux de transition ; le pourcentage en dopants peut atteindre 3%. Une modification du champ de transparence du cristal est observée par les différentes couleurs apportées par les dopants. Par exemple, pour une concentration de chrome de l'ordre de 0,1% la couleur du cristal devient verte du fait même de la présence des ions chrome. En chauffant le cristal dans une atmosphère riche en oxygène (oxydante) ou en argon (réductrice) pendant 5h à une température de 800°C, l'absorption des échantillons dopés Cr ne subit aucune modification. Ces résultats montrent que les ions chrome ayant un même état de valence Cr^{3+} dans le cristal, sont majoritaires [9, 10].

Les cristaux de LN dopés Mg et Zn synthétisés à partir d'un bain congruent, ont été validés expérimentalement par des mesures d'accord de phase [11]. Je rappelle que ces cristaux dopés sont importants pour les applications car ces dopages permettent une meilleure tenue au flux optique. Dans le cas des cristaux de LN dopés simultanément avec Mg, Zn et In, l'équation généralisée de Sellmeier a été établit pour ces dopants [12] permettant de définir la valeur de l'indice dans une grande plage de longueur d'onde :

$$n_i^2 = \frac{A_{0,i} + A_{Nb_{Li,i}}C_{Nb,i} + A_{Mg,i}C_{Mg,i} + A_{Zn,i}C_{Zn,i} + A_{In,i}C_{In,i}}{(\lambda_{0,i} + \mu_{0,i}F)^2 - \lambda^{-2}} + A_{IR,i}\lambda^2 + A_{UV} \quad (II.13)$$

$$C_{Nb_{Li,i}} = \begin{cases} \frac{2}{3}(50 - X_c) - \frac{C_{Mg}}{\alpha_{Mg}} - \frac{C_{Zn}}{\alpha_{Zn}} - \frac{C_{In}}{\alpha_{In}} \\ 0 \end{cases} \quad (II.14)$$

Les concentrations C_{Mg} , C_{Zn} , et C_{In} représentent les concentrations de magnésium, du zinc et de l'indium dans le cristal, les paramètres relatifs à ces équations sont regroupés dans le tableau II-2 [12]

Paramètres	i=o	i=e
$\lambda_{0,i}$	223,19	218,203
$A_{0,i}$	$4,5312.10^{-5}$	$3,9466.10^{-5}$
$A_{NbLi,i}$	$-7,232.10^{-8}$	$11,8635.10^{-7}$
$A_{Mg,i}$	$-7,3548.10^{-8}$	$7,6243.10^{-8}$
$A_{Zn,i}$	$6,7963.10^{-8}$	$1,9221.10^{-7}$
$A_{In,i}$	$-2,4.10^{-7}$	$4,7.10^{-7}$
$A_{IR,i}$	$3,634.10^{-8}$	$3,0998.10^{-8}$
$\mu_{0,i}$	$1,1082.10^{-6}$	$6,4047.10^{-6}$
A_{UV}	2,6613	
$T_0(^{\circ}C)$	24,5	
α_{Mg}	5	
α_{Zn}	6,5	
α_{In}	1,5	

Tableau II-2 : Paramètres de l'équation de Sellmeier généralisée pour les cristaux dopés

Ces équations de Sellmeier des cristaux purs et dopés permettent de déterminer les indices des cristaux nécessaires à la mesure des coefficients d'absorption.

II-3 Effet électro-optique du $LiNbO_3$

II-3-1 L'effet électro-optique dans $LiNbO_3$

L'application d'un champ électrique sur un milieu optique ou l'apparition d'un champ électrique interne comme dans l'effet photoréfractif (ce phénomène et le mécanisme de son apparition seront explicités dans la partie expérimentale de mon manuscrit, chapitre 3), modifie la distribution des électrons et de la polarisation du matériau généralement de façon anisotrope. Par conséquent les indices de réfraction de ce milieu vus par une onde lumineuse sont également modifiés en fonction du champ électrique présent. On définit l'effet électro-optique (EO) comme étant la dépendance des indices de réfraction au champ électrique appliqué ou interne et l'on distingue l'effet électro-optique linéaire (effet Pockels) mis en évidence en 1893 traduisant la dépendance linéaire de la variation d'indices avec le champ, et

l'effet électro-optique quadratique (effet Kerr) découvert en 1875 traduisant la dépendance quadratique avec le champ.

L'effet Pockels n'est présent que dans les cristaux non centro-symétriques, comme c'est le cas pour le niobate de lithium : seul l'effet Pockels se manifeste, bien que l'effet Kerr existe mais il est négligeable devant l'effet Pockels [13].

Dans le groupe ponctuel de symétrie 3m auquel appartient LN en dessous de sa température de Curie, les tenseurs électro-optiques (EO) linéaires et les indices de réfraction s'écrivent respectivement selon la notation contractée de Voigt [14] :

$$r = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad n = \begin{pmatrix} n_o & 0 & 0 \\ 0 & n_o & 0 \\ 0 & 0 & n_e \end{pmatrix} \quad (\text{II.15})$$

Où $n_o = n_1 = n_2$ et $n_e = n_3$

L'ellipsoïde des indices en présence d'un champ électrique de composantes E_1 , E_2 et E_3 est donné par l'expression (II.16) :

$$\left[\frac{1}{n_o^2} + r_{12}E_2 + r_{13}E_3 \right] x_1^2 + \left[\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{23}E_3 \right] x_2^2 + \left[\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \right] x_3^2 + 2 r_{42} E_2 x_2 x_3 + 2 r_{51} E_1 x_1 x_3 + 2 r_{61} E_1 x_1 x_2 = 1 \quad (\text{II.16})$$

Où x_1 , x_2 et x_3 sont les axes principaux du cristal sans champ électrique appliqué.

Les directions d'application du champ électrique et de propagation de l'onde lumineuse définissent les coefficients électro-optiques à mesurer.

Dans le cas du LN ; l'équation précédente s'écrit généralement :

$$B_{ij} x_i x_j = 1 \quad (\text{II.17})$$

Avec les composantes du tenseur d'imperméabilité $B_{ij} = \frac{1}{\epsilon_{ij}}$

$$\left\{ \begin{array}{l} B_{11} = \frac{1}{n_o^2} + r_{12}E_2 + r_{13}E_3 \\ B_{22} = \frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_2 + r_{23}E_3 \\ B_{33} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_3 \\ B_{23} = r_{42}E_2 \\ B_{13} = r_{51}E_1 \\ B_{12} = r_{61}E_1 \end{array} \right. \quad (\text{II.18})$$

Dans les matériaux électro-optiques et spécialement dans le LN, les coefficients électro-optiques dépendent largement de la fréquence du champ électrique appliqué, la valeur du coefficient électro-optique à basse fréquence est la somme des différentes contributions [15].

$$r^T = r^a + r^i + r^e \quad (\text{II.19})$$

$$r^a = r^T - r^s \quad (\text{II.20})$$

$$r^i = r^s - r^e \quad (\text{II.21})$$

Avec :

r^a : Coefficient électro-optique correspondant aux contributions acoustiques dues à la déformation du cristal induit par l'effet piézoélectrique inverse.

r^i : Coefficient électro-optique associé aux contributions des fréquences intermédiaires ou ioniques dues à la variation de la polarisabilité ionique du réseau cristallin.

r^e : Coefficient électro-optique qui traduit les contributions hautes fréquences ou électroniques dues à la variation de la polarisabilité électronique liée directement à l'application du champ électrique.

La figure II-3 représente les différentes contributions, supposées de même signe, au coefficient électro-optique linéaire r en fonction des fréquences de modulation du champ électrique appliqué [16].

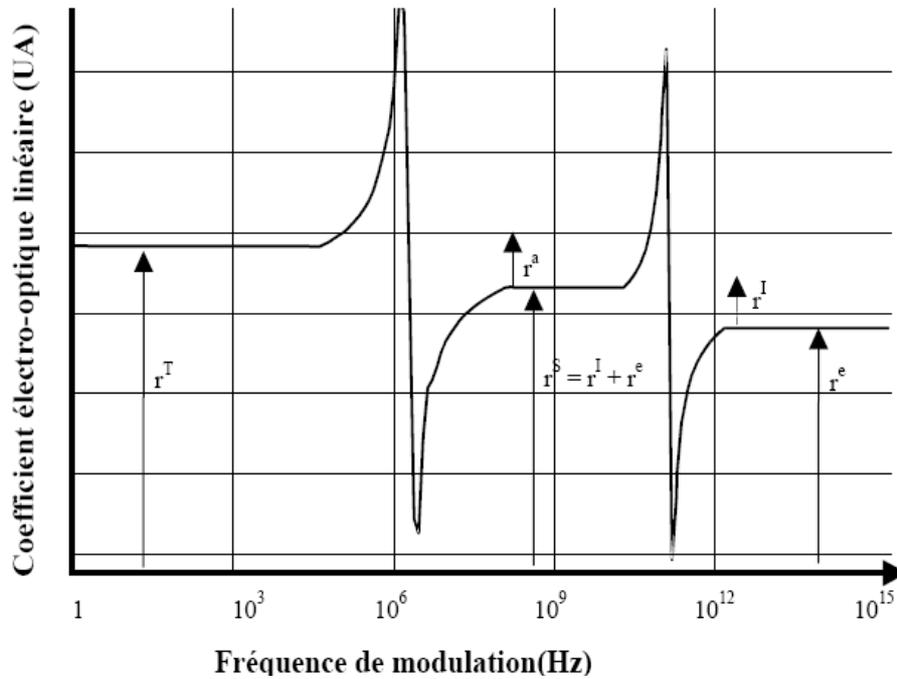


Figure II-3 : Différentes contributions au coefficient électro-optique linéaire

Le tableau II-3 présente les coefficients électro-optiques à basse fréquence, à 632,8 nm rapportés dans la littérature :

Références	r_{13}	r_{33}	r_{22}	r_{51}
Agullo-lopez [17]	10	32,6	6,8	32,6
Turner [2]	8,6	30,8	3,4	28
Zook [18]	9,6	30,9	6,8	32,6
Lenzo [3]			6,7	
Bernal [19]				32,2
Abarkan [20]			6,4	

Tableau II-3 : Valeurs des coefficients EO du LN congruent non dopé

Par ailleurs, de nombreuses caractérisations électro-optiques ont été effectuées en fonction de la composition et du dopage [15, 21]. Nous reparlerons sur cet effet électro-optique très important pour les applications particulièrement dans le niobate de lithium dans le chapitre suivant.

II-3-2 Effet thermo-optique

Une propriété optique intéressante dans le cas du niobate de lithium de part son importance est l'effet de la température sur les indices de réfraction. C'est l'effet thermo-optique, il est défini par une variation de l'indice de réfraction en fonction de la température, c'est-à-dire de $\delta n / \delta T$. Cet effet est du à un déplacement de charges électriques dans l'effet de la température. Au laboratoire, il a été mesuré l'effet thermo-optique en même temps que l'effet électro-optique r_c , la figure II-4 [22] représente l'angle d'analyseur β en fonction de la température au niveau du cristal, la mesure de l'angle $\beta = \Gamma/2$ nous donne directement le déphasage induit par le cristal et donc la biréfringence induite thermiquement :

$$\Gamma = 2\beta = \frac{2\pi d}{\lambda} \delta\Delta n \quad (\text{II.22})$$

Avec $\delta\Delta n$ la biréfringence induite par le cristal, d son épaisseur et λ la longueur d'onde considérée.

Donc une augmentation de $0,05^\circ\text{C}$, produit le même déphasage que l'application d'un champ électrique de 200 V/cm [22].

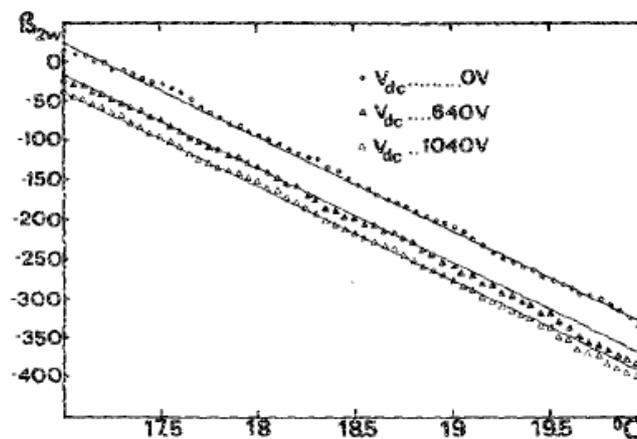


Figure II-4 : Variation de l'angle d'analyseur en fonction de la température du cristal

Par ailleurs, la littérature nous montre que l'effet de la température se traduit par un changement d'indice extraordinaire plus important que l'indice ordinaire [23].

VI- Propriétés électriques du LiNbO₃

VI-1 Effet pyroélectrique du niobate de lithium

On appelle effet pyroélectrique la variation de la polarisation spontanée due à l'apparition de charges de surface du cristal sous l'effet d'une variation de sa température, cet effet est transitoire et n'existe que sous la condition d'un changement de température.

VI-1-1 Champ pyroélectrique

En circuit ouvert il ne peut y avoir circulation de courant électrique, en appliquant une variation de température à un matériau revient à considérer que la polarisation spontanée reste constante, donc l'effet pyroélectrique engendre un champ pyroélectrique qui est donné par l'expression (II.23) [24] :

$$E_{pyro} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon} \Delta T \quad (\text{II.23})$$

Avec :

$\frac{\partial P_s}{\partial T}$: Le coefficient pyroélectrique

ϵ_0 : La permittivité diélectrique du vide

ϵ : La permittivité diélectrique relative du cristal

ΔT : La variation de la température

VI-1-2 Courant pyroélectrique

Lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 est absorbé par le cristal, il crée une augmentation de la température du cristal, celle-ci crée un courant transitoire (courant pyroélectrique) résultant d'une modification de la polarisation spontanée P_s du cristal le long de l'axe polaire \vec{C} [15] :

$$j_{pyro} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \frac{I_0 [1 - \exp(-\alpha d)]}{C_p d \rho} \quad (\text{II.24})$$

$$p = -\frac{\partial P_s}{\partial T} \quad (\text{II.25})$$

Avec :

P_s : La polarisation spontanée.

T : La température du cristal.

$I_0 [1 - \exp(-\alpha d)]$: L'intensité de la lumière absorbée.

α : Le coefficient d'absorption du matériau.

d : L'épaisseur du cristal.

C_p : La capacité calorifique du LN.

ρ : La masse volumique du niobate de lithium.

p : Le coefficient pyroélectrique

Cet effet pyroélectrique permet de déterminer l'orientation de l'axe C du cristal (signe du courant pyroélectrique), au moment où l'illumination est appliquée, le courant pyroélectrique permet d'évaluer la variation de température du cristal, et sa valeur permet d'estimer l'absorption du cristal pour la longueur d'onde correspondante, en effet quand l'illumination du cristal est homogène, la densité de courant pyroélectrique et l'absorption sont reliés par la formule (II.26) [25] :

$$j_{pyro} = \frac{p I \alpha}{C_p \rho} \quad (\text{II.26})$$

Pour le niobate de lithium, la masse volumique et la capacité calorifique sont données par [26, 27] :

$$\rho = 4,464.10^{-3} \text{ Kg.cm}^{-3} \quad C_p = 600 \text{ J.K}^{-1}.\text{Kg}^{-1} \quad (\text{II.27})$$

Le courant pyroélectrique induit peut créer lors d'une illumination non uniforme un champ pyroélectrique souvent négligé mais qui peut être important lors d'illuminations intenses, ce champ est donné par l'équation (II.28) [24] :

$$E_{pyro} = \frac{p}{\epsilon_0 \epsilon} \Delta T \quad (\text{II.28})$$

Où p est le coefficient pyroélectrique

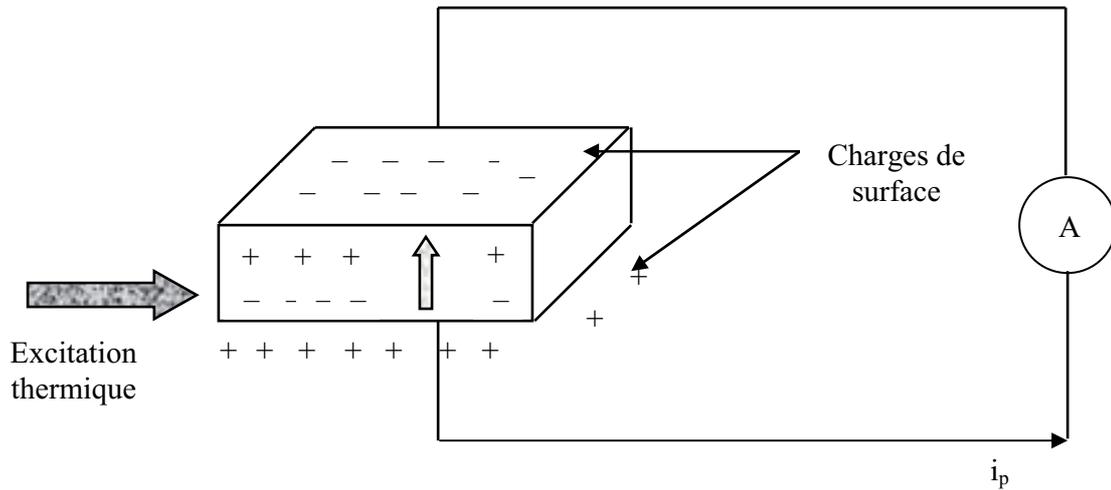


Figure II-5 : Circulation du courant pyroélectrique
lors d'une élévation de la température du cristal

Si on maintient les électrodes suivant les directions z du matériau, on réalise un court-circuit. En chauffant ou en refroidissant le cristal, le courant pyroélectrique peut être mesuré par la relation (II.29) :

$$i_p = -s \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt} = -s p \frac{dT}{dt} \quad (\text{II.29})$$

s : La surface des électrodes

p : Le coefficient pyroélectrique

$\frac{dT}{dt}$: La variation de la température en fonction du temps.

En chauffant le cristal, les ions Li^+ et Nb^{5+} se rapprochent des plans d'oxygène et produisent une déficience des charges positives sur la face Z^+ qui se charge donc négativement en surface, le sens du courant est celui indiqué par la figure II-5.

En refroidissant le cristal, le courant circule dans le sens inverse, dès que la température du cristal se stabilise (par retour à la température ambiante) le courant pyroélectrique devient nul [28].

VI-1-3 Méthodes de mesures utilisées

Pour caractériser le coefficient pyroélectrique du cristal, deux méthodes sont utilisées : la première consiste en application d'une rampe constante de température ; alors que la seconde consiste à appliquer une oscillation sinusoïdale de la température.

Méthode par application d'une rampe de température constante

Le cristal est soumis à une rampe de température constante ($dT/dt=constante$), les charges créées suivant l'axe Z du cristal sont mesurées pendant une certaine durée, puis on déduit le courant ($i=dQ/dt$) ; la rampe de température est appliquée au niveau de l'élément chauffant (élément Peltier), on ajoute également un thermocouple au niveau du cristal pour connaître sa température. La courbe d'étalonnage de la température au niveau du cristal peut être tracée en fonction de celle de l'élément Peltier, la rampe de température appliquée au cristal est connue, le coefficient pyroélectrique sera donné par l'expression (II-30) [28] :

$$p = \frac{1}{s} \frac{dQ}{dT \frac{dT}{dt}} \quad (\text{II.30})$$

Méthode par application d'oscillations sinusoïdales de température

Cette méthode consiste à appliquer des oscillations sinusoïdales de la température de la forme [29]:

$$T = T_0 + a \sin \omega t \quad (\text{II.31})$$

Avec :

T_0 : La température moyenne du cristal

a : L'amplitude de température du cristal

ω : La fréquence angulaire des oscillations

La figure II-6 représente un exemple d'oscillations sinusoïdales de la température

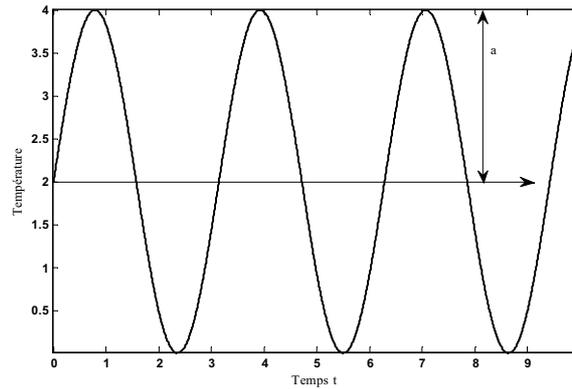


Figure II-6 : Oscillations sinusoïdales de la température

Comme le courant pyroélectrique s'écrit suivant l'équation de i_p , il est sinusoïdal de même fréquence que la température mais déphasé de $\pi/2$:

$$i_p = s \omega p a \cos \omega t = s \omega p a \sin \left(\omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (\text{II.32})$$

En outre les oscillations sinusoïdales du courant sont enregistrées pour vérifier que la fréquence du courant et celle de la température sont les mêmes.

Le cristal étant à la fois résistif et capacitif, il a été modélisé par une capacité C_s en parallèle avec une impédance R_s . De même l'appareil de mesure de la tension a été modélisé par une capacité d'entrée C_e en parallèle avec une impédance d'entrée R_e , la capacité et la résistance d'entrée de l'appareil de mesure ont été données par le constructeur. Le circuit équivalent est représenté par la figure II-7 [29].

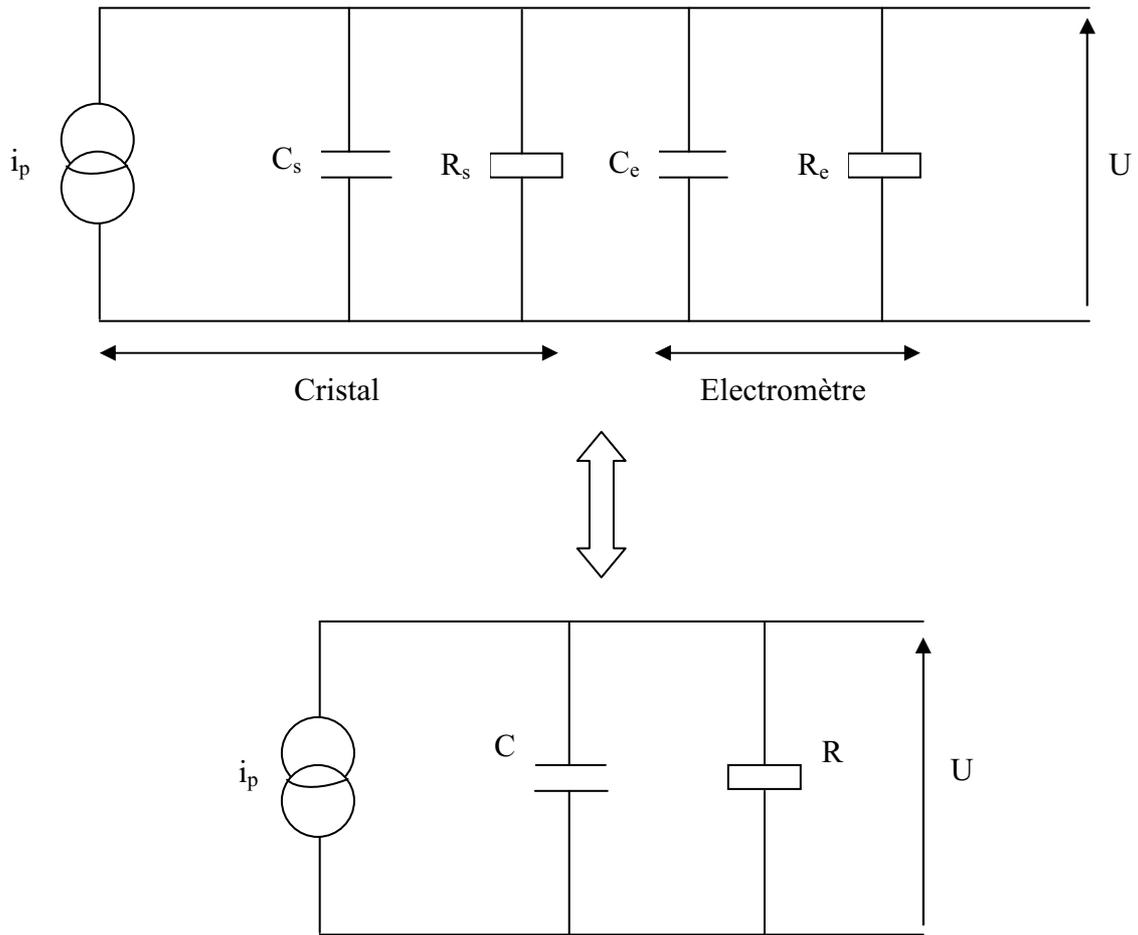


Figure II-7 : Diagramme du circuit de mesure

Où :

$$C = C_s + C_e \quad (\text{II.33})$$

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_e} \quad (\text{II.34})$$

C: La capacité équivalente du circuit.

R : La résistance équivalente du circuit.

L'expression de la tension pyroélectrique U est déduite à partir du circuit précédent :

$$U = p s \omega a \left[\frac{1 + C^2 \omega^2 R^2}{R^2} \right]^{1/2} \sin \left[\omega t - \arctg(RC\omega) + \frac{\pi}{2} \right] \quad (\text{II.35})$$

En reliant la sortie analogique d'un voltmètre à un oscilloscope, la fréquence des oscillations de la température est connue en observant les oscillations de la tension du cristal. Comme il s'agit d'un circuit RC, la tension doit être en quadrature de phase sur i , c'est-à-dire que :

$$\text{Arctg}(RC\omega) = \frac{\pi}{2} \quad (\text{II.36})$$

L'amplitude de la tension U_M donnée par la demie tension pic à pic, est mesurée par l'oscilloscope pour un certain temps correspondant à deux périodes d'oscillation.

L'amplitude de la température $T_M=a$ correspond à la différence entre la température maximale et minimale au niveau du cristal (et non sur l'élément Peltier) divisée par deux.

Cette méthode présente toutefois quelques inconvénients qui sont :

- La connaissance de la capacité et de la résistance du matériau étudié.
- L'erreur est importante quand la température n'est pas connue avec précision.
- Si les variations de température sont trop rapides, la température ne peut s'établir dans les matériaux massifs, ce qui limite son utilisation aux matériaux de faible épaisseur.

VI-1-4 Montage expérimental

Les deux méthodes de mesure utilisent le même montage expérimental mais les protocoles de mesure sont différents (étalonnage de la température Peltier/cristal pour la méthode à rampe de température constante, et réalisation d'oscillations pour la méthode d'oscillations sinusoïdales de température).

Le montage expérimental (figure II-8) est composé d'une cellule thermostatée où le cristal préalablement électrodé avec de l'or est placé suivant ses faces normales à son axe z . Cette cellule vient elle-même se placer dans une cage Faraday pour l'isoler des perturbations radioélectriques extérieures. L'asservissement en température est réalisé avec un élément Peltier qui est alimenté en courant par un contrôleur de température (MARLOW) suivant la consigne de température demandée.

Les mesures de charges ou de tension (suivant la méthode utilisée) sont réalisées avec un électromètre Keithley 617 (dont l'impédance d'entrée est plus petite que celle du cristal), et le signal est observé sur un oscilloscope via la sortie analogique de l'électromètre, dans ce cas de la méthode à rampe de température constante, on ajoute un thermomètre dont la sonde est en contact avec le cristal pour permettre d'établir la relation entre la température du cristal et celle de l'élément Peltier [28].

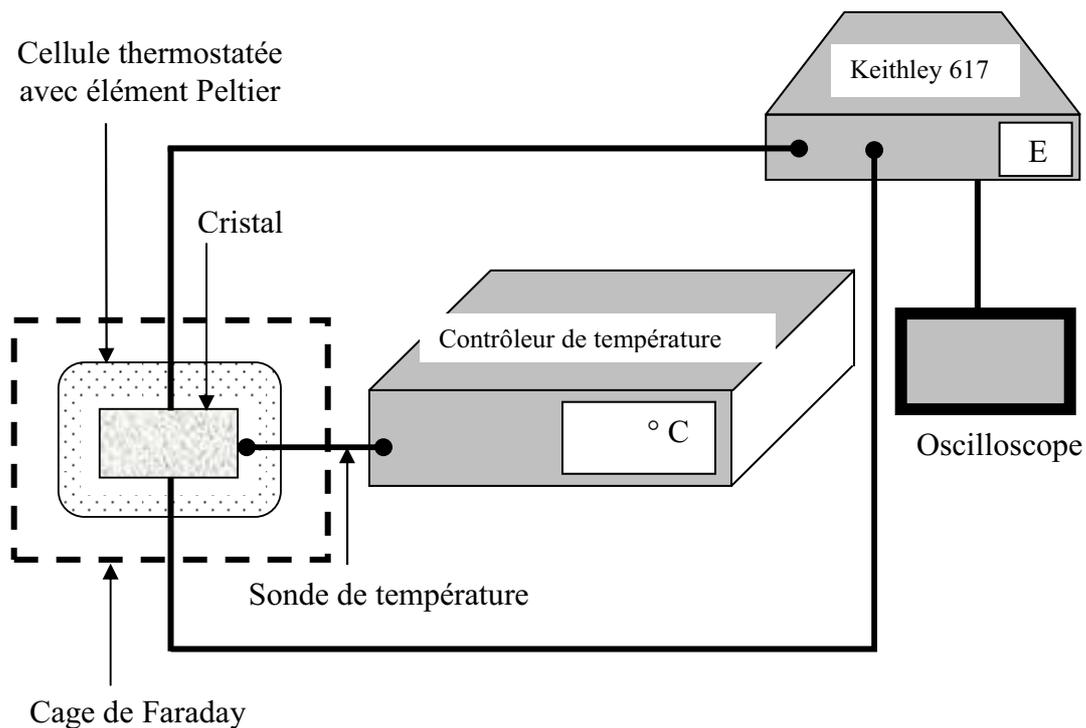


Figure II-8 : Montage expérimental pour la mesure des coefficients pyroélectriques

Cellule thermostatée

Afin de réaliser des mesures rigoureuses, le cristal est placé dans une enceinte permettant le plus faible échange thermique possible avec l'extérieur. Pour cela, il a été conçu une cellule thermostatée en bakélite (figure II-9) qui permettra un contrôle optimal de la température. Le rôle de cette cellule est d'une part, de dissiper les calories excédentaires à l'aide d'un radiateur, et d'autre part, de stabiliser la température du cristal inférieure ou supérieure à celle de l'ambiante en réalisant un asservissement de température basé sur un élément Peltier. L'étanchéité est faite avec de la pâte thermique [28].

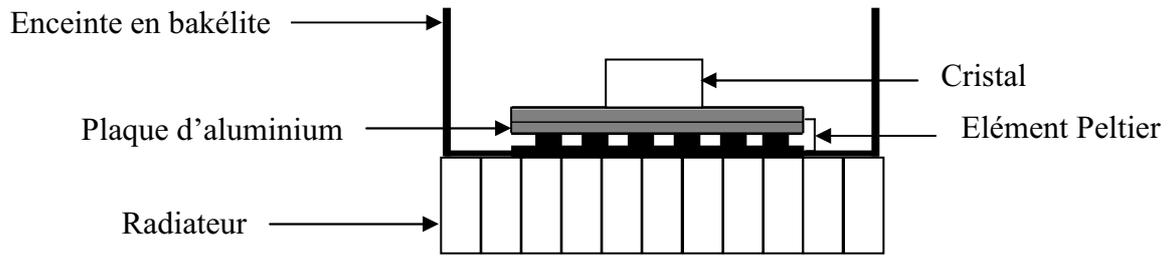


Figure II-9 : Schéma de la cellule thermostatée

Contrôleur de température

Le courant envoyé dans l'élément Peltier est fixé par un contrôleur de température MARLOW SE 5010 suivant la consigne de température demandée. La régulation en température de l'élément Peltier peut se faire aussi bien en refroidissement qu'en échauffement par inversion du sens du courant, elle se fait au dixième de degré près.

La mesure de température par la sonde thermique (un thermocouple de type K chrome/alumel) en contact avec l'élément Peltier permet au contrôleur de fixer le courant optimal qui refroidit ou chauffe le mieux le Peltier dans les conditions normales d'utilisation. Ainsi au voisinage de la température de consigne, l'alimentation réduit progressivement le courant envoyé jusqu'à ce que l'équilibre thermique soit atteint. La régulation est de type PID, elle permet d'obtenir des oscillations sinusoïdales de température, les termes intégrateur I et dérivateur D sont mis à zéro, puis progressivement le terme proportionnel P est augmenté jusqu'à ce que les oscillations sinusoïdales apparaissent [28].

Electromètre Keithley 617

Il permet la mesure des tensions, des charges et des courants. Il possède une sortie analogique permettant sur une échelle de 2V, la sortie d'une tension proportionnelle à la quantité mesurée quelle que soit sa nature (tension, charge ou courant), cette sortie est très utile pour visualiser les mesures sur l'oscilloscope.

Le Keithley 617 a un courant d'entrée de 5.10^{-15} A à 23°C qui se traduit par une charge de 5.10^{-15} C.s⁻¹. Il mesure des charges de 200 pC à 20 nC, toutes les mesures de charges ont été prises dans le calibre 20 nC, la résolution est de 1 pC.

Pour les mesures réalisées avec la méthode des oscillations sinusoïdales de la température, l'impédance R_e et la capacité C_e d'entrée de l'électromètre sont tenues en compte. En mode de tension, la spécification de l'électromètre précise qu'il a une impédance d'entrée $R_e=200 \text{ T}\Omega$ en parallèle avec une capacité $C_e=20 \text{ pF}$ [28].

VI-1-5 Résultats expérimentaux

J'ai choisi de présenter l'effet pyroélectrique du niobate de lithium car cet effet est important et nous souhaitions initialement réaliser les mesures du courant pyroélectrique sur nos échantillons. J'ai préparé nos échantillons pour cela et étudier cet effet dans le niobate de lithium en utilisant les données de la littérature. Nous n'avons pu réaliser les mesures sur nos échantillons qui ont été abimés suite à une élévation de température trop importante lors des mesures de conductivité. Néanmoins, des mesures similaires ont été réalisées au laboratoire sur d'autres échantillons de niobate de lithium dédiés à la mesure de cet effet. Les coefficients pyroélectriques obtenus pour les différents cristaux de niobate de lithium sont représentés par le tableau II-4 [28].

Cristaux	Coefficients pyroélectriques p (10^{-9} C/cm ² /K)
LN congruent	$-7 \pm 0,5$
LN stœchiométrique	$6,7 \pm 0,5$
LN : 0,03 % Fe (Fe ³⁺ /Fe ²⁺ =0,2)	$-7,7 \pm 0,5$
LN : Zn (7,5 % bain ; 8,5 % cristal)	$-6,9 \pm 0,5$
LN : Zn (8,5 % bain ; 9,6 % cristal)	$-7,1 \pm 0,5$
LN : Zn (5,3 % bain ; 6 % cristal)	$-7 \pm 0,5$
LN : Mg, Cr [Mg]= $7 \cdot 10^{-2}$ mole/mole(Mg ²⁺ /Nb ⁴⁺) [Cr]= $3 \cdot 10^{-4}$ mole/mole (Cr ³⁺ /Nb ⁵⁺)	$-7,8 \pm 0,5$
LN : Mg (4,4 mole bain, 5mole % crystal)	$-6,6 \pm 0,5$

Tableau II-4 : Résultats des coefficients pyroélectriques

Les résultats des coefficients pyroélectriques ont permis de confronter les deux méthodes et de valider les mesures.

Par ailleurs, la littérature fournit les différentes valeurs du coefficient pyroélectrique pour le LN, ces valeurs se situent entre $-4 \cdot 10^{-9}$ et $-8 \cdot 10^{-9}$ C/cm²/K [30]. Ainsi un résultat important pour notre étude montre que la valeur du coefficient pyroélectrique diminue suite au dopage de fer [31] mais avec une influence limitée sur le coefficient pyroélectrique, au maximum de 10%. Les autres dopages étudiés sont sans influence sur la valeur du coefficient pyroélectrique, et aussi l'augmentation de la concentration en zinc dans le LN n'influe pas sur l'effet pyroélectrique.

En résumé, il a été conclut que la valeur du coefficient pyroélectrique du LN est faiblement dépendant de sa composition et de son dopage.

Je présente trois autres propriétés électriques de moindre importance dans le niobate de lithium dans les paragraphes suivants.

VI-2 Effet piézoélectrique

L'effet piézoélectrique est un phénomène caractérisé par l'apparition des charges électriques à la surface des cristaux lorsqu'ils sont soumis à des contraintes mécaniques. Le LiNbO_3 est donc piézoélectrique, par conséquent il faut limiter les contraintes mécaniques auxquelles il est soumis [32].

VI-3 Effet triboélectrique

Les courants triboélectriques sont générés par des charges créées par friction entre un conducteur et un isolant. Ces deux corps étant chargés différemment, leur mise en contact provoque un rééquilibrage brutal des charges ce qui provoque l'apparition d'un courant électrique (effet ressenti en enlevant un pull de laine provoquant une décharge électrique). L'exemple typique est le courant électrique généré par le frottement entre un isolant et un conducteur dans un câble coaxial.

L'utilisation des câbles spécifiques réduit considérablement cet effet, ces câbles présentent généralement une couche de graphite entre le matériau diélectrique et le blindage ce qui réduit le bruit de fond du au contact entre ces deux parties. Cependant même ce type de câble provoque un faible bruit lorsqu'il est soumis à des contraintes. Par conséquent les câbles de petites longueurs ne doivent pas être soumis à des contraintes mécaniques et thermiques, et ne doivent pas être posés sur des surfaces vibrantes. D'une manière générale il faut éviter tout contact entre isolant et conducteur dans les montages électriques [28].

VI-4 Effet thermoélectrique

Lorsque deux matériaux conducteurs de natures différentes sont soudés et soumis à deux températures différentes, il apparait une tension proportionnelle à la différence de température des jonctions et à la nature des conducteurs.

Dans un montage de conductivité électrique, les câbles de mesures, reliés à l'échantillon placé dans le four, sont de natures différentes que ceux reliés à l'ampèremètre. Ces deux types de câbles n'étant pas à la même température ; il y aura apparition d'un courant

induit par effet thermoélectrique qui est uniquement dépendant de la différence de température des jonctions, et indépendant de l'application d'une tension négative ou positive.

Afin de compenser les courants induits par cet effet, les mesures de courant doivent être effectuées dans un premier temps en appliquant des tensions $+V$ pour obtenir des courants $+i$, puis dans un deuxième temps en appliquant des tensions $-V$ pour obtenir des courants $-i$. Le courant thermoélectrique étant indépendant de la tension, la demie-somme des courant effectués $[(+i)+(-i)]/2$ constitue le courant mesuré sans la contribution de l'effet thermoélectrique [28].

VI-5 Sources d'erreurs dans les mesures électriques

Les mesures des courants faibles peuvent être sujettes à de nombreuses sources d'erreurs : il faut donc pouvoir distinguer le courant que l'on souhaite mesurer du bruit se manifestant sous forme de courants parasites qui peuvent avoir deux origines :

- Le matériau manipulé génère lui-même une source d'erreurs, c'est-à-dire lorsqu'on mesure le courant électrique volumique du matériau, on risque de mesurer le courant surfacique, de même le courant créé par effet piézoélectrique peut modifier les résultats des mesures effectuées.
- Des sources externes peuvent fausser le résultat de la mesure, ces sources sont d'une part dues à l'appareillage de mesure (courant de décalage, effet triboélectrique) ; et d'autre part aux conditions expérimentales (humidité, effet thermoélectrique).

VI-5-1 Courant de décalage

Lorsqu'un ampèremètre idéal est en circuit ouvert, il indique un courant nul. En pratique il y a toujours un courant qui le traverse même s'il est faible qui est nommé courant de décalage. Pour remédier à ce problème, les ampèremètres disposent d'une touche « *Zéro Check* » qui permettant de supprimer ce courant en circuit ouvert.

IV- Résumé de quelques propriétés physiques du LN

Le tableau II-5 nous résume quelques propriétés physiques des cristaux de LN avec les différents coefficients associés [23, 33, 34].

Paramètres physiques	Valeurs
Densité (g. cm ⁻³)	$\rho = 4,64$
Polarisation spontanée ($\mu\text{C. m}^{-1}$)	$P_s=0,71$
Température de fusion (°C)	$T=1253$
Coefficient piézoélectrique ($\times 10^{-11}$ C. N ⁻¹)	$d_{15}=6,8$; $d_{22}=2,1$; $d_{31} = -6,8$; $d_{33}=0,6$
Permittivité diélectrique	$\epsilon_{11}^S = 44, \epsilon_{33}^S = 29, \epsilon_{11}^T = 84, \epsilon_{33}^T = 30$
Coefficient thermo-optique ($\times 10^{-5}$ K ⁻¹)	$\partial n_e / \partial T = 6,4$; $\partial n_o / \partial T = 0,59$
	$\partial n_e / \partial T = 5$; $\partial n_o / \partial T = 0,5$
Coefficient pyroélectrique ($\times 10^{-5}$ C. K ⁻¹ .m ⁻¹)	$P = 4$
Conductivité thermique (W. K ⁻¹ . m ⁻¹)	4
Coefficient d'expansion thermique ($\times 10^{-6}$ K ⁻¹)	$\alpha_a = 14, \alpha_c = 4$
Capacité calorifique (J. K ⁻¹ . kg ⁻¹)	$C_p=600$

Tableau II-5 : Paramètres physiques des cristaux de LN

V- Conclusion

Ce chapitre nous a permis une meilleure compréhension des phénomènes induits électriquement ou optiquement dans le niobate de lithium. Ce travail principalement bibliographique et d'analyse et synthèse nous permet d'appréhender les propriétés optiques et électriques utiles pour l'interprétation des résultats expérimentaux que nous avons obtenus pendant ce travail dans le cadre de ma thèse.

Nous avons voulu présenter ces propriétés, en plus de leur intérêt direct pour cette étude afin d'expliquer les raisons des grandes possibilités applicatives du niobate de lithium dans les dispositifs optoélectroniques.

Néanmoins, cette étude n'est pas exhaustive et permet principalement de préparer le chapitre suivant consacré à la photoconduction et à l'endommagement optique. Ces propriétés sont liées à l'effet photoréfractif. C'est un effet optique non linéaire qui comme nous le verrons dans le chapitre suivant fait intervenir les propriétés optiques et électriques d'un matériau dit photoréfractif soumis à un éclairage tel un faisceau laser. L'étude de cet effet, qui est l'effet principal étudié pendant mon travail de thèse fait l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] Robert, C. Miller, G. D. Boyd et A. Savage, *J. Appl. Phys. Lett*, vol. 6, n° 4, p. 77, 1965.
- [2] E. H. Turner, *J. Appl. Phys. Lett*, vol. 8, n° 11, p. 303, 1966.
- [3] P. V. Lenzo, E. G. Spencer et K. Nassau, *J. Opt. Soc. America*, vol. 56, n° 5, p. 633, 1966.
- [4] P. Günter, « *Ferroelectrics* », vol. 24, p. 35, 1980.
- [5] M. Fortin, « *Contribution au développement d'un capteur optique de champ électrique* », Mémoire présenté comme exigence partielle de la maîtrise en ingénierie, Université de Québec (Chicoutimi), 2002.
- [6] J. Y. Courtois, « *Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales* », Cours d'Optique non-linéaire, IOTA, Université d'Orsay.
- [7] K. Nassau, H. J. Levinstein et G. M. Laiacono, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 27, p. 989, 1966.
- [8] U. Schlarb et K. Betzler, *J. Phys. Rev. B*, vol. 48, n° 21, pp. 15613–15620, 1993.
- [9] A. M. Glass, *J. Chem. Phys.* vol. 50, n° 4, p. 1501, 1969
- [10] G. I. Malovichko, V. G. Grachev et S. N. Lukin, *J. Sov. Phys. Solid. State*, vol. 28, n° 4, p. 553, 1986.
- [11] U. Schlarb et K. Betzler, *J. Phys. Rev. B*, vol. 50, n° 2, pp. 751–757, 1994.
- [12] T. R. Volk et M. Wöhlecke, “*Ferroelectrics Review*”, vol. 1, pp. 195–262, 1989.
- [13] Pockels, “*Lehrbuch der Kristalloptik*”, Leipzig, 1906.
- [14] J. F. Nye, “*Physical Properties of Crystals*”, London and New York, 1957.
- [15] K. Chah, M. D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson et G. I. Malovichko, *J. Appl. Phys. B*, vol. 67, pp. 65-71, 1998.
- [16] M. Aillerie, « *Optimisation de composants pour la modulation électro-optique : mise en œuvre de techniques expérimentales et qualification de LiNbO₃* », Thèse de Physique, HDR, Université de Metz, 2002.
- [17] F. Agullo-Lopez et J. M. Cabrera, «*Emis Data review Series Edition*», London, 1989.
- [18] J. D. Zook, D. Chen et G. N. Otto, *J. Appl. Phys. Lett*, vol. 11, pp. 159–61, 1967.
- [19] E. Bernal, G. D. Chen et T. C. Lee, *J. Phys. Lett*, vol. 21, pp. 259–60, 1966.
- [20] M. Abarkan, « *Etude et analyse de la réponse électro-optique temporelle : Applications à la caractérisation de plusieurs cristaux optiques non linéaires et à l'optimisation des cellules de Pockels pour le déclenchement d'impulsions laser* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2002.
- [21] K. Chah, M. Aillerie, M. D. Fontana, G. I. Malovichko, P. Bourson, K. Betzler et E. Kokanyan, *J. Opt. Comm*, vol. 136, pp. 231–234, 1997.

- [22] M. Aillierie, M. D. Fontana, F. Abdi et C. Carabatos, « *Influence of the temperature-dependent spontaneous birefringence in the electro-optic measurements of LiNbO_3* », *J. Appl. Phys.*, vol. 65, pp. 2406-2408, 1989.
- [23] R. S. Smith, H. D. Riccius et R. P. Edwin, *J. Opt. Commun.*, vol. 17, p. 332, 1976.
- [24] S. C. Abrahams et P. March, *J. Acta. Crystallogr. B*, vol. 42, pp. 61–68, 1986.
- [25] M. Jazbinsek, M. Zgonik, S. Takekawa, M. Nakamura et H. Hatano, *J. Appl. Phys. B*, vol. 75, p. 891, 2002.
- [26] S. C. Abrahams, J. M. Reddy et J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Sol.*, vol 27, p. 997, 1966.
- [27] H. P. Bermann, *Infrared Phys.*, vol 15, p. 225, 1975.
- [28] S. Gilles, « *Dérive du point de fonctionnement dans les composants d'optique intégrée sur LiNbO_3 : Etude des phénomènes photo et thermo-induits* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2004.
- [29] N. P. Hartley, P. T. Squire et E. H. Putley, *J. Phys. E*, vol. 5, pp. 787-789, 1972.
- [30] A. Savage, *J. Appl. Phys.*, vol. 37, p. 3071, 1966.
- [31] P. C. Barbosa, J. A. C. De Paiva, J. M. Filho, A. C. Hernandez, J. P. Andreetta et A. S. B. Sombra, *J. Phys. Stat. Sol. (a)*, vol. 125, p. 723, 1991.
- [32] D. Kobor, « *Synthèse, dopage et caractérisation de monocristaux ferroélectriques type PZN-PT par la méthode du flux* », Thèse de Physique, Université de Lyon, 2005
- [33] A. W. Warner, M. Onoe et G. A. Coquin, *J. Acoust. Soc. Amer.*, vol. 42, pp. 1223–1231, 1966.
- [34] F. Jermann et K. Buse, *J. Appl. Phys. B*, vol. 59, p. 437, 1994.

Chapitre 3

Le niobate de lithium (LiNbO_3) : L'effet photoréfractif

I- Introduction

On doit la découverte de l'effet photoréfractif à des chercheurs des laboratoires BELL au New Jersey qui mirent en évidence la modification de l'indice de réfraction dans le niobate de lithium (LiNbO_3), lorsque celui-ci est illuminé par un faisceau laser visible ou ultraviolet. Au cours de la première publication en 1966, Ashkin et al ont détaillé les différentes caractéristiques remarquables de cet effet. A la différence d'autres matériaux subissant une variation d'indice de réfraction à de fortes puissances optiques, la modification optique des matériaux photoréfractifs (PR) dépend de l'énergie reçue. Ainsi, utilisant des expositions sur de longues durées à de faibles puissances ou en éclairant brièvement le matériau avec des ondes optiques à fortes puissances, les mêmes variations d'indice de réfraction induites sont atteintes. Ils notèrent par ailleurs le caractère réversible de cet effet à l'aide d'une illumination homogène ou par élévation de température ($\approx 170^\circ\text{C}$ pour le LiNbO_3). Inversement, dans l'obscurité et à température ambiante, la variation d'indice était mémorisée. L'effet PR est alors perçu comme un effet néfaste au fonctionnement des modulateurs électro-optiques et des doubleurs de fréquence construits avec ce matériau. Cet effet est alors qualifié de «dommage optique», de nombreux travaux ont notamment eu pour objectifs de réduire cet effet [1, 2].

Peu de temps après cette découverte, les mécanismes physiques mis en jeu dans l'effet PR furent analysés par Chen et al en 1969. Les cristaux PR sont des matériaux diélectriques électro-optiques qui hébergent une petite quantité d'impuretés photosensibles. La propagation d'un faisceau de lumière au sein d'un tel matériau donne lieu à la génération de charges libres, qui vont se redistribuer à l'intérieur du cristal, préférentiellement vers des régions non éclairées. Le champ de charge d'espace est créé par cette distribution non uniforme de charge, puis modifie électro-optiquement l'indice de réfraction du cristal par effet Pockels, ce qui peut bouleverser la trajectoire du faisceau [3].

L'ensemble de ces mécanismes donne l'effet PR qui peut donner lieu à une variété de phénomènes non-linéaires que l'on rassemble sous le terme d'optique non-linéaire photoréfractive. En fonction de la puissance lumineuse, on peut définir un seuil d'endommagement optique (ou seuil d'endommagement photoréfractif). L'effet photoréfractif se manifestera de façon différente de part et d'autre de ce seuil et il sera accompagné de phénomènes additionnels.

Dans le niobate de lithium (LN), le pré-endommagement et l'endommagement optique sont très importants car ils sont fortement liés à la structure des défauts ; ce sont ces derniers qui influent sur de nombreuses propriétés fonctionnelles optiques du LN. Par ailleurs ces dernières années un intérêt grandissant a été manifesté à l'égard des matériaux présentant ce type de phénomènes car ils peuvent servir de support à de véritables hologrammes tridimensionnels et permettant ainsi le stockage en volume d'une masse importante d'informations. Finalement suivant les conditions d'utilisation, l'effet photoréfractif dans le LN qui est un inconvénient quand celui-ci il est utilisé comme modulateur ou Q-switch, peut être utilisé aussi comme système de mémorisation.

II- Effets non-linéaires induits par la lumière

En fait dans les cristaux de LN, on distingue deux types d'effets induits optiquement photoinduits en fonction de la réversibilité ou de l'irréversibilité des phénomènes qu'ils engendrent. Bien évidemment, ces effets dépendent des conditions d'illumination et particulièrement de la densité de puissance des faisceaux lumineux.

Le dommage optique et la coloration photoinduite font partie des effets irréversibles. L'effet photoréfractif et la diffusion holographique sont des effets réversibles qui traduisent le phénomène de pré-endommagement optique.

II-1 Dommage optique

Le dommage optique se manifeste pour de très hautes intensités laser, de l'ordre du giga-watt, et consiste en une destruction irréversible du cristal. Pour chaque matériau il existe ce qu'on appelle «seuil de dommage», ce seuil apparait pour des densités de puissance laser très importantes, le tableau III-1 représente les seuils approximatifs de dommage optique des différents cristaux pour une longueur d'onde de 1064 nm (lasers pulsés) :

Cristaux	Seuil de dommage (Gw/cm ²)	Durée de pulse (ns)
ADP	0,5	60
BBO	9,9	1,3
KDP	8,4	1,3
	23	0,2
KTP	0,16	20
	4,6	10,3
LBO	18,9	1,3
	87	0,03
LiIO ₃	0,06	20
LiNbO ₃	0,3	10

Tableau III-1 : Seuils de dommage optique de quelques cristaux pour $\lambda=1064$ nm

On peut noter notamment que les cristaux de niobate de lithium ont un seuil de dommage relativement bas comparé aux cristaux de BBO et KTP [4]. Ce niveau de dommage est d'ailleurs l'une des principales limitations à l'utilisation du niobate de lithium dans les applications nécessitant de fortes puissances optiques.

II-2 Coloration photoinduite

Le second effet irréversible est la coloration photoinduite dans le spectre du visible (*Dark Trace Effect*) pour des intensités supérieures au seuil et de l'ordre de 100 Mw/cm². Cette coloration réduit considérablement la transmission optique du cristal de LiNbO₃ et diminue sensiblement l'efficacité de conversion de la génération de second harmonique.

La notion de pré-endommagement optique qui se distingue du dommage optique causé par le laser de par sa réversibilité, regroupe deux effets [5, 6] :

II-3 L'effet photoréfractif

C'est un effet qui se traduit par une variation d'indices suite à une illumination avec des densités de puissances inférieures au seuil de dommage décrit auparavant. Cet effet se manifeste même pour de faibles densités de puissance laser. Les variations d'indices photoinduites tendent à transformer localement le cristal en une lentille divergente provoquant

une distorsion du front d'onde du faisceau transmis, ceci limite considérablement l'utilisation de ces matériaux dans les applications d'optique non-linéaire en particulier. Cet effet est généralement nommé par le vocable endommagement optique et fait appel aux propriétés de conduction et de photoconduction.

Il constitue la propriété de base du niobate de lithium étudiée pendant mon étude. A ce titre, il fait l'objet du paragraphe III de ce chapitre.

II-4 Diffusion holographique

Le second effet également réversible est la diffusion holographique (*Holographic scattering ou light induced scattering*), il est présent principalement dans les cristaux fortement photoréfractifs, cet effet apparaît lorsque l'intensité lumineuse dépasse un seuil (différent du seuil de dommage et beaucoup plus faible) et se manifeste par l'apparition et l'amplification de faisceaux diffusés [4].

La propagation d'un faisceau laser à travers le cristal est accompagnée d'une augmentation progressive d'une diffusion de la lumière. Au départ une petite partie du faisceau incident est diffusée du fait de la présence d'inhomogénéités et d'impuretés dans le volume et à la surface du cristal.

L'illumination d'un matériau photoréfractif peut engendrer une augmentation des inhomogénéités et de la diffusion provoquée par celles-ci. Dans la plupart des cas, les ondes diffusées et diffractées ne sont pas planes et le couplage entre une onde transmise et diffractée peut générer un champ de charge d'espace non uniforme qui lui-même engendre une modification non uniforme des indices de réfraction. Ainsi cet effet a été largement étudié dans les cristaux de BaTiO_3 , mais également dans plusieurs autres matériaux photoréfractifs tels que le LiTaO_3 . La diffusion holographique est influencée par le matériau lui-même (type de matériau et dopage), par la préparation des cristaux (épaisseur, qualité de surface, concentration des défauts), par la température du cristal, par l'intensité, la longueur d'onde et la polarisation de l'illumination ainsi qu'une multitude d'autres paramètres [7, 8].

III- L'endommagement optique

III-1 Définition

La notion d'endommagement optique a été introduite pour la première fois par Ashkin et al en 1966 qui ont observé des variations d'indices dues à une illumination laser intense bleue ou verte dans des cristaux de LN et LiTaO_3 (LT) [1, 2].

Lorsqu'un faisceau laser polarisé linéairement selon l'axe ferroélectrique C (polarisation extraordinaire) se propage suivant un des deux autres axes du cristal, on observe une distorsion de ce faisceau qui se traduit par une défocalisation le long de l'axe C, ce phénomène est représenté par la figure III-1.

Par contre lorsque le faisceau est polarisé perpendiculairement à l'axe C (polarisation ordinaire) aucune distorsion n'est observée. Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, l'origine de cette distorsion est principalement due à une diffraction du faisceau dans le cristal en raison de la création d'un profil (creux) d'indice par effet photoréfractif qui est plus marqué par l'indice n_e que l'indice n_o . Dans certains cas l'endommagement est dû à l'effet de diffusion holographique à cause de la création de réseaux d'indices qui influent également de manière plus importante dans le cas d'une polarisation suivant C.

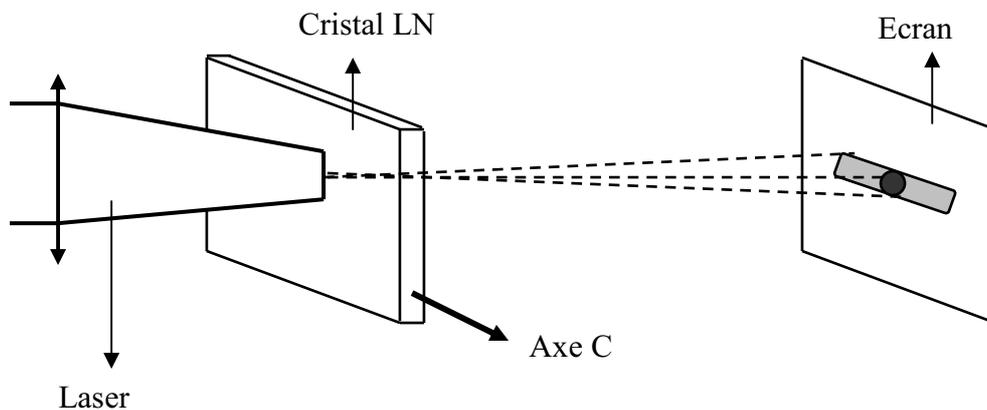


Figure III-1 : Distorsion d'un faisceau laser à travers un cristal de LN

III-2 Mécanismes de l'effet photoréfractif

L'effet photoréfractif peut être défini comme étant un changement d'indices de réfraction induit par une illumination non uniforme d'un matériau non-linéaire. En effet,

l'illumination non uniforme d'un cristal photoréfractif génère des porteurs de charges (électrons-trous) dans la zone illuminée, c'est le phénomène de photoexcitation.

Ces porteurs de charges sont ensuite déplacés par effet de diffusion, par effet de dérive (drift) et par effet photovoltaïque, puis sont piégés soit loin dans la région illuminée où ils sont aussitôt expulsés par photoexcitation, soit dans la zone sombre où ils demeurent captifs en équilibre dynamique avec le phénomène de migration. Une distribution inhomogène de charges se crée et provoque ainsi une différence de potentiel entre la zone éclairée et la zone sombre, il y a donc présence d'un champ de charges d'espace par effet électro-optique linéaire (effet Pockels) [9].

III-3 Effet photoréfractif dans le cas d'une illumination gaussienne

L'illumination d'un cristal photoréfractif à l'aide d'un faisceau gaussien crée une variation spatiale des indices de réfraction, lorsque le faisceau est polarisé linéairement, on observe dans le cas du LN une variation négative dans la zone illuminée le long de l'axe ferroélectrique et une variation positive à la périphérie de cette zone. Ceci provoque une défocalisation du faisceau au centre, alors qu'en périphérie le cristal a tendance à se comporter comme une lentille convergente (voir figure III-2) [4].

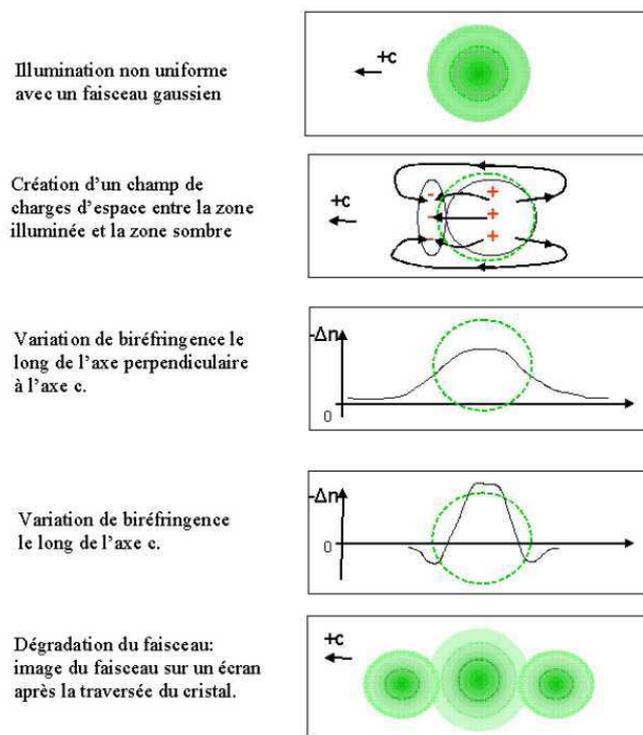


Figure III-2 : Mécanisme de l'effet photoréfractif dans le cas d'une illumination gaussienne polarisé linéairement

III-4 Effet photoréfractif dans le cas d'une illumination périodique

Une autre méthode permettant de mettre en évidence l'effet photoréfractif est l'interférence des faisceaux cohérents dans le cristal (figure III-3). Les charges libres (électrons) sont générées par photoionisation dans les régions éclairées (figure III-3-b) selon un taux proportionnel à l'intensité lumineuse. Dans un matériau où aucune direction de déplacement de charges n'est privilégiée (pas d'effet photovoltaïque, pas de champ appliqué), ces électrons diffusent hors des zones éclairées, laissant des sites donneurs ionisés, et se recombinent majoritairement dans les zones sombres. Cette redistribution conduit à une séparation des charges positives et négatives au sein du matériau (figure III-3-c). Les régions éclairées deviennent chargées positivement et les régions sombres négativement. Cette modulation spatiale de la densité de charge entraîne la formation d'un champ de charge d'espace (figure III-3-d), par la suite le champ électrique sera responsable de la modulation de l'indice de réfraction du matériau via l'effet Pockels [10].

III-5 Applications de l'effet photoréfractif

Cet effet permet d'envisager de nombreuses applications. Ainsi, dès 1968 des hologrammes ont été enregistrés dans des matériaux photoréfractifs. Etant donné la réversibilité de ce mécanisme d'enregistrement, ces hologrammes peuvent être effacés ou remis à jour en permanence pour s'adapter par exemple à des fronts d'onde qui fluctuent. Un traitement thermique approprié permet également de fixer de façon permanente l'hologramme.

La première application fut donc la réalisation de mémoires optiques de hautes capacités. Les données sont d'abord regroupées sous forme d'images composées d'une densité importante de spots lumineux représentant chacun un bit qui est enregistré holographiquement. De nombreuses difficultés, principalement liées d'une part à l'adaptation de composants dynamiques pour afficher les images sur un faisceau et d'autre part au fait que l'enregistrement (et la lecture) d'une image efface partiellement les images précédemment enregistrées, ont ralenti le développement de ces travaux.

Cependant il a été noté que des produits permettent l'enregistrement holographique de données numériques commencent à apparaître sur le marché. Par ailleurs, les développements théoriques continus témoignent de l'intérêt porté à ces applications liées aux supports mémoires hautes capacités [10].

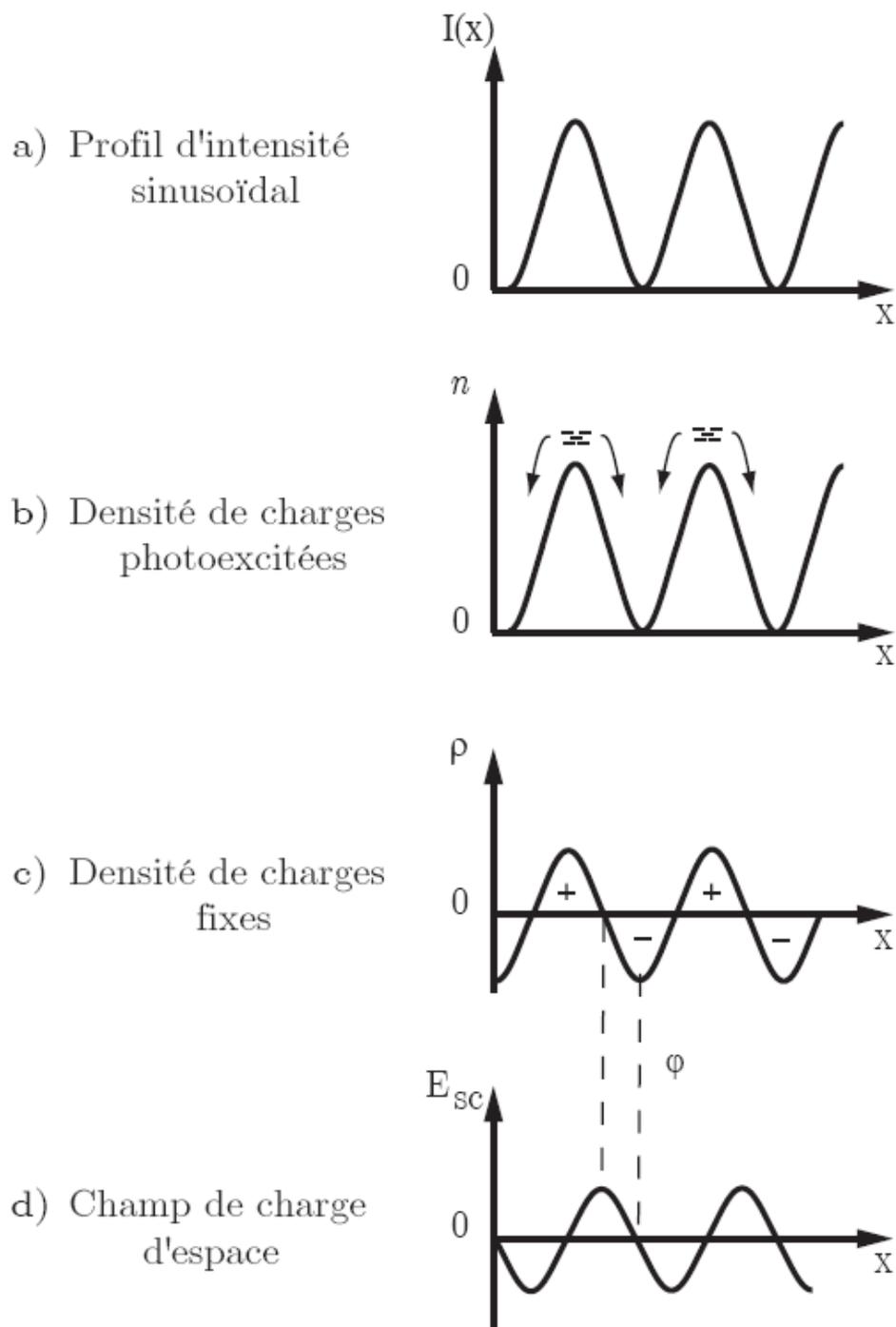


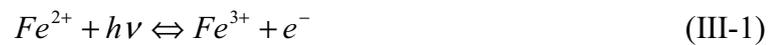
Figure III-3 : Mécanisme de l'effet photoréfractif dans le cas d'une illumination périodique

IV- Modèles de transport de charges dans le niobate de lithium

IV-1 Modèle à un centre

La première équation complète de transport de charges tenant compte de la concentration des pièges remplis et vides a été introduite en 1975 par Vinetskii et Kukhtaref. Dans son modèle, Kukhtaref suppose l'existence d'une seule espèce de donneurs de densité N_D pleins (ou vides) à partir desquels des électrons (ou trous) sont éjectés vers la bande de conduction (BC) ou la bande de valence (BV). Les centres donneurs ont été identifiés comme étant des métaux de transition tels que le fer, le cuivre, le manganèse, le chrome, ... [11, 12].

Le fer dans le LN se trouve uniquement dans deux états de valence Fe^{2+} et Fe^{3+} , le niveau d'énergie du fer est localisé profondément dans la bande interdite, le fer est un centre profond et par conséquent les excitations thermiques à partir de ce centre sont négligeables ; une illumination par contre peut exciter ces centres, l'équation d'oxydo-réduction est donnée par l'expression suivante :



La photoconductivité est proportionnelle au rapport des densités de Fe^{2+} et Fe^{3+} et est donnée par l'équation suivante :

$$\sigma_{ph} \propto I \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} \quad (\text{III-2})$$

Où I est l'intensité du courant lumineux.

Le diagramme de bande dans le cas du LN dopé fer est donné par la figure III-4 [13] :

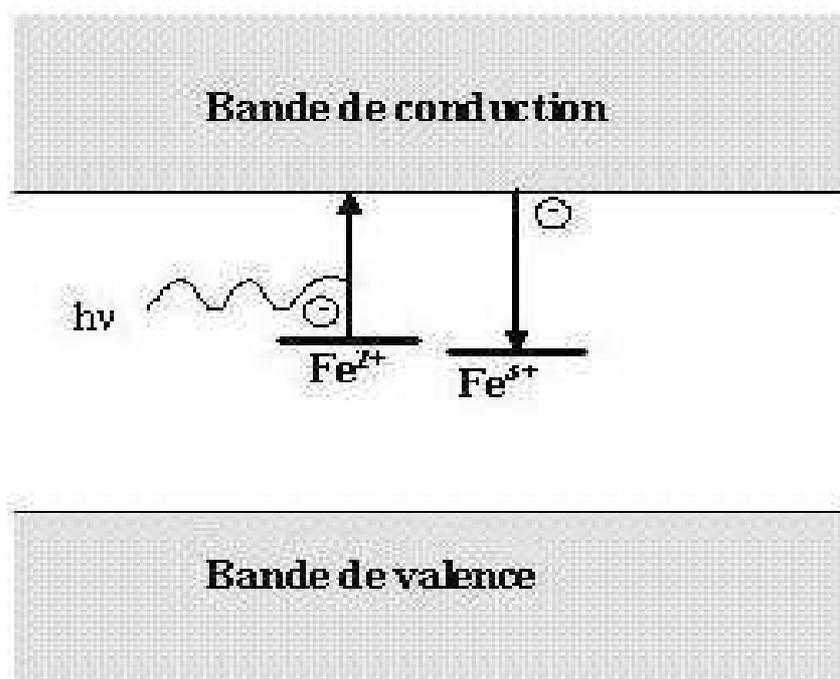


Figure III-4 : Diagramme de bande du modèle à un centre pour le LN : Fe

Les prévisions du modèle à un centre sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus en particulier avec le $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ pour des intensités laser $I \leq 10^3 \text{ W. m}^{-2}$ [14, 15] et $I \leq 10^4 \text{ W. m}^{-2}$ [16]. Krätzig et al ont montré la validité de la relation (III-2), et ils ont présentés la figure III-5 qui montre la variation de la photoconductivité en fonction du rapport de concentration de fer [17]. Festel et al ont montré que les éléments du tenseur photovoltaïque (densité du courant photovoltaïque pour une illumination constante) dépendaient linéairement de la concentration de Fe^{2+} dans le cas du LN : Fe, et de la concentration de Cu^+ dans le cas du LN : Cu (figure III-6) [18].

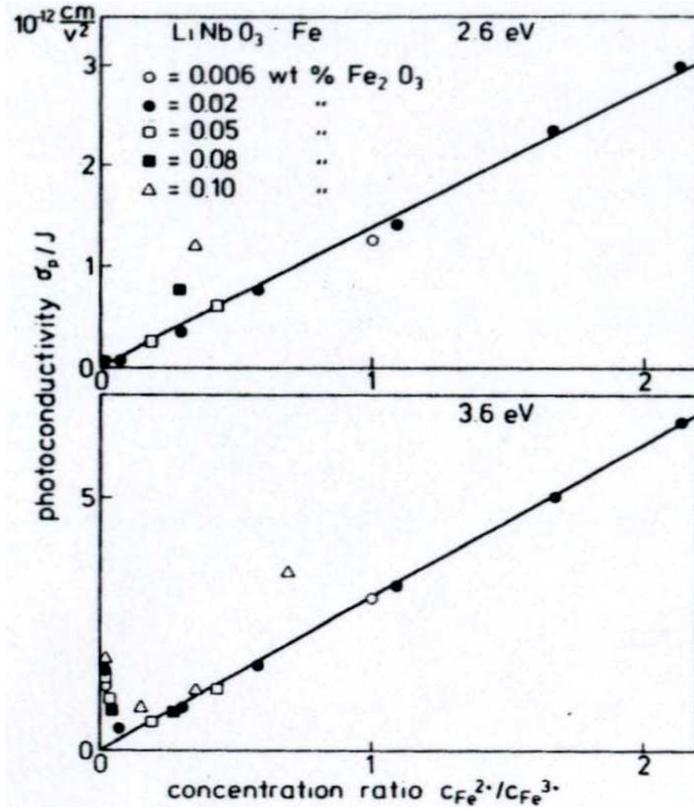


Figure III-5 : Dépendance de la photoconductivité avec le rapport $N_{\text{Fe}^{2+}} / N_{\text{Fe}^{3+}}$

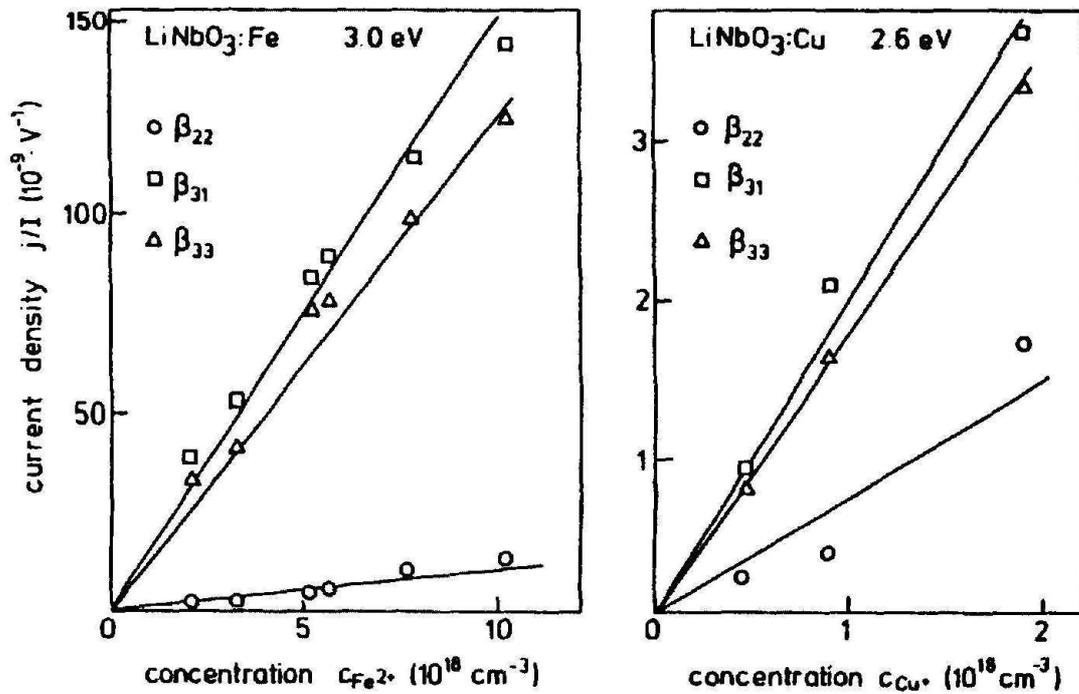


Figure III-6 : Dépendance des éléments du tenseur photovoltaïque $N_{\text{Fe}^{2+}}$ et N_{Cu^+}

IV-2 Modèle à deux centres

Ce modèle représenté par la figure III-7 considère la présence de deux centres photoréfractifs C_1 et C_2 , chacun de ces centres peut se trouver dans deux états de valence distincts

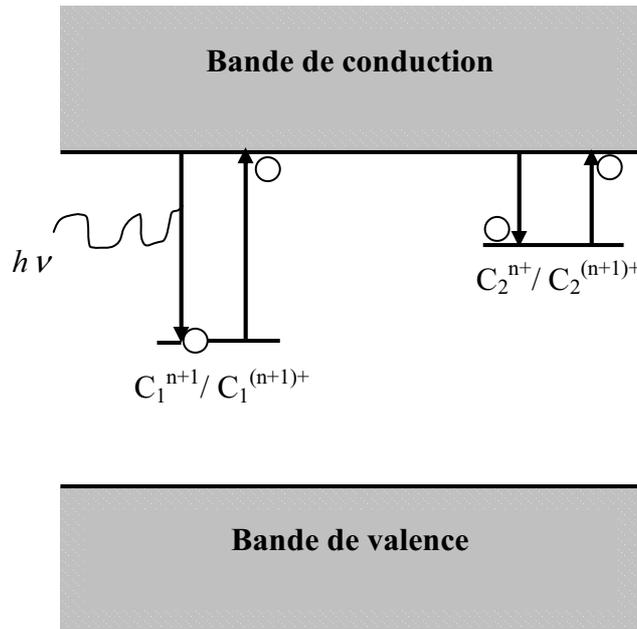


Figure III-7 : Diagramme de bande du modèle à deux centres photoréfractifs

Les excitations vers la bande de conduction et les recombinaisons sont possibles dans les deux centres, le premier doit être une impureté de niveau profond (relativement à la bande de conduction), et le second doit être de niveau peu profond.

A l'obscurité, les centres peu profonds sont complètement vides du fait de l'important taux d'excitation thermique. Les équations de base qui régissent les phénomènes de transport de charge dans ce modèle sont données par les expressions suivantes [13] :

$$\frac{\partial N_1^-}{\partial t} = -(\beta_1 + q_1 S_1 I) N_1^- + r_1 N_1^0 N_e \quad (\text{III-3})$$

$$\frac{\partial N_2^-}{\partial t} = -(\beta_2 + q_2 S_2 I) N_2^- + r_2 N_2^0 N_e \quad (\text{III-4})$$

$$N_1 = N_1^- + N_1^0 \quad (\text{III-5})$$

$$N_2 = N_2^- + N_2^0 \quad (\text{III-6})$$

$$N_{pr} = N_1^- + N_2^- \quad (\text{III-7})$$

Avec :

N_i^- et N_i^0 ($i=1,2$) : Les concentrations respectives des centres C_i^{n+} et $C_i^{(n+1)+}$

N_i : La concentration totale de centres photoréfractifs.

N_{pr} : La concentration de porteurs de charges capturés dans les centres photoréfractifs.

N_e : La concentration des électrons dans la bande de conduction.

β_i : Le taux de génération thermique.

q_i : Le taux d'efficacité quantique d'excitation d'un électron lors de l'absorption d'un photon.

S_i : La section efficace de capture d'un photon.

r_i : Le coefficient de recombinaison.

I : L'intensité de l'éclairement en photons.

IV-2-1 Application aux cristaux de LiNbO_3 : Fe

De nombreuses expériences sur des cristaux de LN : Fe ont montré que le modèle à un centre photoréfractif n'est plus suffisant lorsqu'on utilise des intensités laser élevées ($I \geq 10^4 \text{ W. m}^{-2}$). En effet pour des intensités laser élevées de l'absorption photoinduite a été constatée, la photoconductivité et les courants photovoltaïques montrent une dépendance non linéaire avec l'éclairement et la valeur de saturation de la variation des indices de réfraction augmente avec l'intensité de l'éclairement. Ces observations ne peuvent s'expliquer que par la présence d'un autre centre photoréfractif [19, 20, 21, 22].

Dans les cristaux de LN dopés fer, le modèle à deux centres a été introduit par Jermann et Otten [23]. Comme nous l'avons vu au premier chapitre les cristaux de niobate de lithium ne sont pas en général stœchiométriques, il existe des défauts intrinsèques dans le cristal notamment des ions Nb_{Li} qui sont des ions niobium en site lithium. Dans les cristaux de LN dopés fer et cuivre, les centres photoréfractifs secondaires sont des ions niobium en antisite $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$ [16]. La figure III-8 représente le diagramme de bande du modèle à deux

centres en prenant Fe comme centre profond et Nb_{Li} comme centre secondaire peu profond, la relation d'oxydo-réduction entre ces éléments est donnée par l'équation III-8 :

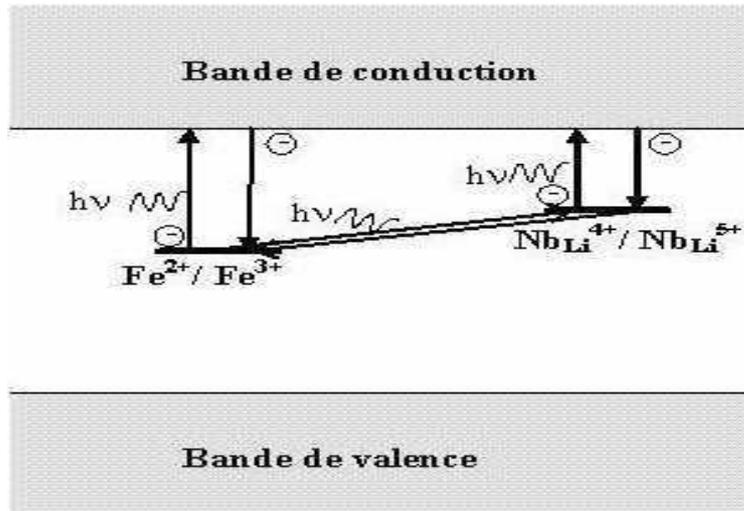


Figure III-8 : Diagramme à deux centres photoréfractifs Fe^{2+}/Fe^{3+} et $Nb_{Li}^{4+}/Nb_{Li}^{5+}$

Les ions Nb_{Li}^{4+} sont en fait des polarons. La présence momentanée d'un électron dans le cristal de LN polarise son voisinage et crée une distorsion du réseau du fait de l'attraction local des cations Nb^{5+} et de la répulsion des anions O^{2-} par effet électrostatique, lorsque cet électron bouge la distorsion change également. Un polaron se forme. Il est défini par un électron et sa distorsion qui l'accompagne.

Les centres secondaires Nb_{Li} ont des niveaux proches de la bande de conduction (peu profond) à 0,8 eV environ [24]. Les ions Nb_{Li}^{4+} sont créés par excitation directe à partir des ions Fe^{2+} voisins ou par excitation optique (ou thermique) dans la bande de conduction. L'excitation directe vers Nb_{Li} requiert qu'il y ait toujours des centres Nb_{Li} proches de chaque Fe^{2+} , ce qui est le cas puisque Nb_{Li} est un défaut intrinsèque présent dans les fortes concentrations (LN congruent), sans illumination les ions Nb_{Li}^{5+} sont présents dans le LN.

Puisque les ions Nb_{Li}^{4+} sont créés par une illumination, la densité du courant photovoltaïque J_{ph} augmente quadratiquement avec l'intensité lumineuse. En effet la densité J_{ph} du cristal est donnée par l'équation [25] :

$$J_{ph} = \beta_{Fe} N_{Fe^{2+}} I + \beta_{Nb_{Li}^{4+}} N_{Nb_{Li}^{4+}} I \quad (III-9)$$

Avec :

$N_{Fe^{2+}}$ et $N_{Nb_{Li}^{4+}}$: Les concentrations respectives de Fe^{2+} et Nb_{Li}^{4+} .

β_{Fe} et $\beta_{Nb_{Li}^{4+}}$: Les coefficients photovoltaïques correspondants.

En supposant que l'excitation des électrons de Fe^{2+} vers Nb_{Li}^{5+} est dominante, la concentration de Nb_{Li}^{4+} est donnée par l'équation suivante :

$$N_{Nb_{Li}^{4+}} = g_{eff} N_{Fe^{2+}} I \quad (III-10)$$

Où g_{eff} est un coefficient constant proportionnel à $N_{Nb_{Li}^{4+}}$

A partir des équations (III-9) (III-10), on peut écrire :

$$J_{ph} = \beta_{Fe} N_{Fe^{2+}} I + (\beta_{Nb_{Li}^{4+}} - \beta_{Fe}) N_{Fe^{2+}} I + g_{eff} I^2 \quad (III-11)$$

IV-2-2 Application aux cristaux de $LiNbO_3$ purs

Bien que dans les cristaux dopés intentionnellement en fer, les centres ont été identifiés comme étant $Fe^{2+/3+}$ et $Nb_{Li}^{4+/5+}$ par de bons nombres études, le cas des cristaux dit pur est ambigu. En effet selon Simon et col dans les cristaux dits purs la participation des centres $Fe^{2+/3+}$ est négligeable [25]. Les changements d'absorption observés dans les cristaux purs de LN ne peuvent être expliqués uniquement par une contamination du fer. Le transfert de charge à partir de Fe^{2+} existe et crée des polarons Nb_{Li}^{4+} mais il existe une seconde contribution prédominante à la création des polarons : à température ambiante il y a une photodissociation des polarons ($Nb_{Li} - Nb_{Nb}$) en deux polarons, nommés bipolarons. Dans la structure de LN, on trouve des séquences $Nb_{Li} \square_{Nb}$ et $Nb_{Li} Nb_{Nb}$ (qui forme un bipolaron

$Nb_{Li}^{4+} Nb_{Li}^{4+}$ lorsqu'il est rempli par deux électrons de spins opposés). La figure III-9 représente la structure des bipolarons dans le LN. Les polarons sont des pièges peu profonds avec une durée de vie limitée, ils sont stables dans l'intervalle de température 100 K à 200 K. Vonder et col ont montré que l'enregistrement photoréfractif à deux photons dans le LN est accompagné d'un fort signal de résonance paramagnétique électronique (RPE) de Nb_{Li}^{4+} , or comme cet ion n'est pas stable à température ambiante, ce sont forcément les polarons provenant de l'effet photoréfractif qui sont mis en évidence à la température de 300 K [25]. De même Schirmer et col ont montré que l'irradiation des rayons X aux faibles températures crée des polarons [26]. Ketchum et col ont également montré que la réduction sous vide du LN non dopé à des températures élevées suivie d'une illumination ($\lambda < 600$ nm) provoque un signal RPE très fort dû à l'ion Nb_{Li}^{4+} [27].

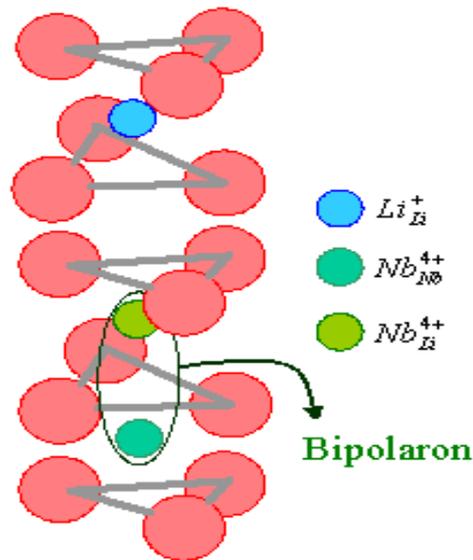


Figure III-9 : Structure d'un bipolaron dans le niobate de lithium

Sweeney et Halliburton ont montré que l'augmentation du signal RPE dû à Nb_{Li}^{4+} sous une illumination de faible longueur d'onde est accompagnée simultanément d'une large bande d'absorption avec un pic à 1,6 eV (780 nm). La figure III-10 représente le spectre d'absorption à 10 K d'un cristal LN non dopé réduit (1000°C dans le vide pendant une heure), la courbe (a) représente le spectre d'absorption avant illumination et (b) après illumination avec une lampe à xénon non filtrée de 150 W [28].

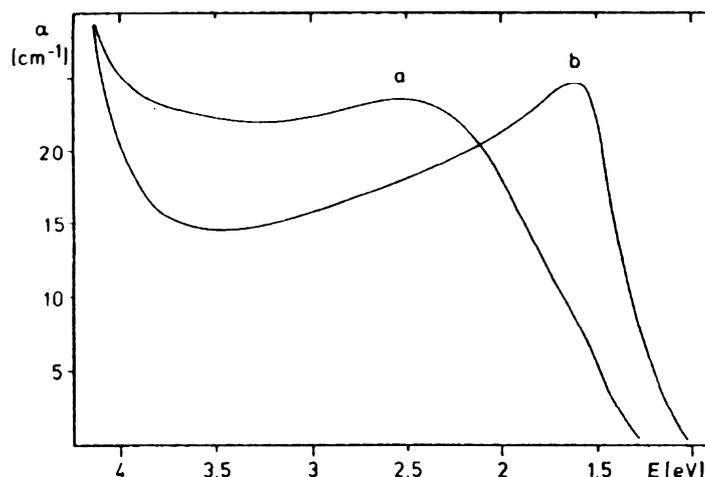


Figure III-10 : Spectre d'absorption d'un cristal de LN réduit

Orlov et col ont montré que la durée de vie des polarons à température ambiante passe de moins de 40 ms pour un cristal congruent à plusieurs secondes pour un cristal quasi stœchiométrique légèrement réduit. Sans illumination, il y a absence de polarons Nb_{Li}^{4+} car tous les ions Nb_{Li} sont dans l'état Nb_{Li}^{5+} . La section de capture d'un photon de Nb_{Li}^{4+} dans le rouge et l'infrarouge est plus forte que celle de Fe^{2+} , par conséquent la génération des polarons engendre une importante augmentation de l'absorption.

Orlov a montré une augmentation de l'absorption pour les cristaux réduits non dopés (réduction à 900°C pendant 15 à 30 mn sous une atmosphère d'argon avec moins de 10 ppm d'oxygène). Les défauts $Nb_{Li}-Nb_{Nb}$ diminuent lorsqu'on s'approche de la stœchiométrie ; c'est pourquoi on observe une absorption plus faible dans les cristaux réduits quasi-stœchiométriques. La réduction du cristal produit plus de bipolarons $Nb_{Li}^{4+}Nb_{Nb}^{4+}$ et de plus elle convertit les défauts accepteurs en donneurs (ex : Fe^{3+} en Fe^{2+}), ce qui a pour effet la diminution de la section de capture des polarons et l'augmentation de leur durée de vie [24].

Dans les cristaux de LN purs, les centres photoréfractifs sont principalement ces niobiums en antisite $Nb_{Li}^{4+/5+}$ [16], il y a également du fer à des concentrations de l'ordre de quelques ppm qui participent à l'effet photoréfractif.

V- Différents mécanismes de transport de charges

Dans le LN les charges libres se déplacent sous l'effet de trois phénomènes, la dérive (drift), la diffusion et l'effet photovoltaïque [13] :

$$j = j_{der} + j_{diff} + j_{ph} \quad (III-12)$$

V-1 Courant de diffusion

Une illumination inhomogène du cristal génère une inhomogénéité de la densité de porteurs de charges libres, ce qui conduit à la diffusion de porteurs de charges libres de la zone éclairée vers la zone sombre pour avoir un équilibre de charges ; c'est-à-dire que le déplacement de charges crée au sein même de la zone éclairée un gradient de densité de porteurs, ce gradient provoque une diffusion naturelle des porteurs des zones les plus peuplées vers les zones les moins peuplées.

Par contre si on est en présence d'une illumination homogène et totale du cristal, le phénomène de diffusion n'apparaît pas. La densité de courant de diffusion est donnée par la relation suivante :

$$j_{diff} = j_{diff}^e + j_{diff}^t \quad (III-13)$$

$$j_{diff}^e = \frac{K_B T [\sigma_e]_{i,j}}{e N_e} \nabla(N_e) \quad \nabla = \frac{\partial}{\partial x} \vec{e}_x + \frac{\partial}{\partial y} \vec{e}_y + \frac{\partial}{\partial z} \vec{e}_z \quad (III-14)$$

$$j_{diff}^t = \frac{K_B T [\sigma_t]_{i,j}}{e N_t} \nabla(N_t) \quad (III-15)$$

Avec :

j_{diff}^e : La densité de courant de diffusion des électrons.

j_{diff}^t : La densité de courant de diffusion des trous.

$[\sigma_e]_{i,j}$: Tenseur de conductivité des électrons.

$[\sigma_t]_{i,j}$: Tenseur de conductivité des trous.

N_e : La concentration des électrons.

N_t : La concentration des trous.

K_B : La constante de Boltzmann.

V-2 Effet d'entraînement ou de dérive

Sous l'effet d'un champ électrique macroscopique externe, il y a déplacement des charges libres. Il correspond à un champ macroscopique interne au matériau, qui est du à un champ de charge d'espace ou à une tension externe appliquée au cristal. Le courant de dérive résulte de l'interaction coulombienne entre un champ électrique et des porteurs de charges, ce courant obéit à loi d'Ohm :

$$j_{der} = [\sigma]_{i,j} E_j \quad (\text{III-16})$$

$$[\sigma]_{i,j} = e [\mu_e]_{i,j} N_e \quad (\text{III-17})$$

Où $[\sigma]_{i,j}$ et $[\mu]_{i,j}$ sont respectivement les tenseurs de conductivité et de mobilité des porteurs de charges (les électrons dans la bande de conduction ou les trous dans la bande de valence), N_e est la densité de ces porteurs, E représente le champ électrique et e la charge élémentaire.

V-3 Effet photovoltaïque

Il constitue le troisième et dernier mécanisme de migration des électrons dans la bande de conduction. La génération d'un courant dans les cristaux tels que le niobate de lithium est possible sans application de champ électrique externe. En effet l'éclairement approprié du cristal crée des porteurs de charges et fait apparaître une photoconductivité : il y a conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique. Dans le cas d'une illumination uniforme, la densité de courant photovoltaïque (courant de Glass) s'écrit par la relation suivante :

$$j_{ph} = K \alpha I \quad (\text{III-18})$$

K étant la constante de Glass, α le coefficient d'absorption et I l'intensité lumineuse.

Puisque le courant photovoltaïque est linéaire en I, il doit être nécessairement bilinéaire en vecteur unitaire de polarisation de la lumière incidente, ce courant a été défini par Fridkin et Magomadov en relation tensorielle :

$$j_{ph} = \beta_{ijk} I e_j e_k^* \quad (\text{III-19})$$

β_{ijk} : Tenseur photovoltaïque du rang 3.

I étant l'intensité lumineuse, e_j et e_k^* sont les composantes du champ électromagnétique de l'onde lumineuse.

Importance de l'effet photovoltaïque dans le LN

Si l'effet photovoltaïque est négligé, le champ de charge d'espace à la saturation est déterminé par la condition suivante :

$$j_{diff} + j_{der} = 0 \quad (\text{III-20})$$

Pour une variation sinusoïdale de la densité de charges libres de fréquence spatiale K, le champ de charge d'espace est donné par l'expression suivante :

$$E_d \approx \frac{K_B T}{e} K \quad (\text{III-21})$$

Avec :

K_B : Constante de Boltzmann

e : La charge de l'électron

T : La température

Ce champ de diffusion est donc indépendant du matériau considéré et pour les plus hautes fréquences accessibles avec la lumière visible $K \approx 18.10^4 \text{ cm}^{-1}$, les champs de charge d'espace peuvent atteindre quelques kV/m, ce qui est loin des mesures expérimentales dans le LN (10^5 V/m). Par conséquent bien que le phénomène de diffusion contribue de manière significative dans les effets photoréfractifs de plusieurs cristaux, il semblerait que dans le cas

du LN cette contribution est négligeable, et l'effet photovoltaïque dans les cristaux ferroélectriques est prépondérant suivant l'axe C.

D'après la littérature, le tenseur photovoltaïque est réduit à sa simple composante suivant l'axe C, donc l'équation de l'effet photovoltaïque devient :

$$j_{ph} = \beta I \vec{C} \quad (\text{III-22})$$

Avec β le coefficient photovoltaïque et I le courant de Glass.

VI- Techniques de mesures de l'endommagement optique

Lorsqu'on considère les termes d'ordre supérieurs dans l'équation de la polarisation P décrite dans le chapitre 2 (équation II-4), ils traduisent les composantes non linéaires. Il est intéressant d'évaluer l'ordre de grandeur du champ électrique nécessaire pour que les propriétés non linéaires des atomes ou molécules se manifestent. La non-linéarité associée aux termes anharmoniques ne se manifestera qu'à condition que le champ laser ne soit pas totalement négligeable devant le champ intra-atomique E_{at} responsable du lien entre les électrons et le cœur ionique. Un champ électrique d'amplitude E_{at} correspond à une intensité laser incidente de l'ordre de 10^{13} W/cm². Dans le cas de la mesure de la photoréfractivité, la variation linéaire (à l'ordre 1) de l'indice de réfraction sera mesurée par la technique pseudo Z-scan alors que la variation non linéaire (composante principale à l'ordre 2) sera mesurée en utilisant la technique Z-scan. D'autres méthodes existent comme la méthode du mélange à deux ondes mais je présente les deux méthodes basées sur le montage Z-scan utilisées pendant ma thèse dans le paragraphe suivant.

VI-1 Technique Z-scan

VI-2-1 Définition

Le Z-scan est moyen simple et facile à mettre en œuvre pour déterminer l'indice de réfraction non-linéaire des matériaux [30]. Son principe est la mesure de la focalisation et la défocalisation induites par un faisceau laser dans un cristal lorsque celui-ci se déplace de part et d'autre du point focal d'une lentille. Ceci se traduit par la conversion d'une distorsion de phase en une variation d'énergie, le faisceau gaussien traverse l'échantillon et intercepté, puis

intégré en un champ lointain par un détecteur placé derrière une ouverture de diamètre connu (figure III-11).

Par ailleurs une autre technique associée à celle-ci appelée pseudo Z-scan lorsque le cristal est placé au point focal d'une lentille, elle permet d'obtenir la variation d'indices due à l'effet photoréfractif nommé également endommagement photoréfractif dont l'origine est due à un déplacement de charges entre les zones éclairées et sombres dans le cristal.

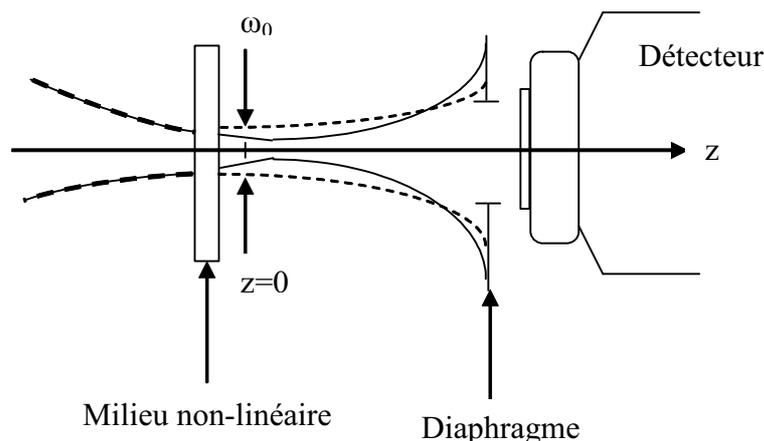


Figure III-11 : Distorsion de phase induite par un milieu non-linéaire

VI-2-2 Propagation d'un faisceau laser dans un cristal

Si l'épaisseur du cristal est très importante et que le coefficient de la non-linéarité n_2 est positif, la distorsion de phase induite provoque une convergence du faisceau dans le milieu. Cette convergence peut provoquer une auto-focalisation du faisceau souvent difficilement contrôlable, qui se produit à partir d'une distance caractéristique appelée distance d'auto-focalisation qui dépend de la puissance véhiculée par le faisceau et de ses dimensions.

Lorsqu'il y a une modification des dimensions du faisceau, on parle d'auto-focalisation partielle dans le milieu comme le montre la figure III-12.

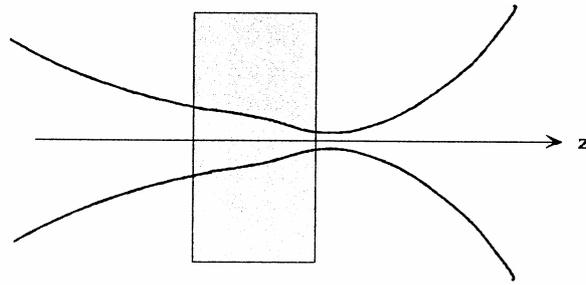


Figure III-12 : Autofocalisation partielle d'un faisceau Gaussien dans un milieu non-linéaire

Pour une non-linéarité positive ($n_2 > 0$), le milieu non-linéaire peut être assimilé à une lentille mince convergente, et divergente pour une non-linéarité négative ($n_2 < 0$), cette lentille possède les mêmes dimensions que le faisceau, donc trois situations sont donc à envisager [31] :

1- Cristal placé avant le waist du faisceau ($z < 0$)

La lentille induite située avant le waist du faisceau accentue sa convergence, ce qui entraîne une augmentation de ses dimensions en champ lointain (voir figure III-13), ceci correspond à un phénomène de défocalisation en champ lointain. L'intensité transmise à travers l'ouverture du diaphragme diminue par rapport à ce qu'elle est sans cet effet.

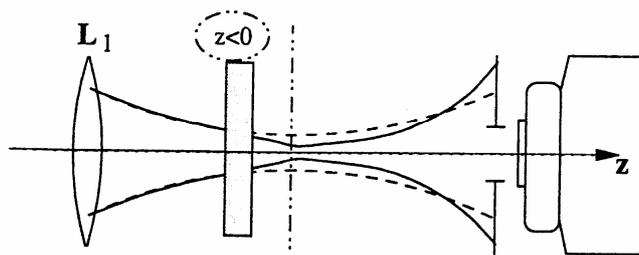


Figure III-13 : Phénomène de défocalisation du faisceau en champ lointain

2- Cristal placé après le waist du faisceau ($z > 0$)

La lentille agit sur un faisceau divergent, ce qui provoque une diminution des dimensions de ce faisceau en champ lointain (voir figure III-14). Ceci correspond à un

phénomène de focalisation en champ lointain. L'intensité transmise à l'ouverture du diaphragme augmente par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de cet effet.

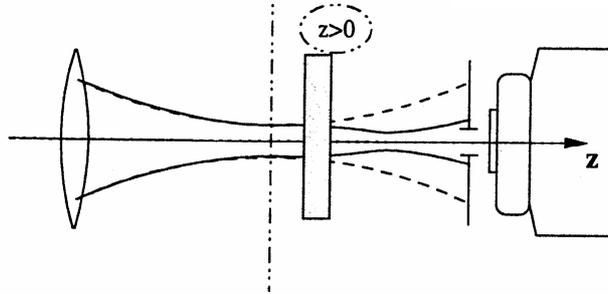


Figure III-14 : Phénomène de défocalisation du faisceau en champ lointain

3- Cristal placé au waist du faisceau ($z = 0$)

Cette situation constitue un cas particulier. En effet, en ce point, l'intensité lumineuse est maximale et nous pouvons nous attendre à une très forte focalisation du faisceau (pour une non-linéarité positive). Or expérimentalement, aucun effet n'a été observé.

L'explication du phénomène n'est pas aisée car il implique plusieurs effets (déplacement du waist, aberrations de la lentille ...). Néanmoins, tout se passe comme si l'échantillon se comportait comme une lentille mince de grandes dimensions devant celle du faisceau. Celui-ci passant par le centre optique de cette lentille, aucun effet n'est observé. Il n'y a pas d'effet de focalisation, bien que le déphasage non-linéaire soit maximal dans le plan du waist (figure III-15).

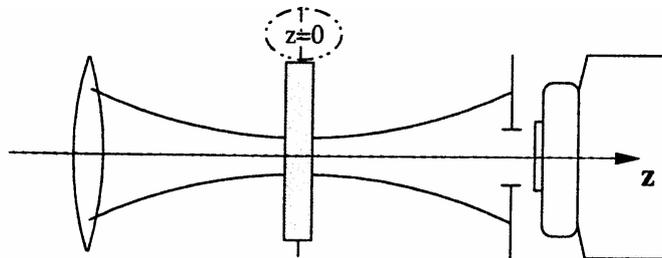


Figure III-15 : Cas particulier pour $z = 0$

On est dans le cas de la technique de pseudo Z-scan qui va nous permettre de mesurer la variation d'indice en fonction du temps. Si cette variation est due à un faisceau laser, on

obtiendra ainsi une méthode de mesure de l'endommagement photoréfractif ou optique. C'est cette technique que j'ai utilisée pendant ma thèse pour la mesure de l'endommagement dans les cristaux de LN dopés fer.

VII- Conclusion

Nous avons décrit dans le présent chapitre les différents effets non-linéaires induits par la lumière traduisant l'endommagement optique dans les cristaux de niobate de lithium. Nous avons présenté les différents modèles de transport de charges ainsi que leurs mécanismes dans les cristaux de LN purs et dopés fer validés expérimentalement par de nombreux chercheurs. Nous avons également présenté les différentes techniques de mesure de l'endommagement optique dont la technique de pseudo Z-scan qui s'avère très utile pour la mesure de la distorsion du faisceau voire la photoconductivité.

Faisant suite aux présentations des propriétés de conduction et de photoconduction du niobate de lithium associées à l'étude de ses propriétés physiques, cette étude des propriétés photoréfractives du niobate de lithium et des techniques de caractérisations associées vont nous permettre d'aborder et d'analyser les mesures expérimentales des effets présents dans les échantillons en fonction de leur composition et de leur dopage, avec et sans illumination.

Bibliographie

- [1] A. Ashkin, G. D. Boyd et J. M. Dziedzic, IEEE J. Quantum Electron, vol. 2, p. 109, 1966.
- [2] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R.G. Smith, A.A. Ballman (J.J. Levinstein) et K. Nassau, J. Appl. Phys. Lett., vol. 9, p. 72, 1966.
- [3] F. S. Chen, J. Appl. Phys, vol. 40, pp. 3389–3396, 1969.
- [4] M. M'hamed, « *Etude des phénomènes photoinduits sur des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés par des caractérisations optiques et électro-optiques* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2003.
- [5] T. R. Volk, V. I. Pryalkin et N. M. Rubinina, J. Optics Letters, vol. 15, n° 18, pp. 996–998, 1990.
- [6] J. Deng, Y. Kong, J. Li, J. Wen et B. Li, J. Appl. Phys, vol. 79, n° 12, pp. 9334–9337, 1996.
- [7] Z. Feng, Z. Hanying, W. Zhongkang (F. Yu) et D. McMillen, J. Opt. Eng, vol. 35, pp. 1985–1992, 1996.
- [8] L. Kanaev, V. Malinovsky et B. Sturman, J. Opt. Commun, vol. 34, pp. 95–100, 1980.
- [9] D. Verstraeten, « *Les II-VI photoréfractifs dans la bande 0,6-1,5 μm pour l'enregistrement holographique dynamique* », Thèse de Physique, Université de Liège, 2002.
- [10] G. Couton, « *Solitons spatiaux photovoltaïques dans le LiNbO₃* », Thèse de Physique, Université de Besançon, 2004.
- [11] V. L. Vinetskii et N. V. Kukhtarev, Sov. Phys. Solid State, vol. 16, p. 2414, 1975.
- [12] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odulov, M. S. Soskin et V. L. Vinetskii, "Ferroelectrics Review", vol. 22, pp. 949–964, 1979.
- [13] K. Buse, J. Appl. Phys. B, vol. 64, pp. 273-291, 1997.
- [14] E. Krätzig et R. Orlowski, « *Ferroelectrics* », vol. 27, pp. 241–244, 1980.
- [15] E. Krätzig et K. Buse, « *Recent Advances in Inorganic Ferroelectric Holographic Media : Light-Induced Charge Transport* », Optics and Imaging in the Information Age (IST/OSA), pp. 115-120.
- [16] F. Jermann, M. Simon et E. Krätzig, J. Opt. Soc. Am. B, vol. 12, p. 2066, 1995.
- [17] E. Krätzig, "Ferroelectrics", vol. 21, pp. 635–636, 1978.
- [18] H. G. Festel, P. Hertel, E. Krätzig et R. von Baltz, J. Phys. Stat. Sol. (b), vol. 113, pp. 157–164, 1982.
- [19] D. Von der Linde, O. F. Schirmer et H. Kurz, J. Appl. Phys, vol. 15, pp. 153–156, 1978.
- [20] F. Jermann et E. Krätzig, J. Appl. Phys. A, vol. 55, pp. 114–118, 1992.

- [21] O. Althoff, A. Erdmann, L. Wiskott et P. Hertel, *J. Phys. Stat. Sol (a)*, vol. 128, n°1, pp. 41–46, 1991.
- [22] G. A. Brost, R. A. Motes et J. R. Rotgé, *J. Opt. Soc. Am B*, vol. 5, pp. 1879–1885, 1988.
- [23] F. Jermann et J. Otten, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 10, p. 2085, 1993.
- [24] O. Orlov, A. Liu, A. Akella, L. Hesselink et R. R. Neurgaonkar, *OSA TOPS Advances in photorefractive materials, Effects, and Devices*, vol. 27, pp. 500–507, 1999.
- [25] M. Simon, St. Wevering, K. Buse et E. Krätzig, *J. Appl. Phys. D*, vol. 30, pp. 144–49, 1997.
- [26] O. F. Schirmer et D. Von der Linde, *J. Appl. Phys. Letters*, vol. 33, p. 35, 1978.
- [27] J. L. Ketchum, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton et A. F. Armington, *J. Phys. Letters*, vol. 94 A, p. 450, 1983.
- [28] K. L. Sweeney et L. E. Halliburton, *J. Appl. Phys. Lett*, vol. 43, pp. 336–338, 1983.
- [29] J. Y. Courtois, «*Les lasers et leurs applications scientifiques et médicales*», Cours d'Optique non-linéaire, IOTA, Université d'Orsay.
- [30] J. Viel, «*Mise en place et automatisation sous Labview de la technique Z-scan*», Rapport de stage : Ingénierie Laser et Composants Optoélectroniques, Laboratoire MOPS (Metz), 2008.
- [31] A. BAHOUKA, «*Comparaison des propriétés optiques de β -BBO obtenu par croissance TSSG et par tirage Czochralski en vue d'optimiser la génération de rayonnements UV* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec

Chapitre 4

Le niobate de lithium (LiNbO_3) : Résultats expérimentaux et discussions

I- Introduction

J'ai présenté les propriétés structurales (chapitre 1) et les propriétés fonctionnelles pour l'optoélectronique (chapitre 2) du niobate de lithium. Dans le chapitre 3, j'ai présenté l'effet photoréfractif du LN où j'ai montré l'importance et la complexité des phénomènes de conduction et de photoconduction, mais aussi le besoin de nouvelles caractérisations. Dans le présent chapitre, je reprends ces différentes propriétés afin de les étudier dans le cas d'échantillons purs et dopés fer oxydés et réduits sur la base des résultats expérimentaux que j'ai obtenus pendant mon travail de thèse.

Ces caractérisations s'avèrent importantes car les résultats de la littérature sont encore actuellement contradictoires comme on l'a vu par exemple dans la présentation des modèles de transport de charge à un centre et deux centres, le rôle du fer et sa valence sont toujours discutés.

Cette étude doit permettre une meilleure compréhension des phénomènes de conduction, sans et avec illumination en vue de la réalisation de dispositifs optoélectroniques cherchant soit à diminuer ses effets comme pour les applications de télécommunications, ou au contraire à les amplifier, comme dans les applications holographiques.

Dans ce chapitre, les travaux seront introduits par une présentation des techniques de mesures utilisées suivis des résultats expérimentaux, d'une analyse et discussions.

II- Présentation des échantillons étudiés

Nous avons choisi initialement de caractériser des échantillons de différentes composition (rapport Li/Nb) et concentration de dopants afin de voir l'influence de la stœchiométrie et du dopage sur les propriétés de (photo-) conduction lorsqu'on passe de la composition congruente à celle stœchiométrique et lorsqu'on passe d'échantillons dopés avec des ions dits résistants à des échantillons dopés fer. Ce vaste projet ambitieux a du être limité par la faible disponibilité des échantillons ; leurs dimensions ne sont pas toujours adaptées aux différents protocoles de mesures, et aussi par les incidents expérimentaux rencontrés.

Nous avons également volontairement limité le nombre d'échantillons analysés car les mesures expérimentales et l'interprétation des résultats se sont avérées plus complexes que prévu. Néanmoins, les techniques expérimentales, initialement envisagées ont été mises en œuvre, nous avons ainsi étudié les échantillons représentés par le tableau IV-1

Cristal étudié	Dimensions (mm)	Conductivité	Courant photovoltaïque	Endommagement
LN 3811 z	24 × 15,5 × 1	X	X	
LN 1,95% ZnO	2,59 × 0,67 × 6,96		X	
LN 7,5% ZnO	2,62 × 0,67 × 6,95		X	
LN31	3,67 × 9,64 × 5,93			X
LN32	3,69 × 9,64 × 5,98			X
LN33	3,77 × 9,74 × 5,98			X
LN34	3,78 × 9,75 × 5,86			X
LN51	3,67 × 9,64 × 5,93			X
LN52	3,69 × 9,64 × 5,98			X
LN53	3,77 × 9,74 × 5,98			X
LN54	3,78 × 9,75 × 5,86			X

Tableau IV-1 : Echantillons étudiés pour les différentes mesures

Comme le montre ce tableau, nous avons fait le choix d'étudier un cristal congruent pur, utilisé comme référence, une série de cristaux dopés par des ions dits résistants au dommage optique, le niobate de lithium dopé zinc et deux séries de cristaux dopés fer, à 0,03% et 0,05% ayant subi différents processus d'oxydation ou de réduction, ceci afin de mettre en évidence, de façon originale, l'influence des traitements post croissances.

Tous ces cristaux proviennent de croissances Czochralski réalisées par différents collaborateurs. Le cristal de niobate de lithium pur a été réalisé par le Dr Kataline Polgar (*Research Institut for Solid State Physics and Optics of the Hungaryan Academy of Sciences*) à Budapest (Hongrie). La série de cristaux dopés Zinc provient du Dr Tatyana Volk (*Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences*) à Moscou (Russie) et les deux séries de quatre échantillons de LN dopés fer proviennent de cristaux dopés à 0,03% pour la première série et dopés à 0,05% pour la seconde que le Pr. Edvard Kokanyan a fait croître à l'institut (*Institute for Physical Research National Academy of Sciences of Armenia*) à Ashtarak (Arménie).

III- Préparation des échantillons

Comme nous le verrons par la suite, le fer joue un rôle primordial dans les phénomènes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium. C'est pour cette raison que nous avons décidé d'étudier des cristaux intentionnellement dopés fer et que nous avons choisi d'étudier l'évolution de ces propriétés en fonction des traitements d'oxydation et de réduction.

III-1 Les traitements post-croissances

Les états de valence des dopants de type métaux de transition dans le LiNbO_3 et LiTaO_3 sont grandement influencés par les traitements de recuits thermiques adaptés.

Un chauffage dans une atmosphère d'oxygène à des températures d'environ 1000°C pour plusieurs heures tend à oxyder les impuretés, par exemple pour donner des ions Fe^{3+} ou Cu^{2+} en fonction des impuretés présentes. Néanmoins, c'est principalement le fer qui sera modifié sachant qu'il est toujours présent dans les cristaux que se soit sous forme d'impuretés ou de dopants mis volontairement dans le bain de tirage lors de la croissance. Ce processus est réversible, et le chauffage dans une atmosphère d'argon tend au contraire à réduire, au sens physico-chimique du terme, les impuretés, par exemple pour obtenir des ions Fe^{2+} ou Cu^{2+} . Dans le cas du LiTaO_3 les cristaux doivent être re-polarisés à nouveau après ces traitements de recuit parce que la température de Curie, aux alentours de 450°C est dépassée. Dans le cas du LiNbO_3 ce n'est généralement pas nécessaire car la température de Curie se situe à 1200°C , très proche de la température de fusion [1, 2].

Dans chaque série, nous avons conservé un échantillon sans traitement post-croissance (as-grown) et nous avons fait subir divers traitements post-croissances aux trois autres, à savoir : deux ont été oxydés à 900°C pendant 5 et 10h sous flux d'oxygène contrôlé et le dernier a été réduit à 700°C pendant 45 mn sous flux d'azote. A la fin de ces traitements, ces échantillons présentaient une grande uniformité de couleur prouvant un traitement homogène en volume. Ceci a été confirmé par la suite dans les différentes mesures d'absorption et de transmission faites.

A l'issue des traitements, nous avons poli les échantillons pour atteindre un polissage de qualité optique et des dimensions comparables pour tous les échantillons afin d'assurer les meilleures conditions de comparaison possibles. Les tableaux IV-2 et IV-3 présentent

l'indexation des échantillons, leurs dimensions et les principales caractéristiques des traitements effectués.

Série 1 : LN : Fe 0,03%				
Numéro	Dimensions $x \times y \times z$ (mm ³)	Traitement post croissance	Durée (h)	Température (°C)
LN31	3,67 × 9,64 × 5,93	Sans traitement	0	0
LN32	3,69 × 9,64 × 5,98	O ₂	5	900
LN33	3,77 × 9,74 × 5,98	O ₂	10	900
LN34	3,78 × 9,75 × 5,86	N ₂	3/4	700

Tableau IV-2 : Caractéristiques des cristaux LN : Fe 0,03%

Série 2 : LN : Fe 0,05%				
Numéro	Dimensions $x \times y \times z$ (mm ³)	Traitement post croissance	Durée (h)	Température (°C)
LN51	3,69 × 9,64 × 5,86	Sans traitement	0	0
LN52	3,69 × 9,64 × 5,86	O ₂	5	900
LN53	3,78 × 9,74 × 5,9	O ₂	10	900
LN54	3,77 × 9,74 × 5,84	N ₂	3/4	700

Tableau IV-3 : Caractéristiques des cristaux LN : Fe 0,05%

III-2 Remarques

Ces cristaux ont fait l'objet de nombreuses caractérisations pendant mes années de thèse par différents chercheurs du laboratoire et des chercheurs étrangers notamment par Pr. Sergey Kostritskii de l'université de Moscou (Russie), principalement dans le cadre de l'étude des propriétés structurales par spectroscopie Raman étudiées afin d'interpréter d'un point de vue fondamental le rôle des ions fer dans les propriétés de conduction électronique, certains de ces résultats font l'objet d'un second travail de thèse. J'ai également participé à

l'encadrement d'une stagiaire Swanie Ondouo durant son stage de licence au laboratoire MOPS de Metz où elle a participé aux mesures des propriétés de photoconduction.

III-3 Méthode pour la détermination des états de valence du fer du niobate de lithium

Une méthode particulièrement efficace pour la détermination des états de valence du fer est la technique de spectroscopie Mössbauer qui fournit les deux spectres Fe^{3+} et Fe^{2+} donnant le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ [3, 4]. Par ce moyen, les modifications des états de valence dans le $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ et $\text{LiTaO}_3 : \text{Fe}$ ont été soigneusement étudiées. Ces études montrent que seulement les centres Fe^{3+} et Fe^{2+} sont présents dans les cristaux, et que la diminution des Fe^{3+} lorsque les cristaux sont chauffés dans une atmosphère réductrice correspond à l'augmentation des Fe^{2+} .

N'ayant pas directement la possibilité d'effectuer des mesures en spectroscopie Mössbauer, nous avons effectué des mesures d'absorption et avec une méthode d'ajustement des résultats expérimentaux tirés de la publication de Basun [5], nous avons déterminé la concentration des ions Fe^{3+} et Fe^{2+} dans les deux séries de cristaux de niobate de lithium dopés fer à 0,03% et 0,05%, réduits et oxydés. Le détail des mesures et des traitements est indiqué dans le paragraphe IV.

III-4 Procédure de régénération des cristaux

Lorsque le cristal est endommagé on observe une distorsion plus ou moins importante suivant le cristal après traversée du faisceau. Le procédé utilisé pour régénérer le cristal endommagé c'est à dire pour le remettre dans les conditions initiales (avant irradiation) est une immersion complète de celui-ci dans une solution d'eau salée. Le cristal est éclairé entièrement (illumination homogène) par une lampe blanche pendant 2 heures puis mis à l'obscurité pendant quelques heures. Dans cette procédure, la lampe blanche sert à exciter les porteurs de charges dans tout le volume du cristal et le sel permet d'augmenter la conductivité de l'eau et d'assurer ainsi une redistribution homogène des charges, toutes les faces dans l'eau salée sont considérées comme étant en court-circuit. La vérification de la régénération est effectuée en sondant à nouveau les zones endommagées, qui se traduit par un faisceau avec un profil d'intensité tel qu'il était avant l'irradiation. Dans certains cas notamment lorsqu'on a utilisé une forte densité de puissance, les cristaux sont régénérés en employant une autre méthode.

Cette méthode, décrite dans la thèse de Christelle Hesse [6], consiste en un recuit du cristal à 200°C pendant 2 heures en l'enveloppant préalablement dans un film d'aluminium qui va assurer aussi une homogénéisation de la répartition des charges.

IV- Etude de l'absorption optique du niobate de lithium

IV-1 Principe et dispositif expérimental

Nous avons mesuré les spectres d'absorption au laboratoire MOPS de Metz à l'aide d'un spectromètre de marque Perkin-Helmer, modèle lambda 900. Cet appareil mesure la transmission à travers un échantillon sous test en fonction de la longueur d'onde. Un calcul permet alors de remonter à l'absorption optique (paragraphe suivant). Sa gamme de longueur d'onde s'étend de l'ultraviolet (190 nm) au proche infrarouge (IR) (1100 nm). La source de lumière est délivrée par une lampe, rendue monochromatique à l'aide d'un monochromateur à prisme et à réseau, puis séparée en deux faisceaux de même intensité. Une mesure « à vide » c'est à dire sans échantillon permet d'initialiser la mesure en créant le spectre à vide enregistrant ainsi la transmission en tenant compte de la fonction d'appareil : réponse spectrale de la lampe, défaut des réseaux,... Lors de la mesure, l'un des faisceaux traverse l'échantillon et l'autre est utilisé comme référence.

Le système compare les intensités des deux faisceaux, ce dispositif n'étant pas au départ adapté pour la mesure d'absorption de cristaux, il a fallu fabriquer deux portes-échantillons identiques qui sont en fait une petite pièce d'aluminium percée d'une ouverture permettant le passage du faisceau. Pour éviter les interférences dans le cristal, celui-ci est placé avant l'ouverture dans l'un des bras.

IV-2 Méthode de mesure des coefficients d'absorption

La mesure de l'absorbance ou densité optique est définie par la relation suivante :

$$A = \log \frac{I_0}{I_t} \quad (\text{IV-1})$$

Où I_0 et I_t sont les intensités incidente et transmise.

Dans le cas d'une incidence normale et pour une absorption faible, l'intensité transmise du cristal est donnée par l'expression suivante :

$$I_t = I_0(1-R)^2 e^{-\alpha d} \quad (\text{IV-2})$$

Où α est le coefficient d'absorption de l'échantillon, d son épaisseur et R son coefficient de réflexion. En tenant compte des équations (IV-1) et (IV-2), le coefficient d'absorption est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \frac{A \ln 10 + 2 \ln(1-R)}{d} \quad (\text{IV-3})$$

Le coefficient de réflexion R et la longueur d'onde sont liés par la relation suivante [7] :

$$R = \left[\frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1} \right]^2 \quad (\text{IV-4})$$

Où $n(\lambda)$ est l'indice du matériau à la longueur d'onde considérée, et est calculé par l'équation de Sellmeier (chapitre 2). Si le faisceau se propage perpendiculairement à l'axe optique du cristal et s'il est polarisé parallèlement à ce dernier, la polarisation est dite extraordinaire, et si le faisceau est polarisé perpendiculairement à l'axe optique, la polarisation est dite ordinaire.

IV-3 Mesures de l'absorption optique

Les figures IV-1 et IV-2 représentent les spectres d'absorption des différents cristaux dopés à 0,03% et 0,05% pour les deux types de polarisation

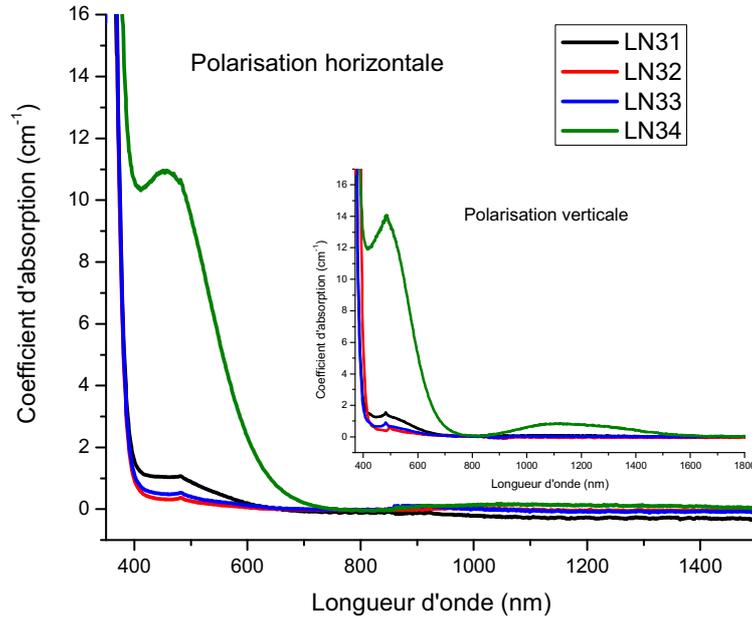


Figure IV-1 : Spectre d'absorption des cristaux LN : Fe 0,03%

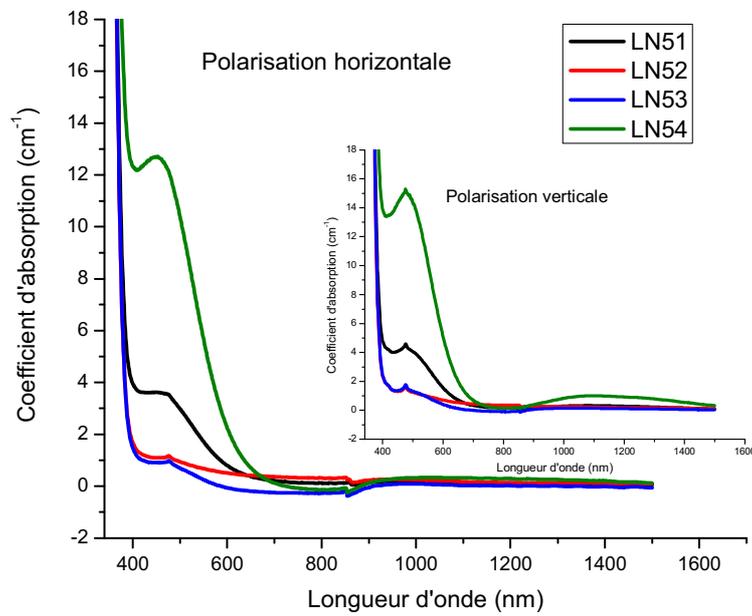


Figure IV-2 : Spectre d'absorption des cristaux LN : Fe 0,05%

IV-4 Interprétation des résultats

Les spectres d'absorption confirment l'impression qualitative qu'on a lorsqu'on regarde ces cristaux. En effet ils sont de plus en plus clairs quoique toujours légèrement colorés rouge lorsqu'on passe de LN31 (LN51) à LN33 (LN53) c'est à dire lorsqu'on augmente le temps d'oxydation. Par contre les cristaux réduits LN34 et LN54 sont beaucoup plus rouges foncés indiquant une absorption plus forte dans la longueur d'onde du rouge entre 500 et 650 nm. Tous les cristaux dopés avec 0,05% d'ions fer restent plus foncés que ceux dopés à 0,03%.

Les spectres se composent de plusieurs bandes d'absorption qui ont été précédemment identifiées [4, 8]. Une large bande apparaît à 490 nm, elle est due à l'ionisation des ions Fe^{2+} (transfert inter-valence $Fe^{2+}-Nb^{5+}$). La bande à 1100 nm est attribuée aux transitions du champ cristallin 5A-5E des ions Fe^{2+} . Des bandes beaucoup plus étroites à 426 et 483 nm sont attribuées aux transitions interdites entre les spins d-d des ions Fe^{3+} , ces bandes sont principalement polarisées. Les mêmes bandes ont été retrouvées dans le LN dopé fer où la structure est similaire à celle du $LiNbO_3$ [9]. Une bande très intense commençant à partir de 410 nm et est attribuée aux transferts de charge des orbitales π de l'oxygène vers les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

IV-5 Détermination des concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

D'après les spectres d'absorption ci-dessus, les bandes sont dues aux ionisations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} , Les coefficients d'absorption relatifs aux ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont donnés par les équations suivantes [5] :

$$\alpha_{Fe^{2+}}(\lambda) = \alpha^{red}(\lambda) - c_1 \alpha^{oxd}(\lambda) \quad (IV-5)$$

$$\alpha_{Fe^{3+}}(\lambda) = \alpha^{oxd}(\lambda) - c_2 \alpha^{red}(\lambda) \quad (IV-6)$$

Avec :

$\alpha^{oxd}(\lambda)$: Coefficient d'absorption de l'échantillon oxydé à une longueur d'onde donnée

$\alpha^{red}(\lambda)$: Coefficient d'absorption de l'échantillon réduit à une longueur d'onde donnée

c_1 et c_2 sont les coefficients de pondération appropriés déterminés expérimentalement.

Le spectre de l'échantillon oxydé étant principalement dû à Fe^{3+} , pour obtenir la concentration c_1 de Fe^{3+} , notre objectif a été de supprimer la bande large associée à Fe^{2+} sans pour autant tomber dans une absorption négative. Avec ces objectifs d'ajustement, lors de la détermination expérimentale, pour nos deux séries de cristaux, nous avons trouvé la même valeur de c_1 égale à 0,88. Pour la détermination du spectre de Fe^{2+} , notre objectif a été de supprimer le pic à 483 nm relatif à Fe^{3+} . Le coefficient c_2 qu'on a trouvé est égal à 0,026.

Pour obtenir les concentrations d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans nos différents cristaux, nous devons nous intéresser à la notion de section efficace d'absorption. La section efficace d'absorption est une probabilité qui est définie par le taux d'interaction des phonons incidents (c'est à dire de l'absorption des photons par un ion d'une espèce donnée) sur le flux incident, donc du rapport des photons absorbés sur le nombre total de photons incidents. Les sections efficaces d'absorption et les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} subissent des changements relatifs provoqués par un traitement thermique qui redistribue les états de charge de Fe entre 2^+ et 3^+ dans les cristaux traités et peuvent donc être déterminés à partir des coefficients obtenus précédemment.

Les sections efficaces d'absorption $\sigma_{Fe^{2+}}$ et $\sigma_{Fe^{3+}}$ ainsi que les coefficients d'absorption des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont déterminés aux longueurs d'ondes 483 et 532 nm. Comme le fer se présente en deux états de valence, la concentration totale du fer est donnée par l'équation suivante [5] :

$$\eta_{Fe} = \eta_{Fe^{2+}} + \eta_{Fe^{3+}} \quad (IV-7)$$

Avec $\eta_{Fe^{2+}}$ et $\eta_{Fe^{3+}}$ représentent les concentrations respectives des ions Fe^{2+} et Fe^{3+}

Sachant que le coefficient d'absorption de l'ion Fe^{3+} lié à la bande étroite 483 nm, représente seulement une fraction de l'absorption totale à cette longueur d'onde, et compte tenu de l'équation précédente, les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} sont données par les équations suivantes :

$$\eta_{Fe} = \frac{\alpha_{Fe^{2+}}^i(532)}{\sigma_{Fe^{2+}}(532)} + \frac{\alpha_{Fe^{3+}}^i(483)}{\sigma_{Fe^{3+}}(483)} \quad (IV-8)$$

Où $i=1,2$ correspondent aux échantillons réduit et oxydé, respectivement. Connaissant la concentration en fer, on peut donc déterminer les sections efficaces pour le cristal oxydé et celui réduit aux deux longueurs d'onde 483 et 532 nm. Ces valeurs de sections efficaces sont fixes quelque soit le traitement et donc, dans l'équation (IV-8), les seules valeurs changeant dans les cristaux d'une même série en fonction des traitements sont les coefficients d'absorption directement reliés à la concentration des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} (Equation IV-7).

Une combinaison linéaire des valeurs trouvées dans l'ajustement des spectres des cristaux fortement oxydés et réduits, via les équations (IV-5) et (IV-6) correctement pondérées par des coefficients b_1 et b_2 permet d'ajuster les spectres d'absorption de tous les échantillons :

$$\alpha(\lambda) = b_1 \alpha_{Fe^{2+}}(\lambda) - b_2 \alpha_{Fe^{3+}}(\lambda) \quad (IV-9)$$

Nous avons ainsi déterminé le taux de Fe^{2+} et Fe^{3+} dans nos cristaux dopés fer à partir des spectres d'absorption présentés ci-dessus. Dans un premier temps, à l'aide de l'application graphique Origin, nous avons ajusté les courbes d'absorption des cristaux fortement oxydés et ceux fortement réduits. Ceci nous a permis de mettre en évidence et de calculer la contribution de Fe^{3+} et Fe^{2+} correspondant aux paramètres et aux sections efficaces d'absorption optique aux longueurs d'onde 483 et 532 nm de l'équation IV-8. Un programme développé au laboratoire avec Sage Math par N. Fressengeas et M. Aillerie, nous a permis d'ajuster les courbes expérimentales de tous les cristaux en utilisant les équations ci-dessus et ainsi d'obtenir les contributions Fe^{2+} et Fe^{3+} et le ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} . Ces résultats sont montrés dans le tableau IV-4.

LN : Fe 0,03%			
	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	Ratio [Fe ²⁺]/[Fe ³⁺]
LN31	0,095221194078452337	0,94394854152256613	0,100875408
LN32	0,03772613508316628	0,97578019009320305	0,038662534
LN33	0,023854064372079528	1,0202756534819051	0,023380019
LN34	1,0202759223442148	0,86723452604060547	1,176470599
LN : Fe 0,05%			
	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	Ratio [Fe ²⁺]/[Fe ³⁺]
LN51	0,24531296600499619	0,89523596224847168	0,274020455
LN52	0,034135818870421719	0,93938688451101737	0,036338403
LN53	0,023854073601675043	1,020275801466016	0,023380025
LN54	1,0202759907159948	0,86723423901383478	1,176471067

 Tableau IV-4 : Valeurs des concentrations Fe²⁺ et Fe³⁺ des différents cristaux

On constate que les cristaux oxydés ont une concentration de Fe³⁺ très élevée et donc un rapport très faible qui de plus est décroissant en fonction du temps de traitement montrant clairement le processus de libération d'électrons. Les cristaux réduits ont un ratio supérieur à 1 indiquant un fort taux de Fe²⁺ relatif à la capture des électrons par les ions Fer. Les cristaux directement issus de la croissance comme LN31 et LN51 ont un rapport Fe²⁺/Fe³⁺ inférieur à 1 mais beaucoup plus élevé que les cristaux oxydés. On peut ainsi considérer les cristaux « as-grown » comme des cristaux faiblement réduits. Il est intéressant de noter que les ratios Fe²⁺/Fe³⁺ dans les deux séries sont comparables entre eux pour les cristaux traités. Par contre pour les cristaux non traités, ce ratio est deux fois supérieur dans le cristal LN51 que dans le LN31.

V- Etude de la conductivité électrique du niobate de lithium

La conductivité électrique, présentée précédemment au chapitre 3, est l'une des propriétés les plus délicates à mesurer dans les matériaux isolants comme le niobate de lithium car les mesures de faibles courants peuvent être sujettes à de nombreuses sources d'erreurs remettant en cause la précision des mesures. La technique utilisée nécessite l'utilisation d'échantillon de grande surface et de faible épaisseur ainsi que le dépôt

d'électrodes particulières. Les phénomènes de transport dans le LN, tant dans l'obscurité que sous éclairage en conditions usuelles (lumière visible ou proche infrarouge, température pas très élevée), impliquent uniquement les électrons de conduction.

V-1 Conductivité surfacique et préparation des échantillons

Dans un matériau de résistance volumique très importante, placé entre deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel, le courant total mesuré sera la somme du courant traversant le volume de l'échantillon et de celui traversant la surface du matériau. Pour mesurer la conductivité volumique, il faut pouvoir s'affranchir de la conductivité surfacique. Pour ceci, nous avons utilisé la technique d'électrode de garde qui consiste à déposer sur une face du cristal une électrode centrale la plus grande possible pour que le courant mesuré soit le plus élevé possible, et sur l'autre face une électrode centrale entourée par une électrode dite « électrode de garde » (voir figure VI-3). Il en résulte que le courant surfacique est nul, ce qui implique que la résistance surfacique du matériau est infinie, l'électrode de garde est relié au même potentiel que l'électrode centrale, on ne mesure alors que le courant électrique traversant le volume du matériau.

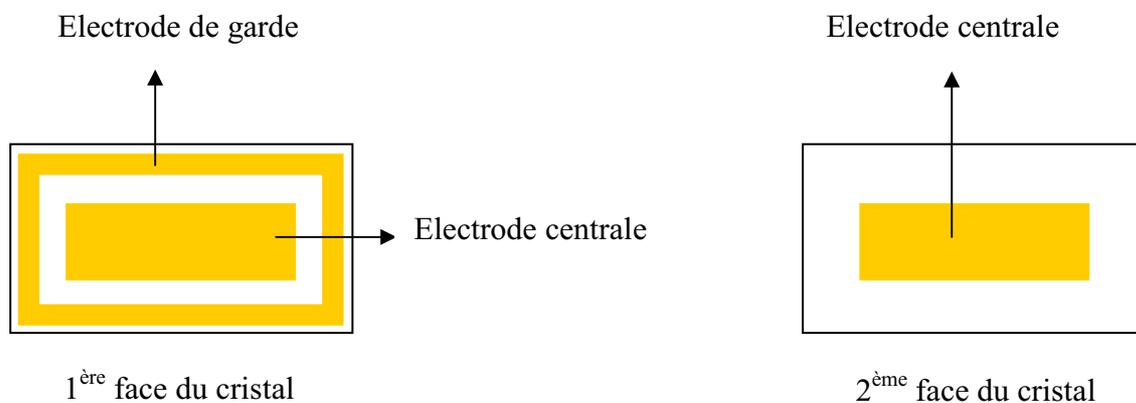


Figure VI-3 : Réalisation des électrodes sur les deux faces du cristal : cas des cristaux parallélépipédiques

Sur les deux faces du cristal, nettoyées au préalable à l'acétone, nous avons collé du ruban adhésif. A l'aide d'un centre d'usinage et de découpe laser de l'Université Paul Verlaine de Metz (figure VI-4), nous avons découpé les emplacements des électrodes

correspondants aux zones jaunes de l'échantillon parallélépipédique représenté dans la figure (VI-3). J'ai déposé ensuite, à l'aide d'un banc d'évaporation sous pression à vide de 10^{-7} Bars, des électrodes en or d'épaisseur 200 nm.



Figure VI-4 : Dispositif expérimental de la découpeuse laser

La figure VI-5 représente les électrodes en or déposées par la même technique sur un échantillon circulaire (un wafer) de LiNbO_3 :

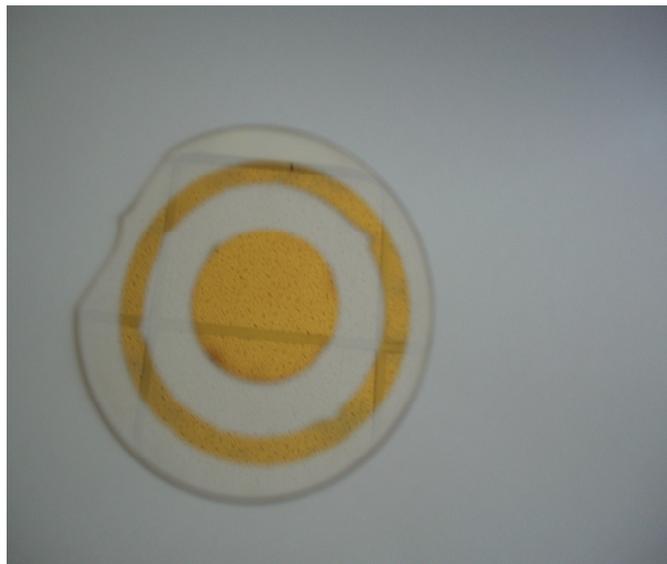


Figure VI-5 : Dépôt d'électrodes en or sur un disque circulaire de LiNbO_3

V-2 Méthode de mesure

La résistance (inverse de la conductance) d'un matériau est déterminée par l'application d'une tension U , et par la mesure du courant résultant I , et elle est donnée par la loi d'Ohm bien connue :

$$R = \frac{U}{I} \quad (\text{IV-10})$$

De cette relation on peut déduire la résistivité du matériau ρ définie par l'équation suivante :

$$\rho = \frac{R S}{e} = \frac{U S}{I e} \quad (\text{IV-11})$$

Avec S et e , respectivement la section et l'épaisseur de l'échantillon.

La conductivité σ est alors obtenue par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{I e}{U S} \quad (\text{IV-12})$$

Les mesures de résistivité volumique (courant traversant le volume du matériau) et surfacique (courant traversant la surface du matériau) peuvent être effectuées, pour ces deux types de mesures le courant est tellement petit (< 20 nA) pour l'application d'une tension électrique à un matériau fortement isolant (comme le niobate de lithium), que les ampèremètres ne peuvent les mesurer ; dans ce cas on apporte une énergie supplémentaire au matériau sous forme d'énergie thermique afin que les électrons puissent passer dans la bande de conduction par agitation thermique. Au fur et à mesure que cet apport d'énergie thermique augmente, la résistance du matériau diminue ; ce qui se traduit par une augmentation du courant électrique. A température ambiante, les appareils de mesure ne peuvent alors mesurer l'intensité du courant électrique.

V-3 Montage utilisé pour la mesure de la conductivité électrique

La figure IV-6 représente le schéma de principe du dispositif de mesure de la conductivité volumique par la technique de l'électrode de garde

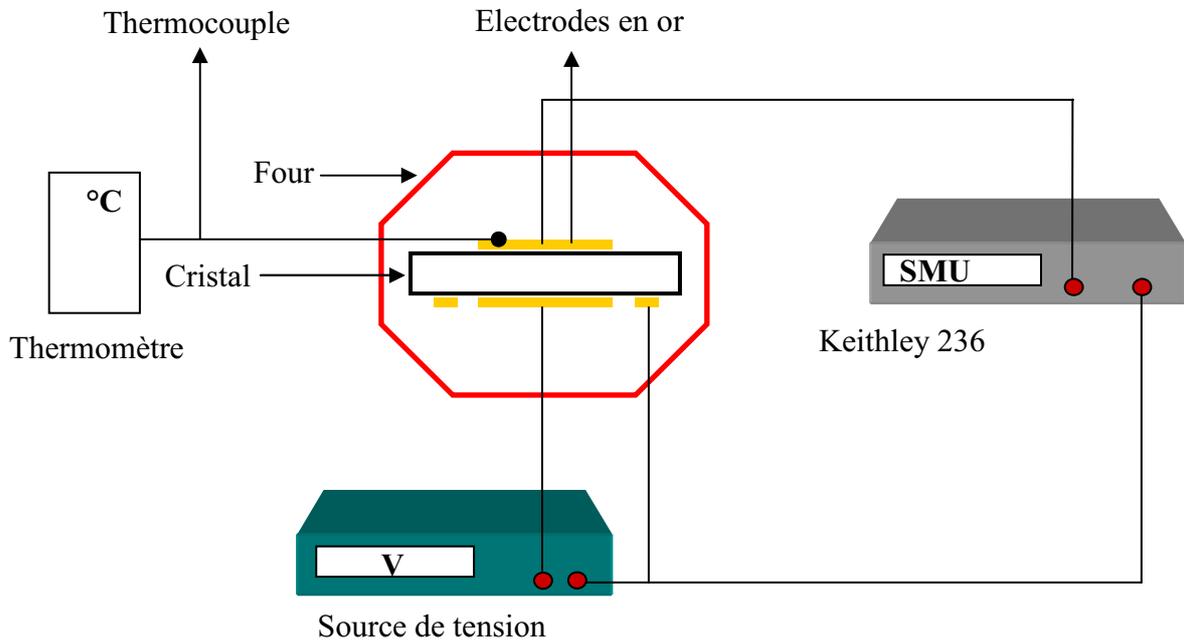


Figure IV-6 : Montage de mesure de la conductivité électrique

La figure IV-6 représente le dispositif de mesure utilisé au LMOPS, qui est constitué par :

- Une source de mesure SMU Keithley 236 (*Source Measure Unit*), elle mesure des courants du nA au μ A.
- Une source de tension appliquée aux bornes du cristal.
- Un four pour apporter l'énergie thermique au cristal.
- Un thermocouple de type K (chrome-alumel) qui permet la mesure de la température au niveau du cristal, ce type de capteur est robuste et peut être utilisé dans une gamme de températures très large (il supporte des températures de plusieurs centaines de degrés, il permet de mesurer entre 10 et 570°C).

V-4 Mesure préliminaire : Etalonnage du four

Pour réaliser notre étalonnage, nous plaçons une sonde d'un thermomètre en contact avec le cristal, puis on note la valeur de la température au niveau du matériau pour chaque pas de la tension du thermocouple (toutes les 0,5 mV), on peut alors tracer l'évolution de la tension du thermocouple en fonction de la température (voir figure IV-7)

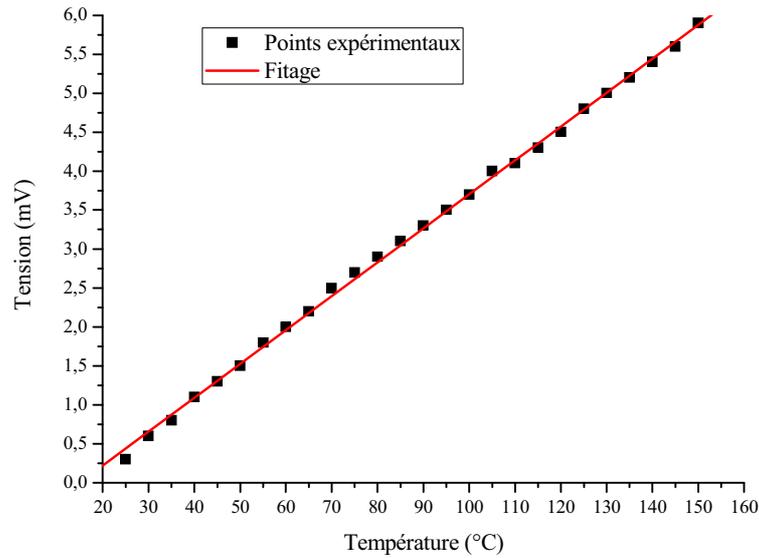


Figure VI-7 : Evolution de la tension du thermocouple avec la température

On remarque qu'entre 20 et 160°C, le comportement de la tension du thermocouple en fonction de la température est linéaire, donc le four est bien étalonné.

V-5 Mesures de la caractéristique courant-tension

Par la méthode décrite précédemment nous avons effectué les mesures de conductivité sur l'échantillon référencé 3811 de niobate de lithium. C'est un échantillon congruent taillé sous forme de lames z, c'est-à-dire une lame de grandes dimensions suivant x et y. Cette configuration correspond à celle utilisée dans la réalisation de modulateurs électro-optiques. La conductivité est donc l'une des caractéristiques fondamentales à connaître avant son intégration dans les dispositifs.

La figure IV-8 représente les caractéristiques courant-tension pour les différentes températures.

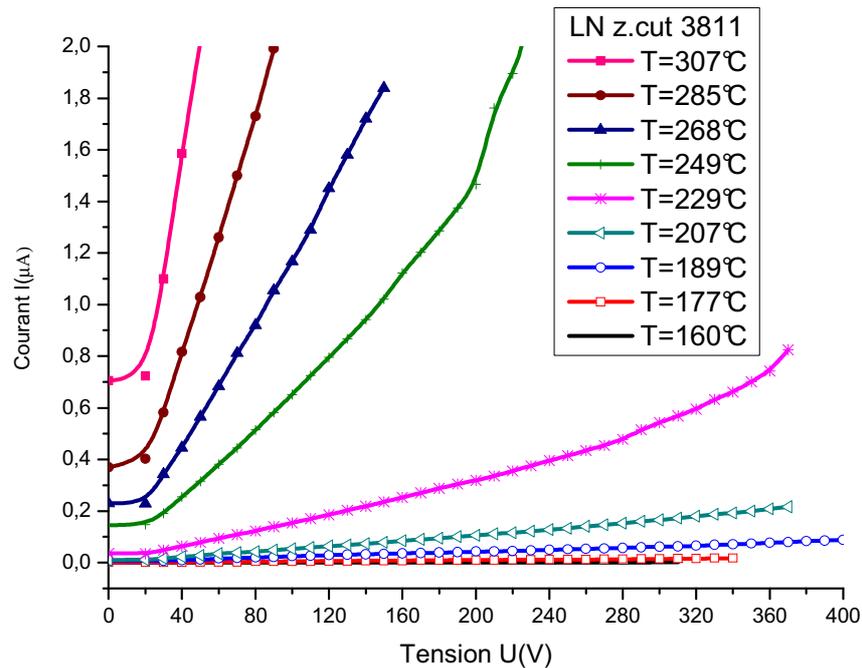


Figure IV-8 : Mesures courant-tension pour les différentes températures

Les tensions appliquées sont comprises entre 0 et 400 V. Les mesures ont été effectuées dans l'intervalle de température 25 à 300°C mais entre 25° et 160°C aucun courant n'a été détecté car l'apport d'énergie thermique est insuffisant pour que l'excitation des électrons vers la bande de conduction générant un courant soit détecté par notre système de mesures SMU et ce, malgré un fort champ électrique appliqué. A partir de 160°C on commence à mesurer les premiers courants en passant au-delà de la sensibilité de notre appareil.

Entre 160° et 207°C, le comportement pour chaque température, du courant en fonction de la tension appliquée est quasi-linéaire, par contre à partir de 229°C, on constate un début de non-linéarité.

Dans l'intervalle 200° à 300°C, la tension seuil correspondant à l'intersection de l'asymptote des courbes expérimentales obtenues pour différentes températures avec l'axe des abscisses (pour $I=0$) reste positionnée à $V_{\text{seuil}}=0$. Par contre, les réponses en courant de notre échantillon pour $V=0$ c'est-à-dire I_{initial} , augmentent avec la température ce qui se traduit par un mécanisme de conduction dans lequel les porteurs de charges sont libérés par une énergie d'activation thermique.

La figure VI-9 représente les caractéristiques courant-température pour les différentes tensions déduites des résultats expérimentaux précédents.

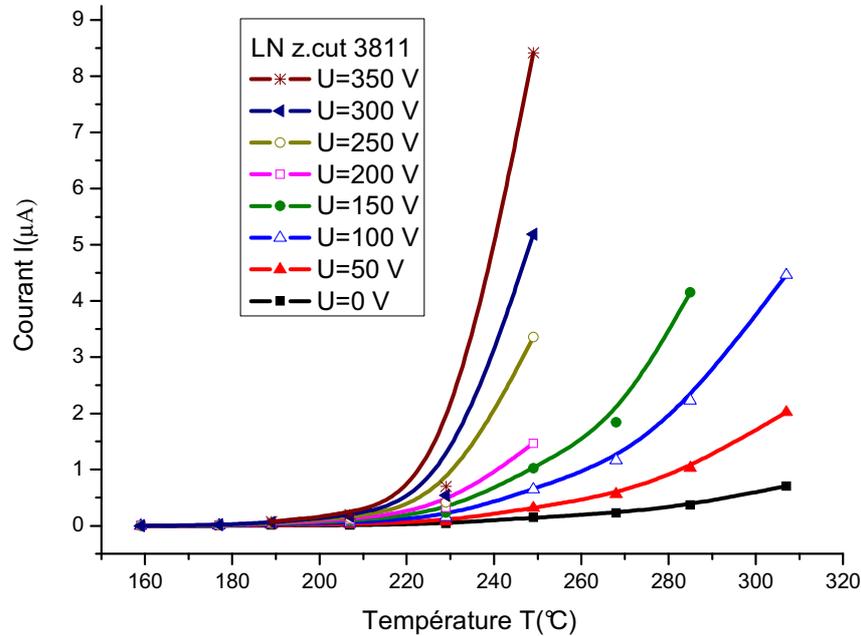


Figure VI-9 : Variation du courant avec la température pour les différentes tensions appliquées

On remarque que la relation courant-température n'est pas linéaire pour les différentes tensions appliquées, la température seuil est obtenue en traçant les asymptotes, celle-ci diminue au fur et à mesure que la tension appliquée augmente. On constate que la température nécessaire pour une activation thermique des électrons suffisante pour obtenir de la conduction se situe aux environs de 230°C.

A partir des courbes expérimentales VI-8 et VI-9, et de l'équation IV-12 nous avons ensuite représenté la variation de la conductivité en fonction de la température représentée par la figure VI-10

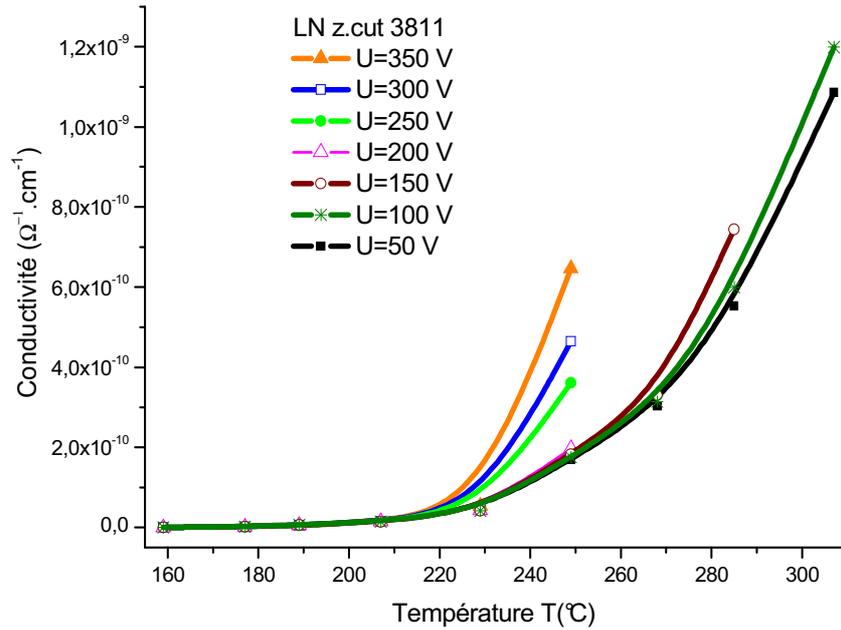


Figure VI-10 : Evolution de la conductivité électrique avec la température pour les différentes tensions appliquées

Le niobate de lithium LiNbO_3 étant un matériau fortement résistif, plus l'apport d'énergie thermique augmente, plus sa résistance diminue ; ce qui se traduit par une augmentation du courant électrique, et par conséquent une augmentation de conductivité.

La dépendance en température de la conductivité électrique dans l'intervalle 189° à 300°C s'obtient en traçant le logarithme népérien de la conductivité en fonction de l'inverse de la température à partir des valeurs de résistances obtenues pour chaque température, ce tracé est représenté par la figure VI-11

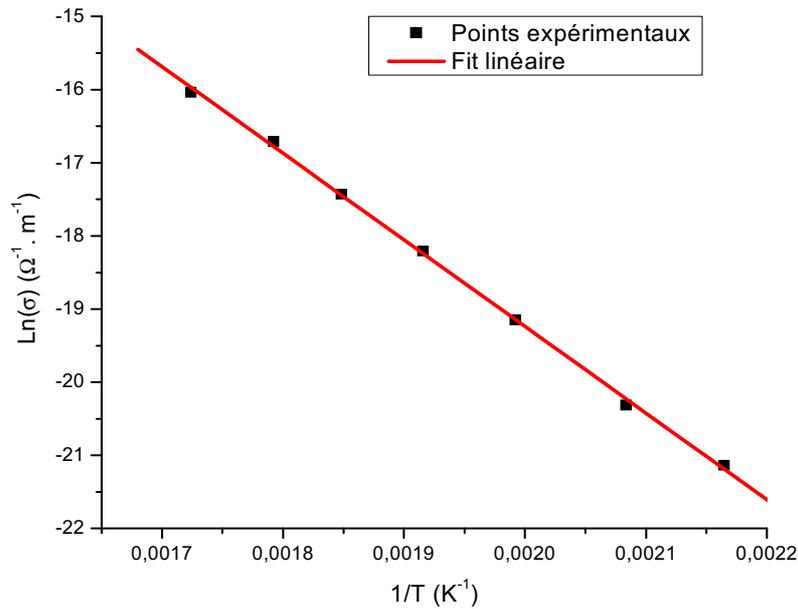


Figure VI-11 : Conductivité électrique dans l'intervalle de température 189°-300°C

La conductivité électrique obéit à la loi d'Arrhénius [10] :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_B T}\right) \quad (\text{IV-13})$$

Avec :

E_a est l'énergie d'activation du matériau

K_B : La constante de Boltzmann ($K_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$).

σ_0 : Une constante

T : La température absolue du matériau.

La pente du graphe ci-dessus nous permet de déterminer l'énergie d'activation, qui est l'énergie nécessaire fournie aux électrons de l'atome pour qu'il puisse franchir la barrière de potentiel séparant la bande de conduction, cette énergie d'activation vaut :

$$E_a = 1,031 \text{ eV} \quad (\text{IV-14})$$

Par extrapolation, et pour vérifier nos résultats par rapport à la littérature, la conductivité électrique à la température 600°K du LN est calculée par l'équation IV-13 :

$$\sigma = 2,29.10^{-9} \Omega^{-1}.cm^{-1} \quad (IV-15)$$

En comparaison avec la littérature [11] :

$$\sigma = 1,99.10^{-9} \Omega^{-1}.cm^{-1} \quad (IV-16)$$

On constate une différence dans nos résultats avec un écart d'environ 14% par rapport aux résultats de Mansigh [11]. Ceci ne montre pas une erreur expérimentale de l'un ou de l'autre mais peut être justifié par les variations de conductivité des différents cristaux de niobate de lithium dues aux possibles différences de compositions et d'impuretés présentes dans le cristal. En effet, Klauer et al montrent que l'énergie d'activation varie de 0,97 ($\sigma=8,59.10^{-9} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) à 1,17 eV ($\sigma=1,8.10^{-10} \Omega^{-1}.cm^{-1}$) pour un cristal de LN contenant du fer, donc on constate que la valeur calculée de E_a pour notre cristal (z. cut 3811) est bien à cette plage [12, 13].

VI- Etude du courant photovoltaïque du niobate de lithium

Le courant photovoltaïque, présenté dans le chapitre 3 est le courant le plus élevé dans le niobate de lithium en présence d'une illumination, sans champ électrique externe appliqué, lorsqu'on court-circuite deux faces opposées du cristal. Ce courant intervenant directement dans les propriétés de photoconduction et donc dans le processus d'endommagement, nous avons effectué des mesures sur le cristal congruent (étudié en conductivité) et dans une série de cristaux dopés zinc. Cette série a été choisie car elle présente une meilleure résistance au dommage optique.

VI-1 Montage expérimental

Pour mener à bien les mesures de courant photovoltaïque, nous avons réalisé le montage expérimental représenté par la figure VI-12

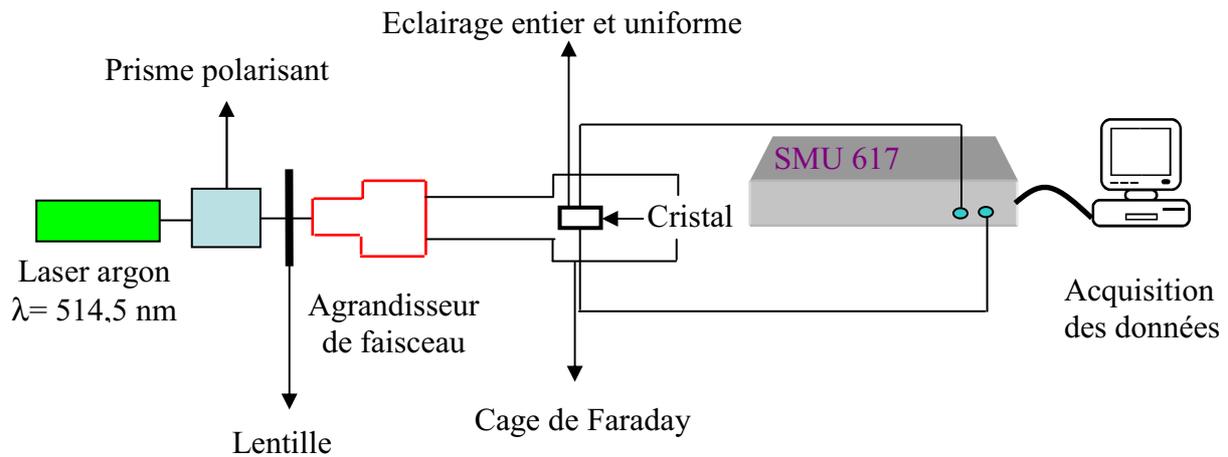


Figure IV-12 : Montage expérimental de mesure du courant photovoltaïque

L'illumination est réalisée avec un laser argon de longueur d'onde $\lambda=514,5$ nm. Cette lumière est polarisée ordinairement ou extraordinairement à la sortie du laser avec un prisme polarisant, puis agrandie à l'aide d'un agrandisseur de faisceau pour permettre un éclairage entier et uniforme de la face du cristal. Nous plaçons l'échantillon dans une cage de Faraday afin d'éviter les perturbations électromagnétiques nuisibles à la qualité du rapport du signal/bruit (les courants mesurés sont relativement faibles), la seule ouverture de la cage étant celle laissant passer le faisceau laser. Le cristal est placé sur un porte-échantillon isolant que l'on peut fixer aisément dans la cage de Faraday. Le contact entre les faces du cristal et les câbles véhiculant le courant électrique produit, se fait avec de la laque d'argent.

La mesure des courants produits est réalisée avec un Keithley 617 pouvant mesurer des courants de l'ordre de 0,1 fA et l'acquisition des données se fait à l'aide d'un ordinateur.

Les mesures se déroulent en trois étapes :

- Aucune illumination n'est appliquée au cristal.
- Illumination du cristal (présence de l'effet photovoltaïque).
- Arrêt de l'illumination.

VI-2 Mesure préliminaire : Détermination de la densité lumineuse du faisceau laser

Pour effectuer la mesure du courant photovoltaïque, nous avons besoin de connaître la densité de puissance d'illumination incidente sur notre cristal. Cette densité de puissance d'illumination du laser est définie comme étant le rapport de la puissance d'illumination par la

surface du faisceau laser au niveau du cristal. Pour évaluer cette surface, il faut connaître la taille du faisceau au niveau de l'échantillon.

Pour mesurer la taille du faisceau laser au niveau du cristal étudié, nous avons utilisé la méthode dite « *Méthode de couteau* » ou « *Knife edge technique* » qui consiste à translater transversalement au faisceau laser, une lame de rasoir jusqu'à empêcher totalement le passage du faisceau. Pour chaque position de la lame et pour chaque distance de la lentille au couteau, une mesure de puissance est effectuée avec un puissance-mètre, la lame est translaturée perpendiculairement au faisceau sur une translation motorisée [14].

Le faisceau s'élargit sous l'effet de la diffraction, il n'existe qu'une position pour laquelle le rayon (diamètre) est minimum, et cette position correspond au col ou taille (waist) du faisceau.

Dans un plan situé à une distance z du col, le rayon du faisceau $\omega(z)$ varie de manière hyperbolique (voir figure IV-13) suivant la relation [15] :

$$\omega(z) = \omega_0 \left[1 + \left(\frac{M^2 \lambda z}{\pi \omega_0^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{IV-17})$$

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{n} \quad (\text{IV-18})$$

Avec :

λ : La longueur d'onde du faisceau dans un milieu d'indice n

λ_0 : La longueur d'onde dans le vide

M : Le facteur de qualité du faisceau (dans le cas d'un faisceau idéal $M^2=1$, et dans le cas réel $M^2 > 1$)

ω_0 : Le waist du faisceau.

Le rayon de courbure du faisceau laser est donné par l'expression suivante :

$$R(z) = z \left[1 + \left(\frac{\pi \omega_0^2}{M^2 \lambda z} \right)^2 \right] \quad (\text{IV-19})$$

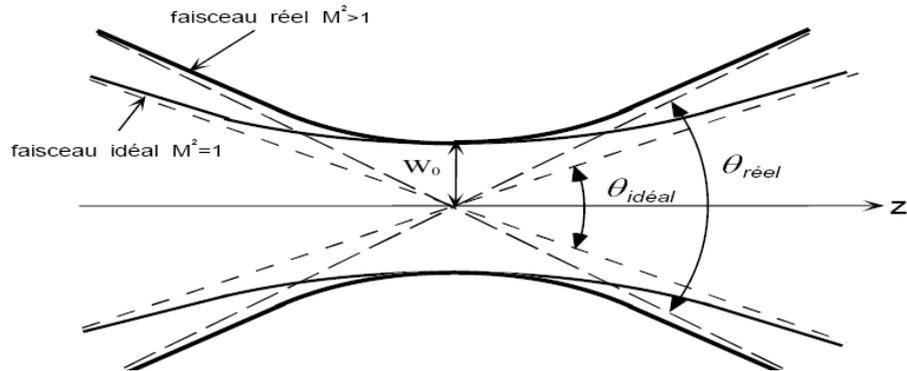


Figure IV-13 : Propagation d'un faisceau gaussien suivant l'axe z

Pour un laser argon émettant un faisceau lumineux de longueur d'onde 514,5 nm, l'évolution de la puissance mesurée en fonction de la position de la lame du rasoir est représentée par la figure VI-14 :

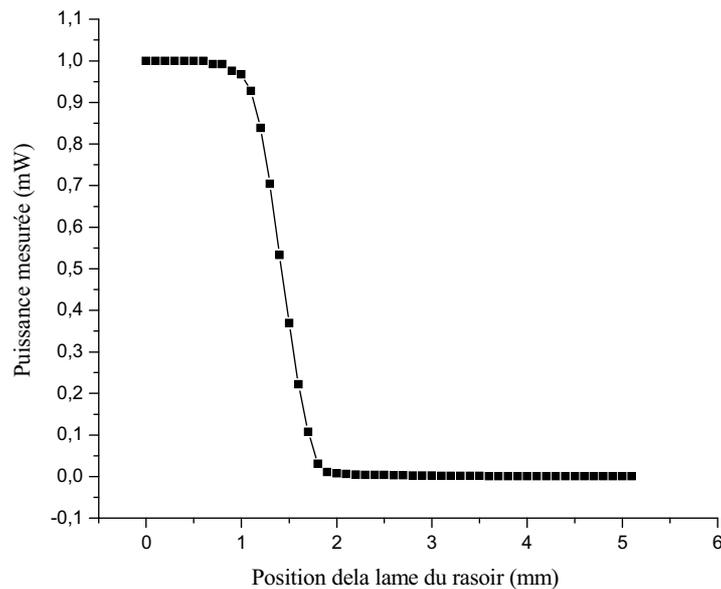


Figure IV-14 : Puissance lumineuse en fonction de la position de la lame du rasoir

En différenciant cette courbe de puissance lumineuse, on obtient une distribution gaussienne d'intensité normalisée à 1. Le diamètre du faisceau est obtenu en faisant la

différence entre les deux positions correspondantes à l'intersection entre la gaussienne et la droite d'équation $1/e^2$ (voir figure VI-15) :

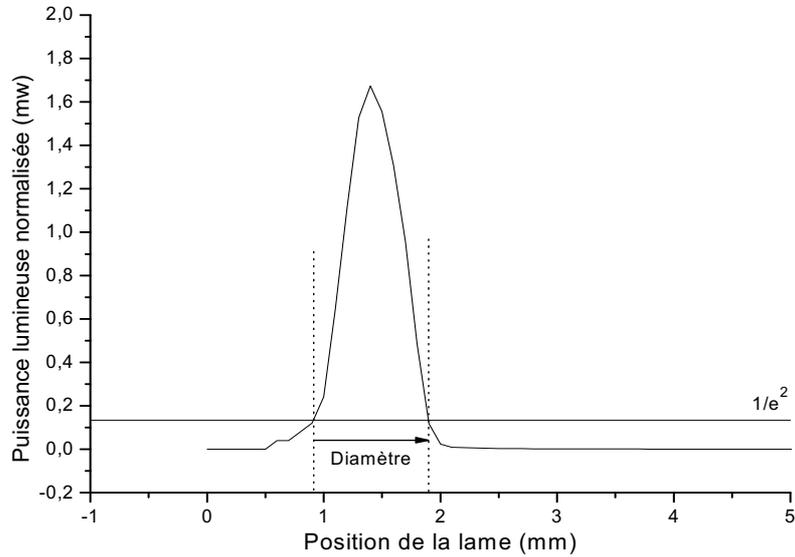


Figure IV-15 : Distribution gaussienne de la puissance lumineuse en fonction de la position de la lame

Les diamètres du faisceau laser ont été mesurés suivant plusieurs positions de la lame, l'évolution du rayon en fonction de la distance de la lame est représentée par la figure VI-16 :

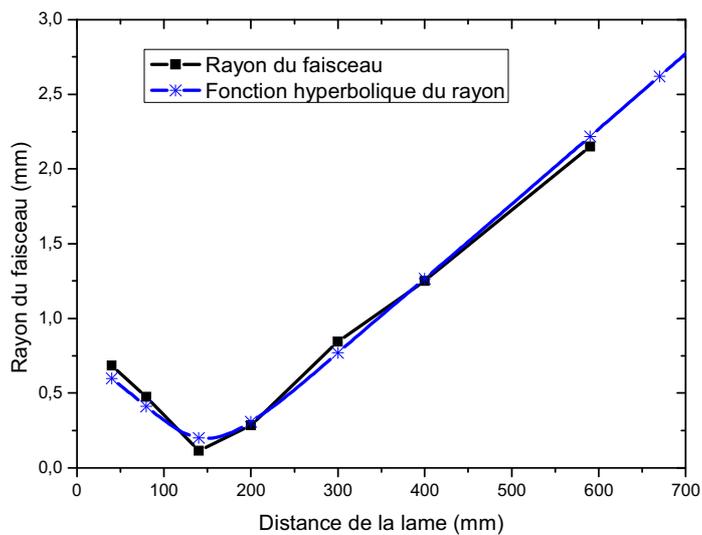


Figure IV-16 : Evolution du rayon de faisceau en fonction de la distance de la lame

Dans notre montage expérimental, le cristal sur lequel on réalise nos mesures, se trouve à une distance de 67 cm de la lentille, donc le rayon du faisceau au niveau de l'échantillon est calculé par extrapolation de la figure VI-16, soit :

$$R = 2,621 \text{ mm} \quad (\text{IV-20})$$

VI-3 Mesure de la réponse en courant en fonction de la puissance laser incidente

Maintenant que la densité de puissance lumineuse reçue par le cristal peut-être définie grâce à la taille du faisceau, nous pouvons effectuer les mesures du courant photovoltaïque. Pour illustrer ces mesures, je présente dans les figures VI-17 et VI-18 les résultats obtenus dans le cristal congruent en polarisation ordinaire et extraordinaire montrant le courant enregistré aux bornes du cristal en fonction du temps pour différentes puissances d'illumination. La première partie de la réponse est enregistrée suite au démarrage de l'illumination qui est ensuite stoppée, dans une deuxième partie après 1000 secondes.

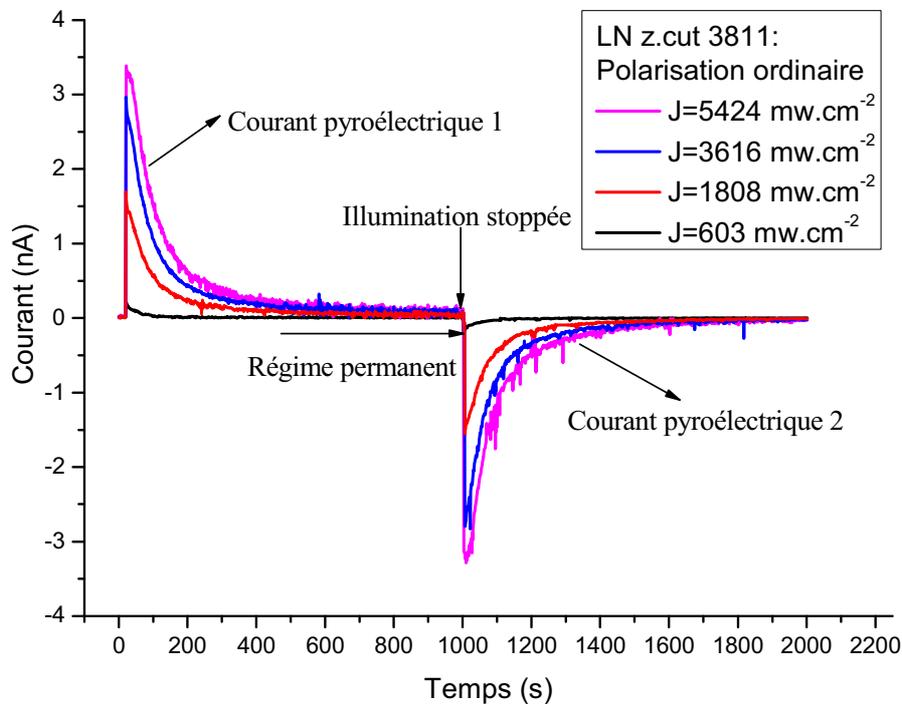


Figure IV-17 : Réponse en courant du cristal (polarisation ordinaire)

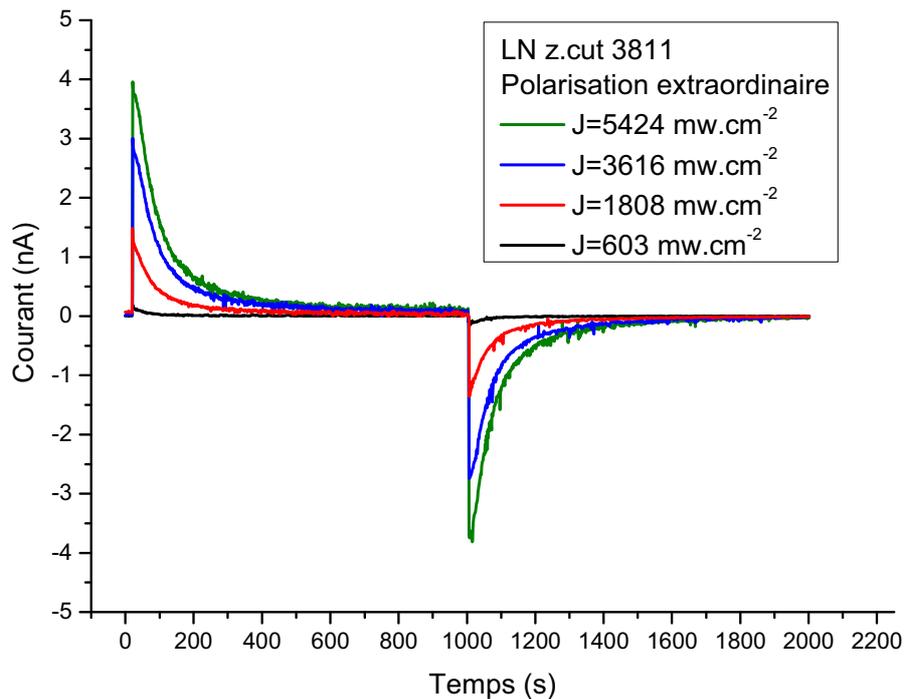


Figure IV-18 : Réponse en courant du cristal (polarisation extraordinaire)

Les courbes ont toutes la même allure quelque soit le cristal étudié. On constate tout d'abord, une brusque élévation du courant suivi par une décroissance de type exponentielle. Ce pic est attribué à l'effet pyroélectrique généré par l'illumination. Aux temps longs d'illumination, nous n'avons plus que le courant photovoltaïque en présence. Ce phénomène est confirmé dans la deuxième partie de la courbe où l'arrêt de l'illumination provoque une deuxième variation brusque de la température et génère à nouveau le courant pyroélectrique inverse. Aux temps longs, sans illumination, le courant retombe à zéro.

Pour une puissance d'illumination donnée, tous les cristaux de LN se comportent comme le montrent les figures VI-17 et VI-18 à une échelle plus ou moins importante. Les courants photoinduits par effet photovoltaïque sont très faibles (de l'ordre de nA). Nous remarquons une augmentation de ces courants avec la densité de puissance lumineuse qui augmente quand le pic du courant pyroélectrique est lui-même important du fait de l'échauffement du cristal.

Le processus mis en œuvre peut être interprété de la façon suivante : Au moment où l'illumination est appliquée, la lumière absorbée par le cristal provoque un changement de température de ce dernier, ce qui produit un pic de courant pyroélectrique transitoire

correspondant en même temps au courant pyroélectrique et au courant photovoltaïque qui est faible devant le premier.

La relaxation de cette température se traduit ensuite par une chute du courant pyroélectrique qui s'annule dans le régime permanent, alors seul le courant photovoltaïque est présent. Dès que l'illumination est coupée, il apparaît une nouvelle fois un courant pyroélectrique de signe opposé au précédent, ceci s'explique par un refroidissement du cristal. L'évolution du courant photovoltaïque peut alors être calculée, aux temps longs de l'illumination en fonction de l'intensité incidente sur le cristal. Les figures VI-19, VI-20 et VI-21 représentent la densité du courant photovoltaïque en régime permanent en fonction de la densité de puissance de l'illumination en polarisations ordinaire et extraordinaire pour les cristaux LN z.cut 3811, LN 7,5 % ZnO et LN 1,95 % ZnO.

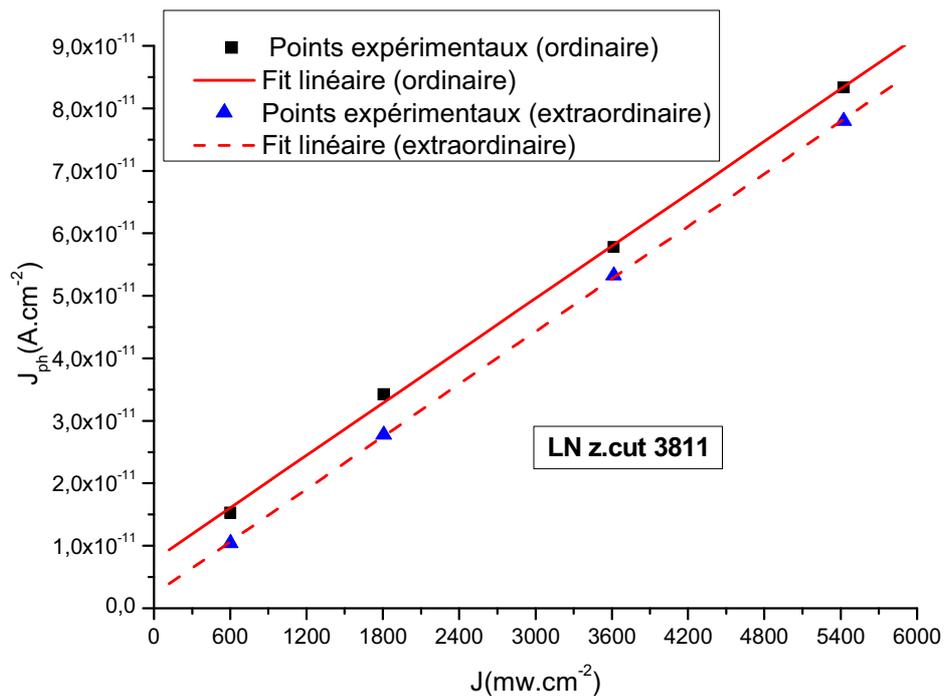


Figure IV-19 : Densité de courant photovoltaïque en fonction de la densité d'illumination pour le cristal LN z.cut 3811

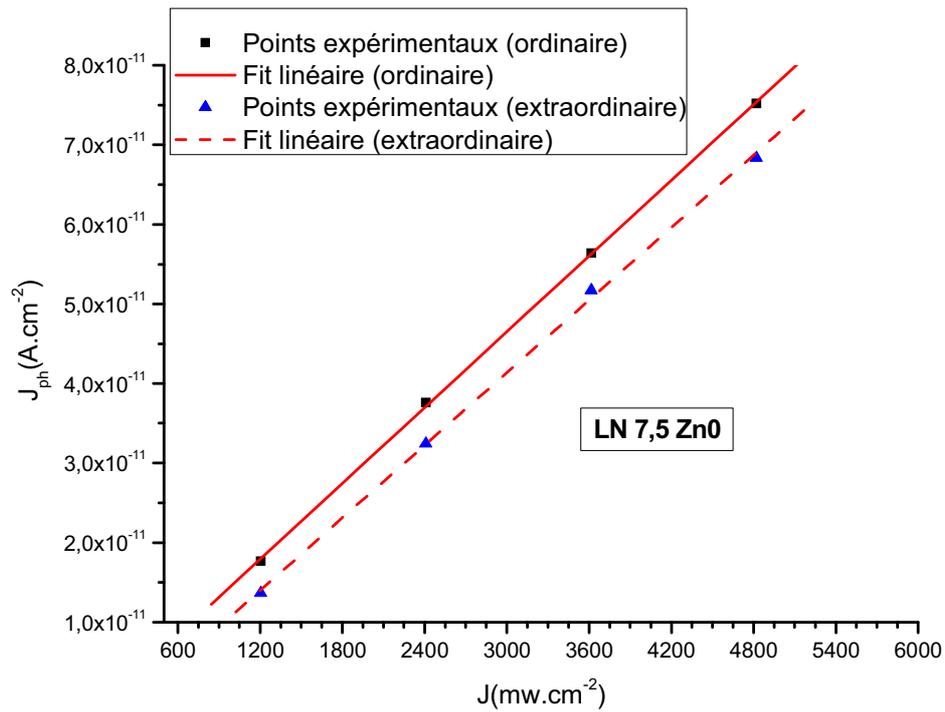


Figure IV-20 : Densité de courant photovoltaïque en fonction de la densité d'illumination pour le cristal LN 7,5% ZnO

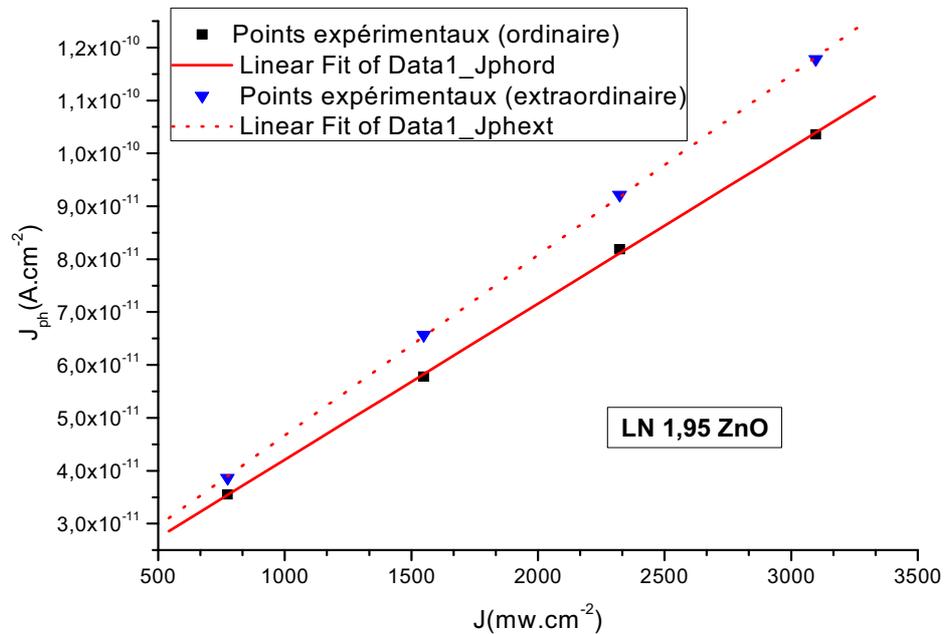


Figure IV-21 : Densité de courant photovoltaïque en fonction de la densité d'illumination pour le cristal LN 1,95% ZnO

VI-4 Calcul des coefficients photovoltaïques des cristaux de LN

Les pentes des graphes nous fournissent directement les coefficients photovoltaïques β_{ord} et β_{ext} pour les polarisations ordinaire et extraordinaire à la longueur d'onde 514,5 nm, ces valeurs des coefficients photovoltaïques obtenus pour les différents cristaux sont présentés par le tableau VI-5 :

Cristal étudié	β_{ord} (V^{-1})	β_{ext} (V^{-1})
LN 3811 z	$1,39598.10^{-11}$	$1,40123.10^{-11}$
LN 1,95% ZnO	$2,94918.10^{-11}$	$3,40759.10^{-11}$
LN 7,5% ZnO	$1,58801.10^{-11}$	$1,5209.10^{-11}$

Tableau VI-5 : Coefficients photovoltaïques pour les cristaux de LN

Nous représentons ensuite sur la courbe VI-22 la variation du coefficient photovoltaïque en fonction de la concentration de zinc des cristaux sachant que la concentration de zinc pour le LN 3811 z est égale à 0.

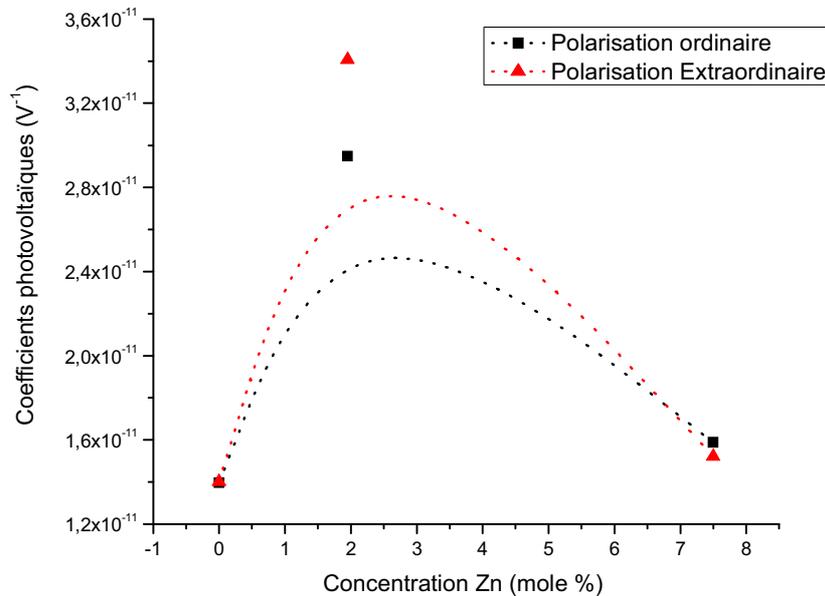


Figure IV-22 : Variation du coefficient photovoltaïque avec la concentration de zinc dans le cristal
(Les lignes servent uniquement de guide)

A l'analyse de cette courbe, on constate que la polarisation n'a pas d'influence significative sur nos résultats des coefficients photovoltaïques, excepté pour le LN 1,95% ZnO où l'écart représente 14% environ pour les deux types de polarisation à cette même concentration de zinc.

Nous pouvons constater que les résultats des coefficients photovoltaïques en fonction de la concentration en zinc que j'ai obtenus dans cette étude présentent le même comportement que les coefficients électro-optiques en fonction de la concentration en zinc. Cette dépendance a été expliquée par un changement du processus de compensation de charge dans les cristaux de niobate de lithium lorsqu'on augmente la concentration du dopant.

La figure VI-23 montre que la variation des coefficients électro-optiques r_c et r_{22} avec la concentration de zinc sont très élevées. Ces mesures sont néanmoins fiables à cause de l'exactitude des mesures [16]. La dépendance générale des concentrations est presque égale pour les deux coefficients électro-optiques, une diminution énorme est observée pour l'échantillon 3% Zn par rapport à celui non dopé ($[Zn]=0$), suivie d'une brusque élévation des coefficients avec la concentration de zinc pour atteindre le maximum à la concentration de zinc à 6,4%. Ce comportement peut être expliqué par la polarisabilité électronique et ionique du niobium qui contribue de façon moindre au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration du dopant puis à la déformabilité des octaèdres d'oxygène autour du niobium qui diminue pour les concentrations élevées du dopant zinc qui a tendance à rigidifier la structure cristalline [17]. Les modifications apportées par le zinc peuvent ainsi être considérées une modification de la concentration de niobium et de lithium dans la structure cristalline du niobate de lithium comme dans le cas des cristaux purs lors d'un changement de composition de la congruente à stœchiométrique. Pour les basses concentrations de zinc (< 2 à 3 mol% Zn), le nombre total de lacunes passe par un minimum de même que le nombre d'ions niobium en site lithium, c'est à dire un minimum des antisites. Un modèle basé sur des études Raman et des mesures de densité [18], a montré que cette valeur seuil correspond à un passage par zéro du nombre d'antisites et de fait un changement de mode d'incorporation du dopant, principalement dans le site lithium jusqu'à la deuxième composition seuil aux environs de 7 mol% pour Zn. Donc, au delà du premier seuil, il y a une augmentation à nouveau du nombre total de lacunes pour assurer la compensation de charges, principalement faite par une augmentation des lacunes de lithium jusqu'au maximum aux alentours de 7 mol%.

Les antisites forment les pièges pour les porteurs de charges photo-excités c'est à dire les électrons dans le niobate de lithium. La photoconductivité étant inversement proportionnelle au nombre de ces pièges, c'est à dire les antisites, il y a dans cette première zone de basse concentration, une diminution des antisites qui fera apparaître ainsi un accroissement de la photoconductivité entraînant une diminution de la photoréfraction [19]. A chaque concentration seuil, il se manifeste un changement de signe dans l'évolution des propriétés optiques du niobate de lithium dopé zinc tels qu'un changement de comportement des indices de réfraction, de l'absorption infrarouge,... Pour les concentrations élevées de zinc, une nouvelle diminution des coefficients électro-optiques est également observée.

Nos résultats ne portent que sur deux cristaux dopés zinc comparés à un cristal congruent pur (non-dopé). Les concentrations de dopants dans les cristaux que nous avons testés sont pour l'un proche du premier seuil et pour le second proche du deuxième seuil. Ainsi, la courbe de la figure IV-22 n'est qu'un guide pour les yeux. Il aurait fallu disposer d'un plus grand nombre d'échantillons pour établir correctement la dépendance des coefficients photovoltaïques avec la concentration en zinc. On peut évidemment regretter ce fait mais ces mesures pourront être reprises par la suite de ma thèse. Malgré cela, nous avons pu montrer que le comportement observé correspond bien à ce que les modèles de structures cristallines [18] et les modèles de conduction basés sur la notion de pièges [19] prédisent.

Finalement, les mesures que j'ai faites et l'analyse des résultats reportés dans ce paragraphe apportent la connaissance nouvelle de la photoconductivité pour deux cristaux se trouvant quasiment aux valeurs seuil.

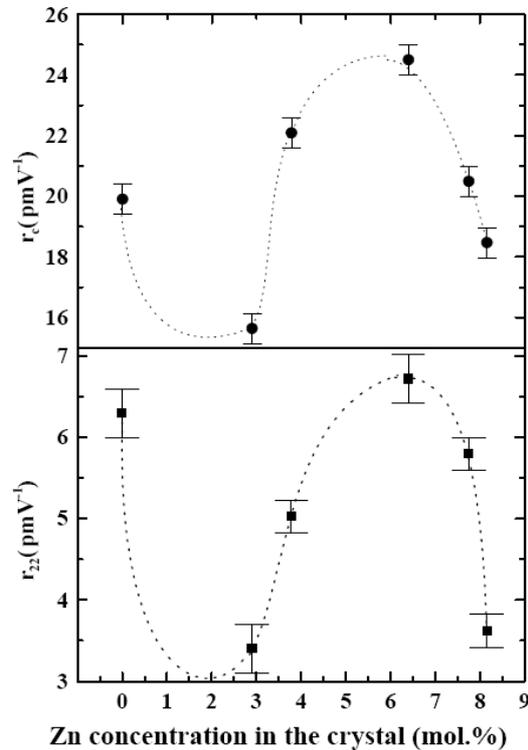


Figure IV-23 : Variation des coefficients électro-optiques avec la concentration de zinc dans le cristal

VII- Etude de la photoconductivité du niobate de lithium

Le courant photovoltaïque mesuré précédemment est obtenu lorsque l'ensemble du cristal est illuminé. Dans le cas d'une propagation laser, généralement qu'une faible partie du cristal est illuminé donnant naissance à des phénomènes de conduction locaux. La technique de mesure que je présente dans ce chapitre permet de mesurer la photoconductivité sans passage par la détermination d'une grandeur intermédiaire. Cette propriété, la photoconductivité est importante car elle est directement liée à l'endommagement photoréfractif (optique) des matériaux soumis à un flux lumineux. La photoconductivité est une propriété fondamentale complémentaire de la conductivité (appelée également dans les systèmes et dispositifs optiques la conductivité d'obscurité ou dark conductivity), indispensable à connaître dans les matériaux destinés à l'optoélectronique. La détermination de la photoconductivité dans nos échantillons a fait l'objet d'un travail très important pendant mon séjour au laboratoire LMOPS à Metz. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre les mesures sont temporellement longues et délicates, elles ont été faites sur les deux

séries d'échantillons de niobate de lithium dopés fer. La configuration optogéométrique nécessaire pour ces mesures correspondant à un plan de polarisation contenant l'axe z du cristal ne nous a pas permis d'étudier les autres échantillons présentés en début du chapitre. En effet pour les mesures électriques, nous avons besoin d'enregistrer le courant suivant l'axe optique z, alors que dans les mesures optiques, cet axe devait être dans le plan de la polarisation, soit à 90° de l'orientation précédente.

VII-1 Montage expérimental

Pour mener à bien les mesures de la photoconductivité, nous avons réalisé le montage expérimental représenté par la figure VI-24 :

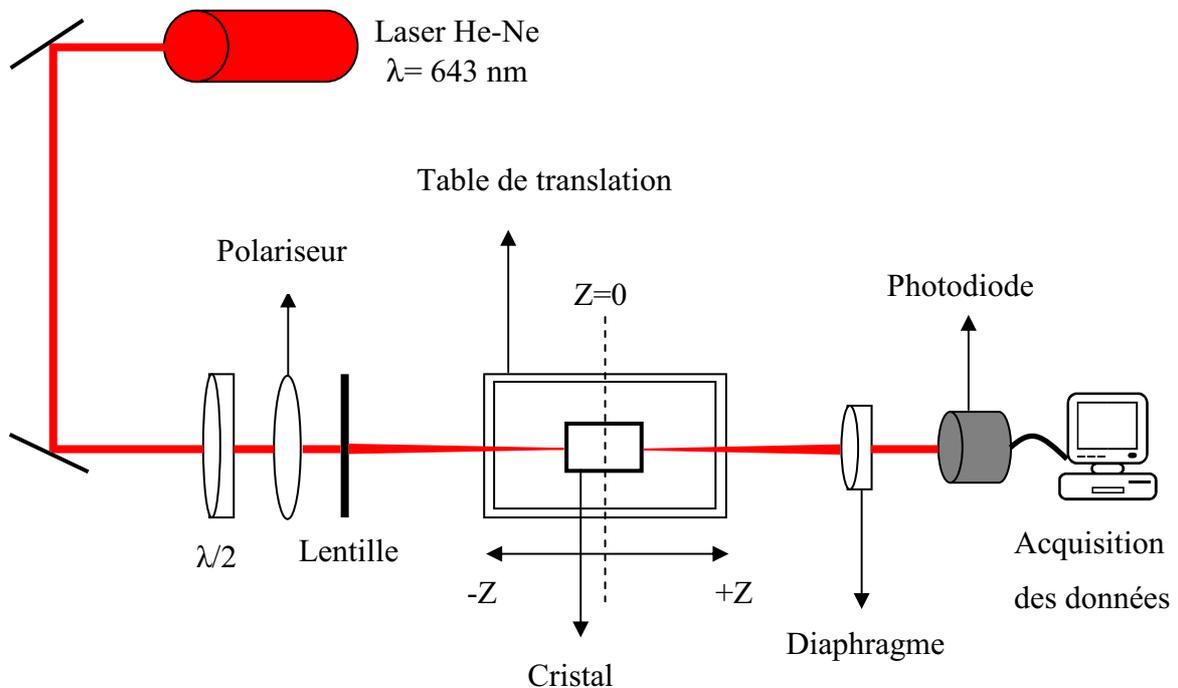


Figure VI-24 : Montage expérimental de mesure de la distorsion du faisceau

Les éléments constituant notre montage expérimental sont :

- Un laser Hélium-Néon de puissance 65 mW dont le faisceau est focalisé à l'entrée du cristal.
- Un miroir métallique circulaire de diamètre 25,4 mm avec une réflectivité supérieure à 85 % dans le visible.

- Une lame demi-onde est insérée avec les axes de 45° de la polarisation d’entrée afin d’avoir une polarisation circulaire, grâce à cette lame un polariseur est inséré permettant d’avoir un faisceau de polarisation ordinaire ou extraordinaire de même intensité.
- Une lentille biconvexe de diamètre 25,4 mm et de focale 200 mm.
- Une platine porte échantillon 2 axes et 3 rotations, sur cette table est fixé un porte-échantillon qui nous permet de faire varier avec précision la position z du cristal autour du point focal de la lentille ($z=0$), cette platine de translation est pilotable par un ordinateur.
- Un diaphragme ou micro-trou de diamètre 0,5 mm qui nous permet de se positionner à la moitié de la puissance transmise.
- Une photodiode en silicium avec système de détection amplifié à gain réglable de surface 15 mm², elle permet la mesure des intensités transmises des deux composantes de la polarisation. L’ensemble est contrôlé par un ordinateur avec un programme développé sous Labview.

VII-2 Mesure préliminaire : Taille du faisceau

La taille du faisceau laser ($\lambda=643$ nm) est déterminée par la même technique utilisée pour la mesure du courant photovoltaïque (méthode de couteau). Les diamètres du faisceau laser ont été mesurés suivant plusieurs positions de la lame (focale). Ces positions ont été repérées à l’aide d’une table de translation micrométrique (Newport Micro-Contrôle) donnant une précision maximale sur le déplacement (0,01mm) pour une course totale de 150 mm.

Le rayon du faisceau laser au niveau du cristal correspondant à la position du waist du faisceau gaussien et étant la référence $z=0$ de notre montage a été trouvé égale à :

$$R = 0,07 \text{ mm} = 70 \text{ } \mu\text{m} \quad (\text{IV-21})$$

VII-3 Mesure préliminaire : Détermination de la densité lumineuse du faisceau laser

Avec le montage décrit précédemment, nous avons mesuré la distorsion d’un faisceau laser polarisé suivant l’axe optique des cristaux avec une longueur d’onde $\lambda=643$ nm, lorsque celui-ci traverse un échantillon dopé fer pour onze différentes valeurs de densité de puissance, normalement et pour tous les échantillons. Dans certains échantillons la distorsion est

tellement importante et rapide, que le système d'acquisition nous oblige à ne pas prendre en compte la réponse pour les hautes puissances.

Les différentes densités de puissance au point focal utilisées sont représentées par le tableau VI-6, la variation est obtenue par insertion de différentes lames absorbantes sur le trajet du faisceau.

Couples de lames	Puissance du laser (mW)	Densité de puissance d'illumination (W.cm^{-2})
P1P1	56	363,96724
P2P1	42,4	275,5752
P3P1	17	110,49006
P4P1	13,9	90,34187
P4P3	6,46	41,98622
P4P4	5,27	34,25192
P4P5	1,37	8,9042
P5P1	0,614	3,99064
P5P3	0,284	1,84583
P5P4	0,232	1,50786
P5P5	0,06	0,38996

Tableau VI-6 : Densités de puissance d'illumination en fonction de la puissance laser

VII-4 Mesure de l'endommagement optique

Afin d'illustrer la partie expérimentale, des résultats expérimentaux bruts sont représentés en fonction du temps dans les quatre figures suivantes, classées en fonction des traitements post-croissances des échantillons pour une densité de puissance égale à 42 W/cm^2 . Dans chaque figure sont représentées les réponses des deux cristaux de la série LN3 et LN5 respectivement.

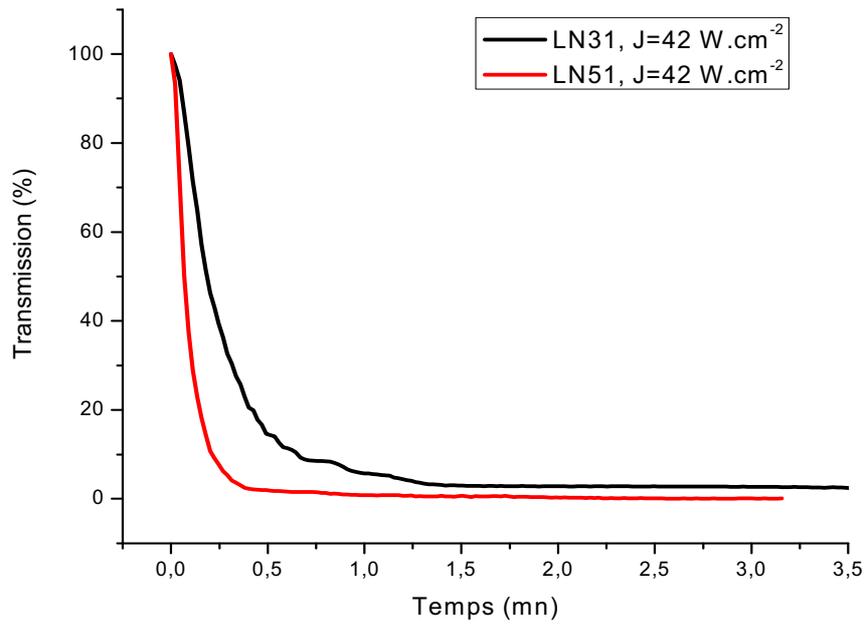


Figure VI-25 : Mesure de la distorsion du faisceau en fonction de la durée d'illumination des cristaux LN31 et LN51

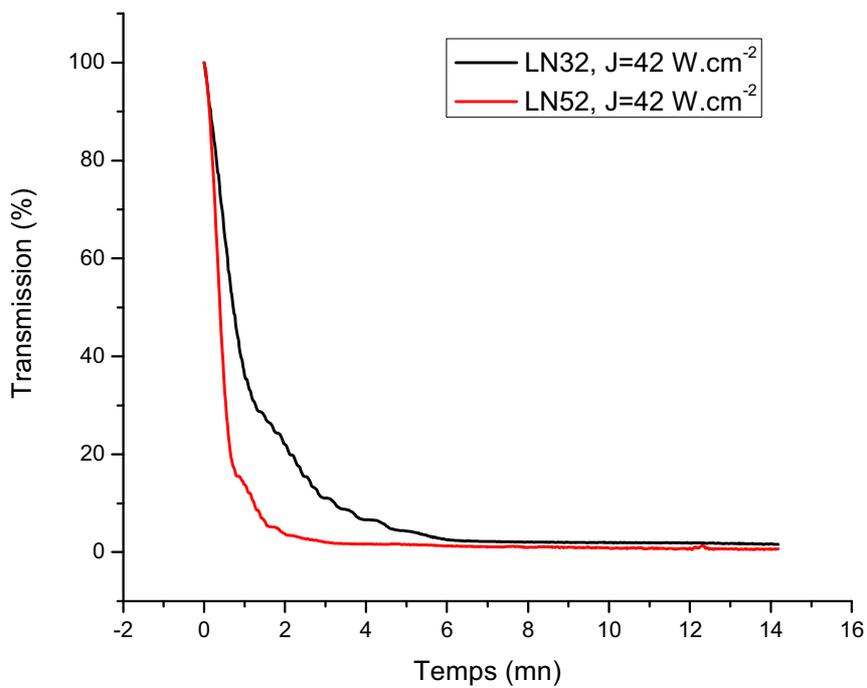


Figure VI-26 : Mesure de la distorsion du faisceau en fonction de la durée d'illumination des cristaux LN32 et LN52

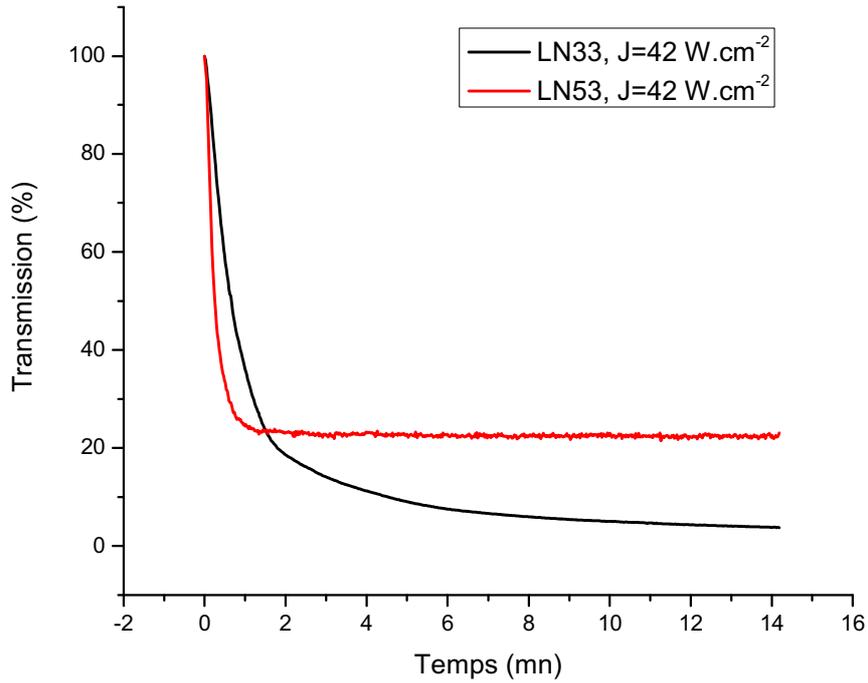


Figure VI-27 : Mesure de la distorsion du faisceau en fonction de la durée d'illumination des cristaux LN33 et LN53

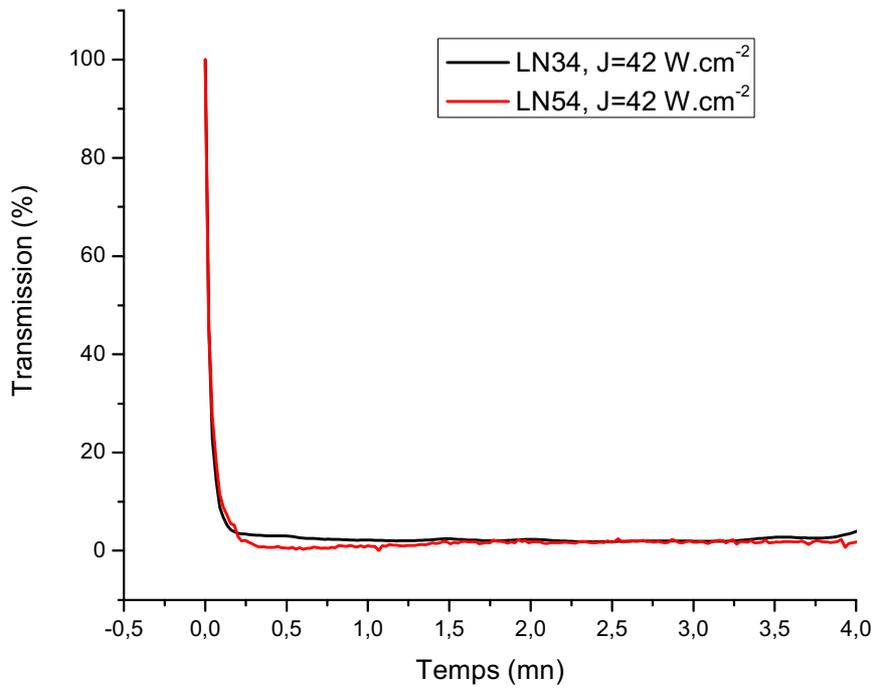


Figure VI-28 : Mesure de la distorsion du faisceau en fonction de la durée d'illumination des cristaux LN34 et LN54

Lors d'une première analyse qualitative de ces résultats expérimentaux, nous pouvons voir que le temps de réponse des cristaux dépend directement de la concentration absolue en fer et que les cristaux ayant la plus forte concentration en fer possèdent un temps de réponse plus court.

Dans les figures suivantes, je représente la dépendance temporelle de la transmission pour les cristaux d'une même série.

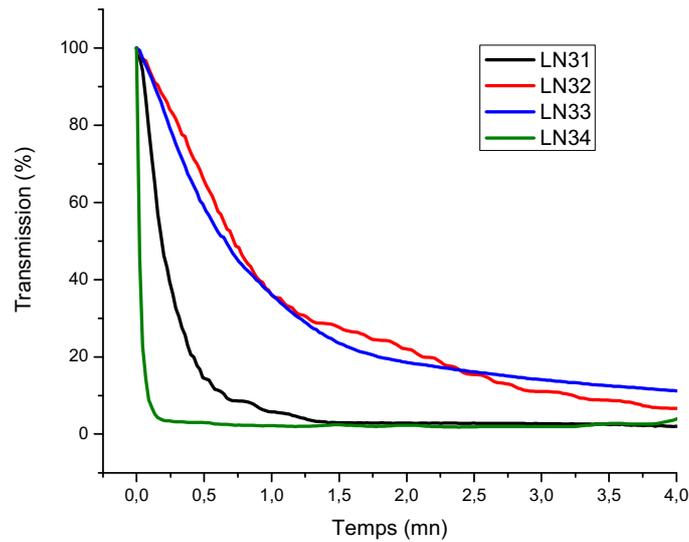


Figure VI-29 : Mesure de la distorsion du faisceau pour la série n°1 des cristaux de LN

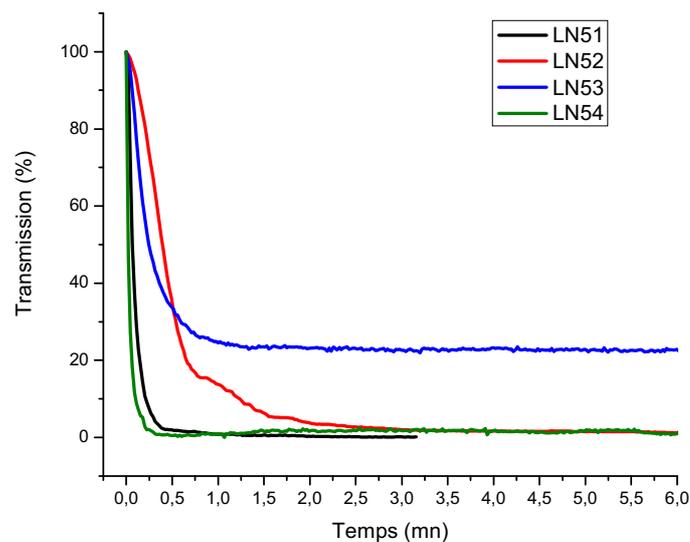


Figure VI-30 : Mesure de la distorsion du faisceau pour la série n°2 des cristaux de LN

Les deux figures VI-29 et VI-30 montrent que les échantillons sans traitement et réduits possèdent une plus forte défocalisation que pour les cristaux oxydés. Les comportements des cristaux oxydés pendant 5h ne sont pas aussi bien définis que pour les autres cristaux, on peut en conclure que ce traitement n'est pas satisfaisant. En effet, il laisse dans le cristal un grand nombre de défauts électroniquement mal définis car pas entièrement oxydés.

On peut également constater sur ces courbes que les cristaux oxydés pendant 10h possèdent la plus faible variation aux temps longs de l'intensité transmise ce qui signifie un moins grand endommagement. Par contre pour les trois autres cristaux de chaque série, l'intensité finale transmise est la même montrant un taux d'endommagement identique pour ces cristaux même si la dynamique n'est pas la même (temps courts). On peut d'ores et déjà conclure de cette analyse quantitative que l'absorption n'est pas responsable de l'endommagement car les trois cristaux présentant le même seuil d'endommagement aux (temps longs) ont des absorptions nettement différentes comme nous l'avons vu au paragraphe IV de ce chapitre (Figure IV.1 et IV.2)

VII-5 Calcul de la photoconductivité

La valeur de la photoconductivité a été calculée en utilisant l'équation (IV-22) à partir des résultats expérimentaux de la distorsion du faisceau laser tels que représentés dans les figures ci dessus.

$$\sigma_{ph} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\tau} \quad (IV-22)$$

Avec :

ε : La constante diélectrique du LiNbO₃ ($\varepsilon=30$) [20]

ε_0 : La permittivité du vide ($\varepsilon_0= 8,854. 10^{-12}$)

τ : Le temps de relaxation caractéristique (s)

Les figures suivantes illustrent la variation de la photoconductivité des différents échantillons (faiblement réduits, oxydés et réduits) en fonction de la densité de puissance d'illumination.

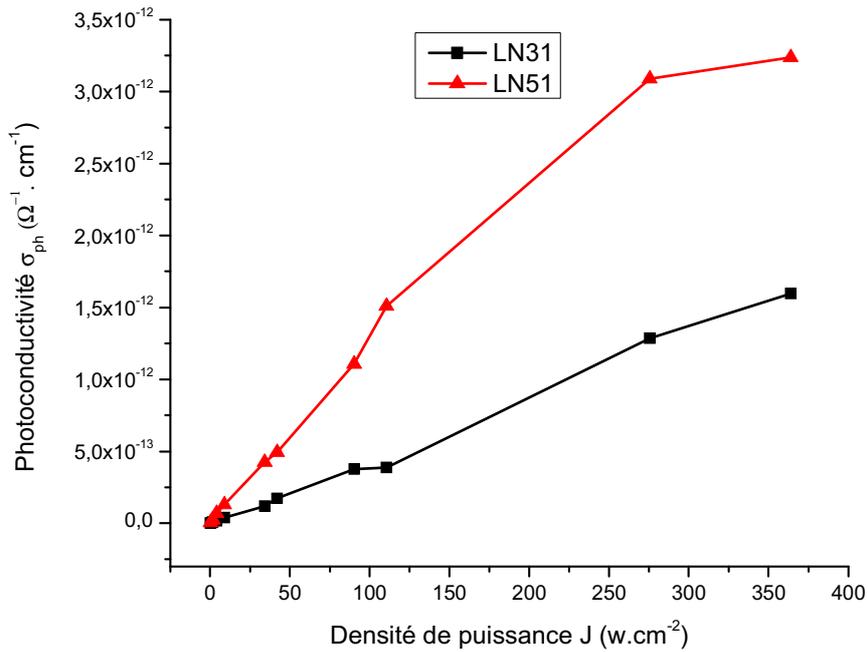


Figure VI-31 : Variation de la photoconductivité avec la densité de puissance d'illumination pour les cristaux LN31 et LN51

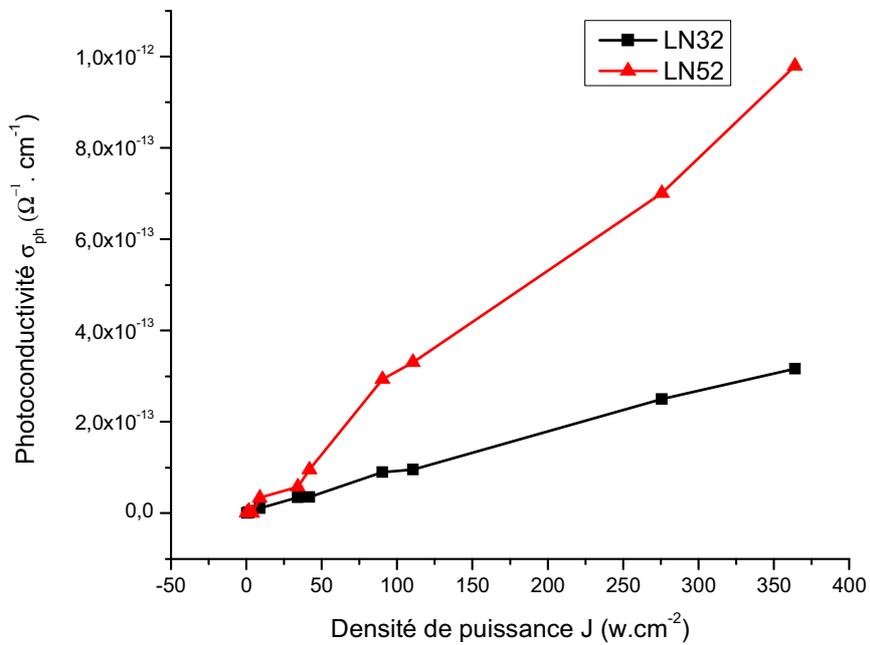


Figure VI-32 : Variation de la photoconductivité avec la densité de puissance d'illumination pour les cristaux LN32 et LN52

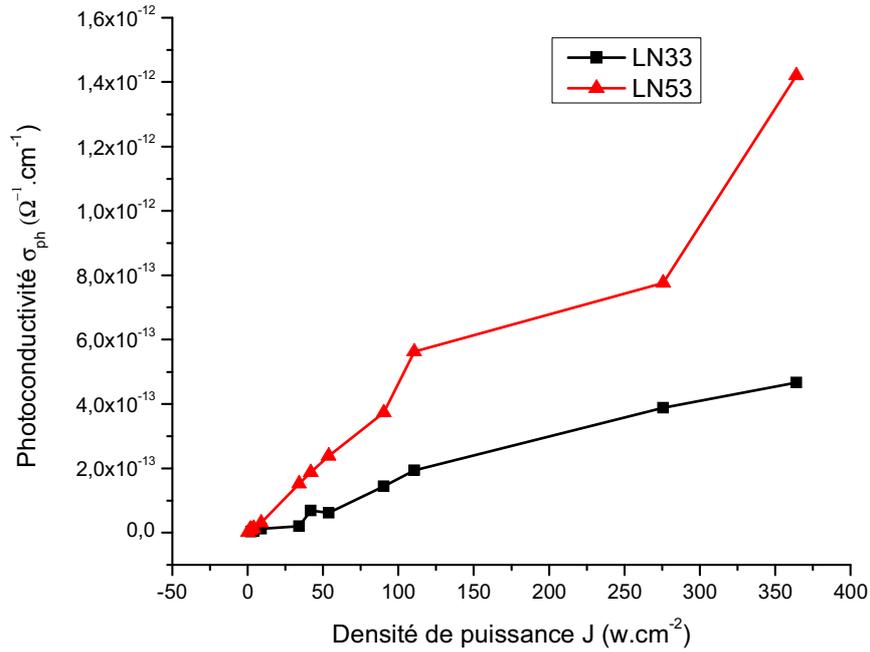


Figure VI-33 : Variation de la photoconductivité avec la densité de puissance d'illumination pour les cristaux LN33 et LN53

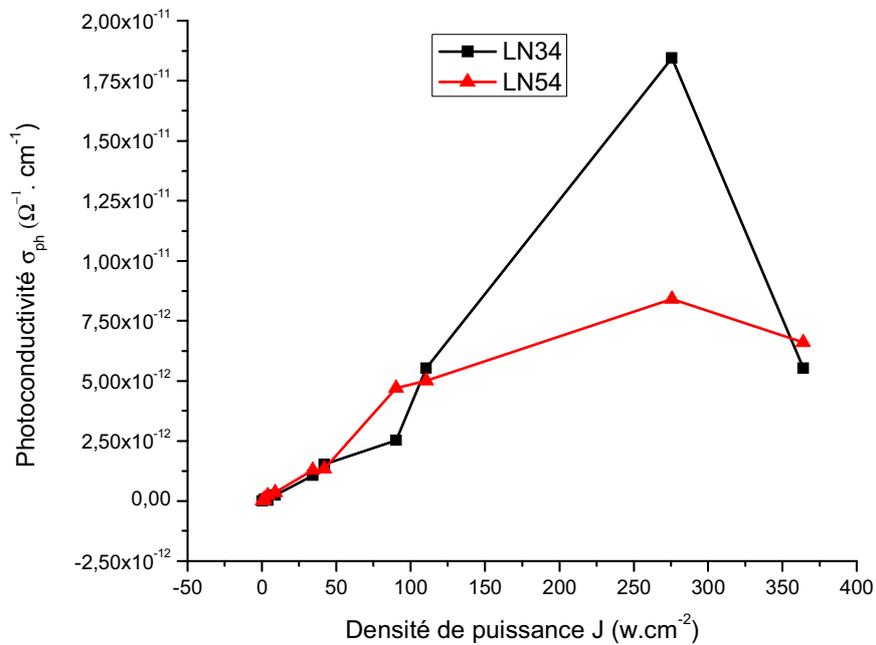


Figure VI-34 : Variation de la photoconductivité avec la densité de puissance d'illumination pour les cristaux LN34 et LN54

Dans ces figures nous observons une dépendance quasi linéaire de la photoconductivité en fonction de la densité de puissance d'illumination exceptée pour les échantillons réduits LN34 et LN54 (figure VI-34). Pour ces deux échantillons, la vitesse de distorsion du faisceau étant très grande, spécialement pour les fortes puissances lumineuses, les mesures ne permettent pas de déterminer avec précision le temps caractéristique de relaxation et donc la photoconductivité sous forte illumination.

Néanmoins, dans toutes ces figures et en tenant compte de la remarque précédente, nous observons que cette photoconductivité augmente avec la puissance laser. Cette augmentation est quasi linéaire dans la plage de puissance utilisée. Nous remarquons également une augmentation de la photoconductivité en fonction de la concentration en fer quelque soit le traitement post croissance réalisé.

Nous constatons également aussi que les échantillons oxydés présentent une photoconductivité faible comparée aux échantillons réduits. Or les processus d'oxydation captent les électrons des ions Fe^{2+} et réduisent ainsi le nombre d'électrons disponibles en transformant les ions Fe^{2+} en ions Fe^{3+} dans les cristaux dopés fer. Contrairement à l'oxydation, les processus de réduction consistent en un apport d'électrons se plaçant principalement sur les ions fer et augmentant ainsi le nombre d'ions Fe^{2+} .

VIII- Discussion générale sur les propriétés de conduction et de photoconduction du niobate de lithium

Avant même de rentrer dans les considérations basées sur les modèles et résultats de la littérature, nous pouvons conclure suite à l'analyse qualitative faite sur les résultats présentés dans le paragraphe précédent que le fer joue un rôle essentiel dans les phénomènes de conduction et de photoconduction du niobate de lithium. En effet, l'influence de la concentration (comparaison entre les deux séries), l'influence des traitements (comparaison au sein d'une même série) et l'influence linéaire de la puissance laser incidente sur l'intensité transmise met en évidence le rôle du fer. Par ailleurs, cette dépendance linéaire en fonction de la puissance laser montre même que le fer est l'élément essentiel intervenant dans les propriétés de photoconduction et qu'un modèle à un centre donneur assurant la conduction peut, à lui seul dans les puissances laser utilisées et avec les dopages utilisés expliquer la photoconduction dans le niobate de lithium.

VIII-1 Les différents modèles de la littérature

La discussion qui suit, analyse le comportement de la photoconductivité dans les cristaux purs et dans les cristaux ayant été recuits par un traitement soit d'oxydation, soit de réduction. J'utilise dans ce paragraphe pour analyser nos résultats, les modèles proposés dans la littérature.

Une illumination inhomogène d'intensité $I(r)$ (du par exemple à un faisceau laser dans l'obscurité ou du à la variation radiale d'un faisceau gaussien), où r est la coordonnée spatiale, excite les électrons dans la bande de conduction et les trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charge libres migrent, en raison de la dérive, des effets photovoltaïques de volume et de la diffusion [21], un courant électrique de densité spatiale variable $j(r)$ est ainsi créé. Après un certain temps, une modulation de densité de charge $\rho(r)$ s'installe dans le matériau, le champ électrique de charge d'espace résultant $E_{sc}(r)$ s'oppose au déplacement de la nouvelle charge, et enfin l'état d'équilibre est atteint. Finalement le champ électrique de charge d'espace induit un changement de l'indice de réfraction par effet électro-optique linéaire.

La photoconductivité dans les cristaux de niobate de lithium est fortement influencée par la présence de défauts intrinsèques formés par des ions niobium sur site lithium ou antisites, et par les défauts extrinsèques principalement les dopants de transitions métalliques présents dans les différents états de valence et dans les cristaux congruents et non stœchiométriques. Du à la présence de ces défauts (intentionnels dans le cas de cristaux dopés), il existe une dépendance non continuellement linéaire de la photoconductivité en fonction de la composition, à puissance et longueur d'onde laser constante.

VIII-2 Rôle des défauts intrinsèques

Considérons dans un premier temps le rôle des antisites. En fonction de la composition, la concentration des ions niobium en site lithium (Nb_{Li}) varie dans les cristaux de niobate de lithium [22]. Plus la composition des cristaux s'approche de la composition stœchiométrique, c'est-à-dire de la composition pour laquelle $[Li]/([Li]+[Nb])=1$, plus la concentration d'ions niobium en site lithium tend vers zéro.

Par ailleurs même si l'on dispose de cristaux stœchiométriques, la stœchiométrie est à l'échelle macroscopique et malgré un rapport $[Li]/[Nb]=1$, il n'est pas certain qu'on obtienne une composition stœchiométrique au niveau microscopique, pour obtenir des cristaux plus

résistants, il faudrait des cristaux stœchiométriques au niveau microscopique. Dans les modèles établis par P. Bourson et F. Abdi pour ces cristaux purs, la diminution de la conductivité est due à la diminution des ions Nb_{Li} , un modèle simple pouvant expliquer la compensation de charge dans le niobate de lithium rendue nécessaire par la présence en surnombre des Nb_{Li} , dans lequel un antisite est compensé par 4 lacunes de lithium i.e $Nb_{Li}^{5+} \Leftrightarrow 4 V_{Li}$, montre que la concentration Nb_{Li}^{5+} est d'environ 10^{26} cm^{-3} pour un cristal congruent. Cette concentration est largement supérieure aux défauts extrinsèques présents dans les cristaux purs, ces antisites forment des sites peu profonds ou superficiels dans la bande interdite du niobate de lithium [23, 24].

Sous illumination, un antisite excité peut être capté par ces antisites Nb_{Li}^{5+} et couplé avec le champ de polarisation local pour former ainsi une quasi-particule nommée polaron Nb_{Li}^{4+} . Pour permettre de considérer l'existence d'autres polarons dans les processus de conduction dans le niobate de lithium, ces polarons sont nommés petits polarons, lorsque l'électron se trouve sur l'antisite il est appelé polaron lié ; la durée de vie d'un polaron Nb_{Li}^{4+} dans l'obscurité dépend de la concentration des pièges profonds extrinsèques, de la concentration de lithium et de la température. En particulier la diminution d'antisites s'accompagne de la diminution de la concentration des petits polarons et donc, en augmentant la composition, on diminue les possibilités de conduction ce qui se traduit d'une baisse de la photoconductivité sous illumination. A température ambiante, la durée de vie des petits polarons dans les cristaux de niobate de lithium dopés fer est de l'ordre de quelques microsecondes [25, 26].

L'interprétation de la photoconductivité dans le niobate de lithium pur est néanmoins encore plus complexe que cette première description car elle fait intervenir d'autres polarons, des bipolarons et les ions fer présents dans la structure. Ces autres polarons sont libres qui peuvent apparaître dans la structure et qui sont attribués à un électron piégé par la distorsion auto-induite du réseau autour de l'ion Nb_{Li}^{4+} [27]. Additionnellement, lorsqu'on réduit le niobate de lithium, des bipolarons sont créés ; ils sont formés de deux polarons : un petit polaron lié occupant un site lithium Nb_{Li}^{4+} , et un petit polaron libre occupant un site niobium Nb_{Nb}^{4+} voisin, couplés par la distorsion du réseau et formant un système diamagnétique

avec des spins antiparallèles. L'illumination d'un cristal dans le visible peut dissocier les bipolarons en deux polarons qui se recombinent dans l'obscurité en un bipolaron. La concentration des bipolarons est supérieure à 10^{19} cm^{-3} même dans les cristaux purs ou faiblement réduits (les cristaux purs peuvent être considérés comme des cristaux faiblement réduits) [28].

VIII-3 Rôle des défauts extrinsèques

Finalement les ions fer interviennent dans la photoconduction, même dans les cristaux dits purs ; ils existent sous forme de traces dues à la pollution inhérente à haute température utilisée pendant la croissance.

Les ions fer présents sous forme d'oxydes Fe_2O_4 et Fe_3O_4 dans le bain fondu ou dans l'enceinte du four de croissance, pénètrent dans le cristal au moment de la croissance et forment des centres profonds Fe^{3+} et Fe^{2+} . Ces centres forment alors de nouveaux types de polarons sous forme d'ions Fe^{2+} qui sont la source d'ions photoexcités sous l'effet d'une illumination, laissant alors un ion Fe^{3+} . On constate ainsi que le nombre absolu d'ions fer et le rapport initial entre les ions fer de valence différente, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ formant un deuxième centre dans la bande interdite seront déterminants dans le processus de conduction.

Les courants photovoltaïques internes au cristal sont entièrement déterminés par le nombre de pièges dus aux impuretés comme les ions Fe^{2+} . Pour des cristaux ayant des concentrations de pièges jusqu'à 10^{19} cm^{-3} [29], une dépendance linéaire de la densité de courant avec la concentration en fer est observée. Cette linéarité de la densité du courant photovoltaïque avec la concentration de pièges soutient le modèle phénoménologique proposé par Glass et al [22, 30].

La dépendance du temps de recombinaison avec le nombre de $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ et de Fe^{2+} est intéressant car cela permet d'envisager de jouer sur les durées de vie des polarons en changeant les rapports $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}/\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ grâce au traitement de réduction/oxydation.

Un point crucial de cette analyse est le transfert de charge asymétrique depuis le centre d'absorption avec les ions voisins lors de l'excitation optique. Quand les porteurs de charge sont excités c'est-à-dire soit dispersés, soit thermalisés, ils perdent leurs propriétés directionnelles et contribuent aux courants de dérive et de diffusion, mais plus au courant photovoltaïque. La recombinaison peut également être asymétrique, mais en général la

recombinaison actuelle ne pourra pas annuler le courant d'excitation, puisque différents états sont en cause dans le processus de relaxation.

VIII-4 Le transport de charge photoinduit dans les cristaux de niobate de lithium

Dans notre cas, l'étude porte sur des cristaux congruents intentionnellement dopés fer avec des concentrations de 0,03% et 0,05% en poids. Dans ces cristaux, il y aura donc un grand nombre de défauts de type niobium en site lithium (la concentration Nb_{Li}^{5+} est 10^{26} cm^{-3} environ) mais aussi des ions fer occupant la place, physiquement de l'un ou l'autre des ions de la matrice du niobate de lithium (la concentration des ions fer dans un cristal congruent dopé à 0,03% en poids est de plus de 3000 mole ppm soit environ $545 \cdot 10^{23} \text{ cm}^{-3}$, soit trois ordres de grandeur de plus que les antisites). Donc le comportement de la photoconductivité dans les cristaux sera relié non seulement à la concentration en polarons superficiels (les niobiums en antisites) mais aussi au taux $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ et donc au taux de polarons profonds.

Cette influence de la concentration absolue de fer correspond effectivement à ce qu'on constate expérimentalement avec la photoconduction en fonction de la puissance laser des cristaux dopés à 0,05% de fer, toujours élevée par rapport à la photoconduction des cristaux dopés à 0,03% quelque soit le traitement de ces cristaux subit. Cette observation peut être faite sur les figures IV-31, IV-32, IV-33 et IV-34.

Le nombre d'électrons dans les échantillons réduits LN34 et LN54 augmente par rapport aux cristaux sans traitement ou oxydés, ce qui entraîne une augmentation des ions Fe^{2+} . Le processus de réduction peut être en effet expliqué par le fait que les ions Fe^{3+} captent des électrons pendant le processus de réduction avec l'azote, les ions fer devenant ainsi des ions Fe^{2+} . Ces électrons se déplacent plus rapidement dans les cristaux réduits et de ce fait la non linéarité apparaîtra plus vite dans les cristaux réduits que dans les cristaux sans traitement (as-grown) ou oxydés.

S. Kostritskii [28] a comparé les temps de relaxation caractéristiques et les photoconductivités des différents cristaux de LN (réduits, oxydés et sans traitement) et a montré que :

$$\tau_{LN\text{réd}} < \tau_{as\text{-grown}} < \tau_{LN\text{oxd}} \quad \sigma_{ph} = \frac{\mathcal{E}\mathcal{E}_0}{\tau} \quad (\text{IV-23})$$

$$\Rightarrow \sigma_{ph\ LN\text{réd}} > \sigma_{ph\ as\text{-grown}} > \sigma_{ph\ LN\text{oxd}} \quad (\text{IV-24})$$

Nos résultats confirment ce modèle.

IX- Conclusion

Ce chapitre a été destiné aux mesures expérimentales de l'absorption optique, de la conductivité électrique, du courant photovoltaïque et de la photoconductivité des cristaux de niobate de lithium purs et dopés, ces paramètres s'avèrent importants dans les dispositifs optoélectroniques. Nous avons présenté nos résultats expérimentaux après avoir décrit les méthodes expérimentales, les précautions à prendre et les mesures d'initialisations nécessaires avant toutes caractérisations comme par exemple pour les mesures de photoconductivité ou de l'endommagement.

Nous avons déterminé le taux des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ des deux séries de cristaux dopés fer à 0,03% et 0,05%, et ceci à partir des spectres d'absorption présentés.

Nous avons mesuré la conductivité électrique du niobate de lithium par la technique de l'électrode de garde en se basant sur des mesures courant-tension et courant-température, et aussi sur le calcul de l'énergie d'activation.

Nous avons mesuré également la taille du faisceau laser par la méthode de « couteau » ainsi que la densité de puissance d'illumination du faisceau, qui sont utiles pour les mesures du courant photovoltaïque et de la photoconductivité.

La variation de la photoconductivité en fonction de la densité de puissance d'illumination est obtenue à partir des résultats expérimentaux bruts en fonction du temps d'illumination, et ceci pour les échantillons faiblement réduits, oxydés et réduits.

Bibliographie

- [1] G.E. Peterson, A.M. Glass, T.J. Negran: J. Appl. Phys. Lett, vol. 19, p. 130, 1971
- [2] W. Phillips, J.J. Amodei, D.L. Staebler : RCA, J. Phys. Rev, vol. 33, p. 94, 1972
- [3] W. Keune, S.K. Date, I. Deszi, U. Gonser: J. Appl. Phys, vol. 46, p. 3914, 1975
- [4] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, A. Räuber, J. Appl. Phys, vol. 12, p. 355, 1977
- [5] S. A. Basun, D. R. Evans, T. J. Bunning, S. Guha, J. O. Barnes, G. Cook, R. S. Meltzer, J. Appl. Phys, vol. 92, n°12, pp. 7051-7055, 2002
- [6] C. Hesse, « *Etude expérimentale de la propagation d'un faisceau fin dans les matériaux photoréfractifs : Application à la limitation optique* », Thèse de Physique, Université de Metz, 2002
- [7] L. Kovacs, G. Ruschhaupt, K. Polgar, G. Corradi, M. Wöhlecke, J. Appl. Phys. Lett, vol. 70, n°21, pp. 2801-2803, 1997
- [8] M. G. Clark, F. J. Disalvo, A. M. Glass, G. E. Peterson, J. Chem. Phys, vol. 59, p. 6209, 1973
- [9] J. J. Krebs, W. G. Maisch, J. Phys. Rev. B, vol. 4, p. 757, 1971
- [10] S. A. Basun, G. Cook, D. R. Evans, J. Opt. Soc of Am, vol. 16, n°8, 2008
- [11] A. Mansingh, A. Dhar, J. Phys. D. Appl, vol. 18, pp. 2059-2071, 1985
- [12] Y. Yang, I. Nee, K. Buse, D. Psaltis, J. Appl. Phys. Lett, vol. 78, pp. 4076-4078, 2001
- [13] S. Klauer, M. Wöhlecke, and S. Kapphan, J. Phys. Rev. B, vol. 45, pp. 2786-2799, 1992
- [14] S. Gilles, « *Dérive du point de fonctionnement dans les composants d'optique intégrée sur LiNbO₃ : Etude des phénomènes photo et thermo-induits* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2004.
- [15] A. Culoma, « *Propagation des faisceaux gaussiens. Transport des faisceaux de puissance* », Ecole d'Eté Systèmes Optiques, pp. 245-262
- [16] F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wöhlecke, J. Appl. Phys. B, vol. 68, pp. 795–799, 1999
- [17] M. M'hamed, « *Etude des phénomènes photoinduits sur des cristaux de niobate de lithium (LiNbO₃) purs et dopés par des caractérisations optiques et électro-optiques* », Thèse de Physique, Université de Metz et Supélec, 2003
- [18] F. Abdi, M. Aillerie, P. Bourson, M. D. Fontana, J. Appl. Phys, vol. 106, 2009
- [19] M. Wöhlecke, T. Volk, H. Donnerberg, « *Ferroelectrics Review* », J. Appl. Phys. Lett, vol. 22, n° 53, 1997.

- [20] A. W. Warner, M. Onoe, G. A. Coquin, *J. Acoust. Soc. Amer.*, vol. 42, pp. 1223-1231, 1966
- [21] A.M. Glass, D. Linde, T.J. Negran, *J. Appl. Phys. Lett.*, vol. 25, p. 233, 1974
- [22] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E.P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb et M. Wöhlecke, *J. Appl. Phys. A*, vol. 56, p. 103, 1993
- [23] F. Abdi, M. D. Fontana, M. Aillerie, P. Bourson, *J. Appl. Phys. A*, vol. 83, n°3, pp. 427-434, 2006
- [24] P. Bourson, M. Aillerie, M. Cochez, M. Ferriol, Y. Zhang, L. Guilbert, *J. Opt. Mat.*, vol. 24, pp. 111–116, 2003
- [25] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau, T. Woike, *J. Appl. Phys.*, vol. 87, p. 1034, 2000
- [26] J. Imbrock, S. Wevering, K. Buse, E. Krätzig, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 16, p. 1392, 1999
- [27] B. Faust, H. Müller, O.F. Schirmer, *Ferroelectrics*, vol. 153, p. 297, 1994
- [28] S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, M. Aillerie, P. Bourson, *J. Appl. Phys.*, vol. 104, pp. 1-11, 2008
- [29] H.G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, R. von Baltz, *J. Phys. Stat. Sol. B*, vol. 113, p. 157 1982
- [30] A. M. Glass, D. von der Linde, D. H. Austin, T. J. Negran, *J. Electron. Mater.*, vol. 4, p. 915, 1975.

Conclusion générale

Ce travail a permis l'étude des phénomènes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium purs et dopés. Nous avons étudié les techniques expérimentales de mesure de ces deux propriétés en fonction de divers paramètres physiques du niobate de lithium qui sont la composition, le dopage et les traitements post-croissances de ces cristaux. Ce travail a permis une meilleure compréhension de la photoconduction et de l'endommagement optique liés à l'effet photoréfractif dans le niobate de lithium.

Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, caractérisé nos échantillons de différentes compositions, les mesures ont été effectuées sur un cristal congruent pur utilisé comme référence, deux séries de quatre échantillons de niobate de lithium dopés fer provenant de cristaux dopés à 0,03% pour la première série et dopés à 0,05% pour la seconde, et une série de deux échantillons dopés zinc à 1,95% ZnO pour le premier et 7,5% ZnO pour le deuxième. Tous ces cristaux proviennent d'une croissance Czochralski, ont fait l'objet de nombreuses caractérisations par différents chercheurs du laboratoire et des chercheurs étrangers notamment par Pr. Sergey Kostritskii de l'université de Moscou (Russie). Nos résultats confrontés à leurs travaux nous ont permis de mettre en évidence l'influence des traitements post croissances.

Nous avons effectué à température ambiante des mesures par spectroscopie d'absorption ultra-violet visible sur les deux séries de cristaux de niobate de lithium dopés fer à 0,03% et 0,05% sans traitements, réduits et oxydés. Ces cristaux présentent une coloration rouge d'intensité plus ou moins importante en fonction du traitement et du dopage. Après une analyse des spectres, nous avons constaté une augmentation d'un pic d'absorption à 483 nm lié à Fe^{3+} tandis que les cristaux réduits présentent une bande d'absorption élevée aux longueurs d'onde comprises entre 500 et 650 nm. A l'aide des ajustements des spectres d'absorption optique obtenus, nous avons pu déterminer les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} ainsi que le ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ dans nos cristaux dopés fer. Ainsi il a été constaté que la concentration des ions Fe^{3+} est très élevée dans les cristaux oxydés montrant le processus de libération des électrons, tandis que les cristaux réduits présentent une forte concentration des ions Fe^{2+} montrant la capture des électrons par les ions fer.

Nous avons mis au point des bancs de mesures permettant la mesure de la conductivité électrique et la mesure du courant photovoltaïque. La conductivité électrique du niobate de lithium a été mesurée sur un cristal congruent. Malheureusement nous n'avons pas pu réaliser des mesures sur d'autres cristaux suite à une élévation importante de température qui a

endommagé nos échantillons. Cette mesure de conductivité s'est avérée plus complexe que prévu car elle a nécessité le dépôt d'électrodes particulières pour l'utilisation de la technique de garde avec un dépôt d'électrodes en or à l'aide d'un banc d'évaporation. La mesure de la conductivité est basée sur des mesures courant-tension et courant-température, et aussi sur le calcul de l'énergie d'activation du cristal via la loi d'Arrhénius. La valeur de la conductivité calculée présente un léger écart par rapport aux résultats de la littérature, ceci a été justifié par les variations de conductivité des différents cristaux de LN dues aux impuretés présentes dans le cristal.

Les mesures du courant photovoltaïque ont été effectuées sur un cristal congruent et sur une série de cristaux dopés zinc. Les réponses en courant en fonction de la densité de puissance d'illumination ont toutes la même allure pour tous les cristaux étudiés et pour les deux types de polarisation. Nous avons pu obtenir ces valeurs de courant photovoltaïque bien que les courants photoinduits produits par cet effet sont très faibles (de l'ordre de nA) en fonction de la densité de puissance d'illumination reçue par le cristal qui a été définie par une mesure préliminaire de la taille du faisceau laser obtenue par la « méthode de couteau. A l'analyse des courbes de réponse en courant, nous avons constaté que la densité du courant traversant le cristal s'écrit comme étant la somme des contributions de l'effet pyroélectrique et celle de l'effet photovoltaïque, et qu'une augmentation de ces courants avec la densité de puissance lumineuse a été remarquée entraînant un pic de courant pyroélectrique dû à l'échauffement du cristal. La dépendance de la densité du courant photovoltaïque en fonction de la densité de puissance d'illumination nous a permis d'évaluer les coefficients photovoltaïques correspondants au cristal congruent et à la série dopée zinc. Il a été constaté que les résultats des coefficients photovoltaïques en fonction de la concentration en zinc obtenus présentent le même comportement que les coefficients électro-optiques en fonction de la concentration en zinc. Nous avons expliqué cela par le rôle prépondérant des ions niobium en antisite qui remplacent les ions zinc lorsqu'on augmente leur concentration dans le cristal et le rôle des lacunes dont le taux varie afin de compenser la différence de charge électrique induite par le dopant.

Nous avons effectué des mesures de photoconductivité sur les mêmes séries de cristaux de niobate de lithium caractérisés en absorption optique. Nous avons pour cela mis au point un banc de mesure permettant la mesure de l'endommagement optique basée sur la méthode pseudo-Zscan. Cette méthode permet de mesurer en dynamique la déformation d'un

faisceau laser dans un cristal placé au point focal suite à une variation photoinduite de l'indice de réfraction. Nous avons travaillé avec les deux séries d'échantillons dopés fer 0,03% et 0,05% et pour une densité de puissance d'illumination égale à $42\text{W}/\text{cm}^2$. A partir de ces résultats expérimentaux, de l'équation de la photoconductivité $\sigma_{\text{ph}} = \epsilon\epsilon_0/\tau$, et après analyse des résultats expérimentaux montrant la distorsion du faisceau laser en fonction de la durée d'illumination, il a été constaté que le temps de réponse des cristaux dépend directement de la concentration absolue en fer mais également de son état de valence et donc de la concentration relative $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Nous avons pu également établir la variation de la photoconductivité en fonction de la densité de puissance d'illumination pour les deux séries de cristaux. Nous avons observé une diminution de la photoconductivité pour les cristaux oxydés relativement à celle des cristaux réduits. Par des mesures complémentaires, nous avons constaté également que cette photoconductivité augmente avec la puissance laser, et avec la concentration en fer quelque soit le traitement post croissance utilisé. Néanmoins pour les cristaux réduits, la photoconductivité sous forte illumination n'a pas pu être déterminée correctement à cause d'une vitesse de distorsion du faisceau laser trop importante pour les fortes puissances lumineuses, ne permettant pas de mesurer correctement le temps caractéristique de relaxation. Nous avons expliqué les valeurs de photoconductivité obtenues par la présence d'électrons en plus grand nombre dans les cristaux réduits que dans les cristaux oxydés entraînant une augmentation des ions Fe^{2+} , le processus de réduction avec l'azote s'explique par la capture des électrons, les ions fer devenant ainsi des ions Fe^{2+} .

Finalement, malgré la grande complexité mise en évidence dans cette étude des phénomènes étudiés à cause de leurs liens avec les propriétés physiques et structurales du niobate de lithium, elles même complexes, nous pouvons nous apercevoir que globalement, les effets de conduction et de photoconduction dans le niobate de lithium ont bien été étudiés dans mon travail de thèse, conformément aux objectifs initialement fixés. Nous pouvons constater également que nous avons obtenu une série de résultats cohérents par rapport à ceux de la littérature. Ce travail apporte un certain nombre de connaissances générales originales et apporte des compétences expérimentales et théoriques aux laboratoires LMOPS de Metz et URMER de Tlemcen.

Néanmoins, on peut regretter de ne pas avoir pu mener toutes nos investigations sur une même série de cristaux. Ceci nous aurait permis de comparer les propriétés physiques en

fonction par exemple de la composition ou des traitements post-croissances des cristaux. Dans mon étude, nous avons obtenu des valeurs caractéristiques des propriétés étudiées dans diverses séries de cristaux au sein d'une même étude mais peu de résultats communs à plusieurs séries et plusieurs études. En effet, nous n'avons eu que peu de possibilités d'obtenir ces résultats communs sur une ou plusieurs séries du fait des configurations particulières à utiliser, qui sont différents d'une expérience à une autre. De ce fait, il nous a été difficile d'analyser nos résultats en comparant leur évolution d'un cristal à l'autre et en les corrélant avec des résultats d'autres expériences. Nous avons néanmoins effectué ces analyses en tenant compte des résultats de la littérature.

Il paraît donc intéressant, dans les perspectives à ce travail de reprendre nos mesures sur une même série de cristaux ayant des conditions de croissances identiques mais des dimensions adaptées pour l'ensemble des mesures. Un paramètre unique pourrait être pris en compte dans la série à étudier qui serait par exemple, le taux de dopant, la composition ou le traitement post-croissance. Pour ce faire, dans la même série de cristaux, on trouvera des cristaux sous forme de lames x et sous forme de lames z . L'origine commune à ces cristaux garantira alors la possibilité de comparaison des résultats et les possibilités d'analyse de l'évolution des comportements. Par ailleurs, il paraîtrait intéressant d'étudier les effets pyroélectriques et électro-optiques sur ces échantillons parce qu'ils constituent la base du fonctionnement du modulateur Mach-Zehnder et de nombreux dispositifs optoélectroniques et que l'effet électro-optique intervient directement dans la création de l'effet photoréfractif et l'effet pyroélectrique dans l'auto-compensation sous certaines conditions de l'endommagement optique. Enfin, nous pouvons proposer également d'étudier ces différents phénomènes de conduction et de photoconduction dans les cristaux de niobate de lithium dopés avec des ions résistants (Mg, Zn,...), moins endommageables que des cristaux purs, afin de pouvoir envisager d'intégrer ces matériaux dans les dispositifs de transmissions à haut débit.

Abstract

This work of thesis consisted us of the study of the phenomena of conduction and photoconduction in the crystals of lithium niobate. We studied the experimental techniques of measurement of these two properties according to various physical parameters of the lithium niobate which are the composition, doping and the post-growths treatments of these crystals. To highlight the bond between the optical and electric properties studied with these physical properties of the lithium niobate, the choice was made study of a pure congruent crystal used like reference, of a series of doped crystals zinc with 1,95% and 7,5% ZnO, and of two series of doped crystals iron, to 0,03% and 0,05% having undergone various processes of oxidation or reduction. All these crystals come from a Czochralski growth.

This study enabled us to make a synthesis of the properties of conduction and photoconduction in the lithium niobate. It also made it possible to better include/understand these phenomena for the optimization of this one in the devices. In addition we could in the experimental part of this work develop and develop many experiments and measurements that it is in the phase of preparation of the samples that in obtaining the required properties of the lithium niobate. This study will have to be continued to obtain the whole of these properties with crystals having adequate dimensions to make measurements of conduction and photoconduction in the same series.

بسبب خصائصه كهروضغطية ، أصبح الكهربيائية الضوئية والبصرية غير الخطية في اهتمام LiNbO_3 واحدة من المواد متعلق بالعازل الكهربيائي الشفاف الأكثر استخداما في تطبيقات لأجهزة صوتية وضوئية الكتروضوئي. وتستخدم على نطاق واسع في الأنظمة البصرية مثل جهري الكهربيائية الضوئية للاتصالات السلكية واللاسلكية عالية السرعة (تصل إلى 40 غيبيتس / ثانية) ، غير محدود بسرعة التخزين الثلاثية الأبعاد من المعلومات... ولكن استخدامه لبعض التطبيقات من أدنى مستوياته الضوئية المقاومة الضرر بالمقارنة مع غيرها من البلورات غير الخطية ، وخصوصا عندما كنت في حاجة لزيادة الانتاج ضوء المطلوب من قبل الجهاز. ويعزى هذا الضرر بصورة عامة إلى خصائص الصور والانكسار للمادة حتى في مركبات نقية أبعاده. ويرتبط هذا التأثير الصور والانكسار في خلق وحركة حاملات الشحنة التي هي الصورة التي يسببها سبب ظهور مجال كهربيائي ، مما أدى في الواقع الكهربيائية الضوئية تغيير في المؤشر. سمحت لنا هذه الدراسة لتجميع الصور وإجراء خصائص التوصيل في LiNbO_3 . كما مكن من فهم أفضل لهذه الظواهر من أجل الاستفادة المثلى في الأجهزة. وعلاوة على ذلك تمكنا في الجزء العملي من هذا العمل وتطوير العديد من التجارب المتقدمة والإجراءات سواء في مرحلة الإعداد للعينات في الحصول على الخصائص المطلوبة من LiNbO_3 وينبغي مواصلة هذه الدراسة لجميع هذه الخصائص مع بلورات ذات أبعاد مناسبة لقياس الموصلية والصور التوصيل في سلسلة واحدة.