



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Ecole Doctorale EMMA

Thèse

Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Metz
Mention : Physique

Présentée par :
Yun ZHANG

N° Inv.	2004 005 S
Date	S/17/304/02

**Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium
sous forme de cristaux massifs et de guides d'onde**

Soutenance prévue le 27 février 2004 à 9H devant la commission d'examen :

Christelle GOUTAUDIE Maître de conférences - habilitée à l'Université de Lyon 1
(rapporteur)

André MONTEIL Professeur à l'Université d'Angers (rapporteur)

Pascal BALDI Maître de conférences - habilité à l'Université de Nice
(examinateur)

Marc FONTANA Professeur à l'Université de Metz (encadrant)

Laurent GUILBERT Maître de conférences - habilité à l'Université de Metz
(directeur de thèse)

Patrice BOURSON Professeur à l'Université de Metz (co-directeur de thèse)

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520541 7

Ecole Doctorale EMMA

Thèse

**Pour l'obtention du titre de docteur de l'Université de Metz
Mention : Physique**

Présentée par :
Yun ZHANG

Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium sous forme de cristaux massifs et de guides d'onde

Soutenance prévue le 27 février 2004 à 9H devant la commission d'examen :

- | | |
|-----------------------------|---|
| Christelle GOUTAUDIE | Maître de conférences - habilitée à l'Université de Lyon 1
(rapporteur) |
| André MONTEIL | Professeur à l'Université d'Angers (rapporteur) |
| Pascal BALDI | Maître de conférences – habilité à l'Université de Nice
(examinateur) |
| Marc FONTANA | Professeur à l'Université de Metz (encadrant) |
| Laurent GUILBERT | Maître de conférences – habilité à l'Université de Metz
(directeur de thèse) |
| Patrice BOURSON | Professeur à l'Université de Metz (co-directeur de thèse) |

à Liang et Xixi

Remerciement

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au laboratoire Matériaux Optique Photoniques et Systèmes (M.O.P.S.) CNRS FRE 2304 de l'Université de Metz et Supélec.

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur le directeur Marc Fontana pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOPS.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Laurent GUILBERT, Monsieur Patrice BOURSON et Monsieur Marc FONTANA qui ont su diriger ce travail afin de m'aider à le mener à bien. J'ai eu la chance de travailler avec eux. J'ai appris beaucoup pendant ces trois années, grâce à leur rigueur, leurs qualités scientifique, leur méthode de travail et surtout leurs qualités humaines.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce mémoire : Pascal BALDI, Maître de conférences-habilitation à l'Université de Nice (examinateur), Patrice BOURSON, Professeur à l'Université de Metz (co-directeur de thèse), Christelle GOUTAUDIE, Maître de conférences-habilitation à l'Université de Lyon 1 (rapporteur), Laurent GUILBERT, Maître de conférences-habilitation à l'Université de Metz (directeur de thèse), Marc FONTANA, Professeur à l'Université de Metz (encadrant), André MONTEIL, Professeur à l'Université d'Angers (rapporteur).

Je remercie également pour leur aide Katalin POLGAR, Galina MALVICHKO et Jean Marc MEROLLA (LOPMD Besançon), pour les cristaux LN et les guides d'onde Ti :LN fournis au laboratoire, Yannick GUYOT (LPCML Lyon1) pour ses mesures de temps de vie de luminescence, et Brice VINCENT pour la fabrication de PPLN et H : LN.

Merci à tous les membres laboratoire : Michel AILLERIE, Armand BATH, Marianne COCHEZ, Michel FERRIOL, Régis KREMER, Godefroy KUGEL, Alain MAILLARD, Régine MAILLARD, Jean-Paul SALVESTRINI, Philippe THEVENIN... Ainsi que Jean-Marie CHASSOT, Evelyne DORIATH, Jean Claude PETIT, Frédérique VOLTZ et Jeanine ZAYER.

Je ne saurais oublier l'ensemble des collègues et amis qui m'ont soutenu durant ces trois années : Stéphane GILLE, Patrick JUNKE, M'hammed MOSTEFA, Hermance MOUSSAMBI, Armel BAHOUKA, Sandra QUELL, Naïma KHELFAOUI, Morad ELIAOUI...

Un grand merci à vous tous.

SOMMAIRE

Introduction générale

Chapitre 1 : Généralités sur le niobate de lithium

Introduction	2
1-1. Structure et composition du LiNbO_3	3
1-1-1. Structure cristalline.....	3
1-1-2. Elaboration des cristaux LN.....	6
1-1-3. Défauts ponctuels intrinsèques et modèles.....	9
1-1-4. Méthodes de mesure de la composition des cristaux LN.....	13
1-2. Spectroscopie Raman	16
1-2-1. Configurations et modes vibrations dans LN.....	16
1-2-2. Indexation des raies Raman	18
1-3. Absorption optique	25
1-3-1. Absorption UV intrinsèque.....	25
1-3-2. Absorption due aux défauts intrinsèque.....	27
1-3-3. Absorption due aux impuretés.....	27
1-3-4. Luminescence	28
1-4. Polaron et bipolaron	30
1-4-1. Généralité sur le polaron.....	30
1-4-2. Polaron simple dans le LN.....	33
1-4-3. Bipolaron.....	35
1-4-4. Dissociation thermique du bipolaron.....	36
1-4-5. Absorption, absorption photoinduite.....	37
1-4-6. Relaxation de l'absorption photo induite.....	40
1-4-7. Rôle du polaron.....	43
Références du chapitre 1	45

Chapitre 2 : Etudes Spectroscopiques du niobate de lithium massif

2-1. Introduction	50
2-2. Dispositifs expérimentaux	51
2-2-1. Spectromètre micro-Raman.....	51
2-2-2. Spectrophotomètre ultraviolet/visible.....	54
2-2-3. Spectromètre résolu dans le temps.....	55
2-3. Résultats de spectroscopie Raman	55
2-3-1. Etude de la largeur spectrale de mode E(TO1) en fonction de la composition	55

2-3-2. Résultat pour des cristaux de LN de composition sous congruente.....	59
2-3-3. Résultats pour des cristaux dopés	63
2-4. Résultats des mesures d'absorption.....	74
2-5. Résultats de mesure de luminescence polaron dans le LN nominale ment pur.....	75
2-5-1. Analyse des spectres	75
2-5-2. Temps de vie de la luminescence.....	78
2-5-3. Influence de la composition Li/Nb	82
2-5-4. Influence de la réduction chimique.....	87
2-5-5. Influence de la puissance incidente.....	89
2-5-6. Influence de la longueur d'onde d'excitatrice.....	91
2-6. Conclusions.....	92
Références du chapitre 2	94

Chapitre 3 : Etude de guides d'onde et de structures périodiquement polarisées sur niobate de lithium

3-1. Introduction.....	97
3-2. Etude de guides réalisés par diffusion de titane.....	100
3-2-1. Fabrication des guides.....	100
3-2-2. Micro-analyse Raman.....	102
3-2-3. Micro-analyse par photoluminescence de polarons.....	107
3-2-4. Conclusions.....	115
3-3. Guide échangé proton	116
3-3-1. Technique de fabrication	116
3-3-2. Micro-analyse Raman.....	116
3-3-3. Conclusions.....	120
3-4. Structure PPLN (periodically-poled lithium niobate).....	120
3-4-1. Fabrication des PPLN.....	120
3-4-2. Micro-analyse Raman.....	122
3-4-3. Micro-analyse polaron.....	128
3-4-4. Conclusion.....	131
Références du chapitre 3	132

Conclusion générale

Annexe 1 : Méthode de mesure de coefficient d'absorption

Annexe 2 : La taille du faisceau dans LN

Annexe 3 : Modèle de luminescence polaron dans LiNbO₃

Introduction générale

En raison de ses propriétés électro-optiques et optiques non linéaires intéressantes, le niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) est devenu un des matériaux ferroélectriques les plus utilisés dans des dispositifs en optique intégrée telles que des composants optiques passifs (mux-démux), des composants ONL (doubleurs de fréquence, OPO), des composants EO massifs (cellules de Pockels) et intégrés (coupleurs bidirectionnels, commutateurs, modulateurs).

Même dans les cristaux de LN nominale pur, apparaissent des effets photo-induits (photoconduction, effet photovoltaïque, photoréfractivité, photo-absorption, photoluminescence) attribuables aux défauts intrinsèques.^{1,2,3} L'endommagement photoréfractif du LN est un handicap pour certaines applications nécessitant des flux lumineux intenses dans le domaine visible ou le proche infrarouge. La photoconduction et l'effet photovoltaïque peuvent également perturber le fonctionnement des composants électro-optiques. Par ailleurs, ces mêmes composants EO souffrent d'un problème persistant, la dérive de leur point de fonctionnement au cours du temps. Dans tous ces phénomènes, la composition du cristal ($[\text{Li}]/([\text{Li}]+[\text{Nb}])$) est censée jouer un rôle majeur. Il est connu que certaines impuretés (Mg, Zn, In, Sc) ajoutées en quantité appropriée permettent de réduire considérablement le taux de défauts intrinsèques, ce qui augmente fortement la photoconductivité et diminue en conséquence l'effet photoréfractif. Il est donc essentiel de disposer de méthodes fiables et non destructives pour caractériser la composition du LN et son taux de défauts, non seulement dans des échantillons massifs ou des substrats, mais aussi à l'échelle micrométrique dans des composants optiques intégrés.

D'un autre côté, le degré de réduction chimique du matériau joue aussi un rôle très important dans ses propriétés optiques et électriques, ainsi que dans les effets photo-induits. Dans le LN congruent non dopé chimiquement réduit, ce sont principalement les électrons

piégés sur les antisites de niobium (bipolarons et polarons) qui sont responsables de l'absorption dans le domaine visible et de la photo-absorption dans le proche infrarouge.⁴ Ces mêmes défauts, dont la concentration peut varier très fortement à la suite de traitements thermiques, sont vraisemblablement à l'origine des autres effets photo-induits. Il est donc tout aussi essentiel de pouvoir mesurer, si possible à l'échelle micrométrique, le degré de réduction chimique du matériau, c'est-à-dire la concentration d'électrons piégés, au travers de guides d'onde, de composants optiques intégrés ou d'autres microstructures.

Notre travail est consacré principalement à la caractérisation non destructive, par micro-spectroscopie de diffusion Raman et de photoluminescence, du niobate de lithium sous forme de cristaux massifs et de guides d'onde. Le mémoire comporte trois chapitres.

Le chapitre 1 présente un état de l'art sur les défauts intrinsèques du niobate de lithium et sur les diverses méthodes couramment employées pour déterminer la composition du cristal. Une attention particulière est portée sur les polarons et les bipolarons. La théorie et la pratique de la spectroscopie Raman et de la spectroscopie d'absorption du matériau y sont également présentées.

Le chapitre 2 regroupe nos résultats de caractérisation d'échantillons de LN massif par spectroscopie Raman, spectroscopie d'absorption et photoluminescence polaron. Les études Raman, effectuées avec un micro-spectroscopie confocal, visent essentiellement à valider et à étalonner la méthode de mesure de la composition Li/Nb basée sur la largeur de la raie E(TO1), et à étendre aux compositions sous-congruentes la loi linéaire qui avait été établie antérieurement pour les compositions comprises entre la congruence et la stœchiométrie.⁵ L'intensité de photoluminescence polaron est étudiée en fonction de la composition, du degré de réduction chimique, de l'intensité incidente et de la longueur d'onde excitatrice. La durée de vie de cette luminescence a aussi été déterminée.

Ensuite, dans le chapitre 3, les résultats obtenus dans les échantillons massifs sont mis à profit pour caractériser point par point, à l'échelle micrométrique, quelques microstructures fabriquées sur niobate de lithium. On s'intéresse en particulier au profil d'exo-diffusion du lithium et à la carte de réduction chimique dans des guides canaux réalisés par diffusion de titane. On étudie également les modifications du spectre Raman dans des guides réalisés par échange protonique, ainsi que le contraste de luminescence polaron au travers d'une structure de niobate de lithium périodiquement polarisée.

Enfin, dans une annexe à diffusion restreinte, séparée du présent mémoire pour raison de confidentialité, sont décrites les modifications à apporter au micro-spectroscopie pour en faire un outil de caractérisation plus précis et plus rapide, pouvant permettre un contrôle systématique des composants optiques intégrés sur niobate de lithium, juste après la diffusion titane. Cette annexe décrit également le protocole expérimental permettant de dresser la carte de micro-photoluminescence dans la section d'un composant électro-optique, puis d'exploiter cette carte pour en déduire celle de la concentration des bipolarons et celle de la conductivité d'obscurité. Cette méthode originale, qui fait actuellement l'objet d'un brevet en cours de rédaction, devrait permettre de prédire le comportement de dérive intrinsèque des modulateurs Mach-Zehnder et d'autres composants électro-optiques intégrés sur niobate de lithium, phénomène dont l'origine physique n'est pas totalement élucidée, et qui fait actuellement obstacle à un plus large développement industriel de ce type de composants.

Références

- ¹ F. Jermann, M. Simon et E. Krätzig, *J. Opt. Soc. Am. B*, vol.12 No. 11(1995)2066
- ² F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig et O. F. Schirmer, *Ferroelectrics*, Vol.165, (1995), pp319-327
- ³ P. W. Haycock et P. D. Townsend, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 (1987) 319-327
- ⁴ O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no 1, pp. 185-200 (1991)
- ⁵ A. Ridah, M. D. Fontana, P. Bourson and G. Malovichko: *J. Phys: Condens. Matter*. **9**, 9687 (1997)

Chapitre 1 Généralités sur le niobate de lithium	2
Introduction	2
1-1. Structure et composition du LiNbO_3	3
1-1-1. Structure cristalline	3
1-1-2. Elaboration des cristaux	6
1-1-3. Défaut ponctuels intrinsèques et modèles.....	9
1-1-4. Méthodes de mesure de la composition des cristaux	13
1-2. Spectroscopie Raman	16
1-2-1. Configurations et modes vibrations dans le LN.....	16
1-2-2. Indexation des raies Raman	18
1-3. Absorption optique	25
1-3-1. Absorption UV intrinsèque	25
1-3-2. Absorption due aux défauts intrinsèques	27
1-3-3. Absorption due aux impuretés (Fe, Cr).....	27
1-3-4. Luminescence	28
1-4. Polarons et bipolarons	30
1-4-1. Généralités sur le polaron	30
1-4-2. Polarons simples dans le LN.....	33
1-4-3. Bipolarons	35
1-4-4. Dissociation thermique du bipolaron	36
1-4-5. Absorption, absorption photoinduite	37
1-4-6. Relaxation de l'absorption induite	40
1-4-7. Rôle du polaron.....	43

Chapitre 1

Généralités sur le niobate de lithium

Introduction

Le niobate de lithium (LN) sous forme cristalline n'est pas complètement caractérisé par la formule chimique LiNbO_3 . Sa composition réelle présente un déficit en lithium pouvant atteindre 10% par rapport à la composition stœchiométrique. Au niveau microscopique, ceci se traduit par des défauts ponctuels intrinsèques dans la structure cristalline.

La première partie de ce chapitre expose la cristallographie et la cristallogenèse du LN, ainsi que ses défauts intrinsèques. En particulier, seront rappelés les divers modèles de compensation de charges proposés dans la littérature pour le LN congruent. Les méthodes de mesure de la composition des cristaux LN sont également passées en revue, avec une attention particulière pour les méthodes basées sur la spectroscopie Raman et sur l'absorption ultraviolette. Enfin, nous présentons l'état de l'art sur la structure et les propriétés des polarons et des bipolarons dans le LN, en particulier leurs propriétés d'absorption optique.

1-1. Structure et composition du LiNbO_3

1-1-1. Structure cristalline

La figure II-1-1 montre les différentes structures de LiNbO_3 dans la phase paraélectrique (voir Fig II-1-1 a et b) et dans la phase ferroélectrique (voir Fig II-1-1 c et d). Au-dessus de la température de Curie, qui se situe entre 1100 et 1200°C selon la composition, le cristal de niobate de lithium possède la structure rhomboédrique $R \bar{3}C$, (groupe ponctuel $\bar{3}m$). L'arrangement des cations peut être visualisé en prenant une colonne formée des octaèdres d'oxygène de façon arbitraire selon l'axe C. Les ions oxygène se trouvent dans les plans 1, 3, 5, 7, 9 et 11 (en traits gras sur la Fig. II-1-1 a et c), tandis qu'il y a une alternance des cations. Dans la phase paraélectrique, l'ion Nb occupe le centre d'un octaèdre d'oxygène, alors que l'ion Li se place au centre d'une face de deux octaèdres d'oxygènes adjacents.¹ Chaque ion Nb est entouré de deux triangles d'oxygène de sommets opposés formant ainsi un octaèdre.

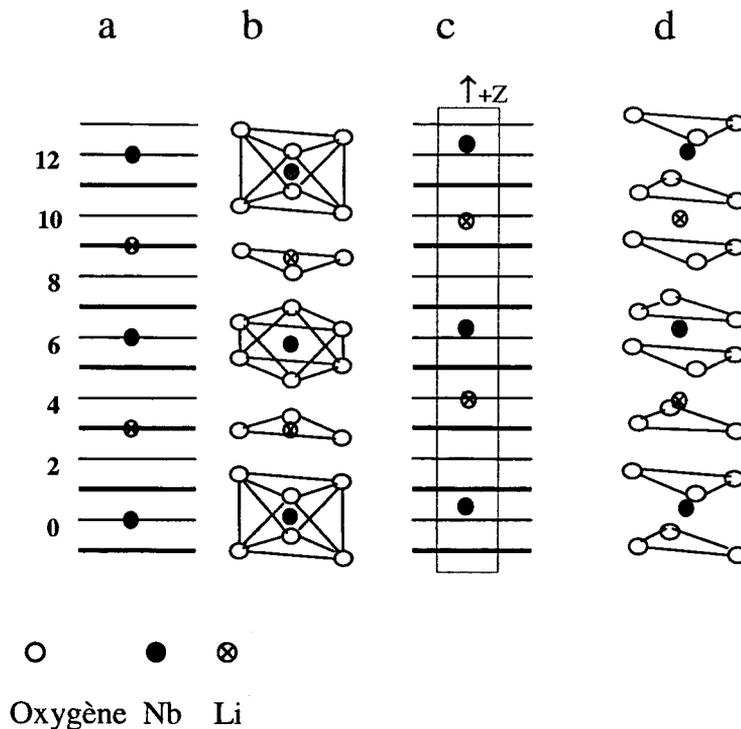


Fig II-1-1. Représentation structurale de LiNbO_3 : (a) et (b) dans la phase paraélectrique $R \bar{3}C$, (c) et (d) dans la phase ferroélectrique $R 3C$.

L'ion Li est situé au centre du triangle d'oxygène. Comme on peut le constater sur la figure II-1- 2 b, les triangles d'oxygène sont alternativement tournés de 180° .

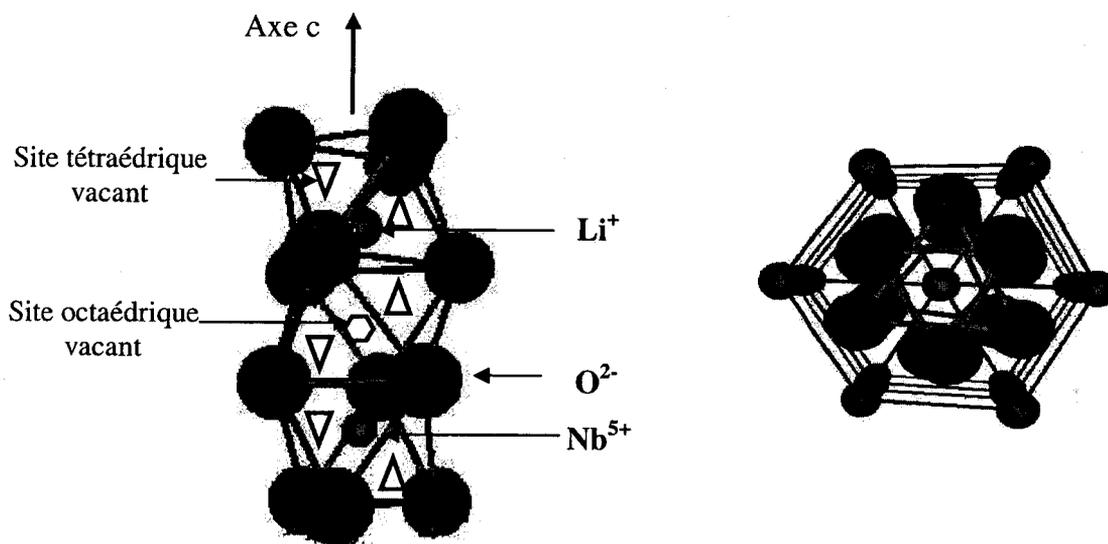


Fig II-1- 3. Cellule élémentaire de LN dans la phase FE Réseau hexagonal

A température ambiante, LiNbO_3 est ferroélectrique et son groupe d'espace est $R3C$ (groupe ponctuel $3m$). Par rapport à la phase paraélectrique, la phase ferroélectrique est caractérisée par un déplacement mutuel des ions dans la direction de l'axe c , les environnements devenant similaires pour les deux cations (Fig.II-1-1 c,d). Li et Nb occupent alors des positions assez voisines des centres des octaèdres d'oxygène. Les deux triangles d'oxygène formant l'octaèdre sont tournés l'un par rapport à l'autre d'un angle α et laissent un octaèdre vacant, dépourvu de cation. La structure cristallographique reste rhomboédrique, avec trois plans d'oxygène et trois plans de cations (voir Fig II-1-2) dans une cellule élémentaire. Si l'on considère l'empilement selon l'axe c , les plans parallèles de cations identiques et homologues forment un réseau proche du réseau hexagonal compact (Fig II-1-2 b). La séquence des sites d'occupation pour les cations devient : $\dots\text{Nb}\square\text{Li}\text{Nb}\square\text{Li}\text{Nb}\square\dots$, le symbole \square représentant un site normalement vacant, appelé lacune structurale.

Les tableaux II-1-1 et II-1-2 résument les paramètres de maille et les distances interatomiques à température ambiante, mesurés par R. Hsu et al.² par diffraction X (rayonnement synchrotron), sur un cristal de composition congruente.

Paramètres de maille			
$a = b = 5.148(3) \text{ \AA}$	$c = 13.863(3) \text{ \AA}$	$V = 318.2(4) \text{ \AA}^3$	
Positions des atomes dans la maille élémentaire, avec Nb pris pour origine			
Atome	x	y	z
Nb	0	0	-0.0010(2)
O	0.0475(5)	0.34301(5)	0.0625(5)
Li	0	0	0.2086(4)

Tableau II-1-1 Paramètres de maille et positions des atomes dans la cellule élémentaire du cristal congruent à température ambiante²

Distances interatomiques en \AA	
Nb—Nb	3.765(5)
Nb—O	1.876(4)
	2.130(5)
Nb—Li	3.028(6)
	3.058(2)
	3.372(3)
	3.904(6)
Li—Li	3.765(5)
Li—O	2.063(3)
	2.245(3)

Tableau II-1-2. Distances interatomiques dans un cristal de niobate de lithium de composition congruente, à température ambiante

La figure II-1-3 montre le système d'axes conventionnels correspondant à une maille orthohexagonale légèrement déformée.

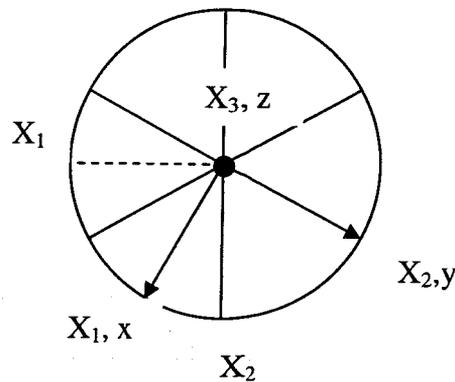


Fig II-1-3. Convention d'axes dans LiNbO₃

Dans la maille orthohexagonale, les axes de la cellule sont orthogonaux mais différents en longueur. X_2 (y) et X_3 (z) sont dans le plan du miroir. X_1 (x) est choisi perpendiculairement à X_2 et à X_3 tel que X_1 (x), X_2 (y) et X_3 (z) forment un trièdre direct. Tous les tenseurs de rang trois associés aux propriétés physiques (piézoélectrique, électro-optique, photovoltaïque, optique non linéaire) ont évidemment la même symétrie selon ce système d'axes.

1-1-2. Elaboration des cristaux

LiNbO₃ présente une forte tendance à la non-stœchiométrie, comme le montre le diagramme de phase du système Li₂O-Nb₂O₅ (Fig. II-2-1) :³ le cristal de LN existe dans un large intervalle de composition allant de 45 % à 50 % de Li₂O en concentration molaire. Cet écart à la composition stœchiométrique peut être décrit indifféremment par l'un ou l'autre des taux suivants :

$$R_j = \frac{[Li]}{[Nb]} \quad [II-2-1]$$

ou

$$X_j = \frac{[Li]}{[Li]+[Nb]} \quad [II-2-2]$$

où l'indice j peut désigner soit le cristal ($j=c$) soit le bain ($j=m$, melt) dont est issu le cristal.

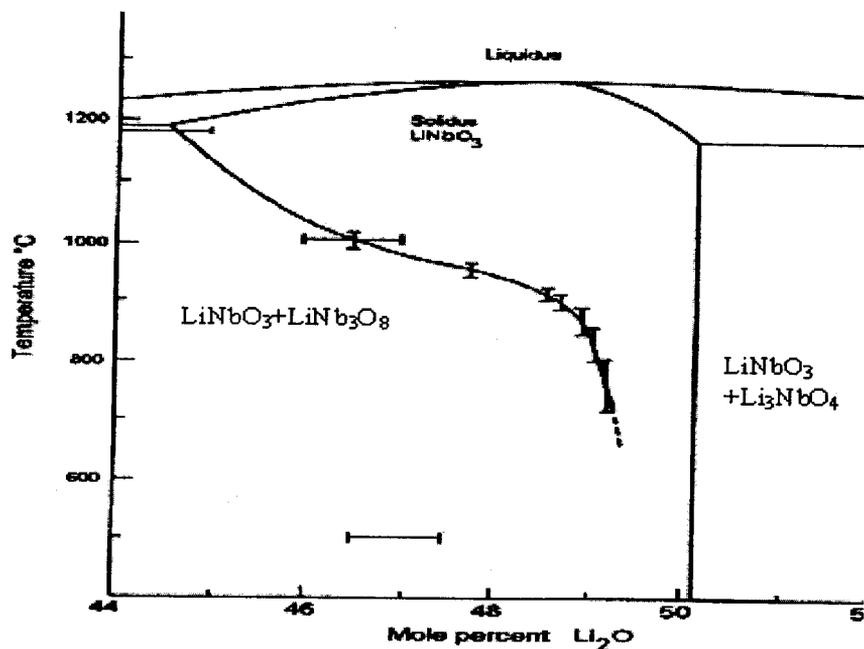


Fig II-2- 1. Diagramme de phase du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$.³

On définit deux compositions particulières. La composition stœchiométrique correspond à $X_c=50$ mole% Li_2O ($R_c=1$). La composition congruente, pour laquelle X_m et X_c sont égales. Cette composition est comprise, d'après différents auteurs, entre 48.34 et 48.60 mole% Li_2O .^{4,5,6,7} Les différences entre les valeurs annoncées sont attribuables soit aux impuretés des matériaux réactifs, soit aux conditions de croissance (notamment l'axe de tirage du lingot, en croissance Czochralski), soit encore à la méthode de mesure employée.⁸

Le lien entre X_m et X_c est représenté par la figure II-2-2, qui montre que cette dépendance n'est pas linéaire.^{4,7} On remarque qu'un cristal de composition quasi stœchiométrique ne peut être obtenu à partir d'un bain de niobate de lithium pur que si celui-ci est très fortement enrichi en lithium. C'est pourquoi on a généralement recours à des techniques particulières pour obtenir des cristaux stœchiométriques (méthode du flux, méthode VTE).

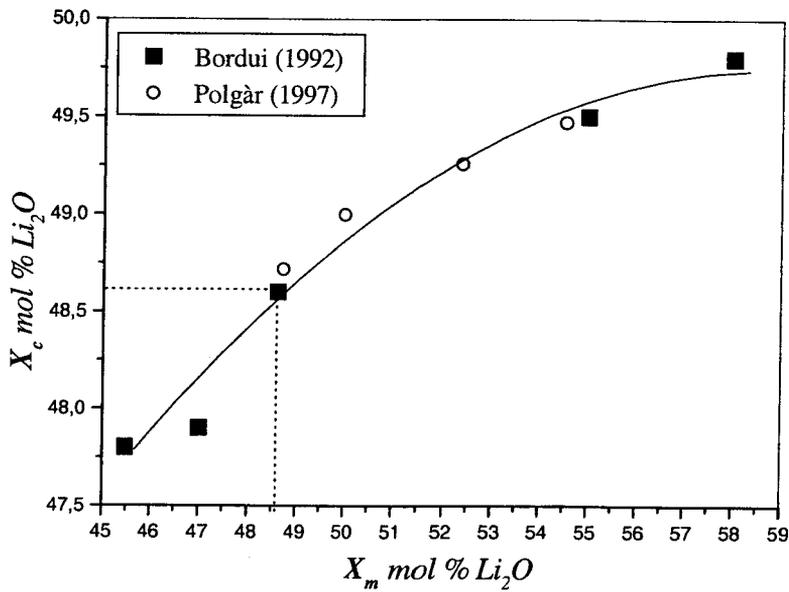


Fig II-2- 2. Correspondance entre X_c et X_m dans LiNbO_3 ^{4,7}

La technique Czochralski est la technique la plus commune pour la croissance du LiNbO_3 .⁹ Elle permet d'obtenir des monocristaux congruents de grandes dimensions, de haute pureté, de bonne transparence et de bonne homogénéité. Le principe en est illustré sur la figure II-2-3. La charge de LiNbO_3 est constituée à partir des produits Nb_2O_5 et Li_2CO_3 selon la réaction : $\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{LiNbO}_3 + \text{CO}_2$. Après fusion des poudres dans le creuset, la température du bain est maintenue quelques degrés au-dessus de la température de fusion (1265°C pour la composition congruente) pendant tout le processus de la croissance. Un germe monocristallin orienté est mis au contact du bain. Le tirage est effectué avec une faible vitesse (2-20mm/h, rotation à environ 2-50 tours/min (rpm)).

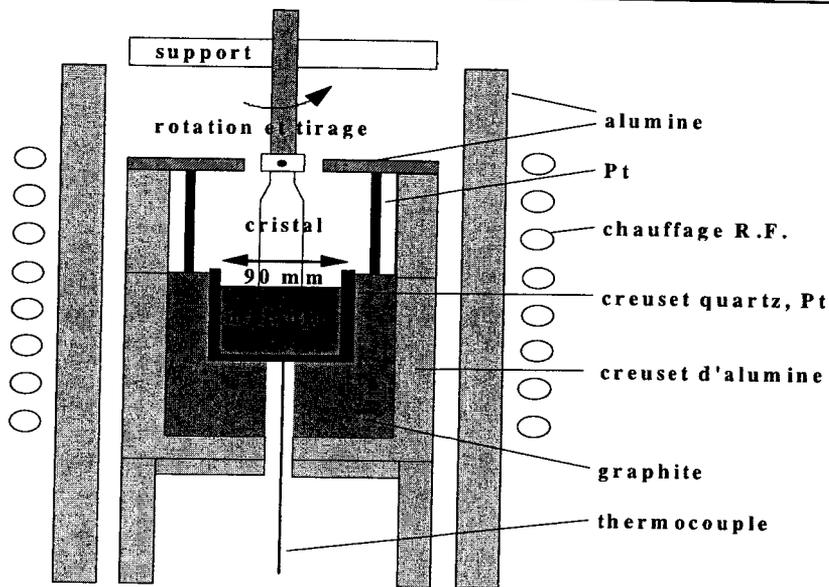


Fig II-2- 3. Schéma de principe du tirage Czochralski

1-1-3. Défaut ponctuels intrinsèques et modèles

Les défauts ponctuels élémentaires sont les sites vacants du réseau (lacunes), les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (interstitiels), et, dans les cristaux binaires, les antisites (atome de type A en site B ou vice versa).

Les cristaux de LN peuvent être synthétisés avec différentes compositions. Dans la composition congruente, le déficit en lithium atteint 1.40 à 1.65%. Ce déficit impose l'existence de défauts intrinsèques en assez fortes concentrations. Compte tenu du caractère fortement ionique des liaisons, les défauts intrinsèques sont toujours électriquement chargés, il faut donc que plusieurs espèces de défauts coexistent pour assurer la neutralité électrique du cristal. Pour la compensation de charges, plusieurs modèles ont été proposés : le modèle des lacunes d'oxygène de Fay,¹⁰ puis le modèle des lacunes de lithium de Lerner,¹¹ enfin le modèle des lacunes de niobium de Abrahams et Marsh.¹⁵ Nous allons présenter ici ces trois modèles.

A) Modèle de lacunes d'oxygène

Selon le modèle de lacunes d'oxygène proposé initialement par Fay et al.¹⁰ en 1968, la formule paramétrique du LN déficient en lithium serait donnée par :



Cette formule respecte la neutralité électrique, les charges de deux lacunes en site lithium (charge -2) étant compensées par celle d'une lacune en site oxygène (charge +2). Autrement dit, le cristal LiNbO_3 présenterait, d'après Fay et al., un déficit en Li_2O . Ce modèle simple et naturel a été remis en question par des mesures de paramètres de maille et de densité effectuées par Lerner et al.¹¹ dans des cristaux de différentes compositions. Plus tard, des résultats reportés par Smyth¹² confirme l'existence de antisite niobium par une augmentation de densité de masse sur LiNbO_3 réduit.

B) Modèle des lacunes de lithium

Les mesures de Lerner et al. montraient que les paramètres de maille étaient plus grands pour la composition congruente que pour les compositions proches de la stœchiométrie. Ces auteurs ont alors comparé les densités mesurées aux densités calculées à partir des paramètres de maille préalablement mesurés sur les différents cristaux, en prenant pour le calcul trois hypothèses différentes : la présence de lacunes de lithium, la présence de niobium en site interstitiel, et enfin la présence de niobium en antisite (substitution de lithium par le niobium). Ces calculs montrèrent que c'était la troisième hypothèse qui donnait le résultat le plus proche de ceux des mesures expérimentales de densité. Les auteurs proposèrent donc un modèle où coexisteraient des lacunes de lithium et des antisites de niobium, avec pour formule :

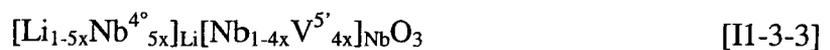


Dans ce modèle, la neutralité électrique est assurée par une compensation entre les lacunes de lithium V_{Li} (charge relative -1) et les antisites Nb_{Li} (charge relative +4) : $4[\text{V}_{\text{Li}}] = [\text{Nb}_{\text{Li}}]$. Les

sites Nb et O sont supposés normalement occupés. Ce modèle de substitution est aussi proposé par Smyth avec les résultats de la conductivité électrique.^{12,13}

C) Modèle des lacunes de niobium

Les mesures de rayons X de Abrahams et Marsh^{14,15} sont effectués sur des cristaux congruents (48,45% mole Li) et stoechiométrique. Le modèle des lacunes de niobium, avec $x=0.0118(7)$ dans la composition congruente peut être décrite par :



Le domaine d'existence de la phase solide LiNbO_3 correspond à $0 \leq x \leq 0.02$. Aucun désordre atomique n'est détecté dans LiNbO_3 stoechiométrique, mais 6% Li par rapport aux sites Li sont absents dans la composition congruente. L'ion Li perdu est remplacé par un ion Nb^{5+} , avec des lacunes sur le site Nb pour compenser la charge. Dans ce troisième modèle, tout le désordre lacunaire du modèle précédent est supposé transféré du sous-réseau Li au sous-réseau Nb : $V_{\text{Li}} \rightarrow V_{\text{Nb}} + \text{Nb}_{\text{Li}}$. On retrouve donc 4 lacunes V_{Nb} pour 5 antisites Nb_{Li} . Toutefois, les calculs par le modèle de la coquille de Donnenberg et al.^{16,17} montrent que les lacunes de niobium, fortement chargées, sont énergiquement instables. Ces auteurs suggérèrent l'existence d'îlots de structure ilménite dans des régions localisées du LN, à partir du modèle d'Abrahams et al.

D) la structure ilménite

L'arrangement des cations de la structure ilménite dans les cages d'oxygène suivant l'axe ferroélectrique c suit la séquence suivante (partie encadrée Fig. II-3-1):¹⁸

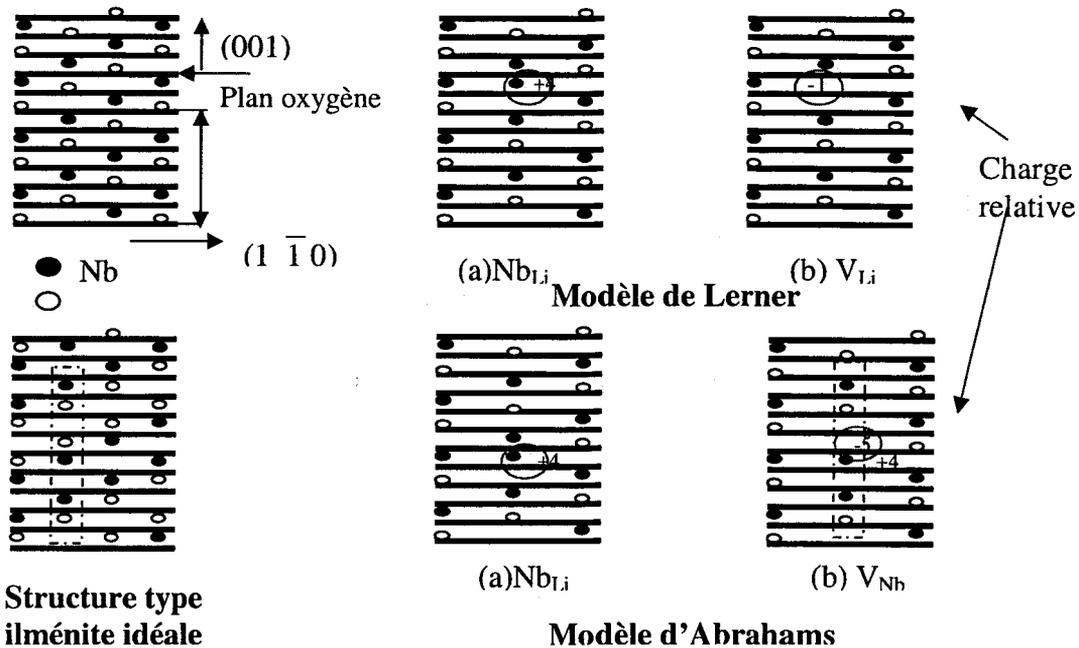


Fig II-3- 1. Arrangement des cations dans le cas d'une structure idéale, dans le cas du modèle de Lerner et dans le cas du modèle de Abraham. La structure ilménite idéale est donnée à titre de comparaison

$\text{LiNb}\square\text{NbLi}\square\text{LiNb}\square\text{NbLi}\dots$, le symbole \square représentant la lacune structurale (site normalement vacant). La figure II-3-1 représente l'arrangement des cations le long de l'axe c de la structure hexagonale, d'abord dans le cas d'une structure LN idéale, puis dans le cas du modèle de Lerner et dans le cas du modèle d'Abrahams. La structure ilménite idéale est donnée à titre de comparaison. La substitution d'un ion Nb en site Li donne une séquence de deux ions Nb dans deux octaèdres voisins. On remarque que les défauts antisites Nb_{Li} et les lacunes V_{Nb} du modèle d'Abrahams correspondent aux lacunes Li dans la structure ilménite. En ce qui concerne la stabilité énergétique, la structure ilménite est proche de la structure idéale du LN.¹⁷

1-1-4. Méthodes de mesure de la composition des cristaux

A) Composition du bain

Le lien entre la composition du cristal et celle du bain peut être décrit par l'équation empirique suivante,¹⁹ proposée par Furukawa et al. :

$$C_{Li,C} = 48,50 + 0,3436 \times (C_{Li,B} - 48,5) - 0,02897 \times (C_{Li,B} - 48,5)^2 \quad [I1-4-1]$$

où $C_{Li,C}$ et $C_{Li,B}$ (en %) représentent la fraction molaire de lithium du cristal et du bain respectivement. Cette équation est valable dans la gamme de $45 < C_{Li,B} < 52$ mol% avec une précision de l'ordre de 0,3mol%. Toutefois la composition du cristal ne dépend pas uniquement de la composition du bain, elle est aussi influencée par les paramètres de croissance, c'est pourquoi il est en général nécessaire de faire appel à d'autres méthodes pour connaître plus précisément la composition du cristal.

B) Température de Curie

La température de Curie varie fortement ($\sim 150^\circ\text{C}$) dans la gamme de solution solide,²⁰ ce qui fournit un moyen précis de mesurer la composition. Les résultats de DTA (Differential Thermal Analysis) obtenus dans la gamme de composition allant de 47% à 49,8 mol% montrent une dépendance linéaire de la température Curie avec la fraction Li_2O (T_C en K, $C_{Li,C}$ en mol%) :²¹

$$T_C = 39,26 C_{Li,C} - 760,67 \quad [I1-4-2]$$

ou inversement : $C_{Li,C} = 0,02546 T_C + 19,39 \quad [I1-4-3]$

La précision absolue de cette méthode est estimée à 0,1 mol% sur $C_{Li,C}$, pour le LN nominale pur (les impuretés pouvant modifier la température de Curie). La mesure d'un T_C élevé (proche du point de fusion) est évidemment un inconvénient majeur de cette méthode, qui provoque un recuit de l'échantillon et peut en modifier certaines propriétés.

C) Diffraction

Les constantes de réseau de LiNbO_3 montrent une diminution appréciable avec l'augmentation du contenu de Li. Récemment, des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons effectuées par N. Iyi et al.²¹ dans la gamme 47–49,8 mol% Li ont montré une diminution globale de 0,004 Å et de 0,014 Å pour les constantes a et c du réseau, respectivement. A température ambiante, en utilisant les données de Iyi et le volume de la cellule unité hexagonale $V = a^2 c \sqrt{3} / 2$, on obtient l'ajustement linéaire suivant :

$$V = 334,7 - 0,3338 \times C_{\text{Li,C}} \quad [\text{I1-4-4}]$$

ou inversement :
$$C_{\text{Li,C}} = 992,8 - 2,965 \times V \quad [\text{I1-4-5}]$$

avec V en Å³ et $C_{\text{Li,C}}$ en mol%. La dépendance de V avec la concentration d'impuretés est beaucoup plus faible qu'avec la composition (l'introduction de magnésium l'augmente, alors que celle de potassium induit une diminution des constantes de réseau). L'avantage de la méthode est qu'elle est non destructive, et applicable à des échantillons de formes variées, notamment à des plaques brutes de découpe. Toutefois, pour être précises, les mesures réclament de préférence des échantillons de petites dimensions (moins de 1mm³).

D) Indices de réfraction et biréfringence

LiNbO_3 est un cristal uniaxe négatif et son ellipsoïde d'indice dépend d'une manière caractéristique de la composition. L'équation de Sellmeier fait intervenir un terme correctif dans la force d'oscillateur, proportionnel au déficit en lithium :

$$n_i^2 = \frac{(50 + X_C)}{100} \frac{A_{o,i}}{\lambda_{o,i}^{-2} - \lambda^{-2}} + \frac{(50 - X_C)}{100} \frac{A_{e,i}}{\lambda_{e,i}^{-2} - \lambda^{-2}} + A_{UV} - A_{IR} \lambda^2 \quad [\text{I1-4-6}]$$

où λ est la longueur d'onde en nm, X_C le contenu Li en mol%. Les paramètres apparaissant dans cette équation sont listés dans le tableau suivant.

Paramètres	pour n_o (i=o)	pour n_e (i=e)
$A_{0,i}$	$4,5312 \times 10^{-5}$	$3,9466 \times 10^{-5}$
$A_{1,i}$	$2,7322 \times 10^{-5}$	$8,3140 \times 10^{-5}$
$\lambda_{0,i}$ (nm)	223,219	218,203
$\lambda_{1,i}$ (nm)	260,260	250,847
$A_{IR,i}$	$3,6340 \times 10^{-8}$	$3,0998 \times 10^{-8}$
A_{UV}	2,6613	2,6613

Tableau II-4-1. Paramètres de l'équation Sellmeier généralisée (à température ambiante), d'après Schlarb et al.²²

Cette équation est valable dans la gamme de composition $47 < X_C < 50$ mol% et de longueur d'onde $400 < \lambda < 3000$ nm. Les indices de réfraction peuvent être mesurés assez facilement avec une erreur absolue de moins de 0,002. La composition du niobate de lithium peut être déterminée de préférence par la mesure de l'indice extraordinaire, avec une précision typique de 0,05mol%.

On peut utiliser également la mesure de la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$, avec une précision comparable sur la composition.

Il existe d'autres méthodes pour déterminer la composition du LiNbO_3 , telle que la mesure de la température d'accord de phase de génération de seconde harmonique, la mesure de la largeur de la bande d'absorption OH à $\sim 3500 \text{ cm}^{-1}$, la mesure de la limite d'absorption UV et la mesure de la largeur des raies Raman. Ces deux dernières méthodes, qui présentent l'avantage d'être utilisables directement sur des substrats (voire sur des guides d'onde pour la dernière), seront étudiées plus en détail aux paragraphes 1-3-1 et 2-3-1.

Un tableau comparatif des diverses méthodes est donné ci-après (Tableau II-4-2). Les précisions annoncées sont assez voisines, mais la nature des échantillons utilisables est souvent différente. Il faut souligner que la spectroscopie Raman est la seule méthode dont la résolution spatiale est suffisante pour être utilisée sur des microstructures telles que les guides d'onde. Les mesures de la densité et de la température de Curie ne peuvent pas être employées

pour des études d'homogénéité. Les rayons X donnent des informations sur l'inhomogénéité par la largeur des raies, mais la taille du faisceau (~1 mm) ne permet pas d'accéder à une bonne résolution spatiale. Quant aux méthodes optiques (indices, biréfringence, absorption UV), la récupération du signal demande un « waist » du faisceau assez grand (typiquement 20 μm pour une plaquette d'épaisseur 0,5 mm). En plus, ni les rayons X ni les méthodes optiques ne permettent des mesures cartographiques en 2D ou en 3D, contrairement à la spectroscopie Raman.

Méthode	Précision (mol%)	Résolution spatiale	échantillon
Analyse chimique		—	poudre
Composition du bain		—	—
Température Curie		—	Massif
Densité		—	poudre
Diffraction rayon X		~1mm	Massif
Largeur NMR,EPR	0,05	—	Dopage nécessaire
Absorption UV	0,02	~20 μm	Massif
Indice de réfraction	0,05	~20 μm	Massif
Biréfringence	0,01	~20 μm	Massif
Température d'accord de phase SHG	0,01	~20 μm	Découpe
Angle d'accord de phase SHG	0,02	~20 μm	Découpe
Spectroscopie μ -Raman	0,05	0,5 μm	Tous échantillons

Tableau II-4-2. Comparaison des différentes méthodes selon Wöhlhleck et al. ⁸

1-2. Spectroscopie Raman

1-2-1. Configurations et modes vibrations dans le LN

Dans LiNbO_3 (groupe ponctuel 3m), la maille élémentaire est rhomboédrique et contient 10 atomes ce qui implique 30 degrés de liberté. Il existe 27 modes de vibration qui se décomposent ainsi selon les représentations irréductibles du groupe ponctuel :

$$4A_1(Z)+9E(X)+9E(Y)+5A_2 \quad [\text{I2-1-1}]$$

Les modes E étant doublement dégénérés, il existe en fait 18 fréquences de vibration distinctes. Les modes A_1 et E sont actifs en Raman et en infrarouge, alors que les modes A_2 sont inactifs en Raman et en infrarouge. Les modes A_1 sont polarisés le long de l'axe Z, alors les modes E (doublement dégénérés) correspondent à des mouvements des ions dans le plan XY. Les tenseurs Raman de polarisabilité associés aux modes actifs ont pour forme :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad [\text{I2-1-2}]$$

où les lettres X, Y et Z sont les directions de polarisation des modes se référant aux axes cristallographiques (voir figure I1-1-3), tandis que les composantes du tenseur se réfèrent au système d'axes rectangulaires x, y et z. On prend $z = Z (= c)$, y parallèle à une axe cristallographique Y, tandis que X est un autre axe cristallographique situé à 30° de l'axe x du système rectangulaire dans le plan d'isotropie optique.

En spectroscopie Raman, deux configurations simples peuvent être utilisées, une configuration à angle droit ($\mathbf{k}_i \perp \mathbf{k}_d$), ou une configuration en rétro-diffusion (\mathbf{k}_i et \mathbf{k}_d antiparallèles). Les configurations peuvent être symbolisées par la notation de Porto $A(\alpha\beta)B$, où A et B correspondent aux directions de propagation de l'onde incidente et diffusée respectivement, tandis que α et β déterminent les polarisations des champs électriques incident et diffusé. Le mode Raman activé est transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO) selon que sa polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde. Par exemple, dans la configuration $Z(XY)Z$, le polariseur et l'analyseur sont suivant X et Y, et d'après les tenseurs Raman, les modes actifs sont les modes transverses $E_X(\text{TO})$, la propagation étant selon l'axe Z. Le tableau I2-1-1 ci-dessous résume toutes les configurations possibles en rétro-diffusion.

Y(XX)Y	$E_{LO}=E(Y)$	$A_{ILO}=A(Z)$
Y(XZ)Y et Y(ZX)Y	$E_{TO}=E(X)$	
Y(ZZ)Y		$A_{ITO}=A(Z)$
X(YZ)X et X(ZY)X	$E_{TO}=E(Y)$	
X(YY)X	$E_{TO}=E(Y)$	$A_{ITO}=A(Z)$
X(ZZ)X		$A_{ITO}=A(Z)$
Z(XX)Z	$E_{TO}=E(Y)$	$A_{ILO}=A(Z)$
Z(YY)Z	$E_{TO}=E(Y)$	$A_{ILO}=A(Z)$
Z(XY)Z et Z(YX)Z	$E_{TO}=E(X)$	

Tableau I2-1-1. Configurations des modes E et A_1

1-2-2. Indexation des raies Raman

De nombreuses études spectroscopiques Raman et infrarouge ont été effectuées sur le LN de 1966 à 1987.^{23,24,25,26} Les divers auteurs sont d'accord sur les fréquences des quatre modes A_1 . En 1997, suite à une étude Raman complète sur des cristaux de compositions stœchiométrique et congruente, Ridah et al.²⁷ ont donné l'indexation des modes E. Les spectres mesurés dans les configurations X(z)yZ et X(yz)X fournissant les modes E(TO) et E(TO+LO) (voir Fig. I2-2-1). Les deux nouveaux modes observés à 175 cm^{-1} et 610 cm^{-1} correspondent aux modes E(TO₂) et E(TO₉) respectivement (par rapport des résultats des réf.^{23, 24, 25, 26}). L'apparition de ces deux raies signifie que le cristal s'approche de plus en plus de la composition stœchiométrique et par conséquent de la structure idéale. L'effet de la stœchiométrie se manifeste par la diminution de la largeur des raies et par la disparition de bandes de densité d'états liées aux défauts intrinsèques. Les résultats sont donnés dans le tableau I2-2-1.

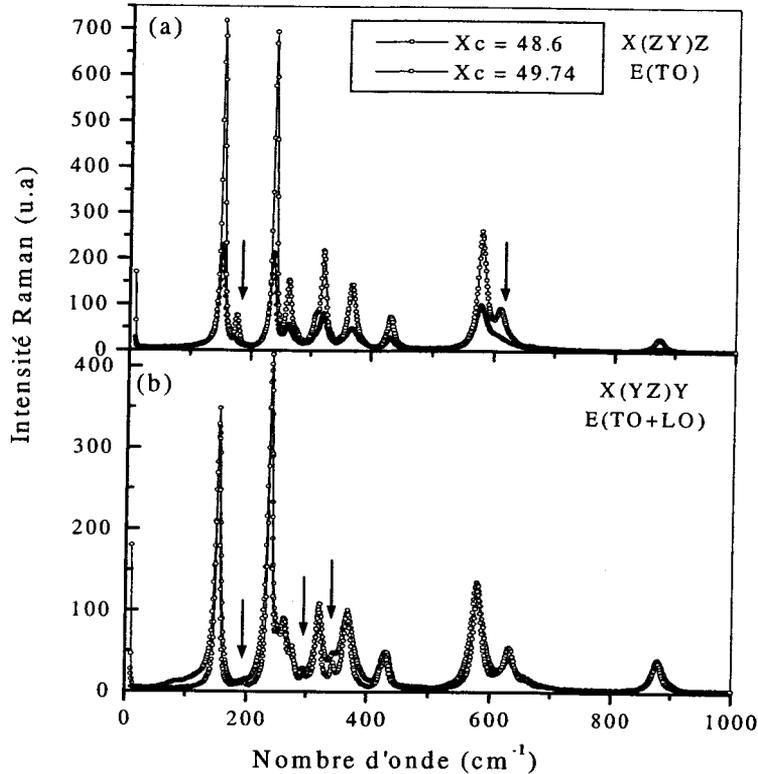


Fig I2-2- 1. Spectres Raman $E(TO_2)$ et $E(TO_9)$ de deux cristaux de compositions différentes. Les flèches désignent les régions où l'on observe clairement des nouvelles raies. D'après Ridah et al

L'attribution des raies Raman a été réalisée par plusieurs auteurs à l'aide de trois méthodes : l'effet isotopique ${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{Li}$ ^{28, 29} pour déduire les mouvements liés aux ions lithium, la comparaison des spectres de LiNbO_3 et de LiTaO_3 pour les vibrations impliquant les ions niobium, ²⁸ et les calculs théoriques. ^{30, 31, 32, 33}

Une étude Raman semi-quantitative sur des céramiques de LiNbO_3 et LiTaO_3 a été reportée par Repelin et al. ²⁸ A partir du décalage des fréquences de certaines raies dans les spectres du LiNbO_3 et du LiTaO_3 , et par le calcul des vecteurs propres de déplacement des ions (méthode dite *Force Field Calculation*), les auteurs ont distingué trois plages de fréquences pour trois types de vibration (Tab. I2-2-2). Sachant que les spectres obtenus sur les céramiques présentent un mélange compliqué des modes des deux symétries A_1 et E , leurs résultats peuvent prêter à discussion.

Kaminov <i>et al</i> ²⁴	Ridah <i>et al</i> ²⁷		
A ₁ (LO)	A ₁ (TO)	E(TO)	E(LO)
273	253.4	152.8	186.5
331	276.7	177.3	194.9
428	333.6	238.3	240.4
874	633.3	264.2	299.0
		321.9	345.0
		369.5	424.2
		432.4	456.0
		580.0	625.0
		609.8	878.0

Tableau I2-2-1 Fréquences des raies Raman dans LN pur stœchiométrique (en cm⁻¹)

Domaine de fréquence	Type de vibration
$\omega < 270 \text{ cm}^{-1}$	Déformation des octaèdres Nb-O
$270 \text{ cm}^{-1} < \omega < 400 \text{ cm}^{-1}$	Elongation des Li-O et flexions des Li-O-Li
$550 \text{ cm}^{-1} < \omega < 670 \text{ cm}^{-1}$	Elongation des Nb-O

Tableau I2-2-2 Résumé des résultats reportés par Repelin *et al* ²⁸ sur des céramiques de LN

Une autre attribution a été réalisée plus récemment par Caciuc *et al.*,³³ par des calculs ab-initio utilisant la méthode FLAPW (Full Potential Linearized Augmented Plane Wave) sur un cristal de structure idéale (composition stœchiométrique) dans la phase ferroélectrique. Les valeurs des fréquences des modes A₁ et E en centre de zone mesurées par spectroscopie Raman montrent un bon accord avec les valeurs prédites par les calculs ab-initio, notamment les modes de symétrie E (Tab. I2-2-3), excepté le mode E(TO₈), qui montre un désaccord important attribué à la grande anharmonicité de ce mode, et le mode E(TO₅) prévu à 334cm⁻¹ d'après les calculs mais qui n'apparaît pas dans les mesures.

Le tableau montre également les résultats du calcul de l'effet isotopique ${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{Li}$.²⁸ On constate aussi un désaccord dans l'indexation des raies Raman dans l'intervalle des fréquences $238 \text{ cm}^{-1} < \omega < 370 \text{ cm}^{-1}$.

Modes de symétrie E

Malgré ces désaccords entre la théorie et l'expérience, les résultats du calcul des vecteurs propres des déplacements ioniques constituent une bonne base pour comprendre la dynamique vibrationnelle du LN. Ils montrent que, parmi les modes de symétrie E, les seuls pour lesquels les ions Li sont immobiles sont les modes E(TO1), E(TO5) et E(TO9) (tableaux I2-2-4 a et b). Puisque E(TO5) n'apparaît pas dans les spectres, et que E(TO9) implique essentiellement des vibrations de l'oxygène, E(TO1) est finalement le seul mode observable n'impliquant que des vibrations Nb/O. Les mouvements des ions dans ce mode sont représentés en figure I2-2-2. Les ions niobium vibrent dans le plan XY tandis que les octaèdres d'oxygène se déforment. Ce mode est la signature la plus évidente des ions niobium. Expérimentalement, le signal Raman de ce mode est très intense et bien séparé des autres modes. Les huit autres modes E impliquent des vibrations de tous les ions constitutifs du LN (Li, Nb, O). Les calculs montrent toutefois que le mode E(TO6) implique surtout les mouvements des ions Li dans le plan XY, alors que le mode E(TO8) implique davantage les ions oxygène que les cations (Tableau I2-2-4b).

	calc ⁷ LiNbO ₃	exp ⁷ LiNbO ₃		calc ⁶ LiNbO ₃	exp ⁶ LiNbO ₃
	Ref. ³³	Ref. ²⁷	Ref. ²⁸	Ref. ³³	Ref. ²⁸
TO1	151	153	155	151	155
TO2	167	177	180	168	180
TO3	236	238	238	237	238
		264	265		
TO4	307	322	325	319	333
TO5	334			334	
TO6	352	370	371	371	388
TO7	432	432	431	448	431
TO8	526	580	582	532	581
TO9	617	610	610	617	610

Tableau I2-2-3. Comparaison entre les fréquences calculées et mesurées pour les neuf modes E(TO) (en cm⁻¹). Les résultats de Ridah et al sont obtenus dans un cristal congruent. Les céramiques LN ont été préparées avec ⁷LiCO₃ et ⁶LiCO₃ afin de caractériser les lignes de Raman correspondant aux vibrations impliquant le déplacement de cation de lithium.

Modes		Nb ₁	Nb ₂	Li ₁	Li ₂	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
E(TO ₁)	x	-0.20	0.49	-0.00	0.03	-0.00	-0.29	-0.13	-0.08	-0.24	0.04
	y	-0.44	-0.05	-0.03	-0.01	0.28	0.26	0.03	0.38	0.14	0.13
	z	0.00	0.00	0.00	0.00	-0.09	0.01	0.09	0.01	-0.09	0.09
E(TO ₂)	x	0.08	0.02	-0.14	0.06	-0.15	-0.03	-0.38	-0.07	0.28	0.16
	y	-0.07	-0.11	0.02	0.13	-0.24	0.09	0.04	0.07	0.01	0.35
	z	0	0	0	0	0.34	-0.34	+0.0	-0.34	0.34	+0.0
E(TO ₃)	x	-0.07	0.17	+0.0	0.11	-0.19	0.23	-0.02	-0.14	0.11	-0.31
	y	-0.16	-0.02	-0.12	-0.06	-0.01	0.03	0.37	-0.18	0.16	0.20
	z	0	0	0	0	0.11	0.26	-0.38	0.26	0.11	-0.38

Tableau I2-2-4 (a) Coordonnées des vecteurs propres du mode E(TO) de E(TO₁) à E(TO₃), calculée par Caciuc et al. pour un cristal de LN parfait³³

Modes		Nb ₁	Nb ₂	Li ₁	Li ₂	O ₁	O ₂	O ₃	O ₄	O ₅	O ₆
E(TO ₄)	x	0.18	-0.03	0.28	-0.54	0.04	-0.01	0.16	-0.03	-0.21	-0.15
	y	-0.07	-0.19	0.46	-0.02	0.21	0.04	0.08	0.03	0.07	-0.10
	z	0	0	0	0	0.25	-0.12	-0.12	-0.12	0.25	-0.12
E(TO ₅)	x	0.46	-0.29	0.01	0.03	0.14	0.11	-0.17	-0.37	-0.09	-0.06
	y	0.07	-0.36	-0.04	-0.03	0.02	0.36	0.17	0.08	-0.11	0.23
	z	0	0	0	0	-0.21	0.10	0.10	0.10	-0.21	0.10
E(TO ₆)	x	0.11	-0.18	0.36	0.23	-0.05	-0.17	0.03	0.08	-0.12	+0.0
	y	0.14	-0.03	-0.48	-0.55	0.17	0.01	-0.02	0.15	0.12	-0.04
	z	0	0	0	0	0.17	-0.12	-0.06	-0.12	0.17	-0.06
E(TO ₇)	x	-0.28	0.16	0.47	-0.28	0.05	0.23	-0.14	-0.18	0.19	0.01
	y	-0.03	0.23	0.05	-0.38	-0.25	0.08	0.07	-0.16	-0.17	0.16
	z	0	0	0	0	-0.12	-0.05	0.17	-0.05	-0.12	0.17
E(TO ₈)	x	-0.14	0.11	-0.19	0.24	0.26	0.30	0.27	-0.27	-0.24	-0.28
	y	-0.04	0.10	-0.16	0.08	0.12	0.13	0.17	-0.20	-0.16	-0.15
	z	0	0	0	0	0.14	-0.29	0.15	-0.29	0.14	0.15
E(TO ₉)	x	0.13	-0.01	0.01	-0.01	-0.41	0.01	0.09	0.20	0.12	-0.29
	y	-0.06	-0.14	0.01	-0.00	0.09	-0.24	0.29	-0.13	0.40	0.06
	z	0	0	0	0	-0.17	-0.15	0.32	-0.15	-0.17	0.32

Tableau I2-2-4 (b) Coordonnées des vecteurs propres du mode E(TO) de E(TO4) à E(TO9), calculée par Caciuc et al. Dans LN parfait³³

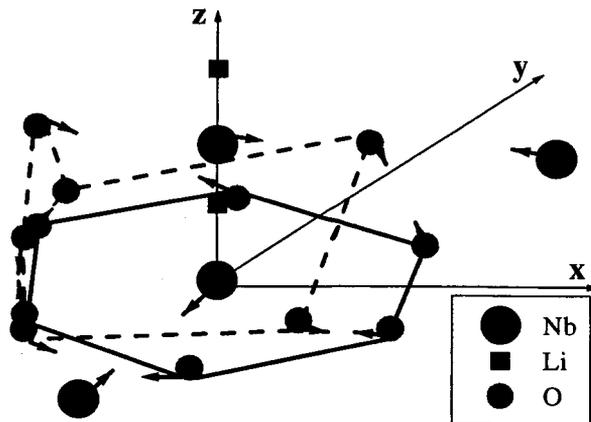


Fig I2-2- 2. Les déplacements des vecteurs propres dans le plan XY ions impliquent le mode de vibration E(TO₁).

Modes de symétrie A_1

Les fréquences des modes $A_1(TO)$ calculées et mesurées sont présentées sur le tableau suivant (Tab I2-2-5). On peut voir que l'effet isotopique ${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{Li}$ est sensible surtout pour le mode $A(TO_2)$, qui d'après les calculs des vecteurs propres implique fortement les ions Li.

Modes	${}^7\text{LiNbO}_3$ (th.)	${}^7\text{LiNbO}_3$ (exp.)			${}^6\text{LiNbO}_3$ (th.)	${}^6\text{LiNbO}_3$ (exp.)
	Ref. ³³	Ref. ²⁹	Ref. ²⁷	Ref. ³⁴	Ref. ³³	Ref. ²⁹
TO1	208	256	252	251	208	256
TO2	279	275	275	273	299	289
TO3	344	332	332	331	344	
TO4	583	637	632	631	583	637

Tableau I2-2-5. Fréquences calculées et mesurées des modes $A_1(TO)$ (en cm^{-1}). Les résultats de Ridah et al.²⁷ ont été obtenus sur des cristaux congruents et quasi stoechiométriques. Les céramiques LN^{33} ont été préparées avec ${}^7\text{LiCO}_3$ et ${}^6\text{LiCO}_3$ afin d'étudier l'effet isotopique sur les modes de vibration impliquant les ions lithium.

Il existe des désaccords plus ou moins grands entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées. Caciuc et al.³³ les attribuent à l'anharmonicité, que le modèle néglige. Les vecteurs propres des modes $A_1(TO)$ calculés sont donnés ci-dessous (Tab. I2-2-6). Par raison de symétrie, le mouvement des cations dans ces modes s'effectue parallèlement à l'axe z .

Modes		Nb_1	Nb_2	Li_1	Li_2	O_1	O_2	O_3	O_4	O_5	O_6
$A_1(TO_1)$	x	0	0	0	0	0.07	-0.04	-0.03	0.07	-0.03	-0.04
	y	0	0	0	0	-0.01	-0.06	0.07	0.01	-0.07	0.06
	z	0.39	0.39	0.09	0.09	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33	-0.33
$A_1(TO_2)$	x	0	0	0	0	-0.01	0.01	-0.00	-0.00	-0.00	0.01
	y	0	0	0	0	0.01	0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
	z	0.18	0.18	-0.68	-0.68	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00	+0.00
$A_1(TO_3)$	x	0	0	0	0	-0.14	-0.27	0.40	0.40	0.40	0.27
	y	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.08	0.08	0.08	-0.31
	z	0.2	0.2	-0.00	-0.00	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01	-0.01
$A_1(TO_4)$	x	0	0	0	0	-0.38	0.31	0.07	0.07	0.07	0.31
	y	0	0	0	0	0.14	0.26	-0.39	-0.39	-0.39	-0.26
	z	0.06	0.06	0.04	0.04	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06	-0.06

Tableau I2-2-6. Coordonnées des vecteurs propres des modes $A_1(TO)$ calculés par Caciuc et al.³³

$\text{Nb}_1, \text{Nb}_2, \text{Li}_1, \text{Li}_2$ désignent les cations dans deux cellules rhomboédriques adjacentes.

Le tableau montre que dans le mode $A_1(\text{TO}_1)$ les ions oxygène vibrent eux aussi selon l'axe z , en opposition de phase avec les ions Nb (vibration Nb/O). Expérimentalement, ce mode donne une raie intense et bien résolue, comme le mode $E(\text{TO}_1)$. Le mode $A_1(\text{TO}_2)$ correspond à la vibration des ions Li en opposition de phase avec les ions Nb (Li/Nb). Les modes $A_1(\text{TO}_3)$ et $A_1(\text{TO}_4)$ sont attribués respectivement à la rotation et à la déformation des octaèdres d'oxygène.

En conclusion de cette analyse des modes Raman, on peut retenir que les modes $E(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_1)$ sont particulièrement intéressants, car ils donnent des raies intenses et impliquent exclusivement des vibrations Nb/O. En rétrodiffusion, la raie $E(\text{TO}_1)$ sera visible dans les échantillons taillés perpendiculairement à l'axe z (échantillons dits *z-cut*), tandis que la raie $A_1(\text{TO}_1)$ sera exploitable pour les autres découpes (*x-cut* ou *y-cut*). Nous verrons au chapitre 2 que ces deux modes sont très sensibles au désordre du réseau, et qu'ils peuvent être utilisés pour déterminer la composition du LN. Le mode $E(\text{TO}_6)$ est une signature du site Li, mais malheureusement sa faible intensité le rend moins exploitable.

1-3. Absorption optique

1-3-1. Absorption UV intrinsèque

La mesure de la position en longueur d'onde de l'absorption fondamentale UV est une méthode sensible et couramment employée pour déterminer la composition des cristaux LN.³⁵ L'absorption UV se décale sensiblement vers le domaine visible quand la composition du cristal varie de la stoechiométrie à la congruence (voir Fig. I3-1-1 et Fig. I3-1-2). Pour un coefficient d'absorption α de 20 cm^{-1} , Földvari et al ont trouvé que l'absorption fondamentale est située à 320 nm pour un échantillon congruent³⁵ et à 303 nm pour un échantillon stoechiométrique.⁷ On observe également un grand décalage vers l'UV dans les cristaux préparés par la méthode VTE ou dans un bain dopé au potassium.³⁶

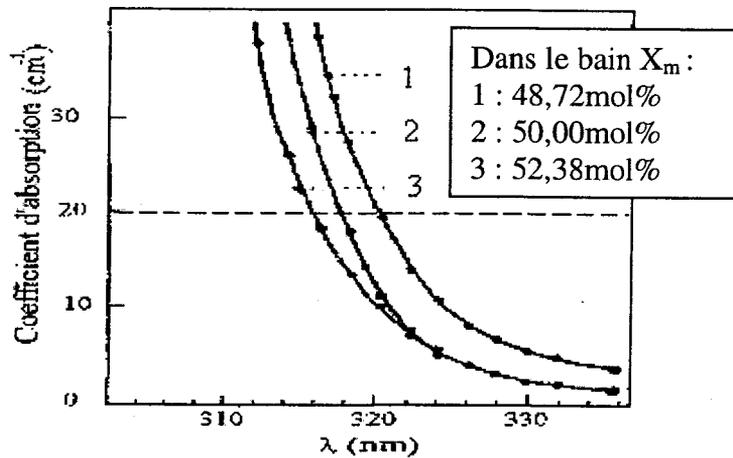


Fig I3-1-1. Absorption optique fondamentale mesurée dans des échantillons de diverses compositions, d'après Földvari et al.³⁵ 1: Xc=48,57mol%; 2: Xc=48,95mol%; 3: Xc=49,40mol% (selon §1-1-4).

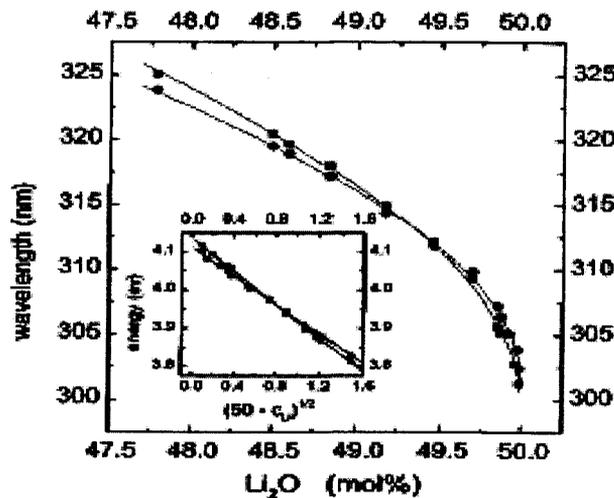


Fig I3-1- 2. Position du front d'absorption à 20 cm^{-1} de LiNbO_3 en fonction de la composition X_c du cristal (à 22°C). Les carrés et les cercles indiquent les valeurs mesurées pour les polarisations extraordinaire et ordinaire respectivement. (D'après Kovacs et al.³⁷). L'encart montre un ajustement linéaire des moindres carrés pour la dépendance de l'énergie limite d'absorption à la racine carrée de la déviation de la composition stoechiométrique.

Tenant compte du comportement critique observé, un ajustement de racine carrée pour le décalage d'énergie de la limite d'absorption contre la déviation de la composition stoechiométrique a été examiné dans la gamme entière de composition :

$$E=4,092-0,189(50-C_{\text{Li}})^{1/2} \quad (\alpha=15\text{cm}^{-1}, \text{ polarisation ordinaire}) \quad [\text{I3-1-1}]$$

$$E=4,112-0,189(50-C_{\text{Li}})^{1/2} \quad (\alpha=20\text{cm}^{-1}, \text{ polarisation ordinaire}) \quad [\text{I3-1-2}]$$

Où E est l'énergie photon, qui correspond à la limite d'absorption en valeur choisi de α . C_{Li} est la concentration Li_2O en mol% dans le cristal.

1-3-2. Absorption due aux défauts intrinsèques

L'absorption optique due aux défauts intrinsèques est caractérisée par deux bandes larges : l'une dans le rouge et le proche infrarouge, centrée à 776 nm (1,6 eV), l'autre dans le visible, centrée à environ 500 nm (2,5 eV). Ces deux bandes sont attribuées respectivement au petit polaron et au bipolaron. Elles seront décrites en détail au paragraphe 1-4-5.

1-3-3. Absorption due aux impuretés (Fe, Cr)

Le fer joue un rôle de premier plan dans le LN, car il est le sensibilisateur le plus important de l'effet photoréfractif. La spectroscopie Mössbauer montre que les états de charge Fe^{3+} et Fe^{2+} coexistent généralement dans $LiNbO_3$.³⁸ Fe^{2+} est responsable d'une bande d'absorption centrée à 482 nm (2,57 eV), c'est-à-dire assez proche de la bande du bipolaron (voir Fig I3-3-1). On remarque par ailleurs sur le spectre que la présence de fer décale très fortement vers le visible l'absorption UV fondamentale : il faut donc s'assurer, lorsqu'on utilise le front d'absorption UV pour mesurer la composition intrinsèque du cristal, que celui-ci n'est pas contaminé en fer.

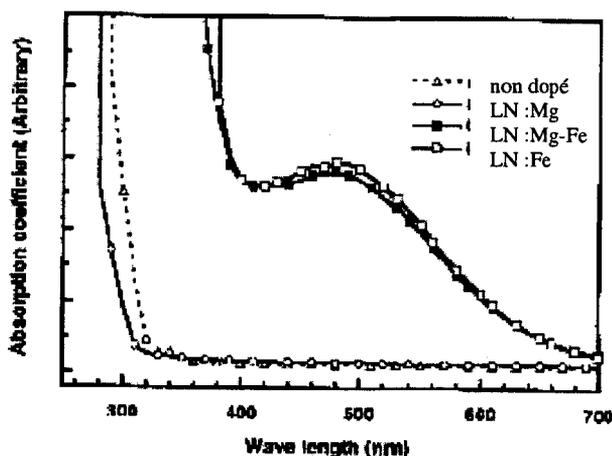


Fig I3-3- 1. Spectres d'absorption optique de cristaux $LiNbO_3$ dopés Mg et dopé Fe, à température ambiante, d'après S.I. Bae et al. Cristaux préparés par la méthode Czochralski conventionnelle. Compositions du bain : $Li:Nb=48.5:51.5mol\%$ + $MgO 5mol\%$ et/ou $Fe_2O_3 0.5mol\%$.³⁹

La spectroscopie d'absorption de l'ion Cr^{3+} dans le LN a été étudiée primitivement par Burns et al.,⁴⁰ qui ont identifié deux raies fines aux longueurs d'onde 724,2 nm et de 726,2 nm, attribuées aux transitions ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$, la levée de dégénérescence étant due au champ trigonal. Les résultats de Lhommé et al. confirment ceux de Burns et al. : dans le cartouche de la figure I3-3-2, les deux pics notés L_a (13773 cm^{-1}) et L_b (13810 cm^{-1}) correspondent aux transitions ci-dessus. Les deux autres bandes plus larges centrées à 15350 cm^{-1} et 20650 cm^{-1} correspondent respectivement aux transitions ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ et ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ du cation Cr^{3+} .⁴¹

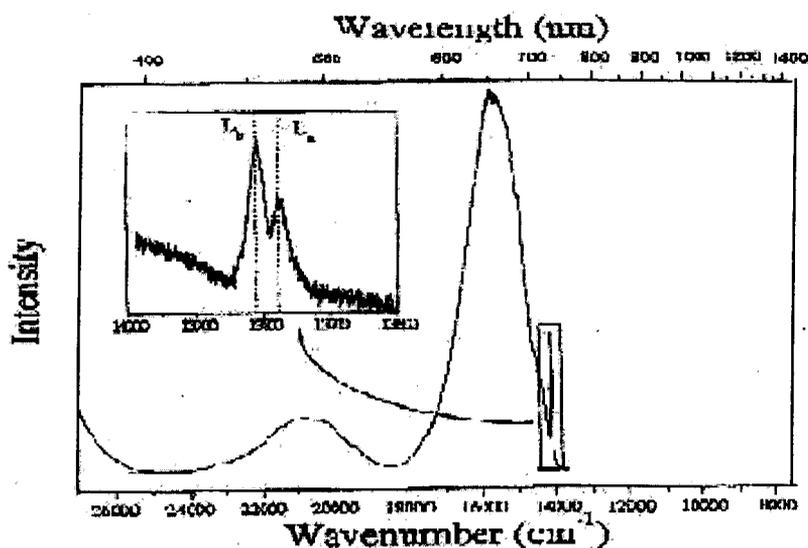


Fig I3-3- 2. Spectre d'absorption optique de $[\text{Cr}^{3+}]=0,76\text{at}\%$ dans LiNbO_3 ($X_c=49,5\%$), mesuré à 15K. Cartouche : zoom de 13600 à 14000 cm^{-1} .⁴¹

1-3-4. Luminescence

On relève dans la littérature plusieurs études expérimentales portant sur la luminescence du LN dans le visible à basse température.^{42,43,44,45,46} Dans le LN stœchiométrique le maximum d'émission est situé à 440nm ou à 460nm selon les auteurs. Pour le LN congruent le maximum se déplace à 520 nm. La position du maximum d'émission peut aussi être employée comme indicateur de la composition du cristal. A température ambiante la luminescence est presque totalement éteinte. Le modèle proposé par Wiegel⁴⁶ pour cette

luminescence est basé sur un transfert de charge au sein de l'octaèdre Nb-O. La luminescence du LN stœchiométrique à 2.7 eV (460 nm) est interprétée comme la recombinaison des polarons électroniques (Nb^{4+}) et des polarons de trous (O^-) sur des sites réguliers du réseau.⁴⁶ La luminescence du LN congruent à 2.38 eV (520 nm) est attribuée aux défauts d'antisite (le polaron en antisite $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ étant réputé plus stable énergétiquement que le polaron en site normal $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$). La durée de vie assez longue de l'émission à 440 nm est caractéristique du groupement niobate,^{47,48} tandis que la durée de vie de l'émission à 520 nm est beaucoup plus courte ($\tau = 0.08 \mu\text{s}$, mesuré à 5 K).^{49,50} A 77 K, la durée de vie de la luminescence du LN stœchiométrique montre deux composantes, l'une courte ($< 20 \text{ ns}$) et l'autre longue ($2 \mu\text{s}$), tandis que le LN congruent montre seulement la composante rapide ($< 20 \text{ ns}$).⁴⁵ Cette courte durée de vie de l'émission à 520 nm est due probablement à des recombinaisons non radiatives. La largeur à mi-hauteur de la bande 520 nm est de 0,11 eV (à $T \leq 200 \text{ K}$), et l'énergie d'activation thermique est de 0,17 eV (jusqu'à $T \leq 200 \text{ K}$).⁴⁴

Il a été observé, que si le cristal est dopé Mg, la bande d'émission du LN non stœchiométrique se déplace vers les courtes longueurs d'onde. Les propriétés de luminescence du LN dépendraient donc directement de la concentration d'antisites Nb_{Li} (ceux-ci étant remplacés par des ions Mg dans le LN dopé).⁴⁶ L'intensité de luminescence à 520 nm diminue avec la température et disparaît vers 300 K.⁴⁶ Les résultats de la luminescence du KNbO_3 donnés par V. Pankratov et al⁴⁵ montrent que la durée de vie de luminescence dépend de la qualité du cristal et du dopage. L'intensité de luminescence est plus forte dans le cristal pur. Le spectre de luminescence dans les cristaux dopés fer montre de faibles changements en comparaison de ceux des cristaux purs.

Le spectre de luminescence de l'ion Cr^{3+} à basse température est montré en figure I3-4-1.⁴¹ Les lignes d'émission L_2 et L_1 correspondent aux transitions ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ des centres α et β du Cr^{3+} . Dans le centre γ , la ligne L_3 est attribuée à la transition zéro-phonon ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$, et L_4 à la

transition un-phonon. La bande d'émission large est aussi attribuée au centre γ . La décroissance des lignes L_1 et L_2 révèle deux composantes : $y(t)=y_0+A\exp(-t/\tau_1)+B\exp(-t/\tau_2)$, avec pour la composante principale ($A=75\%$) un temps de fluorescence $\tau_1=200\mu s$, et pour la composante faible $\tau_2=9\mu s$. La durée de vie de L_3 , L_4 et de la bande large est d'environ $10\mu s$.⁵¹

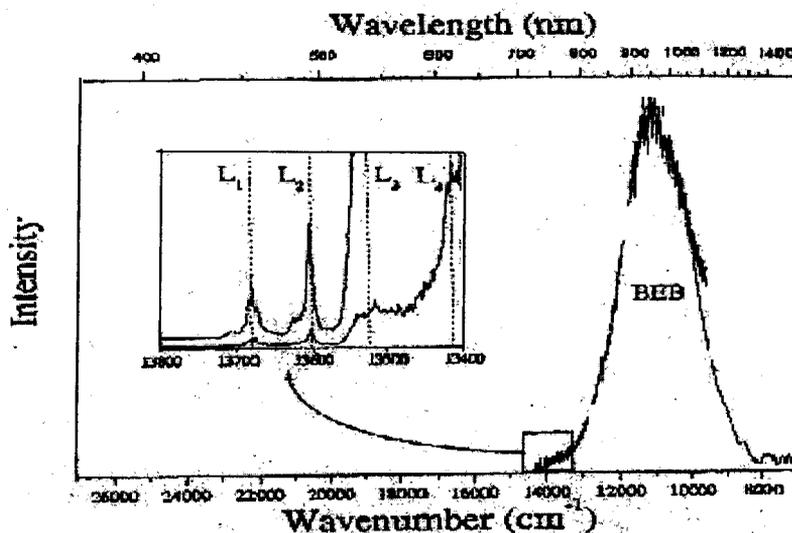


Fig 13-4- 1. Le spectre d'émission [Cr^{3+}]=0,76at% dans $LiNbO_3$ ($X_c=49,5\%$) à 15K, après l'excitation de $14085cm^{-1}$. insert : zoom d'émission dans $13400-13800cm^{-1}$.⁴¹

1-4. Polarons et bipolarons

1-4-1. Généralités sur le polaron

A) Interaction électron-réseau

Le mot polaron désigne un porteur électronique associé à un champ de déformation et de polarisation. Le porteur peut être un électron de la bande de conduction (polaron d'électron) ou un trou dans la bande de valence (polaron de trou). Si la déformation s'étend sur un grand nombre de mailles du réseau, on parle de grand polaron. Le réseau peut alors être traité comme un continuum. Si la déformation de réseau est fortement localisée, on parle de petit polaron.

B) Grand polaron

Dans le modèle standard du grand polaron de H. Fröhlich,⁵² un électron de conduction en mouvement lent dans un cristal polaire est supposé interagir, par l'intermédiaire de son champ de Coulomb, avec les phonons optiques longitudinaux (LO), qui sont les quanta des ondes de polarisation du réseau cristallin.

La force de couplage entre les électrons et les phonons LO est mesurée par la constante de couplage α de Fröhlich, définie par :

$$\alpha = \frac{e^2}{2r_p \bar{\epsilon} \hbar \omega_{LO}} \quad [I4-1-1]$$

où $\bar{\epsilon}$, une constante diélectrique effective, est la partie de la constante diélectrique statique dû à la polarisabilité du réseau ; e est la charge d'électron ; $\hbar \omega_{LO}$ est l'énergie du phonon LO ; r_p est le rayon du polaron, définie par :

$$r_p = \left(\frac{\hbar}{2m\omega_{LO}} \right)^{1/2} \quad [I4-1-2]$$

où m est la masse effective de l'électron dans la bande de conduction.

C) Petit polaron

Pour le petit polaron, l'ampleur spatiale de la charge auto-piégée est comparable ou inférieure aux distances interatomiques. Les ions entourant une charge en excès sont déplacés dans de nouvelles positions d'équilibre et produisent un puits de potentiel qui piège le porteur de charge (voir la figure I4-1-1).

La formation du petit polaron est donc associée à l'interaction de la charge en excès avec les ions dans son voisinage immédiat. A la différence du cas du grand polaron, l'auto-piégeage n'est pas principalement associé à l'interaction à longue distance d'une charge en excès avec le champ dipolaire dans les matériaux polaires. Des petits polarons d'électron et de trou existent dans les semi-conducteurs et les isolants, polaires ou non polaires, cristallins ou

amorphes. Ce sont donc des défauts très largement répandus, et nous verrons qu'ils jouent un rôle essentiel dans le LN.

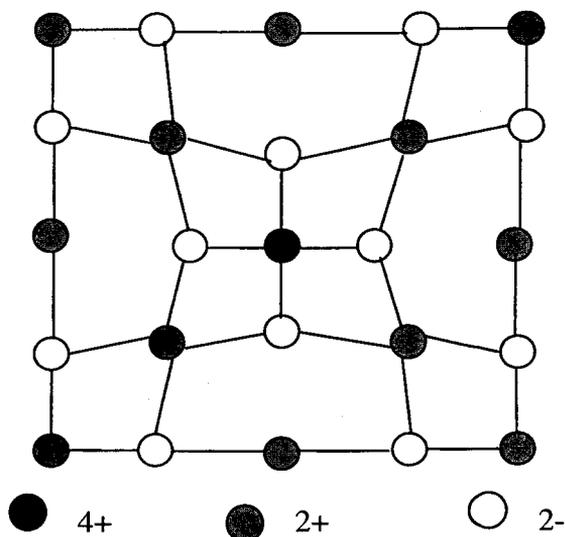


Fig I4-1- 1. Effet de la charge local, exemple de MgO (structure : NaCl Type B1) ⁵³

L'énergie d'un petit polaron est la somme de trois termes:

- l'énergie de déformation nécessaire pour déplacer les atomes dans de nouvelles positions d'équilibre (positive),
- l'énergie de liaison du porteur électronique dans le puit potentiel créé par les déplacements atomiques (négative),
- l'énergie de bande associée au transfert du petit polaron vers d'autres sites dans le solide. Dans un cristal déformable, un électron en excès formant un petit polaron peut donc occuper un état de bande polaronique. Alternativement, si le petit polaron ne se forme pas, l'électron occupe un état de la bande conduction. Les états polaroniques sont énergétiquement stables si la bande des petits polarons électroniques se trouve en dessous de la bande de conduction du cristal non déformé.

Lors de l'insertion d'une charge en excès dans un solide, le porteur errera sans être auto-piégé jusqu'à ce que les atomes qu'ils l'entourent subissent des déplacements assez grands

hors de leurs positions d'équilibre. Le porteur est alors auto-piégé, et le système peut relaxer pour former un petit polaron. Le temps nécessaire pour qu'un électron de conduction se piège pour former un petit-polaron est appelé délai d'auto-piégeage. Si la formation du petit polaron s'effectue sur un défaut ou une impureté, ce délai se nomme délai de capture.

Dans le cas où la conduction s'effectue par sauts des polarons de site en site, Jones et March⁵⁴ donnent les relations suivantes (pour des petits polarons non adiabatiques) :

$$\mu_e = \frac{ea^2}{k_B T} p \quad [I4-1-3]$$

$$p = \frac{J^2}{\hbar} \left(\frac{\pi}{4k_B T U} \right)^{1/2} e^{-U/k_B T} \quad [I4-1-4]$$

où μ_e est la mobilité d'entraînement, a le paramètre cristallin, p la probabilité de saut, U l'énergie d'activation du polaron, J intégrale de transfert entre deux sites voisins, considérée comme une constante (aux limites de bande, J est reliée à la masse effective m^* : $m^* = \hbar^2/(2Ja^2)$). A partir de deux équations ci-dessus, on obtient pour la variation thermique de la mobilité d'entraînement une loi de la forme :

$$\mu_e \propto T^{-3/2} \exp(-U/k_B T) \quad [I4-1-5]$$

1-4-2. Polarons simples dans le LN

Dans le LN comme dans de nombreux oxydes métalliques, les liaisons chimiques ont un assez fort caractère ionique, les atomes de métal cédant des électrons aux atomes d'oxygène. Les électrons de valence occupent donc essentiellement les orbitales $2p$ de l'oxygène. Le caractère covalent ne se trouvant que dans les liaisons Nb-O, la bande de conduction du LN est construite essentiellement sur les orbitales $4d$ du niobium.

Les électrons auto-piégés du LN sont donc localisés sur les sites niobium, et les polarons électroniques sont notés Nb^{4+} .

L'existence de trous auto-piégés sur les orbitales $2p$ de l'oxygène (défauts notés O^-) est également possible, mais le rôle de ceux-ci semble le plus souvent négligeable, excepté peut-être dans les matériaux irradiés aux UV ou aux rayons X à basse température. Seuls ces matériaux montrent une bande de luminescence centrée à 2,8 eV, attribuable à la recombinaison polaron – polaron ($Nb^{4+} + O^- \rightarrow Nb^{5+} + O^{2-} + hv$).⁵⁵

Afin de considérer la formation du polaron électrique dans le système $LiNbO_3$, nous évaluons ici les paramètres du polaron suivants. Le rayon polaronique est défini par $r_p = 1/2(\pi/6N)^{1/3}$.⁵⁶ Sa valeur est trouvée égale à 1.5 Å, qui est beaucoup plus petite que le paramètre de réseau ($a = 5,15$ Å). Où N est le nombre de site du réseau par volume. La valeur expérimentale de l'intégrale de transfert d'électron, $J = 0,029$ eV, est moins que $4U$ ($= 1,96$ eV), où $U = 0,49$ eV (l'énergie d'activation la mobilité d'entraînement).⁵⁷ Ceci satisfait le critère du Holstein pour le petit polaron.⁵⁸ Sur la base des paramètres ci-dessus, nous concluons que le système $LiNbO_3$ est prédisposé à la formation de petit polaron.

D'après Schirmer (1991), les antisites niobium seraient des sites préférentiels de piégeage pour les électrons. A l'équilibre thermodynamique à température ambiante, le cristal de LN contiendrait donc davantage de polarons en antisite, notés Nb_{Li}^{4+} (ou bien $Nb_{Li}^{3\bullet}$ en notation de Kröger-Vink), que de polarons en site normal, notés Nb_{Nb}^{4+} (ou bien Nb_{Nb} en notation de Kröger-Vink). Ceci peut se justifier par le fait que l'antisite niobium, qui porte 4 charges positives en excès par rapport au site lithium normalement occupé, constitue un potentiel coulombien attractif à grande distance pour les électrons. L'électron auto-piégé bénéficierait donc d'un puit de potentiel un peu plus profond à proximité d'un antisite qu'à proximité d'un niobium en site normal. La différence d'énergie peut toutefois rester modérée car l'environnement immédiat du site lithium diffère peu de celui du site niobium, tant dans la structure LN que dans la structure ilménite qui, d'après certains auteurs,^{59,17} pourrait être présente dans le LN sous forme de séquences insulaires.

On ignore quelle est précisément, à température ambiante, la proportion de polarons normaux $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ par rapport aux polarons antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. Cette proportion, réputée faible, est censée dépendre de la composition Li/Nb (elle doit croître de la congruence vers la stœchiométrie) mais pas du degré de réduction chimique, du moins tant que la concentration de polarons reste faible devant la concentration d'antisites, ce qui est pratiquement toujours le cas – sauf peut-être dans le matériau stœchiométrique chimiquement réduit. La localisation préférentielle des polarons sur les antisites niobium ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ plutôt que $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$) pourrait avoir comme principale conséquence que la mobilité des polarons, ainsi que le coefficient de recombinaison électron – polaron, dépendraient sensiblement de la déficience en lithium.

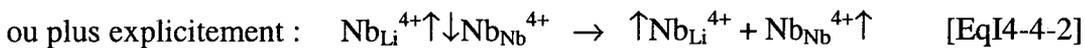
1-4-3. Bipolarons

A basse température et jusqu'aux environs de 350 ou 400 K, la plupart des électrons excédentaires sont piégés deux par deux, avec des spins opposés, constituant des liaisons entre deux ions Nb premiers voisins, et formant ainsi des bipolarons $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}-\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ (voir Schirmer 1991).⁵⁵ Plusieurs arguments théoriques et expérimentaux soutiennent cette affirmation.^{60,61} En effet, dans le matériau chimiquement réduit, la bande d'absorption centrée à 530 nm est associée à des défauts diamagnétiques qui, sous une intensité lumineuse suffisante, deviennent paramagnétiques et provoquent une absorption photo induite centrée vers 760 nm. Or, les modèles théoriques situent précisément la bande d'absorption du polaron simple vers 770 nm, et celle du bipolaron vers 500 nm. L'illumination de la lumière bleu-vert ou le chauffage peut dissocier les bipolarons. Une des paires des électrons sort du groupe des électrons (cluster), il se déplacera jusqu'il soit capturé par l'antisite $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4\circ}$) diamagnétique et forme de petit polaron $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$.⁵⁵ En coupant l'illumination ou refroidissant, les polarons simples se recombinent pour reformer des bipolarons par un processus non-radiative⁶², (ou bien les électrons sont repiégés par des centres plus profonds tel que le fer).

Ce phénomène d'absorption photo-induite sera étudié plus en détail au §1-4-5. La nature complexe du bipolaron serait due, d'après Dutt et al,⁶³ à deux configurations possibles de ce défaut, la liaison Nb_{Li}- Nb_{Nb} pouvant être parallèle à l'axe z ou entre deux ions voisins appartenant à deux chaînes adjacentes.

1-4-4. Dissociation thermique du bipolaron

La dissociation du bipolaron correspond, comme son nom l'indique, à la formation de deux polarons simples. Elle peut s'écrire symboliquement :



Dans l'état dissocié, les électrons sont toujours piégés, mais ils ne sont plus appariés et ne lient plus deux ions niobium voisins. L'un au moins des électrons de la paire quitte le site et se retrouve auto-piégé à proximité immédiate. Il est important de comprendre que l'électron « libéré » ne transite pas par la bande de conduction: il passe directement d'un niobium à un autre par effet tunnel, en restant dans un état localisé, qui se translate du site de départ au site voisin, puis éventuellement de proche en proche jusqu'à un autre niobium antisite. La dissociation et la recombinaison des bipolarons s'effectue en permanence, du fait de l'agitation thermique (Fig I4-4-1).

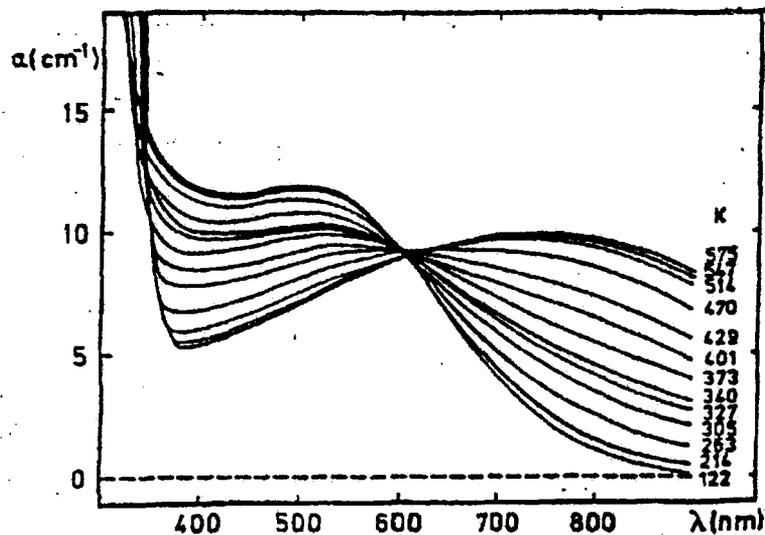


Fig I4-4- 1. Le changement d'absorption de 2.5eV (500nm) à 1.6eV (760nm), attribué à dissociation thermique du bipolaron⁵⁵

A basse température (<200K) la bande centrée à 500nm (2,5eV) est présente. Au chauffage, cette bande disparaît peu à peu au profit de la bande centrée à 760nm. Pratiquement, seule cette dernière subsiste pour $T > 500K$. Ce phénomène peut s'interpréter par la dissociation thermique du bipolaron. Dans l'obscurité, cette bande (1,6eV) est visible à haute température seulement.

1-4-5. Absorption, absorption photoinduite

Les bandes d'absorption optique dus aux défauts intrinsèques ont été étudiées par plusieurs auteurs.^{55, 64, 65} Les résultats d'absorption (Avant l'illumination) à température ambiante sur les échantillons réduits montre une bande large et complexe s'étendant de 1,5 à 3,2eV. Cette bande n'est accompagnée d'aucun signal EPR (le défaut est diamagnétique). Elle attribuée aux bipolarons $Nb_{Li}^{4+} - Nb_{Nb}^{4+}$ (voir Fig I4-5-1).

Par illumination à $\lambda \leq 600nm$, cette bande diminue en faveur d'une bande à 1.6 eV. La bande 1,6 eV dans Fig I4-5-1 a été ajustée par Schirmer et al. en une fonction qui correspond au transfert optique de petit polaron : $\alpha \sim 1/\hbar\omega \exp(-(4U+\epsilon - \hbar\omega)^2/(8U \hbar\omega_0)^{1/2})$. Ou les

paramètres d'ajustement : énergie entre les sites inéquivalents $\epsilon=0,5\text{eV}$; énergie stabilisation du polaron $U=0,3\text{eV}$; énergie phonon $\hbar\omega_0=0,1\text{eV}$.

La bande d'absorption à $1,6\text{eV}$ a été attribuée par Sweeney⁶⁴ à la capture des électrons (single) par les lacunes d'oxygène. Mais la lacune oxygène ionisée séparément devrait être paramagnétique, alors qu'aucun signal EPR de ce centre n'est observé (electron paramagnetic resonance (EPR)). En revanche, cette bande d'absorption s'accompagne du signal EPR de Nb^{4+} après l'excitation optique. Au-dessus de 300K , l'absorption à $1,6\text{eV}$ est toujours observée mais sans le signal EPR ;⁶⁶ cependant, les lignes EPR peuvent être thermiquement élargies et donc plus visibles. Par ailleurs, l'énergie d'absorption $1,6\text{eV}$ est approximativement quatre fois l'énergie activation thermique de la mobilité mesurée par Nagels.⁵⁷ Ce facteur quatre est prévu par le modèle de conductivité du petit polaron.⁶⁷ Cette bande à $1,6\text{eV}$ a donc été attribuée à l'absorption du petit polaron Nb^{4+} .^{55, 65} Ce défaut correspond à un électron seul emprisonné dans une orbitale $4d$ d'un ion Nb .

Enfin, l'apparition de la bande $1,6\text{eV}$ en même temps que la diminution de la bande $2,5\text{eV}$ sous illumination (Fig I4-5-1), peut être interprétée par la dissociation du bipolaron.

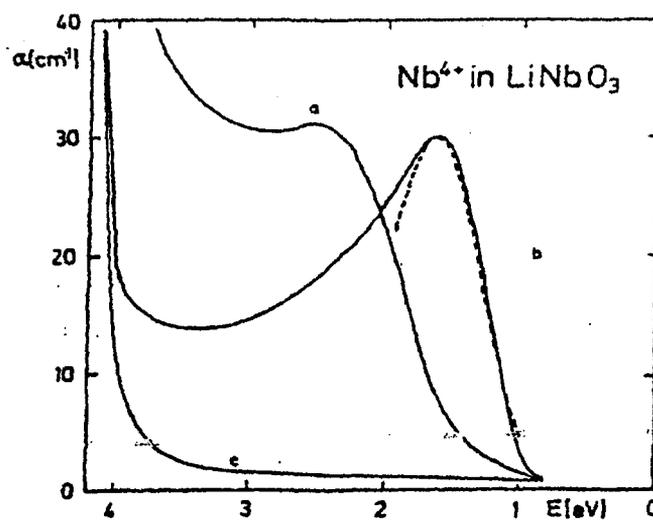


Fig I4-5-1. L'absorption optique de LiNbO_3 congruent fortement réduit. (a) avant l'illumination : la bande $2,5\text{eV}$, attribuée au bipolaron $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. (b) après l'illumination (à $T < 100\text{k}$): la bande à $1,6\text{eV}$ attribuée au polaron $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$. (c) LiNbO_3 congruent non réduit. D'après Schirmer et al.⁵⁵.

Jermann et al. ont étudié la cinétique de décroissance de la bande 1,6eV par des mesures d'absorption polaron-intensité, sous laser pulsé. Ils ont montré que cette cinétique était bien du 2nd ordre, ce qui confirme l'hypothèse d'une recombinaison des polarons en bipolaron $B \leftrightarrow P+P$.^{53,60} On a l'équation bilan suivante:

$$\frac{dN_P}{dt} = \beta N_B I - r N_P^2 \quad [\text{Eq I4-5-1}]$$

ou N_B et N_P sont les densités du bipolaron et du polaron respectivement, β la section efficace de la dissociation, r le coefficient de la recombinaison.

L'absorption par les polarons dans LiNbO_3 réduit peut être traitée par la théorie de conduction électronique. Le processus élémentaire de transport peut être schématisé par un mécanisme homonucléaire de transfert intervalence, $\text{Nb}^{4+} + \text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{5+} + \text{Nb}^{4+}$. Ce mécanisme de transport doit également se manifester dans les caractéristiques optiques⁶⁸. Le résultat du traitement théorique (désigné par théorie RH)⁶⁷ pour la conduction par saut non-adiabatique est le suivant :

$$\text{Re } \sigma(\omega, T) = \sigma(0, T) \frac{\sinh(\hbar\omega / 2k_B T)}{\hbar\omega / 2k_B T} \exp\left(-\frac{\hbar^2 \omega^2}{16Uk_B T}\right) \quad [\text{Eq I4-5-2}]$$

ou $\text{Re } \sigma(\omega, T)$ est la partie réelle de la conductivité, $\sigma(0, T)$ la conductivité (dc), ω la fréquence angulaire de la lumière incidente, U l'énergie activation de la mobilité d'entraînement ($U=0,49\text{eV}$).⁶⁹ La relation entre le coefficient d'absorption et la partie réelle de la conductivité est donnée par : ou n est $\alpha(\omega, T) = \text{Re } \sigma(\omega, T) / nc \epsilon_0$, l'indice de réfraction, c la vitesse de lumière, ϵ_0 la permittivité du vide. Une bande d'absorption est prévu à l'énergie E_{opt} , donnée par :

$$E_{\text{opt}} \approx 4U \quad [\text{Eq I4-5-3}]$$

avec pour largeur à mi-hauteur Γ :

$$\Gamma \approx 8(Uk_B T)^{1/2} \quad [\text{Eq I4-5-4}]$$

Certains auteurs ont utilisé initialement cette théorie pour analyser la bande d'absorption à 2,5 eV.^{69, 70} Mais cette bande est maintenant attribuée au bipolaron avec quasi certitude (depuis l'année 1991).⁵⁵ C'est la bande à 1,6eV qui est attribuée au polaron. On aurait donc $U=0,4\text{eV}$, et $\Gamma=0,74\text{eV}$ à température ambiante.

1-4-6. Relaxation de l'absorption induite

A) Cas du LiNbO_3 pur

La décroissance de l'absorption induite du polaron est due à la relaxation thermique des polarons, c'est-à-dire leur re-piégeage sur différents pièges et leur recombinaison en bipolarons. La durée de vie de l'état excité $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ dépend de la section de capture, la distance de $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ et bipolaron (ou les autres pièges), et l'état réduction du défaut profond, aussi bien que la température et la intensité de la lumière. V. Pankratov et al. ont fait des mesures d'absorption induite sur des échantillons non réduits (un entre eux est LN pur) après excitation avec le faisceau d'électrons pulsé (250 keV, durée du pulse 10ns ; excitation lampe falxh au xénon qui passe à travers l'échantillon et un monochromateur, le signal est ensuite récolté par un photomultiplicateur connecté à un oscilloscope rapide).⁷¹ La décroissance de l'absorption induite, qui est bien ajustée par la somme de deux exponentielles, montre que la mobilité des polarons est plus grande que celle des bipolarons à la température ambiante. Les temps de la décroissance des bandes à 1,5eV ($\tau_1=123\text{ns}$, $A_1=0,096$; $\tau_2=1,8\mu\text{s}$, $A_2=0,098$) et à 2,5eV ($\tau_1'=410\text{ns}$, $A_1'=0,21$; $\tau_2'=7\mu\text{s}$, $A_2'=0,15$) dans LN non dopé sont dues aux recombinaisons du polaron au bipolaron et du bipolaron avec le polaron trou. Les deux temps de vie pour chacune des bandes suggèrent qu'il existe probablement superposition avec l'autre bande (c'est-à-dire, deux centres absorbants).

Une réduction de la concentration de Nb_{Li} par une augmentation de la teneur en Li dans les cristaux ou par dopage au magnésium diminue les changements d'absorption provoquée par la lumière. La durée de vie du polaron augmente jusqu'à plusieurs millisecondes dans les cristaux stoechiométriques (source de mesure : $\lambda_{prob} = 785nm$, $50mW/cm^2$, CW ; source de la pompe : Nd :YAG $\lambda = 532nm$, $30MW/cm^2$, durée du pulse 10ns)⁷². Mais d'autre auteur montre un résultat différent. En utilisant $\lambda_{prob} = 670nm$ et $\lambda_{exci} = 532nm$, $0,5W/cm^2$, S. S. Orlov et al obtiennent une durée de vie d'absorption photo-induite du niveau métastable Nb_{Li}^{4+} à la température ambiante $< 40msec$ dans la composition congruent à quelques secondes dans le LN stoechiométrique faiblement réduit.⁶¹

La réduction de LN à température élevée implique la migration des lacunes de lithium du volume vers la surface. La réaction de surface pendant le traitement à haut température implique une consommation de la cellule non stoechiométrique et une génération des électrons libres. A plus basse température, les électrons libres sont emprisonnés sur les sites de défaut formant les bipolarons, alors que la compensation de charge est encore maintenue par un changement de la densité des lacunes de lithium.^{61, 73} Donc, la réduction de cristaux proche stoechiométrique produit plus de bipolarons, qui fournissent une absorption plus efficace dans la région bleu-verte du spectre. Aussi, la réduction convertit les ions contaminant d'accepteur en donneurs (par exemple, Fe^{3+} à Fe^{2+}), qui diminue la section de capture des petits polarons et augmente leur durée de vie.

B) Cas du $LiNbO_3$ dopé Fe

Les sources et les pièges des électrons dans $LiNbO_3$ sont Fe^{2+} et Fe^{3+} .⁷⁴ L'ionisation de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ nécessite de la lumière visible ou ultraviolette. (L'énergie des photons infrarouges n'est pas suffisante pour produire les électrons libres). K. Buse et al. ont montré qu'une illumination homogène intense sous la lumière visible ou ultraviolette « sensibilise »

le matériau dopé fer à la lumière infrarouge, et ce qui permet d'effectuer, simultanément ou postérieurement, des enregistrements holographiques sous une lumière infrarouge⁷⁵. (Quelque temps après l'illumination à courte λ , le matériau est encore sensible à la lumière infrarouge). Cet effet peut être expliqué par un modèle à deux centres :⁷⁶ La lumière visible excite les électrons du centre profond vers le défaut intrinsèque $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, créant le centre polaron ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$). La section efficace d'absorption optique du $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ dans le rouge et proche infrarouge est beaucoup plus grande que celle du Fe^{2+} .^{76, 77} C'est donc la génération de photo-polarons, qui produit une forte augmentation d'absorption dans l'IR.⁷²

Les mesures de V. Pankratov et al. montrent que le temps d'affaiblissement des polarons est très légèrement plus court dans LN:Fe (1,4eV: $\tau_1=116\text{ns}$, $\tau_2=1,6\mu\text{s}$) que dans LN non dopé (1,5eV: $\tau_1=123\text{ns}$, $\tau_2=1,8\mu\text{s}$) avec un ajustement par une somme de deux exponentielles⁷¹. Les résultats de D. Berben et al. Sur les LN dopés Fe (λ sonde=785nm) confirment les mesures précédents.⁷² La durée de vie d'un petit polaron individuel ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) dépend de la distance au piège Fe^{3+} le plus proche. D. Berben et al. pensent que le temps de vie de l'ordre de la nanoseconde du coefficient d'absorption vient des polarons où un ou plusieurs Fe^{3+} sont très étroitement localisés. La durée de vie de la microseconde résulte de polarons plus isolants où il y a une grande distance entre le polaron et le prochain piège de fer.

Pour mieux ajuster cela, D. Berben et al proposent d'ajuster l'évolution temporelle de la relaxation de changement d'absorption photo-induit par une fonction exponentielle: $\alpha_{\text{Li}}(t)=\alpha_{\text{Li}}(0)\exp[-(t/\tau)^\beta]$ pour les cristaux LN dopés Fe. Le refroidissement diminue considérablement la vitesse de relaxation des changements d'absorption. La constante de temps τ varie de $1,1\mu\text{s}$ à $115\mu\text{s}$ avec l'augmentation de la concentration du fer ($6,7\text{-}33,7 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$, LN cg). Elle suit une loi d'Arrhenius : $\tau^{-1}=Z\exp[-E_A/(k_B T)]$, l'énergie d'activation thermique E_A (0,18eV pour Fe ($16,6 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$) dans LN cg ; 0,15eV pour Fe ($33,7 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$)

dans LN cg) , la constante Boltzmann k_B et la température absolue T . L'exposant β augmente avec la température (pour $Fe 16,6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, LN cg: $T=220\text{k}$, $\beta=0,2$; $T=340\text{k}$, $\beta=0,45$).⁷² L'énergie d'activation semble être indépendante de la concentration du fer. La réduction de la concentration Nb_{Li} par l'augmentation de la tenue du Li ou par la dopage du Mg diminue l'absorption photo-induit, mais elle ralentit la relaxation du polaron ($X_C=48,4\text{mol}\%$, $E_A=0,18\text{eV}$; $X_C=49,7\text{mol}\%$, $E_A=0,57\text{eV}$; $X_C=43,7\text{mol}\%$, $C_{Mg}=7,4\text{mol}\%$, $E_A=0,62\text{eV}$).

1-4-7. Rôle du polaron

Le polaron joue un rôle très important dans la photoréfractivité (l'effet photo réfractif). L'effet photoréfractif dans LN :Fe a été rattaché par Clark et al à la bande d'absorption à $2,66\text{eV}$.⁷⁸ Pour rendre compte de phénomènes photoinduits à haute intensité, F. Jermann et al. ont proposé un modèle à deux centres ($Nb_{Li}^{4+/5+}$ et $Fe^{2+/3+}$): $Fe^{2+} + Nb_{Li}^{5+} \rightarrow Fe^{3+} + Nb_{Li}^{4+}$.⁷⁹

Le modèle à deux centres prévoit que les changements provoqués par la lumière doivent être proportionnels à la concentration des ions Fer. La différence dans les dépendances de l'absorption photoinduit entre les cristaux purs nominalement et dopés Fer sont rapportées dans⁸⁰. Dans les LN dopés Fer, le coefficient photoinduit augmente avec la concentration du Fer. Pour les cristaux avec très peu de Fer ($C_{Fe^{2+}} \ll 1 \text{mol ppm}$), le changement de l'absorption photoinduit augmente quadratiquement avec l'intensité incidente. Un effet fort apparaît dans LN pur réduit. Le changement de l'absorption photoinduit est proportionnel à l'intensité incidente, à la somme de la concentration du Fer et de la concentration du Nb_{Li} ($\alpha_{ii} \propto I(C_{Fe^{2+}} + C_{Nb_{Li}})$). D'après plusieurs auteurs^{55, 15}, la concentration de Nb_{Li} de LN est environ 10^{26}m^{-3} ou plus (correspondant à $\sim 0,5\text{mol}\%$), qui est nettement supérieur à la concentration du Fer. Kostritskii et Sevostyanov ont montré que le rapport $\partial \Delta n_s / \partial J$ (Δn_s : changement biréfringence induite par une illumination, J : intensité de la lumière) est indépendant de la contamination accidentelle de fer.⁸¹ Les changements de l'absorption

provoqués par la lumière dans les cristaux purs nominalement ne peuvent pas être expliqués par la contamination de fer. En même temps qu'un transfert de charge à partir de l'impureté Fe^{2+} , l'autre contribution pour le remplissage des centres secondaires photoréfractifs ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$) existe et domine dans le cas des cristaux nominalement purs: la photodissociation du bipolaron.

La photodissociation du bipolaron est aussi montrée par Q. Wu et al. Ils observent un endommagement du faisceau provoqué par la lumière (fanning scattering) très fort à 750-780nm (qui joue un rôle importante dans le phénomène photoréfractif) ⁸². Ils attribuent cet endommagement photoréfractif au petit polaron, dont les électrons proviennent de la dissociation des bipolarons.

Le polaron est très sensible au degré de réduction chimique. On va donc étudier le polaron dans les cristaux LN purs et l'utiliser pour la caractérisation des guides d'onde et structure PPLN dans les chapitres 1 et 2.

Références

1. S. C. Abrahams, E. Buehler, W. C. Hamilton, S. J. Lapaca, *J. Phys. Chem. Solids*, **34** (1973) 521
2. R. Hsu, E. N. Maslen, D. du Boulay, N. Ishizawa, *Acta. Cryst. B* **53** (1997) 191
3. G. I. Malovichko, V. G. Grachev, V. T. Gabrielyan, et E. P. Kokanyan, *Sov. Phys. Solid State* **28** (1986) 1453
4. P. F. Bordui, R. G. Norwood, C. D. Bird, G. D. Calvert, *J. Cryst. Growth* **volum113**, *issu1-2*(1991) pp 61-68
5. I. Baumann, P. Rudolph, D. Krab, R. Schalge, *J. Cryst. Growth* **128** (1993) 903
6. Yu. S. Kurminov, *Kristallografia* **40** (1995) 1034
7. K. Polgár, L. Kovács, G. Corradi, Zs. Szaller and Á. Péter, *Journal of Crystal Growth*, **Volume 177**, *Issues 3-4*, June 1997, *Pages 211-216*
8. M. Wöhlecke, G. Corradi, K. Betzler, *Appl. Phys. B*, **Vol. 63**, *Iss. 4* (1996) p323-330
9. A. A. Ballman, " *Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique* ", *J. Am. Ceram. Soc.*, **vol. 48**, pp. 112-113, 1965
10. H. Fay, W. J. Alford, H. M. Dess, *Appl. Phys. Letters* **12** (1968) 89
11. P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* **3**(1968)231
12. D. M. Smyth *Ferroelectrics* **50** (1983) 813
13. Y. Limb, K. W. Cheng et D. M. Smith, *Ferroelectrics* **38** (1981) 813
14. S. C. Abrahams, J. M. Reddy et J. L. Bernstein, *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 997
15. S. C. Abrahams, P. March *Acta. Crystallogr. B* **2** (1986) 61
16. H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Shirmer, *Phys. Rev. B* **40** (1989)11909
17. H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, C. R. A. Catlow, O. F. Shirmer, *Phys. Rev. B* **44** (1991)4877
18. N. Kumada, N. Ozawa, F. Mut, N. Kinomura, *J. Solid. Stat. Chem*, **57** (1985) 267
19. Y. Furukawa, M. Sato, K. Kitamura, Y. Yajima, M. Minakata, *J. Appl. Phys.* **72** (1992) 3250
20. J. R. Carruthers, G. E. Peterson, M. Grasso, P. M. Bridenbaugh, *J. Appl. Phys.* **42** (1971) 1846
21. N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J. K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Asano, S. Kimura, *J. Sol. State Chem.*, **101** (1992) 340

22. U. Schlarb et K. Betzler, *Phys. Rev. B* **48** 21(1993) 15613
23. R. F. Schaufele, M. J. Weber, *Phys. Rev.* **152** (1966) 705
24. I. P. Kaminov, W. D. Johnston, *Phys. Rev.* **160** (1967) 519
25. R. Claus, G. Borstel, E. Wiesendanger, L. Steffan, *Z. Naturforsch.* **27 a** (1972) 1187
26. X. Yang, G. Lan, B. Li, H. Wang, *Phys. Stat. Sol. B* **141** (1987) 287
27. A. Ridah, P. Bourson, M. D. Fontana, G. I. Malovichko, *J. Phys. Condens. Matter*, **9** (1997) 9687
28. Y. Repelin, E. Husson, F. Bennani, C. Proust, *J. Phys. Chem. Solids*, **60** (1999) 819
29. S. Kojima, *Jpn. Appl. Phys.* **32** (1993) 4373
30. I. Inbar, R. E. Cohen, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 1193
31. K. Parlinski, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 272
32. A. V. Postnikov, V. Caciuc, G. Borstel, *J. Phys. Chem. Solids* **61** (1999) 295
33. V. Caciuc, A. V. Postnikov, G. Borstel, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 8806
34. U. T. Schwarz et M. Maier, *Phys. Rev. B*, **55** (1997) 11041
35. I. Földvari, K. Polgar, R. Voszka et R. N. Balasanyan, *Crystal Res. Technol.* **19** (1984) 11659
36. G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, M. Wöhlecke, *Appl. Phys. A* **56** (1993) 103
37. L. Kovacs, G. Ruschhaupt, K. Polgar, G. Corradi et M. Wöhlecke, *Appl. Phys. Lett.*, **70** (21) (1997) 2801
38. W. Keune, S. K. Date, I. Dezsi et U. Gonser, *J. appl. Phys.* **46**, 3914 (1975)
39. S. I. Bae, J. Ichikawa, K. Shimamura, H. Onodera, T. Fukuda, *J. Crystal Growth* **180**(1997)94-100
40. G. Burns, D. F. O'Kane et R. S. Tile, *Phys. Lett.* **23** (1966) 56 ; *Phys. Rev.* **167** (1968) 314
41. F. Lhommé, P. Bourson, G. Boulon, Y. Guyot et M. D. Fontana, *Eur. Phys. J. Ap* **20** (2002) 29-40
42. M. H. J. Emond, M. Wiegel et G. Blasse, *Mat. Res. Bull.*, vol. **28**, (1993) 1025-1028
43. D. M. Krol et G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, **73** (1) (1980) 163-166
44. P. W. Haycock et P. D. Townsend, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **20** (1987) 319-327
45. V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, G. Corradi et K. Polgar *ferroelectrics*, Vol. **239**, (2000) PP241-250
46. M. Wiegel, M. H. J. Emond, E. R. Stobbe and G. Blasse *Journal of Physics and*

Chemistry of Solids, Vol. 55, Issu. 8, August 1994, Pages 773-778

47. A. J. H. Macke, *J. Solid State Chem.* 19 (1976)221
48. G. Blasse et R. U. E. 'tLam, *J. Solid State Chem.* 25 (1978) 77
49. D. M. Krol et G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 73 (1) (1980) 163-166
50. R. C. Powell et E. E. Freed, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4681
51. P. I. Macfarlane, K. Holliday, J. F. H. Nicholls et B. Henderson, *J. Phys.: Condens. Matter* 7 (1995) 9643
52. H. Fröhlich, «theory dielectrics», Clarendon press, Oxford (1958)
53. W. Hayes and A. M. Stoneham « defects and defect processes in nonmetallic solids » (1984) by John Wiley & sons Inc
54. W. Jones et N. H. March « theoretical solid state physics » New York, (1985)
55. O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no.1, (1991) pp. 185-200
56. Bogomolov V N, Kudinov E K and Firsov Yu A , *Sov. Phys. –Solid State* 9 (1968a) 1630-9
57. P. Nagels, *The Hall Effect and Its Application* (Edited by C. L. Chien and C. R. Westlake). Plenum, New York, 1980 pp253-280
58. Holstein T 1959 *Ann. Phys. NY* 8 343-90
59. N. Kumada,, N. Ozawa, F. Mut, N. Kinomura, *J. Solid. Stat. Chem*, 57 (1985) 267
60. F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig et O. F. Schirmer, *Ferroelectrics*, vol. 165 (1995) 319-327
61. S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella et L. Hesselink, *OSA TOPS vol.27 Advances in photorefractive Materials, Effects and Devices*, 1999 Optical Society of America
62. J. Koppitz, A. I. Kuznetsov, O. F. Schirmer, M. Wöhlecke et B. C. Grabmaier, *Ferroelectrics* 92, (1989) 233
63. D. A. Dutt, F. J. Feigl et G. G. Deleo, *J. Phys. Chem. Solids*, vol 51, No. 5, (1990) 407-415
64. J. L. Ketchum, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton and A. F. Armington, *Phys. Lett.* 94A, 450 (1983)
65. L. Arizmendi, J. M. Cabrera et F. J. Agullo-Lopéz, *J; Phys. C*17, 515 (1984)
66. J. Koppitz, O. F. Schirmer et A. I. Kuznetsov, *Europhys. Lett.* 4 (1987) 1055
67. H. G. Reik et D. Heese *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 581-596
68. N. H. Hush, *Progress in Inorganic Chemistry* vol 8, ed F. A. Cotton (New York:

Interscience) 1967 pp391-443

69. H. Jhans, J. M. Honig et C. N. R. Rao, *J. Phys. C : Solid State Phys.* **19** (1986) 3649-3658
70. A. Dhar, A. Mansingh, *J. Appl. Phys.* **68** (11) 1990, 5804-5809
71. V. Pankratov, D. Millers, L. Grigorjeva, A. O. Matkovskii, P. Potera, I. Pracka, T. Lukasiewicz, *Opt. Mat.* **22** (2003) 257-262
72. D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau et T. Woike, *J. Appl. Phys. Vol* **87**, N° 3, (2000) 1035-1041
73. A. Mehta, E. K. Chang et D. M. Smyth, *J. Mater. Res.* **6** (1991) 851
74. H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler et A. Räuber, *Appl. Phys.* **12** (1977) 355
75. K. Buse, F. Jermann et E. Krätzig, *Appl. Phys. A : Solids Surf.* **58** (1994) 191
76. F. Jermann et J. Otten, *J. Opt. Soc. Am. B* **10** (1993) 2085
77. O. F. Schirmer, S. Juppe et J. Koppitz, *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater*, **16** (1987) 353
78. M. G. Clark, F. J. Disalvo, A. M. Glass, G. E. Peterson, *J. Chem. Phys.* **59** (1973) 6209
79. F. Jermann, M. Simon et E. Krätzig, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol. **12**, N°11 (1995) 2066-2070
80. M. Simon, F. Jermann et E. Krätzig, *Opt. Materials*, **3** (1994) 101
81. S. M. Kostritskii et O. G. Sevostyanov, *Appl. Phys. B* **65** (1997) 527-533
82. Q. Wu, J. J. Xu, G. Q. Zhang, L. J. Zhao, X. Z. Zhang, H. J. Qiao, Q. Sun, W. Q. Lu, G. Y. Zhang et T. R. Volk, *Optique Materials*, xxx(2003)xxx-xxx

Chapitre 2 Etudes Spectroscopiques du niobate de lithium massif.....	50
2-1. Introduction	50
2-2. Dispositifs expérimentaux.....	51
2-2-1. Spectromètre micro-Raman	51
2-2-2. Spectrophotomètre ultraviolet/visible.....	54
2-2-3. Spectromètre résolu dans le temps.....	55
2-3. Résultats de spectroscopie Raman.....	55
2-3-1. Largeur spectrale du mode E(TO1) en fonction de la composition.....	55
2-3-2. Résultats pour des cristaux de LN de composition sous congruente	59
2-3-3. Résultats de LN dopés.....	63
2-4. Résultats des mesures d'absorption.....	74
2-5. Résultats de luminescence polaron de LN nominale pur.....	75
2-5-1. Analyse des spectres	75
2-5-2. Temps de vie de la luminescence.....	78
2-5-3. Influence de la composition Li/Nb.....	82
2-5-4. Influence de la réduction chimique.....	87
2-5-5. Influence de la puissance incidente.....	89
2-5-6. Influence de la longueur d'onde excitatrice.....	91
2-6. Conclusions	92

Chapitre 2

Etudes Spectroscopiques du niobate de lithium massif

2-1. Introduction

Comme nous l'avons montré au chapitre 1, la structure de LiNbO_3 peut être décrite en termes de défauts intrinsèques, créés lors de la croissance des cristaux en particulier pour assurer la neutralité électrique. La quantité de ces défauts dépend fortement de leurs compositions. En particulier, le défaut d'antisite (Nb en site Li) joue un rôle important sur les propriétés optiques et photoréfractif.

Dans ce chapitre, nous avons nous appuyer dans un premier temps sur l'expérience passée du laboratoire dans l'utilisation de la spectroscopie Raman pour l'étude du niobate de lithium. Ces mesures ont été essentiellement faites sur des matériaux massifs en utilisant une technique de spectroscopie Raman macroscopique.

Pour pouvoir analyser de façon plus rapide, non destructive et en volume nos cristaux mais aussi des composants optiques, nous avons fait l'acquisition d'un banc de mesure de micro analyse Raman. Cet équipement nous permet de faire l'analyse de petites quantités de matière (quelque μg), en surface et en volumes, de façon très rapide (quelques secondes pour un spectre) et surtout avec des puissances laser réglables et de faibles intensités.

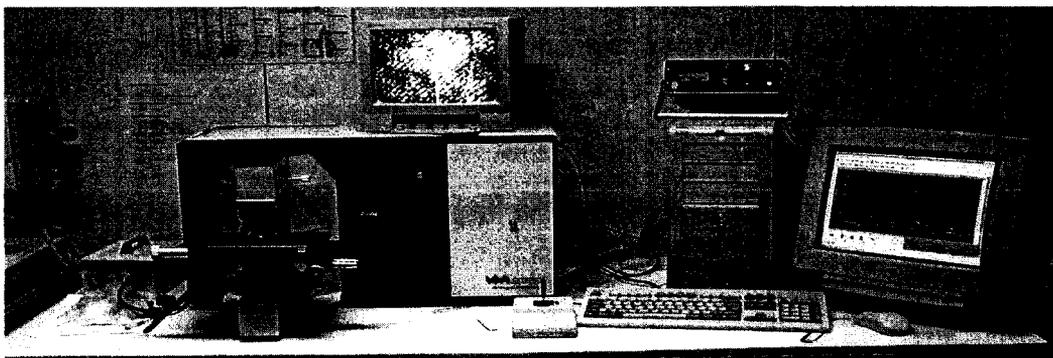
Nous avons, dans un premier temps, adapté des protocoles de détermination de la composition d'échantillons de LN à notre équipement en étendant la gamme de mesures à des échantillons de LN de composition allant de la stœchiométrie jusqu'à la sous congruence, mais aussi pour l'analyse de la structure de défauts de cristaux de LN dopés Zn, ou Mg.

Nous avons également développé une technique originale de caractérisation de la structure de défauts de nos cristaux de LN, basée sur la mesure de la luminescence du polaron, et l'absorption du bipolaron. Nous allons, dans ce chapitre, donner l'influence sur cette luminescence de polaron de différents paramètres tels que la composition de cristal, le dopage, la réduction, la puissance incidente ..., et ainsi caractériser cette luminescence, qui sera ensuite utilisée, dans le chapitre 3, pour caractériser et analyser des composants ou des structures périodiquement polarisées.

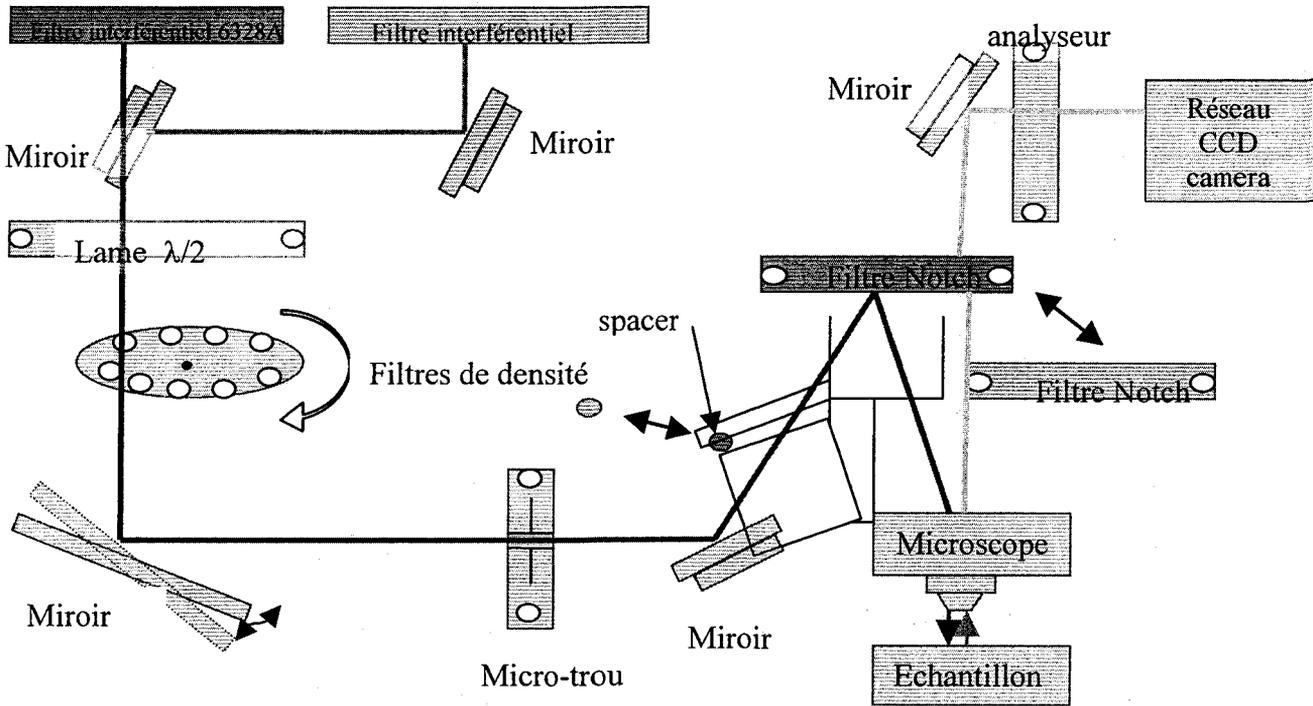
2-2. Dispositifs expérimentaux

2-2-1. Spectromètre micro-Raman

L'équipement disponible au laboratoire est un spectromètre de type Labram 010 (Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD et avec une source laser He-Ne (633 nm) de puissance nominale de 15mW et une source laser Argon (514,5 nm) d'environ 20 mW. Ces sources laser sont focalisées sur l'échantillon à travers un microscope, la tache de focalisation de la lumière a un diamètre de $1\mu\text{m}$ (deux fois le waist) pour un objectif du grossissement de $\times 100$ ($\lambda=633$ nm). La résolution spectrale est d'environ $1,1\text{ cm}^{-1}$ en utilisant le réseau 1800 traits/mm (un autre réseau de résolution plus faible est également disponible : 600 traits/mm). Les dispositifs correspondants sont présentés par les figures suivantes :

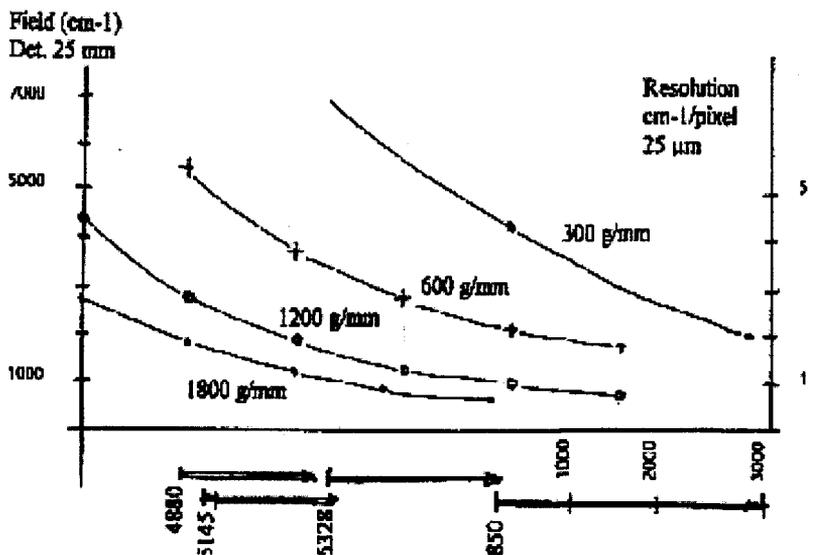


FigII2-1- 1. Micro-Raman



FigII2-1- 2. Principe du montage de Micro-Raman

La résolution spectrale, en fonction de différents réseaux ou laser, est donnée dans la figure suivante (documentation Jobin Yvon).



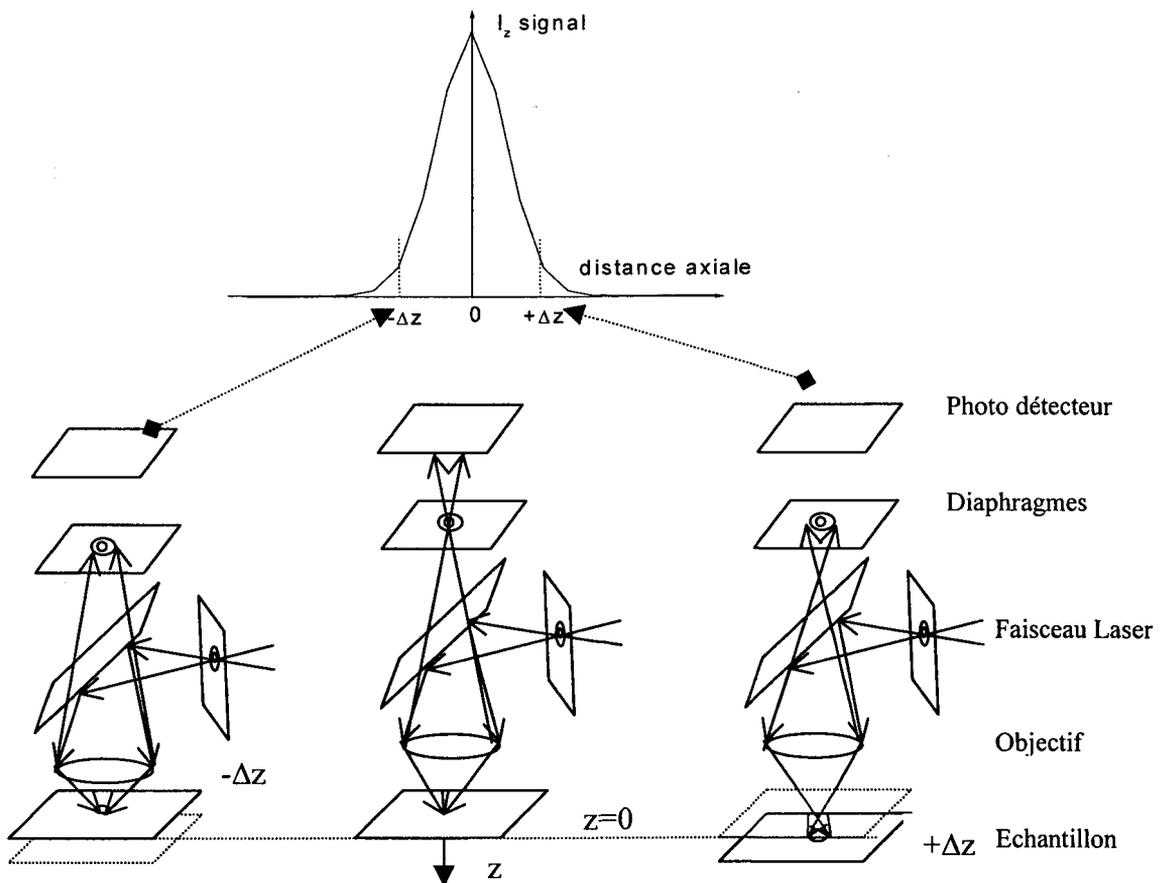
FigII2-1-3. Résolution spatiale de l'équipement du Labram pour différents réseaux et longueurs d'onde laser (documentation Jobin Yvon)

On liste dans le tableau suivant, des résolutions spectrales pour les laser He-Ne (633 nm) et laser Argon (514,5nm) et pour les deux réseaux 1800g/mm et 600g/mm.

Longueur d'onde (nm)	Résolution spectrale (en cm^{-1}) du 1800g/mm	Résolution spectrale (en cm^{-1}) du 600g/mm
632,8	1,1	3,3
514,5	1,8	5,2

Tableau II2-1-1. Résolution spectrale de l'équipement du Labram pour différents réseaux et longueurs d'onde laser (documentation Jobin Yvon)

La résolution en profondeur est estimée à 2-4 μm pour l'objectif $\times 100$ et à plus de 100 μm pour l'objectif $\times 10$. Le principe du microscope confocal consiste en un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon, ceci en faisant passer le signal rétrodiffusé par un diaphragme (trou) de petit diamètre, placé dans le plan image de l'objectif du microscope, (figure FigII2-1- 3).

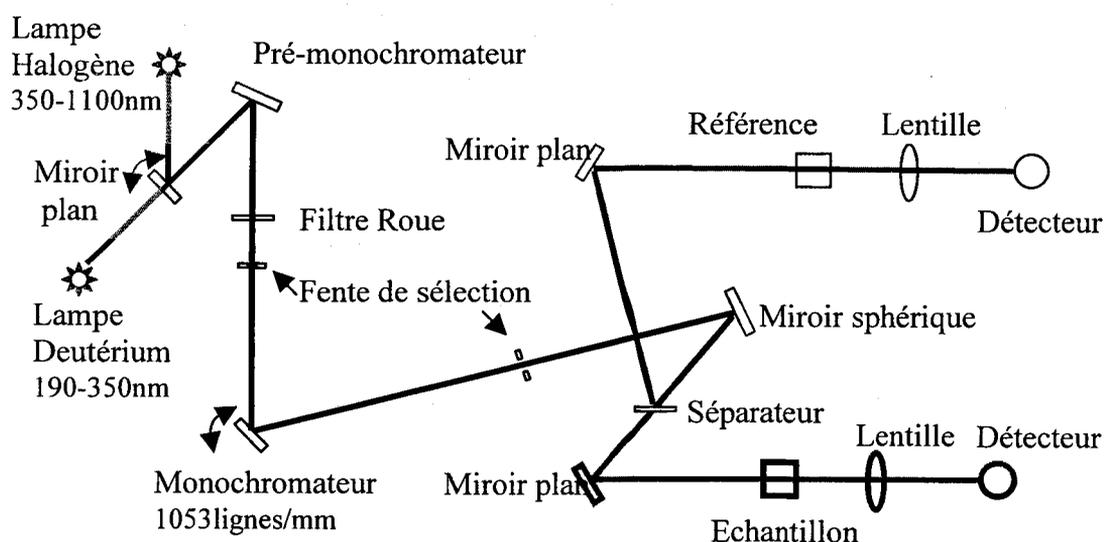


FigII2-1- 3. Microscopie confocale : influence de la position de l'échantillon sur le signal du photo-détecteur

Ce système permet d'analyser un faible volume autour du point focal et ainsi de pouvoir effectuer des mesures en profondeur.

2-2-2. Spectrophotomètre ultraviolet/visible

Pour étudier les propriétés d'absorption optique des cristaux LiNbO_3 purs, on utilise un spectromètre Lambda14de UV/VIS (PERKIN ELMER), dont la gamme de longueur d'onde est de 190-1100nm. Le dispositif est équipé d'un système à double faisceau (Fig II2-2-1).



FigII2-2-1. Système à double faisceau

Les paramètres de mesure du spectrophotomètre sont listés dans le tableau II2-2-1.

Vitesse de balayage	240nm/min
Largeur de fente	2nm
Largeur de bande de « lissage »	4nm
Intervalle de longueur d'onde	190-1100nm

Tableau II2-2-1. Paramètres de mesure du spectrophotomètre Lambda14de UV/VIS de chez PERKIN ELMER.

2-2-3. Spectromètre résolu dans le temps

Le Laser Nd :YAG doublé ($\lambda=532\text{nm}$) est utilisé comme source, pour pomper un laser à colorants LDL 105/205, à une fréquence de 10Hz, et des pulses de durée de vie 500ns, sa puissance est de 1mJ/pulse. La détection est assurée via un spectromètre Jobin-Yvon par un détecteur PM relié à un analyseur de signal Lecroy. L'équipement de mesure peut être schématisé comme suit :

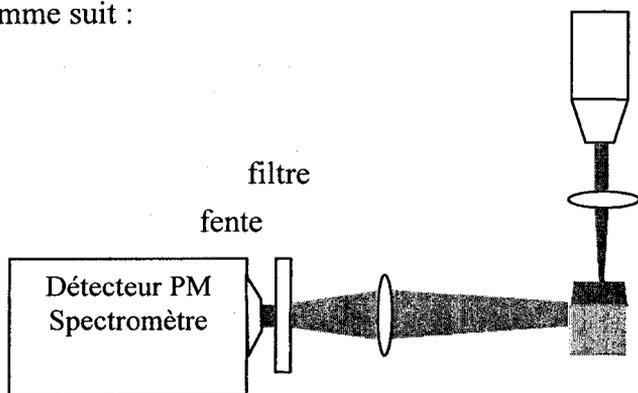


Fig II2-3- 2. Le montage de mesure d'un spectre d'émission

2-3. Résultats de spectroscopie Raman

2-3-1. Largeur spectrale du mode E(TO1) en fonction de la composition

Nous avons utilisé des cristaux de référence dont on connaît par ailleurs la composition, grâce à d'autres méthodes (bord d'absorption UV, RX, RPE ...). Ces cristaux de LiNbO_3 purs nous ont été fournis par mesdames K. Polgar (Budapest) et G. Malovichko (Osnabrück) et ont été obtenus par la technique Czochralski ou de flux pour les échantillons stoechiométriques.

Rappelons que pour une résolution donnée du spectromètre, la largeur à mi-hauteur d'un pic Raman est attribuée au désordre cristallin. Schlarb et al et Malovichko et al ont montré qu'il existe une relation linéaire entre la largeur à mi-hauteur de certaines raies Raman et la composition du cristal.^{1,2}

Nous focaliserons notre attention sur le mode E(TO1), correspondant à une vibration des

ions niobiums contre les ions oxygènes dans le plan XY, ce mode a été choisi car c'est un mode isolé et de ce fait non perturbé, et donc facilement ajustable et dont on sait qu'il est dû à un mode localisé lié à la vibration Nb/O. Nous utiliserons la largeur à mi-hauteur de ce mode pour déterminer la composition des cristaux utilisés.

L'étude du Raman a été faite avec un laser vert (514,5 nm) et un laser rouge (632,8 nm) dans la configuration Z(yx)Z. La figure II3-1-1 montre les raies E(TO1) de deux cristaux LiNbO3 purs de compositions différentes ($X_C=48,69\%$ et $X_C=49,56\%$). On observe une différence évidente pour la largeur de E(TO1) entre ces deux compositions.

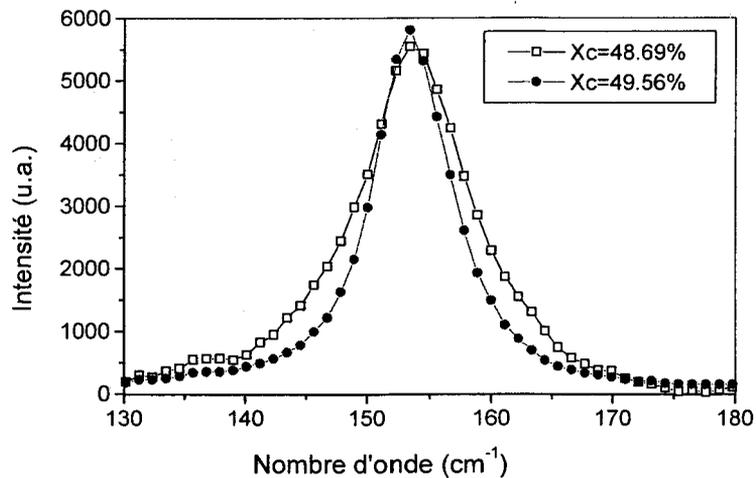


Fig II3-1- 1. Les raies E(TO1) des deux cristaux de composition $X_C=48,69\%$ et $X_C=49,56\%$ obtenue par la variation à mi hauteur de cette raie par une mesure macro-Raman, laser $\lambda = 633,8 \text{ nm}$, réseau 1800tr/mm, température ambiante.

Pour mesurer cette largeur à mi-hauteur des raies Raman, nous ajustons les spectres à l'aide d'une fonction d'oscillateur amorti. La figure II3-1-2 illustre cette variation de la largeur à mi-hauteur du E(TO1) avec la composition du cristal (laser vert). La loi régissant cette variation en fonction de la composition s'écrit :

$$\Gamma_{E(\text{TO1})} = 400,66794 - 7,86783 X_C \quad (\text{laser } \lambda = 514.5\text{nm}) \quad [\text{EqII3-1-1}]$$

Pour une excitation à l'aide d'un laser He-Ne la relation s'établit comme suit :

$$\Gamma_{E(\text{TO1})} = 259,140 - 5,080X_C \quad (\text{laser } \lambda = 632,8\text{nm}) \quad [\text{EqII3-1-2}]$$

Il existe une différence dans ces largeurs à mi-hauteur lorsque l'on utilise le laser rouge (He-Ne) 632 nm ou le laser vert (Argon) 514.5nm. Cette différence peut s'expliquer en partie par la différence de résolution de notre équipement à savoir $1,1\text{cm}^{-1}$ et $5,2\text{cm}^{-1}$ (TabII2-1-1).

Ces différentes valeurs sont consignées dans le tableau II3-1-1 et l'on montre le bon accord entre les mesures faites avec les techniques macro et micro Raman. De plus la précision sur la détermination de la composition de LN à l'aide de la largeur à mi hauteur est de l'ordre de 0.03 % avec le laser He-Ne et de l'ordre de 0.05% avec le laser Argon, ce qui fait de cette technique rapide et non destructive une des techniques les plus précises pour la détermination de la composition de matériau ou de composants à base de LN.

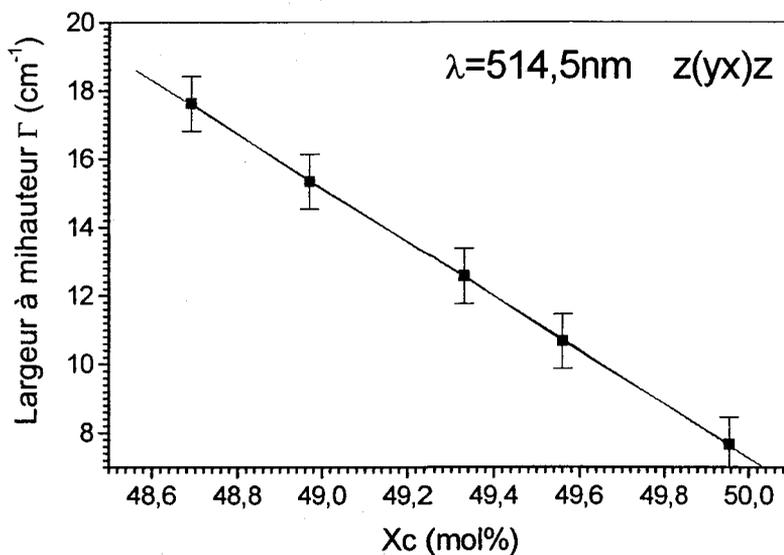


Fig II3-1- 2. Largeur à mi-hauteur du mode $E(TO1)$ en fonction de la composition. Laser $\lambda=514.5\text{nm}$, température ambiante (réseau 600tr/mm, obj x100, fente et trou à $1000\ \mu\text{m}$, temps d'acquisition 10 s)

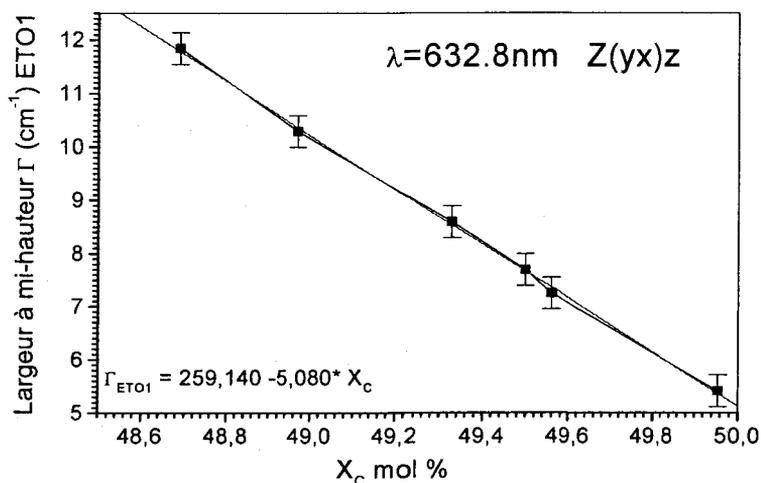


Fig II3-1- 3. Largeur à mi-hauteur du mode E(TO1) en fonction de la composition. Laser $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, température ambiante (réseau 1800tr/mm, obj x100, fente et trou à 1000 μm , spectro 575 cm^{-1} , temps d'acquisition 20 s)

Echantillons	Origine	X_c mol% (UV)	Composition (Macro-Raman) X_c mol%	Largeur à mi-hauteur $\Gamma_{\text{E(TO1)}}$ (cm^{-1}) $\lambda = 514,5 \text{ nm}$	Composition par $\Gamma_{\text{E(TO1)}}$ X_c mol% $\lambda = 514,5 \text{ nm}$	Largeur à mi-hauteur $\Gamma_{\text{E(TO1)}}$ (cm^{-1}) $\lambda = 632,8 \text{ nm}$	Composition par $\Gamma_{\text{E(TO1)}}$ X_c mol% $\lambda = 632,8 \text{ nm}$
LN cg 118121-3	Polgar	48,6	48,69	17,62	48,68	11,84	48,68
3617/kp172 (112)(2k)	Malovichko	49,14	48,97	15,34	48,97	10,29	48,98
3618/kp174 (4k)	Malovichko	49,35	49,33	12,58	49,32	8,59	49,32
N212 'New' (6k)	Malovichko	49,5	49,56	10,67	49,57	7,25	49,58
LN pure 1122	Malovichko	49,4	49,5			7,69	49,50
179605/B lame y	Polgar	49,95	49,955	7,67	49,95	5,41	49,95
179503 lame y no st no cg	Polgar		48,82			10,18	49,01

Tableau II3-1-1. Compositions des cristaux LiNbO_3 purs déterminées grâce à la spectroscopie Raman. La 3^{ème} colonne correspond aux mesures d'absorption UV. La 4^{ème} colonne correspond aux mesures faites à l'aide de l'équipement macroraman à 90°.

2-3-2. Résultats pour des cristaux de LN de composition sous congruente

L'étude du LN de composition sous congruente est nécessaire pour comprendre certains phénomènes physiques qui peuvent apparaître lors de traitements thermiques comme par exemple des recuits. Ceux-ci provoquent parfois l'exo diffusion de Li et par conséquent entraîne, pour certains échantillons, leurs compositions vers des compositions sous congruentes.

Les largeurs des raies Raman en fonction de la composition du LN ont été étudiées dans les littératures, mais à notre connaissance aucune mesure n'a été faite pour les compositions de LN sous congruentes.

Les échantillons étudiés proviennent d'une boule de croissance obtenue par Mme Polgar (Budapest) qui a fait varier de façon continue la composition le long de l'axe de tirage (selon l'axe Z). La composition varie à parti de la tête ($X_C = 47,9\%$), en passant par le milieu ($X_C = 47,6\%$), jusqu'à la queue ($X_C = 46,98\%$). Les conditions de mesure choisies sont : laser 632,817 nm, réseau 1800 tr/mm, objectif x100, spectre fait entre 100 et 5200 cm^{-1} , trou confocal et fente à 1000 μm , temps d'acquisition 2s, configuration Y(zz)Y.

La figure II3-2-1 montre un spectre dans cette configuration. Les quatre pics, $A_1(\text{TO1})$ lié à la vibration (Nb/O), $A_1(\text{TO2})$ lié à la vibration (Li/O), $A_1(\text{TO3})$ et $A_1(\text{TO4})$ liés à la vibration (O/O) et situés à 247 cm^{-1} , 268 cm^{-1} , 328 cm^{-1} , 627 cm^{-1} respectivement, sont observés.

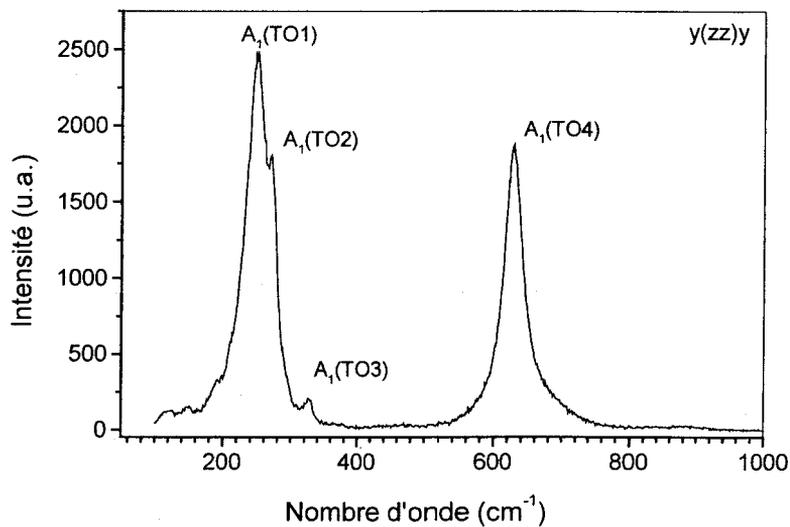


Fig II3-2- 1. Spectre Raman de LN dans la configuration Y(zz)Y

Le largeur du $A_1(\text{TO1})$ décroît linéairement avec l'augmentation de la composition de la congruence à la stœchiométrie (Thèse de Mouras R. Université de Metz, laboratoire MOPS - 2002). Pour étudier le cas du LN sous congruent, les largeurs du mode $A_1(\text{TO1})$ de la tête de la queue sont mesurées et sont comparées avec des échantillons de composition entre congruent et stœchiométrie (Fig II3-2-2). Le résultat montre que la décroissance de la largeur avec la composition LN existe encore dans le région sous congruente (jusqu'à $X_C = 46,98\%$). On constate que celle-ci demeure linéaire jusque dans le domaine sous congruent, avec la même pente que dans le domaine allant de la congruence à la stœchiométrie.

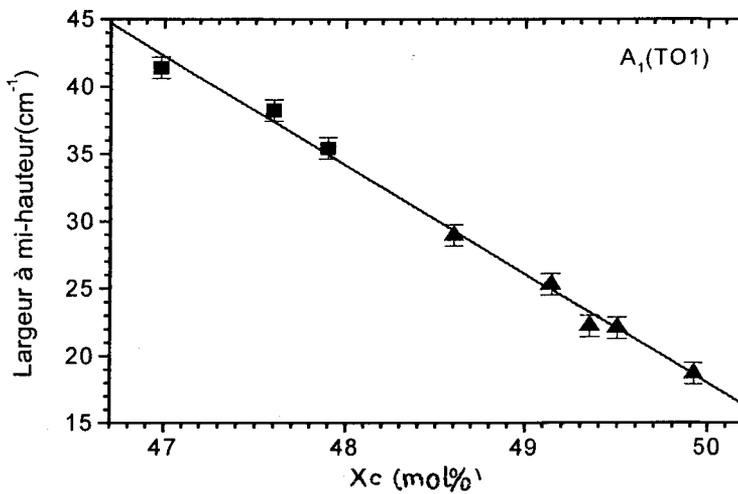


Fig II3-2- 2. Largeur à mi-hauteur de cristaux de LN sous congruent, comparé avec des cristaux de LN de compositions allant de la composition congruente à stoechiométrique (résultat de la thèse de Mouras)

La bande $A_1(TO1)$ est attribuée à la vibration Nb/O. Le largeur de $A_1(TO1)$ augmente lorsque la composition (X_C) diminue comme le montre la figure II3-2-2 ; la raison essentielle est l'augmentation attendue des lacunes sur le site Nb nécessaire à la compensation de charge due à la présence de Nb en antisite.

La figure II3-2-3 montre la variation de la largeur à mi-hauteur de la raie $A_1(TO1)$ observée en « scannant » le long de l'axe Z. Nous observons une augmentation normale de la largeur à mi-hauteur entre la queue et la tête de la boule de croissance. Néanmoins, on remarque également des variations significatives de cette largeur qui pourraient être dues aux stries de croissance observées dans ce type de cristaux. Ceci doit être confirmé en faisant d'une part un scanning avec un pas plus petit et d'autre part en confirmant ces résultats par exemple par des mesures d'absorption. En effet, si ces résultats sont confirmés nous aurions à notre disposition une mesure rapide et non destructive de stries de croissance et, qui plus est, un début d'explication qualitative de ces stries.

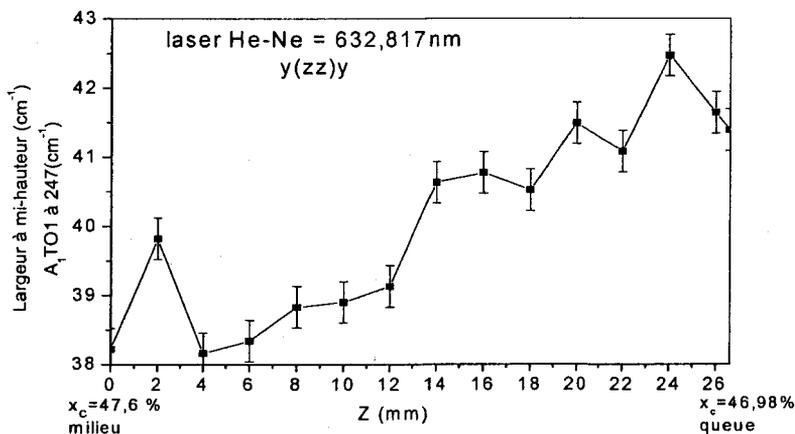


Fig II3-2- 3. Largeur à mi hauteur de la raie $A_1(TO1)$ en fonction de l'axe Z (la composition LN varie selon l'axe Z)

Les échantillons sous congruents taillés z-cut (du même lingot) ont été aussi étudiés par Raman en configuration $z(yx)z$. Après l'ajustement, les largeurs à mi-hauteur du $E(TO1)$ sont données dans la figure II3-2-4. La relation entre la largeur et la composition reste linéaire même dans le cas sous congruent. En utilisant l'ajustement linéaire, les compositions de la tête, le milieu et la queue sont 47,91, 47,68 et 46,99mol% respectivement.

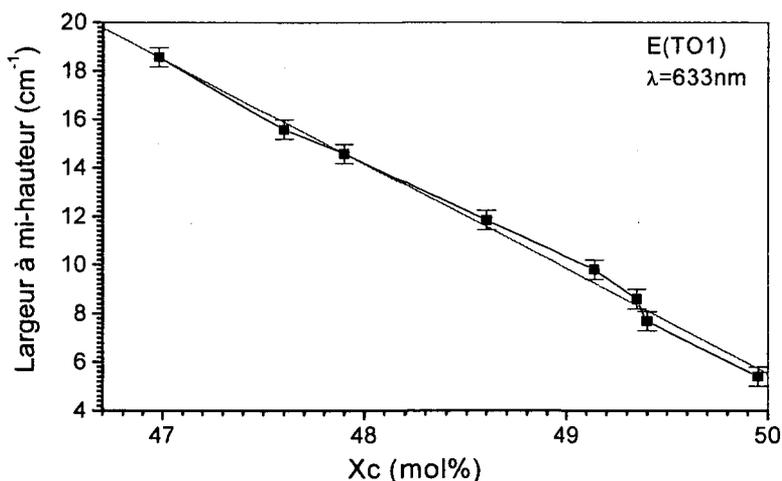


Fig II3-2- 4. Largeur à mi-hauteur de la raie $E(TO1)$ en fonction de la composition de LN

2-3-3. Résultats de LN dopés

On utilise généralement ces ions Mg et Zn dits résistants pour augmenter la résistance à l'endommagement optique des cristaux de LN congruent. Dans ces cristaux de LN dopés, il existe une concentration dite de seuil au-delà de laquelle l'endommagement optique diminue fortement. Nous allons donc, dans cette partie, utiliser les différents protocoles de mesures mis au point pour la mesure des défauts intrinsèques dans les matériaux purs pour l'analyse des défauts liés au dopage par des ions Mg ou Zn., en comparant et analysant dans ces cristaux les différents résultats obtenus par spectroscopie Raman et par la luminescence polaron.

A) LN : Zn

Dans le cas des cristaux de LiNbO_3 dopés en ZnO, le seuil de réduction de l'endommagement optique est de l'ordre de $\sim 7\%$ de ZnO dans le bain.³ Plusieurs études ont été entreprises sur le sujet en particulier celles de R. Nevado et al.⁴ et U. Schlarb et al.⁵ qui ont étudié la variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration en ZnO. Ils ont trouvé des valeurs différentes pour lesquelles le dommage optique disparaît (appelé seuil de dommage optique), à savoir 4.5% ZnO (R. Nevado et al.⁴) et 6.5% ZnO (U. Schlarb et al.)⁵. Nous avons donc entrepris une étude systématique par spectroscopie Raman d'une série d'échantillons LN dopés Zinc.

A-1) Les échantillons utilisés pour cette étude

Les cristaux, utilisés dans cette étude, sont listés dans le tableau II3-3-1. La concentration du Zn dans le cristal est calculée par rapport à la concentration dans le bain, par la formule donnée par Schlarb :⁵

$$C_{\text{Zn,C}} = 1.649 C_{\text{Zn,b}} - 0.082 C_{\text{Zn,b}}^2 \quad [\text{EqII3-3-1}]$$

avec une erreur de 0.5 mol% en Zn. Ou $C_{Zn,C}$ est la concentration du Zn dans le cristal, $C_{Zn,b}$ la concentration du ZnO dans le bain .

Echantillons	Référence	Concentration dans le bain mol% de ZnO	Concentration dans le cristal mol% de Zn
Zc	LNz122 T. Volk	1.95	2,90
Zd	LNz3c T. Volk	2.64	3,78
Ze	LNz722 T. Volk	5.3	6,43
Zf	LNz17.22 T. Volk	7.5	7,75
Zn6	6% Taibei Peng	6	6,94
Zn8	8% Taibei Peng	8	7,94
Zn10	10% Taibei Peng	10	8,29

Tableau II3-3-1. Les échantillons de LN dopés ZnO utilisés dans nos expériences

A-2) Etudes par spectroscopie Raman

Notre étude a été faite avec le faisceau laser argon ($\lambda=514.5\text{nm}$) et dans la configuration Z(yx)Z donnant les modes E. Notre attention se focalise sur les raies E(TO1) et E(TO6), correspondant aux vibrations Nb-O et Li-O respectivement dans le plan XY. La figure II3-3-1 montre les pics E(TO1) et E(TO6) pour deux concentrations différentes en ZnO. Les largeurs varient évidemment avec les teneurs du dopage de Zn. Les variations des largeurs à mi-hauteur, obtenues après ajustement des spectres à l'aide d'une fonction d'oscillateur amorti, sont présentées dans les figures II3-3-2 et II3-3-3. Les deux figures montrent des variations semblables, à savoir une diminution de la largeur avec la concentration en Zn dans le cristal, jusqu'à un minimum de l'ordre de ~6%-7% , puis une remonté pour les concentrations supérieures. Pour comparaison, les mesures de polaron sont données dans la figure II3-3-4 et montrent une diminution de l'aire du polaron avec la concentration de Zn.

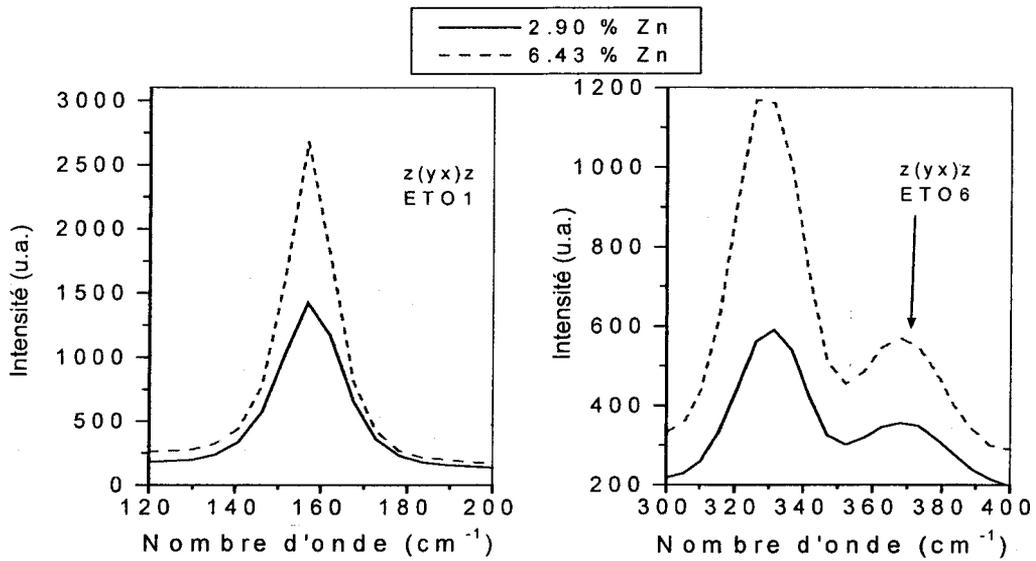


Fig II3-3- 1. Parties du spectre Raman des modes E(TO1) et E(TO6) pour des cristaux de LN dopés 2.90% et 6.43% en Zn respectivement

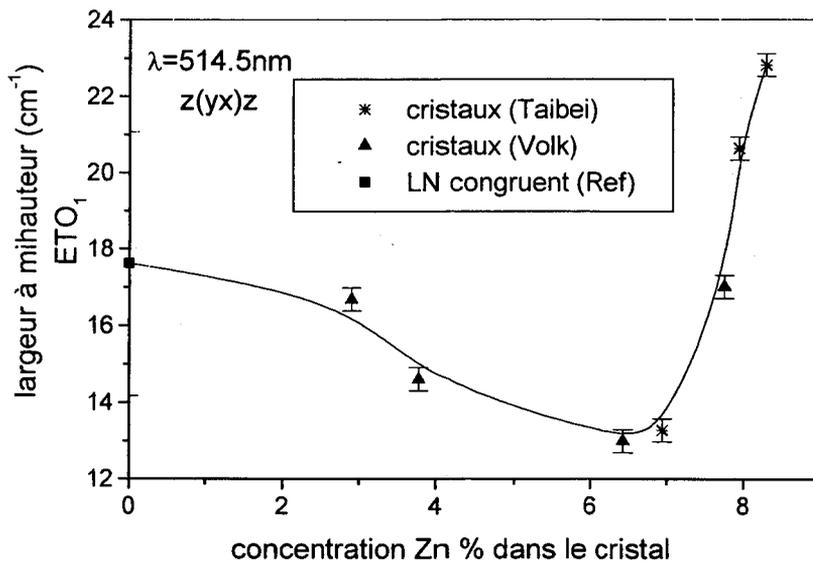


Fig II3-3- 2. La variation de largeur à mi-hauteur du mode E(TO1) en fonction de la concentration du Zn dans le cristal

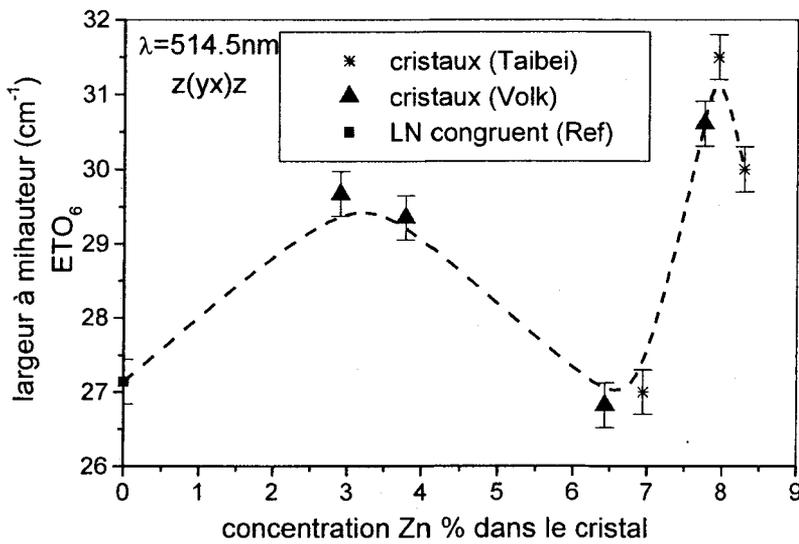


Fig II3-3- 3. La variation de la largeur à mi-hauteur du mode $E(TO_6)$ en fonction de la concentration du Zn dans la cristal

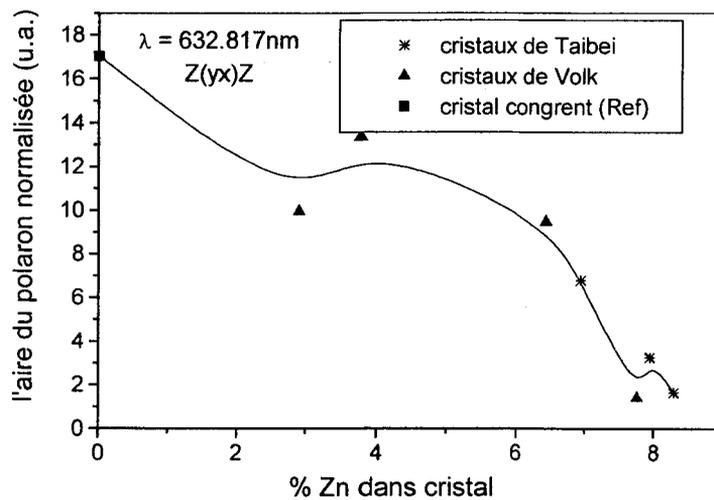


Fig II3-3- 4. Polaron en fonction de concentration en Zn dans des cristaux congruents

A-3) Discussion

Les résultats du Raman et polaron dépendent d'une façon non monotone de la concentration en Zn dans le cristal. Dans nos mesures, nous constatons que deux concentrations présentent des variations significatives de la largeur à mi-hauteur des modes observés, à savoir ~3mol% et 6-7mol%. Ces mesures confirment les observations données par exemple à aide des paramètres de la maille (figure II3-3-5), ou les coefficients EO, mais aussi

des mesures de photoconductivité données dans la Thèse de Mostefa M. (Laboratoire MOPS (2003)) et donc par voie de conséquence de la photoréfractivité.⁶

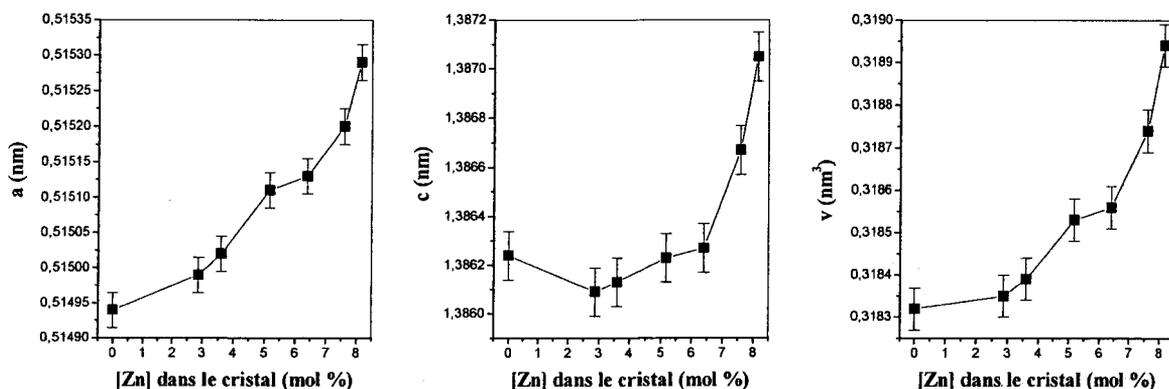
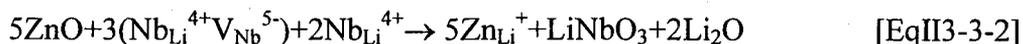


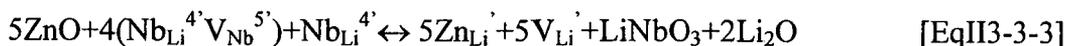
Fig III-3- 5. Variation des paramètres cristallins de la maille en fonction de la concentration en Zn⁷

En base concentration (< à ~3mol%), les ions Zn²⁺ occupent les sites Li, en remplaçant les antisites Nb_{Li}. De ce fait, Les Nb, présents sur les sites Li, sont repoussés vers leurs propres sites. La réaction chimique est alors donnée par:



L'ordre sur le site Nb est alors amélioré, et il s'en suit une diminution de la largeur à mi-hauteur du mode E(TO1). L'ion Zn²⁺, en raison de son rayon ionique important (Zn²⁺ (0.74Å) comparé à Nb⁵⁺ (0.64Å)), perturbe considérablement l'environnement du site Li (Li⁺:0.6Å). Ceci entraîne une augmentation importante de la largeur à mi-hauteur du mode E(TO6) liée à la vibration Li/O.

Entre ~3mol% à ~6-7mol%, les ions Zn²⁺ continuent à remplacer les antisites, mais commencent à créer des vacances du Li (comme le cas du dopage Mg) :



La largeur du mode E(TO1) et la luminescence polaron continuent donc à diminuer.

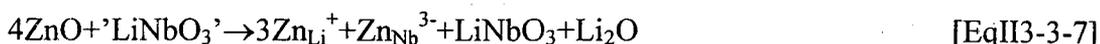
Pour les cristaux LiNbO₃ dopés Zn, il existe aussi une concentration de seuil d'endommagement optique comme observée dans les cristaux dopés Mg. Mais dans ce cas, la valeur de la concentration de seuil est plus haute que dans le cas du dopage Mg. Cette

différence peut s'expliquer par la plus haute électro-négativité de l'ion Zn. Cet ion peut se substituer de façon comparable entre les sites Li et Nb, même si une certaine probabilité de site Nb_{Li} persiste⁸. Un mécanisme d'auto-compensation de charge, du Zn_{Nb}^{3-} par Zn_{Li}^{+} , peut alors se produire^{9, 10}. Les réactions chimiques deviennent alors :¹¹



Dans ce cas, les vacances de Li créés précédemment sont consommées ce qui entraîne une diminution de la largeur du mode E(TO6).

Pour les concentrations supérieures à ~6-7mol%, les ions Zn continuent à consommer des lacunes V_{Li} , et remplacent simultanément les ions Li et les ions Nb.



Lorsque les antisites sont totalement substitués, la luminescence du polaron est proche de celle observée dans le cas du LN stœchiométrique. Malgré cela, la taille du Zn^{2+} est supérieure à celle des ions Li^{+} et Nb^{5+} , la déformation du réseau cristallin est plus importante, ce qui perturbe l'environnement des sites et se traduit par une augmentation des largeurs des raies E(TO1) et Γ E(TO6) (figure II3-3-2 et II3-3-3).

B) Etudes des LN dopé Mg

Les cristaux $LiNbO_3$ congruents sont généralement dopés avec des concentrations relativement élevées (~6%) pour diminuer l'endommagement photoréfractif.¹² L'incorporation du Mg^{2+} a une grande influence sur certaines propriétés optiques : réduction du dommage optique, création des vacances oxygène dans les échantillons réduits et réduction de la bande d'absorption infrarouge OH^{-} ^{13, 14} et des indices de réfractions.¹⁵

La densité des cristaux LiNbO_3 est un paramètre important pour la caractérisation du matériau, Lerner et al ont montré que la densité des cristaux LiNbO_3 augmente quand le rapport de Li/Nb diminue.¹⁶ Zhang et al ont mesuré les densités des LN dopés Mg et propose un modèle des défauts lié au dopage de MgO et montre que les ions Mg peuvent être incorporés sur le site Nb. Quand la concentration d'ion Mg excède $C_{\text{Mg, seuil}}$ (environ 5.3mol%), dans ce cas, la densité diminue graduellement et entraîne des modifications de la structure.¹⁷ O'Bryan et al montrent que la variation de la température de Curie avec la concentration Mg peut être expliquée par la concentration de défauts (lacunes de lithium ou niobium).¹⁸ Grabmaier et al proposent que l'ion Mg incorporé sur le site Li se fait produit un créant les lacunes de Li. L'augmentation d'ion Mg entraîne une diminution des antisites et donc des vacances Nb, et qui se traduit par une augmentation de la température de Curie.¹⁹ La figure II3-3-6 montre la densité et la température de Curie en fonction de la concentration en MgO dans les cristaux congruents.²⁰

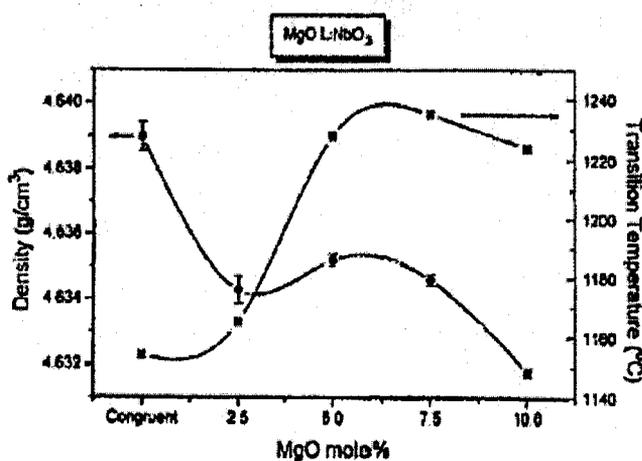


Fig II3-3- 6. Densité et température de Curie des cristaux LN dopés en fonction de la concentration en MgO dans le cristal, d'après I. W. Kim 95.²⁰

B-1) Cristaux massifs

Les échantillons de LiNbO_3 congruents dopés Mg utilisés dans cette étude sont listés dans le tableau suivant. Les concentrations de Mg dans les cristaux sont calculées en utilisant le

coefficient de distribution effectif K_{eff} .²¹ Sur LN : Mg , $K_{\text{eff}} = 1,2$ pour le dopant $0 \leq C(\%) \leq 1$; $K_{\text{eff}} = 0,9$ pour $C(\%) \geq 1$.

Echantillons	Concentration dans le bain (%Mg)	Concentration dans le cristal (% Mg ²⁺)
Mg-III	0.10	0.12
Mg-IV	1.15	1.04
Mg- V	3.08	2.77
Mg-VI	5.12	4.61

Tableau II3-3-2. Les échantillons LN dopés Mg utilisés dans cette étude

B-1) Mesures Raman

L'étude du Raman est faite en utilisant un laser vert $\lambda=514.5\text{nm}$ dans la configuration Z(yx)Z, donnant les modes E(TO). De nouveau, nous nous focaliserons sur la raie E(TO1), qui correspond à la vibration des ions niobiums en opposition de phase avec les ions oxygènes dans le plan XY. La figure II3-3-7 montre que la largeur à mi-hauteur de la raie E(TO1) varie avec la concentration du Mg dans le cristal. On observe une diminution de cette largeur jusqu'à une concentration de Mg d'environ 1.04%, puis une augmentation. Cette largeur à mi-hauteur de la raie E(TO6) est présentée dans la figure II3-3-8.

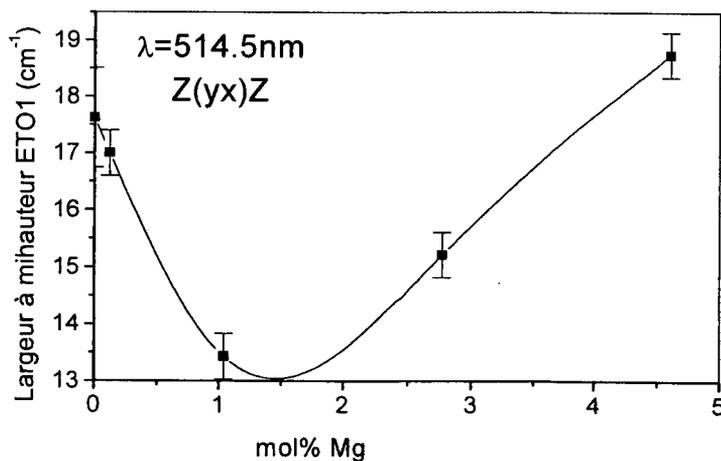


Fig II3-3- 7. Largeur à mi-hauteur du mode E(TO1) en fonction de la concentration en Mg. Conditions : laser $\lambda=514.5\text{nm}$, configuration Z(yx)Z, température ambiante.

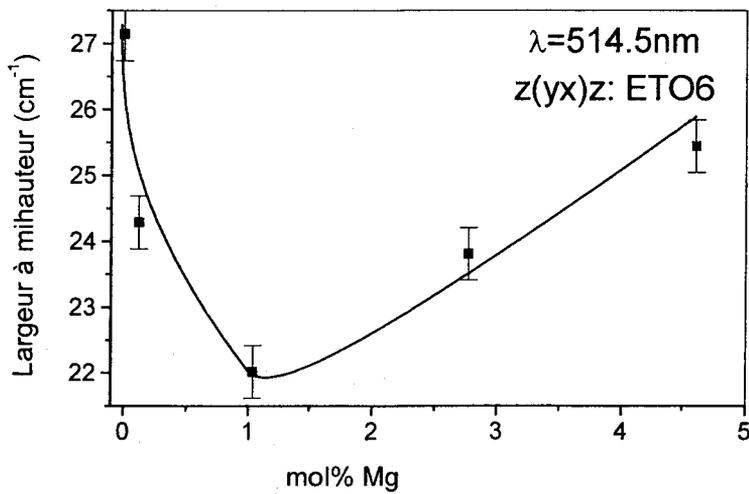


Fig II3-3-8. Largeur à mi-hauteur du mode E(TO6) en fonction de la concentration en Mg. Conditions : laser $\lambda=514.5\text{nm}$, configuration Z(yx)Z, température ambiante

B-2) Fibre de LN dopée Mg

Les fibres de LN dopées Mg sont fabriquées par la technique L.H.P.G à l'Université de Lyon. Ces trois fibres de LiNbO_3 congruentes sont dopées avec 1%, 2% et 3% de MgO , et sont tirées le long de l'axe X.

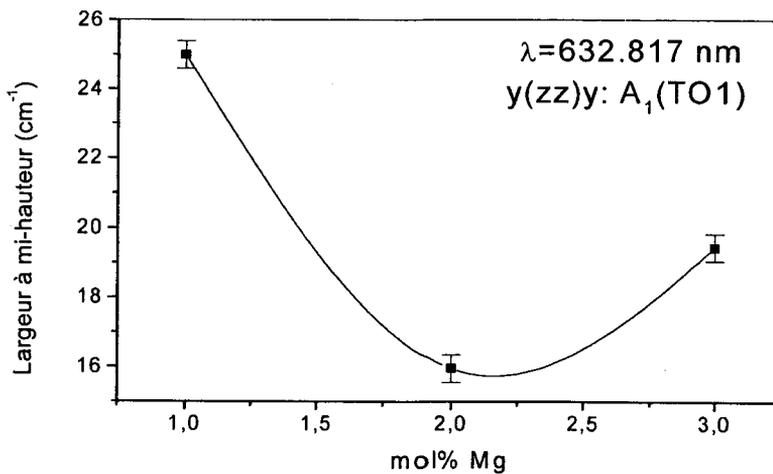


Fig II3-3-9. Largeur à mi-hauteur du mode $A_1(TO_1)$ en fonction de la concentration Mg dans le cristal

Les spectres Raman et de luminescence polaron sont faites, à température l'ambiante, à l'aide d'un laser He-Ne à $\lambda = 632.817$ nm, dans la configuration Y(ZZ)Y. La figure II3-3-9 illustre le largeur à mi-hauteur du mode $A_1(TO_1)$ variant avec la concentration du Mg. On remarque comme dans le cas des monocristaux une diminution de la largeur à mi hauteur jusqu'à environ 2% Mg puis une remontée de cette largeur, comme le montre la figure II3-3-9.

B-3) Discussion

Les modes $E(TO_1)$ et $A_1(TO_1)$ sont liés aux vibrations du Nb/O dans le plan XY (déformation de NbO_6) et selon l'axe Z respectivement. Le mode $E(TO_6)$ est quant à lui attribué à la vibration du centre Li^+ . La largeur à mi-hauteur traduit donc le désordre sur ce site. Les résultats du Raman obtenus dans les cristaux et sur les fibres montrent la même tendance. Entre 0% et environ 2%, on observe, lorsque la concentration en Mg augmente, une diminution du désordre dans le matériau sur les sites Nb et Li. Pour des concentrations supérieures à 2% , le désordre sur ces sites augmente.

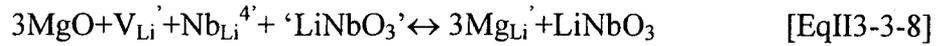
La luminescence du polaron est en partie une signature des antisites Nb_{Li}^{5+} qui piège l'électron et devient Nb_{Li}^{4+} . Son intensité dépend de la concentration en antisite, mais aussi de l'absorption du bipolaron et polaron. Les résultats de la luminescence polaron des cristaux et des fibres confirment bien les deux gammes de concentration observées par spectroscopie Raman.

Dans LN congruent pur, l'antisite Nb_{Li} est particulièrement instable, en raison de la différence de charge (valence) et des différences entre les électronégativités entre les ions Li^+ et Nb^{5+} . Dans le cas du dopage par des ions Mg, les ions Mg préfèrent remplacer l'antisite Nb_{Li} et poussent Nb vers leurs propres sites.

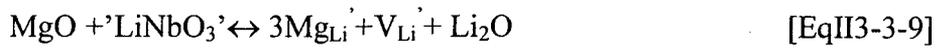
Nous pouvons comparer à présent nos résultats avec les modèles proposés dans la littérature. Iyi et al ²² proposent un modèle des lacunes de lithium où le sous réseau de Nb

reste inchangé. Dans ce modèle, seul 1/5 des vacances de Li sont remplis par des ions Nb (antisite Nb), 4/5 des vacances de Li restent inoccupé pour compenser la charge. Ils proposent un modèle pour la substitution des ions Mg qui comprend trois mécanismes d'incorporation²³ (Kroger-Vink notation) :

$C_{Mg} < 1.5\text{mol}\%$



$1.5\text{mol}\% < C_{Mg} < 5\text{mol}\%$



$C_{Mg} > 5\text{mol}\%$



Dans ce modèle, les antisites disparaissent quand $C_{Mg} > 1.5\text{mol}\%$. Ce modèle ne peut donc pas être accepté puisque nous observons au-delà de cette concentration de la luminescence polaron, preuve de la présence de Nb en antisite.

On se base alors sur le modèle des lacunes de niobium, où les antisites Nb sont compensés par des lacunes Nb. Les antisites sont de l'ordre de 6 mol% dans $LiNbO_3$. Le mécanisme d'incorporation du Mg dans LN a été proposé par Donnerberg et al¹⁰ comme suit :

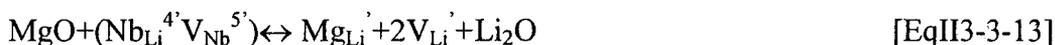
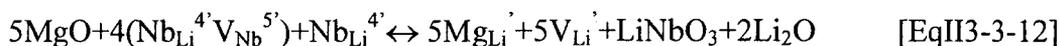
1. $< \sim 1.5\text{mol}\%$ Mg dans LN congruent



Dans ce cas, 2/5 de Mg^{2+} substituent les antisites, et 3/5 de Mg^{2+} sont dans $(Nb_{Li}^{4\cdot} V_{Nb}^{5\cdot})$. Mais dans ce cas l'ion Mg est dans sur le site Li. En dessous de $\sim 1.5\text{mol}\%$, les antisites Nb sont préférentiellement consommés. L'ion Mg remplace l'antisite et pousse l'ion Nb vers son propre site, et par conséquent réduit le désordre sur le site Nb. Ce qui se traduit, dans nos résultats Raman, par une diminution pour des concentrations en $Mg < 2\text{mol}\%$ de la largeur à mi-hauteur des raies E(TO1) et A1(TO1), résultats confirmés par une diminution de l'intensité des bandes de luminescence du polaron. Pour le mode E(TO6), lié aux vibrations

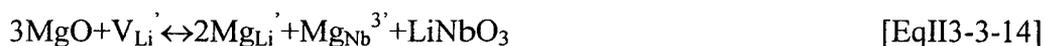
Li-O, l'ordonnement sur ces sites est amélioré par la substitution par les ions Mg des Nb en antisite (Electro-négativité Li 0.98, Mg 1.2, Nb 1.6).

2. Entre 1.5mol% et vers 5mol% Mg dans LN



Les ions Mg substituent les Nb en antisite et des vacances de Li sont créés pour la compensation de charge. La création de V_{Li} provoque une augmentation du désordre sur le site Li, entraînant une augmentation de la largeur à mi-hauteur du mode E(TO6).

3. Pour des concentrations de Mg > 5%-6% dans LN (au-delà de la concentration de seuil)



Les antisites ont disparu et les ions Mg incorporent les deux sites (Li et Nb).

En conclusion, ces mesures Raman et Polaron représentent donc une confirmation expérimentale du modèle de substitution des ions MgO proposé par Donneberg et al.

2-4. Résultats des mesures d'absorption

Comme nous l'avons fait remarqué dans le chapitre précédent, le bord d'absorption UV est très sensible à la composition de cristal LiNbO_3 .²⁴ Nous allons dans cette partie étudier les propriétés d'absorption optique de nos cristaux LiNbO_3 purs, en utilisant le spectromètre Lambda14de UV/VIS (PERKIN ELMER). La figure II4-1 montre l'absorption UV/VIS des LiNbO_3 purs pour différentes compositions (179605 : $X_c=49,95$; 2k : $X_c=48,98$; 118121 : $X_c=48,68$). Ces mesures confirment bien le déplacement du bord d'absorption vers l'UV lorsque la composition de cristal augmente.

Les impuretés dans un cristal jouent des rôles importants en optique. Les cristaux dits purs contiennent souvent des impuretés introduites lors du tirage comme par exemple des ions Fe, Cr... Par exemple la bande d'absorption du Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Nb}^{4+}$) se situe à environ 480 nm^{25, 26}, et les bandes d'absorption du Cr^{3+} vers 724nm, 726 nm (2 R-lines : ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$), et 651nm, 482 nm (2 bandes larges : ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$, ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$).²⁷

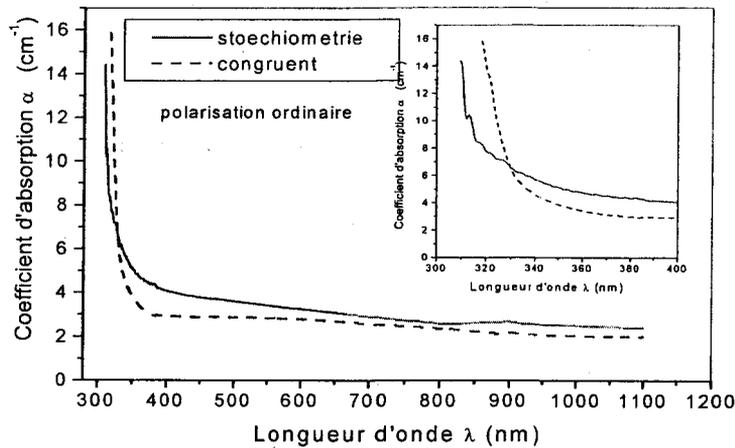


Fig II4- 1. Mesure du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde UV/VIS des cristaux avec des compositions différentes, à température ambiante.

De plus dans cette gamme de longueurs d'onde existe aussi l'absorption du bipolaron très faible dans notre figure mais très intense dans nos mesures de luminescence.

2-5. Résultats de luminescence polaron de LN nominale pur

2-5-1. Analyse des spectres

Le tableau II5-1-1 montre les positions expérimentales et théoriques du polaron et du bipolaron dans les spectres d'absorption et de luminescence. Les bandes d'absorption du polaron et bipolaron se situent aux 780nm et 500nm respectivement.²⁶ A basse température la bande d'émission à 540nm est attribuée à l'antisite Nb_{Li} par M. Wiegel et al.²⁸ On attribue la

bande luminescence à 540 nm au bipolaron d'après la comparaison avec les bandes d'absorption.

La bande de luminescence est, observée entre 700 nm (1,8eV) et 1000 nm (1,2eV). Cette bande est composée de deux pics, dont un pic centré sur 780 nm (1,6eV) correspond aussi au pic d'absorption attribué au polaron.²⁶ Dans la figure II5-1-1, nous montrons l'ajustement de la bande luminescence (réseau 1800) avec une Gaussienne et avec une fonction $\alpha \sim 1/h\nu \cdot \exp(-(4U + \varepsilon - h\nu)^2 / (8U h\nu_0)^{1/2})$ donnée par Schirmer.²⁶

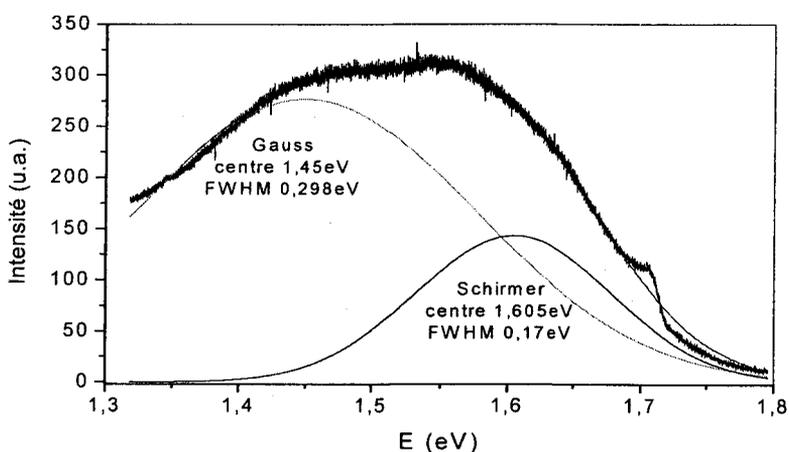


Fig II5-1-1. L'ajustement du spectre luminescence avec une gaussienne et une fonction $\alpha \sim 1/h\nu \cdot \exp(-(4U + \varepsilon - h\nu)^2 / (8U h\nu_0)^{1/2})$ donnée par Schirmer et al.²⁶ (Réseau utilisé 1800 tr/mm)

	bipolaron	polaron	
	Centre (eV)	Centre (eV)	Largeur Γ (eV)
Absorption	2,5 (500nm) ^a	1,6 (780nm) ^a	1,15 ^a
Absorption		1,96 ^b	0,90 à RT ^b
Luminescence	2,3 (540nm) ^c	Pic1 : 1,6 (780nm) ^d	0,17 ^d
	2,39(520nm) ^e : $\Gamma=0,11\text{eV}$ ^e	Pic2 : 1,45(858nm) ^d	0,3 ^d

Tableau II5-1-1 Position des bandes polaron, bipolaron, spectres d'absorption et spectre de luminescence. ^a : les résultats obtenus par Schirmer et al à 100K. ^b : théorie de Reik et Heese sur le petit polaron ²⁹. ^c : résultats obtenus par Wiegel et al à 4,2K. ^d : luminescence mesurée à l'aide de l'équipement de μ -Raman à température ambiante avec un pic Gaussien et en fonction de la fonction proposée par Schirmer. ^e : Haycock et al. $E_a=0,17\text{eV}$ à $T \leq 200\text{K}$.³⁰

La bande de luminescence (1,3eV-1,8eV) peut être bien ajustée à l'aide de deux gaussiennes, l'une centrée sur 1,45 eV et une autre sur 1.6 eV. Schirmer et al.^{31,32} proposent une fonction pour ajuster la bande du spectre centrée vers 1,6eV (voir Fig II5-1-1). Les paramètres de cette bande à 1,6eV ($U=0,0001\text{eV}$; $\varepsilon=1,607\text{eV}$) sont différents de ceux proposés par Schirmer ($U=0,3\text{eV}$; $\varepsilon=0,5\text{eV}$), la principale différence réside essentiellement sur la largeur de la bande de luminescence (voir Tableau II5-1-1). Nous avons donc ajuster cette bande de luminescence avec une Gaussienne (centrée sur 1,45 eV) et une fonction (centre 1,6eV) comme proposée par la théorie RH (voir chapitre 1, §1-4-5), ou les paramètres d'ajustement sont : l'énergie activation de mobilité donnée à $U=0,4\text{eV}$ (H. Jhans³¹ : $U=0,49\text{eV}$) pour une température $T=20\text{K}$.

La raison pour laquelle nous trouvons deux bandes dans le spectre luminescence n'est pas encore bien définie. Un des deux pics est bien ajusté par la fonction proposée par Schirmer – le centre et la forme, mais pas la largeur beaucoup moins large que dans les bandes d'absorption. Ce pic peut être lié directement à l'absorption du polaron. L'autre pic (à 1,45eV) varie de la même façon que le pic 1, et doit être lié à la luminescence du polaron. L'intensité de ces deux bandes caractérise la concentration de bipolaron d'obscurité (voir annexe 3).

Le spectre de luminescence obtenue à l'aide du réseau 600 tr/mm a une forme légèrement différente que ceux obtenus avec le réseau 1800 tr/mm, ceci est du à l'appareil (blaze du réseau ...) et collage informatique des spectres. Mais les deux pics (à 1,45 eV et à 1,6 eV) restent les pics principaux et les petites variations observées n'affectent pas les mesures relatives de la luminescence polaron. Pour gagner du temps, beaucoup de mesures ont été faites avec le réseau 600 tr/mm.

Les spectres d'absorption et de la luminescence dépendent fortement à la température, dans la littérature, il est observé que la bande luminescence à 520nm s'éteint presque

complètement à température ambiante³² et de même pour la bande d'absorption à 500nm.²⁶ Mais la bande d'absorption reste visible à température ambiante³³ en raison du processus de dissociation thermique du bipolaron. Ceci est également le cas pour la luminescence à 780 nm. On peut donc attribuer la bande luminescence à 520nm au bipolaron et la bande luminescence à 780 nm au polaron.

2-5-2. Temps de vie de la luminescence

Un des paramètres important de différenciation et de caractéristique est la durée de vie de l'émission du polaron. Une série de mesure a donc été effectuée au laboratoire PCML de Lyon avec l'aide de Yannick Guyot. Dans ces mesures, nous avons utilisé un laser à colorant pompé par un laser Nd :Yag doublé, les signaux d'émission et de diffusion sont collectés à 90° de la direction de le laser incident. Un filtre centré à 530 nm élimine le signal de diffusion, plus fort que celui de l'émission. En raison de faible signal, la fente d'entrée a une ouverture relativement large. Les spectres sont enregistrés entre 700nm et 1100nm. La durée de vie du polaron étant très courte et la résistance du détecteur a été choisi à 10k Ω (exemple R=1M Ω , le détecteur est sensible au signal du temps long (durée de vie) 150 μ s).

La figure II5-2-1 montre le spectre à température l'ambiante du LiNbO₃ congruent (Xc = 48,68 mol%, 118121-3 de Polgar). La courbe avec le symbole de carrée pleine est le résultat de la mesure, les courbes avec le symbole de cercle ouvert et sans symbole sont respectivement la réponse corrigée du détecteur PM et de l'ajustement par une gaussienne. Le pic fin observé à ~1065nm est le signal du laser. La bande large est considérée comme étant celle du petit polaron.

Cette large bande peut être bien ajustée à l'aide d'une gaussienne. Le centre de ce pic est centré sur 903,94 nm et avec une largeur à mi-hauteur de 196,97nm.

Les spectres d'émission ont été mesurés dans d'autres cristaux LN purs mais de compositions différentes. Les résultats sont donnés dans le tableau II5-2-1. Dans tous les échantillons, on observe une bande large se situant vers $\sim 900\text{nm}$ avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 200nm . Malheureusement, nous ne pouvons donner une variation précise de la position du pic et de sa largeur en raison du faible signal de mesure et des conditions d'ajustement.

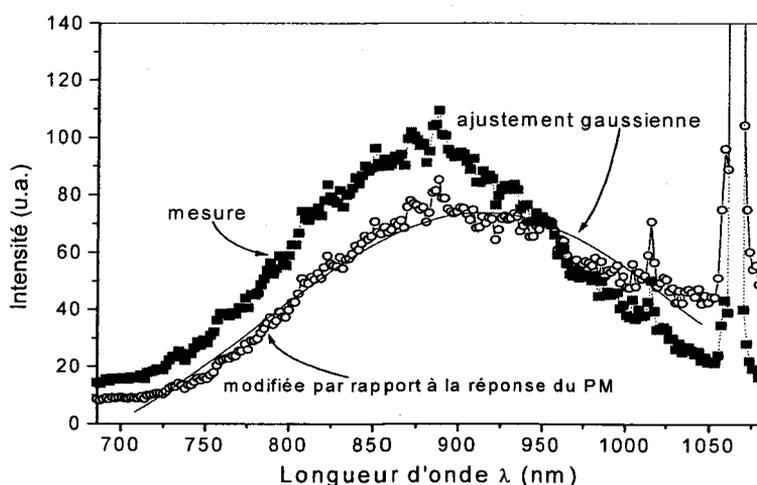


Fig II5-2-1. Le spectre d'émission de LN congruent ($X_c=48,68\text{mol}\%$) à température ambiante et l'ajustement par une gaussienne, centrée sur 903nm et une largeur à mi hauteur de 197nm .

Echantillon	Composition (mol%)	Centre de Gaussien (nm)	Largueur à mi-hauteur de Gaussien (nm)
LN cg 118121-3	48,68	903	197
Pa Ln cg pure	48,74	879	214
3617/kp172 (112)(2k)	48,98	903	219
N212'New' (6k)	49,58	901	183

Tableau II5-2-1. Résultats d'ajustement par une gaussienne des spectres d'émission des cristaux LN purs mais de compositions différentes.

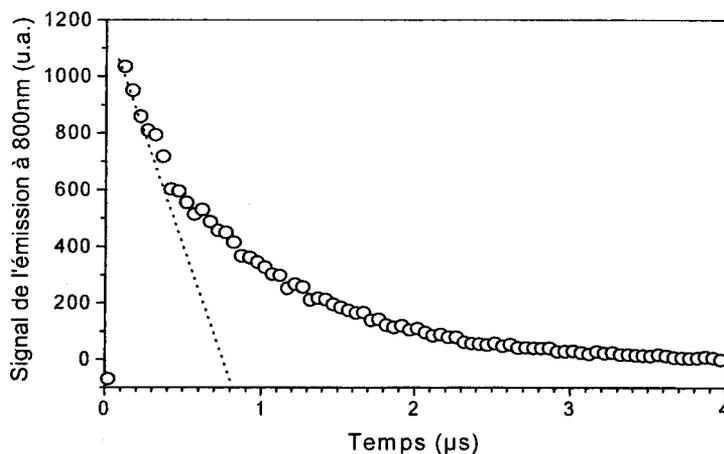
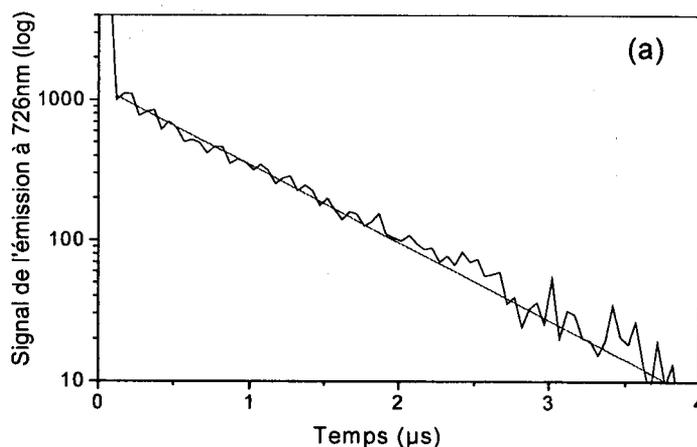


Fig II5-2- 2. Mesure de la durée de vie de l'émission à 800nm pour un LN congruent, à température ambiante.

Pour détecter la durée de vie de cette luminescence, un laser pulsé est utilisé (impulsion de l'ordre de 500ns) et nous analysons la décroissance du signal obtenu à travers une fenêtre temporelle à l'aide d'un analyseur de signal Lecroy. La figure II5-2-2 montre la variation du signal pour une émission centrée à 800nm. La courbe peut être bien ajusté par une fonction exponentielle. La figure II5-2-3 montre l'ajustement exponentiel du signal obtenu. Le résultat montre que la durée de vie à cette longueur d'onde est de 0,8 μ s. Pour une fenêtre placée à 726nm, on trouve la même durée de vie 0,8 μ s.



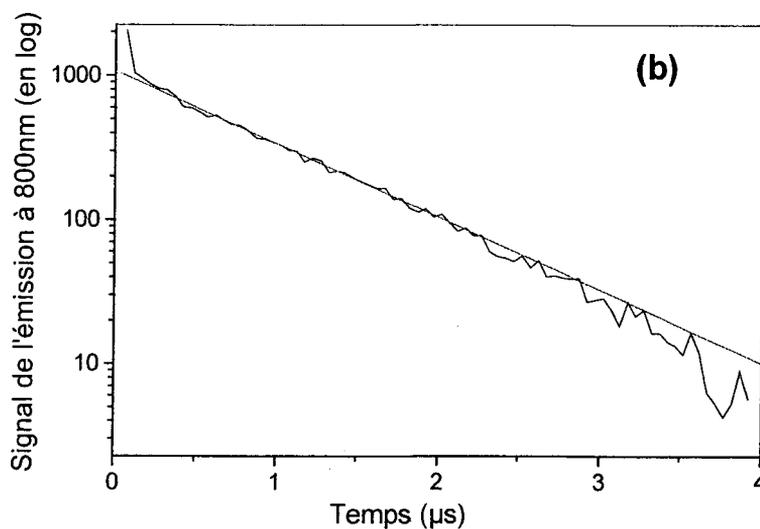


Fig II5-2- 3. Mesure de la durée de vie de l'émission à 726nm (a) et 800nm (b) en représentation semi logarithmique et l'ajustement à l'aide d'une fonction exponentielle.

Ces résultats nous montrent que :

- i) Si on déplace le point de mesure en longueur d'onde, et obtient la même durée de vie de la luminescence. Les signaux résultent donc d'un même processus de luminescence. La large bande, qui est la bande d'émission du petit polaron, n'est constituée que d'un pic.
- ii) La durée de vie de cette émission ($0,8\mu\text{s}$) est beaucoup plus courte que celle, par exemple, de la luminescence du Cr^{3+} ($\sim 200\mu\text{s}$).²⁷ Nous avons vérifié qu'il n'existait pas de contribution à temps long et donc que ce processus ne pouvait être attribué, par exemple, à des ions de transition.

Pour comparer avec la durée de vie polaron et bipolaron avec la littérature, nous avons ajusté cette courbe à l'aide d'une fonction exponentielle avec deux paramètres (voir figure II5-2-4).

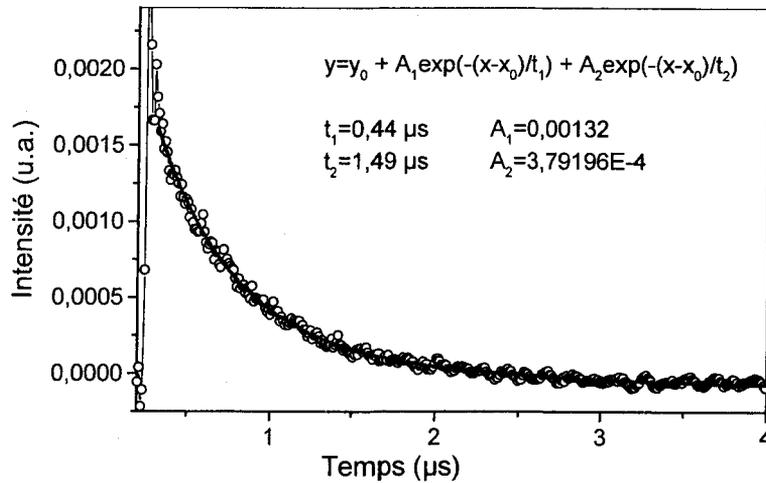


Fig II5-2- 4. Mesure de la durée de vie de l'émission à 900nm, ajustement avec $y = y_0 + A_1 \exp(-(x-x_0)/t_1) + A_2 \exp(-(x-x_0)/t_2)$

Une composante rapide et lente sont trouvées à $0,44\mu\text{s}$ et $1,49\mu\text{s}$ respectivement. Elles sont proches des celles trouvées pour l'absorption du polaron ($t_1=0,12\mu\text{s}$, $t_2=1,8\mu\text{s}$) et bipolaron ($t_1=0,41\mu\text{s}$, $t_2=7\mu\text{s}$).³⁴

La durée de vie de la luminescence à 520nm a été mesurée à $0,08\mu\text{s}$ (ou $0,02\mu\text{s}$) dans la littérature^{35,36}. La vie de la luminescence de bande 780nm est aussi un processus rapide ($0,8\mu\text{s}$). Selon D. M. Krol et al., la durée de vie longue est caractéristique du niobate en site normale (la bande 440nm $\tau=130\mu\text{s}$).³² La bande à 780 nm devrait alors correspondre au niobium en antisite comme la bande à 520nm.

2-5-3. Influence de la composition Li/Nb

A) Sur les cristaux

L'intensité de la bande luminescence dépend fortement la composition du cristal. La figure II5-3-1 illustre la variation d'intensité luminescence de compositions différentes avec le laser de pompe à $\lambda=633\text{nm}$ et ceci à température ambiante. Il est important de noter que

l'intensité de la bande de luminescence du polaron pour le cristal stœchiométrique est nulle, pour les autres compositions, elle présente trois composantes, ceci étant dû essentiellement à la réponse du réseau 600tr/mm (Blaze vers 825nm dû à la qualité du réseau).

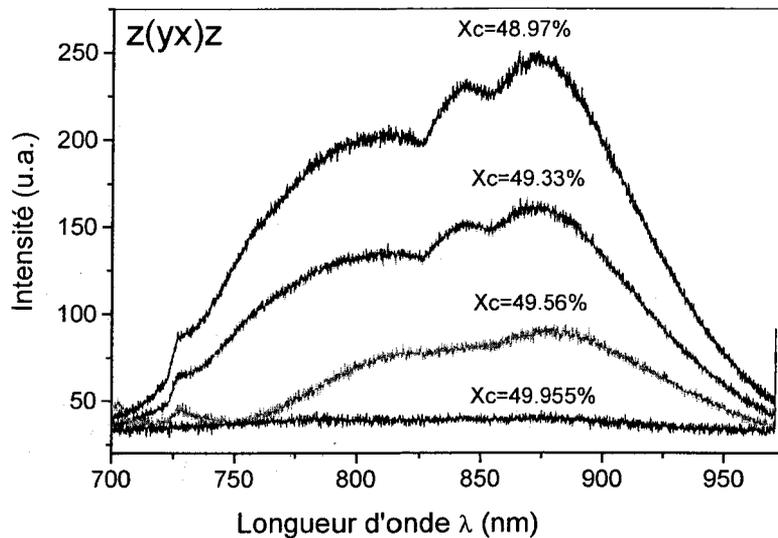


Fig II5-3- 1. Luminescence polaron pour des LN de compositions différentes. $\lambda_{ex}=633nm$, température ambiante, configuration z(yx)z. réseau 600, objectif x100, slit et hole à $1000\mu m$, temps d'acquisition 2s

L'ajustement de ces courbes expérimentales par 3 gaussiennes permet de déterminer les aires des polarons des échantillons de compositions différentes. La Figure II5-3-2 montre les aires totales du polaron en fonction de la composition.

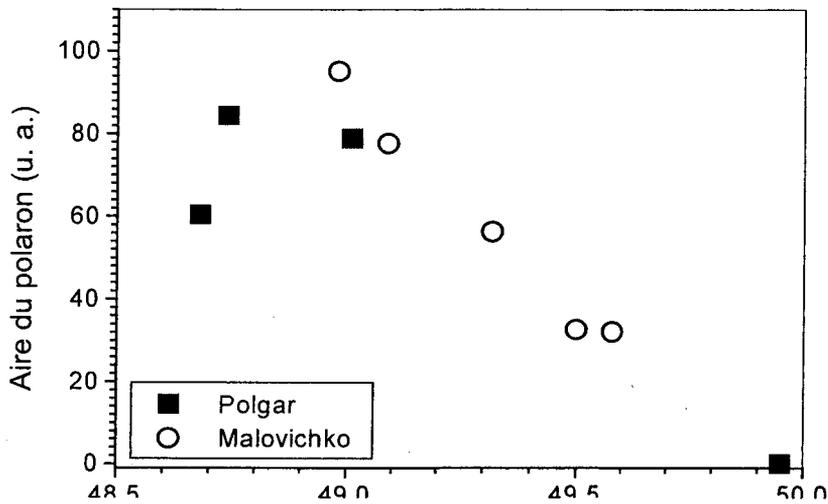


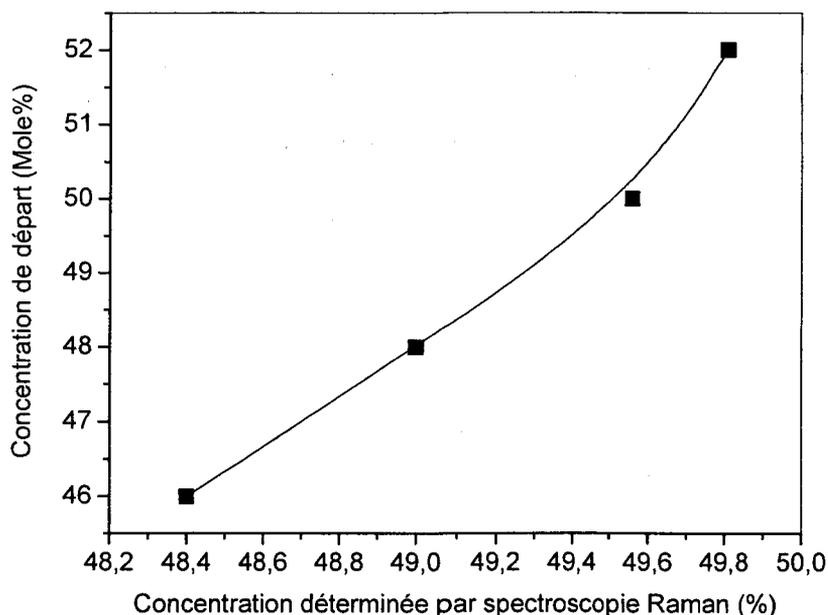
Fig II5-3- 2. Variation de l'aire normalisée polaron avec la composition d'échantillon. Configuration z(yx)z, laser excitant 633nm, à température l'ambiante.

Cette large bande de polaron est attribuée à un processus de piégeage des électrons par les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. De ce fait, l'intensité du polaron dépend de la composition du cristal. Ainsi pour des échantillons plus proches de la stoechiométrie, la diminution du nombre d'antisites Nb_{Li} , et par voie de conséquence moins de recombinaison d'électron avec $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, cause une intensité plus faible de la luminescence du polaron. La luminescence dépend aussi du processus d'absorption et donc du niveau de réduction de l'échantillon. En particulier, l'échantillon de composition intermédiaire (« 2k») présente une absorption plus importante pour le laser rouge que par exemple l'échantillon congruent (voir la figure II5-3-2), ceci permet de donner une interprétation de ces différences dans la réponse de luminescence du polaron.

B) Sur les fibres optiques LN

Les fibres optiques du LN ont été fabriquées par la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth process) dans le laboratoire LPCML Lyon. Les quatre fibres des compositions différentes sont tirées à partir de poudres mélangées de Li_2O et Nb_2O_5 avec des taux différents ($\text{Li}_2\text{O} : \text{Nb}_2\text{O}_5$; 46 :54 ; 48 :52 ; 50 :50 ;52 :48). Les fibres sont orientées selon l'axe X cristallographique et ont été réalisées dans les mêmes conditions de croissance.

Les compositions des fibres sont déterminées en utilisant le largeur à mi hauteur du raie $E(\text{TO1})$ du Raman avec le laser He-Ne. Les conditions des mesures sont les mêmes que celles de la figure II3-1- 4 (sauf le temps d'acquisition qui est 15s). En utilisant le protocole mis en place pour la détermination de la composition, dans la figure II5-3-3 nous donnons la correspondance entre la composition de mélange et celle du cristal.



*Fig II5-3- 3. Compositions des fibres déterminés à partir des spectres Raman par $\Gamma_{E(\text{TO1})} = 259,140 - 5,080 * X_C$ en fonction des valeurs données pour les pourcentages du mélange de base*

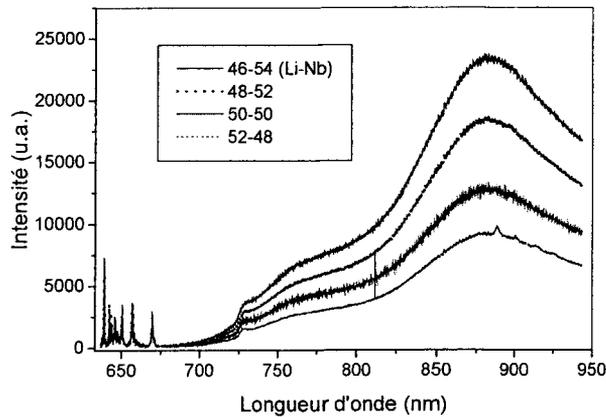


Fig II5-3- 4. Spectres polaron des quatre fibres, réseau 1800, objectif x100, fente et trou 1000 μm , spectro 650-950nm, temps d'acquisition de 15s, température ambiante, z(yx)z

La figure II5-3-4 illustre les spectres du polaron des quatre fibres cristallines étudiées. Les aires totales du polaron des quatre fibres sont données dans la figure II5-3-5. La variation de l'aire du polaron avec la composition est monotone et presque linéaire ceci montre que lorsque les conditions de préparation des échantillons sont les mêmes (conditions de la fabrication, du traitement thermique, du mesure..), l'intensité du polaron dépend essentiellement de la composition de l'échantillon, c'est-à-dire de la concentration de l'antisite.

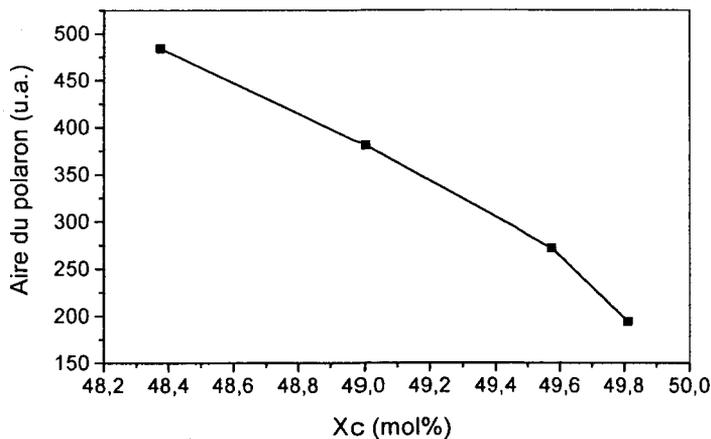
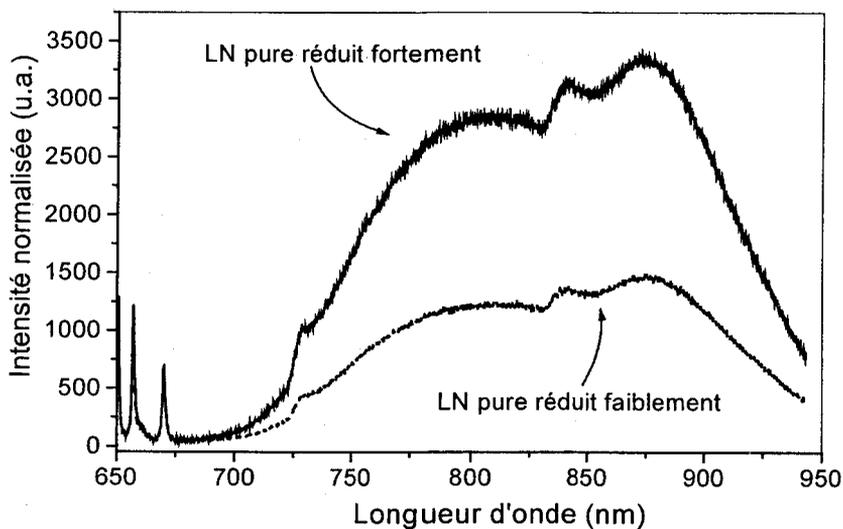


Fig II5-3- 5. L'aire du polaron des fibres en fonction de la composition (laser He-Ne, z(yx)z, réseau 1800, obj x100, temps 15s)

2-5-4. Influence de la réduction chimique

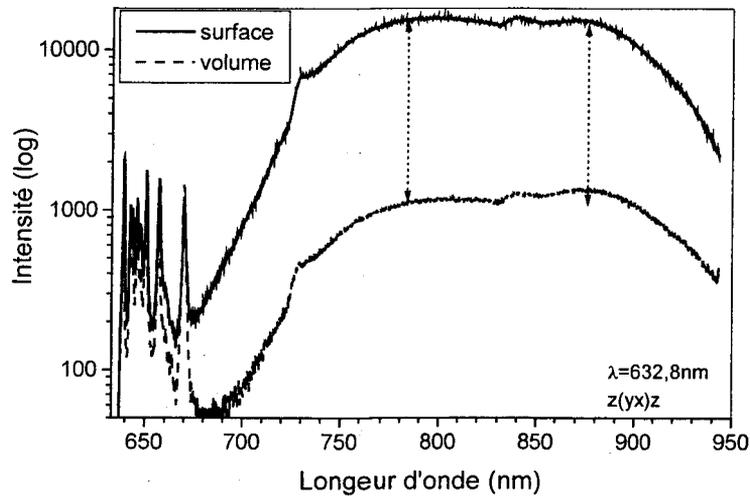
Deux cristaux LiNbO_3 congruents purs réduits ont été utilisés pour étudier la luminescence du polaron. Ces deux cristaux ont été préparés sous hydrogène, à 500°C , avec un échantillon ayant subi une réduction pendant 11 heures et un autre pendant 4 heures. La figure II5-4-1 montre les spectres de deux échantillons de configuration $z(yx)z$ avec le laser $\lambda=632,8\text{nm}$ à température ambiante. L'intensité de luminescence polaron est plus intense du cristal réduit fortement que pour le cristal faiblement réduit.



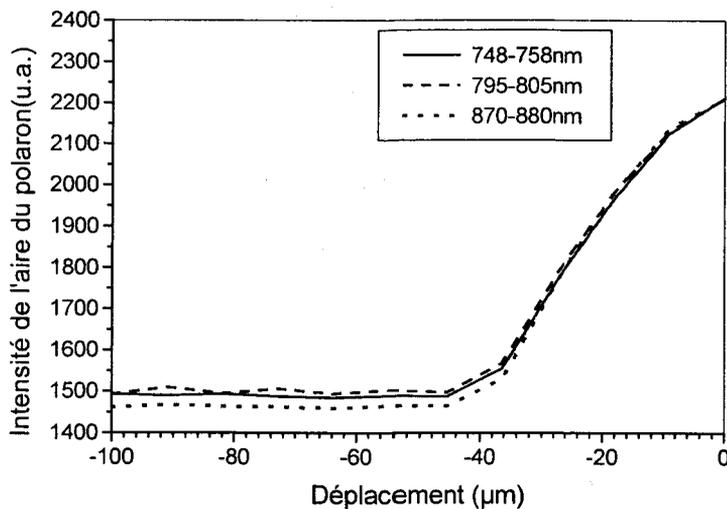
FigII5-4-1. Les spectres de deux échantillons de configuration $z(yx)z$ ($\lambda=632,8\text{nm}$ à température ambiante), avec LN cg pure réduit fortement $500^\circ\text{C}:11\text{h}$ et LN cg pure faible réduit $500^\circ\text{C}:4\text{h}$ dans la configuration $z(yx)z$, réseau 600, objectifs $\times 100$, et temps d'acquisition 2s

Dans la figure II5-4-2, on peut voir que la forme du polaron montre un changement significatif lorsque l'on pénètre dans le volume. Le pic à 780nm présente une diminution plus importante en volume que le pic à 880nm . Les études sur LN réduit fortement en fonction de la profondeur sont montrées dans la figure II5-4-3. Nous constatons que l'intensité de luminescence du polaron diminue en profondeur jusqu'à $\sim 40\mu\text{m}$ (du déplacement) d'environ 30% de la surface au volume. En surface, la concentration du bipolaron d'obscurité augmente et se traduit du fait de cette réduction par une élévation du niveau de Fermi. Dans ce cas, le

matériau absorbe plus, et de ce fait la luminescence du polaron augmente. Par contre, en volume, l'absorption est négligeable, et les intensités polaron restent constantes.



FigII5-4- 2. Spectres polaron en surface et en volume.



FigII5-4- 3. L'intensité du polaron de LN réduit fortement en fonction de la profondeur (réduction 500°C/11h dans H₂, z(yx)z, laser He-Ne, réseau 600, intensité polaron (bleu: 748-758nm, vert: 795-805nm, rouge: 870-880nm)).

En effet, sur le trajet du faisceau lumineux incident, les bipolarons sont en partie dissociés par la lumière. A proximité du foyer, dans les conditions opératoires adoptées, il est probable que la photo-dissociation des bipolarons est quasi-totale, et que par conséquent l'absorption

est plus sensible à 780nm qu'à 900nm. Le phénomène d'absorption photo-induite doit donc se manifester par une déformation progressive du spectre de PL en fonction de la profondeur. C'est pourquoi il est toujours recommandé de comparer les formes des spectres PL en surface et en volume.

2-5-5. Influence de la puissance incidente

La variation de la luminescence du polaron avec la puissance incidente a été faite sur LN pur. La figure II5-5-1 montre la variation de l'intensité de luminescence du polaron à 785nm en fonction de l'intensité incidente du laser sur LiNbO₃. Le courbe apparaît linéaire.

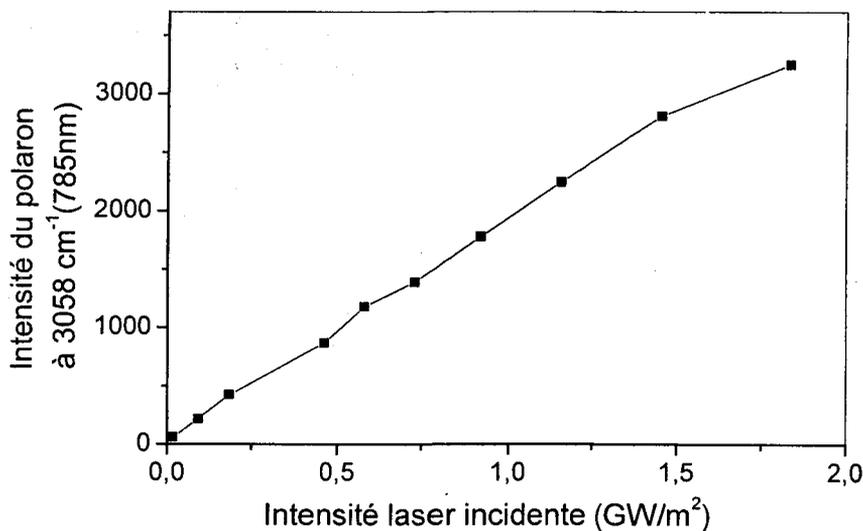


Fig II5-5- 1. Intensité de la luminescence du polaron en fonction de l'intensité laser incidente de LN congruent $X_c=48,68\%$. ($\lambda=632,8nm$, hole et slit à $300\ \mu m$, réseau à $600\ tr/mm$, objectif $\times 100$, temps d'acquisition $20s$, $z(yx)z$, puissance laser $8,92mW$)

La figure II5-5-2 montre le cas d'un échantillon de LiNbO₃ proche de la stœchiométrie. La variation n'est plus linéaire, l'intensité polaron présente une saturation pour une intensité incidente d'environ $1,5GW/m^2$. Le cristal LiNbO₃ proche de la composition stœchiométrique présente moins d'antisites, et de ce fait la saturation intervient beaucoup plus tôt.

Pour une intensité incidente moyenne, la luminescence varie linéairement avec l'intensité incidente comme dans la Fig II5-5-2. Si l'intensité incidente augmente à un certain niveau, la luminescence présente une saturation. La valeur de cette saturation dépend du taux de réduction chimique : $P_{PL}(I) = N_R S_p^a (\tau_L / \tau_R) [I / (1 + I / I_{sat})]$ (annexe 3). Quand la composition du LN est plus proche de la stœchiométrie, la saturation apparaît pour des puissances plus faibles comme le montre la figure II5-5-2. Le point d'apparition de la saturation est donné par $I_{sat} = (1 / \tau_L) / [(1 + \tau_A / \tau') S_p^a + S_p^e] > 5 \text{ GW/m}^2$ pour l'échantillon $X_c = 49,58\%$. A environ $0,7 \text{ GW/m}^2$ dans le régime linéaire, il s'apparaît une variation dans la courbe. Cette variation contredit l'hypothèse du modèle à un centre, et par conséquent peut être à l'origine d'un second centre liée aux impuretés de fer.

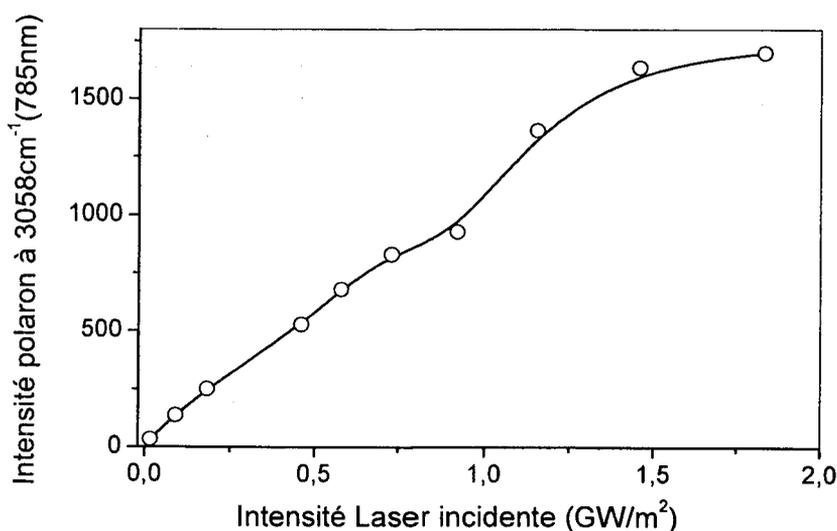
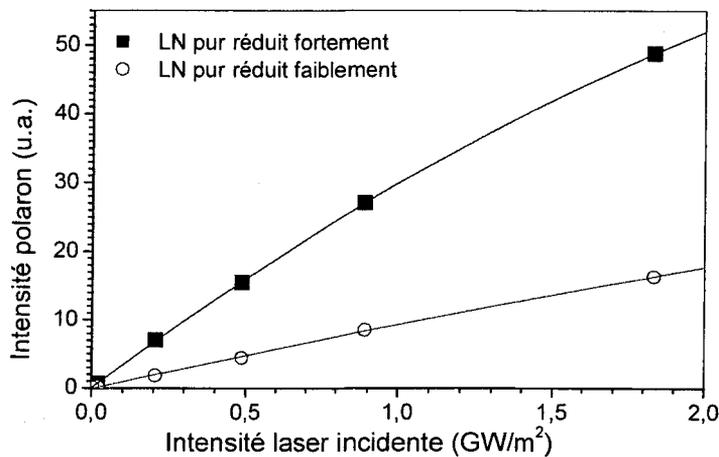


Fig II5-5-3. Mesure de l'intensité du polaron en fonction de l'intensité laser incidente pour un cristal de LiNbO_3 proche de la stœchiométrie, $X_c = 49,58\%$

Les variations de l'intensité de la luminescence du polaron en fonction de l'intensité incidente sont aussi étudiées sur ces deux échantillons réduits (voir la figure II5-5-3). Les résultats présentent une variation linéaire.



FigII5-5-3. L'intensité de la luminescence du polaron en fonction de la puissance incidente sur LN pure réduite, $z(yx)z$, réseau 600 tr/mm.

Selon l'annexe 3, quand l'intensité laser incidente est moyenne, la luminescence varie linéairement avec l'intensité incidente ($P_{PL}(I) = N_R S_p^a (\tau_L / \tau') I$) comme dans la FigII5-5-3. Dans le cas d'une réduction plus forte, la concentration du bipolaron d'obscurité est plus grande, le facteur de la courbe est plus grand (les carrés dans FigII5-5-3). Pour la même intensité incidente, on peut donc trouver la luminescence plus intense dans le cas d'une réduction plus forte. L'intensité du polaron traduit le niveau de la réduction chimique, et peut donc être utilisé comme une sonde non destructive et rapide du niveau de réduction.

2-5-6. Influence de la longueur d'onde excitatrice

Les mesures du polaron en fonction du laser d'excitation ($\lambda_1 = 632,8 \text{ nm}$; $\lambda_2 = 514,5 \text{ nm}$) sont données dans la figure II5-6-1. Les résultats sont normalisés par rapport à la raie Raman du mode E(TO1).

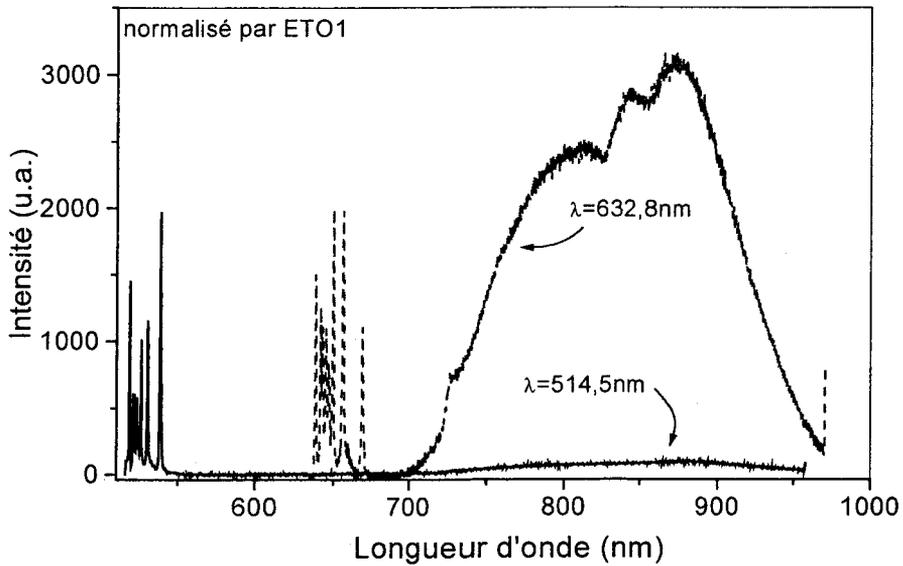


Fig II5-6- 1. Spectre de luminescence du polaron $z(yx)z$ en fonction de la longueur d'onde ($\lambda_1=632,8 \text{ nm}$ et $\lambda_2=514,5 \text{ nm}$)

Dans le cas du laser $\lambda_1=632,8 \text{ nm}$, le polaron est plus intense que dans le cas du laser $514,5 \text{ nm}$. Dans nos conditions de mesures, le laser a une fluence de quelques GW/m^2 , presque tous les bipolarons sont dissociés en polaron (sa saturation est de quelques KW/m^2 selon F. Jermann)³⁷. La luminescence de ce polaron dépend de l'absorption et sa section efficace d'absorption, c'est pour cette raison que l'intensité du polaron est beaucoup moins grande à $514,5 \text{ nm}$ qu'à $632,8 \text{ nm}$.

2-6. Conclusions

Nous avons dans cette partie mis en place une série de protocole de mesure par spectroscopie μ -Raman et polaron. Nous avons montré que le largeur à mis hauteur en mode $A_1(\text{TO1})$ ou $E(\text{TO1})$ peut être utilisée pour déterminer la composition de matériau LN en particulier sur des cristaux sous congruents sur lesquelles aucune mesure n'avait été encore faites.

Ces études nous ont permis de comprendre la structure de défauts du niobate de lithium congruent et de l'évolution des défauts intrinsèques avec la composition. Nos résultats sur les cristaux LN dopés Mg et Zn confirment bien les processus d'incorporation des impuretés dans LN trouvés dans la littérature.

La luminescence polaron est un signal intrinsèque qui est sensible à la composition LN et surtout au niveau de réduction (ou oxydation) du matériau. Cette luminescence a une durée de vie courte (durée de vie $0,8\mu\text{s}$) et est attribuée à la recombinaison d'électron vers le niveau du polaron (Nb^{4+}). En utilisant un modèle simple de la luminescence, la saturation du polaron peut nous donner de nombreuses indications sur les propriétés du matériau, comme par exemple l'ionisation du polaron liée aux processus photovoltaïque et de conductivité. L'étude de luminescence polaron peut être une bonne méthode pour mesurer ces deux processus. De plus, le signal de luminescence polaron est très intense et peut être une alternative à la mesure de l'absorption lorsque celle-ci est faible. Et bien évidemment, il peut être utilisé pour la mesure de la composition ou d'état de réduction de LN.

Références

1. U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselman, K. Wöhlecke, *Appl. Phys. A* 56 (1993)311
2. G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb et K. Wöhlecke, *Appl. Phys. A* 56 (1993)103
3. T. R. Volk, V. I. Pryalkin, N. M. Rubinina, *opt. lett.* 15 (1990)996
4. R. Nevado, G. Lifante, G. A. Torchia, J. A. Sanz-Garcia, F. Jaque, *Optical Materials* 11 (1998) 35-40
5. U. Schlarb, M. Wöhlecke, B. Gather, A. Reichert, K. Betzler, T. Volk, N. Rubinina, *Optical Materials* 4 (1995) 791-795
6. M. Wöhlecke, T. Volk, H. Donnerberg, *ferroelectr.lett.* 22, 53 (1997)
7. F. Abdi, M. Aillerie, M. Fontana, P. Bourson, T. Volk, B. Maximov, S. Sulyanov, N. Rubinina, M. Wöhlecke, *Appl. Phys. B* 68 (1999) 795-799
8. T. Volk, N. Rubinina et M. Wöhlecke, *J. Opt. Soc. Am. B*, Vol.11, No. 9 (1994)1681-1687
9. H. Donnerberg, S. M. Tomlinson, S. R. A. Catlow, O. F. Schermer, *Phys. Rev. B* 40, 11909 (1989)
10. H. Donnerberg, *J. Solid State Chem.* 123, 208 (1996)
11. T. Volk, N. Rubinina, M. Wöhlecke, *J. OPT. SOC. Am. B* 11 (1994)
12. G. Zhong, J. Jian, Z. Wu, *proceedings of the 11th international quantum electronic coference, opticcal society of america, washinton DC, 1980 p631*
13. K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, D. A. Bryan, R. R. Rice, R. Gerson, H.E. Tomaschke, *Appl. Phys. Lett.* 45 (1985) 143
14. J. Diaz-Caro, J. Garcia-Solé, D. Bravo, T. P. J. Han, F. Jaque, B. Henderson, *ferroelectric Lett.* 23 (1997)27 ; dans R. Nevado98
15. U. Schlarb, K. Betzler, *Phys. Rev. B* 50 (1994)751
16. P. Lerner, C. Legras, J. P. Dumas, *J. Cryst. Growth* 3(1968)231
17. Q. Zhang et X. Feng, *Phys. Stat. Sol.* 121 a (1990) 429 (dans I. W. Kim, B. C. Park, B. M. Jin, A. S. Bhalla et J. W. Kim, *Materials Letters* 24 (1995)157-160)
18. H. M. O'Byran, P. K. Gallagher et C. D. Brandle, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 493
19. B. C. Grabmaier, W. Wersing et W. Koestler, *J. Crystal Growth* 110 (1991)339
20. I. W. Kim, B. C. Park, B. M. Jin, A. S. Bhalla et J. W. Kim, *Materials Letters* 24 (1995)157-160

21. K. Nassau, « *Lithium Niobate- a new type of ferroelectrics : growth, structure and properties* », *Ferroelectricity*, E. F. Weller ed. (Elsevier Amsterdam 1967)
22. N. Iyi et al, *J. Solid state chem.* 101, 340 (1992)
23. N. Iyi, K. Kitamura, Y. Yajima, and S. Kimura, *J. Solid State Chem.* 118, 148 (1995)
24. Y. L. Chen, J. P. Wen, Y. F. Kong, S. L. Chen, W. L. Zhang, J. J. Xu and G. Y. Zhang *Journal of Crystal Growth*, vol. 242, Issu. 3-4, July 2002, Pages 400-404
25. S. I. Bae, J. Ichikawa, K. Shimamura, H. Onodera et T. Fukuda, *journal of crstale growth* 180(1997)94-100
26. O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no 1, pp. 185-200 (1991)
27. F. Lhommé, P. Bourson, G. Boulon, Y. Guyot et M. D. Fontana, *Eur. Phys. J. Ap* 20 (2002) 29-40]
28. M. Wiegel, G. Blasse , A. Navrotsky, A. Mehta, N. Kumada et N. Kinomura, *Journal of solid state chemistry* 110, (1994) 413-415
29. H. G. Reik et D. Heese *J. Phys. Chem. Solids*, 28 (1967) 581-96
30. P. W. Haycock et P. D. Townsend, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 20 (1987) 319-327
31. H. Jhans, J. M. Honig et C. N. R. Rao, *J. Phys. C : Solid State Phys.* 19 (1986) 3649-3658
32. D. M. Krol et G. Blasse, *J. Chem. Phys.*, 73 (1) (1980) 163-166
33. F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig et O. F. Schirmer, *Ferroelectrics*, Vol.165, (1995), pp319-327
34. V. Pankratov, D. Millers, L. Grigorjeva, A. O. Matkovskii, P. Potera, I. Pracka, T. Lukasiewicz, *Opt. Mat.* 22 (2003) 257-262
35. R. C. Powell et E. E. Freed, *J. Chem. Phys.*, 70 (1979) 4681
36. V. Pankratov, L. Grigorjeva, D. Millers, G. Corradi et K. Polgar *ferroelectrics*, Vol. 239, (2000) PP241-250
37. F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig et O. F. Schirmer, *Ferroelectrics*, Vol.165, (1995), pp319-327

Chapitre 3 Etudes de guides d'onde et de structures périodiquement polarisées sur niobate de lithium	97
3-1. Introduction	97
3-2. Guides diffusés titane	100
3-2-1. Fabrication des guides.....	100
3-2-2. Micro-analyse Raman	102
3-2-3. Micro-analyse par photoluminescence des polarons	107
3-2-4. Conclusions.....	115
3-3. Guide échangé proton	116
3-3-1. Technique de fabrication.....	116
3-3-2. Micro-analyse Raman	116
3-3-3. Conclusion	120
3-4. Structure PPLN (periodically-poled lithium niobate)	120
3-4-1. Fabrication de PPLN.....	120
3-4-2. Micro-analyse Raman	122
3-4-3. Micro-analyse polaron	128
3-4-4. Conclusion	131

Chapitre 3

Etudes de guides d'onde et de structures périodiquement polarisées sur niobate de lithium

3-1. Introduction

Le précédent chapitre nous a permis de valider une méthode de mesure de la composition intrinsèque du niobate de lithium, basée sur la largeur des raies Raman, et valable depuis la composition stœchiométrique jusqu'aux compositions sous-congruentes (47,9 mol% Li). D'autre part, l'étude de la photoluminescence dans le proche infrarouge a révélé l'existence d'une bande complexe s'étendant de 700 à 950 nm, associée aux petits polarons, et dont l'intensité traduit le degré de réduction chimique du matériau.

Nous allons maintenant nous appuyer sur ces résultats acquis dans le matériau massif et tenter d'utiliser la micro-spectroscopie Raman et la micro-photoluminescence des polarons pour caractériser divers types de microstructures réalisées industriellement sur niobate de lithium : d'une part des guides d'onde, réalisés soit par diffusion de titane soit par échange protonique, et d'autre part des structures de niobate de lithium périodiquement polarisées, dites PPLN (*Periodically-Poled Lithium Niobate*).

Dans le niobate de lithium, la diffusion de titane est une technique fiable et éprouvée pour fabriquer des guides d'onde qui permettent la propagation des modes TE et TM, avec de faibles pertes et des propriétés stables. Notamment, la diffusion titane préserve les propriétés électro-optiques du cristal. L'échange de protons, d'autre part, permet une variation nettement plus élevée de l'indice extraordinaire, d'où un meilleur confinement de la lumière, mais sur un

mode seulement (l'échange protonique provoque une diminution de l'indice ordinaire). Le procédé d'échange protonique est techniquement plus simple que la diffusion de titane, mais la grandeur de l'effet électro-optique et la stabilité des propriétés des guides d'onde obtenus par échange protonique ne peut être maintenue qu'en employant des procédures particulières par exemple de recuit.

Ces deux procédés de fabrication des guides utilisent en général comme substrats des lames taillées dans des cristaux de LN congruents obtenus par la technique Czochralski, qui présentent une composition uniforme et un degré d'oxydation élevé, d'où une bonne qualité optique et une haute transparence. Mais dans les lames de LN diffusé titane (LN:Ti), le déficit en lithium près de la surface peut atteindre une valeur élevée, car une exo-diffusion du lithium se produit pendant le recuit prolongé à haute température, nécessaire à l'intra-diffusion du titane. Si elle est mal contrôlée, l'exo-diffusion du lithium peut résulter en une modification chimique (formation de précipités LiNb_3O_8) fortement préjudiciable à l'homogénéité des guides et à la transmission de la lumière.^{1,2} Bien que les conditions du recuit de diffusion (température et humidité du gaz ambiant) et du refroidissement soient étudiées pour minimiser ce problème, il peut s'avérer intéressant de caractériser finement la composition du matériau après le recuit, notamment si l'on souhaite changer les conditions de recuit, par exemple pour modifier les profils de concentration de titane, ou pour réduire les phénomènes de dérive dus aux relaxations diélectriques dans les modulateurs ou autres composants électro-optiques.³ Or, il n'existe à ce jour aucune méthode non destructive et non intrusive permettant d'analyser la composition intrinsèque du LN à l'échelle micrométrique, ni de déterminer les profils de concentration du titane ou de l'hydrogène dans les guides d'onde. Toutes les méthodes non destructives rappelées dans le premier chapitre (absorption UV, rayons X, biréfringence, voir §1-1-4) ont, au mieux, une résolution spatiale de quelques dizaines ou centaines de micromètres. Quant aux techniques de micro-analyse

spectroscopiques telles que SIMS, XPS (X-ray photoemission), EXAFS (X-ray absorption),⁴ elles permettent de déterminer les profils de concentration à l'échelle submicronique dans des guides plans ou même dans des guides canaux, mais elles sont destructives et ne peuvent donc pas être utilisées de manière routinière dans le cadre d'un processus de fabrication. Il convient de mentionner toutefois une méthode récente de micro-photoluminescence utilisant un co-dopage à l'erbium comme sonde pour déterminer indirectement le profil de diffusion du titane dans la section des guides.⁵ Bien que non destructive, cette méthode exige l'incorporation d'ions erbium à haute concentration, avec sans doute de sévères conséquences sur les pertes des guides dans les bandes télécoms C et L (1530-1610 nm). Enfin et surtout, aucune des techniques de micro-analyse mentionnées ci-dessus n'est réputée sensible au degré de réduction chimique du matériau (ou, en d'autres termes, à la position du niveau de Fermi dans la bande interdite). Or, ce paramètre est essentiel pour les propriétés physiques telles que le coefficient d'absorption optique ou la conductivité électrique, et il est susceptible de fortes modifications pendant la fabrication des guides. L'intérêt de la micro-photoluminescence polaron est donc tout aussi évident que celui de la micro-spectroscopie Raman pour la caractérisation de guides d'onde et de composants passifs ou actifs intégrés sur niobate de lithium.

Par ailleurs, depuis que Armstrong et al.⁶ ont proposé d'utiliser le quasi accord de phase (QPM) dans le LN pour bénéficier du fort coefficient optique non linéaire d_{31} et d_{33} (z-cut) en génération de seconde harmonique (SHG), de nombreux efforts sont faits, encore aujourd'hui, pour réaliser des structures polaires périodiques (PPLN) de bonne qualité. L'efficacité de SHG exige en effet que le pas de la structure périodique soit rigoureusement constant, et aussi que les coefficients optiques non linéaires soient rigoureusement égaux dans les deux états d'orientation. Différentes techniques ont été proposées pour la visualisation et le contrôle des structures PPLN. L'attaque chimique par l'acide fluorhydrique⁷ est le plus souvent utilisée,

mais c'est bien sûr une méthode destructive. Les méthodes non destructives sont la diffraction de rayons X,⁸ l'imagerie de seconde harmonique en champ proche ou en champ lointain^{9,10} et la microscopie optique en lumière polarisée.¹¹ Dans toutes ces méthodes, excepté l'imagerie SHG, le contraste est dû aux déformations résiduelles au voisinage des parois, et il s'estompe après un recuit. Nous avons cherché à appliquer également la micro-spectroscopie Raman et la micro-photoluminescence polaron à la caractérisation de structures PPLN.

3-2. Guides diffusés titane

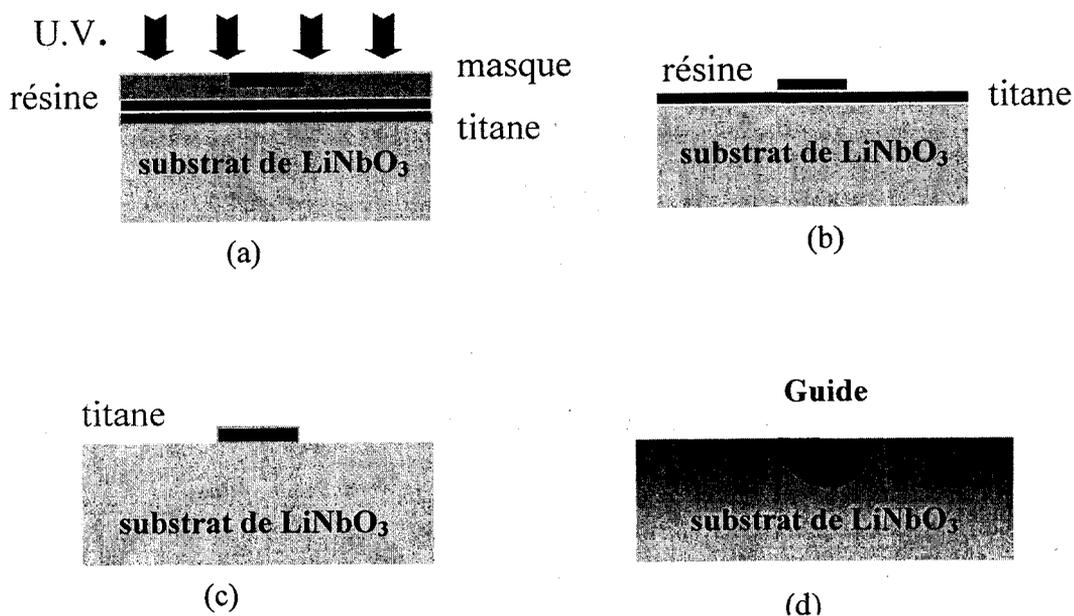
3-2-1. Fabrication des guides

La fabrication de guides canaux par diffusion de titane est réalisée par un dépôt de rubans de titane métallique sur la surface d'une lame de LN z-cut ou y-cut, suivi d'un recuit à haute température.

Le dépôt s'effectue selon un procédé classique de photolithographie, à l'aide d'un masque reproduisant l'image des motifs à réaliser (voir FigIII2-1-1). Une couche de titane métallique de faible épaisseur (environ 30 nm) est déposée sur toute la surface, par évaporation sous vide, puis recouverte d'une résine photosensible, que l'on insole sous lumière UV à travers le masque. Après développement, les zones correspondant aux motifs restent protégées par la résine. Le titane non protégé par la résine est ensuite enlevé par attaque chimique, puis on dissout la résine restant sur les rubans Ti.

La diffusion du titane dans le substrat s'effectue à une température de 1027°C, généralement dans une atmosphère d'argon plus ou moins humide.¹² La diffusion doit nécessairement commencer sous atmosphère neutre ou réductrice, pour éviter la formation de dioxyde de titane, ce qui bloquerait la diffusion. Plus la température est élevée, plus rapide est la diffusion. La température maximale autorisée pour le recuit est la température de transition ferroélectrique du matériau, qui est très élevée pour le LN (1100°C pour la composition

congruente), d'où la possibilité d'obtenir des guides LN:Ti de surface en quelques heures. La nature du gaz et son taux d'humidité pendant le processus de recuit et le refroidissement qui suit, ainsi que la rampe de température imposée pendant ce refroidissement, sont de première importance pour les modifications de la composition intrinsèque et du degré de réduction chimique dans la couche superficielle du substrat. Dans le cas de composants électro-optiques intégrés tels que les modulateurs interférométriques Mach-Zehnder, il est connu que ces paramètres influent considérablement sur le comportement de dérive électrique.^{13,3}



FigIII2-1- 2. Processus de fabrication de guide d'onde diffusé titane

Les guides canaux LN:Ti que nous étudions ici ont été fabriqués au laboratoire LOPMD de Besançon, sur substrat de LN congruent z-cut nominalemt pur de qualité optique, de 500 μm d'épaisseur, taillé dans un lingot Czochralski (K. Polgar (Budapest)). La couche de titane métallique, déposée sur la face z^+ , avait une épaisseur de 30 nm. 11 rubans de titane, parallèles à un axe y de la structure cristalline, ont été formés par lithographie, leurs largeurs s'échelonnant de 5 à 12 μm . Le recuit de diffusion a été effectué à 1027°C pendant 12 heures

sous atmosphère d'argon. L'humidité du gaz et les conditions de refroidissement ne nous ont malheureusement pas été communiquées.

3-2-2. Micro-analyse Raman

La figure III2-2-1(a) montre les spectres Raman enregistrés à différentes profondeurs en dehors des guides. On rappelle que seuls les modes E(TO) sont visibles dans la configuration étudiée (rétro-diffusion selon l'axe z du cristal). Les valeurs indiquées dans le cartouche correspondent à la profondeur réelle, obtenue en multipliant le déplacement mécanique par l'indice de réfraction ordinaire du LN (voir annexe 2). La profondeur zéro correspond ici à la mise au point du microscope effectuée visuellement sur la surface de l'échantillon.

La variation d'intensité des pics E(TO1) et E(TO8) avec la profondeur est illustrée en figure III2-2-1(b). La mesure a été étendue dans l'air, jusqu'à quelques micromètres au-dessus de la surface, de manière à mettre en évidence la fonction d'appareil et sa résolution axiale, qui vaut environ 3 μm dans les conditions adoptées. La décroissance d'intensité observée dans le volume peut être attribuée à l'absorption. Elle n'est pas exploitable en tant que telle pour caractériser les hétérogénéités, car les processus d'absorption sous éclairage sont complexes (ils impliquent à la fois les bipolarons et les photo-polarons résultant de la dissociation des bipolarons, voir chapitre II §1-4-4 et §1-4-5). Les profils d'intensité Raman de la figure III2-2-1(b) servent donc essentiellement à localiser la surface de manière plus précise que par la mise au point visuelle. La procédure est la suivante : on extrapole la variation d'intensité enregistrée dans le volume, puis on cherche l'abscisse pour laquelle l'intensité mesurée est égale à la moitié de la valeur extrapolée. Quand l'atténuation est nulle, cette procédure permet de localiser la surface avec une précision meilleure que 0.1 μm . On remarque sur la figure III2-2-1(b) qu'il existe un décalage du zéro entre la raie E(TO1) et la raie E(TO8). Ce décalage, qui vaut environ 0,22 μm en déplacement mécanique (soit 0,5 μm en profondeur réelle), est attribuable à l'aberration chromatique de l'objectif du microscope,

les deux raies ayant des longueurs d'onde absolues sensiblement différentes (642 et 657 nm respectivement).

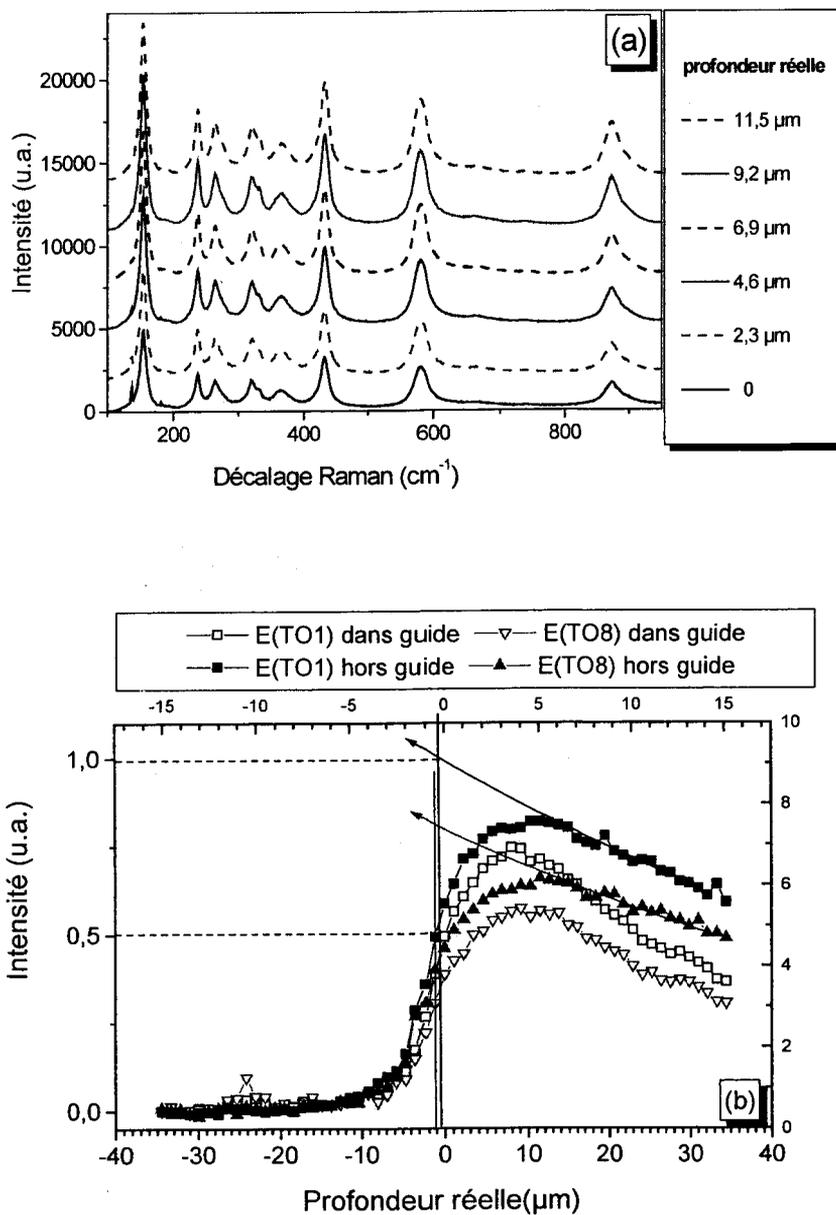


Fig III2-2- 1. (a) Spectres Raman enregistrés à différentes profondeurs en dehors des guides (réseau 1800g/mm, $\lambda=632,8\text{nm}$, objectif x100, trou 300μm, fente 300μm, temps 40s, guide LN:Ti, z(yx)z).

(b) Intensités des raies E(TO1) et E(TO8) en fonction de la profondeur, dans un guide et hors des guides. ($\lambda=632,817\text{nm}$, objx100, réseau 600, trou fente 200μm, temps 5s, z: -15 à 15 pas 0,5μm, guide LN:Ti, z(yx)z).

Si les intensités Raman ne sont pas exploitables pour les micro-analyses, nous savons en revanche que les largeurs de certaines raies permettent de caractériser le désordre cationique, en particulier la largeur de la raie E(TO1), qui donne une mesure fiable du déficit en lithium

dans le matériau nominale pur. Nous avons donc procédé à des ajustements des spectres de la figure III2-2-1(a), et extrait les caractéristiques des trois raies les plus significatives, E(TO1), E(TO6) et E(TO8). La figure III2-2-2 montre les variations des largeurs à mi-hauteur de ces trois raies en fonction de la profondeur réelle, dans le plan médian d'un guide et hors des guides. Compte tenu de la précision des mesures, en dehors des guides, seule la raie E(TO1) est élargie de manière évidente. Cet élargissement est attribuable à l'exo-diffusion du lithium pendant le recuit. Selon le modèle de Abrahams et Marsh¹⁴ le déficit Li apporte des antisites de niobium sur le sous-réseau Li et des lacunes sur le sous-réseau Nb. L'élargissement du pic E(TO1), caractéristique d'une vibration Nb/O, serait dû à des lacunes additionnelles de niobium. Dans l'échantillon étudié la couche appauvrie en lithium s'étend en profondeur jusqu'à environ 6-8 μm sous la surface. En utilisant l'étalonnage effectué précédemment dans des échantillons massifs de compositions connues (chapitre II, Fig II3-2-5), on peut estimer de manière assez précise l'accroissement du déficit lithium à la surface, ici 0,16mol%, c'est-à-dire que la concentration de lithium à la surface serait environ 48,50mol%, contre 48,66mol% dans le volume.

Dans les guides, on observe un accroissement général du désordre. Toutes les raies semblent plus ou moins s'élargir par suite de l'incorporation du titane, non seulement E(TO1), mais aussi E(TO6) et E(TO8), qui semblaient peu sensibles aux pertes de lithium hors des guides. On ne peut toutefois pas espérer tirer de ces deux raies des renseignements quantitatifs sur le profil de concentration du titane, compte tenu de leurs faibles intensités et des incertitudes expérimentales qui en résultent.

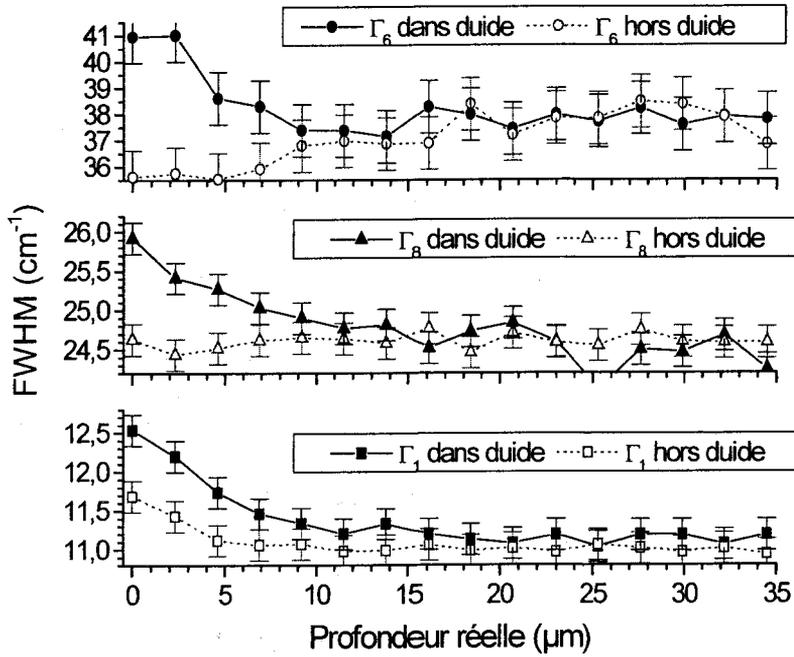


Fig III2-2- 2. Largeurs à mi-hauteur des raies $E(TO1)$, $E(TO6)$ et $E(TO8)$ en fonction de la profondeur, dans un guide diffusé titane et hors des guides. (réseau 1800g/mm, $\lambda=632,8nm$, objectifx100, trous300μm, fente300μm, temps40s, guide LN:Ti, z(yx)z)

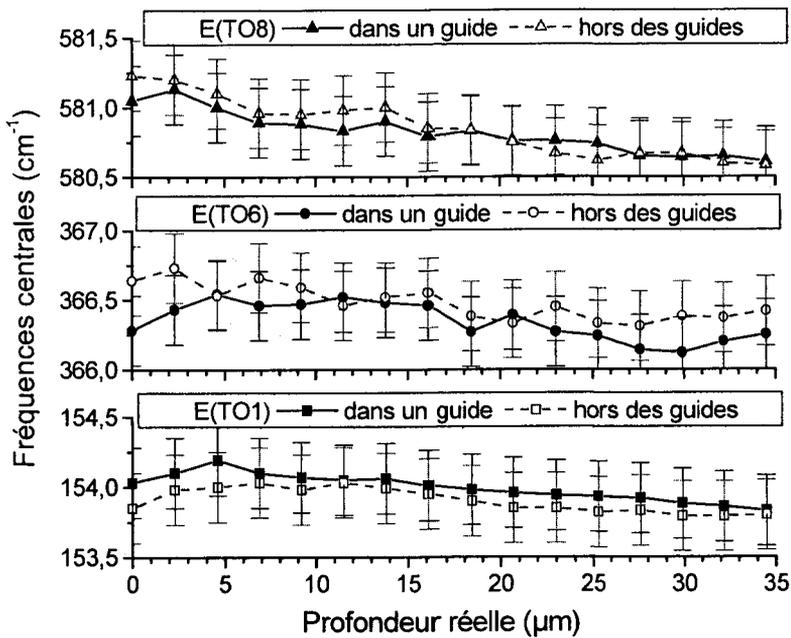


Fig III2-2- 3. Fréquences centrales des modes $ETO1$, $ETO6$ et $ETO8$ en fonction de la profondeur, dans le guide et hors des guides.

La figure III2-2-3 montre qu'aucune des trois raies étudiées ne présente de variation significative de sa fréquence centrale, ni dans les guides ni hors des guides. Le fait que l'accroissement du déficit en lithium hors des guides n'affecte pas sensiblement les fréquences de vibration est conforme à ce qui avait été observé dans les cristaux massifs nominalelement purs. Mais dans les guides, ce résultat peut sembler a priori surprenant, car d'après de nombreux auteurs le titane s'incorporerait préférentiellement en site lithium.^{15,16,17} La substitution du lithium (masse atomique 7 g/mol) par le titane (masse atomique 47,9 g/mol) devrait en principe induire un amollissement du mode E(TO6), dans lequel les ions lithium sont en vibration intense, si l'on se réfère aux coordonnées normales calculées par Caciuc et al. (chapitre I, Tab I2-2-4 (b)). La faiblesse des effets de masse peut néanmoins s'expliquer, car l'incorporation du titane sur le sous-réseau Li doit nécessairement faire diminuer la concentration d'antisites de niobium (masse atomique 92,9 g/mol), pour assurer la compensation des charges ioniques.

En conclusion de cette étude Raman, seules les largeurs des raies sont exploitables pour les micro-analyses des guides diffusés titane. Sur substrats z-cut, la raie E(TO1) permet de caractériser l'exo-diffusion du lithium en dehors des guides de manière quantitative et assez précise ($\pm 0,05\%$ mol), tandis que les raies E(TO6) et E(TO8), plus faibles, ne peuvent donner qu'une estimation très grossière de la concentration de titane en surface des guides, du moins dans la configuration z-cut étudiée ici, qui n'est pas la plus favorable. Les configurations x-cut ou y-cut devraient être plus exploitables, car elles donnent accès aux raies Raman $A_1(\text{TO})$, qui sont beaucoup plus intenses et davantage sensibles au désordre que les raies E(TO). En particulier, la mesure de l'élargissement de la raie $A_1(\text{TO1})$ dans les substrats x-cut ou y-cut devrait permettre de caractériser l'exodiffusion du lithium en dehors des guides avec la même précision.

3-2-3. Micro-analyse par photoluminescence des polarons

Contrairement au signal Raman, le signal de photoluminescence est directement utilisable en intensité. La luminescence polaron (PL) est généralement beaucoup plus intense que la diffusion Raman, et significative du taux de réduction chimique (voir chapitre II, §2-5-4.). La figure III2-3-1 montre des spectres de PL enregistrés en trois points différents de notre échantillon diffusé titane. On observe une intensification considérable de la PL au voisinage de la surface en comparaison du volume. Il existe une petite différence d'intensité entre les deux spectres de surface, enregistrés dans un guide et hors des guides. L'édition en échelle logarithmique montre que la forme des spectres varie avec la profondeur : ce phénomène est dû probablement à l'absorption photo-induite, plus importante dans la bande 750-800nm que dans la bande 850-900nm.

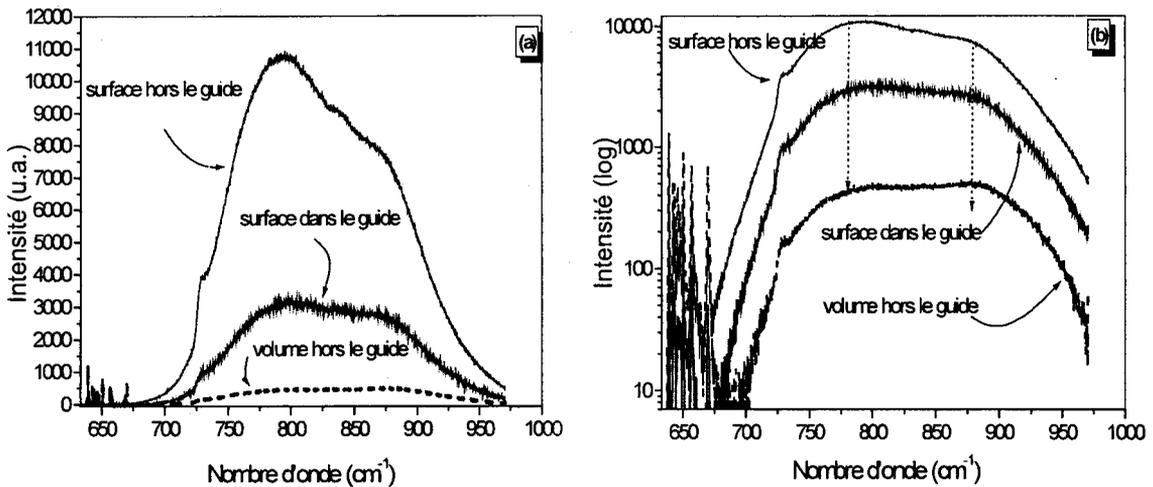


Fig III2-3-1. Spectres de photoluminescence polaron en volume et en surface de l'échantillon LN diffusé titane, en échelle linéaire (a) et en échelle log (b). ($\lambda=633\text{nm}$, réseau $600/\text{mm}$, polarisation $z(xy)z$, obj. $\times 100$, trou $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$, acq. 5s)

L'intensification du signal de PL en surface est attribuable à une forte réduction chimique subie par l'échantillon pendant ou après le recuit de diffusion. Pour mieux caractériser ce phénomène, nous avons enregistré des profils transversaux (fig. III2-3-2) et verticaux (fig III2-

3-3) dans un guide et dans son voisinage, ainsi qu'une cartographie de PL dans la section droite (yz) du guide, avec des pas de déplacement de $0,5\mu\text{m}$ dans les deux directions. Le guide étudié a été formé par diffusion d'un ruban de titane de largeur $12\mu\text{m}$. Les valeurs indiquées dans le cartouche de la figure III2-3-2 correspondent au déplacement vertical. Pour en déduire la profondeur réelle, il faut multiplier le déplacement vertical par l'indice ordinaire ($n_o = 2,288$). La profondeur zéro ne correspond pas exactement à la surface, à cause de l'aberration chromatique de l'objectif (voir ci-dessous). Les profils transversaux à faible profondeur montrent que la région du guide a subi une réduction chimique moins forte que son voisinage. Ceci peut s'expliquer soit par un effet d'écran du ruban de titane contre l'humidité du gaz ambiant au début du processus de diffusion, soit par une inhibition de la diffusion OH dans la région dopée, du fait de la formation de complexes Ti-OH. Les petits pics aux frontières du guide sont des artefacts dus probablement à une interférence entre l'onde incidente et l'onde réfléchie.

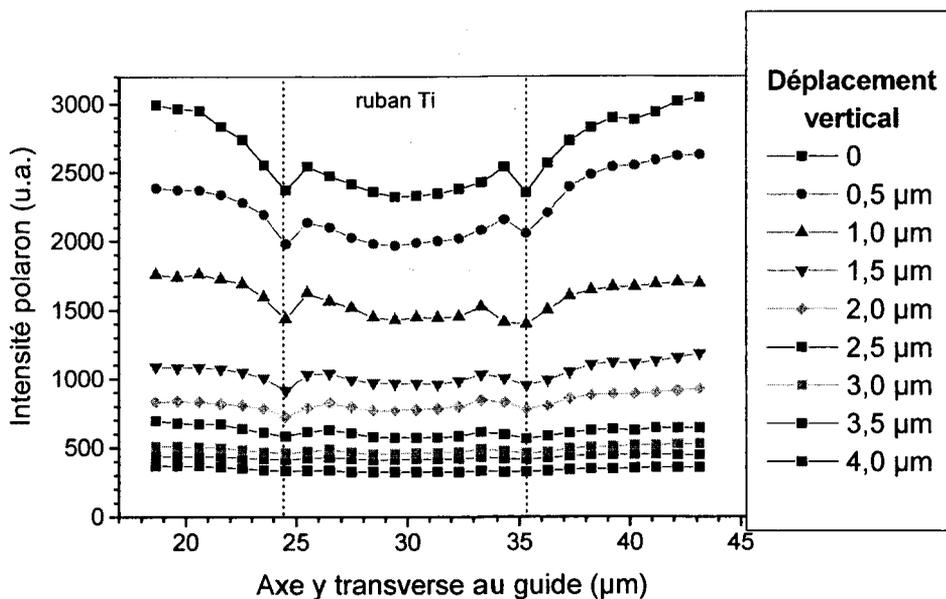


Fig III2-3-2. Profils transversaux de luminescence polaron enregistrés à différentes profondeurs (en déplacement) à travers une guide d'onde diffusé Ti de largeur $12\mu\text{m}$ (polarisation $z(yx)z$, $\lambda=633\text{nm}$, réseau $600/\text{mm}$, obj. $\times 100$, trou $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$, acq. 5s, intégration spectrale 750-950nm).

Les profils verticaux de luminescence polaron (PL) de la figure III2-3-3 sont très étroits et abrupts. Leur largeur n'est pas très supérieure à la résolution axiale. Il est donc indispensable de connaître la fonction d'appareil et d'effectuer une déconvolution pour déterminer le profil de réduction chimique réel. Toutefois, ce dernier étant évidemment discontinu (limité par la surface de l'échantillon), la déconvolution numérique par les logiciels usuels de traitement de données fonctionne mal. C'est pourquoi il faut d'abord localiser la surface de l'échantillon de manière très précise, en tenant compte de l'aberration chromatique de l'objectif, dont on a vu au paragraphe précédent qu'elle induisait déjà un décalage non négligeable ($0,5\mu\text{m}$) entre les profils Raman E(TO1) (638nm) et E(TO8) (658nm) : on s'attend à ce que le décalage soit encore supérieur pour la luminescence polaron ($700\text{-}950\text{nm}$).

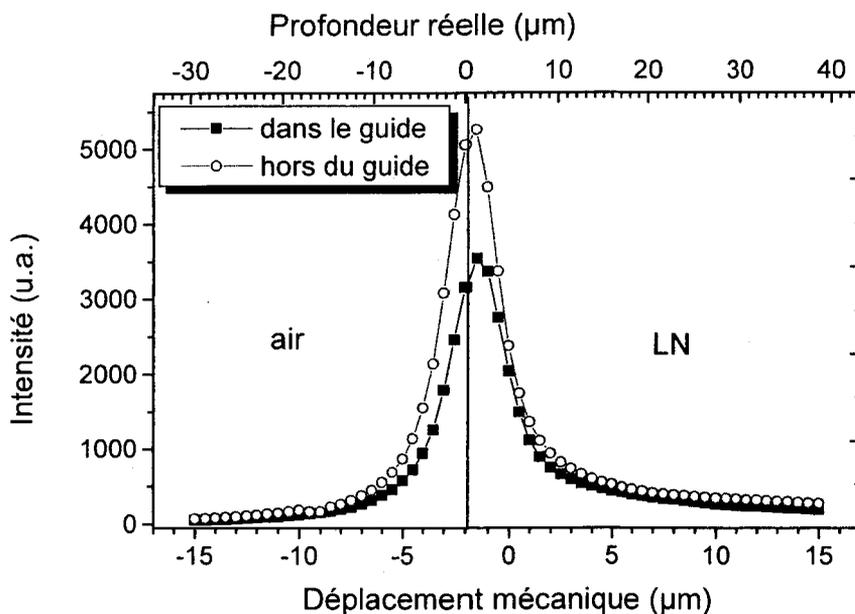
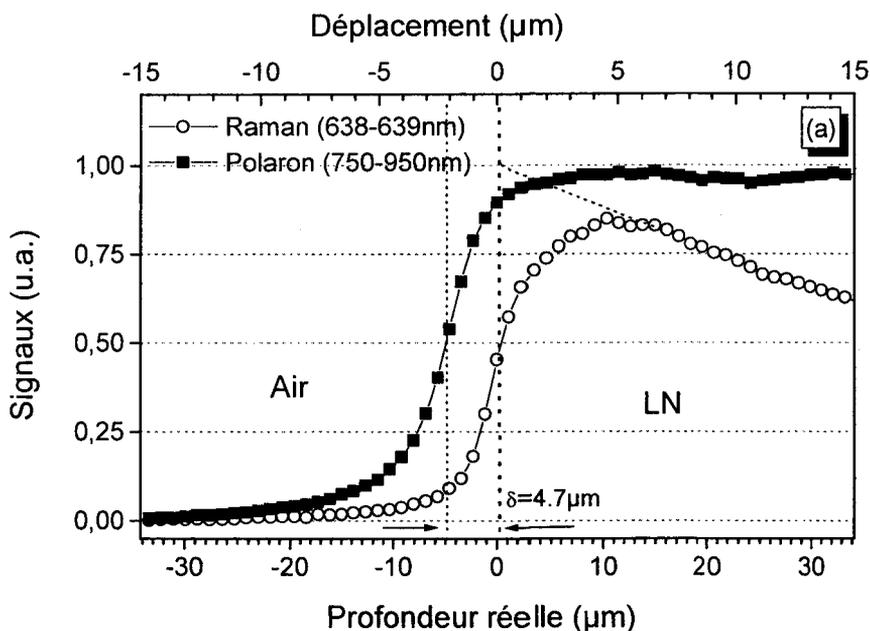


Fig III2-3-3. Profils verticaux de photoluminescence polaron enregistrés dans un guide et en dehors du guide. La surface de l'échantillon, matérialisée par le trait vertical, est localisée très précisément à partir du profil Raman, en tenant compte d'un décalage de $2,1\mu\text{m}$ (déplacement) dû à l'aberration chromatique. ($\lambda=632,817\text{nm}$, objx100, réseau 600, spectro 50-5500 cm^{-1} , trou $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$, temps 5s, z: -15 à 15 pas $0,5\mu\text{m}$, intégration spectrale 724-925nm)

Nous avons donc procédé à un étalonnage des fonctions d'appareil, à plusieurs longueurs d'onde, à l'aide d'un échantillon de LN massif homogène, congruent, nominale pur et

non réduit, dans les mêmes conditions expérimentales que celles adoptées pour les mesures de micro-photoluminescence (objectif $\times 100$, trou confocal $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$). Les résultats sont montrés en figure III-2-3-4. L'échantillon étant homogène, et en principe très peu absorbant dans la bande d'émission du polaron, le profil de luminescence doit reproduire ici la fonction de réponse indicielle de l'appareil. La réponse impulsionnelle, obtenue en effectuant la dérivée de ce profil de luminescence, est pratiquement une lorentzienne (comme prévu pour un faisceau gaussien), dont la largeur à mi-hauteur définit la résolution axiale, ici $3,0\mu\text{m}$. Par ailleurs, cet étalonnage permet de déterminer assez précisément le décalage dû à l'aberration chromatique, à plusieurs longueurs d'onde, en se référant à la première raie du spectre Raman, E(TO1), qui est aussi la plus intense. Pour la bande polaron $724\text{-}925\text{nm}$, ce décalage atteint $2,1\mu\text{m}$ en déplacement mécanique, soit $4,7\mu\text{m}$ en profondeur réelle dans le LN. Il est bien sûr indispensable d'en tenir compte pour déterminer les profils de réduction chimique dans les échantillons diffusés titane.



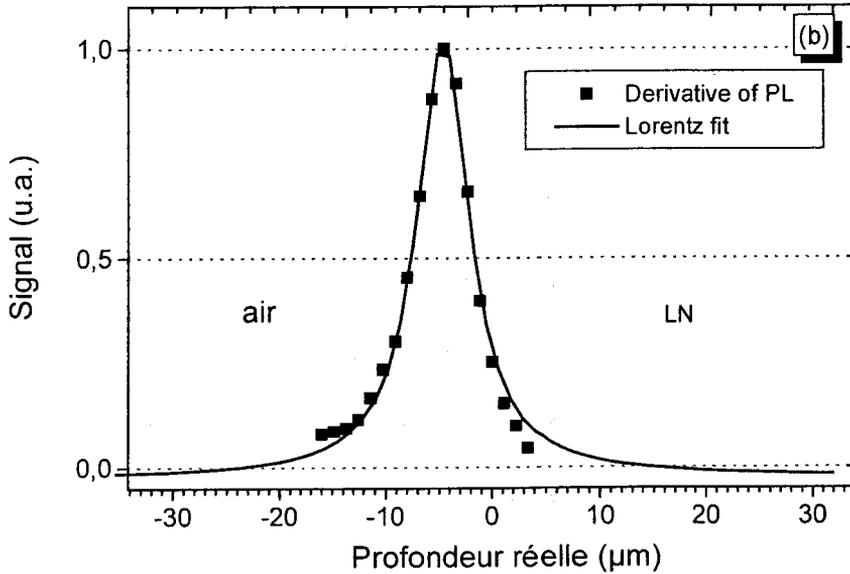


Figure III2-3-4 : (a) Profils verticaux Raman ($E(TO1)$) et polaron (spectre intégré de 750 à 950nm) enregistrés dans un échantillon de référence chimiquement homogène (LN congruent nominale pur, non réduit). Les décalages sont dus à l'aberration chromatique de l'objectif. La dérivée du profil polaron détermine la fonction de réponse impulsionnelle de l'appareil dans les conditions opératoires utilisées (obj. $\times 100$, trou confocal $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$). (b) Ajustement lorentzienne.

La marche à suivre pour déterminer le profil vertical de réduction chimique dans n'importe quel échantillon diffusé ou recuit consiste d'abord à localiser la surface avec précision, en procédant de la manière suivante :

- 1) Se placer dans les mêmes conditions opératoires que pour l'étalonnage (obj. $\times 100$, trou $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$).
- 2) Faire un balayage vertical, par pas de $0,5$ ou $0,25\mu\text{m}$, en couvrant le domaine Raman et le domaine polaron au moins jusqu'à 900nm .
- 3) Tracer le profil de la raie $E(TO1)$. Si ce profil s'atténue en profondeur, l'extrapoler vers la surface par une exponentielle décroissante.
- 4) Tracer le profil de PL, en limitant l'intégration spectrale à la fenêtre $760-800\text{nm}$.

- 5) Rechercher sur le profil E(TO1) l'abscisse pour laquelle le signal a diminué de moitié par rapport à sa valeur de volume (ou par rapport à sa valeur extrapolée). Ceci permet de localiser avec précision la surface de l'échantillon (à 638nm).
- 6) Appliquer ensuite le décalage chromatique (2,1 μ m en déplacement mécanique, soit 4,7 μ m en profondeur réelle) pour localiser la surface sur le profil de PL (à 780nm).

C'est cette procédure qui a été suivie pour localiser la surface sur les profils PL bruts de la figure III2-3-3. Pour remonter ensuite au profil de réduction chimique réel, il faut normaliser la fonction d'appareil qui a été déterminée lors de l'étalonnage, ou bien la fonction lorentzienne correspondante (Fig III2-3-4(b)), et procéder ainsi :

- 7) Ôter le fond continu du profil PL brut (il doit tendre vers zéro à grande distance au-dessus de la surface) et calculer son intégrale en z.
- 8) Choisir un profil d'essai discontinu, plus haut et plus étroit que le profil PL brut, mais de même intégrale, et limité par la surface de l'échantillon (localisée par la procédure précédente).
- 9) Effectuer le produit de convolution du profil d'essai et de la fonction d'appareil normalisée.
- 10) Ajuster les paramètres du profil d'essai, tout en conservant son intégrale, jusqu'à ce que la convolution reproduise le profil PL brut, aux incertitudes près.

Enfin, il faut tenir compte d'une éventuelle atténuation du signal de PL avec la profondeur, pouvant résulter de l'absorption photo-induite. En effet, sur le trajet du faisceau lumineux incident, les bipolarons sont en partie dissociés par la lumière. A proximité du foyer, dans les conditions opératoires adoptées, il est probable que la photo-dissociation des bipolarons est quasi-totale, et que par conséquent l'absorption est sensiblement plus forte à 780nm que dans le rouge ou à 900nm. Le phénomène d'absorption photo-induite doit donc se manifester par

une déformation progressive du spectre de PL en fonction de la profondeur. C'est pourquoi il est toujours recommandé de comparer les formes des spectres PL en surface et en volume. Si une différence notable est remarquée, une correction supplémentaire serait nécessaire pour s'affranchir de l'atténuation due à l'absorption photo-induite.

La figure III2-3-5 ci-dessous montre les profils de réduction chimique que nous avons déterminés dans notre échantillon diffusé titane, en appliquant la procédure de convolution précédemment décrite. Du fait de la faible épaisseur de la couche réduite, il est bien sûr difficile ici de déterminer la forme exacte des profils de réduction, mais on peut obtenir au moins un majorant de l'épaisseur de cette couche (notée p) et un minorant du rapport (noté R) entre la concentration de bipolarons en surface et la concentration de bipolarons dans le volume profond. Nous trouvons ici $p < 2\mu\text{m}$, $R > 80$ hors du guide, $R > 65$ dans le guide. Les profils d'essai que nous avons choisis pour l'ajustement sont ici des profils semi-gaussiens, censés résulter d'un processus de diffusion à température constante. On voit que l'accord n'est correct que jusqu'à $5\mu\text{m}$ de profondeur environ. Il semble donc que les profils de réduction chimique réels de notre échantillon résultent de plusieurs processus survenus à des températures différentes, ou bien d'un processus survenu à température variable (pendant le refroidissement). Nous ne pouvons conclure sur ce point, puisque les conditions de recuit et de refroidissement ne nous ont pas été communiquées.

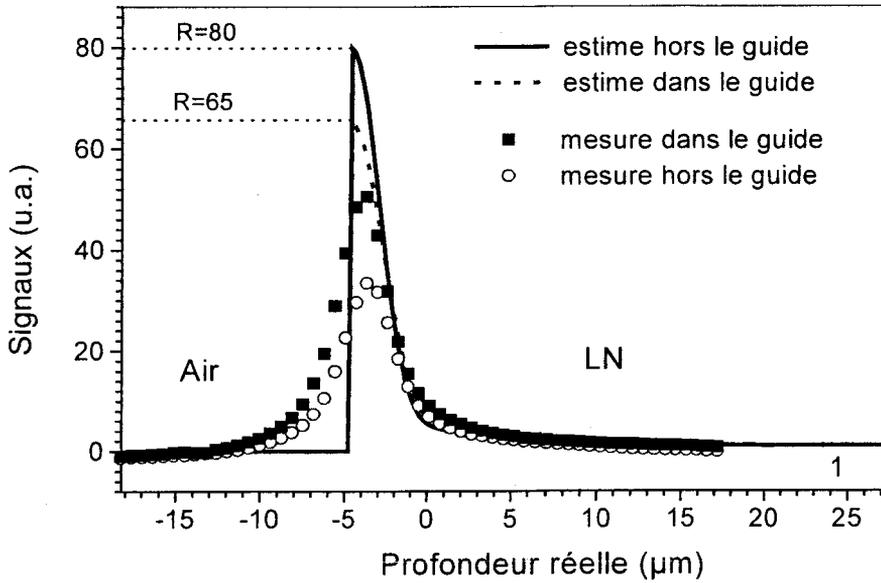


Fig III2-3-5. Profils de réduction chimique réels du guide d'onde [le profil est la somme de deux gaussiennes : $1+75\exp(-(z+2)^2/2/0.7^2)+3.8\exp(-(z+2)^2/2/3.8^2)$]

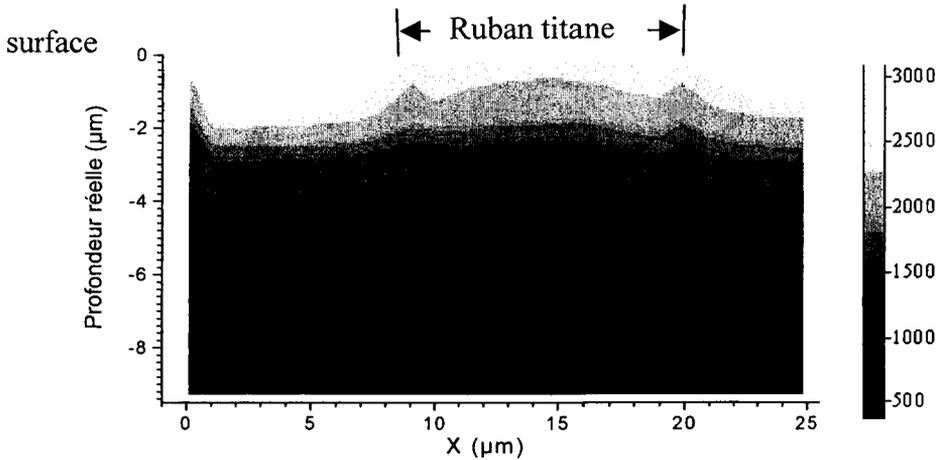


Fig III2-3- 6. Carte de luminescence polaron dans la section du guide, avec la profondeur réelle, à travers une guide d'onde diffusé Ti de largeur $12\mu\text{m}$ (polarisation $z(yx)z$, $\lambda=633\text{nm}$, réseau $600/\text{mm}$, obj. $\times 100$, trou $200\mu\text{m}$, fente $200\mu\text{m}$, acq. 5s, intégration spectrale 750-950nm)

Une cartographie du signal PL dans la section droite du guide et de son voisinage est montrée en figure III2-3-6. Elle permet de visualiser non pas la forme du guide lui-même,

mais celle des contours d'égal degré de réduction chimique, c'est-à-dire d'égale concentration de bipolarons. On voit comment ces contours sont déformés à proximité de la surface du guide, c'est-à-dire là où se confinerait l'onde guidée pendant le fonctionnement du futur composant optique intégré. Or, les hétérogénéités de la réduction chimique révélées ici sont à l'origine des hétérogénéités du coefficient d'absorption, et très probablement aussi de celles de la conductivité électrique, qui jouent certainement un rôle de premier plan dans le phénomène de dérive des modulateurs électro-optiques. En perspective, il serait envisageable, à partir de la carte de PL, de déterminer la carte d'absorption et celle de la conductivité électrique (voire celle de la photoconductivité), et de prédire ensuite le comportement de dérive du futur composant dans l'obscurité (voire en conditions de guidage). Un brevet est actuellement à l'étude au laboratoire.

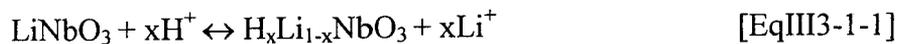
3-2-4. Conclusions

Cette technique non destructive nous permet de mettre en évidence la réduction ou l'oxydation superficielle du substrat et de reconstruire la structure de composants et contrôler le processus de fabrication et de traitement thermique. Car il existe la relation entre la concentration de diffusion de titane et le coefficient réfractif, il est possible de réaliser une carte de coefficient réfractif. On pense que le contraste de luminescence peut, sous certaines conditions, refléter directement les hétérogénéités de la conductivité électrique, que nous tenons par ailleurs pour responsables des phénomènes de dérive dans les modulateurs ou autres composants électro-optiques intégrés utilisant des tensions d'ajustement continues.

3-3. Guide échangé proton

3-3-1. Technique de fabrication

La technique de l'échange protonique permet d'obtenir des guides d'ondes dans LiNbO_3 à faible perte sans réduction ou déduction de leurs coefficients non-linéaires. Pour cela, le cristal LiNbO_3 est plongé dans une ampoule contenant d'un bain acide chaud (généralement de l'acide benzoïque fondu) et l'ampoule est mis dans un four à une température d'échange de 220°C pendant un certain temps (3heures). Les ions H^+ remplaçant des ions Li, l'équation de réaction est alors donnée par :



Après échange, l'échantillon présente une couche échangée sur les surfaces. Le taux de substitution x dépend aussi de l'acidité du bain et entraîne un accroissement de l'indice extraordinaire du cristal et une diminution de l'indice ordinaire.

L'échantillon que l'on utilise ici a été fait à aide de masques périodiques placés durant le processus d'échange. La zone sans masque a une largeur de $7\mu\text{m}$, la zone échangée proton a pour pas périodique. La profondeur du guide peut être estimée par la loi de diffusion approchée de $d = 2\sqrt{t \times D(t)}$ (valable pour des guides plan) avec $D(t)=2,07\mu\text{m}^2/\text{h}$ pour 220°C , donc la profondeur du guide $d=4,98\mu\text{m}$.

3-3-2. Micro-analyse Raman

La figure III3-2-1 montre les spectres de deux points différents (en dedans le guide et en dehors le guide) sur la surface en configuration $z(yx)z$ avec un laser à $\lambda=632,8\text{nm}$ (a). Les deux spectres différents par la présence de deux bandes situées respectivement vers 670cm^{-1}

(bande B) et vers 140cm^{-1} (bande A). Ces deux bandes sont plus intenses dans le cas d'une excitation avec un laser à $514,5\text{nm}$ (figure III3-2-1 b).

Ces deux structures sont dues à un processus de densité d'état. Ces densités sont dues à la rupture des règles de sélection de l'effet Raman provoqué par la présence de désordres. Ridah et al,¹⁸ ont montré l'existence des ces deux bandes dans les cristaux congruents, et l'ont attribué aux défauts intrinsèques. Ces défauts (et de ce fait ces bandes) disparaissent lorsque la composition s'approche de la stœchiométrie. La création des guides se traduit donc par une augmentation des défauts intrinsèques dans le guide sans modification de la structure du matériau.

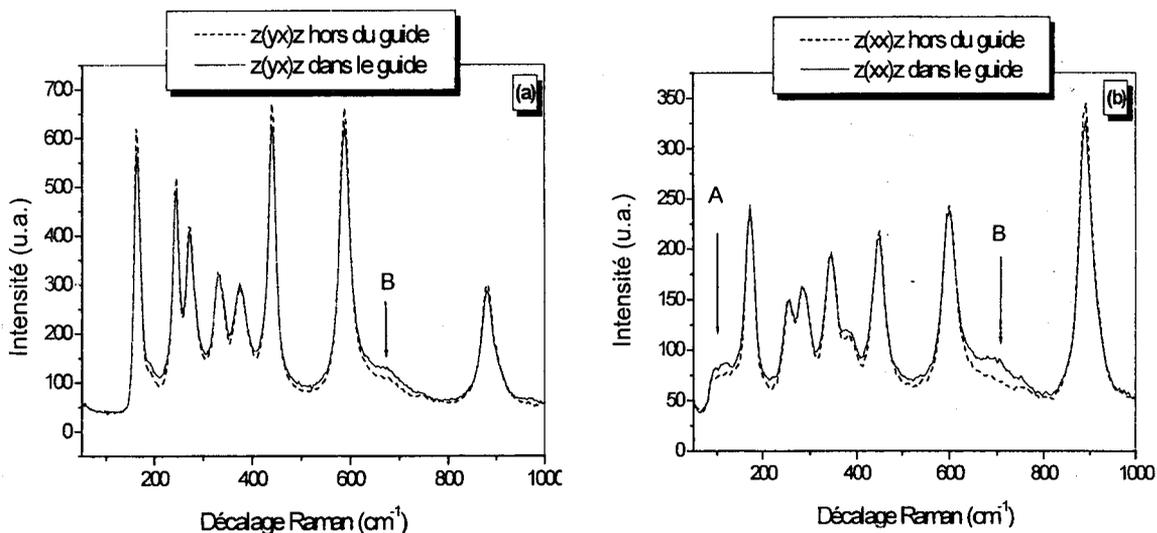


Fig III3-2- 1. Les spectres dans le guide et hors le guide sur la surface en configuration $z(yx)z$ avec laser excitant $\lambda=632,8\text{nm}$ (a); avec laser excitant $\lambda=514,5\text{nm}$ (b)

Une cartographie de surface a été effectuée sur la face perpendiculaire aux guides (figure III3-2-2). Les variations d'intensité des pics E(TO1) et E(TO8) sont montrées dans les figures III3-2-2 et III3-2-3. On remarque de faibles changements dans ces intensités et on aperçoit que faiblement la structure des guides.

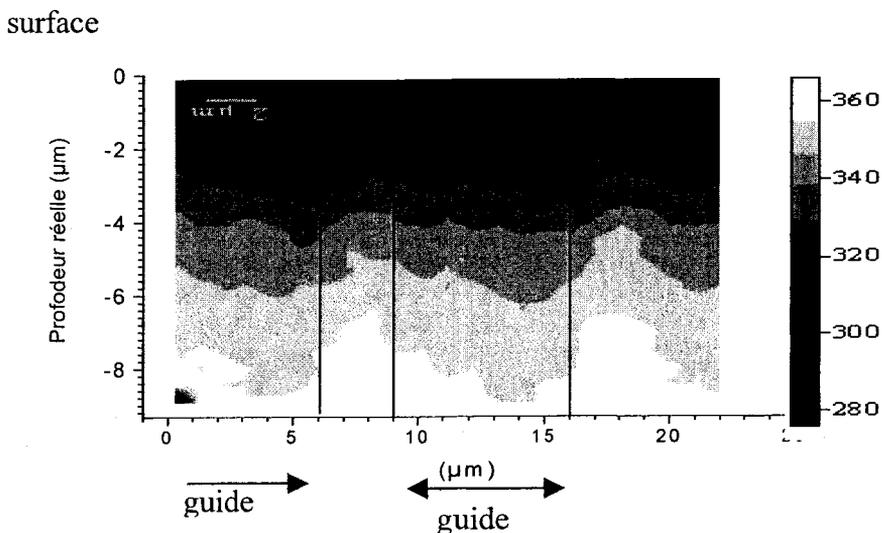


Fig III3-2-2. Cartographie de l'intensité du mode $E(TO1)$ sur la section des guides.

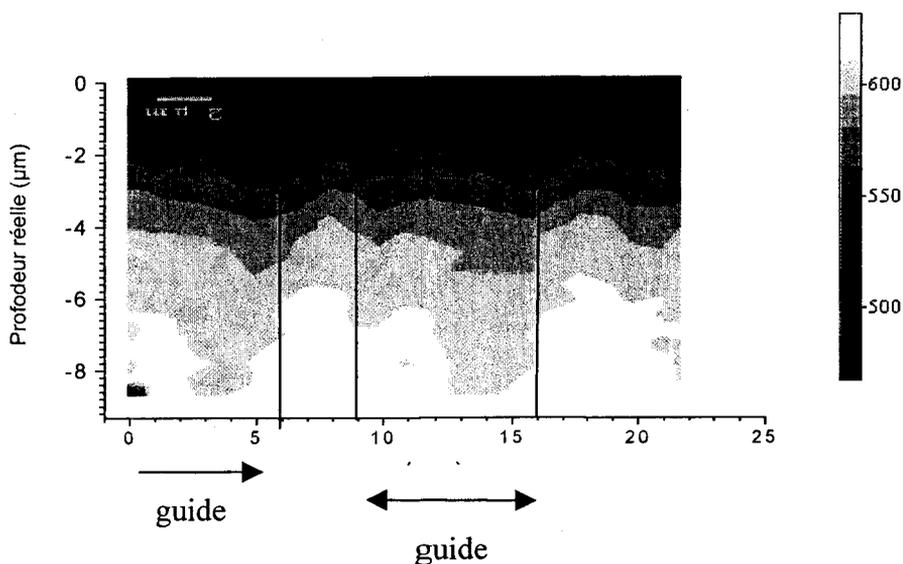


Fig III3-2-3. Cartographie de l'intensité du mode $E(TO8)$ sur la section des guides.

La figure III3-2-4(a) montre l'image de l'intensité de la bande de densité d'état (bande B $\sim 670\text{cm}^{-1}$) à travers la section des guides, en surface et en volume. Les formes des guides sont clairement observées. Les zones lumineuses traduisent bien la périodicité de l'échanges protoniques ($\sim 7\mu\text{m}$ large).

Un profil de l'intensité de la bande B dans la surface est aussi montré à la figure III3-2-4(b). Pour une meilleure comparaison, l'intensité est normalisée par rapport à la ligne de base.

Dans la figure III3-2-4(b), l'intensité de bande B en dehors du guide varie seulement approche de la surface à cause de la fonction appaireille en surface (comme le ca dans §3-2-2). Par contre l'intensité de la bande B dans le guide varie avec la profondeur. Ceci confirme ce qu'on pensait : le régime lumineux (intense) dont la signature peut être l'intensité de la bande B augmente de 15,9% dans le guide par rapport à la partie non échangée en surface, et à une profondeur de $7,3\mu\text{m}$, l'augmentation n'est plus que de 3,7% seulement (c'est à dire, seulement 23% de la valeur en surface).

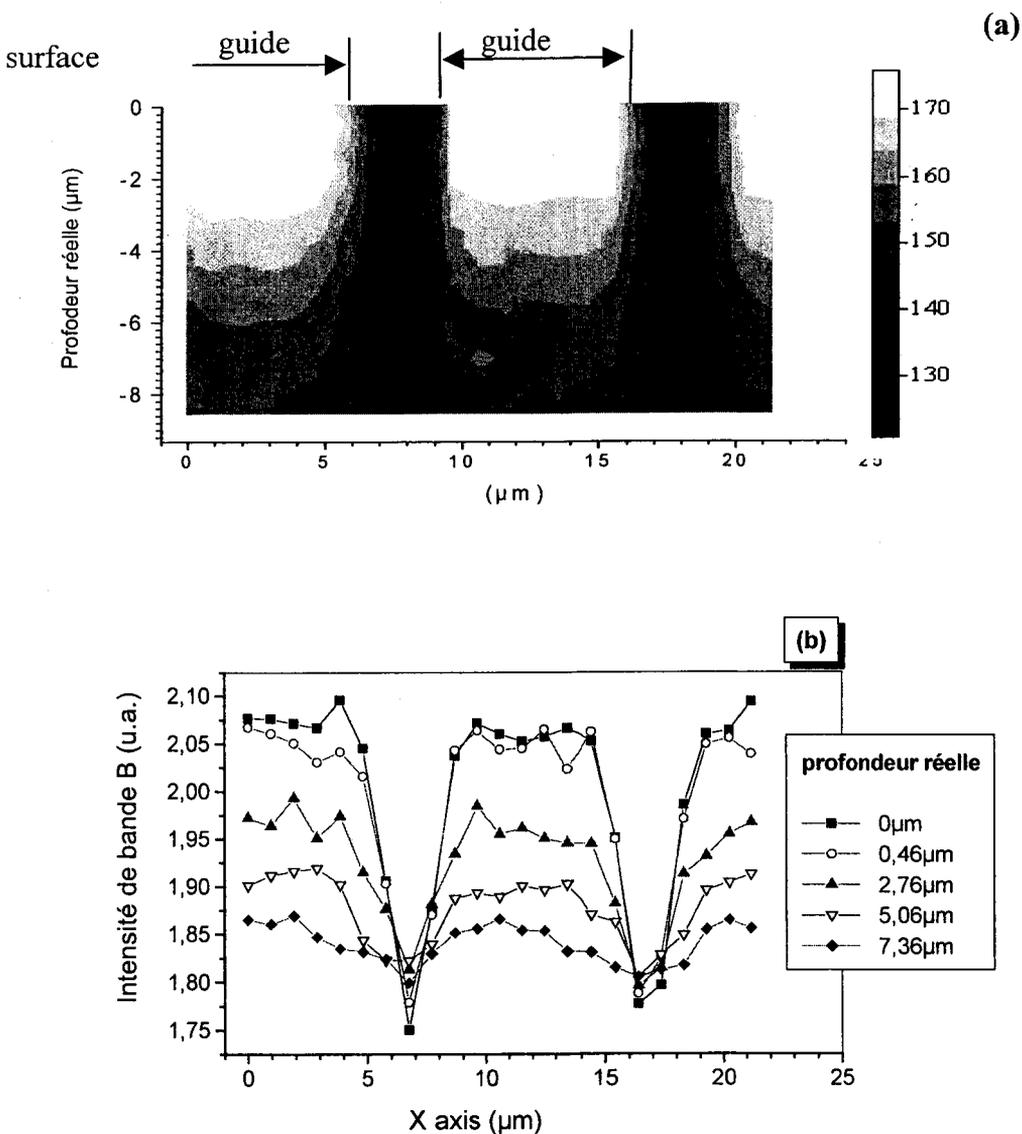


Fig III3-2-4. (a). L'intensité de la bande B traversant les guides en surface et en volume. (b). Profile de l'intensité de la bande B en la surface et en volume. L'intensité est normalisée par la ligne de base.

Ceci nous permet de caractériser la profondeur d'échange dans le substrat et aussi de déterminer le profil de la section du guide ainsi formé.

3-3-3. Conclusion

La bande située à $\sim 670\text{nm}$ est une bande de densité d'état caractéristique des défauts intrinsèques du matériau dans LiNbO_3 . Elle peut être due à un changement ou un accroissement des défauts intrinsèques dans le matériau du à l'incorporation des ions H entraînant des changements locaux de la système.

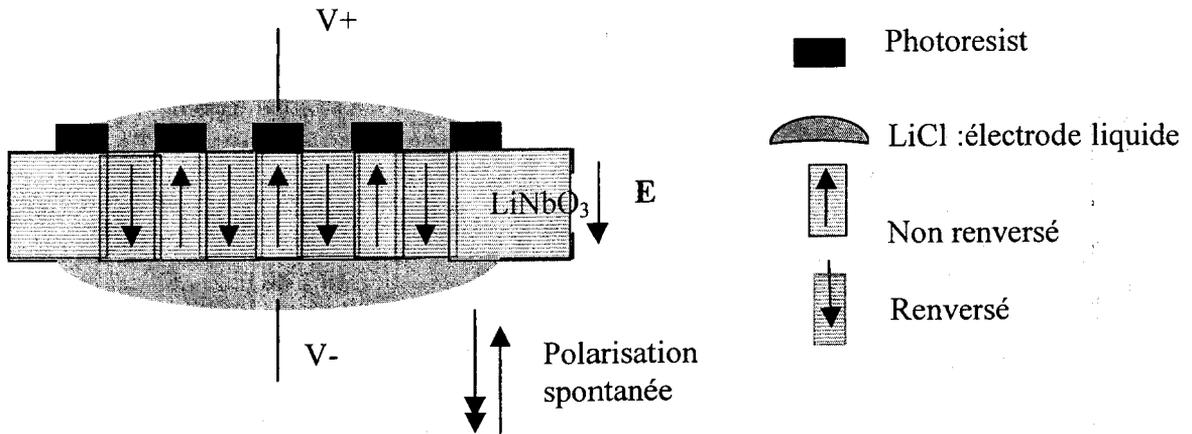
Cette mesure rapide et non destructive permet également de visualiser la géométrie en 3 dimensions du guide et ainsi d'observer leur structure mais aussi celles des parois du guide. Ceci permet ainsi comme montrée dans la figure III3-2-4 que l'échange protonique diffuse autour du masque et que le guide présente un profil supérieur au masque appliqué. Ceci peut donc être outil performant rapide et non destructif pour permettre l'optimisation du processus de fabrication de ce type de structure.

3-4. Structure PPLN (periodically-poled lithium niobate)

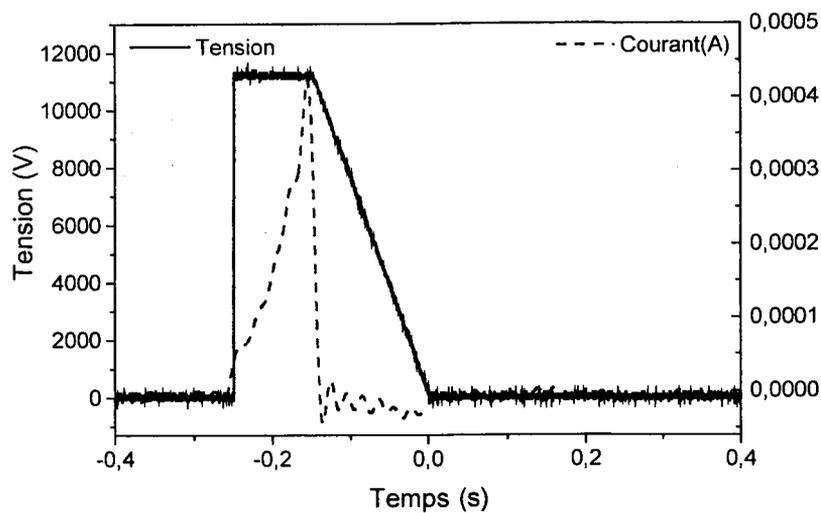
3-4-1. Fabrication de PPLN

La structure PPLN a été fabriquée par polarisation du matériau LN par application de champ électrique sur le cristal massif. Un substrat de LiNbO_3 congruent provenant de Neyco S.A. de un pouce de diamètre et d'épaisseur $500\mu\text{m}$, coupé selon l'axe Z a été préalablement recouvert d'un réseau de résine photosensible par photolithographie sur la face Z+ (c+). L'épaisseur de résine déposée est de $1.3\mu\text{m}$, de période $20\mu\text{m}$ avec des ouvertures de $10\mu\text{m}$. Le contact avec la surface du substrat a été réalisé par un électrolyte liquide (LiCl en solution saturée) tandis que le contact sur la face Z- est assuré par un gel médical. Le substrat a ensuite été polarisé périodiquement en appliquant un champ électrique de $22 \times 10^6 \text{ V/m}$ jusqu'à ce que

la polarisation périodique soit achevée (voir la figure III4-1-1). La forme de la tension appliquée est montrée dans la figure III4-1-2.



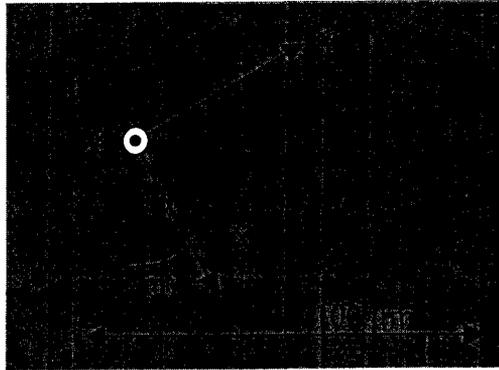
FigIII4-1- 1. Fabrication de PPLN



FigIII4-1- 2. Echelon de tension et courant appliqué pour la polarisation du LN

Pour pouvoir observé les domaines, plusieurs techniques sont possibles telle qu'attaque par l'acide fluorhydrique qu'est la plus utilisée à l'heure actuelle mais a pour principale inconvénient d'être une méthode destructive.⁷ Dans ce cas pour obtenir un image visuel, un

un morceau de PPLN est révélé en le plongeant dans de l'acide hydro fluorhydrique et la forme de réseau peut être alors observée sous microscope (figure III4-1-3).



FigIII4-1- 3. Face Z+ de l'échantillon PPLN après 10 min dans l'acide hydro fluorhydrique pure

Il existe une paroi entre le domaine renversé et le domaine non renversé. Dans la paroi sont présentes des charges et les contraintes résiduelles, qui résultent de non stœchiométrie de cristal, ce qui introduit le contraste optique observé qui peut être dû à l'effet elasto-optique mais aussi à l'effet piézoélectrique et électro-optique.¹⁹

3-4-2. Micro-analyse Raman

La mesure du Raman est été faite dans les conditions suivantes : réseau 600, objectif $\times 50$, temps d'acquisition 15s, pas $1\mu\text{m}$, configuration $z(yx)z$, sur la face $z+$. Ces mesures ont été faites sur une structure PPLN comme indiquée dans la figure III4-1-3. Dans ce cas, les domaines sont orientés à environ 30° de l'axe Y. La figure III4-2-1 montre une partie du spectre Raman en configuration $z(yx)z$ dans la paroi et en dehors de la paroi. On peut constater une faible différence entre ces deux spectres dans la gamme $600-620\text{cm}^{-1}$. Les ajustements de ces deux spectres à l'aide de la fonction d'un oscillateur amorti sont donnés dans les figures III4-2-2 et III4-2-3. On constate que la raie $E(\text{TO}9)$ située vers 609cm^{-1} se déplace dans la paroi vers 614cm^{-1} . L'intensité de cette raie augmente à proximité des murs de domaine comme le montre la figure III4-2-5 ou on voit clairement cette l'augmentation

pour 4 parois domaines : les flèches représentent la présence des parois de domaines. De plus, comme le montre la FigIII4-2-4 l'intensité de cette raie augmente avec le temps d'illumination de la structure.

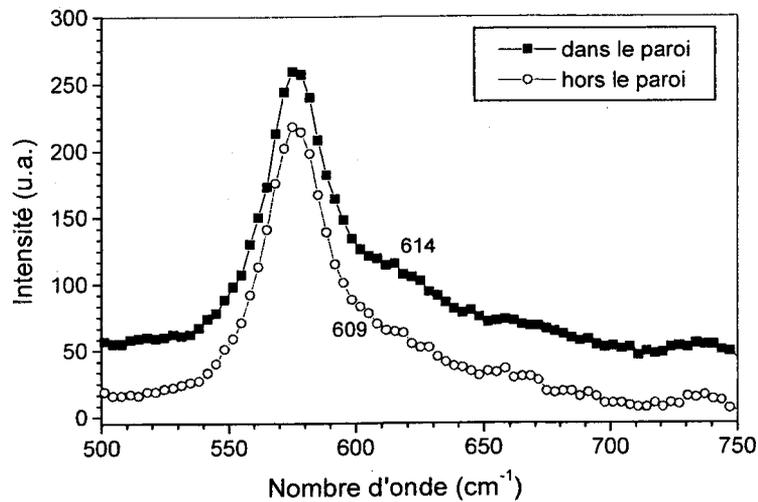


Fig III4-2-1. Spectres dans la paroi et en dehors de la paroi. (Conditions du mesure : réseau 600, objectif $\times 50$, temps 2s, configuration $z(yx)z$, sur la face $z+$.)

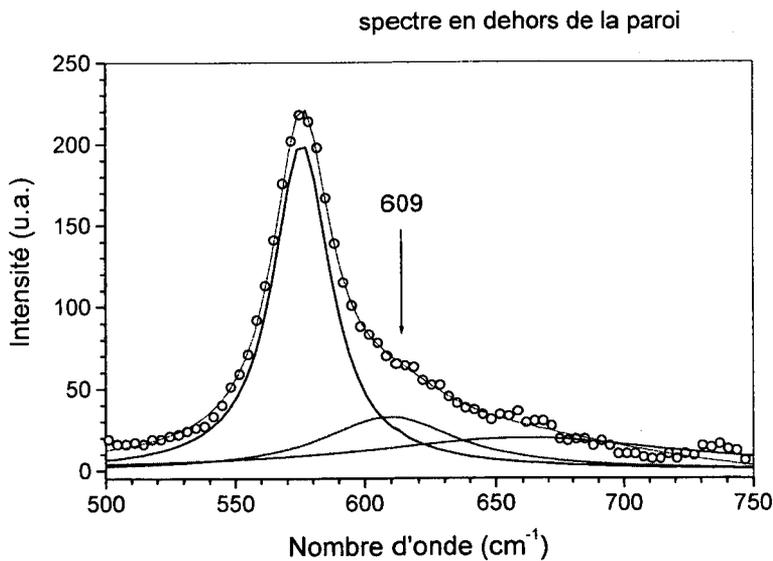


Fig III4-2-2. Ajustement du spectre en dehors de la paroi de domaine. La raie $E(TO9)$ est située à 609cm^{-1} . (Conditions du mesure:réseau 600, objectif $\times 50$, temps 2s, configuration $z(yx)z$, sur la face $z+$.)

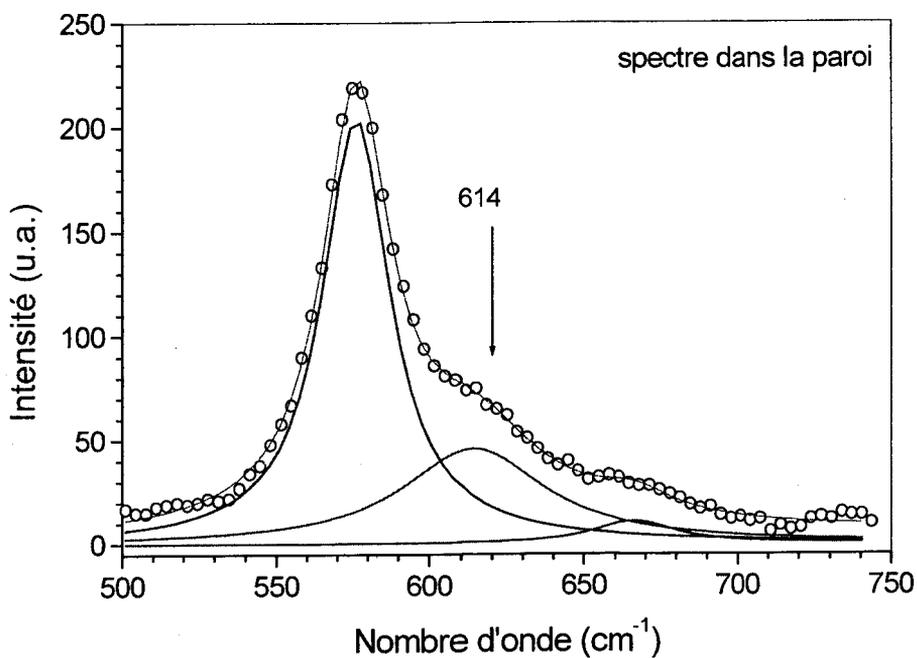


Fig III4-2-3. Spectre Raman à proximité d'une paroi de domaine, le raie E(TO9) est située à 614cm⁻¹ (conditions du mesure : réseau 600, objectif x50, temps 2s, configuration z(yx)z, sur la face z+.)

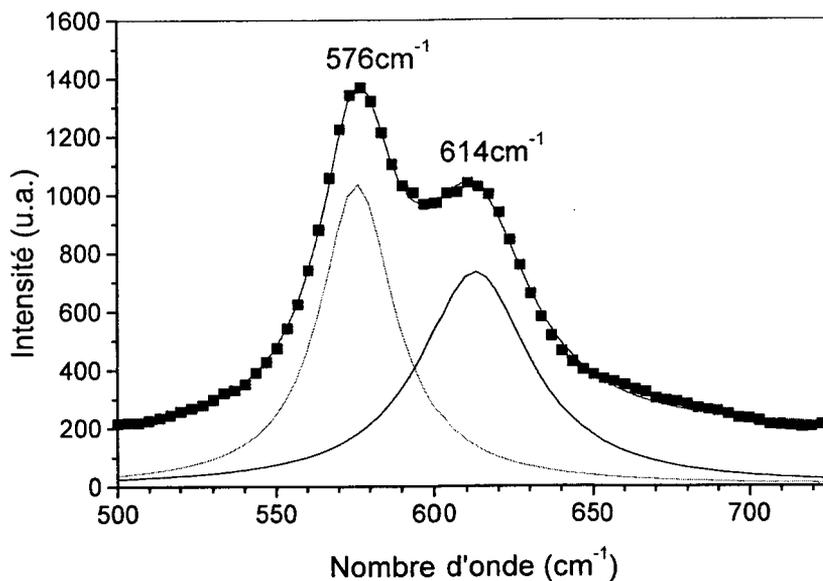


Fig III4-2-4. Spectre Raman après environ 1h d'illumination du laser $\lambda=632.817nm$ (réseau 600, objectif x50, temps 15s, configuration z(yx)z, sur la face z+.)

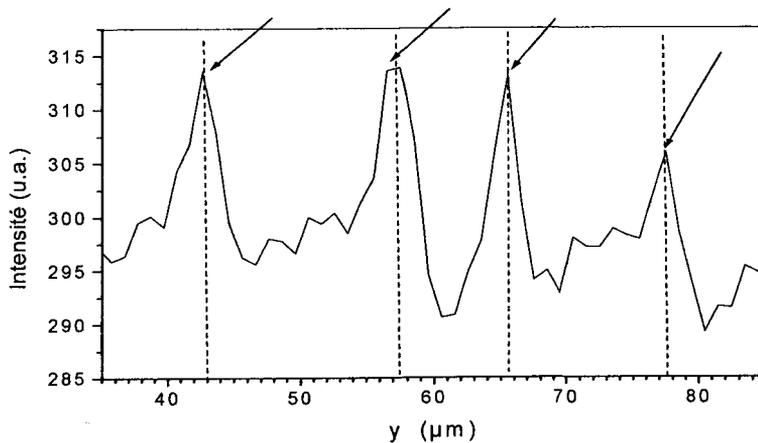


Fig III4-2-5. Intensité intégrée d'une partie du spectre Raman entre 610cm^{-1} - 660cm^{-1} , en fonction du déplacement selon l'axe y du cristal (30° par rapport aux parois). Les 4 parois de domaines sont représentées par les flèches

Le déplacement de cette raie peut s'expliquer en considérant tout d'abord que le faisceau incident tapant sur une paroi de domaine crée deux courants opposés PV circulant sur chaque côté du mur (Figure III4-2-6). Les charges transportées par ces courants dus à ce faisceau s'accumulent à quelques micromètres du waist du faisceau et créent ainsi de forts champs de charge d'espace perpendiculaires au mur de domaine.

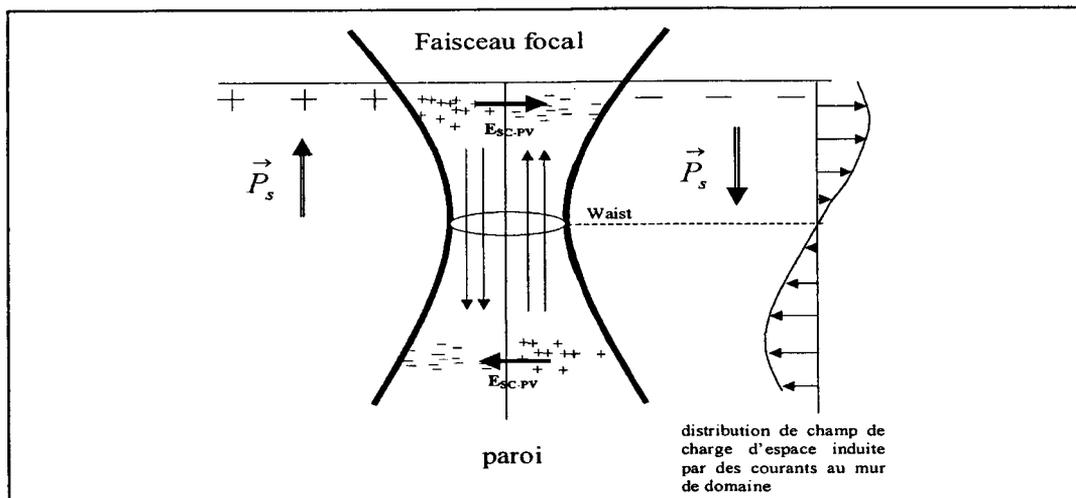


Fig III4-2-6. Courants Photovoltaïques et champ de charge d'espace produit l'intérieur de faisceau focalisé sur un mur de domaine. Les flèches verticales dans le faisceau indiquent le sens de migration des électrons.

Dans notre configuration Raman, ce champ de charge d'espace est orienté à 30° de l'axe Y et se superpose au champ laser, par conséquent les règles de sélection ne sont plus conservées. Lorsque la propagation ne se fait plus le long des axes principaux, des modes dits « quasi modes » sont activés et les fréquences des modes sont différentes que celles des modes dits normaux qui se propagent le long ou perpendiculairement à l'axe optique. Il a également montré, dans la thèse de Mouras (Annexe A),²⁰ qu'il existait deux types de quasimodes ;

- des quasi modes à caractère mixte pour lesquels les forces d'anisotropie dominent. La fréquence de ces modes est intermédiaire entre celles des modes purement TO ou LO. Ils sont observés pour des fréquences basses ($< 500 \text{ cm}^{-1}$)
- des quasi modes à symétrie mixte pour lesquels les forces électrostatiques dominent. Ces modes ne présentent pas une symétrie unique (ni A_1 ni E) et la fréquence de ces modes est intermédiaire entre celles des modes purement A_1 et E. Ils sont observés pour des fréquences hautes ($> 500 \text{ cm}^{-1}$).

Dans le cas d'un champ de charge d'espace se sont essentiellement les forces électrostatiques qui vont prévaloir et c'est pour cela que nous n'observons que des changements dans les spectres au-delà de 500 cm^{-1} .

La figure III4-2-7 schématise l'orientation probable du champ de charges d'espace dans notre structure PPLN et la configuration de notre expérience.

Dans ce cas, les fréquences des quasi-modes à symétrie mixte sont données par l'équation suivante :

$$\omega_{\text{TO}}^2 = \omega_{A_1(\text{TO})}^2 \sin^2 \theta + \omega_{E(\text{TO})}^2 \cos^2 \theta \quad [\text{EqIII4-2-1}]$$

avec $\omega_{A_1(\text{TO})}$ et $\omega_{E(\text{TO})}$ les fréquences des modes purs (modes normaux à 634 et 609 cm^{-1} respectivement) et θ l'angle par rapport aux axes du cristal. Ce calcul, donne pour notre

configuration, un quasi mode observé à 614 cm^{-1} , ce qui correspond parfaitement à nos mesures.

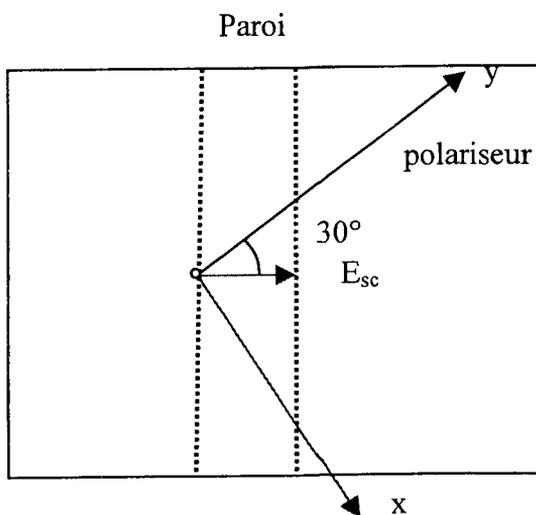


Fig III4-2-7. Schématisation du champ de charge d'espace E_{sc} dans notre configuration et par rapport à l'axe des structures PPLN

Par la diffraction de rayon X et l'analyse lumière polarisée, M. J. Missey et P. Rejmánková a précisé que les contraintes permanentes ont lieu dans les murs des domaines.⁸ Ces contraintes peuvent donc induire les raies Raman quasi-mode observées. Dans l'obscurité, le mécanisme des contraintes est probablement la seule cause de ces phénomènes, puisque la structure non homogène électrique à l'inversion de domaine ne peut pratiquement pas créer de champ de charge de l'espace forts (pas excéder 20 kV/m). Selon nos observations, les expériences de micro-Raman pourraient donc donner des informations sur les contraintes locales à condition que le balayage soient faits rapidement, à l'intensité laser modérée, afin d'éviter le constitué des champs de charge de l'espace forts par l'effet photovoltaïque. Il nous faut néanmoins confirmer ces résultats par des mesures complémentaires en changeant l'orientation du cristal par rapport aux axes cristallins.

3-4-3. Micro-analyse polaron

La luminescence polaron est étudiée dans les conditions suivantes : réseau 600, objectif $\times 50$, temps d'acquisition 2s, pas $2\mu\text{m}$, configuration $z(yx)z$, sur la face $z+$. La figure III4-3-1 montre la luminescence polaron 700nm-1000nm en configuration $z(yx)z$. Les deux courbes se rapportent à des domaines ferroélectriques de polarisation renversée et de polarisation non renversée. La figure III4-3-2 montre la variation de l'intensité intégrée de la luminescence de polaron à travers un échantillon PPLN. On peut voir que la luminescence montre la même périodicité que la structure de PPLN ($20\mu\text{m}$) et est plus forte dans des domaines non renversés que dans des domaines renversés. Bien que la différence ne soit pas très grande ($\sim 15\%$) elle est mesurée avec une bonne exactitude ($\sim 0,5\%$) grâce au signal énorme de la luminescence.

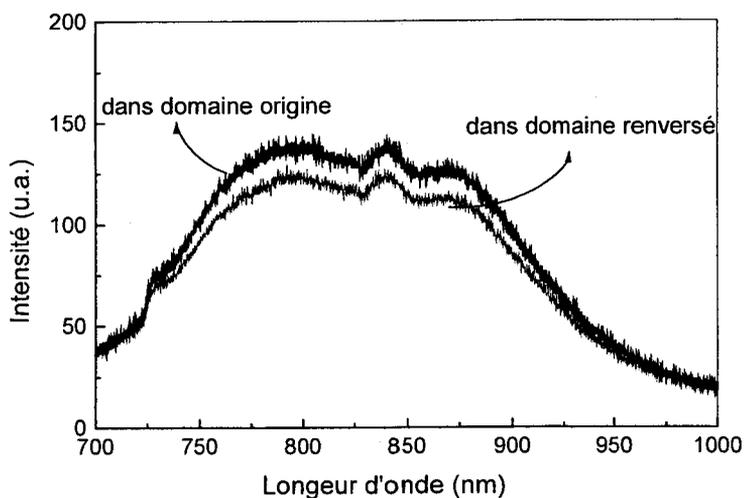


Fig III4-3- 1. Luminescence polaron 700nm-1000nm, réseau 600, objectif $\times 50$, temps 2s, configuration $z(yx)z$, sur la face $z+$. Dans deux domaines différents dans une structure PPLN

Dans nos expériences, l'intensité incidente est en général de 1 GW/m^2 . Avec flux laser, il est évident que tous les bipolarons se photo-dissocient en polarons simples (voir annexe 3). D'autre part, l'absorption secondaire par les polarons simples (responsables de la luminescence) n'est pas saturée, puisque la dépendance de la luminescence avec la puissance incidente est linéaire, jusqu'à la puissance de la saturation d'absorption de polaron (à 633nm

pour $\sim 5\text{-}10 \text{ GW/m}^2$). Par conséquent, le balayage de la luminescence donné dans FigIII4-3- 2 reflète directement la concentration de bipolarons à chaque point de l'échantillon.

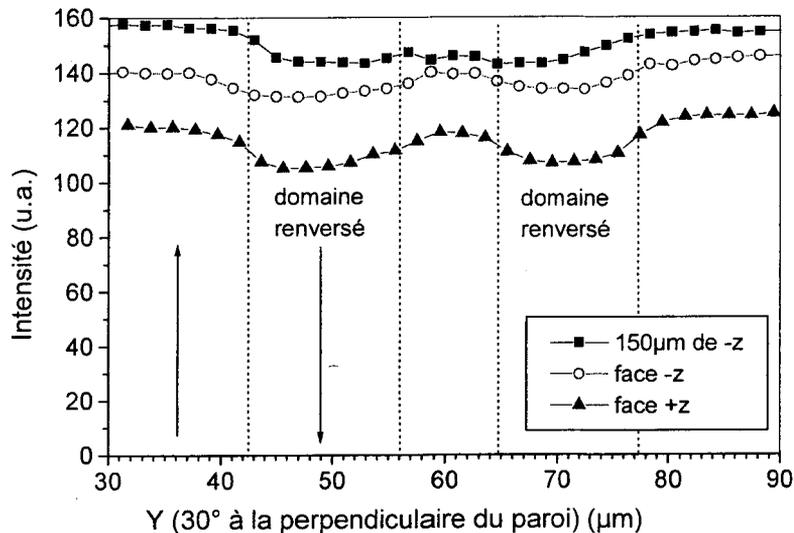


Fig III4-3-2. Variation de l'intensité du polaron (zone : 751-913nm) dans deux domaines différents dans une structure PPLN (carrée : 150μm profondeur de face -z, triangle: face +z, cercle: face-z)

La raison pour laquelle la concentration des bipolarons diminue légèrement dans des domaines renversés n'est pas claire. Pendant l'impulsion électrique, les domaines de nucléation s'inversent habituellement aux bords de l'électrode, puis diffusent vers le volume où ils sont finalement stabilisés²¹. Bien que ce processus soit très rapide, on peut penser que les murs de domaine mobiles balayent quelques bipolarons devant eux, qui en fait enrichissent les domaines non renversés au détriment des domaines renversés.

Le mécanisme réel pourrait être, l'hétérogénéité indiquée par luminescence de polaron peut avoir quelques conséquences sur l'opération de dispositif. Car les degrés de réduction (ou, en d'autres termes, les niveaux de Fermi) de domaines alternatifs ne sont pas exactement égaux, on s'attend à ce que les coefficients non linéaires pourraient être également légèrement différents d'une domaine à l'autre, par conséquent changer l'état de quasi-phase matching. Le recuit thermique après poling peut être une bonne manière de reconstituer l'homogénéité électrique et ainsi d'augmenter l'efficacité non linéaire de la structure de QPM.²²

La légère différence de degrés de réduction entre les domaines voisins peut avoir une autre conséquence: les murs de domaine pourraient se comporter légèrement comme les jonctions de semi-conducteur (Fig III4-3-3). Les champs de charge d'espace peuvent alors se construire à proximité des murs de domaine. Cependant, une évaluation grossière par le contraste de la luminescence polaron prouve que ce champs de charge d'espace est probablement très petit. Au-dessous de la température de dissociation des bipolarons (~ 450 K selon la référence²²) la position libre du niveau de Fermi peut être déterminée à partir de la concentration de bipolaron comme suit:

$$E_F(T) \approx E_0 + \frac{1}{2} k_B T \times (\ln N_B + C) \quad [\text{EqIII4-3-1}]$$

où N_B est la concentration des bipolarons, E_0 un niveau d'énergie fixé dans le gap par les enthalpies de la dissociation et de l'excitation des polarons, C une constante qui dépend seulement de la concentration en antisites. Par conséquent, la barrière de l'énergie d'un domaine renversé à un domaine non renversé devrait être égale au $\frac{1}{2} k_B T \times \ln (N_B^+ / N_B^-)$.

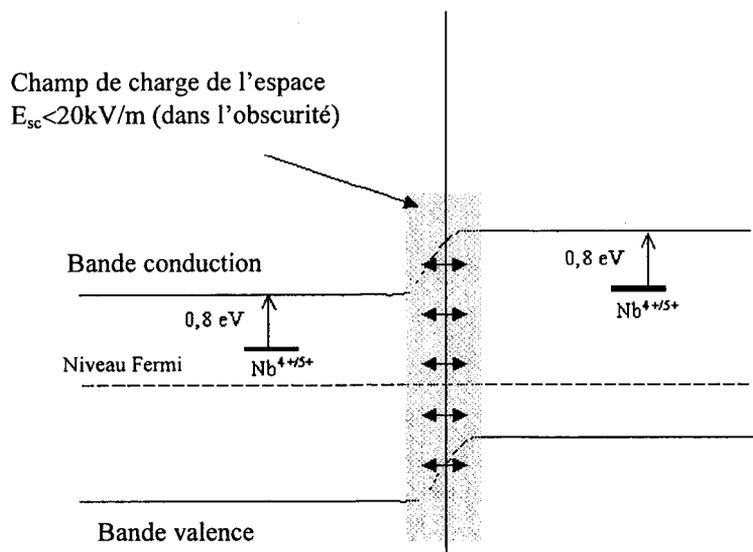


Fig III4-3-3. Faible champ de charge d'espace au mur de domaine dans l'obscurité

Comme $N_B^+ / N_B^- < 1.16$ dans notre échantillon (Fig III4-3-2), le hauteur de la barrière électronique est de moins de 2meV à température ambiante. Même si la longueur de cette

barrière étaient seulement $0,1 \mu\text{m}$, le champ charge d'espace correspondant ne devrait pas excéder 20 kV/m , une valeur qui est connue pour n'avoir aucune influence sur le spectre Raman.

3-4-4. Conclusion

Nous avons présenté une nouvelle méthode pour caractériser les structures périodiquement polarisées en niobate de lithium basée sur la spectroscopie Raman mais aussi de façon plus originale des mesures spectroscopique de luminescence du polaron. Cette méthode de caractérisation nous permet non seulement la visualisation non destructive de la structure périodiquement polarisée mais fournit également quelques informations précieuses sur les mécanismes de la création des domaines. Pour accroître la qualité de PPLN à l'avenir, nous nous proposons d'employer cette technique de caractérisation, permettant ainsi de comprendre les mécanismes de renversement des domaines mais aussi de l'influence de recuit sur les contraintes contenues dans les murs des domaines. Ceci est une innovation et une approche originale pour la détermination et l'analyse des mécanismes et ainsi de la physique qu'il peut y avoir dans le processus de réalisation de ces domaines.

References

1. L.O. Svaasand, M. Eriksrud, G. Nakken and A.P. Grande: *J. Cryst. Growth*. **22**, no. 3, 230 (1974)
2. G.J. Griffiths and R.J. Esdaile: *IEEE J. Qu. Elect.* **20**, no. 2, 149 (1984)
3. H. Nagata, M. Shiroishi, T. Kitanobou et K. Oguar, *Optical Engineering*, Vol. 37, No. 10 (1998) pp2855
4. F. Caccavale, C. Sada, F. Segato and F. Cavuoti: *Applied Surface Science*, **150**, no. 1-4, 195 (1999)
5. V. Dierolf and C. Sandmann: *J. Luminescence*, **102-103**, 201 (2003)
6. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, And P. S. Pershan. September 15, 1962/Vol.127, No. 6/Phys. Review pp. 1918-1939.
7. K. Nassau, H. J. Levinstein, and G. M. Loiacano. June 1, 1965/Vol. 6, No. 11/*Applied Physics Letters*. pp. 228-229
8. P. Rejmánková, J. Baruchel, P. Moretti, M. Arbore, M. Fejer and G. Foulon. *J. Appl. Cryst.* (1998). 31. 106-108.
9. Sergey I. Bozhevolnyi, Kjeld Pedersen, Torben Skettrup, Xiangsu Zhang; Michele Belmonte. *Optics Communications* 152 (1998) 221-224
10. A. Rosenfeldt, M. Flörsheimer. Volume 73, Issue 5-6, (2001) pp 523-529
Applied Physics B Lasers and Optics.
11. Mark J. Missey, Steve Russell, Vince Dominic, Robert G. Batchko, Kenneth L. Schepler. 8 May 2000 / Vol. 6, No. 10 / *OPTICS EXPRESS* 186.
12. H. Nagata, J. Ichikawa, *Optical Engineering*, Vol.34, No.11 (1995) p3284
13. H. Nagata, J. Ichikawa, M. Kobayashi. J. Hidaka, H. Honda, K. Kiuchi et T. Sugamata, *Appl. Phys. Lett.* 64(10) (1994)P1180
14. S. C. Abrahams and P. Marsh: *Acta. Crystallogr Sec B*, **42**, 61 (1986)
15. O. Thiemann, H. Donnerberg, M. Wöhlecke and O. F. Schirmer: *Phys. Review B*, **49**, no. 9, 5845 (1994)
16. B. Hauer, R. Vianden, M. F. da Silva, L. Rebouta, J. C. Soares, E. Dieguez and F. Agullo-Lopez: *J. Phys: Condens. Matter*. **6**, no.1, 267 (1994)
17. C. Zaldo, C. Prieto, H. Dexpert and P. Fessler: *J. Phys: Condens. Matter*. **3**, no. 23, 4135 (1991)
18. A. Ridah, P. Bourson, M. D. FONTANA, G. MALOVICHKO, *J. Phys.: Condens Matter* 9, (1997) 9687-93

19. S. Kim, V. Gopalan, K. Kitamura et Y. Furukawa, *J. Appl. Phys.* Vol. 90, N° 6 (2001) 2949-2962
20. R. Mouras, - annexe A - *Thèse de l'université de Metz* (2002)
21. Gregory David Miller. *PhD Thesis. Stanford, July 1998.*
22. O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, "Defects in LiNbO₃ - I. Experimental aspects", *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 52, no 1, pp. 185-200, 1991

Conclusion générale

Dans ce travail, on a utilisé la micro-spectroscopie Raman et la micro-photoluminescence des polarons pour caractériser des cristaux LiNbO_3 massifs, des guides d'ondes (Ti:LN et H:LN) et des structures PPLN. Employées simultanément à l'aide d'un microscope confocal, ces deux techniques sont à notre connaissance les seules susceptibles de fournir des cartographies non destructives à l'échelle micrométrique dans ce type de structures.

La spectroscopie Raman, sensible au désordre cristallin, permet en premier lieu de mesurer la composition Li/Nb du LN non dopé, grâce à la relation linéaire établie entre la largeur de la raie E(TO1) et le déficit en lithium. Sur les échantillons z-cut la précision de la mesure de la composition par cette méthode est d'environ 0,05mol%. Sur les échantillons x-cut ou y-cut la largeur de la raie A_1 (TO1) est exploitable de la même manière, avec une précision analogue. Par des mesures effectuées sur des échantillons massifs de compositions sous-congruentes connues, nous avons pu vérifier que les relations linéaires établies antérieurement de la stœchiométrie à la congruence (48,6% Li) restaient valables au moins jusqu'à la composition 46,9% Li.

Les microanalyses Raman des guides canaux LN:Ti et de leur voisinage permettent de caractériser les hétérogénéités de composition, consécutives au recuit de diffusion du titane effectué à très haute température. L'appauvrissement en lithium dans la couche superficielle peut ainsi être mesuré point par point avec une précision acceptable. Néanmoins, compte tenu du temps nécessaire pour réaliser les ajustements des spectres, cette méthode ne permet pas de dresser des cartes 2D de la composition Li/Nb, mais seulement de relever des profils verticaux, ce qui semble d'ailleurs suffisant pour un contrôle non destructif de l'exodiffusion du lithium juste après la fabrication des guides.

Dans les guides réalisés par échange de protons, les spectres Raman montrent des bandes additionnelles attribuables à des densités d'état de phonons. Bien que peu intenses, ces bandes signalent, plus clairement que les modes normaux de centre de zone, le désordre cristallin supplémentaire introduit par la substitution protonique. En particulier, la bande dite B (à environ 670cm^{-1}) paraît directement utilisable pour mesurer point par point le taux d'échange protonique. Des cartes d'intensité de la bande B peuvent être relevées dans la section des guides canaux en un temps raisonnable ($\sim 1\text{h}$). Les résultats obtenus semblent montrer une forte corrélation entre la carte d'intensité de la bande B et la carte de concentration de protons.

Dans le cas de la structure PPLN, une raie Raman supplémentaire apparaît à environ 614cm^{-1} lorsque le faisceau laser est focalisé sur une paroi de domaines et polarisé selon un axe Y à 30° de la paroi. L'intensité de cette raie augmente lentement sous illumination. Il s'agit probablement d'un quasi-mode à symétrie mixte. Ce phénomène est intéressant car il signale la constitution d'un fort champ de charges d'espace à travers la paroi, à cause de courants photovoltaïques opposés dans les deux domaines adjacents, mais il n'est pas exploitable pour la caractérisation de la structure PPLN.

En revanche, la bande de luminescence des polarons (750-950nm) est directement exploitable, aussi bien pour les guides diffusés titane que pour les PPLN. L'intensité de photoluminescence polaron (PL) est directement proportionnelle au degré de réduction chimique du matériau (c'est-à-dire à la concentration d'électrons piégés), et, dans les conditions expérimentales que nous avons utilisées, elle varie linéairement avec l'intensité incidente ($\lambda = 633\text{nm}$, $200\text{MW/m}^2 < I < 1,5\text{GW/m}^2$). A faible intensité, on s'attend à observer une loi en $I^{3/2}$ pour le signal de PL, du fait de l'appariement des polarons en bipolarons dans l'obscurité. A forte intensité, le signal de PL doit tendre vers une valeur limite, du fait de la saturation de l'absorption par les polarons. Nous n'avons pas pu mesurer précisément

Conclusion générale

l'intensité de saturation, mais nous avons pu estimer un minorant ($I_{SAT} > 10 \text{ GW/m}^2$), en mettant en évidence l'infléchissement de la dépendance $PL(I)$ à forte intensité incidente.

Sur les échantillons diffusés titane que nous avons étudiés, les mesures de PL montrent une couche très fortement réduite à la surface ($\sim 2\mu\text{m}$), prolongée par un profil faiblement décroissant à plus grande profondeur ($\sim 18\mu\text{m}$). Ce dernier est attribuable au recuit à haute température, tandis que la couche superficielle fortement réduite est due probablement à l'humidité résiduelle adsorbée pendant le refroidissement. On a également observé que le signal de PL dans les guides était un peu moins intense qu'en dehors des guides. Ce résultat peut s'expliquer par un effet de barrière physique ou chimique du titane contre la contamination OH.

Le signal PL est davantage exploitable que le signal Raman pour des caractérisations de routine, car l'acquisition d'une carte de PL demande beaucoup moins de temps que celle de la largeur d'une raie Raman : par exemple une carte de $5 \times 20\mu\text{m}$, avec un pas $1\mu\text{m}$ et un temps d'acquisition de 2s par point, nécessite moins de 4 minutes. Toutefois, compte tenu de la résolution axiale de notre microscope confocal ($\sim 2,8\mu\text{m}$), il est en général nécessaire d'effectuer une déconvolution des profils PL bruts par la fonction d'appareil pour remonter aux profils de réduction chimique (sauf si ces derniers présentent une profondeur caractéristique supérieure à 7 ou $8\mu\text{m}$). Il est également indispensable, pour localiser précisément la surface de l'échantillon sur les profils verticaux ou sur les cartes tomographiques, de tenir compte de l'aberration chromatique de l'objectif du microscope, du fait du grand décalage spectral entre l'onde excitatrice (633nm) et le signal PL (750-950nm). La détermination précise d'un profil ou d'une carte de concentration de bipolarons nécessite donc de suivre un protocole expérimental rigoureux, et d'effectuer ensuite un traitement numérique sur le profil brut ou la carte brute.

Dans le cas de la structure PPLN, on observe que les domaines renversés et non renversés présentent des degrés de réduction chimique différents. Les domaines renversés montrent en effet une luminescence un peu moins intense que celle des domaines non renversés (différence de 12% dans l'échantillon étudié). Ce premier résultat suggère d'utiliser la mesure du signal PL pour effectuer un contrôle systématique de l'homogénéité des structures PPLN juste après leur fabrication, ou bien de vérifier que l'homogénéité a été restaurée de manière satisfaisante après un recuit.

Dans le LN nominale pur, l'absorption optique dans le visible et l'absorption photo-induite dans le très proche infrarouge (700-850nm) sont, tout comme l'intensité de PL, directement proportionnelles à la concentration de bipolarons. Par conséquent, la carte d'intensité de PL doit permettre de déterminer celle du coefficient d'absorption, paramètre essentiel pour tout composant optique intégré, puisqu'il détermine en partie les pertes dans les guides. Par ailleurs, la conductivité électrique d'obscurité du LN est proportionnelle à la concentration de polarons ou à la concentration d'électrons de conduction, toutes deux proportionnelles à la racine carrée de la concentration de bipolarons. Par conséquent, la carte de conductivité d'obscurité pourrait en principe être obtenue, à un facteur près, en prenant la racine carrée du signal PL corrigé (après déconvolution par la fonction d'appareil). Ce point, qui reste à confirmer expérimentalement, est de première importance, car la connaissance de la carte de conductivité à l'échelle micrométrique dans la section d'un composant électro-optique intégré permettrait de prédire la dérive de son point de fonctionnement, phénomène qui constitue à l'heure actuelle un obstacle au développement de ce type de composants.

Perspectives

Suite à ce travail, certaines améliorations pourraient être apportées au micro-spectroscopie pour accroître ses performances, et certains points concernant les mécanismes physiques de la photoluminescence méritent d'être éclaircis.

Utilisation de la photoluminescence comme caractérisation systématique des guides LN:Ti :

Dans sa configuration actuelle, le micro-spectromètre Raman du laboratoire n'est pas optimisé pour une utilisation en photoluminescence. En vue d'une utilisation pour des caractérisations de routine des guides LN:Ti juste après leur fabrication, on peut envisager d'améliorer les performances de l'appareil sur deux points :

- réduction de l'aberration chromatique, par le choix ou la conception spéciale d'un objectif $\times 100$ présentant la même focale pour la longueur d'onde d'excitation (633 nm) et pour la longueur d'onde de mesure (750-950 nm), à $0,2\mu\text{m}$ près.
- simplification de la partie détection du spectromètre (réseau 300/mm, PM ou PD au lieu de barrette CCD), en vue d'augmenter la sensibilité et d'accélérer l'acquisition (temps de mesure visé : 1 seconde par point, au lieu de 2 à 8s actuellement).

Cette seconde modification ne pourra se faire qu'au détriment de la résolution spectrale. Une solution radicale consisterait à supprimer purement et simplement le réseau, ou à le remplacer par un filtre grossier n'assurant que la séparation du signal Raman et du signal PL. Toutefois, les corrections d'absorption sur les profils verticaux nécessiteraient d'acquérir le signal de PL sur deux bandes spectrales séparément (par exemple 800-850 nm et 850-900 nm), d'où la nécessité de conserver un système dispersif. Par ailleurs, le signal Raman est nécessaire pour la localisation précise de la surface.

Modélisation du phénomène de photoluminescence

Pour mieux caractériser physiquement le phénomène de luminescence des polarons et le modéliser, il sera nécessaire d'en faire une étude approfondie en fonction de la température et

de la longueur d'onde excitatrice. A basse température, on peut s'attendre à une intensification de la PL, et à une augmentation de la durée de vie de l'état excité, d'où une diminution de l'intensité de saturation. En utilisant comme source un laser titane-saphirre focalisé, et en plaçant l'échantillon dans une cellule thermostatée, il devrait être possible de mesurer directement l'intensité de saturation de la luminescence en fonction de la température et de la longueur d'onde excitatrice, dans toute la bande d'absorption du polaron. Notons que pour les caractérisations de routine à température ambiante, une excitation à 785nm, longueur d'onde proche du maximum d'absorption du polaron, devrait se révéler plus efficace qu'à 633nm. Reste à savoir si, à 785nm, l'intensité caractéristique de dissociation des bipolarons (inversement proportionnelle à la section efficace de dissociation, voir annexe 3) ne devient pas comparable ou supérieure à l'intensité de saturation de l'absorption polaron, auquel cas le régime linéaire PL(I) ne serait plus observé.

Lien entre PL, absorption, conduction, photoconduction et effet photovoltaïque

Il reste également à établir un lien quantitatif direct entre l'intensité de PL, l'absorption dans le visible, l'absorption photo-induite dans l'infrarouge, et les autres effets photo-induits (photoconduction et effet photovoltaïque). Nos mesures d'absorbance effectuées sur des échantillons normalement oxydés, trop transparents, n'ont pas permis d'établir ce lien. Il conviendrait donc de préparer une série d'échantillons homogènes nominalement purs de diverses compositions, réduits sous hydrogène dans diverses conditions de température et de pression, et de vérifier que le signal de PL à faible profondeur est toujours proportionnel au coefficient d'absorption dû aux bipolarons (maximum vers 530nm) et au coefficient d'absorption photo-induite dû aux polarons (maximum vers 780nm), indépendamment de la composition. Cette étude devrait permettre aussi de clarifier le rôle éventuel que jouent l'absorption et l'absorption photo-induite dans l'atténuation du faisceau incident et du signal polaron lors de balayages en profondeur. On pourrait ensuite, grâce aux atténuations mesurées

dans les échantillons réduits homogènes, effectuer les corrections d'absorption sur les profils de PL enregistrés dans des échantillons réduits inhomogènes. On pourrait enfin, par extrapolation des résultats au cas des échantillons oxydés et donc très transparents, exploiter le signal de PL pour en déduire le coefficient d'absorption, lorsque ce dernier est trop faible pour être mesuré directement.

Le rapport entre l'intensité de PL et la photoconductivité (PC) devrait en principe dépendre sensiblement de la composition Li/Nb ou du taux de dopage Mg ou Zn. En effet, la PC dépend non seulement de la concentration de polarons Nb_{Li}^{4+} , mais aussi de la concentration d'antisites vides Nb_{Li}^{5+} , qui sont censés être les seuls centres de recombinaison pour les photo-électrons. On s'attend donc à ce que, pour un même signal polaron, un LN pur sous-congruent soit moins photoconducteur qu'un LN pur congruent, lui-même moins photoconducteur qu'un LN dopé Mg ou qu'un LN pur quasi stœchiométrique. Une fois établi le rapport PL/PC en fonction de la composition dans les échantillons massifs homogènes, on pourra envisager de dresser des cartes de photoconductivité dans la section des guides LN:Ti, connaissant la carte de PL et la carte de composition. Cette étude aura évidemment davantage d'intérêt pour les composants électro-optiques intégrés devant fonctionner dans le visible ou vers 850nm que pour ceux destinés aux bandes télécoms 1300 ou 1500nm, où la PC est réputée beaucoup plus faible.

Annexe 1 Méthode de mesure de coefficient d'absorption

La méthode de mesure utilise deux faisceaux. 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. L'un des faisceaux traverse l'échantillon, l'autre sert de référence. Ceci permet de mesurer l'absorbance qui est définie par :

$$A = \left| \log \frac{I_T}{I_o} \right| \quad [\text{Eq A1-1}]$$

Où I_o et I_T sont respectivement les intensités incidente et transmise.

La figure dessous montre la schéma de la transmission de la lumière.

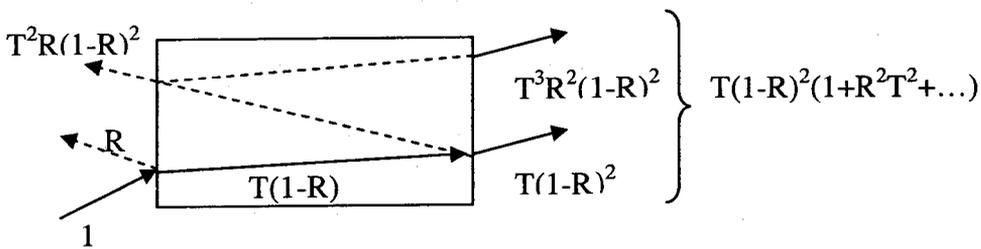


Fig A1-1. Schéma de la transmission

En l'absence d'interférence, le rapport des intensités de la transmission et de l'incidence est :

$$\frac{I_T}{I_o} = T(1-R)^2 / (1-R^2T^2) \quad [\text{Eq A1-2}]$$

où R est le coefficient de réflexion, et T est le coefficient de transmittance qui est définie par :

$T \equiv e^{-\alpha d}$. Où d est l'épaisseur et α le coefficient d'absorption de l'échantillon, à mesure.

$$\text{Si } T \approx 1 : \frac{I_T}{I_o} \approx T(1-R)/(1+R) \quad [\text{Eq A1-3}]$$

$$\text{Si } R \ll 1 : \frac{I_T}{I_o} \approx T(1-R)^2 \quad [\text{Eq A1-4}]$$

Donc, dans le cas d'une incidence normale et pour une faible absorption, la transmission de l'échantillon est donnée par :

$$I_T = I_0(1-R)^2 \exp(-\alpha d) \quad [\text{Eq A1-5}]$$

Le coefficient d'absorption peut alors se déduire de la mesure de l'absorbance A par:

$$\alpha = \frac{A \ln 10 + 2 \ln(1-R)}{d} \quad [\text{Eq A1-6}]$$

Pour une propagation de l'onde lumineuse perpendiculaire aux face de l'échantillon, le coefficient de réflexion R est donné par :

$$R = \left[\frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1} \right]^2 \quad [\text{Eq A1-7}]$$

Les mesures d'absorption dans LiNbO₃, sont faites le plus souvent en choisissant l'axe optique comme direction de propagation (Dans ce cas $n=n_o$, l'indice ordinaire). L'indice de réfraction du LiNbO₃ peut être décrit par les formules données dans § 1-1-4. Selon ces formules, on calcule certain valeur de l'indice réfractive (tableau A1-1) :

$\lambda(\text{nm})$	n_o	n_e
320	2.65435	2.49734
514	2.33253	2.23017
633	2.28629	2.19038

Tableau A1-1. Valeur de l'indice réfractive

Annexe 2 : La taille du faisceau dans LN

Quand on étudie l'intensité du signal en fonction de la profondeur, on rencontre le problème de la variation du faisceau dans le matériau par rapport dans l'aire. Si le faisceau Gaussien entre dans l'échantillon LN, le waist du faisceau et la distance de la focalisation changent dû à l'indice réfraction du LN. Le changement du waist (puis le changement de la longueur Hayleigh) provoque le changement de volume efficace (ou le signal vient) selon la distance par rapport le surface d'échantillon. La distance de la focalisation (par rapport le surface d'échantillon) dans LN est plus longue dans l'aire. La figure A2-1 montre le schéma du faisceau.

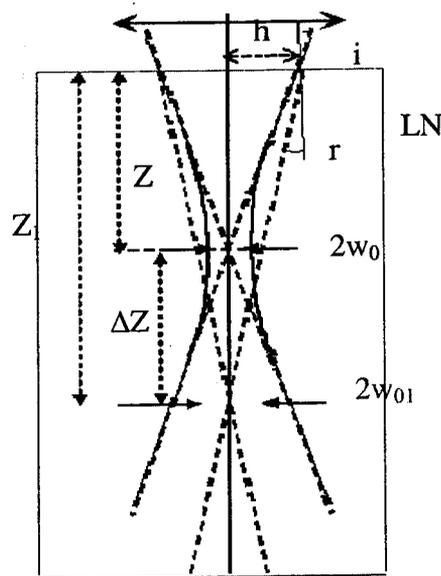


Figure A2-1. Le schéma du faisceau.

Dans l'aire, le waist du faisceau est donné par :

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad [\text{EqA2- 1}]$$

où z_0 est la longueur Hayleigh défini par :

$$z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda_0} \quad [\text{EqA2- 2}]$$

$z_0=1,24\mu\text{m}$, quand $w_0=0,5\mu\text{m}$, $\lambda_0=0,633\mu\text{m}$. L'angle d'entrée i est :

[EqA2- 3]

$$\operatorname{tgi} = \frac{dw}{dz} = \frac{w_0 z}{z_0^2 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}}$$

Dans LN :

$$w_1(z) = w_{01} \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}} \quad [\text{EqA2- 4}]$$

où z_{01} est la longueur Hayleigh dans LN défini par :

$$z_{01} = \frac{\pi \omega_{01}^2}{\lambda_0 / n} \quad [\text{EqA2- 5}]$$

L'angle réfractive r :

[EqA2- 6]

$$\operatorname{tgr} = \frac{dw_1}{dz_1} = \frac{w_{01} z_1}{z_{01}^2 \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}}}$$

Le loi Snell Descartes :

$$\sin i = n \sin r \quad [\text{EqA2- 7}]$$

Sur le point d'entrée : $w(z)=w_1(z_1)=h$

$$w_0 \sqrt{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} = w_{01} \sqrt{1 + \frac{z_1^2}{z_{01}^2}} \quad [\text{EqA2- 8}]$$

Avec l'équation [A2-8], on obtient :

$$z_1^2 = \left[w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right) - w_{01}^2 \right] \frac{z_{01}^2}{w_{01}^2} \quad [\text{EqA2- 9}]$$

Avec les équations A2-7 et A2-9, on a :

$$w_{01}^2 = \frac{\left(\frac{z_0^4}{w_0^2 z^2} + 1 + \frac{z_0^2}{w_0^2} - \frac{1}{n^2}\right) \left[w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)\right]}{\left(\frac{z_0^4}{w_0^2 z^2} + 1 + \frac{z_0^2}{w_0^2} - \frac{1}{n^2}\right) + \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} \left[w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)\right]} \quad [\text{EqA2- 10}]$$

Avec l'équation A2-10, on peut obtenir :

$$w_{01}^2 = \frac{\left(\frac{z_0^4}{z^2} + w_0^2 + z_0^2 - \frac{w_0^2}{n^2}\right) + \left(z_0^2 + \frac{w_0^2 z^2}{z_0^2} + z^2 - \frac{w_0^2 z^2}{n^2 z_0^2}\right)}{\left(\frac{z_0^4}{w_0^2 z^2} + 1 + \frac{z_0^2}{w_0^2} - \frac{1}{n^2}\right) + \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} \left[w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)\right]} \quad [\text{EqA2- 11}]$$

Si $z \rightarrow 0$:

$$w_{01} \Big|_{z \rightarrow 0} = w_0 \quad [\text{EqA2- 12}]$$

Si $z \rightarrow \infty$:

$$w_{01} \Big|_{z \rightarrow \infty} = \left(w_0^2 + \frac{\lambda_0^2}{\pi^2} \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)\right)^{1/2} = 0,5319 \mu m \quad [\text{EqA2- 13}]$$

Avec l'équation A2-9, on trace la courbe de la distance entre surface et point focal dans LN en fonction de celle dans l'aire en figure A2-2, en utilisant : $n_o = 2,3$, $w_0 = 0,5 \mu m$ (objx100, hole $1000 \mu m$), $\lambda_0 = 0,633 \mu m$.

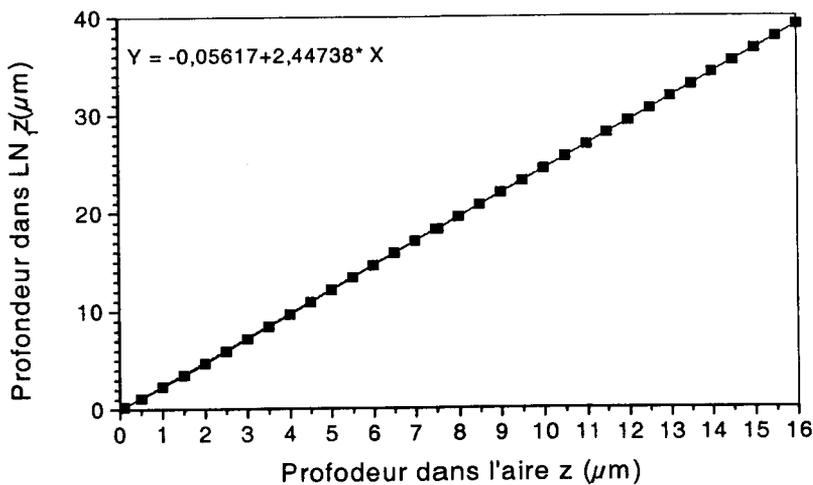


Figure A2-2. La courbe de la distance entre surface et point focal dans LN en fonction de celle dans l'aire

La variation de w_{01} selon l'axe z est montrée dans la figure A2-3.

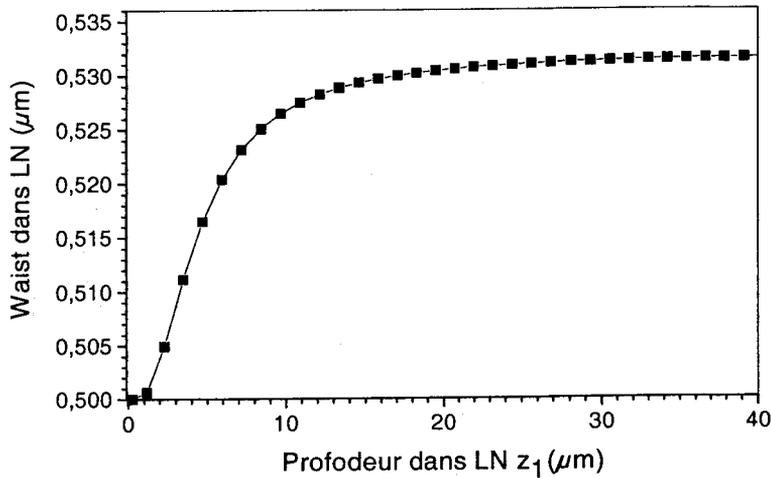


Figure A2-3. La variation du waist dans LN selon la profondeur dans LN.

Le waist augmente avec le profondeur, à environ $Z_1=11\mu\text{m}$, il devient constant.

Dans le cas approximation (on mélange θ , $\sin\theta$ et $\text{tg}\theta$), le waist dans LN w_{01} égale le waist dans l'aire w_0 , le profondeur dans LN $z_1=nz$, où n est l'indice réfraction, z le profondeur dans l'aire $z_{01}=nz_0 \approx 2,85\mu\text{m}$.

Annexe 3 : Modèle de photoluminescence polaron dans LiNbO_3

Le modèle phénoménologique développé ici vise à établir les lois de comportement de la photoluminescence polaron (PL), en régime stationnaire et en régime transitoire. Il s'appuie en partie sur les travaux de l'équipe de Schirmer et Krätzig à Osnabrück. Du fait de la présence d'antisites Nb_{Li} , les petits polarons du niobate de lithium ont la possibilité de s'apparier en bipolarons, les deux électrons piégés liant deux ions niobium voisins, l'un en site normal, l'autre en site lithium.¹ On sait qu'à température ambiante, pratiquement tous les polarons sont appariés (au moins dans le LN chimiquement réduit, où la concentration d'électrons piégés est suffisamment grande). La PL est alors un processus à deux étapes : un premier photon dissocie le bipolaron (ce qui provoque l'absorption photo-induite), puis un second photon excite le polaron et provoque la luminescence. Nous allons modéliser ces deux étapes séparément. Au passage, nous verrons qu'une exploitation poussée des résultats d'absorption photo-induite publiés par Jermann et al.² permet d'estimer la concentration de bipolarons et les sections efficaces d'absorption des deux défauts.

1. Dissociation du bipolaron. Absorption photo-induite

1.1. Equations de base

La dissociation du bipolaron peut se schématiser ainsi :



où B représente le bipolaron ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$), P le polaron simple (Nb^{4+}). Dans ce processus l'un des électrons de la paire est libéré puis piégé à nouveau par un autre niobium en antisite. Les mesures de Jermann et al.² ont montré que l'absorption photo-induite dans le LN nominale pur et dans le LN dopé Mg suit bien une cinétique du second ordre, attribuable à la photodissociation des bipolarons, dont l'équation bilan peut s'écrire :

$$-\frac{dN_B}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dN_P}{dt} = (\beta + q_d S_B I) N_B - r N_P^2 \quad [\text{EqA3-2}]$$

où I est l'intensité photonique (en $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), S_B est la section efficace d'absorption (en m^2), q_d l'efficacité quantique du processus de photodissociation, β le taux de dissociation thermique (en s^{-1}), r le coefficient de recombinaison (en $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Dans l'obscurité, les concentrations d'équilibre N_{B0} et N_{P0} suivent la loi d'action de masses :

$$\frac{N_{P0}^2}{N_{B0}} = \frac{\beta}{r} \equiv K_B(T) = A_B \exp\left(-\frac{H_B}{kT}\right) \quad [\text{EqA3-3}]$$

A température ambiante, dans le LN chimiquement réduit, seule la bande d'absorption des bipolarons est visible, celle des polarons est pratiquement absente,¹ on a donc $N_{P0} \ll N_{B0}$. D'autre part, le taux de dissociation thermique β est rapidement négligeable devant le taux de photodissociation $q_d S_B I$, même aux intensités modérées (à partir de quelques W/m^2 à 514 nm). Ceci reste vrai à 633nm car la bande d'absorption du bipolaron est large.

Schirmer et al. rapportent pour l'enthalpie de dissociation H_B la valeur $0,27 \pm 0,04 \text{eV}$.¹ Par ailleurs, Jermann et al. ont trouvé pour r une énergie d'activation de $0,27 \pm 0,03 \text{eV}$.² Il s'ensuit que celle de β serait de l'ordre de $0,54 \pm 0,07 \text{eV}$ pour LiNbO₃ pur.

On définit le **taux de réduction chimique** N_R du matériau par la concentration totale d'électrons piégés :

$$N_R \equiv 2N_B + N_P = C^{\text{te}} \approx 2N_{B0} \quad [\text{EqA3-4}]$$

1.2. Absorption photo-induite en régime stationnaire

Les équations (A3-2) et (A3-4) permettent de calculer la concentration de photopolarons en fonction de l'intensité lumineuse en régime stationnaire :

$$N_P(I) \approx \frac{S_B^d \times I}{4r} \times \left(\sqrt{1 + \frac{8r}{S_B^d \times I} \times 2N_{B0}} - 1 \right) \quad [\text{EqA3-5}]$$

où l'on a introduit la notation concise $S_B^d \equiv q_d \times S_B$, qui définit la section efficace de photodissociation du bipolaron.

Le coefficient d'absorption photo-induite $\alpha_{li}(I)$ est, par définition, la différence entre le coefficient d'absorption $\alpha(I)$ mesuré sous éclairage et le coefficient d'absorption α_0 mesuré dans l'obscurité. En l'absence d'autres processus que la photodissociation, on a :

$$\alpha_{li}(I) \equiv \alpha(I) - \alpha_0 = S_P \times (N_P(I) - N_{P0}) + S_B \times (N_B(I) - N_{B0}) \quad [\text{EqA3-6}]$$

où S_P désigne la section efficace d'absorption du polaron. Compte tenu des équations (A3-4) et (A3-5), α_{li} en régime stationnaire peut encore s'écrire :

$$\alpha_{li}^{st.}(I) = (S_P - S_B/2) \times (N_P(I) - N_{P0}) \approx S \times \frac{S_B^d \times I}{4r} \times \left(\sqrt{1 + \frac{8r}{S_B^d \times I} \times 2N_{B0}} - 1 \right) \quad [\text{EqA3-7}]$$

L'absorption photo-induite est positive aux grandes longueurs d'onde, négative aux courtes longueurs d'onde, selon le signe de $S = (S_P - S_B/2)$. Les mesures de Jermann et al.² montrent qu'à 633 nm, S est déjà positif, quoique faible (environ 4,5 fois plus faible qu'à 785 nm). A très forte intensité, toujours en supposant qu'il n'y a pas d'autres processus que la photodissociation, l'absorption photo-induite doit saturer vers une valeur limite correspondant à la dissociation complète de tous les bipolarons :

$$\alpha_{li}^{SAT} = (S_P - S_B/2) \times (N_R - N_{P0}) = S \times 2N_{B0} \quad [\text{EqA3-8}]$$

Pour mettre en évidence cette saturation, Jermann et al. ont utilisé un laser pulsé (YAG:Nd doublé),² à des intensités crête de plusieurs dizaines de GW/m². Notons que pour ajuster leurs résultats expérimentaux les auteurs ont proposé, en lieu et place de l'équation (A3-7), une équation du type $\alpha_{li}^{st.}(I) = \alpha_{li}^{SAT} \times (1 - \exp(-I/I_s))$, qui paraît convenir aux incertitudes près, mais qui est dénuée de fondement physique dans le cadre du modèle utilisé. Il est préférable d'introduire l'intensité de dissociation I_d , définie comme l'intensité *continue* pour laquelle 50% des bipolarons seraient dissociés :

$$I_d(\lambda_p, T) = \frac{r(T) \times 2N_{B0}}{q_d(\lambda_p) \times S_B(\lambda_p)} \quad [\text{EqA3-9}]$$

ce qui permet de réécrire l'équation (A3-7) sous la forme :

$$\alpha_{ii}^{st.}(I) = \alpha_{ii}^{SAT} \times \frac{I}{4I_d} \times \left(\sqrt{1 + \frac{8I_d}{I}} - 1 \right) \quad [\text{EqA3-10}]$$

D'après l'équation (A3-9), L'intensité de dissociation dépend de la température par l'intermédiaire du coefficient de recombinaison, et de la longueur d'onde de pompage λ_p par l'intermédiaire de la section efficace de photodissociation. Notons que I_d est théoriquement proportionnelle au taux de réduction chimique. Or, Jermann et al. déclarent avoir observé le contraire pour leur intensité de saturation I_S sous laser pulsé : I_S décroît quand α_0 augmente. Ce comportement est inexplicable dans le cadre du présent modèle (un échauffement éventuellement plus important des cristaux plus fortement réduits ne pourrait qu'augmenter le coefficient de recombinaison $r(T)$, et par conséquent I_d). On doit donc se demander ce que représente I_S , et si l'intensité crête du laser pulsé est une grandeur pertinente dans cette expérience. Nous reviendrons sur ce point à la fin du paragraphe 1.4.

A basse intensité, c'est-à-dire pour $I \ll I_d$, l'équation (A3-10) se simplifie ainsi :

$$\alpha_{ii}^{st.}(I) = \alpha_{ii}^{SAT} \times \sqrt{\frac{I}{2I_d}} = S \times 2N_{B0} \times \sqrt{\frac{I}{2I_d}} \quad [\text{EqA3-11}]$$

(pour $I \ll I_d$)

C'est dans cette limite des basses intensités que Jermann et al. ont étudié les régimes transitoires du coefficient d'absorption.²

1.3. Régimes transitoires

Pour une excitation $I(t)$ en créneau, le transitoire de coupure s'obtient en résolvant l'équation différentielle (A3-2), avec $I = 0$. En négligeant β , on obtient :

$$N_p(t, I) = \frac{N_p^{st.}(I)}{1 + t/\tau_r(I)} \quad [\text{EqA3-12}]$$

avec :

$$\tau_r(I) = \frac{1}{r \times N_p^{st.}(I)} \quad [\text{EqA3-13}]$$

Dans la limite des basses intensités, le temps de recombinaison τ_r est inversement proportionnel à la racine carrée de l'intensité lumineuse :

$$\tau_r(I) \approx \frac{1}{r \times 2N_{B0}} \times \sqrt{\frac{2I_d}{I}} \approx \frac{1}{\sqrt{r \times q_d S_B N_{B0} \times I}} \quad [\text{EqA3-14}]$$

(pour $I \ll I_d$)

Pour le transitoire de montée, à basse intensité, le second membre de l'équation différentielle (A3-2) est pratiquement constant, puisque l'on a $N_p \ll N_B \approx C^{te}$, et l'on obtient :

$$N_p(t, I) = N_p^{st.}(I) \times \tanh(t/\tau_d(I)) \quad [\text{EqA3-15}]$$

avec :

$$\tau_d(I) \approx \tau_r(I) \approx \frac{1}{\sqrt{r \times q_d S_B N_{B0} \times I}} \quad [\text{EqA3-16}]$$

(pour $I \ll I_d$)

1.4. Exploitation des résultats de Jermann et al.²

Jermann et al. ont mesuré, à basse intensité de pompage ($60 < I < 2500 \text{ W/m}^2$, $\lambda_p = 488 \text{ nm}$), le coefficient d'absorption photo-induite à 633 nm en régime stationnaire, $\alpha_{ii}^{st.}(I)$, et la durée du transitoire de montée sous excitation créneau, c'est-à-dire le temps de dissociation $\tau_d(I)$. Ayant obtenu les lois attendues en $I^{\pm 1/2}$, les auteurs se sont contentés de fournir les valeurs des deux paramètres d'ajustement α_p et β_p définis par :

$$\alpha_{ii}^{st.}(I) = \alpha_p \times \sqrt{I} \quad [\text{EqA3-17}]$$

$$\frac{1}{\tau_d(I)} = \beta_p \times \sqrt{I} \quad [\text{EqA3-18}]$$

Il était pourtant possible d'aller plus loin : ces deux paramètres d'ajustement permettent de remonter aux paramètres physiques du modèle. Compte tenu des équations (A3-11), (A3-9) et (A3-16), on a les relations suivantes :

$$\alpha_p(\lambda_s, \lambda_p) = S(\lambda_s) \times \sqrt{\frac{q_d(\lambda_p) \times \alpha_0(\lambda_p)}{r}} \quad [\text{EqA3-19}]$$

$$\beta_p(\lambda_p) = \sqrt{q_d(\lambda_p) \times \alpha_0(\lambda_p) \times r} \quad [\text{EqA3-20}]$$

$$\alpha_p \times \beta_p = S(\lambda_s) \times q_d(\lambda_p) \times \alpha_0(\lambda_p) \quad [\text{EqA3-21}]$$

$$\alpha_p / \beta_p = S(\lambda_s) / r \quad [\text{EqA3-22}]$$

Dans ces équations α_0 désigne le coefficient d'absorption linéaire des bipolarons :

$$\alpha_0(\lambda_p) = N_{B0} \times S_B(\lambda_p) \quad [\text{EqA3-23}]$$

D'après l'équation (A3-21), il suffit de faire le produit des deux paramètres d'ajustement α_p et β_p de Jermann et al., puis de diviser par le coefficient d'absorption linéaire α_0 mesuré à la longueur d'onde de pompage λ_p pour obtenir, au facteur $q_d(\lambda_p)$ près (efficacité quantique de photodissociation), la différence des sections efficaces $S = S_p - S_B/2$, à la longueur d'onde λ_s de la sonde. Jermann et al. ont rapporté les valeurs suivantes, mesurées à 633 nm, sous pompage 488 nm, dans un échantillon modérément réduit ($\alpha_0 = 345 \text{ m}^{-1}$ à 532 nm) :

$$\alpha_p = 0,16 \text{ W}^{-1/2} \quad \beta_p = 0,02 \text{ m} \times \text{W}^{-1/2} \times \text{s}^{-1} \quad (\text{avec } I \text{ en } \text{W} \times \text{m}^{-2}) \quad [\text{EqA3-24}]$$

$$\text{soit encore : } \alpha_p = 1,02 \times 10^{-9} \text{ s}^{1/2} \quad \beta_p = 1,28 \times 10^{-10} \text{ m} \times \text{s}^{-1/2} \quad (\text{avec } I \text{ en } \text{m}^{-2} \times \text{s}^{-1}) \quad [\text{EqA3-25}]$$

En supposant que le coefficient d'absorption α_0 dû aux bipolarons est le même à 488 nm et à 532 nm,*¹ on obtiendrait d'après l'équation (A3-21) :

$$q_d(488 \text{ nm}) \times S(633 \text{ nm}) = 3,8 \times 10^{-22} \text{ m}^2 \quad [\text{EqA3-26}]$$

*¹ Les spectres d'absorption du matériau chimiquement réduit montrent que la bande du bipolaron est large, maximale vers 500 nm, et que les sections efficaces à 488 nm et à 532 nm sont assez voisines.

Les valeurs des ratios $\alpha_{li}(488\text{nm}) : \alpha_{li}(633\text{nm}) : \alpha_{li}(785\text{nm}) = -23 : 9 : 40$ mesurés par Jermann et al.² permettent de déduire les valeurs de $S(\lambda) \times q_d(488 \text{ nm})$ aux trois longueurs d'onde étudiées (Tableau A3-1). Compte tenu de la définition de S (EqA3-8), la valeur faiblement positive obtenue à 633 nm indique qu'à cette longueur d'onde la section efficace du polaron vaut un peu plus du double de celle du bipolaron. En revanche, à 785 nm, la section efficace d'absorption du bipolaron étant beaucoup plus faible que celle du polaron, S doit être assez voisin de S_p , tandis qu'à 488 nm on aurait au contraire $S \approx -S_B/2$.

$\lambda_s(\text{nm})$	$S(\lambda) \times q_d(488 \text{ nm})$
488	$-9,7 \times 10^{-22} \text{ m}^2$
633	$3,8 \times 10^{-22} \text{ m}^2$
785	$1,7 \times 10^{-21} \text{ m}^2$

Tableau A3-1. Valeurs de $q_d(\lambda_p) \times S(\lambda) = q_d \times (S_p - S_B/2)$ déduites des mesures de Jermann et al.,² dans le cadre du présent modèle, pour $\lambda_p = 488 \text{ nm}$, en supposant $\alpha_0(488\text{nm}) \approx \alpha_0(532\text{nm})$.

La valeur de l'intensité de dissociation dans l'échantillon étudié par Jermann et al peut également se déduire de leurs résultats. D'après les équations [A3-9,20,23] :

$$I_d = \frac{2\beta_p^2}{(q_d \times S_B)^2} \quad [\text{EqA3-27}]$$

Connaissant approximativement le produit $q_d \times S_B$ à 488 nm ($\approx 2q_d \times |S|$, Tab. A3-1), on peut estimer l'intensité de dissociation à cette longueur d'onde, dans l'échantillon modérément réduit ($\alpha_0 = 345 \text{ m}^{-1}$ à 532 nm) :

$$I_d(488 \text{ nm}) \approx 8,7 \times 10^{21} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \equiv 3600 \text{ W/m}^2 \quad [\text{EqA3-28}]$$

Les auteurs ont effectué leurs mesures en onde continue dans un intervalle situé en deçà de cette valeur ($60 < I < 2500 \text{ W/m}^2$) : ils n'ont donc pas pu mettre en évidence la saturation de l'absorption photo-induite, faute d'un laser continu suffisamment puissant. Pourtant, sur la

base de l'équation [EqA3-9], ils auraient pu en principe observer plus facilement cette saturation s'ils avaient fait les mêmes mesures sur un échantillon moins réduit. Quant aux mesures sous laser pulsé, elles montrent bien une saturation survenant pour une certaine valeur de l'intensité crête ($I_S \approx 20 \text{ GW/m}^2$), mais cette valeur n'a pas grand sens, compte tenu du temps de réponse de l'absorption photo-induite. Elle correspond probablement à l'intensité pour laquelle le temps caractéristique de dissociation τ_d des bipolarons devient plus court que la durée des impulsions laser (15-20 ns). L'intensité de saturation I_S mesurée par Jermann et al. sous laser pulsé n'est donc pas, selon nous, une caractéristique de l'échantillon.

L'efficacité quantique q_d de la dissociation ne peut pas être extraite des résultats d'absorption photo-induite. On peut d'ailleurs s'interroger sur le sens physique de ce paramètre : si le bipolaron pouvait passer dans un état excité en absorbant un photon sans qu'un des deux électrons piégés quitte le site et que la liaison Nb-Nb soit rompue, on devrait observer une bande de luminescence propre au bipolaron... En supposant $q_d = 1$, on peut déterminer la valeur du coefficient de recombinaison r (à l'ambiante), par exemple par l'équation [A3-20] :

$$r(293 \text{ K}) = 4,8 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad [\text{EqA3-29}]$$

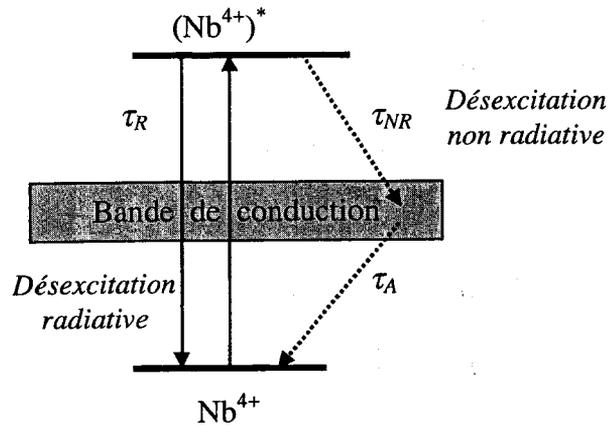
ainsi que la concentration de bipolarons dans l'échantillon modérément réduit étudié par Jermann et al. ($\alpha_0 = 345 \text{ m}^{-1}$ à 532 nm) :

$$N_{B0} \approx 3,6 \times 10^{23} \text{ m}^{-3} \quad [\text{EqA3-30}]$$

Cette valeur reste très faible comparée à celle de la concentration d'antisites du matériau congruent. Notons que dans un échantillon non intentionnellement réduit, dont le coefficient d'absorption est typiquement 10 ou 100 fois plus faible, la concentration de bipolarons n'excéderait pas quelques 10^{21} à 10^{22} m^{-3} .

2. Photo-excitation du polaron

Sous illumination, les photo-polarons créés par la dissociation des bipolarons peuvent à leur tour s'exciter, et produire des électrons dans la bande de conduction. Dans le matériau nominale pur chimiquement réduit, c'est principalement ce processus qui est responsable de la photoconductivité (PC), de l'effet photovoltaïque (PV) et de la photoréfractivité (PR).



Nous pensons que la photoluminescence (PL) est produite par la désexcitation radiative directe du polaron. Selon notre modèle, schématisé ci-dessus, le processus de PL fonctionnerait donc en parallèle avec la désexcitation non radiative par la bande de conduction.

2.1. Equations de base du modèle

Pour mettre ce modèle en équations, nous supposons que les bipolarons sont déjà tous dissociés quand la fraction excitée des polarons devient non négligeable. Nous justifierons plus loin cette hypothèse (§ 2.4). Les équations de bilan s'écrivent alors :

$$\frac{dN_{P^*}}{dt} = S_p^a N_p I - S_p^e N_{P^*} I - \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right) N_{P^*} \quad [\text{EqA3-31}]$$

$$\frac{dN_e}{dt} = \frac{1}{\tau_{NR}} N_{P^*} - \frac{1}{\tau_A} N_e \quad [\text{EqA3-32}]$$

$$N_p + N_{P^*} + N_e = N_R \quad [\text{EqA3-33}]$$

(taux de réduction chimique)

N_p et N_{p^*} désignent les concentrations de polarons, respectivement à l'état fondamental et à l'état excité, N_e la concentration d'électrons de conduction, S_p^a et S_p^e les sections efficaces d'absorption et d'émission du polaron, τ_R et τ_{NR} les durées de vie radiative et non radiative de l'état excité, τ_A la durée de vie des électrons de conduction. Ces derniers étant supposés capturés principalement par les antisites, on peut écrire :

$$\frac{1}{\tau_A} = \frac{1}{\tau_0} + \gamma_A N_A \quad [\text{EqA3-34}]$$

où N_A est la concentration d'antisites NbLi^{5+} , τ_0 le temps de vie des électrons de conduction en l'absence d'antisites (l'autopiégeage des électrons s'effectuant alors sur les ions niobium en site normal). Dans la suite, on posera :

$$\tau_L = \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right)^{-1}, \quad [\text{EqA3-35}]$$

durée de vie globale de l'état excité du polaron, mesurable par photoluminescence résolue temporellement (voir § 2.3). On peut raisonnablement supposer que la désexcitation non radiative vers la bande de conduction est beaucoup plus rapide que la désexcitation radiative intracentre : dans ce cas, on a $\tau_L \approx \tau_{NR}$.

En régime stationnaire, les équations [A3-31,32,33] donnent :

$$N_{p^*}(I) = N_R \times S_p^a \times \tau_L \times \frac{I}{(1 + I/I_{sat})} \quad [\text{EqA3-36}]$$

$$N_e(I) \approx N_R \times S_p^a \times \tau_A \times \frac{I}{(1 + I/I_{sat})} \quad [\text{EqA3-37}]$$

avec :

$$I_{sat}(\lambda, T, N_A) = \frac{1}{\tau_L \times S_p^a(\lambda)} \times \frac{1}{1 + \frac{\tau_A(N_A, T)}{\tau_{NR}(T)} + \frac{S_p^e(\lambda)}{S_p^a(\lambda)}} \quad [\text{EqA3-38}]$$

L'intensité de saturation I_{sat} est l'intensité pour laquelle la fraction excitée et la fraction ionisée atteignent l'une et l'autre la moitié de leurs valeurs de saturation respectives. I_{sat} doit

dépendre évidemment de la température et de la longueur d'onde, mais aussi de la composition du cristal. Nous étudierons cela plus en détail au paragraphe 2.4.

Nous allons montrer que des mesures de photoluminescence (PL) *quantitative* et des mesures de photoconductivité (PC), en régime continu et en régime transitoire, combinées aux mesures d'absorption, permettent en principe de déterminer les trois temps caractéristiques du modèle, voire même la mobilité électronique.

2.2. Photoluminescence et photoconductivité en régime continu

Exprimons la puissance photonique émise par les polarons excités, par unité de volume illuminé (en $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$) :

$$p_{PL}(I) = \frac{N_{P^*}(I)}{\tau_R} = N_R \times S_p^a \times \frac{\tau_L}{\tau_R} \times \frac{I}{(1 + I/I_{sat})} \quad [\text{EqA3-39}]$$

Dans cette expression, le produit $N_R \times S_p^a$ n'est autre que le coefficient d'absorption dû aux photo-polarons :

$$\alpha_p = N_R \times S_p^a \quad [\text{EqA3-40}]$$

α_p est mesurable directement par absorption photo-induite, ou bien déductible des mesures d'absorption linéaire (voir § 1). Par conséquent, des mesures de PL quantitative doivent permettre de déterminer le rapport (τ_L/τ_R) : il suffit en principe de mesurer la pente de la droite $p_{PL}(I)$, pour $I_d \ll I \ll I_{sat}$, et de la diviser par α_p . Ceci suppose de connaître avec précision le volume illuminé. En pratique, il faudra travailler de préférence sous éclairage uniforme, et utiliser soit une sphère intégrante soit un objectif de caractéristiques parfaitement connues pour collecter la photoluminescence. Il faudra tenir compte en outre du rendement moyen du détecteur dans la bande de luminescence du polaron, et filtrer la lumière collectée afin de supprimer la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman.

Inversement, une fois connu le rapport (τ_L/τ_R) , on pourra déterminer la section efficace d'absorption du polaron en fonction de la longueur d'onde incidente, en mesurant la variation du signal $p_{PL}(\lambda)$ à intensité photonique incidente constante. Cette méthode devrait être plus précise que l'absorption photo-induite, notamment si l'on utilise des échantillons faiblement réduits, et donc faiblement absorbants, qui permettent de travailler à plus haute intensité (on rappelle que le régime linéaire $p_{PL}(I)$ est observé pour $I \gg I_d$, intensité caractéristique de dissociation des bipolarons, qui croît avec le degré de réduction chimique).

En supposant que les seuls porteurs sont les électrons, et que seuls les polarons sont pourvoyeurs de photoélectrons, la photoconductivité sous éclairage continu (pour $I \gg I_d$) se déduit immédiatement de l'équation [A3-37] :

$$\sigma(I) = q\mu_e N_e(I) \approx q\mu_e \times \alpha_p \times \tau_A \times \frac{I}{(1 + I/I_{sat})} \quad [\text{EqA3-41}]$$

La PC est évidemment proportionnelle au taux de réduction chimique de l'échantillon, c'est pourquoi les mesures de PC comparatives entre plusieurs échantillons n'ont de sens que si l'on compare aussi leurs coefficients d'absorption à 500 nm (dans la bande du bipolaron) ou, de préférence, leurs coefficients d'absorption photo-induite à 760 nm (bande du polaron). La PC dépend aussi de la composition du cristal par l'intermédiaire de τ_A (EqA3-34). A l'approche de la stœchiométrie, la concentration d'antisites devenant faible, τ_A augmente, et le rapport (σ/α_p) aussi. La même tendance est observée dans les matériaux dopés Mg ou Zn pour des taux de dopage appropriés. D'après l'équation [A3-41]), la mobilité d'entraînement des électrons étant connue, la mesure de τ_A se déduit directement de la pente du régime linéaire (σ/I) , après division par le coefficient d'absorption des polarons, α_p .

Rappelons que les équations [A-39] et [A-41] ne sont valables que pour $I \gg I_d$. A basse intensité, quand les bipolarons ne sont que faiblement dissociés, tant la PL que la PC doivent

varier en principe comme $I^{3/2}$, et proportionnellement à la racine carrée du taux de réduction chimique (ou du coefficient d'absorption).

2.3. Photoluminescence et photoconductivité en régime transitoire

Le régime transitoire de la concentration de polarons excités s'obtient en résolvant l'équation différentielle [A3-31], ce qui donne immédiatement (dans l'obscurité) :

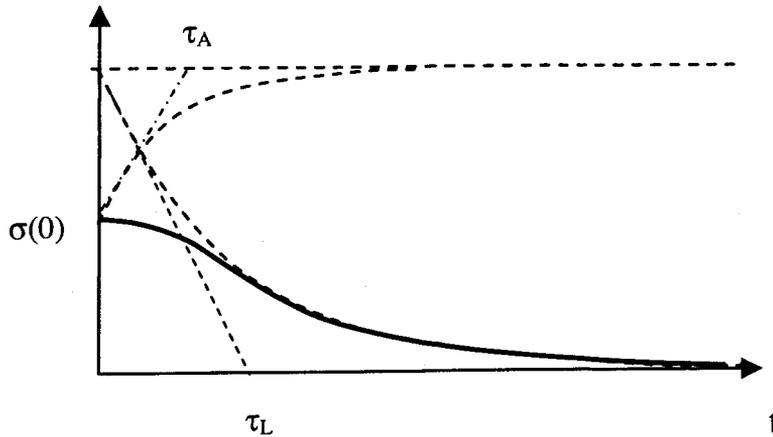
$$N_{p^*}(t) = N_{p^*}(0) \times \exp(-t/\tau_L) \quad [\text{EqA3-42}]$$

Les mesures de PL résolues temporellement donnent donc directement accès à τ_L . A température ambiante, dans un échantillon congruent nominale pur, on a trouvé $\tau_L = 0,8 \mu\text{s}$ (voir Chapitre 2, § 2-5-2). Dans un autre échantillon de composition 49,58mol%, une valeur sensiblement voisine a été mesurée, ce qui semble indiquer que le temps de vie τ_L , propre au polaron, est peu sensible à la composition du cristal.

Pour la PC, contrairement à la PL, le transitoire de coupure est du second ordre, car la bande de conduction est d'abord alimentée par les polarons excités avant de se vider vers les antisites. En résolvant l'équation différentielle [A3-32] et en tenant compte de [A3-42], on obtient :

$$\sigma(t) = q\mu_e \times N_e(t) = q\mu_e \times N_e(0) \times \left[\frac{\tau_L}{\tau_L - \tau_A} \times \exp(-t/\tau_L) - \frac{\tau_A}{\tau_L - \tau_A} \times \exp(-t/\tau_A) \right] \quad [\text{EqA3-43}]$$

Les mesures de PC résolues temporellement permettent donc en principe de déterminer simultanément les deux temps caractéristiques τ_L et τ_A . Un exemple de transitoire de PC est montré sur la figure suivante, dans le cas $\tau_L = 2\tau_A$.



Toutefois, si τ_L et τ_A sont très différents, seul le plus grand des deux est mesurable par cette méthode. Les cas les plus intéressants seraient $\tau_L \ll \tau_A$ ou $\tau_L \approx \tau_A$, car les mesures de PC temporelles permettraient alors de déterminer τ_A indépendamment des mesures de PC continues. Ces dernières fourniraient dans ce cas la valeur de la mobilité électronique qui, semble-t-il, n'a pas été remesurée depuis 1979.³ Malheureusement, les mesures de PC à haute résolution temporelle (μs) sont difficiles dans le niobate de lithium, car la PC est très faible – et c'est probablement pour cette raison qu'aucun résultat de PC résolue en temps dans le LN n'a, à notre connaissance, été publié à ce jour. Il est conseillé de tenter l'expérience à basse température, dans un échantillon stœchiométrique (ou dopé Mg ou Zn), où le temps caractéristique τ_A est en principe plus long.

2.4. Variations de l'intensité de saturation des polarons. Comparaison à l'intensité de dissociation des bipolarons

L'intensité de saturation I_{sat} donnée par l'équation [A3-38] dépend de la température essentiellement par l'intermédiaire des temps de vie non radiatifs. Elle devrait en principe augmenter avec la température. Expérimentalement, pour mesurer $I_{sat}(T)$ sans risquer d'échauffer le cristal avec le rayonnement incident, il est donc préférable de se placer en dessous de l'ambiante, et d'extrapoler ensuite les résultats vers les hautes températures.

I_{sat} doit dépendre aussi de la composition du cristal par l'intermédiaire de τ_A (équation [A3-34]) : allant de la congruence à la stœchiométrie, puisque la concentration d'antisites diminue, τ_A augmente et par conséquent I_{sat} diminue. On doit en principe observer la même tendance dans les cristaux dopés Mg ou Zn, pauvres en antisites, à condition que les ions Mg^{2+} ou Zn^{2+} ne soient pas des centres préférentiels de capture pour les électrons de conduction. Il est toutefois possible que, dans le matériau congruent pur, τ_A soit très inférieur à τ_{NR} , auquel cas la composition (ou le dopage) n'aurait d'influence sur I_{sat} qu'à l'approche immédiate de la composition (ou du taux de dopage) pour lesquels la concentration d'antisites de niobium est minimale.

I_{sat} dépend enfin de λ par l'intermédiaire de la section efficace d'absorption du polaron S_p^a (et secondairement par l'intermédiaire de sa section efficace d'émission S_p^e , aux longueurs d'onde supérieures à 750 nm). Le temps de vie de l'état excité mesuré à l'ambiante étant de $0,8 \mu\text{s}$, et la valeur de S_p^a étant de l'ordre de 10^{-21} m^2 , (Tab. A3-1), on peut estimer la valeur de I_{sat} à plusieurs centaines de MW/m^2 . I_{sat} est donc en principe très largement supérieur à l'intensité de dissociation I_d des bipolarons (de près de cinq ordres de grandeur), ce qui justifie notre hypothèse selon laquelle la dissociation des bipolarons est complète quand commence l'excitation des polarons. Plus précisément, d'après les équations [A3-9] et [A3-38], la condition $I_d \ll I_{sat}$ est satisfaite si :

$$2N_{B0} \times r \times \tau_L \ll \frac{S_B^d(\lambda)}{S_p^a(\lambda)} \quad [\text{EqA3-44}]$$

A longueur d'onde croissante, au-delà de 500 ou 550 nm, I_{sat} diminue tandis que I_d augmente. D'après l'équation [A3-44], il pourrait donc exister, dans le matériau fortement réduit, une longueur d'onde au-delà de laquelle la condition $I_d \ll I_{sat}$ ne serait plus tout à fait satisfaite. A 633 nm, longueur d'onde pour laquelle $S_B^d \approx 2S_p^a$, la condition [A3-44] cesserait d'être satisfaite si la concentration d'obscurité des bipolarons n'était plus très petite devant

$1/(r \times \tau_L)$. A l'ambiante, pour avoir $I_d \approx I_{sat}$, compte tenu de la valeur mesurée de τ_L ($\approx 0,8 \mu\text{s}$) et de la valeur estimée de r ($\approx 4,8 \times 10^{-23} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ d'après Eq. [A3-29]), il faudrait une concentration énorme de bipolarons ($\approx 2 \times 10^{29} \text{ m}^{-3}$, supérieure à la concentration moléculaire du cristal !) L'hypothèse $I_d \ll I_{sat}$ est donc pleinement justifiée à 633 nm, et a fortiori aux plus courtes longueurs d'onde.

¹ O. F. Schirmer, O. Thiemann and M. Wohlecke, J. Phys. Chem. Solids, vol. 52, no 1, pp. 185-200 (1991)

² F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig et O. F. Schirmer, Ferroelectrics, Vol.165, (1995), pp319-327

³ Nagel P, 1979, the hall effect and its applications, ed. C L Chien and C R Westgate (New York: Plenum) pp253-80

Abstract

The lithium niobate (LN) is one of the most interesting dielectrical materials for the applications in integrated optics because of its broad range of transparency and its great electro-optical, acousto-optical and nonlinear optical coefficients. The whole of these properties allows in particular the realization of weak losses (0.1 dB/cm) optical waveguides in the wavelengths of telecommunications, of electro-optical integrated modulators with weak order tension, and of integrated second harmonic generator.

Our study carries out to characterization of the LN bulk crystals and waveguides by Raman spectroscopy and luminescence polaron. In its congruent composition ($[Li] = 48,6$ mol%) the LN presents specific defects of several species, in particular of the niobium ions in lithium site called antisites (Nb_{Li}). The concentration of these defects depends on the composition of the crystal. We studied in particular bulk crystals of composition under congruent ($[Li] < 48,6$ mol%) and prolonged the linear law which connects the widths of certain Raman lines to the composition of the LN. This law then enables us to finely measure, with the micrometrical scale, the out-diffusion of lithium in the diffused guides titanium and their vicinity.

The luminescence of the polaron is observed in wide band of $\sim 700-950$ nm. This defect corresponds to the state of charge $4+$ of the antisite (Nb_{Li}^{4+}). The intensity of luminescence polaron depends directly with the degree of chemical reduction of material. The lifetime of luminescence is an important parameter, which was measured by a pulsated laser. We also showed the relation which exists between luminescence and the incidental intensity and shown the existence of a value of saturation. Luminescence polaron was studied in crystals of nominally pure, oxidized and reduced bulk LN, then in the waveguides produced by titanium diffusion. We defined the protocols of characterization and the exploitation of measurements allowing to determine the chemical reduction carte of a LN:Ti waveguide and of its vicinity starting from the carte of luminescence. We finally extended the method to the periodically polarized structures (PPLN).

In conclusion, we showed that the micro-spectroscopies of Raman diffusion and luminescence polaron are nondestructive, effective and reliable methods to characterize the waveguides and structures PPLN with the scale of the micrometer.

Résumé

Le niobate de lithium (LN) est l'un des matériaux diélectriques les plus intéressants pour les applications en optique intégrée en raison de sa large fenêtre de transparence et de ses grands coefficients électrooptiques, acousto-optiques et optiques non linéaires. Cet ensemble de propriétés permet notamment la réalisation de guides d'ondes optiques à faibles pertes (0.1 dB/cm) aux longueurs d'onde des télécommunications, de modulateurs électro-optiques intégrés à faible tension de commande, et de doubleurs de fréquence intégrés.

Notre étude porte sur la caractérisation de cristaux de LN massifs et de guides d'onde par spectroscopie Raman et luminescence polaron. Dans sa composition congruente ([Li] = 48,6 mol%) le LN présente des défauts ponctuels de plusieurs espèces, notamment des ions niobium en site lithium appelés antisites (Nb_{Li}). La concentration de ces défauts dépend de la composition du cristal. Nous avons étudié en particulier des cristaux massifs de composition sous congruente ([Li] < 48,6 mol%) et prolongé la loi linéaire qui relie les largeurs de certaines raies Raman à la composition du LN. Cette loi nous permet ensuite de mesurer finement, à l'échelle micrométrique, l'exodiffusion du lithium dans les guides diffusés titane et dans leur voisinage.

La luminescence du polaron est observée sous forme d'une bande large à ~700-950nm. Ce défaut correspond à l'état de charge 4+ de l'antisite (Nb_{Li}^{4+}). L'intensité de la luminescence polaron mesure directement le degré de réduction chimique du matériau. La durée de vie de la luminescence est aussi un paramètre important que nous avons mesuré à l'aide d'un laser pulsé. Nous avons également montré la relation qui existe entre la luminescence et l'intensité incidente et démontré l'existence d'une valeur de saturation. La luminescence polaron a été étudiée dans des cristaux de LN massifs nominale purs, oxydés et réduits, dans des LN dopés Zn et dopés Mg, puis dans les guides d'onde réalisés par diffusion titane et par échange protonique. Nous avons défini les protocoles de caractérisation et d'exploitation des mesures permettant de déterminer la carte de réduction chimique de la section d'un guide LN:Ti et de son voisinage à partir de la carte de luminescence. Nous avons enfin étendu la méthode aux structures périodiquement polarisées (PPLN).

En conclusion, nous avons montré que les micro-spectroscopies de diffusion Raman et de luminescence polaron sont des méthodes non destructives, efficaces et fiables pour caractériser les guides d'onde et les structures PPLN à l'échelle du micromètre.