



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

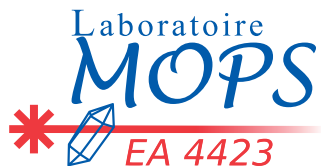
LIENS

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>



Laboratoire
Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes

Unité de recherche commune à l'Université de Metz et à Supélec

THESE

Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photoréfractives de LiNbO_3 dopé

présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention
du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine - Metz
en Physique

Sabrina Mignoni

présentée et soutenue publiquement le 25 Novembre 2010

devant le jury composé de

M. Michael KARKUT - Professeur à l'Université de Picardie Rapporteur
M. Marc DE MICHELI - Professeur à l'Université de Nice Rapporteur
M. Mathieu CHAUVET - Professeur à l'Université de Franche Comté Examineur
M. Hervé RINNERT - Maître de conférences à l'Université de Nancy Examineur
M. Marco BAZZAN - Maître de conférences à l'Université de Padoue Examineur
M. Marc FONTANA - Professeur à l'Université de Metz Directeur de thèse
M. Patrice BOURSON - Professeur à l'Université de Metz Co-directeur de thèse

Table des matières

Remerciements	vii
Introduction générale	ix
I État de l'art	1
1 Le niobate de lithium	5
1.1 Structure cristalline	5
1.1.1 Structure idéale	5
1.1.2 Stoechiométrie, congruent : définitions	7
1.2 Méthodes de croissance	9
1.2.1 La méthode Czochralski	9
1.2.2 La technique HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth)	9
1.2.3 La technique VTE (Vapor Transport Equilibration)	10
1.2.4 Croissance de fibres cristallines	10
1.3 Défauts cristallins	11
1.3.1 Structure des défauts intrinsèques	11
1.3.2 Les défauts extrinsèques	13
1.3.3 Méthodes de mesure de composition	15
2 La spectroscopie Raman	17
2.1 Principe	17
2.2 Décomposition en représentations irréductibles et tenseurs Raman	19
2.2.1 Règles de sélection	22
2.2.2 Théorie des groupes appliquée au niobate de lithium	24
2.3 Montage en retrodiffusion	27

2.3.1	Confocalité	29
2.4	Montage à 90°	35
3	L'effet photoréfractif	39
3.1	Principe	39
3.1.1	Le courant de dérive	41
3.1.2	Le courant photovoltaïque massif	41
3.1.3	Le courant de diffusion	42
3.1.4	Transport de bandes, transport par sauts	43
3.2	Modèles pour les effets photo-induits	43
3.2.1	Modèle à un centre	43
3.2.2	Modèle à un centre avec compétition électron-trou	45
3.2.3	Modèle à deux centres	45
3.3	Absorption	48
 II Étude et mesure des défauts photoréfractifs dans le niobate de lithium		 53
4	Spectroscopie Raman du niobate de lithium	57
4.1	Activité et raies Raman du niobate de lithium	57
4.1.1	Phonons A ₁	58
4.1.2	Phonons E	60
4.2	Résultats selon la composition	63
4.2.1	Stoechiométrie, congruent	63
4.2.2	Fréquence et largeur à mi-hauteur	64
5	Structure des défauts dans le LN dopé fer à la fois dans les cristaux massifs et les substrats diffusés en surface	67
5.1	Échantillons diffusés	70
5.1.1	Préparation : méthode de dépôt du fer par diffusion sur des substrats commerciaux (Padoue)	70
5.1.2	Caractérisations préliminaires des échantillons diffusés	70
5.1.3	Raman	75
5.2	Cristaux massifs dopés fer lors de la croissance	86
5.2.1	Préparation	86

5.2.2	Caractérisation optique	87
III	Étude de l'effet photoréfractif dans le niobate de lithium dopé fer et non dopé par spectroscopie Raman	95
6	Théorie - activations	99
6.1	L'effet photoréfractif	99
6.1.1	Équations utiles	99
6.1.2	Polarisation non linéaire et champ de charge d'espace	101
6.1.3	Ordre de grandeur de l'effet PR dans LN	103
6.2	Modes Raman activés par effet non linéaire	104
6.2.1	Formules générales	104
6.2.2	Champ selon x	107
6.2.3	Champ selon y	108
6.2.4	Champ selon z	109
6.2.5	Tableaux récapitulatifs	110
6.2.6	Efficacité photoréfractive par spectroscopie Raman	112
7	Résultats expérimentaux	119
7.1	Échantillons utilisés	119
7.2	Absorption optique et longueur d'onde d'excitation	121
7.3	Modes activés par effet PR dans la configuration Raman en retrodiffusion	123
7.3.1	$A_1[TO_4]^*$ à 633 cm^{-1}	123
7.3.2	Confirmation par $A_1[TO_1]^*$ et $A_1[TO_2]^*$	124
7.3.3	Échantillons non dopés : influence de la stoechiométrie	129
7.4	Modes activés par effet PR dans la configuration Raman à 90°	131
7.4.1	Effet du site de mesure	133
7.4.2	Effet de la configuration à 90°	134
7.4.3	Effet de la longueur d'onde	137
7.4.4	Effet des traitements thermiques (oxydation et réduction)	139
	Annexes	145
A	Travail sur les optiques - polariseurs	145
A.1	Puissancemètre	145

A.2 Spectromètre Raman	146
A.3 Absorption Optique	148
B Polaron	151
B.1 Principe	151
B.2 Expérimental	151
B.2.1 Face avec et sans fer	152
B.2.2 Traitements	154
B.2.3 Configuration et longueur d'onde	155

Remerciements

Le travail présenté dans ce manuscrit a été mené au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes, unité de recherche commune à l'Université de Metz et à l'école supérieure d'électricité (Supélec).

Je tiens à remercier Marc Fontana et Jean-Paul Salvestrini pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire MOPS.

Je remercie également chaleureusement Marc Fontana en tant que directeur de ma thèse pour sa rigueur scientifique, son encadrement et ses précieux conseils, son aide et son soutien au cours de ces trois années de travail ensemble. Je remercie de même Patrice Bourson, mon co-directeur de thèse pour son apport scientifique en particulier pour l'expérimentation Raman, sa bonne humeur et ses encouragements.

Merci à Marco Bazzan pour la fructueuse collaboration que nous avons pu établir avec son équipe à Padoue et de m'avoir accueillie quelques semaines au sein du laboratoire Galileo Galilei, ainsi que pour avoir accepté d'examiner ce travail. Merci également à Maria-Vittoria Ciampolilo et Anna Zaltron pour le travail effectué en commun et les discussions scientifiques.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger ce mémoire, M. Marc De Micheli de l'Université de Nice et M. Michael Karkut de l'Université d'Amiens.

Je n'oublie pas non plus les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail :

- Samuel Margueron pour ses multiples connaissances expérimentales,
- Michel Aillerie pour les discussions concernant l'absorption optique en particulier,
- Jean-Claude Petit, Évelyne Doriath ainsi que Jean-Marie Chassot pour leur aide technique et leur sympathie,
- Véronique Feitz et Cécile Schreiber pour leur disponibilité et leur gentillesse.

Enfin je suis reconnaissante à l'ensemble des collègues qui ont partagé avec moi qui un bureau,

qui une pause café et m'ont supportée durant ces trois ans au laboratoire : Thomas Kauffmann, Laura Unipan, Rachid Hammoum, Alexandre Ruso, Ivana Durickovic, David Chapron...

Un grand merci à mes amis et à ma famille qui m'ont soutenue pendant cette période.

Introduction générale

La demande en pleine expansion pour des outils de communication de haute technologie, en particulier pour des applications pour l'environnement et l'espace a poussé au développement d'outils présentant une plus grande intégration et compacité de différents éléments optiques. Dans ce cas de figure, la combinaison d'excellentes propriétés électro-optiques et non linéaires font du niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) un matériau de choix pour des applications en optique intégrée, en particulier dans le domaine du stockage de données holographique en exploitant ses propriétés photoréfractives (PR) [1].

Parmi les matériaux isolants pour les dispositifs optiques, une attention particulière est portée au niobate de lithium grâce à la disponibilité de grands substrats monocristallins de bonne qualité optique et de la possibilité de le doper avec des ions variés conduisant à une amélioration de ses propriétés optiques [2]. En particulier, il est connu que les cristaux de niobate de lithium dopé fer ($\text{Fe}:\text{LN}$) présentent une réponse photoréfractive élevée [3, 4].

L'état de l'art actuel des outils basés sur l'effet photoréfractif autorise essentiellement la réalisation de montages macroscopiques élaborés sur des bancs optiques avec des lasers se propageant librement dans l'espace. À ce niveau de développement, il paraît difficile de concevoir une quelconque application technologique pratique basée sur l'effet photoréfractif sans considérer son intégration dans un circuit optique miniaturisé préparé à la surface d'un substrat monolithique. Pour cette raison, l'étude de techniques de dopage local pour accroître localement les propriétés photoréfractives de matériaux optiques présente de forts intérêts. Cela constituerait un procédé technologique de base permettant de réaliser des circuits optiques intégrés à gradient photoréfractif. De plus ce type de guide d'onde peut être préparé dans le niobate de lithium au moyen de techniques variées, ce qui rend le matériau attractif pour l'optique intégrée [5, 6].

Les guides d'onde diffusés fer peuvent donc constituer une façon intéressante de réaliser des dispositifs photoréfractifs permettant une plus grande intégration et une plus grande compacité [7]. La sensibilité des guides d'ondes dans les cristaux ferroélectriques peut être fortement améliorée en dopant la surface du substrat. En particulier l'indice de réfraction augmente linéairement avec la concentration de fer, et la conductivité dans l'obscurité est grandement améliorée par la diffusion du fer [8].

L'équipe italienne (département de physique de l'Université Galileo Galilei de Padoue) avec qui nous avons collaboré pour cette thèse a eu l'idée de concevoir un dispositif compact et intégré de guide d'onde à gradient d'indice par diffusion d'une couche mince de fer sur un substrat de niobate de lithium. La mise en place de ce projet passe par une étude des conditions de diffusion du fer avec des échantillons préparés différemment, ainsi qu'une étude de l'effet photoréfractif permettant d'induire le gradient d'indice. Pour ce faire nous avons besoin à la fois de contrôler la photoréfractivité dans le matériau mais aussi de contrôler la diffusion du fer. Nous possédons au laboratoire une certaine expertise de la spectroscopie Raman et nous souhaitons utiliser ces compétences à la fois pour étudier le guide et pour étudier ses conditions de fabrication. La partie guidage optique et intégration a été réalisée par l'équipe de Padoue.

En effet la spectroscopie Raman est une technique en pleine évolution qui fournit de nombreuses informations non seulement sur la qualité de l'ensemble du réseau d'un cristal de LN, mais également sur chaque sous-réseau. Elle donne ainsi des informations importantes sur la structure de défauts et sur le rôle qu'un dopant a sur les propriétés du matériau [9, 10, 11]. De plus quand elle est utilisée combinée avec un microscope confocal, la spectroscopie Raman permet d'obtenir ces informations avec une résolution spatiale submicrométrique en surface et en volume.

C'est pourquoi j'ai utilisé cette technique pour étudier le procédé d'intégration du fer par diffusion à haute température dans des guides d'onde mais aussi dans des cristaux massifs de niobate de lithium dopés fer lors de la croissance (le fer est introduit en cours de croissance dans le bain).

J'ai dans ce contexte mis en place des protocoles de mesure permettant de suivre, par spectroscopie Raman, l'effet PR en fonction du dopage par l'apparition de nouveaux modes ou des changements d'intensité, ce que les techniques usuelles, mais plus lourdes [12], ne permettent pas de faire, en particulier en volume.

Mon travail va donc se décomposer en trois parties : la première partie concernant des rappels fondamentaux est composée de trois chapitres. Le premier sera consacré aux techniques de croissance du niobate de lithium, aux caractéristiques et propriétés de ce matériau, et en particulier sa structure cristalline. Puis, dans un deuxième chapitre, j'expliquerai le principe de la spectroscopie Raman et montrerai les deux types de montages que j'ai utilisés. En particulier, je présenterai un montage original à 90° que nous avons conçu et adapté au spectromètre Raman Labram du laboratoire. Enfin dans un troisième chapitre, j'exposerai le principe de l'effet photoréfractif et les différents modèles qui existent pour l'expliquer.

La deuxième partie sera davantage dévolue aux résultats que j'ai obtenus lors de ma thèse. Elle comprend les chapitres 4 et 5. Dans le chapitre 4, j'explorerai les résultats Raman essentiels obtenus sur le niobate de lithium. Dans le cinquième chapitre, je présenterai mes résultats sur l'étude du dopage fer par diffusion et lors de la croissance dans le niobate de lithium. J'utiliserai ces résultats pour soumettre une interprétation des mécanismes d'incorporation ou substitution fer dans le niobate de lithium par diffusion ou au moment de la croissance.

Dans une troisième partie, je m'intéresserai à l'aspect photoréfractif à la fois induit et sondé par l'effet Raman. Je montrerai, dans le chapitre 6, comment j'ai pu calculer théoriquement l'effet qu'un champ appliqué (tel que le champ de charge d'espace créé par effet photoréfractif) peut avoir sur la réponse Raman d'un cristal de niobate de lithium. Celui-ci pouvant conduire, par exemple, à l'apparition de modes interdits. Je présenterai, dans le chapitre 7, nos résultats expérimentaux obtenus à l'aide de deux montages Raman différents (retrodiffusion et 90°) et je soulignerai en particulier l'importance de la longueur d'onde de mesure.

Deux annexes complètent ce travail, qui traitent de problématiques qui se sont imposées à nous pendant cette étude, à savoir la bonne qualité et le choix des optiques afin de ne pas être gênés par des fuites de modes dues à une polarisation incorrecte du faisceau et l'étude du polaron dans nos échantillons, qui entre en considération dans le mécanisme de l'effet photoréfractif.

Première partie

État de l'art

Dans cette première partie consacrée aux rappels nécessaires avant d'aborder nos résultats, le chapitre 1 est consacré aux caractéristiques et propriétés de notre matériau (le niobate de lithium) et en particulier à sa structure cristalline ainsi qu'à ses techniques de croissance.

Puis, dans le chapitre 2, j'expliciterai le principe de la spectroscopie Raman, technique choisie pour notre étude. Je montrerai les deux types de montages que j'ai utilisés.

Enfin, dans le chapitre 3, j'exposerai le principe de l'effet photoréfractif, effet que nous cherchons à produire, qualifier et quantifier dans le niobate de lithium, et les différents modèles qui existent pour l'expliquer.

Chapitre 1

Le niobate de lithium

Les cristaux de niobate de lithium (LiNbO_3 , LN) ne sont généralement jamais totalement caractérisés par la formule LiNbO_3 . En effet la composition réelle d'un cristal de LN présente un déficit en lithium et ce déficit est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. La variation de la composition ainsi que l'adjonction de dopants a une grande influence sur les propriétés physiques du matériau. La connaissance de la structure des défauts est donc nécessaire pour la compréhension des mécanismes de ses propriétés physiques.

1.1 Structure cristalline

1.1.1 Structure idéale

LN appartient au groupe spatial de symétrie rhomboédrique ($R\bar{3}C$), de groupe ponctuel $3m$ et est donc non-centrosymétrique dans sa phase ferroélectrique (le niobate de lithium est ferroélectrique à température ambiante et devient paraélectrique au dessus de sa température de Curie $T_c = 1200^\circ\text{C}$ environ). Sa phase paraélectrique est de symétrie $R\bar{3}C$ de groupe ponctuel $\bar{3}m$ et dans ce cas LN est centrosymétrique.

LiNbO_3 fait partie des composés ABO_3 (comme LiTaO_3 , BaTiO_3 , etc.). Un système de coordonnées cartésiennes (x, y, z) est utilisé pour décrire les propriétés tensorielles physiques du LN [13]. Le réseau rhomboédrique peut aussi être décrit par un réseau hexagonal plus couramment utilisé car ayant des coordonnées cartésiennes plus simples (a, b, c) orthogonales, même si la maille hexagonale est plus grande que la maille élémentaire rhomboédrique qui correspond au réseau du niobate de lithium.

La structure du LN est formée d'un empilement de plans d'oxygène consécutifs perpendiculaire à l'axe ternaire. Deux triangles d'oxygène pris entre deux plans forment un octaèdre à l'intérieur duquel se loge un ion niobium (cf. figure 1.1).

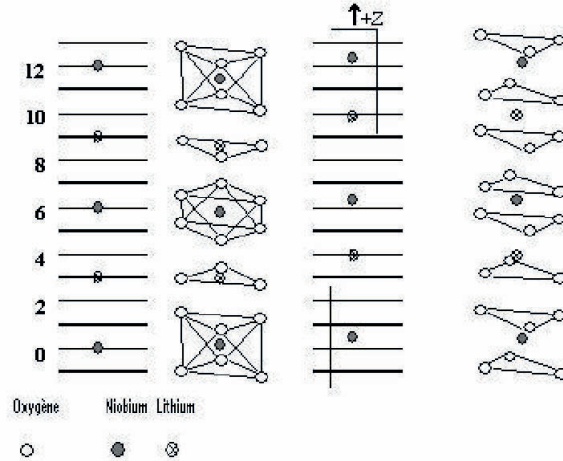


FIG. 1.1 – Modèle de structure idéale de LiNbO_3 [14].

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

Lors du refroidissement du cristal celui-ci passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. La maille cristalline se contracte et les ions n'ont plus assez d'espace pour rester positionnés au centre des triangles d'oxygène. Les atomes de Li se positionnent donc au centre d'un octaèdre d'oxygène (déplacement le long de l'axe c de $\approx 0.71 \text{ \AA}$) et laisse un octaèdre vide (lacune structurale). De même les atomes de niobium se déplacent ($\approx 0.26 \text{ \AA}$) dans la même direction que les atomes de lithium.

Ainsi ce déplacement des atomes Li et Nb décentrés par rapport au plan de l'octaèdre d'oxygène, sont à l'origine d'une polarisation spontanée permanente le long de l'axe c ($P_s = 71 \mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$). La séquence des sites d'occupation devient ainsi : $\text{Nb} \square \text{LiNb} \square \text{LiNb} \square \text{Li}$, où \square représente la lacune cationique.

Les déplacements simultanés des atomes de Li et Nb le long de l'axe c dans un sens ou dans un autre sont équiprobables. Ainsi, si le cristal est simplement refroidi jusqu'à la température ambiante on aura un cristal multidomaine et il n'y aura pas de direction privilégiée de l'axe c . Pour obtenir un cristal monodomaine il suffit d'appliquer un champ électrique de quelques V/cm lors de la traversée de T_c pour imposer un signe à la polarisation : on obtient ainsi un cristal monodomaine indispensable dans les applications optiques.

1.1.2 Stoechiométrie, congruent : définitions

Le diagramme de phase de LN et la relation expérimentale entre X_m et X_c montrent que l'obtention de cristaux de LN stoechiométriques nécessite des conditions très particulières. Une composition très riche en lithium dans le bain de départ est requise, ce qui est en pratique très difficile à obtenir et donne lieu à l'élaboration de techniques spécifiques de croissance.

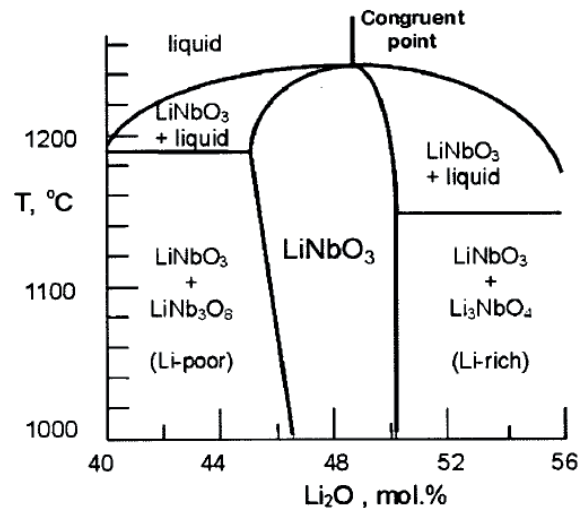


FIG. 1.2 – Diagramme de phase approximatif du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

Les cristaux de niobate de lithium ont une tendance forte à la non stoechiométrie et leur composition réelle présente un déficit en lithium qui est à l'origine de la présence de défauts intrinsèques dans le réseau cristallin. Ceci peut être expliqué par le fait que les liaisons des ions lithium présentent un caractère plus ionique que les liaisons des ions niobium. Les ions Li^+ sont donc moins liés au cristal que les ions Nb^{5+} . Les ions lithium peuvent migrer plus facilement lors de la croissance cristalline, ce qui entraîne un déficit de lithium dans le cristal synthétisé. La

composition peut être décrite par les formules :

$$R_j = \frac{[Li]}{[Nb]} \quad (1.1)$$

ou

$$X_j = \left(\frac{[Li]}{[Li] + [Nb]} \right) \times 100 \quad (1.2)$$

[Li] et [Nb] représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement et l'indice j vaut "m" ou "c", selon que l'on désigne les rapports des ions dans le bain (melt) ou dans le cristal respectivement. On utilisera principalement X_j qui s'exprime en mole % Li_2O ou mol%. La relation expérimentale entre X_m et X_c n'est pas linéaire (figure 1.3).

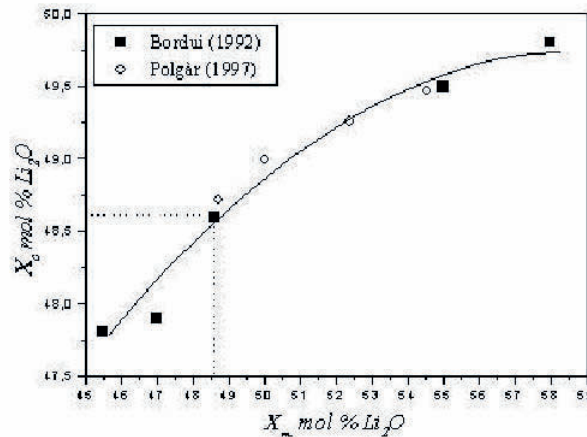


FIG. 1.3 – Relation entre le taux X dans le bain (X_m) et le taux X dans le cristal (X_c) [14]

Il existe deux compositions particulières :

- la composition congruente correspond au fait que $X_m = X_c$ et le rapport X_j est compris entre 48.35 et 48.68 mol% [15, 16, 17, 18] selon le mode de préparation.
- la composition stoechiométrique qui correspond à $X_c = 50$ mol% c'est-à-dire qu'il y a autant de lithium que de niobium dans le cristal.

1.2 Méthodes de croissance

Le niobate de lithium [19] est un matériau de synthèse qui n'existe pas dans la nature. Plusieurs méthodes de croissance existent pour fabriquer des cristaux de niobate de lithium. On peut obtenir une grande variété de composition de ces cristaux mais ceux de composition stoechiométrique sont encore difficiles à synthétiser.

1.2.1 La méthode Czochralski

Actuellement la majorité des cristaux disponibles dans le commerce est obtenue par la technique de tirage Czochralski (CZ) [20]. Cette méthode est assez facile à mettre en oeuvre, elle permet d'obtenir des monocristaux de bonne qualité et de grande taille. Pour synthétiser du niobate de lithium il faut mélanger dans le bain de départ les poudres Li_2CO_3 et Nb_2O_5 avec la réaction suivante :



Dans une atmosphère neutre (argon ou azote, pour éviter l'oxydation), une solidification, à partir d'un germe monocristallin de petite taille, est issue du matériau fondu à une température juste au-dessus du point de fusion, avec un gradient de température contrôlé. Le liquide se solidifie sur le germe en gardant la même organisation cristalline (épitaxie) ; ensuite on tire le germe vers le haut tout en le faisant tourner à vitesse très lente. Le cristal et le bain sont soumis à des rotations dans des sens opposés pour favoriser l'homogénéité du bain et éviter les gradients de température à l'interface cristal-bain. Après croissance, la boule est refroidie avant d'être découpée selon la forme et l'orientation désirées. Les conditions de croissance sont hautement critiques durant la croissance et le moindre changement dans le gradient thermique ou les chocs thermiques peuvent affecter considérablement le résultat. Les conditions nécessaires pour la production de cristaux de bonne qualité ont été suggérées par Prokhorov et Kuz'minov [21]. Ces conditions peuvent être finalement optimisées de sorte que des structures plus complexes peuvent être produites.

1.2.2 La technique HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth)

Cette méthode a été développée par K. Polgar et al. [18, 22]. Elle découle du constat que des propriétés inhabituelles sont observées dans des cristaux dopés avec 6 wt% de K_2O : ils ne

contiennent que très peu de potassium et leur composition est proche de la stoechiométrie [23]. La technique de croissance à partir d'un bain contenant du potassium devrait être considérée comme High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth (HTTSSG) plutôt qu'appelée "méthode Czochralski dopé K^+ ". En améliorant cette technique la composition des cristaux obtenus est la plus proche du ratio stoechiométrique $\frac{Li}{Nb} = 1$ obtenue jusqu'alors. Les composés sont mélangés dans un creuset en platine (Pt) $0.95 < \frac{[Li]}{[Nb]} < 1.0$; $0.20 < \frac{[K]}{[Nb]} < 0.38$ placés dans un four. Un procédé de chauffage particulier est appliqué. K. Polgar et al. ont montré que les ions potassium ne pénètrent pas dans le cristal.

1.2.3 La technique VTE (Vapor Transport Equilibration)

C'est une technique particulière [24, 25] qui utilise initialement un cristal de LN, généralement de composition congruente. Le cristal est placé à proximité d'une masse importante de poudre de LN riche en Li. Le tout est porté à haute température (1100°C environ). Se produisent alors des mécanismes de transport sous forme de vapeur et de diffusion à l'état solide, et le rapport $\frac{[Li]}{[Nb]}$ s'équilibre avec celui de la poudre. Cette technique permet d'élaborer des cristaux dans toute la gamme de composition, et en particulier des cristaux stoechiométriques. La taille de ce type de cristaux étant généralement de l'ordre du millimètre, la méthode VTE est plutôt utilisée dans la fabrication de substrats de LN stoechiométrique (wafers) en optique intégrée, pour les guides d'onde notamment.

1.2.4 Croissance de fibres cristallines

La croissance de cristaux sous forme de fibres cristallines est une méthode originale [26], en particulier la technique dérivée de celle de la goutte pendante (micro Pulling Down - μ PD) qui permet de tirer des fibres cristallines de grande longueur pour des diamètres allant de 300 microns au millimètre. Il a été également établi que la qualité cristalline de ces fibres est supérieure à celle des cristaux massifs issus des techniques traditionnelles (Czochralski, Bridgman) [27, 28], ainsi que la possibilité d'avoir un contrôle accru de la composition et du dopage au moment du tirage. Cette technique permet d'envisager la création de dispositifs intégrés à même le substrat, sans perte de signal liée à l'assemblage de dispositifs variés et de multiples interfaces entre les différents éléments fonctionnels. La géométrie radiale de la fibre cristalline, définie par la forme du capillaire du creuset utilisé lors du tirage, permet d'envisager la réalisation des diverses applications sans préparation lourde telle que la découpe ou le polissage.

1.3 Défauts cristallins

1.3.1 Structure des défauts intrinsèques

Les défauts ponctuels, dits intrinsèques, sont :

- les sites vacants du réseau ou lacunes
- les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau ou atomes interstitiels
- les antisites dans les cristaux binaires (atome A en site B ou inversement)

Pour le LN on définit les défauts intrinsèques comme étant des lacunes structurales (lacunes de Li ou lacune de Nb) ou des cations (Nb^{5+}) occupant des sites différents de leurs propres sites dans la structure idéale de LN. Le déficit en Li implique soit des lacunes de lithium soit des ions Nb en site Li (antisites Nb_{Li}) compensés électriquement par des lacunes de niobium ou des lacunes d'oxygène. Afin d'expliquer la structure des défauts intrinsèques dans les défauts de LN nominativement purs, trois modèles ont été proposés.

Le modèle des lacunes de Li_2O

Ce modèle a été proposé par Fay en 1968 [29]. Dans ce modèle la compensation électrique est assurée par des lacunes d'oxygène et de lithium. La structure de LN dans ce modèle est décrite par :



où \square_i représente les lacunes structurales.

L'introduction de ces lacunes dans la structure idéale engendre une diminution de la densité du matériau ainsi que du paramètre de maille. Lerner [30] a démontré par la suite à l'aide de mesures expérimentales de ces paramètres une totale contradiction avec ce modèle et il a donc proposé le modèle dit des lacunes de lithium (modèle de Lerner) exposé ci-dessous.

Le modèle de Lerner

Dans ce modèle l'équilibre des charges est assuré par la coexistence de lacunes de lithium et d'antisites de niobium que l'on note Nb_{Li} (niobium en site lithium). L'ion Nb a une charge de +5 et lorsqu'il est mis sur un site lithium (lithium qui a une charge de +1), il crée un excédent de charges de +4. Pour compenser ce Nb_{Li} il faut donc 4 lacunes de lithium pour un antisite. La

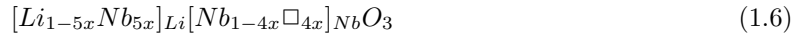
structure de LN dans ce modèle est donc décrite par la formule :



où \square_i représente les lacunes structurales et $x = \frac{2X_c-1}{4X_c-5}$. Pour un cristal congruent $X_c=48.6\%$ donc $x=0.0086$. La formule devient donc $Li_{0.957}Nb_{1.0086}O_3$.

Le modèle des lacunes de Nb

Ce modèle a été proposé par Peterson et Carneval [31] qui ont également considéré la présence de niobium en antisite, le surplus de charges est compensé par l'introduction de lacunes de niobium :



Ce modèle a été repris par Abrahams et Marsh [32] qui ont démontré sa validité par des mesures de rayons X.

La structure ilménite

Donnerberg [33] a démontré par des calculs théoriques que la présence de lacunes de Nb n'était pas favorable énergétiquement. Pour pallier cette contradiction avec les résultats d'Abrahams, Donnerberg a suggéré l'existence d'une structure ilménite dans certaines régions microscopiques de LN. La structure ilménite idéale proposé par Kumada [34] consiste en un arrangement de type $LiNb \square NbLi \square LiNb \square NbLi$. Ainsi les Nb en antisite et les lacunes de Nb dans le modèle d'Abrahams peuvent être interprétés comme des lacunes de Li dans des microstructures.

Le modèle d'Abdi

Dans un travail récent basé sur la spectroscopie Raman, Abdi [35] montre que les deux modèles des lacunes de Nb proposés par Peterson et Abrahams sont présents dans différentes gammes de composition de LN. Lorsque la composition s'enrichit en lithium ces deux modèles coexistent. En fait Abdi a proposé un modèle basé sur des mesures Raman où les vacances de lithium et de niobium sont prises en considération. Selon la nature des vacances existantes dans la composition, l'autre espèce de vacances devient rapidement dominante quand la concentration de Li augmente. Par conséquent, le modèle des lacunes de Li et le modèle des lacunes de Nb semblent être erronés puisqu'ils sont plutôt caractérisés par la dominance de vacances d'une des deux espèces. Dans la

figure 1.4 correspondant au modèle final d'antisites de Nb ceux-ci présentent une variation non monotone en fonction de la composition du cristal. Ce modèle montre que la structure des défauts de LN est gouvernée par la quantité d'antisites de Nb* et de vacances de Nb pour les compositions allant jusqu'à 49 % et qu'ensuite ce sont les antisites Nb* et les vacances de Li qui prédominent.

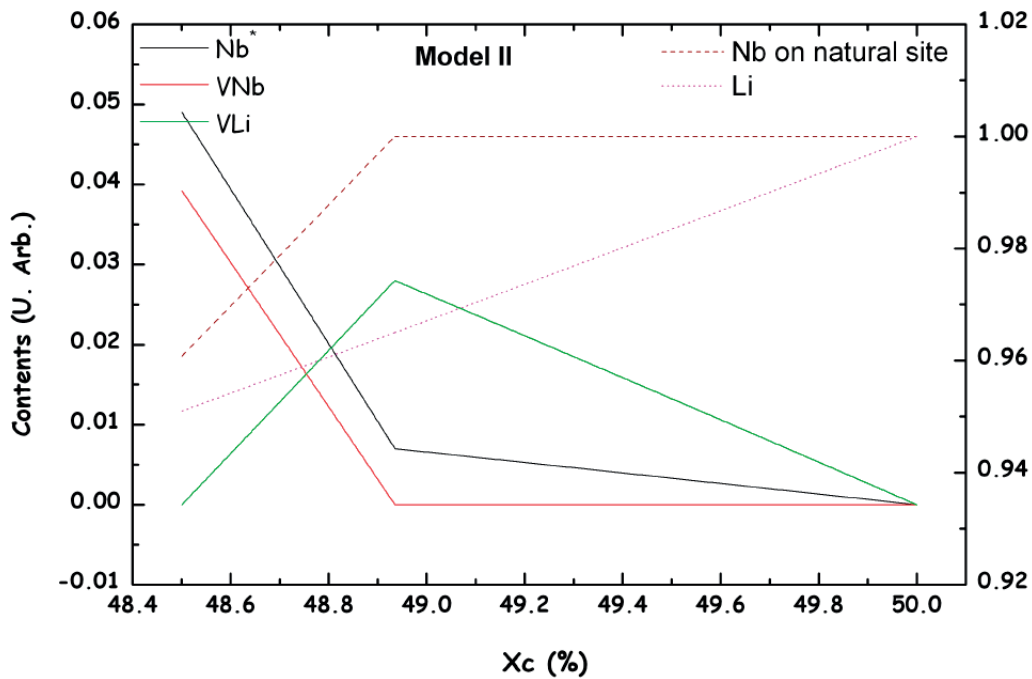


FIG. 1.4 – Dépendance de la teneur de défauts prédite à partir du modèle des lacunes de niobium [14].

1.3.2 Les défauts extrinsèques

Du fait de sa tendance à la non stoechiométrie, le niobate de lithium permet l'incorporation de dopants (introduction volontaire) ou impuretés (involontaire).

Les impuretés

Les cristaux de LN ne sont jamais purs. En effet, lors de leur croissance, des impuretés telles que Fe, Pb, Pt qui proviennent généralement des poudres de départ ou des creusets, peuvent s'incorporer dans le cristal. On les retrouve sous forme de traces (quelques ppm). Le fer par exemple est toujours présent dans les cristaux de LN et est à l'origine de l'effet photoréfractif comme nous le verrons par la suite. Parmi les impuretés, il faut aussi citer l'hydrogène qui forme des liaisons OH dans le cristal, à l'origine de certaines propriétés physiques dans LN comme

l'endommagement optique [36, 37] et la conductivité dans l'obscurité [38]. Il influe également sur la qualité de la diffusion du titane dans les guides d'ondes [39, 40] et sur la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique [41].

Le dopage

Le mécanisme dominant de la photoréfractivité dans LN est l'effet photovoltaïque (PV) massif. Par conséquent les propriétés PR de LN sont définies au premier abord par la présence d'ions actifs photovoltaïquement, appartenant à la catégorie des métaux de transition multi-charges, principalement Fe. Doper avec un quelconque ion PR entraîne l'apparition d'une large et forte bande dans le spectre visible d'absorption, responsable de la photoexcitation des électrons libres, ce qui est une condition nécessaire à la réalisation de la photoréfractivité. De nombreux dopages des cristaux de LN ont été réalisés avec des métaux de transition tels que Fe, Mn, Cu, Cr, etc. pour augmenter les propriétés photoréfractives décrites plus loin, mais également avec des terres rares telles que Nd, Ho, Tm, etc. L'impureté la plus active photovoltaïquement est le fer, qui a été intensivement étudié. En principe ces ions peuvent occuper n'importe lequel des trois sites disponibles de l'octaèdre (Li, Nb ou un octaèdre vide) ou même un site interstitiel. Comme les rayons de Nb^{5+} et Li^+ sont proches, à partir d'un raisonnement qualitatif on peut attendre l'incorporation des ions divalents (Fe^{2+} , Cu^{2+}) en site Li, des ions trivalents (Fe^{3+} , Cr^{3+}) équiprobablement en site Li et Nb (avec une possible auto-compensation de charge) et des ions tels que Ti^{4+} de façon dominante en site Nb. Cependant les ions sont localisés indépendamment de leur charge de façon dominante en Li.

Le dopage des cristaux s'effectue principalement en ajoutant les dopants sous forme d'oxyde au bain de la solution de départ. Un coefficient de distribution effectif K_{eff} a été déterminé pour définir le rapport entre les concentrations du dopant dans le cristal et dans le bain. Ce coefficient, constant sur certaines plages de concentration, dépend de la nature du dopant. Il est donné pour les dopants usuels dans la référence [42] et reporté dans le tableau 1.1, ainsi que leurs rayons ioniques.

Nature de l'ion	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ti^{4+}	Fe^{2+}	Li^+	Nb^{5+}	Nb^{4+}
Rayon ionique (pm)	66	74	72	51	64	63	68	74	68	70	69
K_{eff}	1.2	1.2	1.3	0.2	0.7	1.1	0.7				

TAB. 1.1 – Rayon ionique et coefficient de distribution effectif de quelques dopants et des ions du niobate de lithium.

Si au contraire on cherche à diminuer ces propriétés photoréfractives, dans le but d'améliorer

la stabilité optique de LN sous éclairage intense, en particulier de prévenir tout dommage optique, on va utiliser des impuretés résistantes au dommage optique telles que Mg, Zn, In, Sc, ainsi que Hf^{4+} et Zn^{4+} étudiés plus récemment. Le rôle principal de ces ions est de faire varier la quantité d'antisites Nb dans le cristal. La première fois qu'une possibilité de réduire le dommage optique tout en préservant la transparence du cristal a été découverte, il s'agissait du $\text{LiNbO}_3:\text{Mg}$ [43], qui a été étudié plus en détail par la suite [44, 45, 46]. Dans les cristaux $\text{LiNbO}_3:\text{Zn}$ une résistance accrue au dommage optique a été trouvée par Volk et al. [47, 48].

Les rayons ioniques des ions utilisés comme dopants ne sont pas très éloignés des rayons des ions Nb^{4+} , Nb^{5+} et Li^+ . Ils s'intègrent dans le réseau cristallin à leur place sans créer de grandes modifications dans celui-ci.

1.3.3 Méthodes de mesure de composition

Afin de caractériser et utiliser des cristaux dans des applications, il est nécessaire de déterminer la composition X_c dans le cristal. La mesure précise de la concentration en Li dans le cristal par analyses directes présente de nombreuses difficultés [20, 32]. C'est pourquoi des méthodes indirectes basées sur des changements des caractéristiques physiques des cristaux avec la variation de composition ont été utilisées. Ce sont des méthodes très précises pour déterminer X_c et ce sont les plus utilisées actuellement.

La composition du cristal ne dépend pas uniquement de la composition du bain, elle est aussi influencée par des paramètres de croissance, même si une recharge continue du bain est employée. La courbe obtenue pour une telle dépendance [49] peut être décrite par l'équation suivante :

$$X_c = 48.5 + 0.3436(X_m - 48.5) - 0.02897(X_m - 48.5)^2 \quad (1.7)$$

cette relation est valide pour $45 < X_m < 52$ mol% Li_2O (précision 0.3 mol%). Les paramètres empiriques sont liés aux paramètres de croissance.

Les principales techniques de détermination de la composition de LN sont :

- La mesure de la température de Curie
- La méthode diffraction des rayons X
- La méthode des indices de réfraction
- La méthode de la biréfringence
- **La mesure de la largeur à mi-hauteur** de la raie Raman à 153 cm^{-1} et 876 cm^{-1} :

C'est une méthode qui a été proposée par Schlarb et col. [50] qui ont montré que la largeur à mi-hauteur Γ des raies Raman à 153 cm^{-1} et 876 cm^{-1} dépend linéairement de la composition

du cristal étudié (précision de 0.05 mol%) :

Pour la raie à 153 cm^{-1} :

$$X_c = 53.03 - 0.4739\Gamma \quad (1.8)$$

Pour la raie à 876 cm^{-1} :

$$X_c = 53.29 - 0.1837\Gamma \quad (1.9)$$

Cette méthode a été reprise au laboratoire et à permis par exemple un étalonnage de cristaux purs [51, 52] tel que rapporté dans la thèse de Zhang [53] pour une longueur d'onde excitatrice de $\lambda = 633 \text{ nm}$ pour la raie à 153 cm^{-1} :

$$X_c = 51.01 - 0.196\Gamma \quad (1.10)$$

avec une précision de $0.03 \text{ mol}\%$ ¹. Cette méthode a également été utilisée avec une longueur d'onde excitatrice de 514 nm par Yun et al..

Il faut prêter attention que cette méthode nécessite un étalonnage et par conséquent les valeurs des constantes permettant de calculer X_c dépendent du spectromètre, de sa résolution et de la longueur d'onde du faisceau d'excitation.

– La méthode du bord d'absorption UV

Il existe d'autres méthodes pour déterminer la composition du niobate de lithium, comme la mesure de température d'accord de phase de génération de seconde harmonique, la mesure de largeur de bande OH à $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ et la diffraction des rayons X. La nature des échantillons utilisables avec les différentes méthodes est différente, par exemple la spectroscopie Raman est cependant la seule à pouvoir être utilisée sur des substrats et des guides d'ondes. 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. Les mesures d'absorption UV et les autres méthodes optiques nécessitent un waist du faisceau assez grand. Ni les rayons X, ni l'absorption UV ne permettent des mesures en surface et en volume. La spectroscopie Raman a l'avantage de permettre de déterminer la composition et l'inhomogénéité du cristal en 3D avec une bonne précision et une bonne résolution spatiale.

¹La relation dépend des conditions expérimentales : résolution du spectromètre, optiques utilisées, etc.

Chapitre 2

La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a été découverte en 1928 par Sir C.V. Raman (1888-1970), professeur de physique à l'université de Calcutta (Inde). Il remporte le prix Nobel de physique en 1930 pour son travail sur la dispersion de la lumière et la découverte de l'effet qui porte son nom.

2.1 Principe

La spectroscopie Raman s'appuie sur le phénomène de diffusion de la lumière. L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique avec les molécules de l'échantillon. Approximativement 1 sur 10 000 photons seront diffusés élastiquement par les molécules (sans changement d'énergie). On appelle cette diffusion la diffusion Rayleigh. Occasionnellement un photon sera diffusé inélastiquement (1 sur 100 000 000) avec une légère perte en énergie et changement de longueur d'onde correspondant à une transition vibrationnelle, c'est la diffusion Raman. Comme il s'agit d'un processus intrinsèquement très faible, des sources de lumière intense telles que les lasers sont nécessaires. Si on collecte cette lumière, on obtient un spectre Raman apportant de nombreuses informations sur le matériau, en particulier grâce aux fréquences et aux largeurs à mi-hauteur des modes observés.

Une onde vibrationnelle peut être décrite par une quasi-particule, le phonon, en analogie avec le photon pour l'onde électromagnétique. La loi de dispersion des phonons s'écrit $\omega = \omega(k)$ et donne lieu à deux types de phonons, les phonons optiques et les phonons acoustiques, selon leur fréquence. Ce sont les phonons optiques qui nous intéressent. En effet, au centre de la zone de Brillouin (figure 2.1), où $k \approx 0$ et $\lambda \approx \infty$, d'une part tous les atomes vibrent en phase, d'autre part la branche optique a une fréquence $\omega(0)$ positive et la branche acoustique une fréquence nulle. À l'opposé, en bord de zone, on a $k \approx \frac{\pi}{a}$ et $\lambda \approx 2a$, les ions vibrent en opposition de phase et la

α le tenseur de polarisabilité,

β le tenseur d'hyper-polarisabilité,

γ le tenseur de deuxième d'hyper-polarisabilité.

Le premier terme de l'équation 2.3 correspond à la diffusion Raman, le second à la diffusion hyper-Raman, etc.

Pour se limiter aux effet linéaires, on pose $\alpha \gg \beta \gg \gamma$, donc $\mu \approx \alpha E$, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z \\ \mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z \\ \mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z \end{cases} \quad (2.4)$$

Dans le cas d'une onde polarisée ou plane, on a $E_x = 0$ et μ_x, μ_y, μ_z peuvent être différents de zéro. la direction du dipôle induit est alors différente de celle du champ électrique. La polarisation de la lumière diffusée est différente de celle de la lumière excitatrice.

Le développement de la polarisabilité autour de la position d'équilibre s'écrit :

$$\alpha(u) = \alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial u} \right|_{u_0} u + \dots \quad (2.5)$$

$$\vec{\mu} = \left(\alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial u} \right|_{u_0} u \right) \vec{E} = (\alpha_0 + \alpha_1 u) \vec{E} \quad (2.6)$$

On a le champ incident $E = E_0 \cos(\omega_0 t)$ donc :

$$\vec{\mu} = \left(\alpha_0 + \left. \frac{\partial \alpha}{\partial u} \right|_{u_0} u \right) \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad (2.7)$$

2.2 Décomposition en représentations irréductibles et tenseurs Raman

Dans l'effet Raman, la diffusion d'un photon par le cristal est inélastique avec création ou annihilation d'un phonon. La conservation de l'énergie ainsi que de la quantité de mouvement (cf. figure 2.2) lors de l'interaction Raman conduisent à l'établissement de règles de sélection au

premier ordre :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_d \pm \hbar\Omega \quad (2.8)$$

et

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_d \pm \hbar\vec{K} \quad (2.9)$$

Où \vec{k}_i et ω_i caractérisent le photon incident, \vec{k}_d et ω_d le photon diffusé et, \vec{K} et Ω le phonon créé ou annihilé lors de la diffusion (Figure 2.2).

En fixant la direction des photons incidents mais aussi celle des photons diffusés (vers le détecteur), la configuration spatiale adoptée dans une expérience (diffusion à un angle de 90° ou retrodiffusion) impose ainsi la direction du vecteur d'onde \vec{K} du phonon dont la création ou l'annihilation induit la diffusion inélastique des photons.

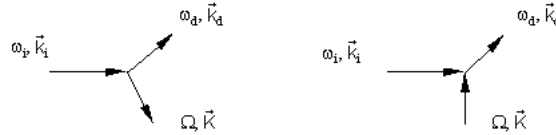


FIG. 2.2 – Diffusion Raman d'un photon avec émission (Stokes) ou absorption d'un phonon (anti-Stokes).

Dans le domaine du visible, les vecteurs d'onde des photons ont une norme comprise typiquement dans l'intervalle :

$$\frac{2\pi}{8 \times 10^{-7}} \approx 0.8 \times 10^7 m^{-1} < |\vec{k}_i| < \frac{2\pi}{4 \times 10^{-7}} \approx 1.5 \times 10^7 m^{-1} \quad (2.10)$$

D'un autre côté, la dimension de la première zone de Brillouin est de l'ordre de $\frac{\pi}{a}$, où a est le paramètre de maille du réseau cristallin, soit $10^{10} m^{-1}$. Par conséquent, seuls les phonons de vecteurs d'onde très proche du centre de la zone de Brillouin ($|\vec{k}_i| \ll \frac{\pi}{a}$) seront détectés par diffusion inélastique de la lumière. Ce résultat constitue une règle de sélection pour les phonons pouvant contribuer au processus de diffusion :

$$|\vec{k}_i - \vec{k}_d| = |\pm \vec{K}| \approx 0 \quad (2.11)$$

2.2. DÉCOMPOSITION EN REPRÉSENTATIONS IRRÉDUCTIBLES ET TENSEURS RAMAN21

On peut donc admettre que $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_d|$, et :

$$|\vec{K}| = 2|\vec{k}_i| \sin \frac{\phi}{2} \quad (2.12)$$

Ainsi, la relation 2.12 montre que seuls les phonons de centre de zone vont participer à la diffusion Raman au premier ordre (figure 2.3), avec ϕ l'angle entre \vec{k}_i et \vec{k}_d .

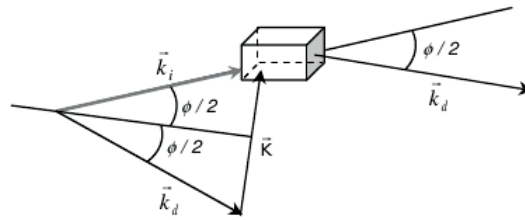


FIG. 2.3 – Relation entre les vecteurs d'onde des photons incident \vec{k}_i , diffusé \vec{k}_d et du phonon \vec{K} .

Le mécanisme de la diffusion peut être décrit, de façon très schématique, de la manière suivante : lors de l'excitation par le photon d'énergie $\hbar\omega_i$, la molécule transite dans un état virtuel et redescend sur un niveau réel (figure 2.4). On montre que seuls les niveaux $n - 1$, n et $n + 1$ sont possibles, ce qui amène à une diffusion de photons d'énergie $\hbar\omega_i$ (diffusion élastique Rayleigh), $\hbar(\omega_i - \Omega)$ (diffusion inélastique Raman Stokes) et $\hbar(\omega_i + \Omega)$ (diffusion inélastique Raman anti-Stokes). La diffusion Rayleigh est la plus probable, alors que les diffusions Stokes et anti-Stokes sont très peu favorisées.

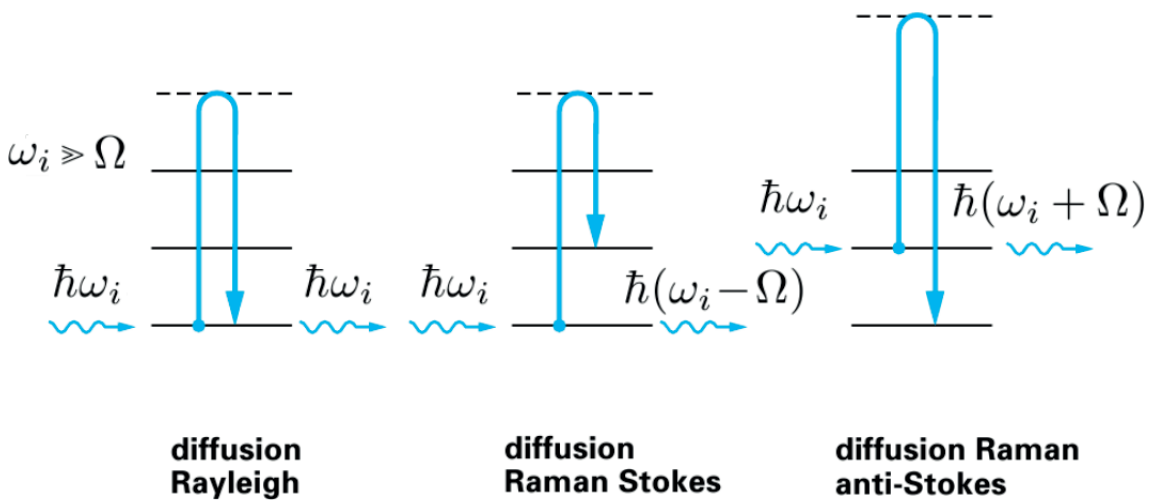


FIG. 2.4 – Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

D'après 2.6 on a :

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega_i t) \quad (2.13)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_i t) + \alpha_1 E_0 u_0 \cos(\omega_i t) \cos(\Omega t) \quad (2.14)$$

$$= \alpha_0 E_0 \cos(\omega_i t) + \frac{1}{2} \alpha_1 E_0 u_0 [\cos(\omega_i + \Omega)t + \cos(\omega_i - \Omega)t] \quad (2.15)$$

La diffusion Raman résulte d'une modulation du champ électrique incident par la molécule vibrante. Ce battement produit deux nouvelles fréquences $\omega_i + \Omega$ et $\omega_i - \Omega$. Le premier terme de l'équation 2.15 représente un dipôle oscillant à la fréquence du photon incident (diffusion Rayleigh). Le deuxième terme représente un dipôle oscillant correspondant à l'émission de photons de fréquences égales à $\omega_i + \Omega$ et $\omega_i - \Omega$ par création ou absorption (analogie avec la seconde quantification de la mécanique quantique) d'un phonon de fréquence Ω . Il est possible de décrire les processus de diffusion Raman dans un formalisme phénoménologique semblable à celui de la spectroscopie par modulation. Le phonon joue alors le rôle de la perturbation sinusoïdale extérieure appliquée au solide dans les techniques de modulation. L'effet Raman du second ordre provient du terme $\alpha_2 u^2$ dans l'expression de la polarisabilité. Les processus du second ordre font ainsi intervenir deux phonons (deux créations, deux destructions ou une création et une destruction).

2.2.1 Règles de sélection

L'intensité de la radiation diffusée peut être calculée à partir de la puissance moyenne rayonnée par le dipôle oscillant induit. Elle se met sous la forme :

$$I_R \propto |\vec{e}_i \cdot M_R \cdot \vec{e}_d|^2 \quad (2.16)$$

où \vec{e}_i est la polarisation de l'onde incidente, \vec{e}_d la polarisation de l'onde diffusée et M_R le tenseur Raman (tenseur de rang deux) qui représente la dépendance de la modulation de la polarisabilité :

$$M_R = \alpha_1 = \frac{\partial \alpha}{\partial u} \quad (2.17)$$

Les symétries du système ainsi que celles des modes de vibration imposent la forme du tenseur Raman. Par voie de conséquence, on a des extinctions dans le spectre pour certaines valeurs des polarisations \vec{e}_i et \vec{e}_d ce qui conduit à des règles de sélection Raman.

Un mode est par conséquent actif en Raman uniquement si $\left. \frac{\partial \alpha}{\partial u} \right|_{u_0} \neq 0$: ce sont les règles de

sélection.

Concernant la diffusion Stokes et anti-Stokes, l'intensité diffusée dépend de la population des niveaux impliqués. Cette population est définie à l'équilibre thermique et à la température T par le facteur de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (2.18)$$

où k_B est la constante de Boltzmann.

Pour un mode j de vibration, la dépendance de l'intensité Raman diffusée en des facteurs de population thermique différents, $n(\omega_j) + 1$ et $n(\omega_j)$ pour les processus Stokes et anti-Stokes respectivement, implique que les intensités correspondantes seront naturellement différentes, leur rapport étant déterminé par le facteur de Boltzmann :

$$\frac{I_{anti-Stokes}(\omega_j)}{I_{Stokes}(\omega_j)} = \frac{n(\omega_j)}{n(\omega_j) + 1} = e^{-\frac{\hbar\omega_j}{k_B T}} \quad (2.19)$$

On voit ici qu'il est théoriquement possible d'estimer la température de l'échantillon par le simple calcul du rapport des intensités Stokes et anti-Stokes à une fréquence ω_j donnée.

Plus particulièrement, l'intensité d'une raie Raman va nous renseigner sur la concentration, la position des raies sur les espèces chimiques et les symétries présentes dans le matériau. Un décalage de cette position (fréquence) renseigne sur un état de contrainte, ou de température, et la largeur à mi-hauteur témoigne du désordre structural. On peut également connaître l'orientation, la polarisation, l'hétérogénéité d'un matériau. Cette information est qualitative et quantitative. On peut donc extraire beaucoup d'informations d'un spectre Raman. De plus un des avantages de la technique Raman est qu'elle ne nécessite pas de préparation spécifique des échantillons, pas de taille. Un simple polissage pour les cristaux de niobate de lithium suffit. Le micro-Raman est de plus une sonde locale, grâce au microscope qui permet de focaliser la lumière incidente en un point et de mesurer avec une résolution spatiale de $1\mu\text{m}$.

Les deux montages utilisés en général sont les montages en rétrodiffusion et à 90° , qui sont tout simplement les plus faciles à mettre en oeuvre, et dont l'interprétation est la plus aisée également. Un montage en rétrodiffusion signifie que la lumière diffusée que l'on récolte est celle qui se propage dans la même direction que la lumière incidente, mais en sens inverse. Dans un montage à 90° , on va

illuminer le matériau dans une direction, et récolter la lumière diffusée perpendiculairement. Pour identifier les différentes configurations Raman on utilise la notation de Porto, qui est constituée de 4 lettres, dont deux entre parenthèse comme par exemple $X(YZ)Y$. La première lettre correspond à la direction selon laquelle se propage le faisceau incident, et la seconde sa direction de polarisation. La troisième lettre indique la direction de polarisation du rayon diffusé émergent dans la direction observée, et la dernière lettre indique la direction selon laquelle on observe la diffusion.

2.2.2 Théorie des groupes appliquée au niobate de lithium

Quand des molécules plus complexes que H_2O ou CO_2 sont étudiées par spectroscopie Raman, une méthode est nécessaire pour classifier les vibrations fondamentales. Heureusement, quelques molécules possèdent des propriétés de symétrie ce qui permet de les classer dans des groupes ponctuels de symétrie en utilisant la théorie des groupes.

Un groupe ponctuel de symétrie est un ensemble d'éléments de symétrie (tels que le centre d'inversion, les plans de réflexion, les axes de rotation, ... etc). Les molécules qui ont le même ensemble d'éléments de symétrie font partie du même groupe ponctuel de symétrie (ex : H_2O appartient au groupe C_{2v}).

Quand on a déterminé le groupe ponctuel de symétrie auquel appartient une molécule, les tables de caractères sont utilisées pour marquer les modes fondamentaux de vibration selon leur symétrie.

Une table de caractères regroupe tous les éléments de symétrie d'un groupe ponctuel de symétrie et permettent de prédire l'activité Raman des modes fondamentaux de vibration. En effet les tables de caractères de chaque groupe ponctuel relient les représentations irréductibles ou espèces de symétrie (Γ_i) du groupe à ses classes d'opérations de symétrie (j). Ces représentations irréductibles sont symbolisées par les lettres A, B, E et F (ou T) d'après la nomenclature proposée par Tanabe et Sugano.

Cas du niobate de lithium

Pour le niobate de lithium, qui appartient au groupe C_{3v} , la théorie des groupes nous donne la représentation irréductible Γ suivante :

$$\Gamma = 4A_1(Z) + 9E(X) + 9E(Y) + 5A_2 \quad (2.20)$$

Cette décomposition fournit le nombre de modes et leur symétrie. La lettre entre parenthèses

fournit la direction du mouvement associé au mode. Les modes A_2 sont inactifs en Raman. La maille unitaire primitive du niobate de lithium contient 10 atomes, donnant 30 degrés de liberté. Ils sont associés aux modes de phonons optiques, en plus des trois modes de phonons acoustiques. On retrouve bien 27 modes optiques dans l'équation 2.20 comme attendu. Comme uniquement les 4 modes A_1 et les 9 modes E doublement dégénérés sont actifs, on peut attendre un total de seulement 13 modes de phonons dans les spectres Raman.

Un mode est transverse optique (TO) dans le cas où la direction de polarisation des modes est perpendiculaire à la direction de propagation et longitudinal optique (LO) dans le cas où la direction de polarisation des modes est parallèle à la direction de propagation. On peut distinguer des fréquences de phonon différentes selon le caractère TO ou LO du phonon car les champs électrostatiques de longue portée dans un cristal ionique séparent l'énergie des modes LO et TO. Il est donc possible d'observer 26 raies Raman dans le niobate de lithium. Toutefois, le nombre de modes observés va dépendre de l'orientation du cristal par rapport au spectromètre et aux directions de polarisation de la lumière incidente et diffusée.

À chaque mode de symétrie est associé un tenseur Raman :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \quad (2.21)$$

$$E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.22)$$

$$E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix} \quad (2.23)$$

où les composantes a, b, c et d représentent des dérivées de polarisabilité $\frac{\partial \alpha}{\partial u}$.

A partir de ces tenseurs, l'intensité Raman s'écrit :

$$I_R \propto |\vec{e}_i \cdot [\vec{e}_x \cdot E(X) + \vec{e}_y \cdot E(Y) + \vec{e}_z \cdot A_1(Z)] \cdot \vec{e}_d|^2 \quad (2.24)$$

où \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z sont les composantes de la polarisation du phonon et qui combinées à $4A_1(Z)$, $9E(X)$ et $9E(Y)$ vont donner les éléments a, b, c, d des tenseurs Raman. Les règles de sélection pour un cristal de LN sont représentées dans les tableaux 2.1 et 2.2. Dans la configuration à 90° on voit apparaître des quasi-modes : les phonons ne sont pas purement de symétrie A_1 ou E, et ont des fréquences intermédiaires entre celles des phonons TO et LO.

Configuration	Modes attendus selon les règles de sélection
X(YY)X	$A_1(a)[TO]+E(-c)[TO]$
X(YZ)X	$E(d)[TO]$
X(ZY)X	$E(d)[TO]$
X(ZZ)X	$A_1(b)[TO]$
Y(XX)Y	$A_1(a)[TO]+E(c)[LO]$
Y(XZ)Y	$E(d)[TO]$
Y(ZX)Y	$E(d)[TO]$
Y(ZZ)Y	$A_1(b)[TO]$
Z(YX)Z	$E(c)[TO]$
Z(XY)Z	$E(c)[TO]$
Z(XX)Z	$A_1(a)[LO]+E(c)[TO]$
Z(YY)Z	$A_1(a)[LO]+E(-c)[TO]$

TAB. 2.1 – Modes attendus selon les règles de sélection en retrodiffusion

Configuration	Modes attendus selon les règles de sélection
X(ZZ)Y	$A_1(b)[TO]$
X(ZX)Y	$E(d)[TO+LO]$
X(YZ)Y	$E(d)[TO+LO]$
X(YX)Y	$E(c)[TO+LO]$
X(ZY)Z	$E(d)[TO]$
X(ZX)Z	Quasi-modes
X(YY)Z	$E(-c)[TO] + \text{Quasi-modes}$
X(YX)Z	Quasi-modes
Z(XZ)Y	$E(d)[TO]$
Z(YX)Y	$E(c)[TO]$
Z(YZ)Y	Quasi-modes
Z(XX)Y	Quasi-modes

TAB. 2.2 – Modes attendus selon les règles de sélection en diffusion à 90°

2.3 Montage en retrodiffusion

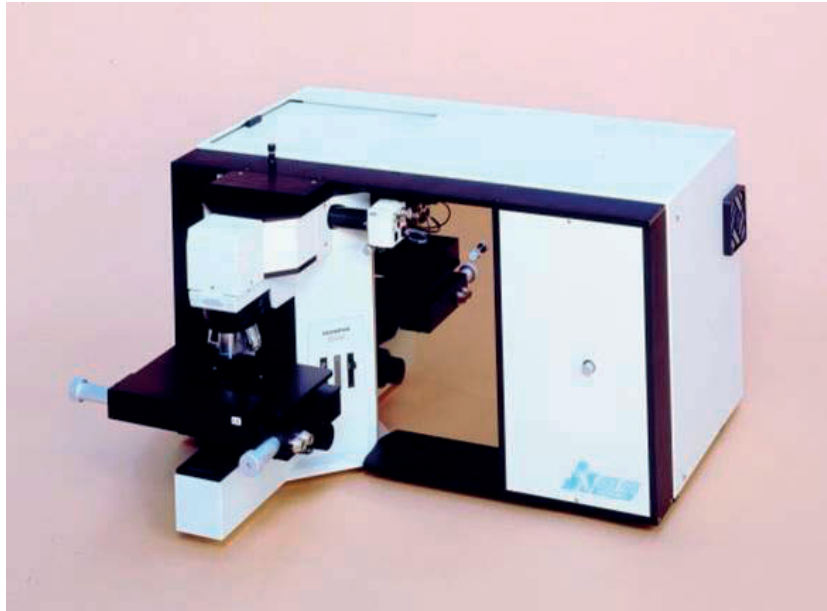


FIG. 2.5 – Spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon

Le spectromètre utilisé [54, 55, 56, 57] est un LabRam 010 Horiba Jobin Yvon 2.5 équipé d'une caméra CCD, de filtres Notch adaptés aux trois sources laser disponibles : 785 nm (infrarouge - diode), 632.8 nm (rouge - hélium-néon), 514 nm (vert - argon) et d'un microscope confocal ce qui permet l'analyse au point focal.

Il permet d'effectuer des mesures Raman en retrodiffusion, c'est à dire que l'excitation et la collecte s'effectuent grâce au même objectif de microscope. Cette configuration, ainsi que la configuration à 90°, ont été choisies pour des raisons pratiques de montage comme d'interprétation tel qu'expliqué en 2.2.1.

Il s'agit d'un système Raman intégré dont le microscope, qui permet de focaliser le faisceau laser sur la zone à analyser, est couplé confocalemment à un spectrographe de longueur focale 300 mm. Le spectromètre est constitué d'un réseau et disperse la lumière en intervalles de longueur d'onde. Il est équipé d'un détecteur multicanal CCD (Charged Coupled Device) qui comptabilise simultanément les photons diffusés pour chacun des intervalles de longueur d'onde. Ce détecteur amplifie et convertit le signal lumineux en signal électrique. La partie électronique du détecteur est refroidie par une platine Peltier. La gamme dynamique du CCD est de 15 ou 16 bits (échantillonnage

de l'information vers l'ordinateur) de dimension 1024x256 pixels sachant que la longueur d'un pixel est de 27 μm . Le spectromètre est équipé en standard d'une source laser He-Ne interne montée à l'arrière de l'instrument. Il émet à une longueur d'onde de 632.815 nm précisément, à une puissance maximale de 9 mW. Une entrée placée à l'arrière de l'instrument permet l'utilisation d'un autre laser, tel que le laser Argon (514.5 nm) pouvant fournir une puissance allant jusqu'à 50 mW, ou la diode laser (785 nm) pour une puissance maximale de sortie d'environ 100 mW. Le laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope, induisant une tache lumineuse d'un diamètre moyen d'environ 1 μm pour un objectif de grandissement x100 à la longueur d'onde 632.815 nm (cf. tableau 2.5). Pour cette longueur d'onde, la résolution spectrale est d'environ 1 cm^{-1} (cf. tableau 2.3) en utilisant le réseau 1800 tr/mm. L'autre réseau disponible est de résolution plus faible, il dispose seulement de 950 tr/mm. Le spectromètre est équipé d'un filtre interférentiel Notch (coupe-bande) pour chaque longueur d'onde, il permet d'éliminer la longueur d'onde de la radiation excitatrice (raie Rayleigh) en fonction de l'angle d'incidence de la lumière diffusée et la diffusion Raman est totalement transmise à travers ce filtre vers le trou (diaphragme) confocal ajustable entre 0 et 1000 μm et la fente d'entrée du spectromètre ajustable de la même manière. Pour moduler la puissance de l'excitation, il est possible d'intercaler devant le laser une série de filtres de différentes densités (0.3, 0.6, 1, 2, 3 et 4) selon la puissance désirée. Une caméra CCD permet de visualiser les échantillons positionnés sur la platine du montage. Les objectifs utilisés pour les repérages et la focalisation sur l'échantillon ont des grandissements de x10, x50 courte et longue focale, et x100. La puissance de l'onde excitatrice dépend d'une part de la focalisation et d'autre part du filtre de densité mis en place lors de l'analyse.

Le tableau 2.3 donne les résolutions spectrales des deux réseaux disponibles pour les deux longueurs d'ondes 514 et 633 nm [54] :

	632.815 nm	514.5 nm
1800 tr/mm	1.1	1.8
950 tr/mm	3.3	5.2

TAB. 2.3 – Résolutions spectrales en cm^{-1} associées aux réseaux de diffraction disponibles sur le montage expérimental selon la longueur d'onde

La coordonnée d'un spectre Raman s'exprime en nm ou plus habituellement en cm^{-1} . La conversion s'effectue comme suit [54] :

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda[\text{nm}]} \quad (2.25)$$

$$\Delta\nu[\text{cm}^{-1}] = \frac{10^7}{\lambda^2[\text{nm}]} \cdot \Delta\lambda[\text{nm}] \quad (2.26)$$

On a donc pour 1 cm^{-1} et $\lambda \sim 10^3 \text{ nm}$:

$$\frac{10^7}{(10^3)^2 [nm]} \cdot \Delta\lambda [nm] = 1 [cm^{-1}] \quad (2.27)$$

$$\Delta\lambda [nm] = 0.1 [nm] \quad (2.28)$$

Un forte dépendance non linéaire $\frac{1}{\lambda^2}$ est observée, la dispersion en nombre d'onde varie avec la longueur d'onde. Entre 400 et 700 nm (plage des longueurs d'onde du visible) la dispersion diminue d'un facteur 4 [54]. La résolution spectrale dépend de la dispersion mais aussi des largeurs des fentes d'entrée et de sortie du spectrographe.

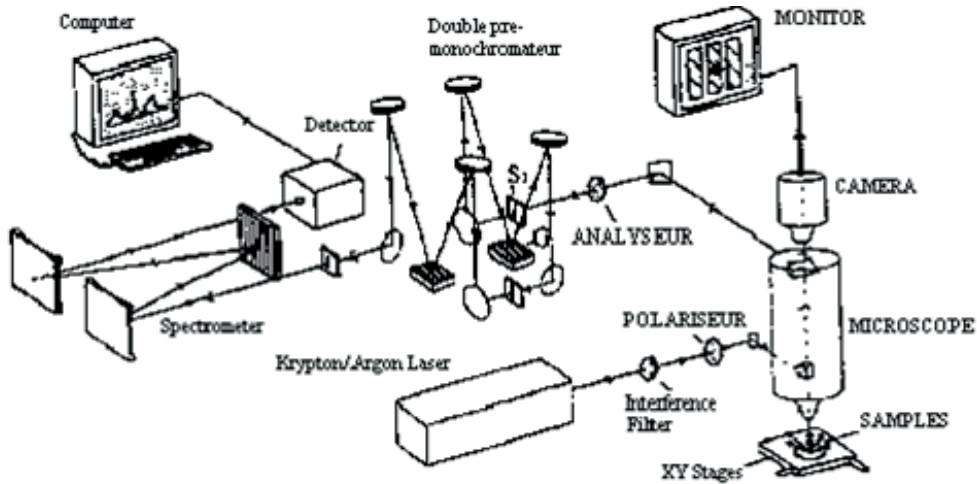


Fig. 5 – Schéma représentant la configuration « micro » utilisant un microscope

FIG. 2.6 – Schéma du spectromètre Raman

2.3.1 Confocalité

Principe

Les avantages d'un spectromètre confocal sont la résolution latérale et en profondeur ainsi que l'élimination de lumière parasite d'origine extérieure au volume focal. Coupler la spectroscopie Raman et l'imagerie confocale permet d'accroître l'applicabilité de la spectroscopie Raman. La taille limite d'observation est de quelques microns.

Il est important de bien connaître et d'optimiser les conditions de résolution du spectromètre Raman [58]. Pour cela il existe deux approches, géométrique et théorique qui permettent de mieux rendre compte des observations expérimentales de cartographie en surface et en volume. Un travail

important de mesure, simulation numérique et de modélisation a été réalisé au laboratoire [59]. Sachant que l'intensité de la diffusion Raman [60] est proportionnelle à la concentration des espèces diffusantes et qu'elle dépend du faisceau laser incident, de très petites quantités d'échantillon sont nécessaires. En effet le volume à partir duquel la diffusion Raman est produite est déterminé par les dimensions du cylindre dans lequel on focalise un faisceau laser, et l'acquisition se fait par un système confocal [61].

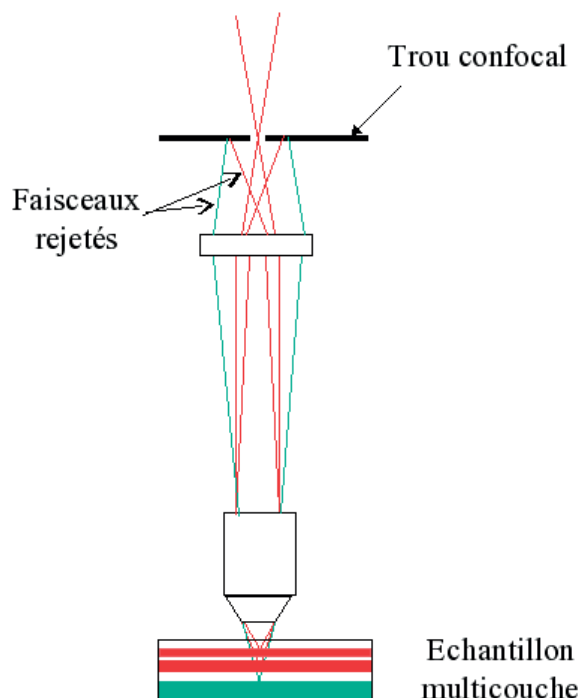


FIG. 2.7 – Principe de la microscopie confocale

Un développement relativement récent des techniques de microsonde Raman résulte de l'application de la microanalyse confocale, ce qui a largement contribué à l'amélioration de la résolution spatiale. Un microscope classique, dans lequel tout le champ observé est illuminé, souffre d'une faible résolution axiale qui ne permet pas la discrimination en profondeur des images des différents plans d'un objet épais [62]. Le principe du microscope confocal consiste à éclairer ponctuellement l'échantillon à partir d'une source laser et à effectuer un filtrage spatial du signal provenant de l'échantillon par un diaphragme de très petit diamètre placé dans le plan image du microscope, là où se forme l'image agrandie de l'échantillon (ouverture confocale). Le choix de l'ouverture confocale (qui définit la résolution spatiale) passe par un compromis visant à éviter les pertes éventuelles en information locale tout en gardant la résolution spatiale la plus importante possible [62, 63].

Le principe de la microscopie Raman confocale est illustré en figure 2.8 [64]. Dans le centre de la figure, la lumière Raman diffusée est collectée par le microscope partant du plan où le faisceau laser est focalisé. Cette lumière Raman diffusée sera refocalisée à travers le trou confocal dans le plan conjugué à l'échantillon et sera détectée efficacement par le photodétecteur (qui inclut le spectrographe Raman). A droite (ou à gauche) de la figure, la lumière Raman est générée à partir du matériau au-dessus (ou en-dessous) du plan de focalisation (avec une distance égale à $\pm\Delta z$), même si on sait que le faisceau laser n'est pas focalisé en ce plan. Néanmoins, sa détectivité est diminuée parce que le signal ne va pas être transmis dans sa totalité par le trou confocal conjugué. Notons que si l'échantillon est opaque, le faisceau laser ne va pas pénétrer en dessous du plan de focalisation, et le signal lumineux sera issu de la surface de l'échantillon. Ce signal ne sera généré que dans le matériau de la surface de l'échantillon (figure 2.8). Le haut de la figure montre le comportement du signal détecté comme fonction de la distance à partir du plan de focalisation.

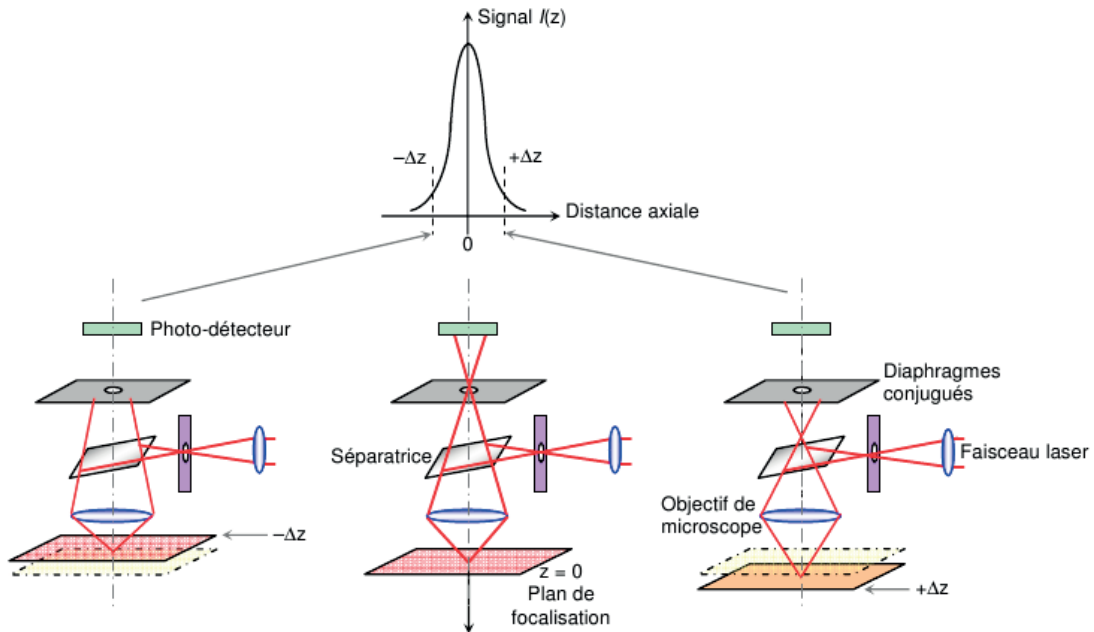


FIG. 2.8 – Microscope confocal à laser : influence de la position de l'échantillon sur le signal du photodétecteur [64]

La caractérisation de volume d'échantillons avec des dimensions microscopiques (cas de microstructures) requiert une attention particulière dans la mise en oeuvre d'une caractérisation par microscopie Raman. Il existe deux volumes qui sont significatifs : le volume de focalisation défini par le faisceau laser focalisé et le volume de diffusion défini par les optiques de collection du microscope Raman. Pour avoir la plus grande résolution sans perte d'intensité, ces deux vo-

lumes doivent avoir les mêmes dimensions et peuvent être superposés pour des analyses proches du dioptre air/échantillon. Un objectif de microscope de bonne qualité va pouvoir focaliser un faisceau laser avec un profil d'intensité gaussienne (figure 2.9 [65]) vers le waist du faisceau limité en diffraction, de diamètre T . La profondeur de focalisation L peut être prise comme la distance entre les points, de part et d'autre du plan de focalisation, où l'intensité du faisceau chute de 0.5 de sa valeur maximale [54]. L'élimination, grâce au filtrage spatial, de la lumière provenant des régions de l'échantillon situées au-dessus ou en dessous de la zone focale permet une information locale plus précise, donc un accroissement considérable d'un contraste qui devrait ainsi être mieux localisé. La rejection de la fluorescence de la matrice est également très efficace puisque seule la région voisine du point d'analyse contribue au signal et non les zones situées de part et d'autre du plan focal et donc de "netteté de l'objectif". La profondeur sondée dépend, en particulier, de l'ouverture numérique (ON) (figure 2.10 [54]) de l'objectif utilisé. ON est donné par :

$$NA = n \cdot \sin(\alpha) \quad (2.29)$$

Les ouvertures numériques des objectifs disponibles sur le LabRAM sont : ON = 0.9 (pour l'objectif x100), ON = 0.5 et 0.75 (pour les objectifs x50 courte et longue focale), ON = 0.25 (pour l'objectif x10).

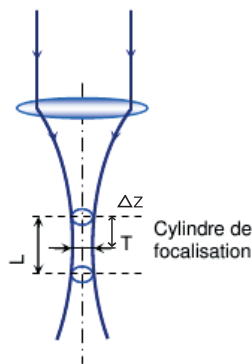


FIG. 2.9 – Géométrie classique d'un faisceau laser gaussien [65]

Aujourd'hui, les installations de spectrométrie Raman ne sont plus uniquement limitées à l'obtention de spectres de diffusion mais permettent aussi de dresser des cartes en deux ou trois dimensions [66], caractéristiques des espèces chimiques présentes dans l'échantillon avec un pouvoir séparateur de quelques centaines de nanomètres [65, 67, 66].

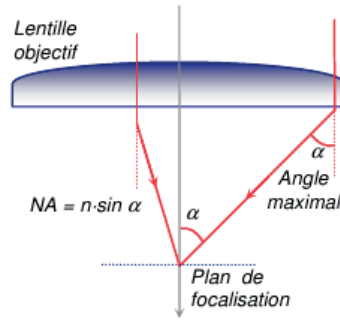


FIG. 2.10 – Ouverture numérique (NA) d’un objectif en microscopie optique, où α est l’angle sous lequel le diamètre de l’objectif est vu depuis le point de focalisation.

Un modèle généralisé de calcul des fonctions de dispersion dans les plans focal et de détection a été développé récemment au laboratoire afin de mieux comprendre et de quantifier les résultats obtenus avec les techniques optiques confocales standard [59, 68].

Résolution spatiale

Tous les microscopes optiques sont limités par des facteurs physiques fondamentaux dans leur résolution. Dans un système optique parfait, la résolution est limitée par l’ouverture numérique des composantes optiques, la longueur d’onde de la lumière incidente et détectée, ainsi que l’indice de réfraction du milieu à travers lequel la lumière se propage. Le concept de la résolution est inséparable du contraste, et est défini comme la séparation minimale entre deux points observés de l’intensité focalisée. En réalité, le contraste est déterminé par le nombre de photons collectés à partir du spécimen étudié, l’intervalle dynamique du signal, les aberrations optiques du système de visualisation, et le nombre d’éléments (pixels) constituant une image par unité de surface. Les aberrations des lentilles qui affectent la performance d’un objectif (résolution) peuvent être divisées en deux catégories, celles dites achromatiques (invariables avec la longueur d’onde) et chromatiques (qui dépendent de la longueur d’onde). Mais, dans le but de quantifier la résolution, le concept de contraste est employé, et les problèmes d’aberration ne seront pas discutés. Il est défini pour deux objets identiques comme la différence entre leurs intensités maximale et minimale par rapport à l’espace compris entre eux. La largeur à mi-hauteur du profil d’intensité va dépendre de l’ouverture numérique de l’objectif et des dimensions de l’ouverture confocale [69]. Dans l’analyse de Wilson cité par [70], une étude sur les résolutions latérale et axiale d’un microscope confocal montrent une amélioration par rapport à un microscope conventionnel. En lumière réfléchie, chaque point de l’image a une intensité :

où $v = \frac{2\pi}{\lambda} r \sin \alpha$ est une distance normalisée perpendiculaire à l’axe optique, J_1 est la fonction

	Résolution latérale	résolution axiale
Microscope conventionnel	$(\frac{2J_1(v)}{v})^2$	$(\frac{\sin(\frac{u}{4})}{\frac{u}{4}})^2$
Microscope confocal	$(\frac{2J_1(v)}{v})^4$	$(\frac{\sin(\frac{u}{4})}{\frac{u}{4}})^4$

TAB. 2.4 – Résolution latérale et axiale en fonction du type de microscope.

de Bessel de type 1 et d'ordre 1, et $u = \frac{8\pi}{\lambda} z \sin \frac{\alpha}{2}$ est une distance normalisée partant du plan de focalisation pour l'objectif du microscope. Les variables r et z sont les coordonnées cylindriques. Pour le cas d'un microscope confocal, l'image est améliorée d'un facteur 1.4. Avec un microscope confocal, la résolution est 40 % meilleure que dans le cas d'un microscope conventionnel [70, 71, 72, 73]. Il est intéressant de noter que pour les applications nécessitant une analyse en profondeur, la plus petite marge de mise au point ou bien la résolution verticale (axiale) est obtenue pour l'objectif de plus forte ouverture numérique. Un faisceau laser focalisé (figure 2.9) par un objectif va avoir un diamètre de faisceau décrit par quelque chose entre une gaussienne focalisée (lorsque le diamètre de la lentille est très grand par rapport au diamètre du faisceau) et un petit disque (où le faisceau d'intensité uniforme remplit une lentille : cas retenu pour notre étude, cf. tableau 2.5). Les expressions de ces quantités, à l'air libre, sont respectivement [54] :

$$T_a = 2w_0 = \frac{4\lambda}{\pi ON} \quad (2.30)$$

$$T_b = 2w_0 = 1.22 \frac{\lambda}{ON} \quad (2.31)$$

où w_0 est le waist du faisceau laser au premier mode, λ est la longueur d'onde. Même si ces deux expressions décrivent des conditions différentes, les valeurs produites par les deux équations sont assez similaires. La résolution axiale (cf. figure 2.9) est couramment exprimée, pour la configuration confocale, par :

$$L = 2\Delta z = 1.4 \frac{\lambda n}{ON} \quad (2.32)$$

où n est l'indice de réfraction du milieu d'immersion. Si l'on veut obtenir une haute résolution spatiale (ce qui signifie de petites dimensions du faisceau excitateur), une optique à grande ouverture numérique est requise. Finalement, lorsque ce petit spot issu de la lumière Raman est collecté, il est imagé sur la fente d'entrée. La taille de l'image peut être inférieure à 100 μm . Ceci signifie que toute la lumière collectée passe vers le détecteur si la taille de la fente d'entrée du

monochromateur est supérieure ou égal à 100 μm . Le résultat final de l'utilisation des optiques à grandes ouvertures numériques pour obtenir des micro-spots dépend des efficacités de collection et de la densité de la lumière diffusée dans le spectrographe. Le tableau 2.5 illustre quelques valeurs de la résolution latérale obtenue par l'équation 2.31 :

	Objectif x100 ON=0.9	Objectif x50 ON=0.75	Objectif x10 ON=0.25
$\lambda=514.5 \text{ nm}$	0.697 μm	0.837 μm	2.511 μm
$\lambda=632.815 \text{ nm}$	0.858 μm	1.029 μm	3.088 μm
$\lambda=785 \text{ nm}$	1.064 μm	1.277 μm	3.831 μm

TAB. 2.5 – Résolutions latérales usuelles (diamètres T du spot laser) en espace libre pour différents objectifs et différentes longueurs d'ondes.

2.4 Montage à 90°

Pour pouvoir comparer nos mesures à des mesures antérieures réalisées par R. Mouras nous avons adapté au spectromètre Raman Labram un montage original à 90°. Ce montage permet d'effectuer des mesures Raman confocales dans la configuration à 90°. Il est représenté dans les figures 2.11 et 2.12.

Cette configuration permet d'exciter l'échantillon dans une direction, et de collecter la diffusion Raman dans la direction perpendiculaire à l'excitation.

Le montage se positionne au niveau du porte-échantillon du Labram, sous l'objectif de microscope. Il comprend un laser 633 nm, et on peut également y adapter un laser 532 nm. Le faisceau peut être polarisé dans la direction voulue grâce à une lame demi-onde. Un porte-échantillon avec déplacement XYZ permet de focaliser le laser sur l'échantillon à l'endroit que l'on souhaite. Un objectif x50 longue focale permet de focaliser le rayon excitateur sur l'échantillon, et un objectif x10 ou x50 longue focale peuvent être utilisés pour la collecte de la lumière diffusée à 90° au niveau du Labram. On utilise des objectifs longue focale pour des raisons d'encombrement. Concernant la collecte de la diffusion Raman, elle se fait de la même manière qu'en retrodiffusion via le Labram.



FIG. 2.11 – Montage micro-Raman à 90° adapté sur le spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon, vue large.

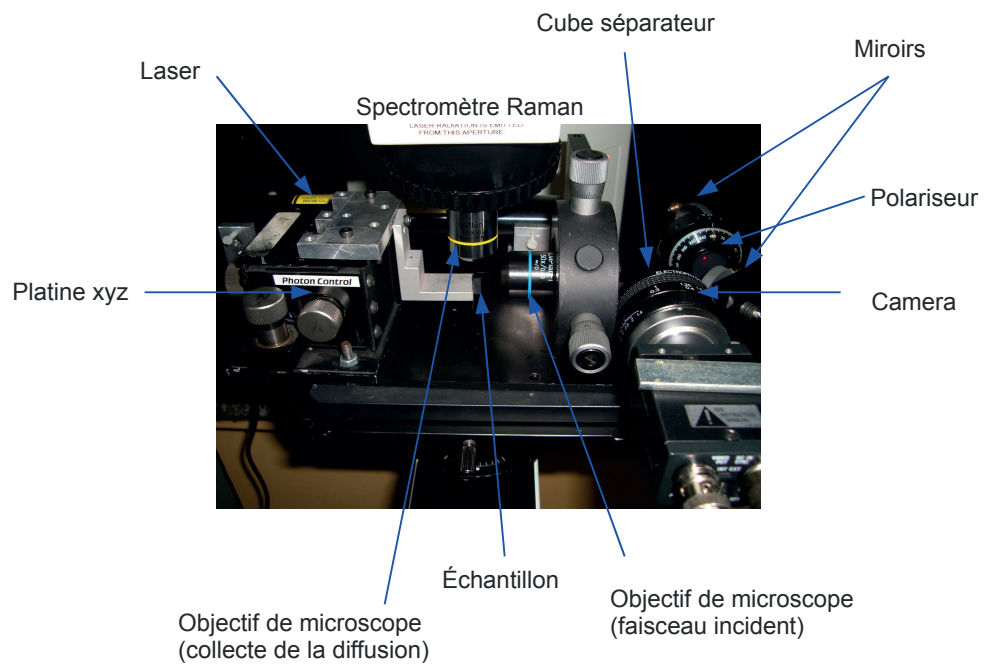


FIG. 2.12 – Montage micro-Raman à 90° adapté sur le spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon, vue rapprochée.

Chapitre 3

L'effet photoréfractif

Dans ce chapitre nous allons exposer le principe de l'effet photoréfractif, donner les modèles qui décrivent le phénomène et aborder le lien entre absorption et photoréfractivité.

3.1 Principe

L'effet photoréfractif (PR), dans un premier temps considéré comme un inconvénient (dommage optique, dégradation des performances des systèmes optiques intégrés) est maintenant exploité pour le stockage de données optique ou encore l'holographie dynamique. Il permet en effet de modifier l'indice de réfraction, et peut être utilisé pour le mélange d'ondes qui a un intérêt considérable pour le développement de composants optiques non linéaires [8].

Il est la combinaison de deux phénomènes physiques, la photoconductivité et l'effet électro-optique. Lorsqu'on éclaire une partie d'un cristal de niobate de lithium, ou de tout autre matériau photoréfractif, on constitue à la surface de celui-ci une figure d'éclairement. Une fois cette figure d'éclairement établie, des charges libres sont alors générées par photoexcitation de site (Figure 3.1). La photoconductivité est responsable d'une redistribution des charges dans un piège profond sous éclairage non uniforme conduisant à la création d'un champ de charge d'espace. L'effet électro-optique transforme ce champ de charge d'espace en variation d'indice.

Les porteurs de charge libres se déplacent grâce à la dérive, l'effet photovoltaïque massif et la diffusion. Les courants correspondants sont notés j_{drift} , j_{phv} et j_{diff} et le courant total :

$$j = j_{drift} + j_{phv} + j_{diff} \quad (3.1)$$

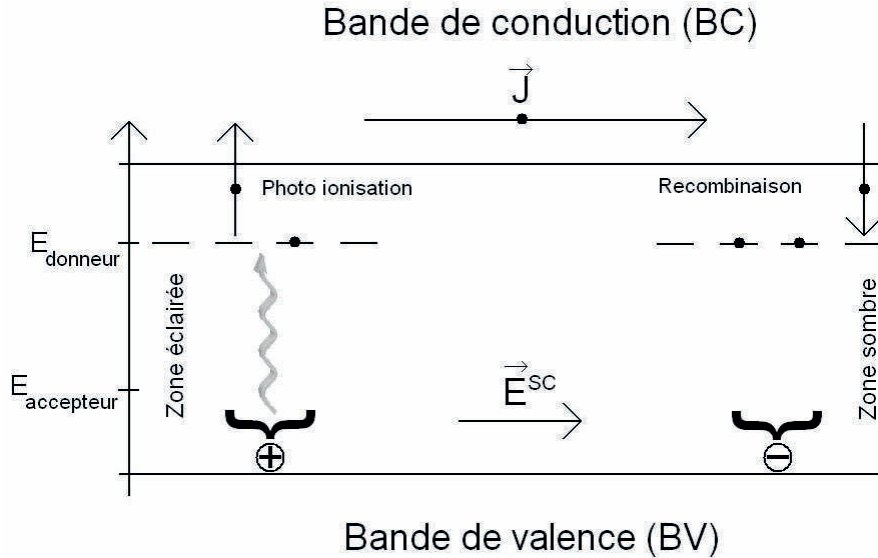


FIG. 3.1 – Schéma du mécanisme de l'effet photoréfractif.

Ce courant dépend de façon générale de la position spatiale et peut changer avec le temps.

Dans le niobate de lithium l'effet photoréfractif est dû principalement à l'effet photovolatique qui domine face à la diffusion ou l'entraînement des porteurs de charge par un champ électrique extérieur.

Les expériences de caractérisations photoréfractives sont basées sur le mélange à deux ondes [74] et plus particulièrement la mesure du transfert d'énergie photoréfractif. Dans ce type de montage, deux faisceaux cohérents issus d'un même laser interagissent dans le cristal photoréfractif où ils inscrivent un réseau d'indice. Les faisceaux diffractent sur le réseau et du fait des propriétés de l'effet photoréfractif, cela se traduit par un transfert d'énergie d'un faisceau vers l'autre dont la mesure permet de remonter à un gain photoréfractif directement proportionnel à l'amplitude de la variation d'indice.

Il existe une autre méthode fiable pour caractériser les processus de transport dans les cristaux photoréfractifs. Il s'agit d'une méthode pompe-sonde basée sur le modèle des mesures électro-optiques. Au lieu d'appliquer un champ externe comme c'est le cas dans les mesures électro-

optiques, un laser pompe induit un champ de charge d'espace dans le cristal. On sonde avec un second laser et on obtient une variation de phase qui nous permet de déduire la variation d'indice Δn_s .

3.1.1 Le courant de dérive

Le courant de dérive résulte de l'interaction de Coulomb entre un champ électrique et les porteurs de charge. Il a été vérifié expérimentalement pour de nombreux cristaux photoréfractifs oxydés que ce courant obéit à la loi d'Ohm [75, 76, 77, 78, 79, 80, 81].

$$j_{drift} = \hat{\sigma} E \quad (3.2)$$

$$\hat{\sigma} = e \hat{\mu}_{e,h} N_{e,h} \quad (3.3)$$

où $\hat{\sigma}$ est le tenseur de conductivité, E le champ électrique, e la charge élémentaire, $\hat{\mu}_{e,h}$ le tenseur de mobilité et $N_{e,h}$ la densité de porteurs de charge mobiles (électrons de la bande de conduction ou les trous de la bande de valence). Un courant avec une composante perpendiculaire à E peut en résulter, si le champ électrique n'est pas aligné parallèlement à l'un des axes principaux du cristal. En général il y a différentes mobilités de porteurs de charge qui migrent dans des directions différentes du cristal.

Le champ électrique E consiste en trois contributions, le champ de charge d'espace E_{sc} , l'éventuel champ électrique externe appliqué $E_{(0)}$ et l'éventuel champ pyroélectrique E_{pyro} . Le champ de charge d'espace provient des porteurs de charges redistribués et le champ $E_{(0)}$ peut être appliqué et contrôlé de manière externe. Il arrive que l'illumination chauffe le cristal à cause de l'absorption lumineuse. Dans les cristaux ferroélectriques des changements de polarisation spontanés sont créés et un champ pyroélectrique en résulte, champ qui peut influencer significativement le transport de charges.

3.1.2 Le courant photovoltaïque massif

De plus le courant photovoltaïque doit être considéré. Il est typique dans le cas de cristaux non centrosymétriques. Parfois ce courant est appelé "courant photogalvanique" pour indiquer clairement qu'il n'a rien à voir avec l'effet photovoltaïque habituel. Glass et al. ont découvert en 1974 que l'illumination d'un cristal de niobate de lithium induit un courant stationnaire. Ce

courant est proportionnel à l'intensité lumineuse et à l'absorption du matériau. Ensuite, une dépendance de l'effet sur la polarisation de la lumière fut mise en évidence, et par conséquent le courant photovoltaïque est décrit par [82, 83, 84] :

$$(j_{phv})_i = \frac{1}{2}(\beta_{ijk}E_j^*E_k + c.c.) \quad (3.4)$$

$$(3.5)$$

où β_{ijk} est le tenseur photovoltaïque massif du troisième ordre et E_j, E_k sont les composantes de l'onde lumineuse. La mention * indique le complexe conjugué de E_j , et le complexe conjugué (c.c.) est ajouté pour obtenir un courant réel. Les électrons ou les trous qui sont excités depuis des positions non centrosymétriques peuvent être forcés par les atomes voisins à se déplacer dans une certaine direction. Plus tard les porteurs de charge se thermalisent et des mouvements aléatoires se produisent. Le courant j_{phv} est proportionnel à l'intensité lumineuse car le taux d'excitation augmente linéairement avec I . β_{ijk} n'est pas seulement une propriété du matériau hôte, les composantes du tenseur β_{ijk} dépendent du dopage et du traitement thermique du cristal. Les orbitales électroniques des défauts sont orientées selon le réseau cristallin afin de minimiser l'énergie libre. Cette orientation des orbitales est à l'origine de la dépendance de j_{phv} de la polarisation de la lumière.

3.1.3 Le courant de diffusion

Une illumination inhomogène produit des concentrations de porteurs de charges libres variables spatialement et le courant de diffusion augmente :

$$j_{diff} = -Q\hat{D}\text{grad}N_{e,h} \text{ avec} \quad (3.6)$$

$$\hat{D} = \hat{\mu}_{e,h}k_BTe^{-1} \quad (3.7)$$

où Q est $-e$ pour la conductivité d'un électron et $+e$ pour celle d'un trou, e est la charge élémentaire, \hat{D} est le tenseur de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température du cristal. L'équation pour \hat{D} doit être modifiée si une diffusion de charges non thermalisée a lieu [85].

3.1.4 Transport de bandes, transport par sauts

La mobilité de Hall qui est bien plus grande que la mobilité de dérive [78, 86] et le photocourant transitoire [87, 88] sont mesurés dans les cristaux de type sillénite. Ce sont des indications que les porteurs de charge ne se déplacent pas comme des porteurs libres dans la bande de conduction ou la bande de valence. Ils sont principalement localisés et se déplacent par sauts thermiques ou induits par la lumière. Dans les autres cristaux oxydés la situation est moins claire mais les faibles valeurs de mobilité sont également un indice que la conduction par sauts apparaît. Un modèle photoréfractif considérant les sauts des porteurs de charge a été développé [89]. Cependant, le modèle de transport de bande produit les mêmes résultats et est aussi valide dans les matériaux avec de grandes longueurs de diffusion des porteurs de charge [90]. Par la suite, on utilise le modèle de transport de bande car il semble plus général et qu'il est traité plus en détail.

3.2 Modèles pour les effets photo-induits

Il y a plusieurs modèles pour décrire les phénomènes de transport des charges, décrire d'où viennent les porteurs de charge libre, et où ils sont piégés. Ces processus microscopiques déterminent des propriétés macroscopiques telles que l'absorption ou la conductivité par exemple [74].

Nous présentons ici les modèles à un centre et à deux centres.

Les prédictions des modèles ne dépendent pas du signe des porteurs de charge dominants. Les mêmes résultats sont obtenus avec la conductivité d'un électron monopolaire qu'avec celle d'un trou. Afin de comparer les modèles facilement, on choisit dans tous les cas la conductivité d'un électron.

3.2.1 Modèle à un centre

Le modèle à un centre a été développé lors de la découverte de l'effet photoréfractif. Des équations avec des termes pour la génération et la recombinaison de charges libres étaient déjà utilisées par Amodèi en 1971 [91]. Les premières équations complètes de variation prenant en considération les concentrations pour les pièges de porteurs de charge vides et pleins ont été introduites en 1975 par Vinetskii et Kukhtarev [92]. Les prédictions du modèle à un centre sont en excellent accord avec les résultats expérimentaux obtenus avec des cristaux de $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ et

LiNbO₃ :Cu avec des intensités continues [4, 79, 93, 94, 95, 96]. Ainsi ce modèle a été largement accepté et de nombreuses tentatives pour l'appliquer à d'autres matériaux s'en sont suivies.

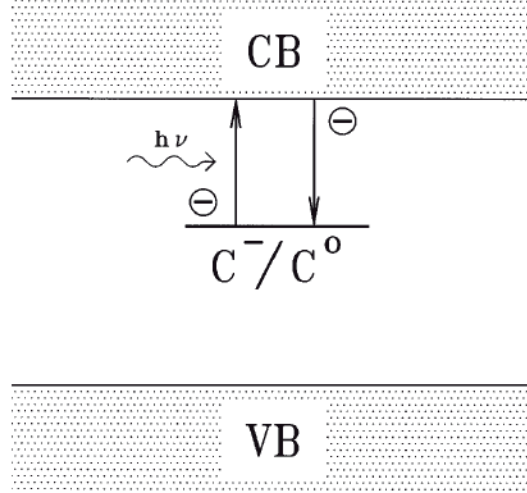


FIG. 3.2 – Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à un centre. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C⁻/C⁰

La figure 3.2 illustre le modèle à un centre dans le diagramme de bandes. Les électrons sont excités par la lumière ou par méthode thermique depuis les pièges occupés C⁻ vers la bande de conduction et les électrons libres peuvent se recombinaison depuis la bande de conduction avec des pièges vides C⁰. L'équation de variation, la densité de centre constante et la densité de porteurs de charge piégés dans le centre s'écrivent [92] :

$$\frac{dN^-}{dt} = -(\beta + qSI)N^- + rN^0N_e \quad (3.8)$$

$$N = N^- + N^0 \text{ et} \quad (3.9)$$

$$N_{pr} = N^- \quad (3.10)$$

où N⁻ et N⁰ sont les concentrations des centres C⁻ et C⁰, β le taux de génération thermique, q l'efficacité quantique pour l'excitation d'un électron libre par absorption d'un photon, S est la section efficace absorption de photon, I est l'intensité lumineuse en photon par mètre carré et par seconde, r est le coefficient de recombinaison, N_e est la concentration d'électrons dans la bande de conduction et N est la concentration totale de centre photoréfractifs. Dans le diagramme de bandes un seul niveau est montré et non pas deux pour C⁻ et C⁰, respectivement. Comme il est

d'usage, le niveau C^-/C^0 correspond à l'énergie d'excitation thermique requise pour exciter un électron de C^- vers la bande de conduction, créant C^0 . Il faut garder à l'esprit que les énergies d'excitation optique peuvent être substantiellement plus grandes à cause du principe de Franck-Condon, i.e. parce que le moment de l'électron de valence de C^- et de l'électron de plus bas état énergétique de la bande de conduction peuvent être différents.

3.2.2 Modèle à un centre avec compétition électron-trou

Orlowski et Kratzig ont démontré par des expériences de couplages de faisceaux (beam-coupling) que les électrons et les trous sont impliqués simultanément dans le transport des charges [97]. Leurs contributions relatives à la conductivité dépend de la longueur d'onde du faisceau et de l'état d'oxydo-réduction du cristal. Une description détaillée du transport de charge, considérant simultanément les courants des électrons et des trous a été présentée en 1986 indépendamment par Valley [98], et par Strohkendl, Jonathan and Hellwarth [99].

Il y a deux modèles physiques différents pour le transport simultané électron-trou dans les matériaux photoréfractifs [98]. Le premier modèle, montré dans la figure 3.3. Il s'agit de l'extension directe du modèle à un centre. Les excitations thermique et induite par la lumière des électrons de la bande de valence vers C^0 et la recombinaison des électrons depuis C^- avec les trous de la bande de valence sont considérés et deux termes doivent être ajoutés aux équations de variation (équation 3.8) [98, 99]. Le second modèle considère deux centres, un dans lequel les porteurs dominants sont les électrons, et l'autre dans lequel il y a des trous. Dans ce cas une seconde équation de variation similaire à l'équation 3.8 doit être ajoutée et les changements de concentration des centres sont couplés uniquement via les champs de charge d'espace induits.

3.2.3 Modèle à deux centres

Pour expliquer l'effacement de réseaux avec deux temps distincts, Valley a formulé en 1983 un modèle à deux centres [100], mais les taux de génération thermique n'y sont pas pris en compte. En 1986 LeSaux, Roosen et Brun déduisent de mesures de photocourant transitoire [101], et en 1988 Brost, Motes et Rotgé ont expliqué l'absorption induite par la lumière par un modèle à deux centres [102] qui prend en compte un taux de génération thermique important pour les porteurs de charge du centre superficiel, qui est central pour comprendre la dépendance en intensité et en température, ainsi que l'évolution en temps des propriétés photoréfractives. En 1989 Holtmann a

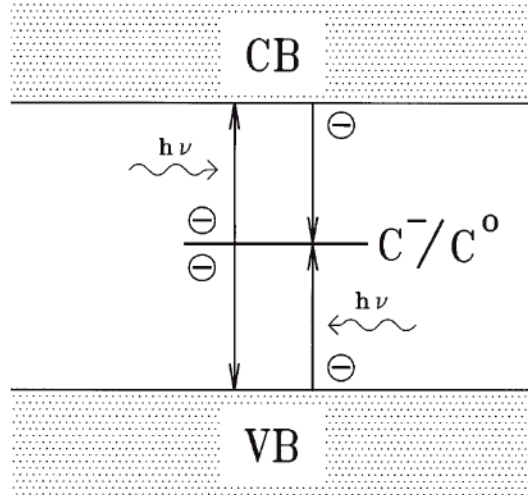


FIG. 3.3 – Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à un centre avec compétition électron-trou. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C^-/C^0

appliqué ce modèle à la photoconductivité [103].

Le modèle à deux centres est illustré dans la figure 3.4.

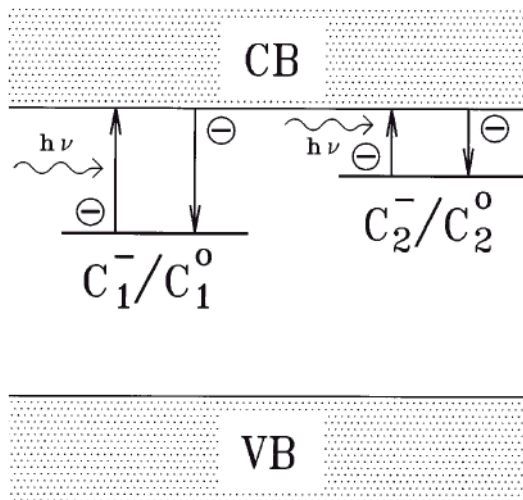


FIG. 3.4 – Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à deux centres. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C_1^-/C_1^0 et C_2^-/C_2^0

On considère deux centres photoréfractifs C_1 et C_2 , chaque centre se trouve dans deux états de valence. L'excitation des électrons vers la bande de conduction et leur recombinaison avec des

électrons libres de la bande de conduction est possible en C_1 et C_2 . Le premier centre doit être une impureté profonde et le second doit être plus superficiel par rapport à la limite de la bande de valence. Les équations de variation, les densités de centre constantes et les concentrations de charge piégés dans les centres sont [102] :

$$\frac{dN_1^-}{dt} = -(\beta_1 + q_1 S_1 I) N_1^- + r_1 N_1^0 N_e \quad (3.11)$$

$$\frac{dN_2^-}{dt} = -(\beta_2 + q_2 S_2 I) N_2^- + r_2 N_2^0 N_e \quad (3.12)$$

$$N_1 = N_1^- + N_1^0 \quad (3.13)$$

$$N_2 = N_2^- + N_2^0 \quad (3.14)$$

$$\text{et } N_{pr} = N_1^- + N_2^- \quad (3.15)$$

où N^- et N^0 sont les concentrations de centres avec et sans électron piégé, β le taux de génération thermique, q l'efficacité quantique pour l'excitation d'un électron libre par absorption d'un photon, S la section efficace d'absorption de photon, I l'intensité lumineuse en photon par mètre carré et par seconde, r le coefficient de recombinaison et N la concentration totale d'impuretés.

Plus précisément ce modèle est basé sur deux centres optiquement actifs : un centre profond, généralement le fer, et un centre qu'on appelle superficiel, le polaron lié à l'antisite Nb_{Li}^{4+} dans le cas du LN congruent, dopé fer ou non [104, 3, 105].

Le centre profond présente un niveau d'énergie électronique vers le milieu de la bande interdite à 1.3 eV en dessous de la bande de conduction dans le cas du fer. Il s'ionise sous l'effet de la lumière visible, puis l'électron est capté par un antisite niobium Nb_{Li}^{5+} pour former un polaron lié Nb_{Li}^{4+} dont le niveau électronique est situé à 0.8 eV sous la bande de conduction. Dans le modèle de Jermann et Otten [104] la photoconductivité est attribuée aux électrons de conduction, alors que l'effet photovoltaïque résulte dans un premier temps de la photo-ionisation des ions Fe^{2+} en régime basse intensité, puis de celle des polarons liés Nb_{Li}^{4+} en régime haute intensité. Ce modèle a été introduit pour rendre compte de l'établissement d'un second palier photoréfractif dans le LN :Fe sous forte intensité en régime continu.

Un paramètre clé bien connu pour optimiser la réponse PR est le ratio Fe^{2+}/Fe^{3+} [4]. Un

procédé de réduction approprié doit conduire au bon équilibre entre Fe^{2+} et Fe^{3+} pour induire l'effet PR [8]. De plus il est généralement admis que les propriétés PR dépendent non seulement de la nature du dopant mais également de la concentration de défauts, en relation avec le site occupé par l'ion dopant dans le réseau.

3.3 Absorption

L'absorption, qui varie avec la longueur d'onde, nous renseigne sur la longueur d'onde nécessaire à l'activation de l'effet photoréfractif. En effet, les ions disponibles pour être absorbés sont également ceux qui pourront être photoexcités et donner lieu à l'effet PR.

Suivant le dopage et le traitement, l'absorption est différente, on peut donc s'attendre à une réponse PR différente. Tout simplement plus l'absorption est forte, plus la réponse PR attendue est importante (cf. explication en 3), ce qui correspond dans le cas d'un échantillon de LN dopé fer à une longueur d'onde de 490 nm, soit 514 nm en terme de longueur d'onde laser excitatrice disponible au laboratoire.

L'absorption de la lumière par un milieu optique est caractérisée par son coefficient d'absorption A . Il est défini comme la fraction de la lumière absorbée par unité de longueur du milieu. Si le rayon se propage dans la direction z et l'intensité (puissance par unité de surface) à une position z est $I(z)$, la décroissance de l'intensité sur un matériau d'épaisseur dz est donnée par [106] :

$$dI = -Adz \times I(z) \quad (3.16)$$

Qu'on intègre pour obtenir la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_0 e^{-Az} \quad (3.17)$$

où I_0 est l'intensité optique à $z = 0$. L'absorption, dépendante de la fréquence de l'onde lumineuse, et la réfraction d'un milieu peuvent être décrites par l'indice de réfraction complexe du milieu [106] :

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (3.18)$$

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

$$k = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (3.19)$$

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

$$A = \frac{2\kappa\omega}{c} = \frac{2\pi\omega}{\lambda_0} \quad (3.20)$$

On définit aussi la constante diélectrique complexe : $\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ (avec $\varepsilon_1 = 1 + \chi_R$ et $\varepsilon_2 = \chi_I$), sachant que $\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}}$. En combinant l'équation 3.18 avec ces expressions de ε et \tilde{n} , on a :

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \\ \varepsilon_2 = 2n\kappa \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n = \frac{1}{\sqrt{2}}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{\frac{1}{2}} \\ \kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})^{\frac{1}{2}} \end{cases} \quad (3.21)$$

On note que si le milieu est faiblement absorbant, on peut supposer que κ est très petit (donc $\varepsilon_2 \ll \varepsilon_1$), et par conséquent :

$$n \approx \sqrt{\varepsilon_1} \text{ et } \kappa \approx \frac{\varepsilon_2}{2n} \quad (3.22)$$

d'où la généralisation des équations suivante :

$$n(\omega) = \sqrt{1 + \chi_R^{(1)}(\omega)} \text{ et } A = \frac{\omega \chi_I^{(1)}}{n(\omega)c} \quad (3.23)$$

Conclusion de la première partie

Comme je viens de le montrer, le niobate de lithium est un matériau dont on connaît bien la structure et les propriétés, en particulier ses propriétés photoréfractives. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la structure de défauts (antisites, lacunes...) depuis le modèle de Lerner en 1968 jusqu'à récemment dans notre laboratoire un modèle proposé par Abdi en 2006. On peut aussi modifier les propriétés photoréfractives du niobate de lithium en le dopant de façon sélective avec différents ions et en lui faisant subir différents traitements, en particulier thermiques. Les effets de ces traitements sur la structure et les propriétés du niobate de lithium ne sont pas encore bien connus.

La spectroscopie Raman confocale a déjà été utilisée au laboratoire par Mouras pour étudier le niobate de lithium et observer ses propriétés photoréfractives. Grâce à cette sonde submicrométrique, nous pouvons effectuer des mesures sur nos échantillons sans préparation lourde et fournir des informations sur la qualité et les propriétés d'un cristal aussi bien en surface qu'en volume. Ceci doit nous permettre, par exemple, de déterminer le rôle d'un dopant sur les propriétés du matériau.

Ces propriétés photoréfractives du niobate de lithium peuvent être une gêne pour certaines applications (modulation électro-optique, laser...) comme elles peuvent être recherchées (mémoire holographique...) comme dans le cas qui nous intéresse. Elles sont habituellement déterminées par des méthodes complexes de profils d'indice ou des méthodes interférométriques. L'équipe italienne avec laquelle nous collaborons pour cette thèse souhaite fabriquer des guides d'onde à gradient d'indice.

Grâce à la spectroscopie Raman confocale nous proposons dans ce travail une méthode innovante qui va nous permettre à la fois de contrôler la qualité de la structure et la qualité optique des

échantillons ainsi que de mesurer la photoréfractivité avec une seule et même technique. Pour ce faire, j'ai entre autre participé au développement d'une méthode originale de mesure à 90° adaptée à un spectromètre confocal.

Deuxième partie

Étude et mesure des défauts
photoréfractifs dans le niobate de
lithium

Cette deuxième partie est consacrée à la structure et aux défauts photoréfractifs du niobate de lithium. Après avoir développé l'intérêt de la spectroscopie Raman pour l'étude de la structure du niobate de lithium dans le chapitre 4, je présenterai, dans le chapitre 5, mes résultats pour des échantillons de niobate de lithium dopés fer par diffusion, ou dans le volume lors de la croissance. Ces échantillons ont subi différents traitements oxydants ou réducteurs.

Le but de ces traitements est de favoriser la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} afin d'améliorer l'effet PR. Un travail conséquent est donc entrepris pour évaluer cette réduction lors des traitements et d'identifier les paramètres pertinents à utiliser pour optimiser les propriétés du matériau. Les différents résultats m'ont permis d'avancer une interprétation de leurs effets sur la structure des défauts du niobate de lithium. Je montrerai que la combinaison d'un traitement oxydant sous O_2 suivi d'un traitement réducteur sous $\text{N}_2 + \text{H}_2$ représente la meilleure méthode pour obtenir une réduction efficace.

J'expliquerai également le mécanisme jusqu'ici inconnu d'incorporation du fer dans la matrice de niobate de lithium dopé fer par diffusion que je comparerai à celui de l'incorporation du fer lors de la croissance des échantillons massifs.

Chapitre 4

Spectroscopie Raman du niobate de lithium

Les spectres Raman sont spécifiques au matériau étudié et chaque mode correspond à un mouvement particulier des atomes du réseau cristallin. Dans le cas du niobate de lithium, ils sont connus et ont été étudiés et répertoriés. Il m'était donc indispensable de m'appuyer sur les connaissances antérieures afin de savoir reconnaître et identifier les modes correspondant aux sites qui sont susceptibles de nous intéresser dans l'étude du processus d'intégration du fer. Je présente donc ici les modes attribués au niobate de lithium, ainsi que les déplacements des ions utiles à notre travail liés à ces modes. Je montrerai également que la position et la largeur de ces modes peuvent varier avec la composition du cristal et permettre d'évaluer cette composition.

4.1 Activité et raies Raman du niobate de lithium

Les raies Raman sont ici décrites par des lorentziennes. Le modèle de l'oscillateur de Lorentz est utilisé pour décrire la réponse optique des molécules liée à la polarisabilité linéaire de celles-ci. Il assimile les molécules à des oscillateurs harmoniques et l'action du champ lumineux à une petite perturbation des interactions ressenties par les électrons. Plus particulièrement on utilise la formule de l'oscillateur harmonique amorti pour décrire les raies Raman, et ainsi prendre en compte l'effet de la température grâce au facteur de population de Bose-Einstein.

4.1.1 Phonons A_1

D'après la théorie des groupes (cf. 2.2.2), on s'attend à observer quatre modes A_1 [TO] et quatre modes A_1 [LO] (Tableau 4.1). On les détecte dans les figures 4.1 et 4.4, ainsi que des bandes plus larges telles que la bande A autour de 110 cm^{-1} et la bande B autour de 700 cm^{-1} attribuées à des densités d'état à deux phonons [51], probablement dues à une rupture des règles de sélection causée par la présence de défauts intrinsèques dans le cristal congruent. Ces bandes ont souvent été attribuées par erreur dans la littérature à la diffusion normale du premier ordre [107]. La bande F à environ 193 cm^{-1} correspond à une fuite du mode E [LO₂] due à la symétrie $Y(XX)Y$.

Mode	A_1 [TO] (cm^{-1})	A_1 [LO] (cm^{-1})
1	253.4	273.0
2	276.7	331.0
3	333.6	428.0
4	633.3	874.0

TAB. 4.1 – Fréquences des modes A_1 [TO] et A_1 [LO] de LN selon Kaminov et al. (1967) [107]

Modes A_1 [TO]

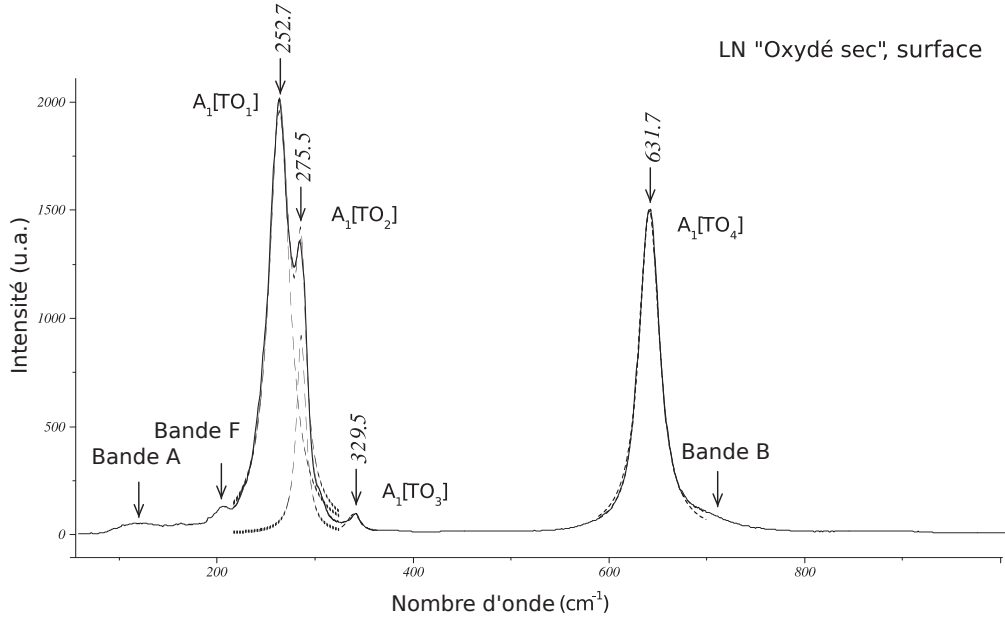


FIG. 4.1 – Spectre Raman des modes A_1 [TO] mesuré à la surface ($X = 0 \mu\text{m}$) de l'échantillon LN "oxydé sec" dans la configuration $Y(ZZ)Y$ pendant $2 \times 10 \text{ s}$. En pointillés est représenté le résultat de l'ajustement du spectre à l'aide d'oscillateurs harmoniques amortis.

Selon les modes normaux calculés par Caciuc et al. [108] le phonon A_1 [TO₁] est associé au mou-

vement en opposition de phase des ions Nb avec les ions O dans la direction de l'axe ferroélectrique z , $A_1[TO_2]$ est associé à la vibration des ions Li et O dans des directions opposées selon l'axe z , tandis que $A_1[TO_4]$ est associé à l'étirement des ions O au sein d'un octaèdre individuel [9, 109] comme l'illustre la figure 4.2. Le mode $A_1[TO_3]$ est associé à une rotation rigide de l'ensemble de l'octaèdre selon z comme l'illustre la figure 4.3.

Par conséquent $A_1[TO_1]$ peut sonder le sous-réseau Nb (site B), $A_1[TO_2]$ est principalement sensible au site A (généralement occupé par les ions Li) et $A_1[TO_4]$ est affecté par toutes les déformations de l'octaèdre d'oxygène, et donc de l'ensemble du réseau. Le mode $A_1[TO_3]$ est associé aux déplacements des ions oxygène et a une intensité très petite.

Ces propriétés associées aux modes Raman ont été utilisées précédemment dans diverses investigations impliquant la dynamique des réseaux du niobate de lithium, en particulier pour étudier le mécanisme d'incorporation de dopants dans le réseau de LN [110].

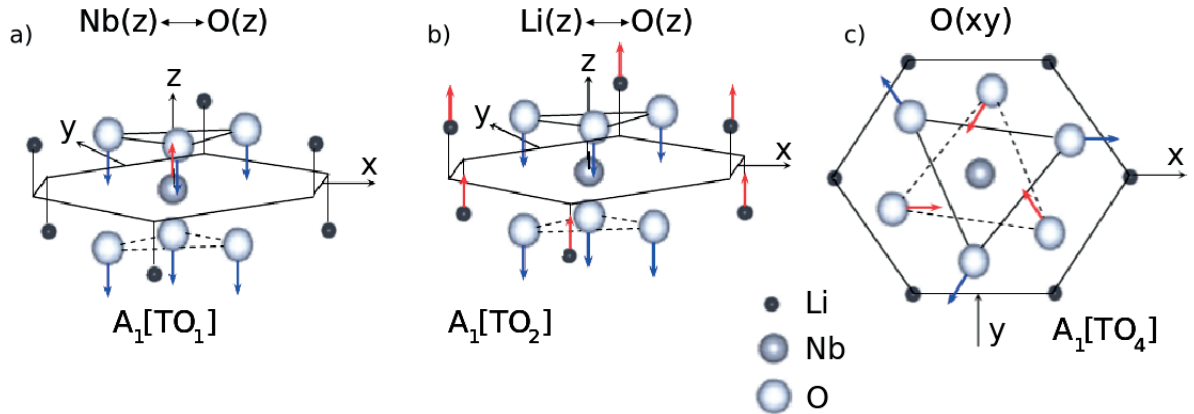


FIG. 4.2 – a) mouvement en opposition de phase des ions Nb avec les ions O associé au phonon $A_1[TO_1]$, b) vibration des ions Li et O dans des directions opposées associée au phonon $A_1[TO_2]$ c) étirement des ions O associé au phonon $A_1[TO_4]$. [108, 109]

Modes $A_1[LO]$

Contrairement aux modes $A_1[TO]$ il n'y a pas de configuration Raman qui permette d'observer uniquement les modes $A_1[LO]$. On les trouve combinés à d'autres modes, comme dans les configurations $Z(XX)Z$ et $Z(YY)Z$ par exemple (figure 4.4) où les modes $A_1[LO]$ sont combinés à des modes $E[TO]$ (cf. tableaux des modes attendus selon les règles de sélection 2.1 et 2.2). Les 4 modes $A_1[LO]$ sont bien présents, cependant on ne voit que 7 des 9 modes $E[TO]$ prédits, $E[TO_2]$ et $E[TO_9]$ ne sont pas présents.

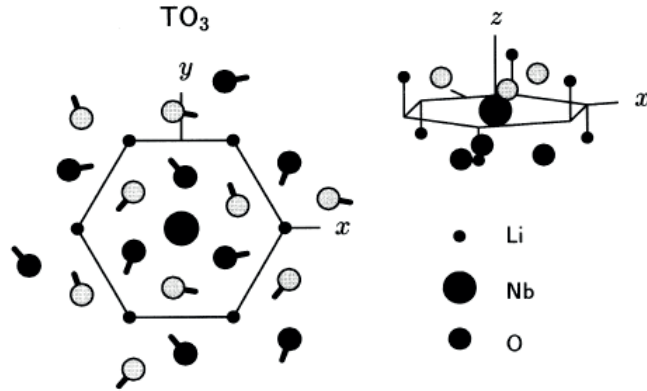


FIG. 4.3 – Vue du dessus du schéma de déplacement associé au phonon $A_1[TO_3]$. Seuls les atomes les plus proches de la base de la cellule unitaire hexagonale sont montrés. Les atomes d'oxygène au-dessus de la base sont colorés en gris clair et ceux en-dessous du plan sont en gris foncé (voir l'insert en haut à droite). [109]

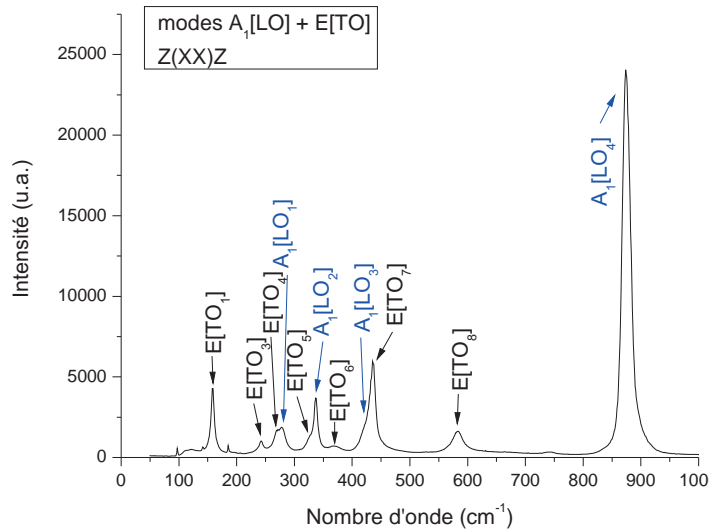


FIG. 4.4 – Spectre Raman des modes $A_1[LO]$ et $E[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $Z(XX)Z$ (temps d'acquisition $3 \times 30s$).

4.1.2 Phonons E

Les modes E, doublement dégénérés comme prédit par la théorie des groupes, donnent 9 modes $E[TO]$ et 9 modes $E[LO]$ (Tableau 4.2).

Mode	E[TO] (cm ⁻¹)	E[LO] (cm ⁻¹)
1	152.8	186.5
2	177.3	194.9
3	238.3	240.4
4	264.2	299.0
5	321.9	345.0
6	369.5	424.2
7	432.4	456.0
8	580.0	625.0
9	609.8	878.0

TAB. 4.2 – Fréquences des modes E[TO] et E[LO] de LN selon Ridah et al. (1997) [51]

Modes E[TO]

Les raies correspondant aux modes E[TO] se présentent comme dans la figure 4.5. On remarque que les modes E[TO₂] et E[TO₉] sont peu visibles en Raman en retrodiffusion (Figure 4.5). On remarque aussi que, comme dans les configurations Z(XX)Z et Z(YY)Z où ils sont combinés avec des modes A₁[LO], le mode E[TO₂] n'est pas présent et le mode E[TO₉] est en fait un épaulement dans le mode E[TO₈] qui paraît assymétrique. Le mode E[TO₁] paraît assymétrique également mais l'épaulement est du côté des basses fréquences, il s'agit de la bande A autour de 110 cm⁻¹. Selon Caciuc et al. [108] le mode E[TO₁] correspond aux vibrations Nb/O en site B comme le mode A₁[TO₁] (figure 4.2 a), le mode E[TO₆] correspond aux vibrations Li/O en site A comme le mode A₁[TO₂] (figure 4.2 b) et le mode E[TO₈] correspond à l'étirement de l'octaèdre d'oxygène (O/O) comme le mode A₁[TO₄] (figure 4.2 c).

Modes E[LO]

De la même manière que pour les modes A₁[LO] il n'y a pas de configuration Raman qui permette d'observer uniquement les modes E[LO]. On les trouve combinés à d'autres modes, comme dans la configuration Y(XX)Y par exemple (figure 4.6) où les modes E[LO] sont combinés à des modes A₁[TO]. D'une configuration à l'autre, des modes d'un même type, combinés ou non, peuvent présenter des intensités relatives différentes selon les composantes du tenseur de polarisabilité Raman a, b, c, d entrant en jeu (cf. tableaux 2.1 et 2.2 des modes attendus selon les règles de sélection). En effet on a $b > a$ et $c > d$, ce qui explique que les modes A₁(a)[TO] ne soient pas beaucoup plus intenses que les modes E(c)[LO] dans la configuration Y(XX)Y alors que les modes A₁(b)[TO] dans la configuration Y(ZZ)Y sont très intenses.

Dans la figure 4.6, on observe bien les 4 modes A₁[TO] prédits par la théorie des groupes, mais

contrairement à cette théorie, on ne voit que 5 des 9 modes E[LO] attendus : E[LO₃], E[LO₄], E[LO₆], E[LO₈] et E[LO₉]. Le mode A₁(a)[TO₄] est très intense par rapport aux autres modes A₁(a)[TO] combinés avec des modes E(±c) (TO ou LO). Les modes E[LO₁], E[LO₂], E[LO₅] et E[LO₇] manquants ne sont vraisemblablement pas assez intenses pour apparaître parmi les autres. Dans les configurations où seuls les modes A₁(b)[TO] sont attendus, l'intensité du mode A₁(b)[TO₄] est du même ordre de grandeur que celle des modes A₁(b)[TO₁] et A₁(b)[TO₂].

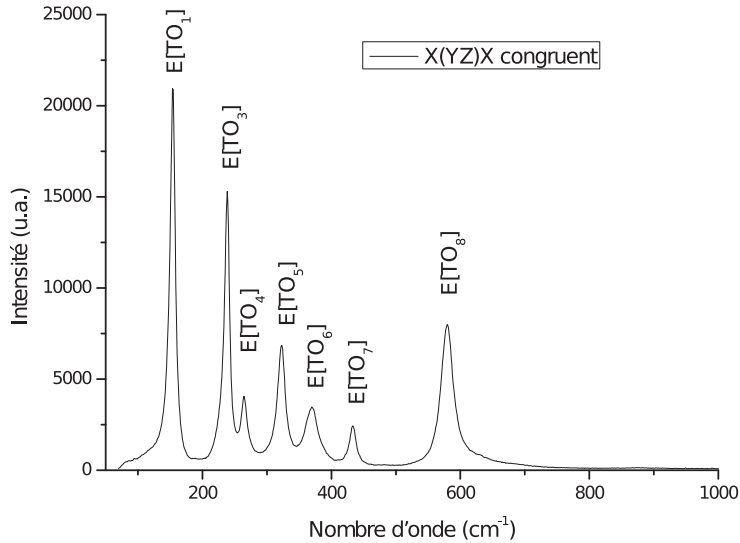


FIG. 4.5 – Spectre Raman des modes E[TO] sur un échantillon de LN congruent dans la configuration X(YZ)X (temps d'acquisition 2×30s).

On peut également observer ce qu'on appelle des fuites de modes telles que la bande F de la figure 4.1, c'est-à-dire des combinaisons de modes provenant de deux configurations voisines qui vont se superposer (même orientation du cristal, seule la polarisation entrante ou sortante varie, par exemple on va trouver des modes A₁[TO] apparaissant normalement en X(ZZ)X alors qu'on est en X(ZY)X et qu'on attend seulement des modes E[TO]). Ces fuites de modes peuvent être dues à une mauvaise orientation du cristal ou encore à des optiques non adaptées telles que des polariseurs non prévus pour fonctionner à la longueur d'onde utilisée par exemple (cf. annexe A).

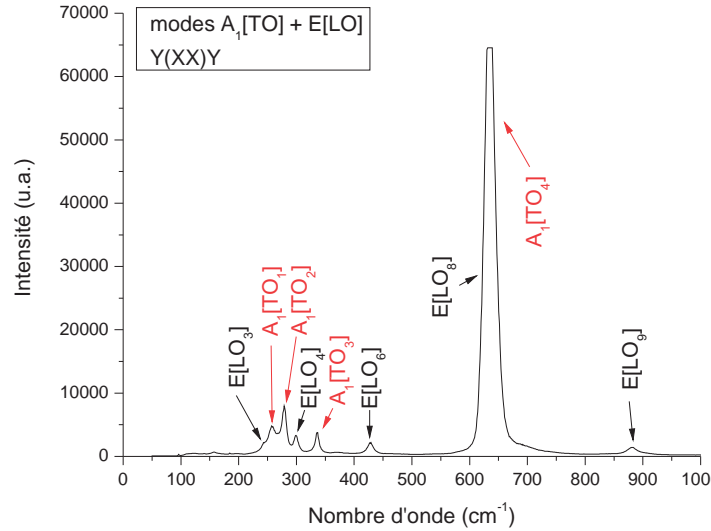


FIG. 4.6 – Spectre Raman des modes E[LO] et A_1 [TO] sur un échantillon de LN congruent dans la configuration Y(XX)Y (temps d’acquisition 3×10 s).

4.2 Résultats selon la composition

4.2.1 Stoechiométrie, congruent

La spectroscopie Raman est capable de mettre en évidence les différences entre un cristal de niobate de lithium stoechiométrique et un cristal congruent comme décrit en 1.3.3. Deux paramètres nous permettent de différencier un cristal stoechiométrique d’un cristal congruent : la fréquence des modes Raman, et leur largeur à mi-hauteur. On utilise en général les modes A_1 [TO] (Figure 4.7) bien définis et d’usage plus simple et plus direct.

Un cristal stoechiométrique est une référence d’un cristal ordonné, alors qu’au contraire un cristal congruent contient des défauts qui perturbent la structure et entraînent une nature désordonnée de celle-ci. Les données Raman de ces deux types de cristaux sont donc des repères qui vont nous permettre d’évaluer l’état désordonné (la présence de défauts dans la structure) d’un cristal quelconque, faiblement dopé par exemple. Selon que les fréquences et largeurs à mi-hauteur d’un échantillon tendent ou non vers ceux d’un cristal stoechiométrique, on pourra dire que celui-ci est plus ou moins ordonné. C’est une des raisons pour laquelle la spectroscopie Raman a été utilisée afin d’étalonner des cristaux purs [51, 52].

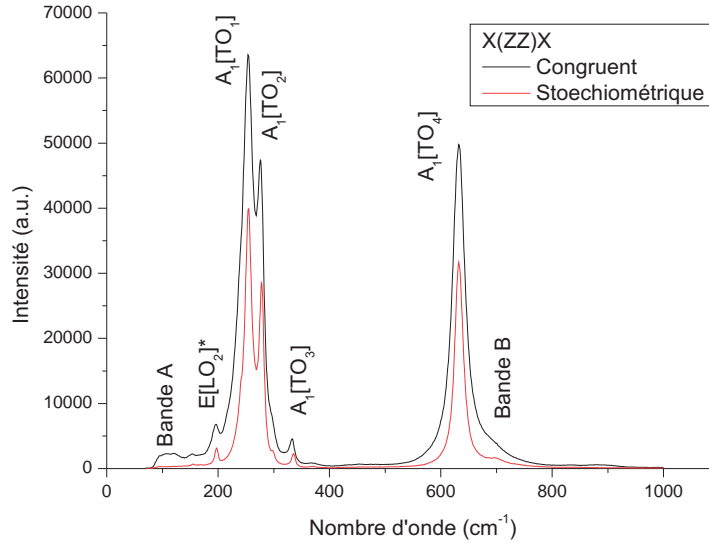


FIG. 4.7 – Spectres Raman des modes $A_1[TO]$ sur deux cristaux de niobate de lithium, l'un congruent et l'autre stoechiométrique dans la configuration X(ZZ)X (temps d'acquisition 2×10 s).

4.2.2 Fréquence et largeur à mi-hauteur

Le niobate de lithium stoechiométrique présente par exemple des modes de phonon $A_1[TO]$ de fréquence plus élevée que le congruent de 0.2 à 1.3 cm^{-1} (voir tableau 4.3). Les liaisons entre les différents atomes qui le composent sont plus fortes, le réseau est plus serré.

Fréquence	$A_1[TO_1]$	$A_1[TO_2]$	$A_1[TO_4]$
Stoechiométrique	254.3	278.1	632.6
Congruent	253.4	276.8	632.4
Amortissement	$A_1[TO_1]$	$A_1[TO_2]$	$A_1[TO_4]$
Stoechiométrique	16.8	9.7	17.9
Congruent	28.2	12.2	27.0

TAB. 4.3 – Fréquences et amortissement en cm^{-1} des modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$, $A_1[TO_4]$ des échantillons stoechiométrique et congruent.

Les pics du niobate de lithium stoechiométrique sont plus fins et mieux définis, leur largeur à mi-hauteur est plus faible de 2.5 à 11.4 cm^{-1} (tableau 4.3). Cela témoigne d'une bonne organisation du réseau cristallin, d'un ordre plus grand de celui-ci par rapport au LN congruent. Ce qui traduit peu de défauts intrinsèques et des ions Nb et Li qui sont dans leurs sites propres (cf. 1.3.1), on ne peut cependant pas exclure les impuretés introduites malencontreusement durant la synthèse.

Au contraire les pics du niobate de lithium congruent présentent une largeur à mi-hauteur plus importante. Le réseau cristallin est donc moins bien ordonné, il y a notamment des ions Nb en site lithium (antisites Nb_{Li}). Ceux-ci remplacent les ions Li déficitaires et la variation d'amortissement du pic $A_1[TO_2]$ lié à ce site est importante : 2.5 cm^{-1} . C'est le sous-réseau de sites Nb, déficitaires puisque ceux-ci sont en antisite, qui montre la plus grande variation d'amortissement avec 11.4 cm^{-1} (mode $A_1[TO_1]$) par rapport à LN stoechiométrique. Pour les sites oxygène, on observe une variation de l'amortissement du mode $A_1[TO_4]$ correspondant de 9.1 cm^{-1} .

La bande B, autour de 700 cm^{-1} , est plus importante dans le spectre du cristal congruent (figure 4.7), ainsi que la bande A autour de 110 cm^{-1} . La présence de défauts intrinsèques dans le cristal congruent en est responsable : rupture des règles de sélection conduisant à la détection de larges bandes de densité d'état. Dans les deux spectres (congruent et stoechiométrique) on observe un pic vers 200 cm^{-1} qui est la raie $E[LO_2]^*$ provenant d'une autre symétrie. Le pic $A_1[TO_4]$ est celui qui se décale le moins en fréquence (0.2 cm^{-1}). Ce décalage est plus important dans les raies de basse fréquence (modes $A_1[TO_1]$ décalé de 0.9 cm^{-1} et $A_1[TO_2]$ décalé de 1.3 cm^{-1}) qui correspondent aux liaisons Nb-O et Li-O influencés par la concentration en Li qui varie entre stoechiométrique et congruent, alors que la liaison O-O correspondant au mode $A_1[TO_4]$ n'est que peu influencée.

Il a été montré que la largeur à mi-hauteur de $A_1[TO_1]$ peut être utilisée pour calibrer et évaluer le degré de non stoechiométrie d'un échantillon de LN (cf.1.3.3) [111, 52]. De plus quand on va d'une composition congruente vers une composition stoechiométrique, alors que la fréquence augmente légèrement, l'amortissement des phonons (ou largeur de raie) décroît fortement, comme on peut le voir dans le tableau 4.3 : la fréquence entre le congruent et le stoechiométrique augmente de 0.2 cm^{-1} pour $A_1[TO_4]$ à 1.3 cm^{-1} pour $A_1[TO_2]$, et l'amortissement décroît de 2.5 cm^{-1} pour $A_1[TO_2]$ à 11.4 cm^{-1} pour $A_1[TO_1]$. L'augmentation de la fréquence peut être mise en relation avec un renforcement des liaisons chimiques, tandis que la diminution de l'amortissement est lié à la réduction du désordre dans le réseau. Un comportement similaire peut être obtenu par un dopage approprié de LN [11].

Conclusion

Nous savons maintenant identifier les modes attendus dans les spectres du niobate de lithium non dopé. Leur position et leur largeur nous renseignent sur la composition du LN et nous permet de différencier le LN congruent du stoechiométrique, ce qui revient à évaluer leur degré de désordre et la force des liaisons qui constituent le réseau cristallin. Ces informations nous seront utiles pour déceler des changements dans ces spectres dûs au dopage avec du fer et aux différents traitements qui ont été pratiqués sur nos échantillons comme exposé au chapitre suivant. Nous pourrons ainsi déterminer leur qualité structurale et optique et comprendre, par exemple, le mécanisme d'introduction du fer dans les échantillons diffusés. Pour ce faire, nous utiliserons les modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$ qui correspondent aux liaisons Nb-O, Li-O et O-O respectivement.

Chapitre 5

Structure des défauts dans le LN dopé fer à la fois dans les cristaux massifs et les substrats diffusés en surface

Introduction

Dans ce chapitre, je vais étudier la structure des défauts dans le niobate de lithium liée à l'introduction du fer. D'une part dans des cristaux massifs et d'autre part dans des substrats diffusés pour leur utilisation en optique guidée. Dans ce dernier cas, deux protocoles de mesures sont utilisés, l'un sur la face dopée et l'autre sur la tranche du cristal, nous allons comprendre les mécanismes mis en jeu par le dopage d'une part et le traitement thermique des échantillons d'autre part. Ce travail permettra ainsi de montrer et comparer l'effet de traitements oxydant et réducteur sur la structure d'échantillons dopés fer par diffusion et directement lors de la croissance. Puisque le processus de l'intégration du fer par diffusion dans le niobate de lithium n'a pas encore été établi dans la littérature, je proposerai donc un modèle de mécanisme d'introduction du fer dans la matrice de LN.

En effet, doper conduit à un changement dans la structure des défauts intrinsèques elle-même [2, 9, 10]. La connaissance du mécanisme d'incorporation du fer dans le réseau et les conséquences

qui s'ensuivent sur la matrice est donc primordiale.

Il existe différentes façons de doper un cristal de niobate de lithium avec du fer. Le dopant peut être introduit directement lors de la croissance, ou par diffusion sur un matériau massif pour créer un guide d'onde. Ce guide d'onde à gradient d'indice ainsi créé peut permettre ensuite son intégration pour des applications dans les communications optiques, l'environnement et l'espace.

C'est pourquoi l'équipe avec laquelle nous collaborons à Padoue a décidé de tenter d'en concevoir et d'en réaliser. La première étape de la création des guides est d'étudier des couches guidantes obtenues par diffusion de fer et de comprendre l'effet de cette diffusion sur les propriétés photoréfractives et la structure du cristal. Une fois ce processus obtenu et contrôlé, la seconde étape sera de concevoir des guides diffusés fer, en ajoutant les guides avec une méthode auxiliaire (implantation ionique, co-diffusion Ti ou échange protonique). Il est nécessaire de procéder de cette façon pour avoir une compréhension claire des modifications que chaque processus provoque dans le cristal en relation avec le précédent.

Les techniques de dopage par diffusion permettent d'augmenter localement les propriétés photoréfractives de matériaux optiques et sont donc d'un grand intérêt car elles constituent la technologie de base pour réaliser des circuits intégrés optiques avec des niveaux photoréfractifs. Ces derniers sont préparés par l'équipe de Marco Bazzan à Padoue qui effectue les premières caractérisations sur les échantillons mais aussi l'intégration et les études en optique non linéaire. Notre collaboration avec cette équipe consiste en la caractérisation des échantillons qu'ils préparent par spectroscopie Raman.

Il est important de préciser qu'alors que le mécanisme d'introduction du fer est connu dans le cas des échantillons massifs, aucune étude dans la littérature n'a porté sur des échantillons diffusés fer.

Dans un premier temps, le dopage par diffusion de fer est effectué à partir d'une couche mince métallique déposée à la surface de l'échantillon à température ambiante puis diffusée sous O_2 ou Ar à haute température ($900^\circ C$) sous atmosphère sèche ou humide, et éventuellement dans un deuxième temps avec un traitement réducteur sous $N_2 + H_2$ à $500^\circ C$ [112].

Le traitement sous O_2 a pour résultat un cristal contenant du fer de valence 3+, le post-traitement sous $N_2 + H_2$ réduit totalement le fer en Fe^{2+} , et le traitement sous Ar réduit partiellement Fe^{3+} en Fe^{2+} .

Le traitement à haute température sous O_2 permet de diffuser le fer dans le cristal dans de bonnes conditions, le second traitement sous $N_2 + H_2$ à $500^\circ C$ ne va pas entraîner davantage la diffusion du dopant dans le cristal, mais permet la réduction du fer. C'est une solution alternative

à la diffusion sous atmosphère réductrice telle que l'argon.

L'effet de ces traitements successifs sur la structure du niobate de lithium mérite qu'on y accorde de l'attention afin d'aboutir aux meilleures conditions de préparation de guides d'onde PR diffusés fer.

Les cristaux massifs, préparés par Edvard Kokanyan (Arménie), ont été eux dopés à deux taux différents pendant leur croissance à partir de la méthode Czochralski. Ils ont ensuite subi des traitements oxydants et réducteurs afin que le fer contenu dans le cristal soit de valence 3+ (oxydation) ou 2+ (réduction). La comparaison de l'effet de ces traitements sur la structure des échantillons massifs avec celui obtenu sur les échantillons diffusés est intéressante pour valider ou non nos interprétations.

Pour cette étude Raman on considère uniquement les phonons $A_1[TO]$ qui correspondent aux mouvements ioniques selon l'axe ferroélectrique \vec{c} . Trois de ces quatre phonons peuvent être facilement détectés et analysés dans le spectre Raman car ce sont des pics intenses et bien résolus [51]. Pour sonder chaque sous-réseau (Nb, Li...), on utilise le fait que chaque phonon $A_1[TO]$ fournit des informations séparées et liées uniquement à l'un des sous-réseaux. En effet, $A_1[TO_1]$ correspond à la liaison Nb-O, $A_1[TO_2]$ correspond à la liaison Li-O et $A_1[TO_4]$ correspond à la liaison O-O.

Ces propriétés associées aux modes Raman ont été utilisées précédemment dans diverses investigations impliquant la dynamique des réseaux du niobate de lithium, en particulier pour étudier le mécanisme d'incorporation de dopants dans le réseau de LN [9, 110, 113]. Le procédé de substitution dépend de la nature et du contenu des défauts intrinsèques liés à la non stoechiométrie. Rappelons qu'il est généralement admis que, dans le niobate de lithium congruent, le déficit de Li en site A est compensé par des ions Nb (appelés antisites Nb), conduisant à la coexistence à la fois de vacances de Li et Nb [35] (cf. 1.3.1). Comme ils sont associés respectivement aux sites B et A, les caractéristiques des phonons $A_1[TO_1]$ et $A_1[TO_2]$ sont par conséquent étudiées en fonction de la concentration de dopant, afin de comprendre le procédé d'introduction de défauts extrinsèques dans LN [9, 10, 11, 110].

Notre travail consiste, en complément avec d'autres investigations à Padoue, à d'étudier les changements structuraux induits par les traitements thermiques et l'incorporation du fer dans le niobate de lithium soit directement lors de la croissance, soit par diffusion sur des substrats commerciaux. Pour cela on suit plus particulièrement les comportements des phonons $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$.

5.1 Échantillons diffusés

5.1.1 Préparation : méthode de dépôt du fer par diffusion sur des substrats commerciaux (Padoue)

Toute la préparation des échantillons a été effectuée au sein de l'équipe italienne à Padoue.

Pour cette étude, les substrats ont été découpés à partir d'un substrat X-cut de niobate de lithium pur congruent (Crystal Tech.), de 1 mm d'épaisseur, poli sur les deux faces. Une couche mince métallique de fer d'environ 10 μm d'épaisseur a été déposée sur une face par dépôt par pulvérisation magnétron, en utilisant une cible Fe pur à 99,98% sur un magnétron DC réglé sur une puissance de 20 W dans de l'argon pur à la pression de 5×10^{-3} mbar. Les échantillons qui ont subi ce dépôt ont ensuite été traités thermiquement en atmosphère contrôlée à 900°C pendant 10h. Dans le but de discerner l'effet induit par le dopage en fer de celui produit par le traitement thermique, on a préparé une première série d'échantillons en réalisant la diffusion du fer dans une atmosphère oxydante (O_2 , échantillons "oxydés") et une deuxième série en diffusant le fer comme décrit précédemment, suivi d'un post-traitement dans un mélange réducteur de N_2 à 96% et de H_2 à 4% à 500°C (échantillons "réduits"). Une troisième série a été réalisée en diffusant le fer directement dans une atmosphère réductrice (Ar, échantillons "traités sous argon"). Enfin, chaque traitement a été effectué à la fois en atmosphère sèche et humide. Le traitement sous atmosphère humide est effectué en faisant bouillonner le gaz à travers une cuve d'eau avant de le laisser entrer dans le four. On obtient de cette façon un gradient de concentration de fer en fonction de la profondeur de diffusion de celui-ci, qui constitue la première étape à la création d'un guide d'onde. Le rôle du post-traitement éventuel est d'éviter l'endommagement de l'échantillon et la perte de ses propriétés structurales et optiques. L'influence du traitement thermique seul est observée en regardant le profil sur la face Y.

5.1.2 Caractérisations préliminaires des échantillons diffusés

Une première série de caractérisations a été effectuée par l'équipe de Marco Bazzan à Padoue : absorption optique (AO), SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), XRD (Diffraction de Rayons X), AFM (Microscope à Force Atomique). Des mesures SIMS ont été effectuées pour connaître la composition de la surface des échantillons et le profil de diffusion du fer, des mesures AFM afin de connaître leur état de surface, des mesures XRD pour connaître les différentes contraintes en surface, et des mesures d'absorption optique pour connaître leur degré de réduction.

Tous les échantillons présentent une diffusion complète de la couche mince de fer et des sur-

faces lisses et planes. Les propriétés compositionnelles de l'échantillon sont explorées grâce à la technique SIMS, à l'aide d'un spectromètre Cameca ims-4f avec une source primaire Cs^+ (énergie d'impact 14.5 keV, courant primaire proche de 120 nA, stabilité du faisceau $< 0.7\%$), l'échantillon est balayé sur une surface de $150 \mu\text{m} \times 150 \mu\text{m}$, avec un taux de pulvérisation d'approximativement 2.2 nm/s. Les ions négatifs secondaires arrachés à la surface sont détectés sur une surface d'un diamètre d'environ $6 \mu\text{m}$. La compensation de charge est assurée en utilisant un canon à électron à l'incidence normale. Le profil de fer est converti en profil de concentration en exploitant les résultats RBS.

Les profils en profondeur de concentration de fer obtenus par SIMS sont reportés sur la figure 5.1 [112]. Ils montrent que le fer est distribué en profondeur avec une tendance semi-gaussienne : la concentration maximum à la surface est d'environ 1.5 %mol, pour les échantillons oxydés et réduits, et d'environ 0.9 %mol pour les échantillons traités sous argon dont le profil est significativement plus profond comparé aux 4 autres, indiquant dans ce cas une plus grande diffusivité du fer.

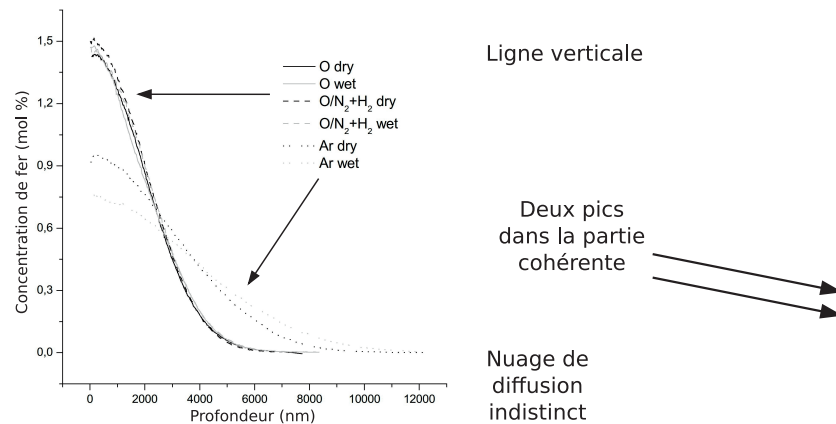


FIG. 5.1 – Profils de concentration du fer en profondeur obtenus par SIMS sur les 6 échantillons considérés.

Les mesures d'absorption optique (figure 5.2) ont montré que l'absorption dans les échantillons réduits est due à une large bande centrée à environ 490 nm typique des ions Fe^{2+} [114], ce qui confirme que le traitement réducteur est efficace. Les échantillons traités sous argon ne possèdent pas cette large bande d'absorption à 490 nm, bien qu'ils absorbent légèrement plus que les oxydés. Ce traitement réducteur est donc moins efficace que le post-traitement $\text{N}_2 + \text{H}_2$. De plus, les mesures du paramètre de maille ont montré que la couche dopée s'est légèrement contractée en comparaison avec la couche de LN pur sous-jacente (colonne "Déformation relative du réseau" du tableau 5.1). Les échantillons et leurs traitements thermiques sont listés dans le tableau 5.1.

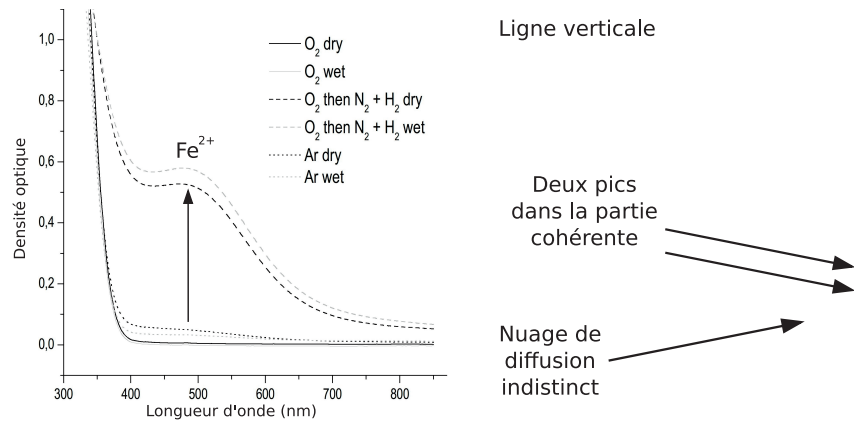


FIG. 5.2 – Spectres d’absorption optique normés avec le spectre d’un cristal de LiNbO_3 des 6 échantillons considérés.

Échantillon	Diffusion	Traitement réducteur	Concentration de surface (%mol)	Profondeur de diffusion (μm)	Déformation relative du réseau (ppm)
Oxydé sec	O_2 , 900°C, 10h, atm. sèche	aucun	1.5	7	-221
Oxydé humide	O_2 , 900°C, 10h, atm. humide	aucun	1.5	7	-272
Réduit sec	O_2 , 900°C, 10h, atm. sèche	$\text{N}_2 + \text{H}_2$, 500°C, 4h, atm. sèche	1.5	7	-197
Réduit humide	O_2 , 900°C, 10h, atm. humide	$\text{N}_2 + \text{H}_2$, 500°C, 4h, atm. humide	1.5	7	-42
Argon sec	Ar, 900°C, 10h, atm. sèche		0.9	12	-89
Argon humide	Ar, 900°C, 10h, atm. humide		0.9	12	-93

TAB. 5.1 – liste des échantillons avec leurs traitements thermiques et leurs caractéristiques de structure, la concentration de surface et la profondeur de diffusion sont déterminées par SIMS, la déformation relative par XRD

Les mesures HRXRD (Figure 5.4) sur la face dopée des échantillons montrent pour toutes les cartographies deux contributions qui peuvent être clairement distinguées et sont fléchées dans la figure 5.3 :

- une forte ligne verticale correspondant à la diffusion cohérente provenant du substrat
- un nuage de diffusion indistinct correspondant à la diffusion incohérente produite par la couche structurée

Le fait que la ligne verticale soit visible suggère que la couche en mosaïque observée par

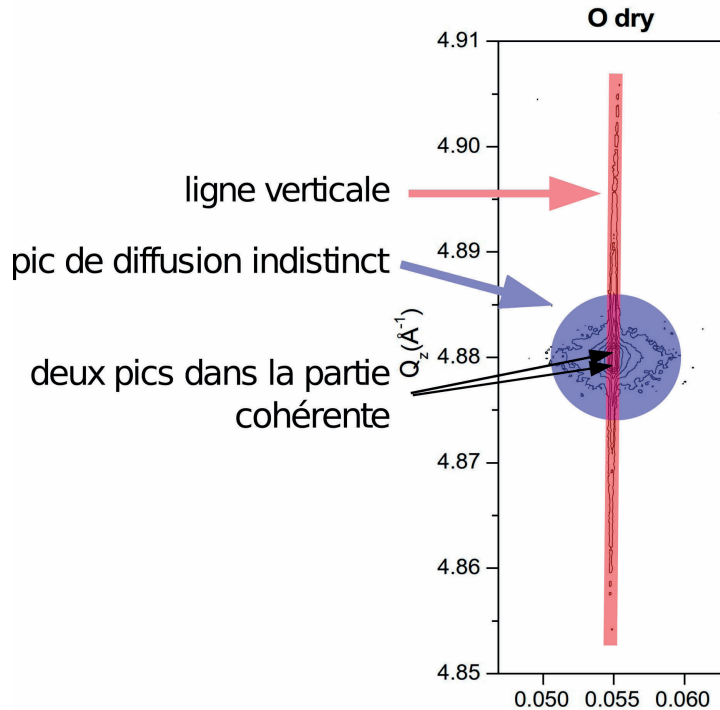


FIG. 5.3 – Légende de la cartographie de l'espace réciproque de la face dopée de l'échantillon traité sous O_2 sous atmosphère sèche.

AFM (figure 5.5) possède une épaisseur finie de quelques micromètres puisqu'elle permet à la radiation des rayons X d'atteindre le substrat afin de donner naissance à la diffusion cohérente. Une description du nuage de diffusion indistinct peut être faite en supposant un modèle de blocs aléatoires [115] c'est-à-dire qu'on suppose que la couche structurée est composée d'une série de blocs de cristal qui sont aléatoirement tournés d'un certain angle par rapport à l'orientation cristallographique du substrat.

Si on considère le nuage de diffusion indistinct dans toutes les cartographies, il apparaît immédiatement que les échantillons traités sous argon sont les seuls dont la structure est sensiblement affectée par les traitements thermiques. Mis à part ces échantillons, tous les autres échantillons possèdent un désordre modéré qui est presque identique pour les échantillons réduits et oxydés. Si on regarde la partie cohérente de la diffusion, dans tous les échantillons exceptés les traités sous argon, les valeurs relevées selon la ligne verticale montrent deux pics (fléchés dans la figure 5.3) dus au fait que la couche dopée et le substrat non dopé ont un espacement interplanaire légèrement différent le long de la direction verticale (figure 5.4).

À cette étape, il semble déjà que le traitement sous argon ne soit pas une bonne option pour obtenir des guides d'onde de bonne qualité. En effet, ils présentent des défauts de surface et de

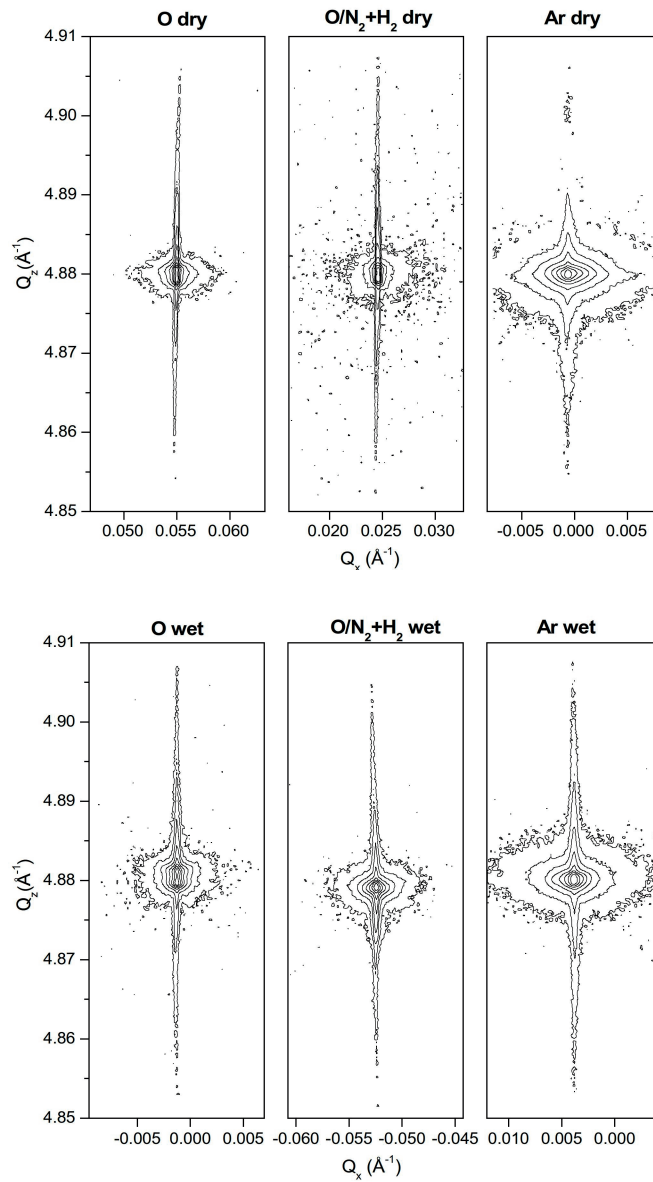


FIG. 5.4 – Cartographies de l'espace réciproque des faces dopées des échantillons.

structure qui les rendent inutilisables pour les applications envisagées. De plus ils montrent un profil de diffusion différent de ceux des autres échantillons, et ne peuvent donc pas être comparés avec ceux-ci en ce qui concerne l'influence du traitement sur la diffusion et l'incorporation du fer dans la matrice hôte.

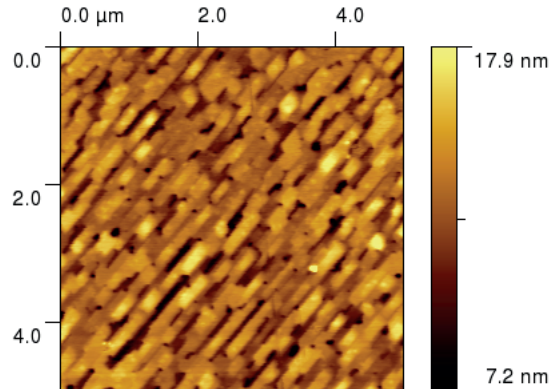


FIG. 5.5 – Image de la surface dopée de l'échantillon oxydé sec obtenu par AFM (Atomic Force Microscopy).

5.1.3 Raman

Protocole de mesure des échantillons diffusés

Après les traitements thermiques, tous les échantillons ont été soigneusement polis sur leurs faces Y, polissage nécessaire aux mesures de spectroscopie Raman afin que les échantillons diffusent bien la lumière. Les faces X sont polies d'origine sur les substrats achetés dans le commerce. Nous avons réalisé ces spectres en surface, et nous avons utilisé un protocole différent (mesure sur la tranche) pour obtenir des mesures du profil de diffusion des ions fer dans le substrat LN.

Mesures en surface (face X) Les analyses Raman en surface des échantillons diffusés fer peuvent s'effectuer sur la face X, cette face étant polie d'origine sur les substrats provenant du commerce, dans la configuration X(ZZ)X qui m'a permis d'obtenir les modes $A_1[TO]$.

J'ai donc mené des mesures en micro-Raman dans la configuration en rétrodiffusion avec un laser exciteur He-Ne à 633 nm à la puissance de 1 mW, en utilisant un spectromètre confocal LabRam avec un objectif x100 et un réseau 1800 tr/mm. Le mode Raman à 521 cm^{-1} du silicium a été utilisé pour la calibration du spectromètre au début de chaque série de mesures afin d'éviter toute dérive. La résolution spatiale absolue est de $0.9 \mu\text{m}$ avec l'objectif x100 et la longueur d'onde 633 nm. Les spectres ont été mesurés avec un temps d'acquisition de $2 \times 5 \text{ s}$. De plus nous avons pu effectuer ces mêmes mesures sur un échantillon congruent afin d'avoir une référence. La figure 5.6 montre les résultats des ajustements que nous avons pratiqués sur les modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$, c'est-à-dire la fréquence et l'amortissement de ceux-ci.

Le mode $A_1[TO_2]$ présente peu de variations que ce soit en fréquence ou en amortissement

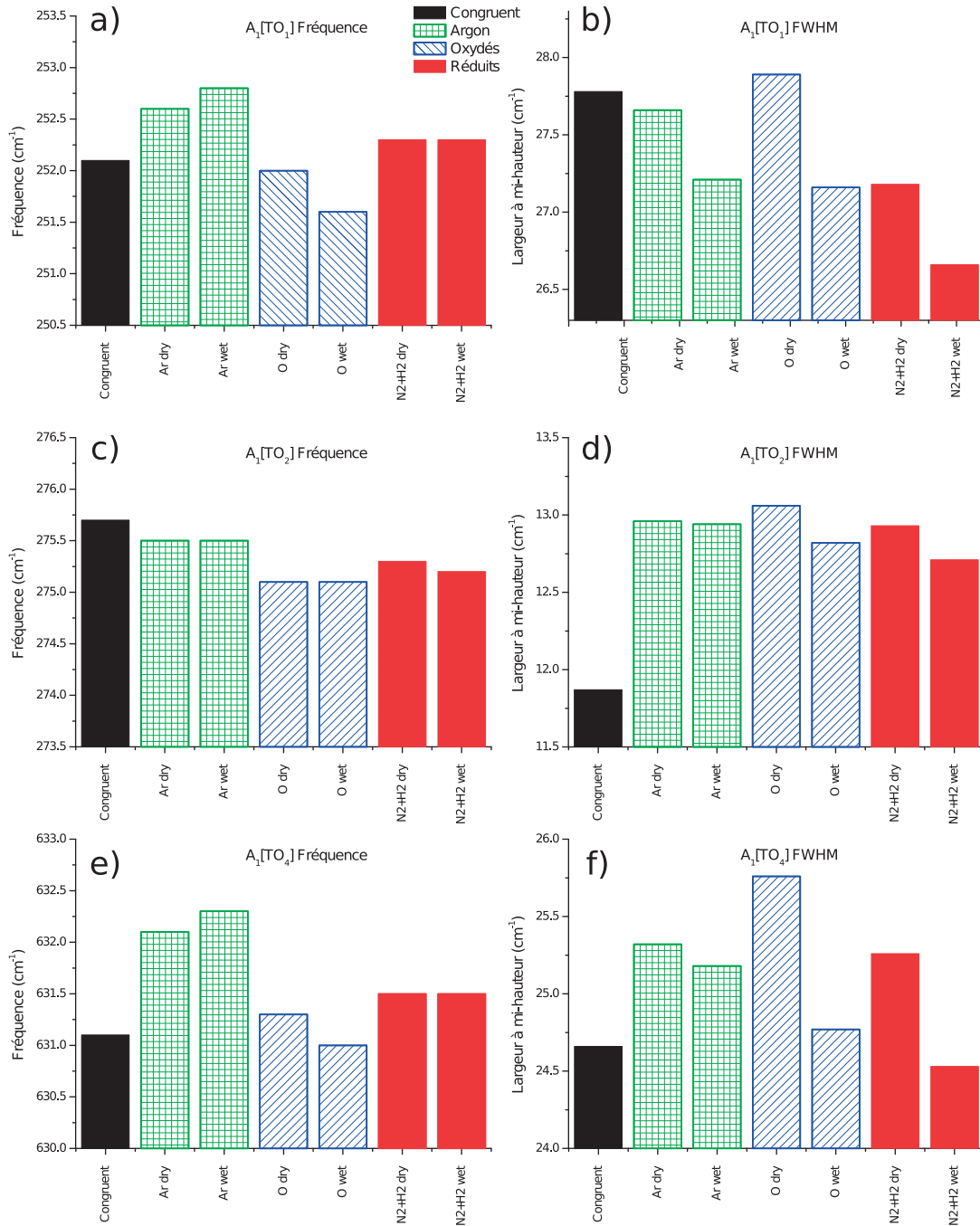


FIG. 5.6 – Fréquence et amortissement des modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$ ajustés depuis les données des spectres de la face X diffusée fer pris dans la configuration X(ZZ)X des échantillons LN traités sous argon, oxydés et réduits sec et humides, ainsi que d'un cristal massif congruent.

(figures 5.6.c et 5.6.d) pour les différents traitements mais un écart par rapport à l'échantillon congruent de fréquence plus élevée et d'amortissement plus faible. Les modes $A_1[TO_1]$ et $A_1[TO_4]$ semblent présenter des différences d'un échantillon à l'autre (figures 5.6.a, 5.6.b, 5.6.e et 5.6.f).

On a donc des liaisons Li-O (site A, mode $A_1[TO_2]$) qui semblent similaires pour tous les échantillons traités, et des liaisons qui diffèrent pour Nb-O (site B, mode $A_1[TO_1]$) et O-O (site oxygène, mode $A_1[TO_4]$).

Rôle de l'atmosphère Si on compare les échantillons secs entre eux, et les échantillons humides entre eux, on s'aperçoit que toutes les fréquences augmentent quand on passe d'oxydé à réduit, et de réduit à traité sous argon. Pour les modes $A_1[TO_1]$ et $A_1[TO_4]$, elles sont supérieures à celle du congruent pour les échantillons réduits et inférieures pour les échantillons oxydés.

L'amortissement présente la tendance inverse entre les oxydés et les réduits, alors que la valeur de l'amortissement des échantillons traités sous argon vient s'intercaler entre celles deux autres types d'échantillons. Il est inférieur à celui du congruent pour les échantillons réduits pour le mode $A_1[TO_1]$.

Traitement oxydant Il semblerait donc que le traitement oxydant entraîne une fréquence relative basse pour ces échantillons, et un amortissement relatif élevé, tandis que le post-traitement réducteur entraîne à l'inverse une fréquence relative élevée et un faible amortissement relatif. Le comportement des échantillons traités sous argon ne suit aucune des deux tendances. Les résultats précédents montrent que ces échantillons ne sont pas comparables aux quatre autres (oxydés et réduits) et n'ont pas une qualité structurale suffisante. On écarte donc ce type de traitement de notre étude en accord avec nos partenaires italiens.

Traitement réducteur Avec une fréquence élevée et une faible largeur à mi-hauteur (amortissement), les échantillons réduits semblent présenter moins de défauts de structure que l'échantillon congruent. Ils présentent une augmentation de l'ordre et des liaisons chimiques fortes entre les atomes, assurant donc une bonne qualité de la structure cristalline. Cela les rapproche du LN stoechiométrique (cf. valeurs dans le tableau 4.3). Pour par exemple la largeur à mi-hauteur du mode $A_1[TO_1]$ des échantillons oxydés, l'échantillon sec se situe au niveau de l'échantillon congruent et l'échantillon humide au niveau de l'échantillon réduit sec. Donc l'effet du traitement est moindre concernant l'amélioration de la qualité structurale et optique du cristal.

Discussion D'une manière générale les échantillons oxydés ont une fréquence plus basse et une largeur à mi-hauteur plus grande que les échantillons réduits pour une même atmosphère sèche ou humide. Ce qui signifie du désordre et des liaisons chimiques distendues, une moins bonne qualité de la structure du cristal les rapprochant du LN congruent.

On constate d'ailleurs que ces observations sont cohérentes avec les conclusions tirées des mesures de luminescence polaron que nous avons effectuées (voir en annexe B) : les échantillons réduits présentent une faible luminescence polaron due à leur faible concentration de défauts (antisites Nb_{Li} , indispensables à la luminescence polaron), alors que malgré la présence de fer dans la valence 3+ dans les échantillons oxydés (entraîne le piègeage des électrons, défavorisant la luminescence polaron) on observe pour ceux-ci une luminescence polaron plus importante que pour les échantillons réduits ou traités sous argon.

Les liaisons Li-O (mode $A_1[TO_2]$) des échantillons sont quant à elles plus faibles et ce site présente du désordre dans tous les échantillons dopés par rapport à l'échantillon congruent. Ce désordre et ces liaisons Li-O distendues peuvent être attribuées à la présence du fer sur ce site A, hypothèse qui doit être confirmée par une investigation plus poussée et validée par un modèle de substitution du fer dans le niobate de lithium diffusé fer.

En conclusion, les observations que nous venons de faire concernent la surface de l'échantillon (face X), là où la concentration de fer est la plus importante. Mais pour savoir si le guide d'onde est de bonne qualité, et si le fer a diffusé correctement dans la matrice de LN, il faut effectuer des profils le long de l'axe X du cristal, selon lequel le fer a diffusé, pour ainsi comprendre le processus d'incorporation du fer dans le cristal lors de la diffusion à haute température.

Profils (face Y) La face Y a été polie afin d'effectuer les analyses Raman en parcourant la tranche de l'échantillon (figure 5.7) afin d'obtenir un profil de la concentration du fer (mis à part les échantillons traité sous argon).

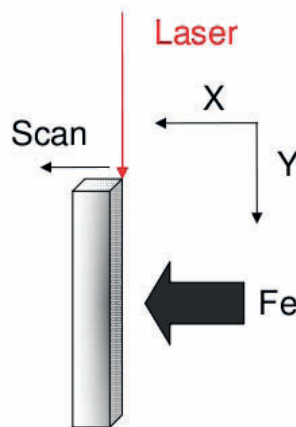


FIG. 5.7 – Schéma de la méthode de mesure de profils sur la face Y des échantillons diffusés fer.

Les mesures en micro-Raman ont été menées dans la configuration en rétrodiffusion décrite au paragraphe précédent. Nous avons utilisé la configuration Y(ZZ)Y qui permet d'obtenir uniquement les modes $A_1[\text{TO}]$ qui ont un intérêt pour cette étude. Les mesures ont été effectuées grâce à un scan le long de la direction cristallographique X avec un pas d'un μm , sur la face latérale Y de nos échantillons X-cut de la surface dopée jusqu'à $20 \mu\text{m}$ à l'intérieur du massif. Les spectres ont été mesurés avec un temps d'acquisition de $2 \times 10\text{s}$. La résolution spatiale absolue est de $0.9 \mu\text{m}$ avec l'objectif x100 et la longueur d'onde 633 nm . Nous avons choisi cette configuration expérimentale pour pouvoir effectuer un profil en profondeur précis de l'évolution des modes Raman. Un scan le long de X effectué dans la configuration X(ZZ)X serait aussi possible mais utiliserait la confocalité Raman (cf. 2.3.1), conduisant à l'utilisation de convolution pour obtenir le profil réel en profondeur.

En parcourant la face latérale, on limite ce problème puisque la section efficace de diffusion reste constante pour les différents points le long de X [116]. Nous n'avons pas effectué de mesures de ce type sur un échantillon congruent, puisque celui-ci ne contient pas de fer.

Méthodologie de la mesure

Dans les figures 5.8 et 5.9 sont reportés respectivement les modes Raman $A_1[\text{TO}_1]$, $A_1[\text{TO}_2]$ d'une part et $A_1[\text{TO}_4]$ de l'autre, à 4 profondeurs différentes de l'échantillon : en surface, c'est-à-dire sur l'arête de la tranche de l'échantillon diffusé, et à 3, 7 et $15 \mu\text{m}$ sous la surface, c'est-à-dire à 3, 7 et $15 \mu\text{m}$ du bord. Il s'agit de la surface sur laquelle le fer a été déposé puis diffusé.

On constate qu'en surface l'intensité Raman est plus importante en raison, en plus de la présence du fer, de cette proximité avec la face perpendiculaire qui induit une diffusion de la lumière plus importante, et que cette intensité diminue quand on s'en éloigne. Les autres variables (fréquence et amortissement) sont étudiées systématiquement grâce à une procédure d'ajustement et analysées par la suite. La simple observation des courbes n'est pas suffisante pour ces deux paramètres.

Le spectre Raman est ajusté avec une somme d'oscillateurs harmoniques amortis. Cette procédure a été effectuée pour chaque spectre à chaque valeur X de la profondeur mesurée de la surface jusqu'au massif pour tous les échantillons étudiés, excepté les échantillons traités sous argon. Nous avons mis au point une méthode d'ajustement méticuleuse et nous avons évalué des variations de $\pm 0.55 \text{ cm}^{-1}$ pour la fréquence de $A_1[\text{TO}_1]$, $\pm 1.1 \text{ cm}^{-1}$ pour l'amortissement, $\pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$ pour la fréquence de $A_1[\text{TO}_2]$, $\pm 1.45 \text{ cm}^{-1}$ pour l'amortissement, $\pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$ pour la fréquence de $A_1[\text{TO}_4]$, ± 1.4 pour l'amortissement dans les limites des valeurs extrêmes des erreurs stan-

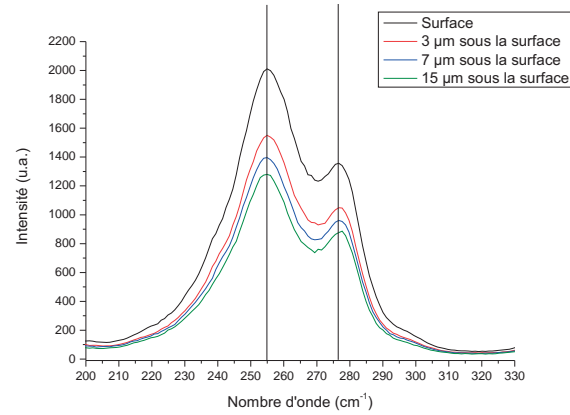


FIG. 5.8 – Modes Raman $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ en surface et à 3, 7 et 15 μm sous la surface.

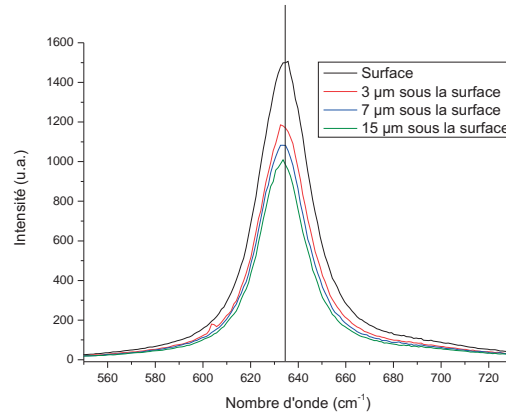


FIG. 5.9 – Mode Raman $A_1[TO_4]$ en surface et à 3, 7 et 15 μm sous la surface.

dards trouvées pour tous les ajustements effectués sur les 4 échantillons concernés, pour tous les spectres mesurés entre 0 et $-20 \mu\text{m}$. Un exemple de ces ajustements est montré en figure 5.10. Les valeurs peuvent donc être comparées relativement pour un même profil avec une bonne confiance, et les profils peuvent être comparés entre eux car ils ont été mesurés dans les mêmes conditions expérimentales. Cependant on n'a pas effectué de telles mesures dans ces conditions sur la face Y d'un échantillon congruent, on ne peut donc pas inclure de valeur pour ce type d'échantillon dans nos figures.

Résultats et analyse

Dans la figure 5.11 la fréquence et la largeur à mi-hauteur (full width at half maximum - FWHM) sont tracées en fonction de la profondeur X pour les modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$. Toutes les figures sont regroupées afin de pouvoir effectuer les comparaisons plus facilement.

On analyse successivement l'influence des différents paramètres, tels que l'incorporation du fer et l'effet des traitements thermiques sur le substrat massif. Pour cela on discerne la partie dopée fer qui est confinée dans la couche juste sous la surface avec une épaisseur d'environ $7 \mu\text{m}$, une partie tampon ($7 \mu\text{m}$ à $15 \mu\text{m}$) présentant des résidus de fer et des variations, et une partie non dopée (matrice ou cristal hôte) qui est située autour d'environ $15 \mu\text{m}$ à $20 \mu\text{m}$.

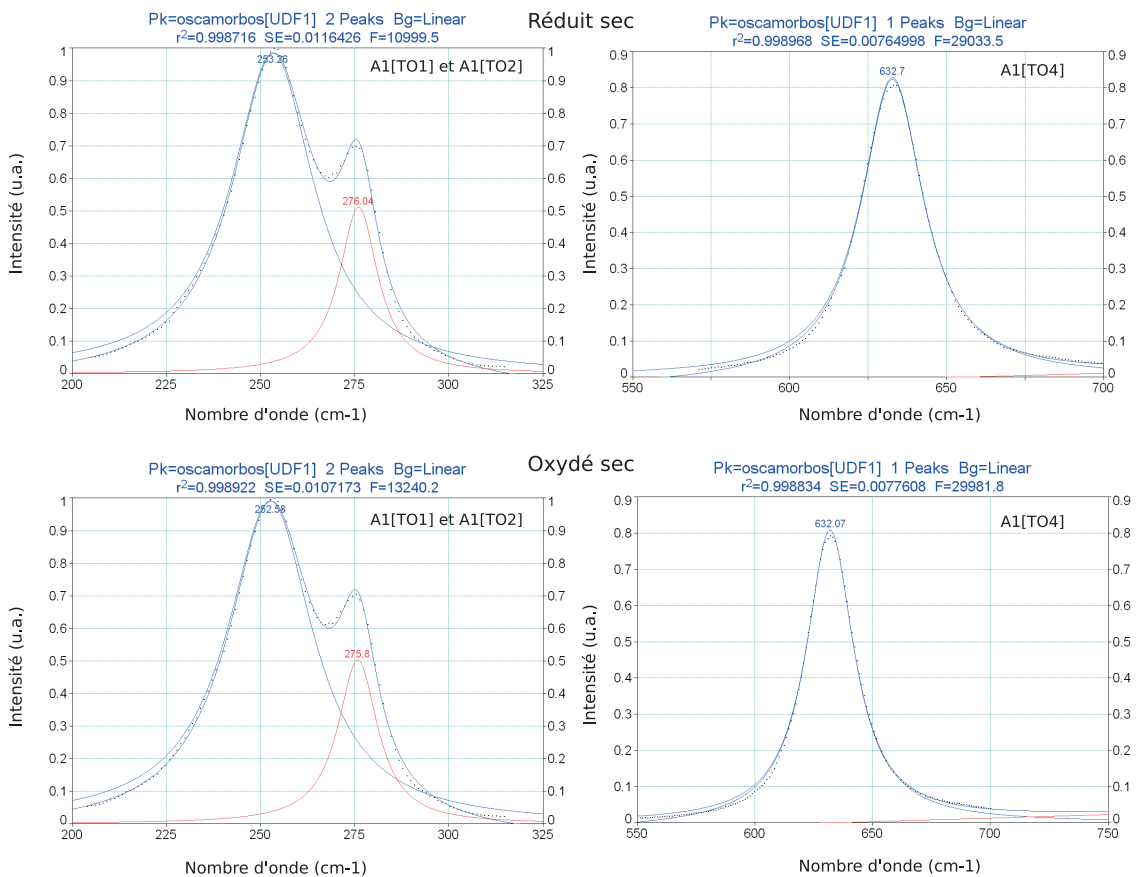


FIG. 5.10 – Exemples d'ajustement des modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$ pour les échantillons réduit et oxydé secs avec le logiciel Peakfit.

Effet du traitement thermique en atmosphère sèche ou humide sur les propriétés de la matrice ou cristal hôte Dans un premier temps on analyse l'effet des différents procédés thermiques sur les propriétés de la partie non dopée de la matrice ou cristal hôte, c'est-à-dire

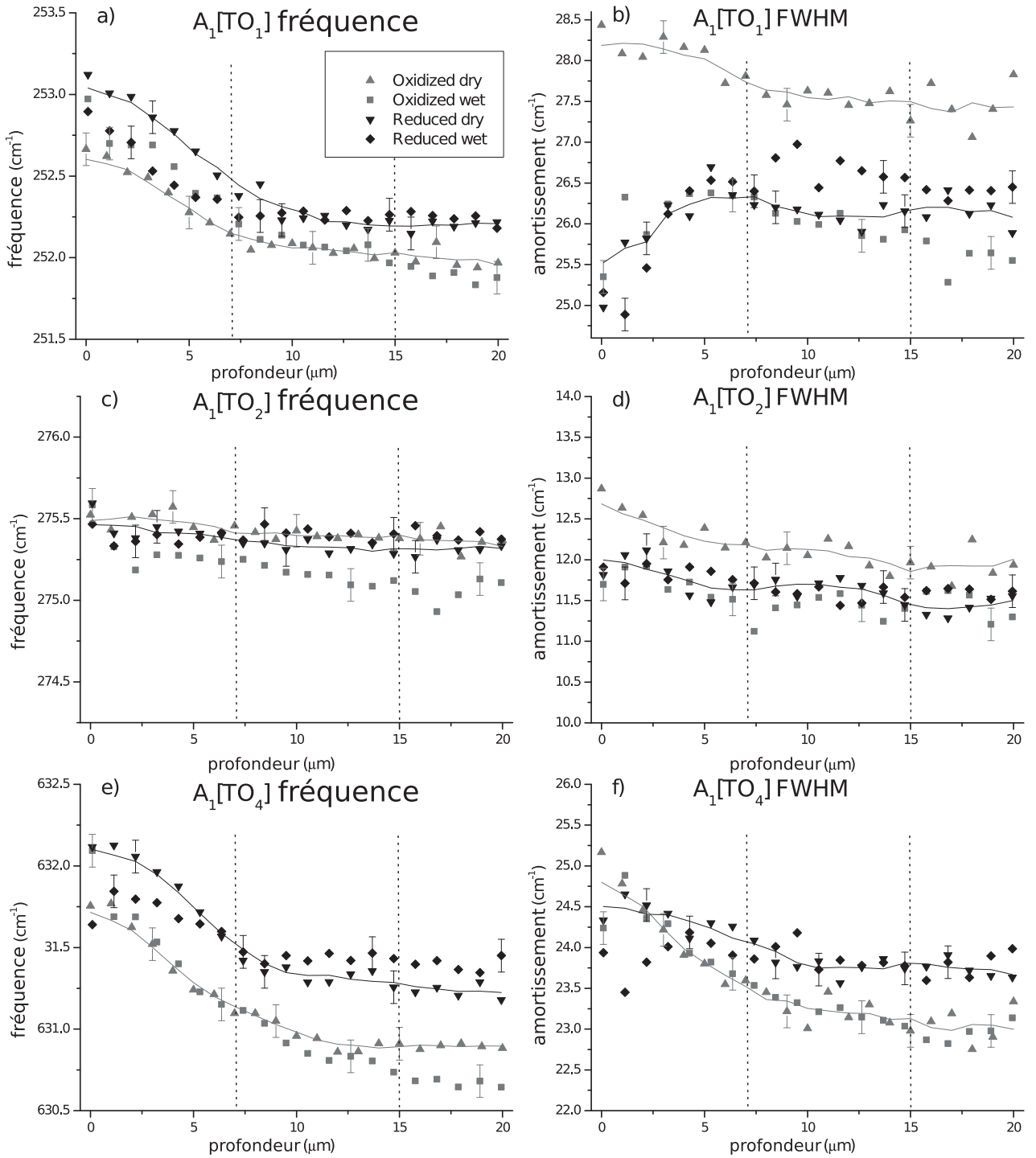


FIG. 5.11 – Fréquence et amortissement des modes $A_1[\text{TO}_1]$, $A_1[\text{TO}_2]$ et $A_1[\text{TO}_4]$ ajustés depuis les données de scan de la face latérale de quatre échantillons de LN diffusés Fe, les échantillons ont été préparés sous oxygène, avec une atmosphère sèche ou humide, deux ont été post-traités sous $\text{N}_2 + \text{H}_2$. Dans les données des échantillons secs les lignes sont des guides pour les yeux. Les lignes verticales en pointillés délimitent les zones dopée (0-7 μm) et non dopée (15-20 μm).

en profondeur, loin de la surface. Concernant les amortissements des modes $A_1[\text{TO}_1]$ et $A_1[\text{TO}_2]$ (figures 5.11.b, 5.11.d), l'effet des traitements sous atmosphère sèche dans la partie non dopée (15 à 20 μm) pour l'échantillon oxydé sec induit que ces amortissements sont bien plus grands que dans les autres échantillons, pour lesquels les valeurs sont quasiment constantes. Cette augmentation du désordre dans l'échantillon oxydé sec traduit probablement l'augmentation croissante des vacances dues à l'exodiffusion de Li par le traitement à haute température [52]. Par conséquent, cet échantillon possède en volume une composition sous-congruente. Ceci affecte directement le phonon $A_1[\text{TO}_2]$, qui est très sensible au déficit de Li, et également indirectement $A_1[\text{TO}_1]$ puisque selon le procédé généralement admis dans les cristaux non stoechiométriques [30], les ions Nb vont en site A pour compenser le déficit de Li et conduisent à la création de vacances de Nb en site B.

Comparé à l'échantillon sec, l'échantillon préparé en atmosphère humide montre un comportement opposé. Ce résultat renforce notre interprétation puisque dans ce cas la perte de Li due au procédé thermique est inhibé par la présence d'ions OH^- provenant de l'eau de l'atmosphère humide. Une auto compensation est alors presque atteinte. Il apparaît que le post-traitement "répare" la structure endommagée par le procédé à haute température.

Si on excepte les amortissements de $A_1[\text{TO}_1]$ et $A_1[\text{TO}_2]$ les phonons des échantillons oxydés sec et humide présentent les mêmes caractéristiques (fréquence et amortissement) dans la partie non dopée. De même les deux échantillons réduits sec et humide présentent les mêmes valeurs en fréquence et amortissement dans la partie non dopée. Par conséquent on peut analyser le post-traitement réducteur indépendamment des atmosphères sèche ou humide.

Effet du post-traitement réducteur sur les propriétés de la matrice ou cristal hôte On note que les fréquences de $A_1[\text{TO}_4]$ ainsi que de $A_1[\text{TO}_1]$ sont plus grandes dans les échantillons post-traités que dans les échantillons uniquement traités sous oxygène (figures 5.11.a, 5.11.e). Une augmentation de la fréquence de ces modes peut être liée à un renforcement des liaisons niobium-oxygène, puisque les modes $A_1[\text{TO}_4]$ et $A_1[\text{TO}_1]$ représentent respectivement un mouvement en opposition de phase de Nb et du sous réseau d'oxygène, et une compression des cages d'oxygène.

D'un autre côté, la fréquence dans la partie non dopée du phonon $A_1[\text{TO}_2]$ est quasiment insensible aux différents traitements (figure 5.11.c). Ces constats suggèrent que le post-traitement réducteur conduit à un renforcement de la liaison Nb-O, mais laisse inchangée la liaison Li-O. Si maintenant l'amortissement du mode $A_1[\text{TO}_4]$ est pris en considération, un comportement différent apparaît : dans les échantillons post-traités, l'amortissement est plus élevé, indiquant que le traitement réducteur, en plus de renforcer les liaisons Nb-O, introduit par un autre mécanisme

du désordre dans la structure. Cela ne peut pas être lié à la présence d'hydrogène dans le réseau car les échantillons sec et humide présentent le même comportement, et ces échantillons ont été caractérisés par un contenu très différent en hydrogène dû aux différents traitements [112]. Nous suggérons par conséquent qu'un traitement à basse température en atmosphère réductrice peut favoriser l'exodiffusion de l'oxygène et la formation de vacances d'oxygène responsables de l'amortissement plus élevé du mode $A_1[TO_4]$ (contrainte et déformation de l'octaèdre).

En résumé nous avons une indication que le post-traitement (oxydation \rightarrow réduction) améliore le sous-réseau Nb, réduisant les défauts de vacances. Cela entraîne que la fréquence des cages d'oxygène entourant les atomes de Nb devient également plus élevée indiquant une structure plus rigide. D'autre part, la création de désordre par le post-traitement affecte les cages d'oxygène (compression) mais pas la vibration Nb-O.

Effet du dopage fer À présent, nous nous penchons sur l'effet des différents traitements sur la couche diffusée fer (0 à 7 μm), couche qui reçoit les ions Fe pendant le procédé de diffusion. De cette façon, on étudie le mécanisme de la substitution de Fe dans le réseau LN.

Dans un premier temps, afin d'être certains que les variations de fréquence et d'amortissement observées sont réelles et ne sont pas dues à un effet de surface, nous avons pratiqué les mêmes mesures sur l'autre extrémité de la face Y, en partant de la face non dopée des échantillons. Nous avons ainsi pu observer que la surface va induire un effet sur l'intensité des raies Raman mais pas sur les autres paramètres.

On sait que dans les cristaux dopés dans la masse préparés par la technique Czochralski, il est généralement admis que les ions Fe sont incorporés sur les sites A (Li). On ne sait rien de ce mécanisme lors du procédé de diffusion, et par conséquent les différents sites doivent être considérés dans le dopage.

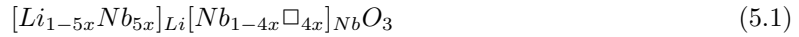
Si on fait exception des caractéristiques du phonon $A_1[TO_2]$, la fréquence et l'amortissement de $A_1[TO_1]$ et $A_1[TO_4]$ montrent des irrégularités dans leurs dépendances de la partie non dopée vers la surface, pour les quatre échantillons. Par conséquent ce comportement est clairement lié à l'incorporation des ions Fe dans le réseau.

Fréquence Commençons par observer les fréquences des phonons $A_1[TO_1]$ et $A_1[TO_4]$ (figures 5.11.a et 5.11.e). Ces fréquences montrent sur la face dopée une augmentation du substrat vers la surface en accord avec le profil obtenu avec les données SIMS [112]. Cela corrobore la profondeur de diffusion de Fe observée par SIMS à environ 7 μm et lie l'accroissement de la fréquence

de ces phonons à la diffusion de Fe dans le réseau. La variation de la fréquence n'est pas grande (de 0.5 à 0.7 cm^{-1}) mais suffisamment significative pour être attribuée au dopage fer. Par conséquent on doit mentionner que les ajustements du spectre enregistré avec un pas de $1 \mu\text{m}$ sont effectués de telle sorte que les valeurs obtenues soient complètement indépendantes d'un point à l'autre le long de l'axe X. Un soin particulier a été consacré à la méthode de fit par les moindres carrés pour que les résultats soient plus fiables. À l'opposé des modes $A_1[\text{TO}_1]$ et $A_1[\text{TO}_4]$, la fréquence du mode $A_1[\text{TO}_2]$ (figure 5.11.c) ne met pas en évidence une variation significative de sa fréquence en fonction de la profondeur.

Amortissement L'amortissement de $A_1[\text{TO}_1]$ mérite une attention particulière (figure 5.11.b). Quand on approche de la surface, il augmente dans l'échantillon oxydé sec alors qu'il diminue clairement pour les trois autres échantillons.

Interprétation Nous pouvons interpréter ces caractéristiques dans le cadre d'un modèle général des défauts du niobate de lithium de composition congruente [32]. Dans cette description, le réseau de LN contient une grande concentration de défauts ponctuels différents, en particulier les défauts Nb_{Li} antisite, c'est-à-dire un ion Nb qui remplace un ion Li en site A et des vacances de Nb. La structure de LN dans ce modèle est décrite par la formule (voir 1.3.1) :



Le grand changement présenté à l'approche de la surface dans LN dopé à la fois par la fréquence et l'amortissement de $A_1[\text{TO}_1]$ (qui, comme établi plus haut, est lié au mouvement du sous-réseau Nb), associé à la constance du mode $A_1[\text{TO}_2]$ (qui est lié au sous-réseau Li) pourrait prouver dans une première interprétation que l'incorporation de fer ne concerne que le site B, alors que le site A (Li) n'est pas affecté. En fait, cette description doit être écartée car on doit supposer que les ions Fe remplacent les vacances de Nb, induisant une augmentation du désordre en site B (Nb), et par conséquent une augmentation de l'amortissement de $A_1[\text{TO}_1]$, ce qui est en opposition avec les observations expérimentales.

Au contraire, les échantillons qu'on a étudiés ayant une concentration de Fe d'environ 1.5 %, nous retenons le mécanisme de substitution généralement admis dans la littérature [117] pour les cristaux massifs qui suppose que les ions Fe vont en site Li (site A) pour cette concentration. Les ions Fe éjectent les ions Nb_{Li} qui retournent sur leur site naturel, le site B. Cette description est en accord avec les résultats obtenus sur nos échantillons. Par conséquent l'augmentation de la

fréquence et la diminution de l'amortissement du phonon $A_1[TO_1]$ peuvent être expliquées par le remplacement des vacances de Nb par des ions Nb, ce qui conduit à un renforcement des liaisons chimiques et à un plus grand ordre dans le sous réseau Nb.

En site A, lié au phonon $A_1[TO_2]$, comme les ions Fe se substituent aux ions Nb approximativement dans les mêmes quantités, il n'y a pas de grand changement dans la fréquence ou l'amortissement qui soit attendu. Cela est démontré expérimentalement par les valeurs quasiment constantes de ces paramètres, pour trois échantillons sur quatre.

Le mécanisme de substitution des cations externes concerne les sites A et B, de telle sorte qu'uniquement les changements indirects dus au dopage devraient être attendus pour le phonon $A_1[TO_4]$. C'est la raison pour laquelle l'augmentation de la fréquence induite par Fe est plus petite dans $A_1[TO_4]$ que dans $A_1[TO_1]$. Cette augmentation de la fréquence de $A_1[TO_4]$ peut aussi être due à une légère compression du réseau induite par l'incorporation de Fe.

Le comportement particulier des caractéristiques dans l'échantillon oxydé sec peut être expliqué avec la même approche si on prend en compte la composition sous-congruente de cet échantillon. Comme expliqué ci-dessus, cet échantillon a une concentration de vacances de Li bien plus grande que dans les autres échantillons, de sorte que les ions Fe ne sont pas assez nombreux pour pousser tous les antisites Nb vers leur site B naturel. Par conséquent la structure locale autour des sites A et B reste désordonnée, comme révélé par les valeurs plus élevées de l'amortissement des modes $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_1]$ dans la couche diffusée.

5.2 Cristaux massifs dopés fer lors de la croissance

5.2.1 Préparation

Les échantillons massifs ont été fabriqués selon la méthode Czochralski par l'équipe de E. Kokanyan (Arménie). Ils sont dopés fer à 0.03 et 0.05 mol%, et traités sous O_2 pendant 5h et 10h et sous N_2 pendant 45 min. Les traitements ont été effectués au sein de notre laboratoire. On a également conservé des échantillons dopés non traités (as grown). Le tableau 5.2 récapitule les différents traitements des 8 échantillons. Les mesures Raman ont été effectuées sur la face X de ces échantillons, dans la configuration X(ZZ)X qui permet d'obtenir les modes $A_1[TO]$ dont on a

besoin pour l'étude.

Fe (% mol)	traitement	température	temps
0.03	as grown		
0.05	as grown		
0.03	O ₂	900°	5h
0.05	O ₂	900°	5h
0.03	O ₂	900°	10h
0.05	O ₂	900°	10h
0.03	N ₂	900°	45 min
0.05	N ₂	900°	45 min

TAB. 5.2 – Échantillons massifs dopés fer lors de la croissance et leurs traitements respectifs

5.2.2 Caractérisation optique

Dans cette étude sur des cristaux massifs dopés fer dans la masse, nous voulons confirmer nos résultats obtenus sur des couches minces, ceci pour assoir nos différentes conclusions.

Le mécanisme d'introduction du fer a déjà été étudié pour des échantillons fabriqués de cette façon. La structure des échantillons LN :Fe non traités est donc connue. L'effet des traitements réducteurs et oxydants est une donnée nouvelle qu'on peut exploiter plus facilement puisqu'on connaît la structure des échantillons non traités. Je vais donc m'attacher à comparer les résultats des différents traitements sur les échantillons dopés par diffusion avec ceux dopés lors de la croissance, afin d'établir les effets de ces traitements sur ces types d'échantillons. Il est à noter que la concentration de fer est différente entre les deux types d'échantillons de part des processus de ségrégation différents.

Absorption

L'absorption est un outil intéressant permettant d'évaluer la présence de Fe³⁺ et Fe²⁺ dans le niobate de lithium. Dans la figure 5.12 je montre les différents résultats d'absorption à 490 nm sur les échantillons massifs dopés fer lors de la croissance.

On remarque que, comme dans les échantillons diffusés, l'oxydation (traitement sous O₂) entraîne une absorption faible dans le cas des échantillons massifs dopés fer lors de la croissance. Le fer présent dans les deux types d'échantillons se retrouve sous la forme Fe³⁺, le traitement oxydant remplit bien sa fonction.

Comme montré dans les échantillons diffusés on observe une augmentation de l'absorption à 490 nm avec le traitement réducteur. En effet, du côté du traitement sous N_2 (échantillons massifs dopés lors de la croissance), les résultats sont comparables à ceux obtenus avec le traitement sous O_2 puis N_2+H_2 (échantillons diffusés) pour l'absorption, c'est-à-dire qu'on observe une forte absorption pour ces traitements réducteurs. Ce qui signifie que le fer est effectivement réduit sous sa forme Fe^{2+} , et que le simple traitement sous N_2 des échantillons massifs dopés lors de la croissance suffit à reproduire l'effet des deux traitements qu'ont reçus les échantillons diffusés réduits, du fait de la nécessité de diffuser correctement le fer dans un premier temps, ce que le traitement simple sous argon n'est pas capable de fournir.

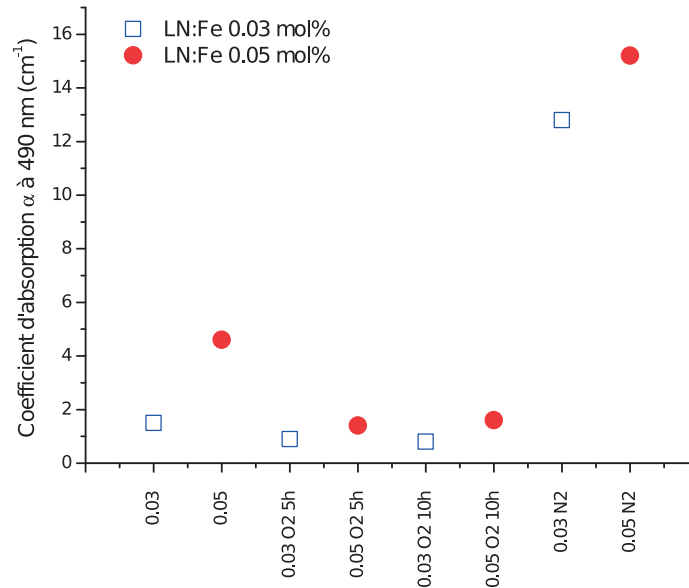


FIG. 5.12 – Absorption optique à 490 nm des échantillons dopés fer lors de la croissance.

Spectroscopie Raman

Les spectres obtenus sur les échantillons massifs dopés lors de la croissance à 633 nm dans la configuration X(ZZ)X ont été ajustés avec un logiciel de fit, à l'aide de l'équation de l'oscillateur harmonique amorti, par la méthode des moindres carrés. On a extrait de ces ajustements la fréquence et l'amortissement des modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$ pour les deux dopages à 0.03 et 0.05 %mol (Figure 5.13).

La série d'échantillons massifs dopés lors de la croissance comprend un point de comparaison que n'offrait pas celle des diffusés grâce aux deux échantillons dopés non traités (as grown).

Si on ne considère que les échantillons traités, on peut dire que la fréquence augmente entre le traitement oxydant sous O_2 et celui réducteur sous N_2 pour un même dopage, tandis que la largeur à mi-hauteur diminue, ce qui correspond à la tendance constatée entre les traitements oxydant sous O_2 et réducteur sous O_2 puis N_2+H_2 des échantillons diffusés.

Les échantillons traités sous N_2 (échantillons massifs, traitement réducteur) ont des fréquences et largeurs à mi-hauteur comparables à celles des échantillons dopés non traités, ce qui signifie que le traitement n'altère pas la qualité de la structure des échantillons, tout comme le traitement réducteurs sous O_2 puis N_2+H_2 des échantillons diffusés. Les deux traitements réducteurs, dans les deux cas massifs et diffusés, n'altèrent ni l'un ni l'autre la qualité de la structure des échantillons. Les différences observées entre les deux échantillons sont à lier à l'effet de la concentration de défauts extrinsèques Fe. Mais on remarque bien la même allure reflétant l'influence du traitement et des défauts intrinsèques.

De même que pour les échantillons diffusés les mesures de luminescence polaron (annexe B) confirment ces observations, à savoir que malgré la valence $2+$ du fer (donneur d'électrons, favorise la luminescence polaron) présent dans les échantillons réduits, on observe pour ceux-ci une luminescence polaron moins importante que pour les échantillons oxydés. Les échantillons réduits ont une concentration de défauts (qui favorisent la luminescence polaron) plus faible que les échantillons oxydés.

On a donc été capable de trouver des traitements adaptés permettant de réduire ou d'oxyder le fer dans des échantillons de LN diffusés, et on constate que ces traitements ont les mêmes effets que des traitements oxydants et réducteurs sur un cristal LN :Fe massif. La structure de ces échantillons est modifiée de la même façon par des traitements équivalents, que l'on soit dans un échantillon diffusé ou massif dopé lors de la croissance.

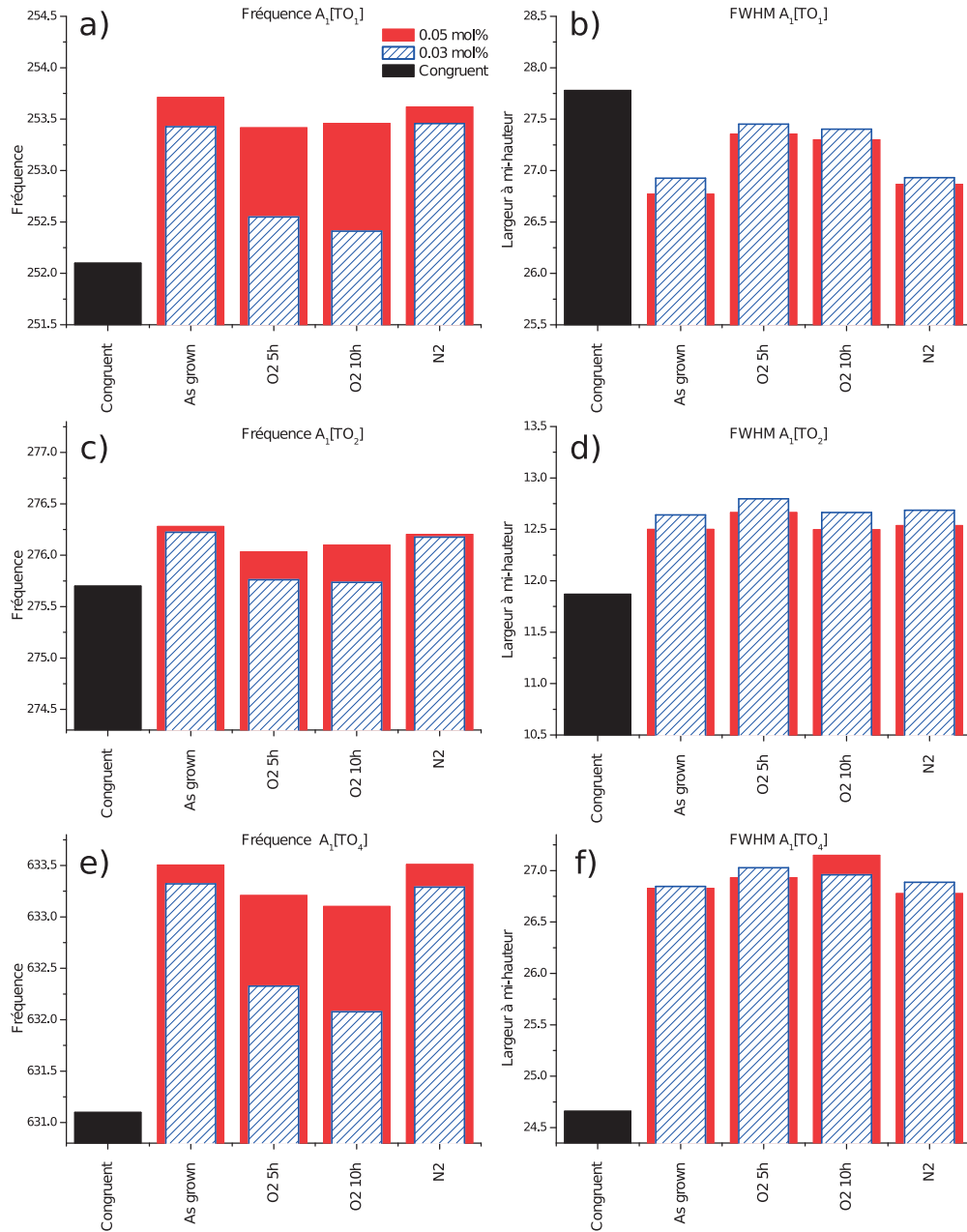


FIG. 5.13 – Fréquence et amortissement des modes $A_1[TO_1]$, $A_1[TO_2]$ et $A_1[TO_4]$ ajustés depuis les données des spectres de la face X des échantillons dopés à 0.03 et 0.05 mol% non traités, traités sous O_2 pendant 5h et 10h, traités sous N_2 , ainsi que d'un cristal massif congruent.

Conclusion

Trois modes Raman de la symétrie $A_1[TO]$ ont été utilisés pour étudier la diffusion des ions Fe dans le réseau de LN, ainsi que l'influence du traitement thermique sous O_2 et du post-traitement $N_2 + H_2$. De même, on a étudié des échantillons massifs dopés fer lors de la croissance ayant reçu des traitements sous O_2 et N_2 afin de comparer l'effet de l'oxydation et de la réduction sur ces deux types d'échantillons.

Les résultats Raman montrent que l'incorporation du fer dans les échantillons diffusés à la surface a lieu avec une profondeur d'environ $7 \mu m$, en accord avec les profils donnés par le SIMS. De plus l'analyse du comportement de la fréquence et de l'amortissement de chaque mode de phonon fournit des informations sur le mécanisme de substitution du fer. Il a été montré que les ions Fe vont en site A (Li) conduisant à une diminution des antisites Nb, entraînant une réduction des vacances de Nb sur le site B, amenant un renforcement des liaisons chimiques et un réarrangement de la structure qui a pour conséquence une légère compression des octaèdres d'oxygène. Le mécanisme est le même que celui généralement admis pour les échantillons préparés par la technique Czochralski tels que nos échantillons massifs.

On observe également que pour les échantillons uniquement oxydés, l'endommagement est annulé par le post-traitement, qui de plus conduit à un renforcement des liaisons impliquant les ions Nb.

Ma conclusion, concernant les différents travaux sur les traitements thermiques oxydants et réducteurs des échantillons diffusés fer, montre que les échantillons post-traités présentent par conséquent les meilleures combinaisons pour obtenir des échantillons diffusés fer avec les meilleurs taux de réduction et structure de défauts. Dans ces échantillons, les ions fer sont majoritairement sous la forme Fe^{2+} et le réseau LN faiblement perturbé par l'introduction des ions fer, conduisant à une structure de défauts meilleure que celle du congruent (plus faible largeur à mi-hauteur des raies Raman) ce qui permet de penser que les propriétés optiques sont maintenues, voire améliorées.

Les traitements réducteurs et oxydants ont les mêmes effets sur la structure des échantillons diffusés que sur celle des échantillons massifs. L'introduction du fer dans le LN et son traitement peuvent donc s'effectuer de l'une ou l'autre manière sans que la structure du cristal n'en soit modifiée.

Il y a donc bon accord entre l'étude sur les échantillons diffusés et les massifs, cela corrobore les mécanismes de défauts au niveau de la maille.

Conclusion de la deuxième partie

J'ai, dans un premier temps, établi les différentes signatures Raman dans le niobate de lithium dopé et non dopé. On a ensuite noté que les paramètres tels que la fréquence et l'amortissement de ces modes varient quand on passe d'un échantillon très ordonné, tel qu'un échantillon de composition stoechiométrique, à un échantillon désordonné ou contenant, par exemple, des défauts de structure, tel qu'un échantillon de composition congruente. Cela nous est utile pour évaluer l'ordre du réseau cristallin et les forces des liaisons chimiques à l'intérieur de celui-ci et que nous avons utilisé pour analyser nos résultats expérimentaux.

Certains modes sont associés à des mouvements ioniques qui permettent d'accéder aux sous-réseaux cristallins et ainsi d'établir le mécanisme d'introduction du fer dans la matrice de niobate de lithium.

Nos résultats pour les différents traitements thermiques oxydants et réducteurs de nos échantillons nous ont permis de déterminer quel était le meilleur traitement pour obtenir un guide d'onde de bonne qualité optique et structurale. De plus, nous avons pu démontrer que le mécanisme d'intégration du fer par diffusion, qui n'avait jamais été étudié auparavant, est le même que celui observé pour des traitements similaires dans des échantillons dopés fer au moment de leur croissance. L'effet de ces traitements sur la structure du cristal a été expliqué et nous avons établi qu'il était similaire dans le cas d'un échantillon diffusé fer ou dopé lors de la croissance, ce qui conforte nos résultats.

Nous savons maintenant de quelle manière le fer s'insère dans nos échantillons, et que ce dopage ne nuit pas à la qualité de nos échantillons. Nous avons dopé fer ce matériau et effectué les traitements appropriés afin de favoriser la photoréfractivité de nos échantillons. Nos résultats Raman vont nous permettre d'évaluer cet effet PR et de vérifier s'il correspond à nos attentes, ce que nous voulons montrer dans la suite de ce travail.

Troisième partie

Étude de l'effet photoréfractif
dans le niobate de lithium dopé
fer et non dopé par spectroscopie
Raman

Nous avons vu dans la partie précédente quels étaient les modes Raman attendus dans le niobate de lithium non dopé. Nous verrons dans cette partie comment l'effet photoréfractif, renforcé par le dopage fer des échantillons, va modifier les spectres Raman du niobate de lithium.

Dans cette troisième partie, nous nous intéresserons à l'aspect photoréfractif que nous avons induit par le laser de mesure et que nous analyserons par l'effet Raman dans nos échantillons de niobate de lithium dopé fer et non dopé.

Nous montrerons dans un premier temps comment nous pouvons exprimer théoriquement l'effet d'un champ électrique appliqué, tel que le champ de charge d'espace créé par effet photoréfractif, sur la réponse Raman d'un cristal de niobate de lithium. En particulier, nous montrerons comment un champ électrique appliqué peut conduire dans certaines configurations à l'apparition de modes interdits. Nous présenterons les résultats originaux de nos calculs, qui nous aideront à déterminer quelles configurations Raman choisir pour observer au mieux l'effet photoréfractif dans nos échantillons.

Nous présenterons ensuite nos résultats expérimentaux, à plusieurs longueurs d'onde et avec deux montages Raman différents. Nous démontrerons qu'il s'agit bien de l'effet photoréfractif et nous montrerons que nos résultats sont en bon accord avec nos attentes ainsi que nos mesures d'absorption optique.

Afin d'étudier l'effet photoréfractif dans le niobate de lithium, on a besoin de trois types d'échantillons : deux références, un échantillon stoechiométrique qui ne comporte pas de défaut et ne devrait donc pas donner lieu à un effet PR, un échantillon congruent qui est le plus commun, qui comporte des défauts et devrait donner lieu à un effet PR limité, et enfin des échantillons dopés fer. Fer qui, en modifiant la structure de défauts dans le cristal de LN, va comme on le souhaite augmenter l'effet PR. L'effet observé dans ces échantillons dopés fer sera comparé à celui observé dans les échantillons références stoechiométrique et congruent.

Dans ce cadre, pour qualifier et quantifier l'effet PR par spectroscopie Raman, j'ai défini un coefficient de photoréfractivité à partir de l'intensité d'une raie activée, c'est-à-dire induite par l'effet PR, comparée à l'intensité d'une raie attendue.

Chapitre 6

Théorie - activations

Dans ce chapitre nous allons expliquer pourquoi et comment des raies supplémentaires peuvent être activées par un champ via un processus non linéaire dans le spectre Raman du niobate de lithium dopé fer par effet photoréfractif. Ces modes supplémentaires interdits dans certaines configurations sont le témoin de l'apparition d'une polarisation non-linéaire résultant de la combinaison du champ de charge d'espace induit par l'effet PR et du champ laser provenant de l'illumination nécessaire à la diffusion Raman. Une fois ces modes répertoriés, nous savons dans quelles configurations nous devons pratiquer nos mesures et nous avons un moyen qualitatif de décrire la photoréfractivité de l'échantillon étudié. Cependant, si nous souhaitons comparer la photoréfractivité de plusieurs échantillons, nous aurons besoin de la quantifier. C'est pourquoi nous proposons de déterminer l'efficacité photoréfractive à partir du ratio de l'intensité d'un de ces modes supplémentaires et d'un mode attendu voisin.

6.1 L'effet photoréfractif

6.1.1 Équations utiles

Les équations principales qui vont nous aider au calcul théorique des modes supplémentaires apparaissant par effet PR dans le spectre Raman sont celles de la polarisation non linéaire du second ordre et du champ de charge d'espace créée par effet photovoltaïque dans le cristal de niobate de lithium partiellement éclairé comme expliqué au chapitre 3.

Polarisation non linéaire du second ordre

L'effet PR est un processus non linéaire (NL) du second ordre où interagissent un champ laser et un champ de charge d'espace, qui par effet électro-optique va induire une polarisation non linéaire du second ordre. La polarisation s'écrit :

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}(\omega) E_j(\omega) \quad (6.1)$$

$$P_i(\omega) = \varepsilon_0 [\chi_{ij}^{(1)}(\omega) + \chi_{ij}^{(2)}(\omega; \omega, 0) E_k(0)] E_j(\omega) \quad (6.2)$$

avec $E_k(0)$ le champ de charge d'espace, dont la fréquence est faible par rapport aux fréquences optiques, et $E_j(\omega)$ le champ laser qui a une haute fréquence ω , ε_0 est la permittivité du vide et $\chi^{(i)}$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre i .

Effet photovoltaïque et champ de charge d'espace

Le courant photovoltaïque s'écrit :

$$J_i^{ph} = \beta_{ijk} E_j E_k^* = \beta_{ijk} I e_j e_k^* = K A I \quad (6.3)$$

$$J_i^{ph} = (\beta_{ijk}^s + i\beta_{ijk}^a) E_j E_k \quad (6.4)$$

$$J_i^{ph} = \beta_{ijk}^s E_j E_k^* + i\beta_k^a |E_j E_k^*| \quad (6.5)$$

β_{ijk} est un élément du tenseur photovoltaïque de rang trois, E_j et E_k sont les composantes de la polarisation de l'onde lumineuse. β comprend une partie réelle β^s et une partie imaginaire β^a qui est nulle pour toute polarisation linéaire [84], ce qui sera le cas dans notre étude. β^s est symétrique par rapport aux indices j et k . A est le coefficient d'absorption optique, K la constante de Glass. On écrit donc β^s la partie symétrique du tenseur photovoltaïque du second ordre, comme suit :

$$\beta^s = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \beta_{15}^s & -\beta_{22}^s \\ -\beta_{22}^s & \beta_{22}^s & 0 & \beta_{15}^s & 0 & 0 \\ \beta_{31}^s & \beta_{31}^s & \beta_{33}^s & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (6.6)$$

Le champ de charge d'espace s'écrit donc :

$$E_j^{sc} = \frac{1}{\sigma_j} \sum_{k,l} \beta_{jkl}^s E_k E_l \quad (6.7)$$

Ou encore :

$$E_j^{sc} = \frac{1}{\sigma_j} \sum KAI \quad (6.8)$$

σ_j étant le tenseur de conductivité avec $\sigma = \sigma_d + \sigma_{ph}$, σ_d étant la conductivité dans l'obscurité, σ_{ph} la photoconductivité et I l'intensité lumineuse. Si I est élevé on a $\sigma_{ph} \gg \sigma_d$ et $\sigma_{ph} \propto aI$.

C'est-à-dire qu'on a :

$$E_j^{sc} \propto \frac{KAI}{aI} = \frac{KA}{a} \quad (6.9)$$

où a le coefficient de photoconduction, comme K et A , dépendent du matériau. Une fois défini E^{sc} , la question de le déterminer se pose. Les deux voies connues pour ce faire sont la mesure du gain PR par mélange à deux ondes, et la mesure de différence d'indices Δn . En effet les propriétés photoréfractives peuvent être déterminées par différentes méthodes telles que décrites en 3.1.

La variation d'indice de refraction s'écrit :

$$\Delta n_{eff} = -\frac{n_{eff}^3 r_{eff} E^{sc}}{2} \quad (6.10)$$

où n_{eff} et r_{eff} sont respectivement l'indice et le coefficient électro-optique effectifs.

6.1.2 Polarisation non linéaire et champ de charge d'espace

Si on reprend l'équation 6.2, la polarisation non linéaire peut aussi s'écrire :

$$P_i^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \sum_{k,l} n_j^2 n_k^2 r_{jkl}(\omega, \omega, 0) E_k(\omega) E_l(0) \quad (6.11)$$

où n_j et n_k sont les indices de réfraction selon les directions j et k respectivement, r_{jkl} est un élément du tenseur électro-optique, ε_0 est la permittivité du vide, $E_l(0)$ un champ appliqué quelconque selon la direction l , dont la fréquence est faible ($E_l(0) = E^{sc}$ le champ de charge d'espace dans le cas de l'effet photoréfractif) et $E_k(\omega)$ le champ laser qui a une haute fréquence ω et est orienté selon la direction k . Ou encore :

$$P_i^{NL}(\omega) = \alpha_{jkl}^{NL} E_k(\omega) \quad (6.12)$$

α^{NL} étant la polarisabilité non linéaire. Donc

$$\alpha^{NL} \propto n^4 r E^{sc} \quad (6.13)$$

Sachant que :

$$\alpha = \alpha^L + \alpha^{NL} \quad (6.14)$$

α étant la polarisabilité et α^L le terme linéaire. Avec une polarisation du faisceau laser selon X on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = \frac{-\beta_{22}^s}{\sigma_2} |E_x|^2 \\ E_z^{sc}(0) = \frac{\beta_{31}^s}{\sigma_3} |E_x|^2 \end{cases} \quad (6.15)$$

Ce qui nous donne les polarisations non linéaires :

$$\begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_1^4 (r_{22} E_y^{sc}(0) + r_{13} E_z^{sc}(0)) E_x(\omega) \\ P_y^{NL}(\omega) = 0 \\ P_z^{NL}(\omega) = 0 \end{cases} \quad (6.16)$$

Avec une polarisation du faisceau laser selon Y on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = \frac{\beta_{22}^s}{\sigma_2} |E_y|^2 \\ E_z^{sc}(0) = \frac{\beta_{31}^s}{\sigma_3} |E_y|^2 \end{cases} \quad (6.17)$$

Ce qui nous donne les polarisations non linéaires :

$$\begin{cases} P_x^{NL}(\omega) = 0 \\ P_y^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^4 (r_{22} E_y^{sc}(0) + r_{23} E_z^{sc}(0)) E_y(\omega) \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^2 n_3^2 r_{42} E_y^{sc}(0) E_y(\omega) \end{cases} \quad (6.18)$$

Enfin avec une polarisation du faisceau laser selon Z on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = 0 \\ E_z^{sc}(0) = \frac{\beta_{33}^s}{\sigma_3} |E_z|^2 \end{cases} \quad (6.19)$$

Ce qui nous donne les polarisations non linéaires :

$$\begin{cases} P_x^{NL} = 0 \\ P_y^{NL} = 0 \\ P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_3^4 r_{33} (E_z^{sc}(0) E_z(\omega)) \end{cases} \quad (6.20)$$

6.1.3 Ordre de grandeur de l'effet PR dans LN

Dans $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ et $\text{LiNbO}_3:\text{Cu}$ la constante de Glass vaut $K = 2.8 \times 10^{-9}$ et 5.5×10^{-10} cm V^{-1} , respectivement, et la photoconductivité dans des cristaux non dopés (as grown) à des intensités lumineuses modérées sont dans la gamme 10^{-11} - 10^{-12} $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ de sorte que le champ photovoltaïque à saturation est d'environ 10^4 ou même 10^5 V cm^{-1} [2, 3] pour une polarisation ordinaire de la lumière.

Comme σ_d la conductivité dans l'obscurité (dark conductivity) est très faible dans LiNbO_3 , une extrapolation des températures élevées vers la température ambiante donne des valeurs de 10^{-16} - 10^{-18} $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ pour des cristaux non dopés ou légèrement dopés, de telle sorte que les données fiables peuvent être obtenues d'après les τ_s (temps de stockage dans l'obscurité). La valeur de τ_s dans le $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ faiblement dopé diminue de plusieurs heures à quelques minutes voire quelques secondes quand la concentration de fer augmente [118, 119].

Les valeurs des coefficients électro-optiques sont $r_{42} = 28 \text{ pm.V}^{-1}$, $r_{13} = 8.6 \text{ pm.V}^{-1}$, $r_{22} = 3.4 \text{ pm.V}^{-1}$ et $r_{33} = 30.8 \text{ pm.V}^{-1}$ [120].

Les valeurs des coefficients photovoltaïques pour LiNbO_3 sont $\beta_{22} = 1.5 \times 10^{-10}$ A/W , $\beta_{31} = 6 \times 10^{-9}$ A/W , $\beta_{33} = 6.8 \times 10^{-9}$ A/W . Une valeur de β_{15} a été indiquée par Fridkin et al. [121], les articles suivants de l'auteur [122] et d'autres [84] montrent que β_{15} ne peut pas être déterminé par les mesures reportées dans [121].

Les trois composantes du champ de charge d'espace sont par conséquent :
Avec une polarisation du faisceau laser selon X on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = \frac{-1.5 \times 10^{-10}}{a} \\ E_z^{sc}(0) = \frac{6 \times 10^{-9}}{a} \end{cases} \quad (6.21)$$

Avec une polarisation du faisceau laser selon Y on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = \frac{1.5 \times 10^{-10}}{a} \\ E_z^{sc}(0) = \frac{6 \times 10^{-9}}{a} \end{cases} \quad (6.22)$$

Enfin avec une polarisation du faisceau laser selon Z on a les champs de charge d'espace suivants :

$$\begin{cases} E_x^{sc}(0) = 0 \\ E_y^{sc}(0) = 0 \\ E_z^{sc}(0) = \frac{6.8 \times 10^{-9}}{a} \end{cases} \quad (6.23)$$

où a est la photoconductivité réduite (photoconductivité divisée par l'intensité laser). On constate que le champ selon y est d'un ordre de grandeur inférieur au champ selon z.

6.2 Modes Raman activés par effet non linéaire

Nous allons exprimer les modes activés par polarisation non linéaire grâce à un champ appliqué (comme le champ de charge d'espace créé par effet photoréfractif par exemple) en Raman. Nous avons fait ces calculs pour différents champs appliqués à un cristal de niobate de lithium. Ce travail systématique de prédiction est original et d'une aide précieuse à l'analyse des spectres Raman du LN. En effet, il est important pour nous de savoir quels modes peuvent être induits par un champ quel qu'il soit et pas seulement le champ de charge d'espace induit par effet photoréfractif. Nous présenterons dans un premier temps les formules générales de la polarisation non linéaire. Puis nous calculerons cette polarisation non linéaire pour des champs électriques orientés selon x, y et z. Enfin nous donnerons les différents modes activés correspondants à ces polarisations non linéaires dans des tableaux récapitulatifs, ceci pour toutes les configurations géométriques nécessaires. Ces tableaux nous permettront de déterminer les configurations Raman à mettre en place pour nos expérimentations sur l'effet PR dans le niobate de lithium.

6.2.1 Formules générales

La polarisation non linéaire du deuxième ordre s'écrit comme en 6.11. De même on a :

$$P_i^{NL} = \sum_{j,k} \alpha_{ijk}^{NL} E_j(\omega) \quad (6.24)$$

C'est-à-dire, si on reprend l'équation 6.11

$$\alpha_{ijk}^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{ij}^4 r_{ijk} E_k(0) \quad (6.25)$$

Avec $x=1$, $y=2$ et $z=3$, on a donc, pour $i=1$:

$$\alpha_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_{11}^4 r_{111} E_1(0) & n_{11}^4 r_{112} E_2(0) & n_{11}^4 r_{113} E_3(0) \\ n_{12}^4 r_{121} E_1(0) & n_{12}^4 r_{122} E_2(0) & n_{12}^4 r_{123} E_3(0) \\ n_{13}^4 r_{131} E_1(0) & n_{13}^4 r_{132} E_2(0) & n_{13}^4 r_{133} E_3(0) \end{pmatrix} \quad (6.26)$$

Donc, d'après l'équation 6.24 on a :

$$\begin{aligned} P_1^{NL}(\omega) &= -\varepsilon_0 (n_{11}^4 r_{111} E_1(\omega) E_1(0) + n_{11}^4 r_{112} E_1(\omega) E_2(0) + n_{11}^4 r_{113} E_1(\omega) E_3(0) \\ &\quad + n_{12}^4 r_{121} E_2(\omega) E_1(0) + n_{12}^4 r_{122} E_2(\omega) E_2(0) + n_{12}^4 r_{123} E_2(\omega) E_3(0) \\ &\quad + n_{13}^4 r_{131} E_3(\omega) E_1(0) + n_{13}^4 r_{132} E_3(\omega) E_2(0) + n_{13}^4 r_{133} E_3(\omega) E_3(0)) \end{aligned} \quad (6.27)$$

Pour $i=2$:

$$\alpha_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_{21}^4 r_{211} E_1(0) & n_{21}^4 r_{212} E_2(0) & n_{21}^4 r_{213} E_3(0) \\ n_{22}^4 r_{221} E_1(0) & n_{22}^4 r_{222} E_2(0) & n_{22}^4 r_{223} E_3(0) \\ n_{23}^4 r_{231} E_1(0) & n_{23}^4 r_{232} E_2(0) & n_{23}^4 r_{233} E_3(0) \end{pmatrix} \quad (6.28)$$

$$\begin{aligned} P_2^{NL}(\omega) &= -\varepsilon_0 (n_{21}^4 r_{211} E_1(\omega) E_1(0) + n_{21}^4 r_{212} E_1(\omega) E_2(0) + n_{21}^4 r_{213} E_1(\omega) E_3(0) \\ &\quad + n_{22}^4 r_{221} E_2(\omega) E_1(0) + n_{22}^4 r_{222} E_2(\omega) E_2(0) + n_{22}^4 r_{223} E_2(\omega) E_3(0) \\ &\quad + n_{23}^4 r_{231} E_3(\omega) E_1(0) + n_{23}^4 r_{232} E_3(\omega) E_2(0) + n_{23}^4 r_{233} E_3(\omega) E_3(0)) \end{aligned} \quad (6.29)$$

Pour $i=3$:

$$\alpha_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_{31}^4 r_{311} E_1(0) & n_{31}^4 r_{312} E_2(0) & n_{31}^4 r_{313} E_3(0) \\ n_{32}^4 r_{321} E_1(0) & n_{32}^4 r_{322} E_2(0) & n_{32}^4 r_{323} E_3(0) \\ n_{33}^4 r_{331} E_1(0) & n_{33}^4 r_{332} E_2(0) & n_{33}^4 r_{333} E_3(0) \end{pmatrix} \quad (6.30)$$

$$\begin{aligned}
P_3^{NL}(\omega) = & -\varepsilon_0(n_{31}^4 r_{311} E_1(\omega) E_1(0) + n_{31}^4 r_{312} E_1(\omega) E_2(0) + n_{31}^4 r_{313} E_1(\omega) E_3(0) \\
& + n_{32}^4 r_{321} E_2(\omega) E_1(0) + n_{32}^4 r_{322} E_2(\omega) E_2(0) + n_{32}^4 r_{323} E_2(\omega) E_3(0) \\
& + n_{33}^4 r_{331} E_3(\omega) E_1(0) + n_{33}^4 r_{332} E_3(\omega) E_2(0) + n_{33}^4 r_{333} E_3(\omega) E_3(0))
\end{aligned} \tag{6.31}$$

Dans le cas de LN le tenseur électro-optique est donné par :

$$r_{ij,k} = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & r_{112} & r_{113} \\ 0 & r_{222} & r_{223} \\ 0 & 0 & r_{333} \\ 0 & r_{232}, r_{322} & 0 \\ r_{131}, r_{311} & 0 & 0 \\ r_{121}, r_{211} & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.32}$$

On a utilisé la notation de Voigt :

$$\begin{pmatrix} 11 & 12 & 13 \\ 21 & 22 & 23 \\ 31 & 32 & 33 \end{pmatrix} \text{ devient } \begin{pmatrix} 1 & 6 & 5 \\ 6 & 2 & 4 \\ 5 & 4 & 3 \end{pmatrix} \tag{6.33}$$

Donc les matrices 6.26, 6.28 et 6.30 et les équations 6.27, 6.29 et 6.31 deviennent, si on retire tous les termes nuls dus aux coefficients électro-optiques nuls :

$$\alpha_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} 0 & n_{11}^4 r_{112} E_2(0) & n_{11}^4 r_{113} E_3(0) \\ n_{12}^4 r_{121} E_1(0) & 0 & 0 \\ n_{13}^4 r_{131} E_1(0) & 0 & 0 \end{pmatrix} \tag{6.34}$$

$$\alpha_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_{21}^4 r_{211} E_1(0) & 0 & 0 \\ 0 & n_{22}^4 r_{222} E_2(0) & n_{22}^4 r_{223} E_3(0) \\ 0 & n_{23}^4 r_{232} E_2(0) & 0 \end{pmatrix} \tag{6.35}$$

$$\alpha_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 \begin{pmatrix} n_{31}^4 r_{311} E_1(0) & 0 & 0 \\ 0 & n_{32}^4 r_{322} E_2(0) & 0 \\ 0 & 0 & n_{33}^4 r_{333} E_3(0) \end{pmatrix} \quad (6.36)$$

$$\begin{aligned} P_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 (n_{11}^4 r_{112} E_1(\omega) E_2(0) + n_{11}^4 r_{113} E_1(\omega) E_3(0) \\ + n_{12}^4 r_{121} E_2(\omega) E_1(0) \\ + n_{13}^4 r_{131} E_3(\omega) E_1(0)) \end{aligned} \quad (6.37)$$

$$\begin{aligned} P_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 (n_{21}^4 r_{211} E_1(\omega) E_1(0) \\ + n_{22}^4 r_{222} E_2(\omega) E_2(0) + n_{22}^4 r_{223} E_2(\omega) E_3(0) \\ + n_{23}^4 r_{232} E_3(\omega) E_2(0)) \end{aligned} \quad (6.38)$$

$$\begin{aligned} P_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 (n_{31}^4 r_{311} E_1(\omega) E_1(0) \\ + n_{32}^4 r_{322} E_2(\omega) E_2(0) \\ + n_{33}^4 r_{333} E_3(\omega) E_3(0)) \end{aligned} \quad (6.39)$$

6.2.2 Champ selon x

Si on a un champ externe selon x on obtient :

$E_1(0) \neq 0$, $E_2(0) = E_3(0) = 0$, et :

$$P_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 (n_{12}^4 r_{121} E_1(\omega) E_1(0) + n_{13}^4 r_{131} E_3(\omega) E_1(0)) \quad (6.40)$$

On trouve donc des polarisations supplémentaires ou des polarisations amplifiées si on applique le champ laser selon x ou selon y car $E_1(\omega)$ et $E_3(\omega)$ sont en effet présents dans l'équation 6.40. Par conséquent l'activation de la composante ij correspondante du tenseur de polarisabilité Raman est attendue, en supplément de la composante activée linéairement. C'est la raison pour laquelle on détecte des modes supplémentaires ou modes activés grâce à la polarisation non linéaire.

Un laser incident se propageant selon x et polarisé selon y, et une lumière diffusée observée

selon la polarisation x (composante yx du tenseur de polarisabilité Raman) activera en plus la composante non linéaire xx du tenseur de polarisabilité Raman ($E_1(\omega) : yx \rightarrow xx$).

$$E_1(\omega) : \begin{cases} yx \rightarrow xx \\ yy \rightarrow xy \\ yz \rightarrow xz \end{cases} ; E_3(\omega) : \begin{cases} zx \rightarrow xx \\ zy \rightarrow xy \\ zz \rightarrow xz \end{cases}$$

$$P_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{21}^4 r_{211} E_1(\omega) E_1(0) \quad (6.41)$$

$$E_1(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow yx \\ xy \rightarrow yy \\ xz \rightarrow yz \end{cases}$$

$$P_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{31}^4 r_{311} E_1(\omega) E_1(0) \quad (6.42)$$

$$E_1(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow zx \\ xy \rightarrow zy \\ xz \rightarrow zz \end{cases}$$

On peut mentionner que le champ de charge d'espace est nul selon x, d'après les équations en 6.1.1. Donc dans le cadre de notre investigation aucune activation de raie n'est attendue. Néanmoins l'analyse ci-dessus peut s'appliquer à d'autres champs basse fréquence appliqués.

6.2.3 Champ selon y

Si on a un champ externe selon y on obtient :

$E_2(0) \neq 0$, $E_1(0) = E_3(0) = 0$, et :

$$P_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{11}^4 r_{112} E_1(\omega) E_2(0) \quad (6.43)$$

$$E_1(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow xx \\ xy \rightarrow xy \\ xz \rightarrow xz \end{cases}$$

$$P_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0(n_{22}^4 r_{222} E_2(\omega) E_2(0) + n_{23}^4 r_{232} E_3(\omega) E_2(0)) \quad (6.44)$$

$$E_2(\omega) : \begin{cases} yx \rightarrow yx \\ yy \rightarrow yy \\ yz \rightarrow yz \end{cases} ; E_3 : (\omega) \begin{cases} zx \rightarrow yx \\ zy \rightarrow yy \\ zz \rightarrow yz \end{cases}$$

$$P_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{32}^4 r_{322} E_2(\omega) E_2(0) \quad (6.45)$$

$$E_2(\omega) : \begin{cases} yx \rightarrow zx \\ yy \rightarrow zy \\ yz \rightarrow zz \end{cases}$$

On peut noter que le champ E^{sc} selon y est généré par des polarisations du faisceau selon y ou x .

6.2.4 Champ selon z

Si on a un champ externe selon z on obtient :

$E_3(0) \neq 0$, $E_1(0) = E_2(0) = 0$, et :

$$P_1^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{11}^4 r_{113} E_1(\omega) E_3(0) \quad (6.46)$$

$$E_1(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow xx \\ xy \rightarrow xy \\ xz \rightarrow xz \end{cases}$$

$$P_2^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{22}^4 r_{223} E_2(\omega) E_3(0) \quad (6.47)$$

$$E_2(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow xx \\ xy \rightarrow xy \\ xz \rightarrow xz \end{cases}$$

$$P_3^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_{33}^4 r_{333} E_3(\omega) E_3(0) \quad (6.48)$$

$$E_3(\omega) : \begin{cases} xx \rightarrow xx \\ xy \rightarrow xy \\ xz \rightarrow xz \end{cases}$$

Le champ E^{sc} selon z peut être engendré par des polarisations incidentes selon y ou x.

6.2.5 Tableaux récapitulatifs

Dans les tableaux qui suivent nous présentons les modes attendus quand on n'a pas de champ externe ($E=0$) et les modes activés par un champ appliqué dans une direction donnée.

Selon les configurations Raman et les champs présents on peut attendre les modes répertoriés dans les tableaux 6.1 pour un champ selon x, 6.2 pour un champ selon y et 6.3 pour un champ selon z en retrodiffusion, et les modes répertoriés dans les tableaux 6.4 pour un champ selon x, 6.5 pour un champ selon y et 6.6 pour un champ selon z en diffusion à 90° .

On voit apparaître dans la configuration à 90° des quasi-modes.

Dans certaines configurations les modes attendus seront amplifiés si des modes identiques sont activés par le champ présent.

Certains modes activés sont les mêmes que les modes attendus mais avec un coefficient différent ou opposé comme en $Z(YY)Z$ avec des modes activés par un champ selon x par exemple. Ce coefficient est en fait l'élément du tenseur de polarisabilité Raman a, b, c ou d. Les modes attendus sont $A_1(a)[LO]+E(-c)[TO]$ et le mode activé est $E(c)[TO]$. On retrouve dans les deux cas des modes $E[TO]$, avec le même coefficient c, mais positif pour les modes activés et négatif pour ceux attendus. De même pour $X(YY)X$ avec des modes activés par un champ selon y : les modes attendus sont $A_1(a)[TO]+E(-c)[TO]$, et les modes activés $A_1(a)[TO]+E(-c)[TO] + E(d)[TO]$. Il y a donc deux

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon x	Effet PR
X(YY)X	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}]$		
X(YZ)X	$E(d)[\text{TO}]$		
X(ZY)X	$E(d)[\text{TO}]$		
X(ZZ)X	$A_1(b)[\text{TO}]$		
Y(XX)Y	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Y(XZ)Y	$E(d)[\text{TO}]$	$A_1(b)[\text{TO}]$	
Y(ZX)Y	$E(d)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	
Y(ZZ)Y	$A_1(b)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Z(YX)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	
Z(XY)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	
Z(XX)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	
Z(YY)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	

TAB. 6.1 – Modes activés par un champ selon x en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon y	Effet PR
X(YY)X	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}] + E(d)[\text{TO}]$	
X(YZ)X	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}] + \mathbf{A_1(b)[\text{TO}]}$	x
X(ZY)X	$E(d)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}]$	
X(ZZ)X	$A_1(b)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Y(XX)Y	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	
Y(XZ)Y	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Y(ZX)Y	$E(d)[\text{TO}]$		
Y(ZZ)Y	$A_1(b)[\text{TO}]$		
Z(YX)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	
Z(XY)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	
Z(XX)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	
Z(YY)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	

TAB. 6.2 – Modes activés par un champ selon y en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

sortes de modes $E[\text{TO}]$ qui sont activés dans cette configuration, avec un coefficient $-c$ comme pour les modes attendus et un coefficient d . Ces modes supplémentaires vont plus ou moins amplifier l'intensité des modes déjà présents, en fonction de leur coefficient.

Les modes interdits activés par le champ sont présentés en gras dans les tableaux.

On constate que le processus non linéaire permet d'activer assez souvent des modes normalement interdits. Dans la plupart des cas cela se traduit seulement par une variation d'intensité des raies attendues.

L'effet photoréfractif induit un champ électrique particulier, car il implique la création d'un champ de charge d'espace comme vu en 6.1.1. Les modes supplémentaires activés par ce champ de charge d'espace du à l'effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR des tableaux et seront par

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon z	Effet PR
X(YY)X	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(-c)[\text{TO}]$	
X(YZ)X	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
X(ZY)X	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
X(ZZ)X	$A_1(b)[\text{TO}]$	$A_1(b)[\text{TO}]$	
Y(XX)Y	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	$A_1(a)[\text{TO}] + E(c)[\text{LO}]$	
Y(XZ)Y	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Y(ZX)Y	$E(d)[\text{TO}]$	$E(d)[\text{TO}]$	
Y(ZZ)Y	$A_1(b)[\text{TO}]$	$A_1(b)[\text{TO}]$	
Z(YX)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	
Z(XY)Z	$E(c)[\text{TO}]$	$E(c)[\text{TO}]$	
Z(XX)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(c)[\text{TO}]$	
Z(YY)Z	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	$A_1(a)[\text{LO}] + E(-c)[\text{TO}]$	

TAB. 6.3 – Modes activés par un champ selon z en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon x	Effet PR
X(ZZ)Y	$A_1(b)[\text{TO}]$		
X(ZX)Y	$E(d)[\text{TO} + \text{LO}]$		
X(YZ)Y	$E(d)[\text{TO} + \text{LO}]$		
X(YX)Y	$E(c)[\text{TO} + \text{LO}]$		
X(ZY)Z	$E(d)[\text{TO}]$		
X(ZX)Z	Quasi-modes		
X(YY)Z	$E(-c)[\text{TO}] + \text{Quasi-modes}$		
X(YX)Z	Quasi-modes		
Z(XZ)Y	$E(d)[\text{TO}]$	Quasi-modes	
Z(YX)Y	$E(c)[\text{TO}]$	Quasi-modes	
Z(YZ)Y	Quasi-modes	Quasi-modes	
Z(XX)Y	Quasi-modes	E(c)[TO]	

TAB. 6.4 – Modes activés par un champ selon x en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

la suite notés avec une étoile ($A_1[\text{TO}]^*$). Ils sont activés par un champ de charge d'espace selon y qui est faible comparé au champ de charge d'espace selon z comme indiqué en 6.1.3. On constate qu'ils sont rares, ils ne sont présents que dans deux cas, l'un en retrodiffusion et l'autre à 90°. Il s'agit respectivement des configurations X(YZ)X et X(YZ)Y. Ce sont donc ces deux configurations que nous allons mettre en place lors de nos expérimentations.

6.2.6 Efficacité photoréfractive par spectroscopie Raman

Une fois déterminé les configurations nécessaires à notre étude, il faut savoir comment interpréter les résultats obtenus. Un de nos objectifs est de comparer l'efficacité photoréfractive

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon y	Effet PR
X(ZZ)Y	$A_1(\mathbf{b})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(ZX)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{c})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(YZ)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]+\mathbf{A}_1(\mathbf{b})[\text{TO}]$	x
X(YX)Y	$E(\mathbf{c})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{c})[\text{TO}+\text{LO}]+E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(ZY)Z	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	$E(-\mathbf{c})[\text{TO}]+\mathbf{Quasi-modes}$	
X(ZX)Z	Quasi-modes	Quasi-modes	
X(YY)Z	$E(-\mathbf{c})[\text{TO}]+\mathbf{Quasi-modes}$	$E(-\mathbf{c})[\text{TO}]+\mathbf{Quasi-modes}+E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	
X(YX)Z	Quasi-modes	Quasi-modes + Quasi-modes	
Z(XZ)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]+\mathbf{Quasi-modes}$	
Z(YX)Y	$E(\mathbf{c})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{c})[\text{TO}]$	
Z(YZ)Y	Quasi-modes	Quasi-modes	
Z(XX)Y	Quasi-modes	Quasi-modes+ $E(\mathbf{c})[\text{TO}]$	

TAB. 6.5 – Modes activés par un champ selon y en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

Configuration	Modes attendus	Modes activés par un champ selon z	Effet PR
X(ZZ)Y	$A_1(\mathbf{b})[\text{TO}]$	$A_1(\mathbf{b})[\text{TO}]$	
X(ZX)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(YZ)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(YX)Y	$E(\mathbf{c})[\text{TO}+\text{LO}]$	$E(\mathbf{c})[\text{TO}+\text{LO}]$	
X(ZY)Z	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	
X(ZX)Z	Quasi-modes	Quasi-modes	
X(YY)Z	$E(-\mathbf{c})[\text{TO}] + \mathbf{Quasi-modes}$	$E(-\mathbf{c})[\text{TO}] + \mathbf{Quasi-modes}$	
X(YX)Z	Quasi-modes	Quasi-modes	
Z(XZ)Y	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{d})[\text{TO}]$	
Z(YX)Y	$E(\mathbf{c})[\text{TO}]$	$E(\mathbf{c})[\text{TO}]$	
Z(YZ)Y	Quasi-modes	Quasi-modes	
Z(XX)Y	Quasi-modes	Quasi-modes	

TAB. 6.6 – Modes activés par un champ selon z en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.

pour différents cristaux de niobate de lithium sur une même échelle. Nous proposons une formulation spécifique que nous appelons l'efficacité photoréfractive (efficacité PR). Elle est déduite de la mesure de l'intensité diffusée des raies Raman activées par effet photoréfractif. Il s'agit du ratio de l'intensité intégrée du mode activé par effet PR $A_1[\text{TO}_4]^*$ et de l'intensité intégrée du mode attendu $E[\text{TO}_8]$, normalisé par la transmission de l'échantillon (figure 6.1). Elle nous permet de comparer des échantillons différents sur une même échelle et de nous diriger vers une mesure quantitative de l'effet photoréfractif.

Le mécanisme principal mis en jeu dans la photoréfractivité du niobate de lithium est dû aux impuretés, principalement des impuretés de fer et généralement on utilise un mécanisme de transport à un centre.

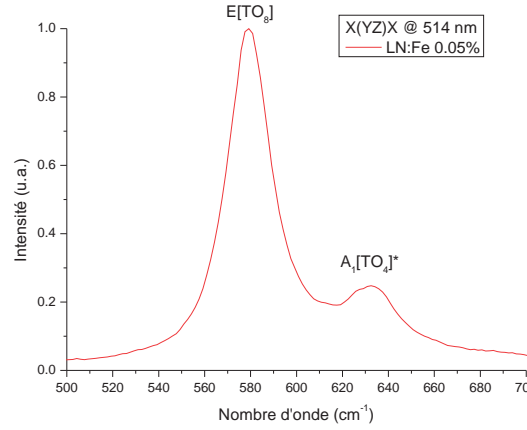


FIG. 6.1 – Spectre Raman d'un échantillon LN :Fe dans la configuration X(YZ)Y donnant lieu à l'effet PR entre 530 et 700 cm^{-1} .

Dans le niobate de lithium, le fer se retrouve dans deux états Fe^{2+} et Fe^{3+} , fer qui gouverne le transport des électrons libres photoexcités e^- selon la règle :



où Fe^{2+} et Fe^{3+} sont des donneurs et des accepteurs d'électron, respectivement. La photoconductivité pour un tel modèle à un centre dans une forme simplifiée peut être présentée comme suit :

$$\sigma_{ph} = ne\mu = g\tau e\mu = \frac{qe\mu}{h\nu} \frac{s_{ph}}{\gamma} \frac{N_D}{N_C} I = a \frac{N_D}{N_C} I \quad (6.50)$$

où $g = \frac{qAI}{h\nu}$ est le taux de photoexcitation, $\tau = \frac{1}{\gamma_r N_C}$ le temps de vie des porteurs dans la bande de conduction, μ la mobilité, q l'efficacité quantique, $A = s_{ph} N_D$ le coefficient d'absorption optique, γ le coefficient de recombinaison, s_{ph} la section efficace d'absorption, N_C et N_D la concentration de donneurs et d'accepteurs, respectivement, e le nombre d'électrons, a le coefficient de photoconduction et I l'intensité lumineuse. Donc la photoconductivité pour un tel modèle est une fonction linéaire de l'intensité lumineuse et du ratio de la concentration des donneurs et des accepteurs. Ces relations ont été prouvées pour $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$ [1] :

$$a = \frac{\sigma_{ph}}{I} \propto \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} 10^{-12} \text{cm } \Omega^{-1} \text{W}^{-1} \quad (6.51)$$

Si on se réfère aux formules vues en 6.1.1 on a :

$$E_{sc} = \frac{KA}{a} \quad (6.52)$$

a est plus grand dans LN :Mg que dans LN :Fe par exemple, donc E_{sc} est plus faible dans LN :Mg. P^{NL} et Δn dépendent de n , r qui dépendent du matériau, et de E_{sc} donc la dépendance est complexe.

On rappelle que $\Delta n_{PR} \propto n^3 r E_{sc}$ se comporte comme dans la figure 6.2. Par conséquent lors de nos mesures, on se situe dans le régime stationnaire en raison du temps nécessaire pour focaliser le laser sur la surface de l'échantillon, puis le temps d'acquisition.

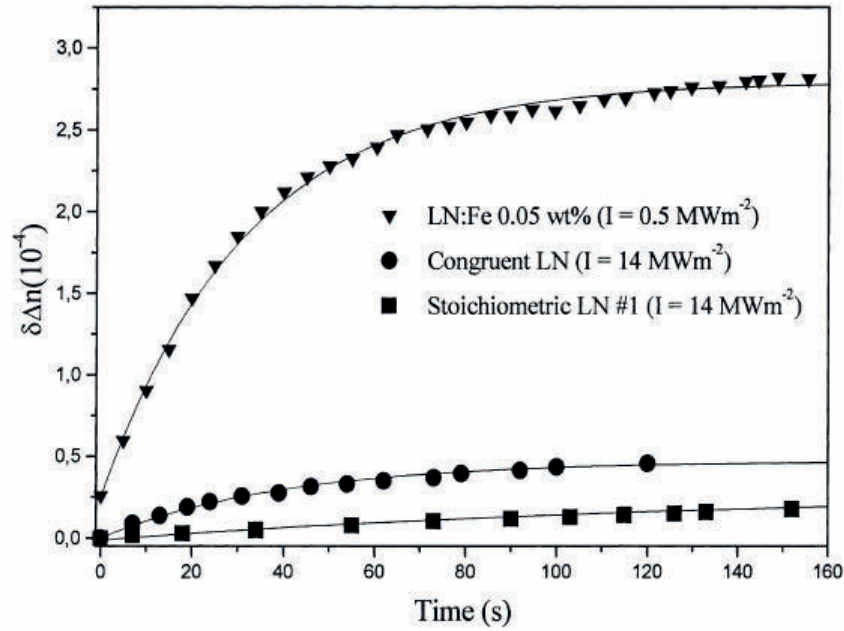


FIG. 6.2 – Variation de la biréfringence induite par laser Ar à différentes intensités lumineuses dans des cristaux de LN dopé fer à 0.05%, congruent et stoechiométrique, issu de [111].

On a montré que la polarisabilité Raman non linéaire due à l'effet PR s'écrit :

$$\alpha^{NL} = n^4 r E_{sc} \quad (6.53)$$

et donc en tenant compte de 6.52 on obtient :

$$\alpha^{NL} \propto n^4 r \frac{KA}{a} \quad (6.54)$$

avec A lié à l'absorption et a lié à l'effet de la photoconduction qui vont en sens opposés.

Dans les applications utilisant $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, les concentrations de Fe^{2+} et Fe^{3+} sont les deux facteurs les plus importants pour déterminer la performance du matériau. Les ions Fe^{2+} font office de donneurs d'électrons dans la bande de conduction lors de la photoexcitation et leur concentration gouverne les propriétés d'absorption optique de $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ dans le visible. Les ions Fe^{3+} font office de pièges ou accepteurs d'électrons qui sont requis pour l'effet PR. Le courant photovoltaïque, le mécanisme dominant dans l'effet PR dans le $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$, est proportionnel à $[\text{Fe}^{2+}]$, la conductivité lors de la photoexcitation dans le spectre visible est proportionnelle à $\frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$ [79] et la conductivité des électrons dans l'obscurité assistée par effet tunnel est proportionnelle à $\frac{1}{\frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]} + \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}]}} e^{([\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}])^{\frac{1}{3}}}$. Selon les besoins de l'application, la concentration optimale de Fe^{2+} et Fe^{3+} peut varier, par conséquent il est impératif d'avoir une méthode pour déterminer $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$ pouvant être contrôlés sur une large gamme par l'historique des traitements thermiques appropriés de l'échantillon [123].

Or A est proportionnel à la concentration de Fe^{2+} . Il faut donc avoir A (absorption) élevé pour obtenir l'effet PR, et donc comparer relativement l'échelle des A , l'échelle des P^{NL} ou l'intensité Raman $I_R \propto |\vec{e}_i \cdot M_R \cdot \vec{e}_d|^2$ (M_R le tenseur Raman).

De plus on déduit des équations 2.16 et 2.17 posées en 2.2.1 :

$$\frac{I_R}{I_0} \propto \left(\frac{\partial \alpha}{\partial u} \right)^2 \quad (6.55)$$

I_0 étant l'intensité laser incidente et I_R l'intensité Raman. L'intensité I_R due aux phonons attendus $E[\text{TO}]$ s'écrit par exemple :

$$\frac{I_R(E[\text{TO}])}{I_0} \propto \left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial u} \right)^2 \quad (6.56)$$

En fait cette intensité peut, à cause de la photoréfractivité, présenter (cf. tableau 6.2), une composante non linéaire de la polarisation $\alpha_{yz} = \alpha_{yz}^L + \alpha_{yz}^{NL}$, avec α_{yz}^{NL} la polarisation activée par effet PR négligeable par rapport à α_{yz}^L .

Cette intensité peut être comparée à celle due aux phonons $A_1[\text{TO}]^*$ activés dans la même configuration le long de z :

$$\frac{I_R(A_1[\text{TO}]^*)}{I'_0} \propto \left(\frac{\partial \alpha_{zz}^{NL}}{\partial u} \right)^2 \quad (6.57)$$

Cette partie non linéaire est induite après absorption par le milieu et donne lieu à une rotation

partielle de la polarisation incidente qui est selon y , et qui devient $P_y^L + P_z^{NL}$ dans le cristal. I'_0 est l'intensité qui induit cet effet non linéaire.

$$I'_0 = TI_0 = \frac{I_0}{A} \quad (6.58)$$

où T est la transmission. L'intensité incidente dans le cas photoréfractif est donc l'intensité I'_0 induite après absorption par le milieu. La formule du ratio (efficacité PR) peut alors s'écrire :

$$R = \frac{I_R(A_1[TO]*)}{I_R(E[TO])} \frac{I_0}{I'_0} = \frac{I_R(A_1[TO]*)}{I_R(E[TO])} \times A \quad (6.59)$$

$$R \propto \frac{\left(\frac{\partial \alpha_{zz}^{NL}}{\partial u}\right)^2}{\left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial u}\right)^2} A \quad (6.60)$$

On a effectué nos mesures avec une intensité laser constante.

Conclusion

Nous sommes à présent en mesure d'identifier les modes Raman provenant de cet effet photoréfractif ou d'un autre champ appliqué au niobate de lithium. Ce travail, de fait original, est très utile pour l'analyse des spectres Raman de ce matériau. Nous savons quelles configurations utiliser si nous souhaitons observer l'effet photoréfractif dans nos échantillons. Ces configurations sont peu nombreuses, elles sont uniques pour chacun des deux dispositifs Raman pris en considération : il s'agit de la configuration $X(YZ)X$ en retrodiffusion et de $X(YZ)Y$ en Raman à 90° . Nous allons donc vérifier si nos prédictions théoriques s'appliquent expérimentalement dans le chapitre suivant.

De plus nous pouvons aussi grâce à un calcul simple de l'efficacité photoréfractive avoir une information quantitative de l'effet de la photoréfractivité des échantillons LN étudiés par spectroscopie Raman. Nous allons donc être en mesure d'analyser de façon précise nos résultats expérimentaux.

Chapitre 7

Résultats expérimentaux

Nous sommes donc maintenant capables de prévoir de façon théorique la réponse photoréfractive du niobate de lithium, et nous savons dans quelles conditions et configurations nous pouvons les obtenir. On souhaite vérifier à présent que les résultats expérimentaux sont en accord avec nos prédictions. Pour cela on étudie la réponse photoréfractive d'un cristal de niobate de lithium localement dopé par diffusion thermique de fer que l'on compare avec celle obtenue sur des cristaux de niobate de lithium congruent et stoechiométrique, ainsi qu'à des cristaux massifs dopés.

7.1 Échantillons utilisés

L'échantillon localement dopé fer par diffusion étudié ici est préparé de manière similaire à la série d'échantillons diffusés fer du chapitre 5. Une couche mince métallique de fer est déposée par dépôt par pulvérisation magnétron sur un substrat X-cut de niobate de lithium congruent (cf. méthode décrite en 5.1.1). L'épaisseur du film est mesurée par la technique de réflectivité des rayons X, donnant $t = 12.9 \pm 0.2$ nm, et la dose de fer déposée, mesurée par RBS (Rutherford BackScattering) est de $84 \pm 1 \times 10^{15}$ atoms/cm² [7]. La diffusion du fer est effectuée consécutivement par un traitement thermique en atmosphère contrôlée. Pour obtenir le ratio Fe²⁺/Fe³⁺ optimal pour amplifier les propriétés photoréfractives de la couche, une atmosphère d'argon est utilisée pour augmenter le degré de réduction des échantillons. Le traitement thermique est effectué à 1000°C pendant 8h, sous un flux de gaz continu. Après le traitement thermique, l'échantillon est caractérisé par absorption optique (AO) et spectroscopie Raman, ses propriétés compositionnelles sont explorées grâce à la technique SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) comme décrit en 5.1.1.

Le profil en profondeur de concentration de fer obtenu par mesure SIMS montré dans la figure 7.1 ne nous permet pas de connaître la profondeur effective de diffusion du fer, en raison des limitations de la technique. On passe alors par le calcul de la profondeur à mi-hauteur. De la concentration absolue du profil, il ressort que la profondeur à mi-hauteur est d'environ $11 \mu\text{m}$ et que la concentration de fer en surface de l'échantillon diffusé est d'environ $0.4 \text{ mol}\%$.

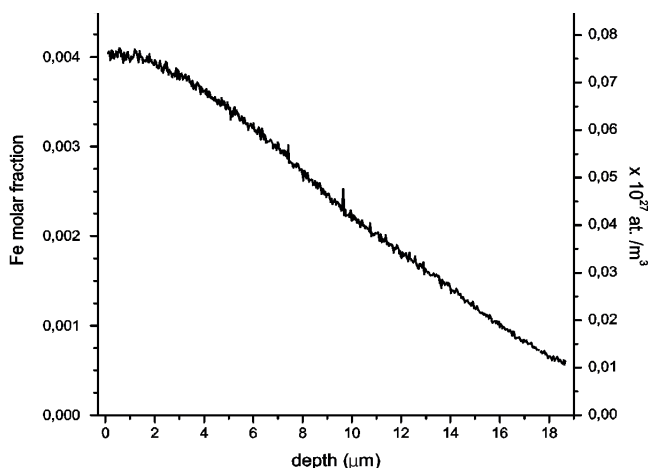


FIG. 7.1 – Profil SIMS de la concentration de fer diffusé dans l'échantillon de niobate de lithium.

Les mesures d'absorption optique ont été effectuées avec un spectrophotomètre Jasco V-670, en lumière polarisée, sur une plage de 300 à 800 nm, une résolution de 1 nm et un pas de 1 nm.

On étudie d'autre part deux échantillons non dopés, un congruent et un stoechiométrique, et des échantillons dopés dans la masse qu'on a fait croître par méthode Czochralski et dont la préparation est décrite au chapitre 5. Ils ont subi différents traitements réducteur (N_2) ou oxydant (O_2 5h et 10h) et sont dopés à deux concentrations différentes : 0.03 et 0.05 mol %. Pour ces échantillons dopés, on a utilisé un spectromètre Perkin Elmer 900 lors des mesures d'absorption optique en lumière polarisée, sur une plage de 350 à 900 nm, avec un pas de 1 nm.

Les mesures Raman sur l'échantillon de LN dopé fer en couche mince, sont réalisées avec la raie excitatrice à 633 nm d'un laser He-Ne, en retrodiffusion avec un spectromètre confocal LabRam. La taille du spot sur l'échantillon est de $0.858 \mu\text{m}$ et la puissance du laser est d'environ 1 mW. Les échantillons massifs non dopés et dopés quant à eux sont mesurés par Raman en retrodiffusion avec une raie excitatrice à 633 nm et 514 nm, ainsi qu'à 90° avec une raie excitatrice à 633 nm et

532 nm en ce qui concerne les échantillons massifs dopés.

7.2 Absorption optique et longueur d'onde d'excitation

Mesurer l'absorption optique permet d'évaluer à quelle longueur d'onde on peut attendre un effet PR ou non. En effet, si un matériau photoréfractif absorbe à une certaine longueur d'onde, c'est que des électrons sont disponibles pour l'excitation. Or ce sont ces même électrons qui seront mobilisés pour l'effet PR comme expliqué en 3.3.

Le spectre d'absorption de l'échantillon diffusé fer, en polarisation ordinaire (polarisation σ) est montré dans la figure 7.2 avec le spectre d'un échantillon pur pour comparaison. La bande large centrée à environ 490 nm est due à l'absorption par Fe^{2+} [114] : sa présence assure que la réduction partielle du fer a été accomplie. A 633 nm, la longueur d'onde laser utilisée dans le montage Raman, l'absorption de l'échantillon dopé fer est plus importante que l'absorption dans l'échantillon pur.

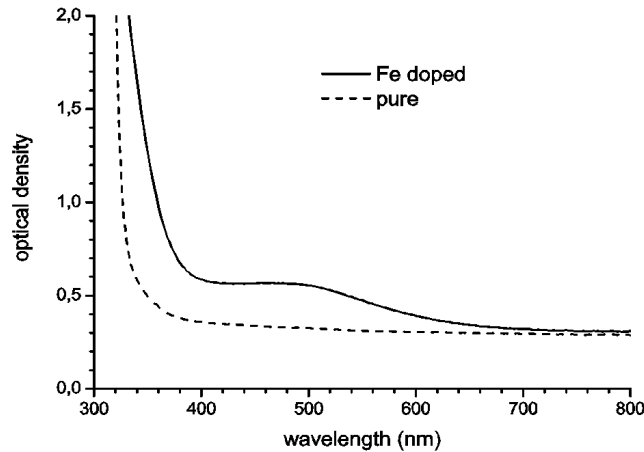


FIG. 7.2 – Absorption optique des échantillons diffusé et pur

La figure 7.3 montre que suivant le dopage et le traitement, l'absorption est différente. On peut mettre clairement en évidence les échantillons présentant un effet PR. (cf. équations en 6.1.1). Pour avoir un effet d'activation Raman élevé on cherchera dans notre contexte d'étude à utiliser une réponse photorefractive élevée, ce qui est le cas lorsque l'absorption est forte. Ici l'idéal serait d'exciter les échantillons avec une source à 490 nm, et la meilleure réponse PR est attendue pour l'échantillon dopé fer à 0.05 %mol réduit sous N_2 .

Le pic large autour de 490 nm est typique du fer 2+ (transitions électroniques interatomiques $Fe^{2+} \rightarrow Nb^{5+}$), c'est pourquoi l'échantillon traité sous O_2 a une réponse plus faible. En effet, l'oxygène est un oxydant pour le fer, et capte ses électrons. Celui-ci se trouve alors dans la valence 3+, dont le pic caractéristique attribué à la transition $d-d$ interdite par le spin (leur caractère interdit explique la faiblesse relative de ces transitions), bien plus fin que celui typique de Fe^{2+} , se situe à 483 nm comme montré par Basun et al. [123]. À 633, 514 et 532 nm, qui sont les longueurs d'onde laser utilisées dans les montages Raman, on fait les observations expérimentales suivantes :

- Plus la longueur d'onde est proche de 490 nm plus l'intensité de l'effet PR est important, mais cet effet reste néanmoins présent pour les longueurs d'ondes 514, 532 et 633 nm.
- Plus la concentration est élevée, plus l'absorption est forte ($\alpha_{0.05\%mol} > \alpha_{0.03\%mol}$). En effet le nombre de défauts augmente avec la concentration de fer quand on reste dans des taux de dopage faibles comme c'est le cas ici.
- L'absorption à 490 nm est plus élevée pour les traitements réducteurs ($[Fe^{2+}] > [Fe^{3+}]$) que pour les traitements oxydants ($[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$).
- L'absorption à 490 nm est un peu plus élevée pour les échantillons non traités que pour les traitements oxydants ($[Fe^{3+}] > [Fe^{2+}]$) : on a bien uniquement du fer 3+ dans les échantillons oxydés.

Ces résultats sont en accord avec nos attentes concernant les différents traitements effectués.

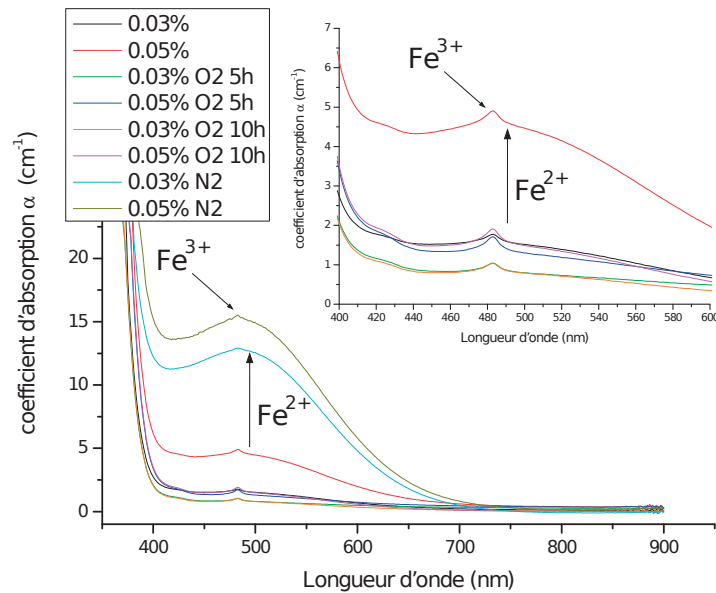


FIG. 7.3 – Absorption Optique des échantillons massifs

Il nous faut à présent vérifier et confirmer ces résultats à l'aide de mesures par spectroscopie

Raman.

7.3 Modes activés par effet PR dans la configuration Raman en retrodiffusion

Comme prédit dans le chapitre précédent nous allons étudier la configuration X(YZ)X dans laquelle l'effet PR est attendu. Nous allons également vérifier que les autres spectres qu'on peut mesurer sur la face dopée fer sont bien conformes aux modes prédits par la théorie des groupes et les règles de sélection Raman. Nous avons dans ce but mesuré les spectres pour l'échantillon diffusé fer dans les quatre configurations suivantes : X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X (figure 7.4) pendant 2×10 s, 2×30 s, 2×30 s et 2×10 s, qui correspondent respectivement aux modes attendus E[TO] + A_1 [TO], E[TO], E[TO] et A_1 [TO] [51]. Les modes de ces spectres sont en accord avec la théorie des groupes et les règles de sélection attendues de la spectroscopie Raman, à l'exception de la bande activée A_1 [TO₄]* autour de 630 cm^{-1} dans la configuration X(YZ)X (figure 7.4.b) induite par la contribution non linéaire PR.

Les résultats sont bien conformes à ce qu'attendu d'après les prédictions précédentes, à savoir que seule la configuration X(YZ)X autorise une activation de raies supplémentaires par effet PR.

7.3.1 A_1 [TO₄]* à 633 cm^{-1}

Dans le spectre de la configuration X(YZ)X, ce sont les modes E[TO] qui sont seuls attendus par la théorie des groupes. Or nous observons le pic A_1 [TO₄]* supplémentaire, qui est un des modes normalement détecté dans la configuration X(ZZ)X.

Nous avons donc comparé les deux spectres dans la figure 7.5.

Le pic activé à 633 cm^{-1} dans le spectre de X(YZ)X est bien à la même position que le pic A_1 [TO₄] dans la configuration X(ZZ)X (figure 7.6).

L'activation des modes A_1 [TO]* dans le spectre E[TO] devrait non seulement concerner A_1 [TO₄]*, mais aussi les 3 autres modes A_1 [TO₁]*, A_1 [TO₂]* et A_1 [TO₃]* qui sont attendus vers 253.4 , 276.7 et 333.6 cm^{-1} (d'après le chapitre 4). Nous allons scruter le domaine de fréquence entre 220 cm^{-1} et 300 cm^{-1} pour vérifier si c'est ou non le cas.

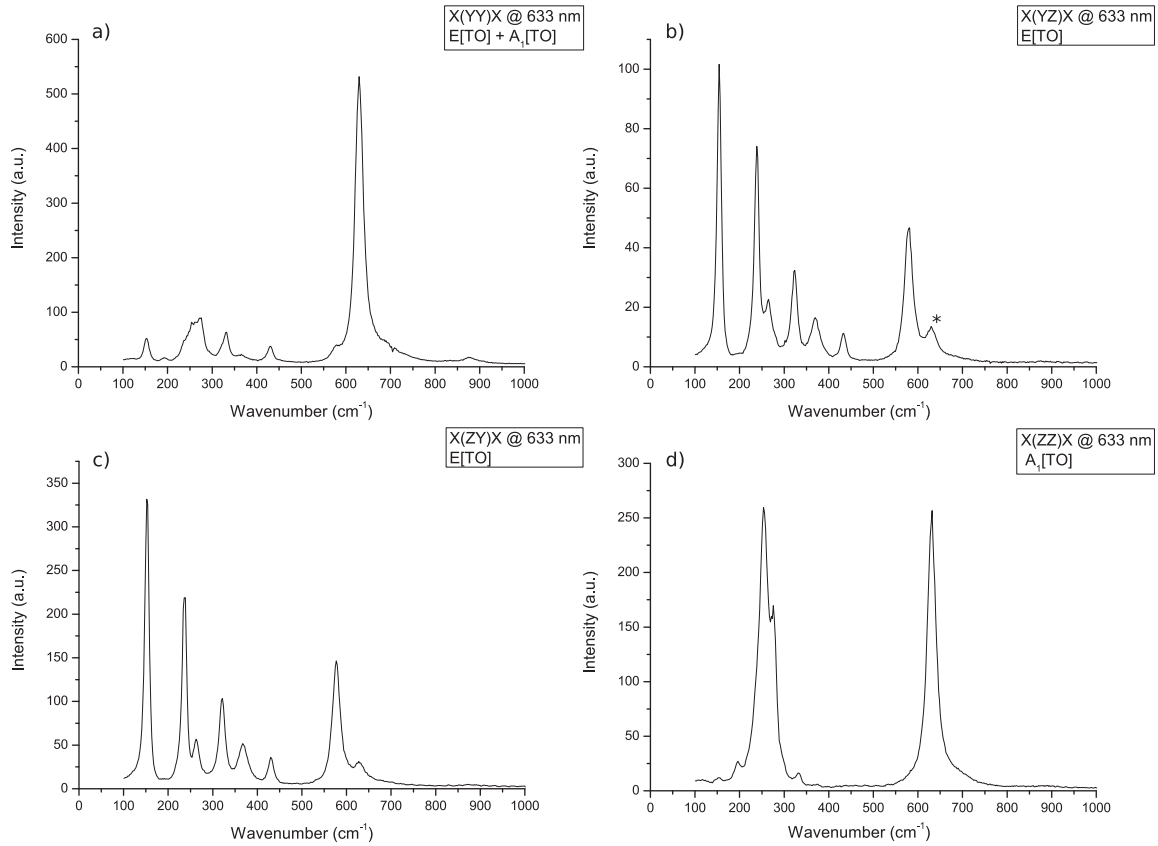


FIG. 7.4 – Spectres Raman du niobate de lithium dopé fer dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X à 633 nm, l'étoile indique un pic inattendu dans la configuration.

7.3.2 Confirmation par $A_1[TO_1]^*$ et $A_1[TO_2]^*$

Selon le spectre de la figure 7.4.d on peut s'attendre à ce que les modes $A_1[TO_1]^*$ et $A_1[TO_2]^*$ qui ont une intensité comparable à celle de $A_1[TO_4]^*$ soient activés dans le spectre de X(YZ)X entre 250 et 275 cm^{-1} . Et en effet, même si cela n'est pas aussi clair que pour $A_1[TO_4]^*$, on détecte dans la figure 7.7 la présence de $A_1[TO_1]^*$ et $A_1[TO_2]^*$ dans le spectre de X(YZ)X. Ces modes sont en fait partiellement cachés par les modes E[TO] attendus qui se situent dans la même gamme de fréquences. Les deux spectres des échantillons dopé et non dopé enregistrés dans la configuration X(YZ)Y sont montrés dans la figure 7.7 après normalisation de leur intensité. On peut observer que l'intensité autour de 253 et 277 cm^{-1} est plus importante pour l'échantillon dopé que pour celui non dopé. Ce résultat est en accord avec ce qu'on a observé autour de 630 cm^{-1} et confirme l'activation des modes $A_1[TO]^*$ dans le spectre E[TO] (figure 7.6).

Comme on le voit si on se base sur l'équation 6.11 donnée dans le chapitre précédent puis les équations 7.1 à 7.3 l'interaction du champ de charge d'espace avec le champ électrique laser

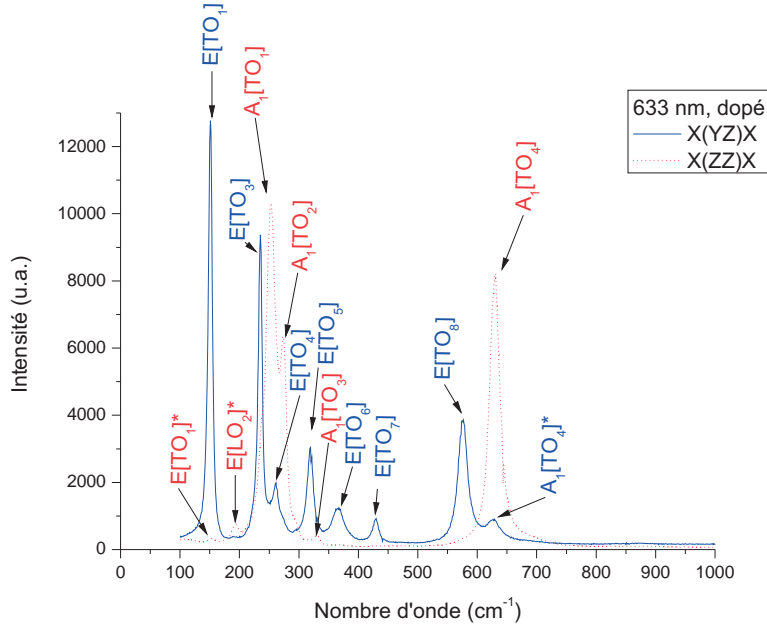


FIG. 7.5 – Spectres Raman du niobate de lithium dopé fer dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X à 633 nm.

entraîne une polarisation non linéaire.

Quand le rayon incident se propage selon x et est polarisé selon y, la polarisation non linéaire qui en résulte est selon y et selon z :

$$P_y^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^4 (r_{22} E_y(0) + r_{23} E_z(0)) E_y(\omega) \quad (7.1)$$

$$P_z^{NL}(\omega) = -\varepsilon_0 n_2^2 n_3^2 r_{42} E_y(0) E_y(\omega) \quad (7.2)$$

où, selon l'équation 6.9

$$E(0) = E_{sc} \propto \frac{KA}{a} \quad (7.3)$$

K , A et a étant respectivement la constante de Glass, le coefficient d'absorption optique et le coefficient de photoconduction.

L'intensité de la polarisation de la lumière selon la direction y est amplifiée, et une nouvelle composante de la polarisation apparaît selon z (équation 7.2). Par conséquent l'activation de la composante zz du tenseur de polarisabilité Raman est attendue, en supplément de la composante yz. C'est la raison pour laquelle on détecte les modes $A_1[TO]$ dans le spectre $E[TO]$. L'activa-

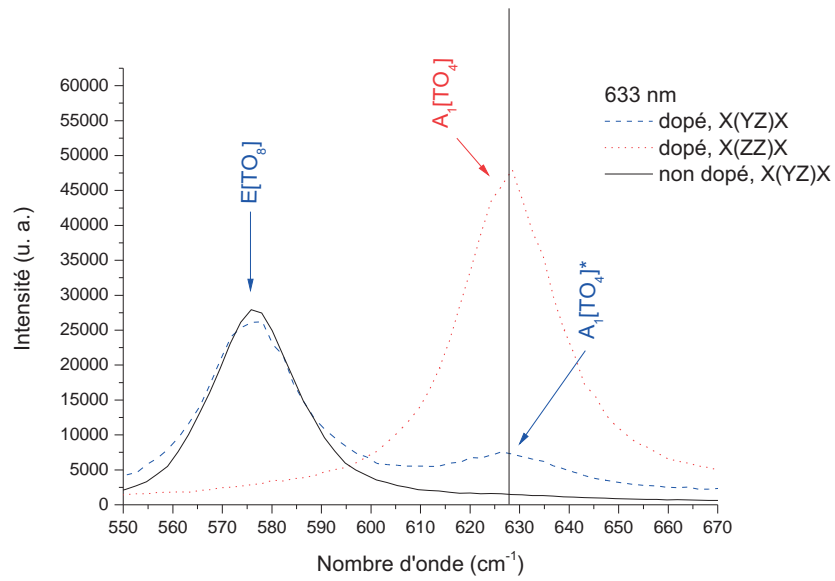


FIG. 7.6 – Comparaison des spectres Raman d'un échantillon non dopé (congruent) dans la configuration X(YZ)X et d'un échantillon dopé dans les configuration X(YZ)X et X(ZZ)X entre 550 et 670 cm^{-1} à 633 nm

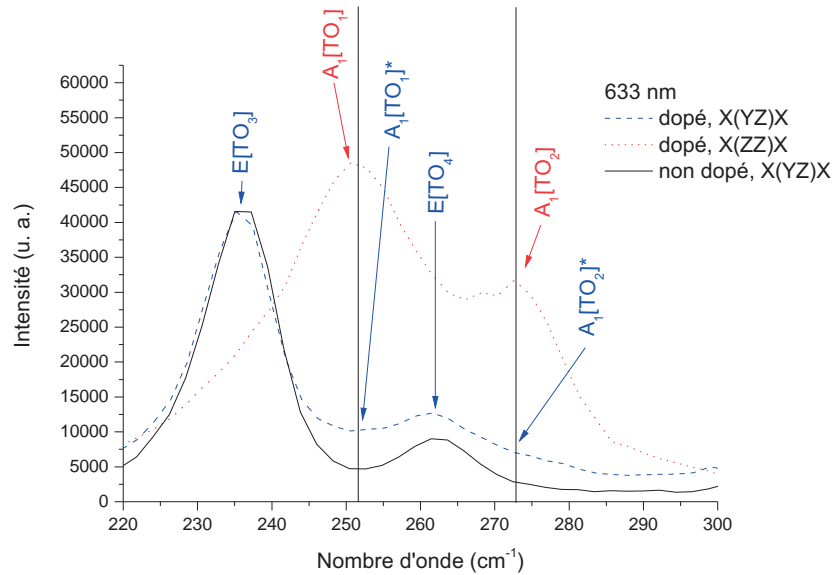


FIG. 7.7 – Comparaison des spectres Raman d'un échantillon non dopé (congruent) dans la configuration X(YZ)X et d'un échantillon dopé dans les configuration X(YZ)X et X(ZZ)X entre 220 et 300 cm^{-1} à 633 nm.

tion des pics $A_1[TO]^*$ dans le spectre de $X(YZ)X$ est peu intense, et les modes $E[TO]$ y restent prépondérants.

En schématisant :

$$X(YZ)X \rightarrow X(YZ)X + X(ZZ)X, \text{ c'est à dire } E[TO] \rightarrow E[TO] + A_1[TO]^*.$$

On peut alors donner la formule de l'efficacité photoréfractive grâce à l'équation 6.60 :

$$R = \frac{I_R(A_1[TO]^*)}{I_R(E[TO])} \times A \quad (7.4)$$

$$R \propto \frac{\left(\frac{\partial \alpha_{zz}^{NL}}{\partial u}\right)^2}{\left(\frac{\partial \alpha_{yz}}{\partial u}\right)^2} \quad (7.5)$$

On remarque que le mode E présente aussi une intensité non linéaire ($\alpha_{yz} = \alpha_{yz}^L + \alpha_{yz}^{NL}$), négligeable par rapport à l'intensité linéaire, qui entre en jeu dans le calcul de l'efficacité PR. Cette efficacité nous permet d'évaluer l'importance de l'effet PR.

Rôle du fer

La figure 7.6 montre que le mode $A_1[TO_4]^*$, ainsi que les modes $A_1[TO_1]^*$ et $A_1[TO_2]^*$ dans la figure 7.7 sont absents dans le cas d'un échantillon non dopé. Leur présence dans l'échantillon dopé peut donc être attribuée au fer qu'il contient ou à un changement des propriétés du matériau dues à ce dopage. On remarque que l'activation inattendue de ces modes dans la configuration $X(YZ)X$ n'a lieu que pour l'échantillon dopé fer.

Les modes interdits ont pu être expliqués comme précédemment en terme de polarisation non linéaire due à la présence d'un champ de charge d'espace qui est basé sur l'effet PR induit par le dopage en fer. En conclusion, on montre la faisabilité des guides d'onde par diffusion de fer dans le niobate de lithium et l'application de la spectroscopie Raman comme outil efficace pour caractériser ses propriétés photoréfractives même faibles.

Nous avons confirmé à la fois les configurations géométriques où l'effet PR est présent, et le fait que les échantillons diffusés fer présentent bien une photoréfractivité.

Rôle de la longueur d'onde excitatrice

On compare ici les résultats obtenus pour différentes longueurs d'ondes excitatrices du faisceau laser incident. Si on s'intéresse à la configuration $X(YZ)X$ mesurée pendant $2 \times 30s$ pour les échantillons massifs, on constate dans la figure 7.8 une faible activation du mode $A_1[TO_4]^*$ à 633

nm et une activation un peu plus prononcée à 514 nm en retrodiffusion, ce qui est en accord avec les données d'absorption. On note qu'à 633 nm, ce sont surtout les deux échantillons réduits (0.05 %mol montré dans la figure 7.8, et 0.03%mol non montré) qui présentent une activation vers 630 cm^{-1} , ce qui confirme que la valence du fer joue un rôle dans l'activation PR. À 514 nm il est plus difficile de faire une distinction entre les différents niveaux d'activation vers 630 cm^{-1} dans la figure 7.8. On s'aperçoit également, toujours dans la figure 7.8, que vers 250 cm^{-1} on a une intensité un peu plus élevée à 514 nm ($I=0.40$ à 251.5 cm^{-1}) qu'à 633 ($I=0.28$ à 251.3 cm^{-1}) pour ces échantillons, ce qui confirme à nouveau l'activation de modes $A_1[\text{TO}]^*$ dans le spectre $E[\text{TO}]$.

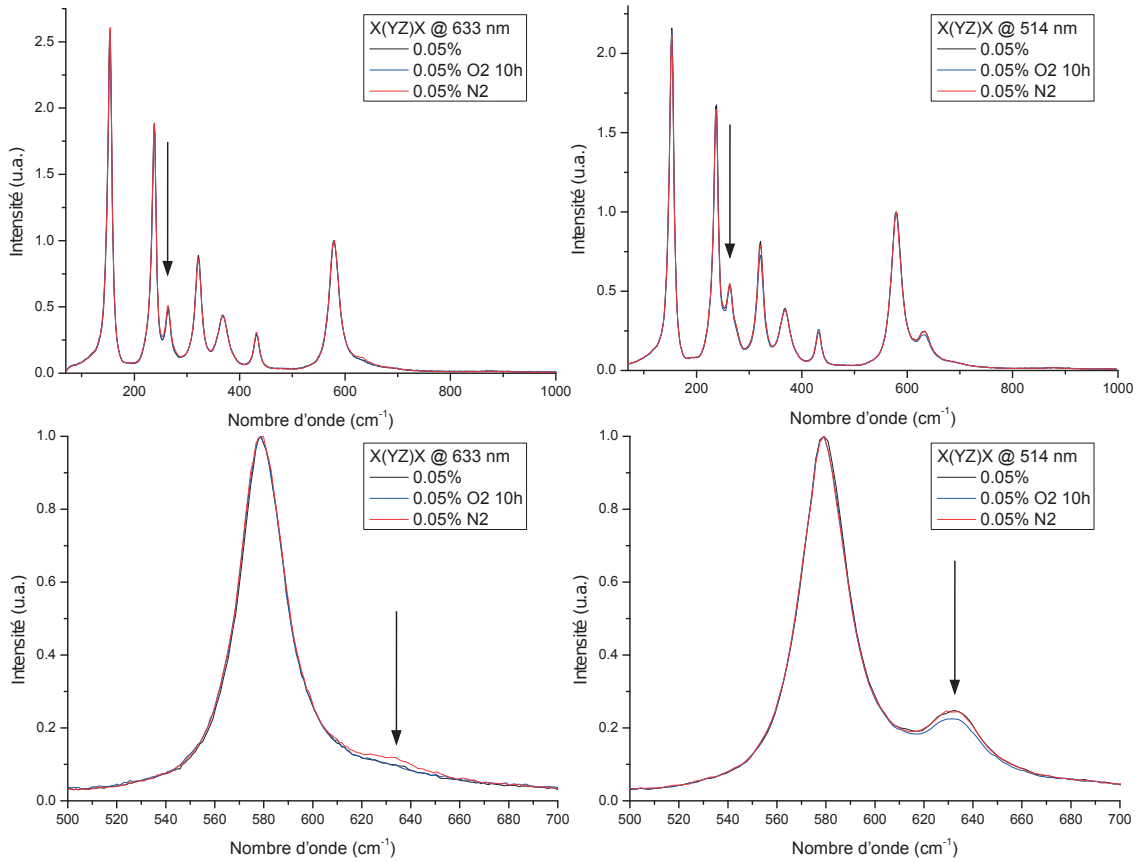


FIG. 7.8 – Spectres Raman des échantillons massifs normés sur le pic $E[\text{TO}_8]$.

Comme cette activation est étroitement liée à la présence de fer dans la matrice de LN, nous supposons qu'elle est attribuée aux propriétés photoréfractives du niobate de lithium dopé fer. Dans un matériau photoréfractif soumis à un éclairage inhomogène, les charges libres sont photoexcitées et redistribuées spatialement, conduisant à la création d'un champ de charge d'espace, photoexcitation qui est dépendante de la longueur d'onde excitatrice.

On a montré que la longueur d'onde du laser utilisé influe sur la réponse PR d'un échantillon

massif. Les différents traitements appliqués aux échantillons massifs, bien qu'influencent l'absorption optique, n'ont qu'une incidence minime sur la réponse PR observée en Raman.

7.3.3 Échantillons non dopés : influence de la stoechiométrie

On observe cet effet dans une moindre mesure dans des échantillons non dopés, en particulier dans le niobate de lithium congruent car il contient une petite quantité (5-30 ppm) de fer due aux conditions de croissance.

À 633 nm

À 633 nm l'effet photoréfractif dans les échantillons congruent et stoechiométrique n'est pas visible en Raman (Figure 7.9) car très faible à cette longueur d'onde et n'est dû qu'aux éventuels défauts présents dans le matériau. Ces résultats sont en accord avec les mesures d'absorption, en effet à cette longueur d'onde relativement élevée l'absorption pour le cristal congruent est extrêmement basse, il n'y a donc extrêmement peu d'électrons disponibles pour l'effet PR.

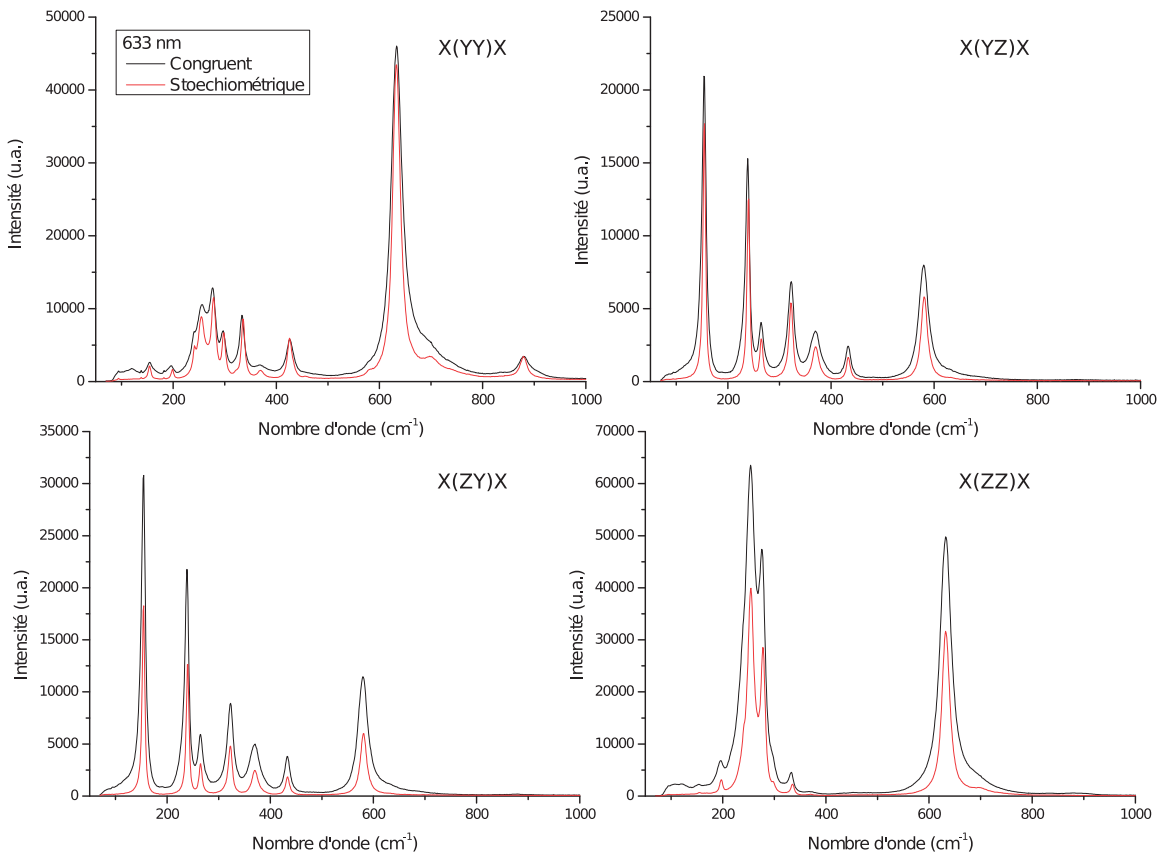


FIG. 7.9 – Spectres Raman à 633 nm de deux échantillons congruent et stoechiométrique dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X.

À 514 nm

À 514 nm l'effet PR commence à être un peu plus présent dans l'échantillon congruent, on commence à le voir apparaître dans la configuration X(YZ)X, notamment avec le mode interdit $A_1[TO_4]^*$ à environ 630 cm^{-1} (figure 7.10). Ces résultats sont encore une fois en accord avec les mesures d'absorption, en effet à cette longueur d'onde, légèrement plus proche de 490 nm, l'absorption par les ions fer pour le cristal congruent est légèrement plus élevée, il y a donc légèrement plus d'électrons disponibles pour l'effet PR qu'à 633 nm. Cet effet est plus important dans le niobate de lithium congruent que dans le stoechiométrique.

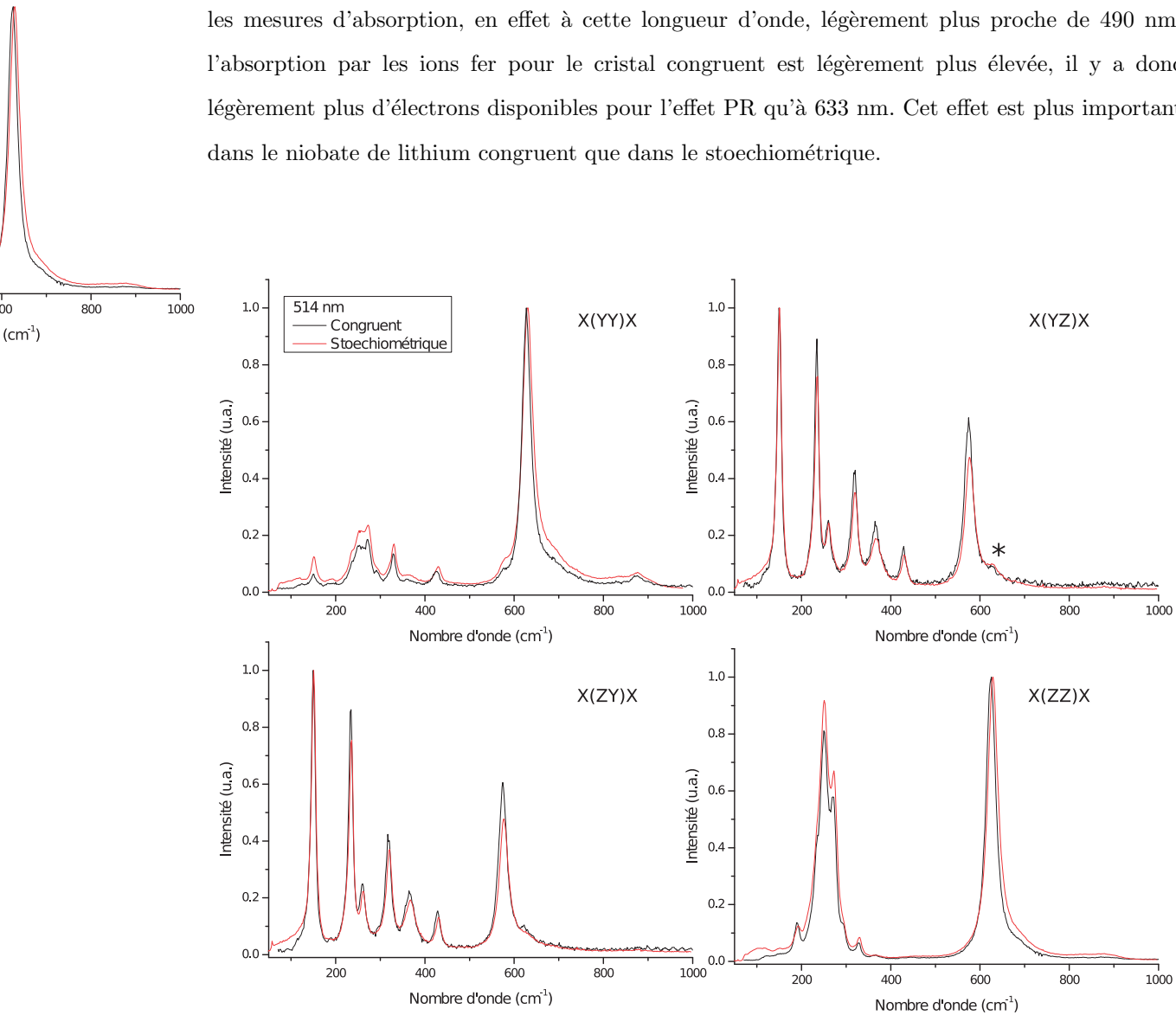


FIG. 7.10 – Spectres Raman normés sur le pic le plus intense à 514 nm de deux échantillons congruent et stoechiométrique dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X, l'étoile indique le pic supplémentaire apparaissant à cette longueur d'onde.

7.4 Modes activés par effet PR dans la configuration Raman à 90°

La série d'échantillons massifs traités a aussi été étudiée grâce à un montage Raman à 90° conçu pour cette étude, successivement avec une excitation laser 633 nm puis 532 nm. On utilise deux objectifs de microscope longue focale pour focaliser le laser incident sur la face d'entrée de l'échantillon, et l'autre pour la collecte de la lumière diffusée sur la face de sortie perpendiculaire. On sélectionne le réseau 1800 tr/mm qui apporte une meilleure résolution spectrale (2 cm^{-1} à 633 nm, 3 cm^{-1} à 532 nm).

Dans cette géométrie à 90°, la configuration choisie est X(YZ)Y dans laquelle, de la même manière qu'avec X(YZ)X en retrodiffusion, on peut attendre des modes $A_1[\text{TO}]^*$ activés par effet PR à côté des modes E[TO+LO] (voir tableau 6.5 et figure 7.12). Les modes E attendus sont ici TO et LO car respectivement leur polarisation est perpendiculaire à la direction de propagation du rayon incident, et parallèle à la direction d'observation de la lumière diffusée (figure 7.11). Ici aussi, comme précédemment, quand le rayon incident se propage selon x et est polarisé selon y, la polarisation non linéaire qui en résulte est selon y et selon z cf. équations 7.1, 7.2, et 7.3. L'intensité de la polarisation de la lumière selon la direction y est amplifiée, et une nouvelle polarisation induite apparaît selon z. Par conséquent l'activation de la composante zz du tenseur de polarisabilité Raman est attendue, en supplément de la composante yz. C'est la raison pour laquelle on détecte les modes $A_1[\text{TO}]$ dans le spectre E[TO+LO].

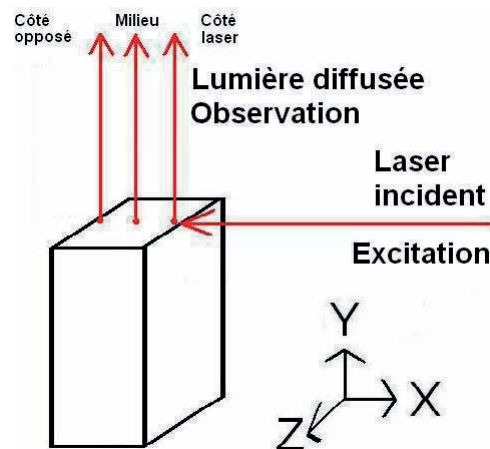


FIG. 7.11 – Schéma de la configuration expérimentale à 90°, les trois points représentant les trois endroits où l'objectif de microscope a été focalisé pour collecter la lumière diffusée.

Comme on le remarque dans la figure 7.12, de la même manière que précédemment seule la raie $A_1[TO_4]^*$ est clairement observée. Les autres raies $A_1[TO]^*$ activées sont situées dans le domaine $230-350\text{ cm}^{-1}$ où elles sont cachées par le spectre “normal” attendu E. Elles sont néanmoins nettement responsables de l’augmentation de l’intensité du spectre ($I_{E[TO_3]} > I_{E[TO_1]}$ par exemple). Cette figure montre aussi clairement que l’effet d’activation est plus prononcé dans cette configuration à 90° , ceci pour un même échantillon et pour pratiquement la même longueur d’onde.

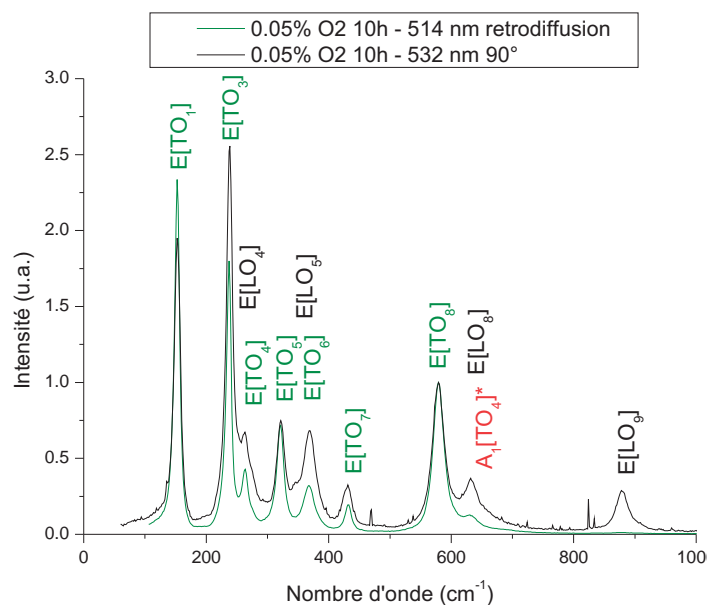


FIG. 7.12 – Modes $E[TO] + A_1[TO]$ obtenus en Raman en retrodiffusion, et $E[TO+LO] + A_1[TO]$ obtenus en Raman à 90° .

Trois mesures ont été faites (figure 7.11) : une proche du point d’entrée du laser dans l’échantillon (côté laser, figure 7.13.a et b) avec un temps d’acquisition relativement court, une proche du point de sortie (opposé, figures 7.13.c et d), et la dernière entre le point d’entrée et le point de sortie (milieu, figures 7.13.e et f), ces dernières avec un temps d’acquisition plus long.

Les temps d’acquisition sont de $2 \times 180\text{s}$ pour le côté laser, et de $2 \times 600\text{s}$ pour le milieu et le côté opposé.

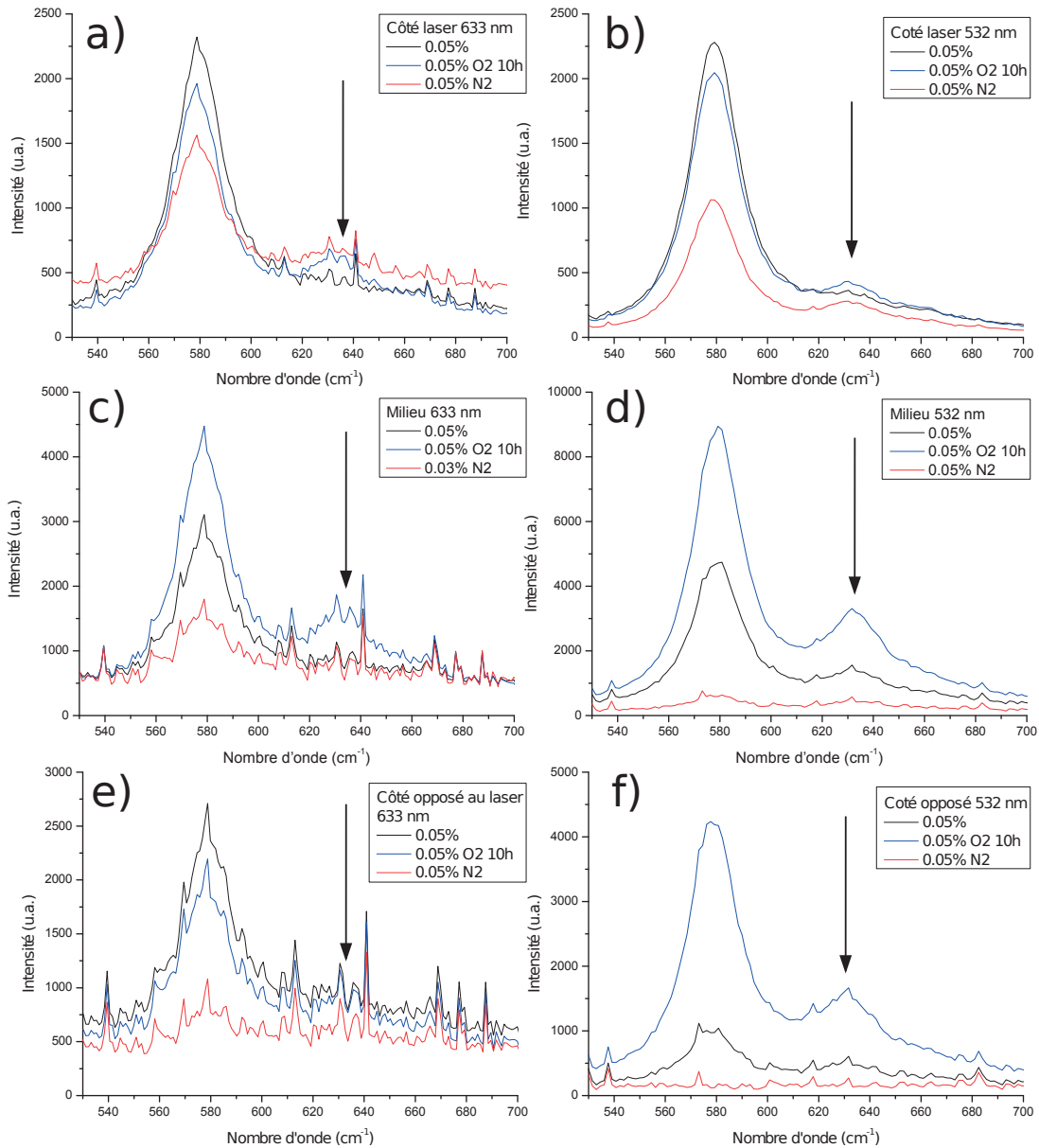


FIG. 7.13 – Spectres Raman 90° à 633 et 532 nm aux trois points de mesure entre 530 et 700 cm⁻¹.

7.4.1 Effet du site de mesure

Pour les deux longueurs d'onde d'excitation utilisées, le spectre mesuré au point situé proche de l'entrée du laser on obtient un spectre bien défini très rapidement (2x180s à 633 nm et de 2x30s à 532 nm), alors que pour des points de mesure plus éloignés du point d'entrée du laser le signal est plus faible et nécessite des temps d'acquisition de 2x600s à 633 nm et 2x300s à 532 nm.

C'est entre les deux extrémités, au milieu de l'échantillon, que l'effet PR semble être le plus

important (figure 7.13.c). Une explication pourrait être que le gradient de charge d'espace, donc E_{sc} , semble plus important au milieu de l'échantillon.

7.4.2 Effet de la configuration à 90°

La configuration n'étant pas la même à 90° qu'en retrodiffusion, les modes attendus ne sont pas tout à fait identiques. Des modes E[TO+LO] sont attendus à 90° dans la configuration X(YZ)Y et des modes E[TO] sont attendus en retrodiffusion dans la configuration X(YZ)X. La comparaison entre les deux configurations en retrodiffusion et à 90° n'est donc pas aisée car les modes E[LO] sont à prendre en compte dans les spectres obtenus à 90° en plus des modes E[TO], en particulier le mode E[LO₈] voisin du mode A₁[TO₄]* activé par effet PR. Cela complique la mise en évidence des modes activés.

On fait les observations suivantes à 633 nm selon les échantillons :

- Pour les échantillons 0.03%, 0.03% N₂, 0.05%, 0.05% N₂, et 0.05% O₂ 10h l'effet PR est plus prononcé dans cette configuration à 90° qu'en retrodiffusion (figures 7.8 et 7.14).
- Pour l'échantillon contenant 0.05 mol% de fer et traité sous O₂ pendant 5h, le pic A₁[TO₄]* est visible alors qu'en retrodiffusion il n'est pas présent, ou à peine.
- Pour 0.05 mol% traité N₂ qui est le seul échantillon qui montre un léger effet PR à 633 nm en retrodiffusion, le pic est plus prononcé à 90°, en particulier sur la mesure côté laser (figure 7.13.a).

Il est important de noter que dans cette configuration à 90° le spectre attendu est composé de modes E[TO] ainsi que de modes E[LO], le pic E[LO₈] de faible intensité à 625 cm⁻¹ peut être confondu avec le pic A₁[TO₄]* activé par effet PR (cf. figure 7.12). Mais on remarque que les pics sont bien indexés et positionnés aux fréquences attendues, avec peu d'erreur (exemple pour E[TO₈] : on mesure 579.2 cm⁻¹ au lieu de 580.0 cm⁻¹ référencé, soit une erreur de 0.8 cm⁻¹). Or les pics observés sont autour de 632 cm⁻¹, et non de 625, il s'agit donc bien du mode A₁[TO₄]*.

Les ratios R des aires intégrées des pics A₁[TO₄]* sur E[TO] pondérés par la transmission (qu'on a appelés efficacité photoréfractive, cf. 6.2.6) des échantillons excités dans le vert (à 514 nm en retrodiffusion et 532 nm à 90°) ont été calculés (figures 7.16 et 7.18 respectivement). Ces ratios n'ont pas pu être calculés pour les mesures effectuées à 633 nm car on n'observe pas un pic A₁[TO₄]* suffisamment intense à cette longueur d'onde. Les efficacités photoréfractives R sont légèrement plus élevés à 90° (autour de 0.8, si on met à part les échantillons traités sous N₂) qu'en rétrodiffusion (autour de 0.35, échantillons traités sous N₂ mis à part), ce qui confirme nos observations des spectres.

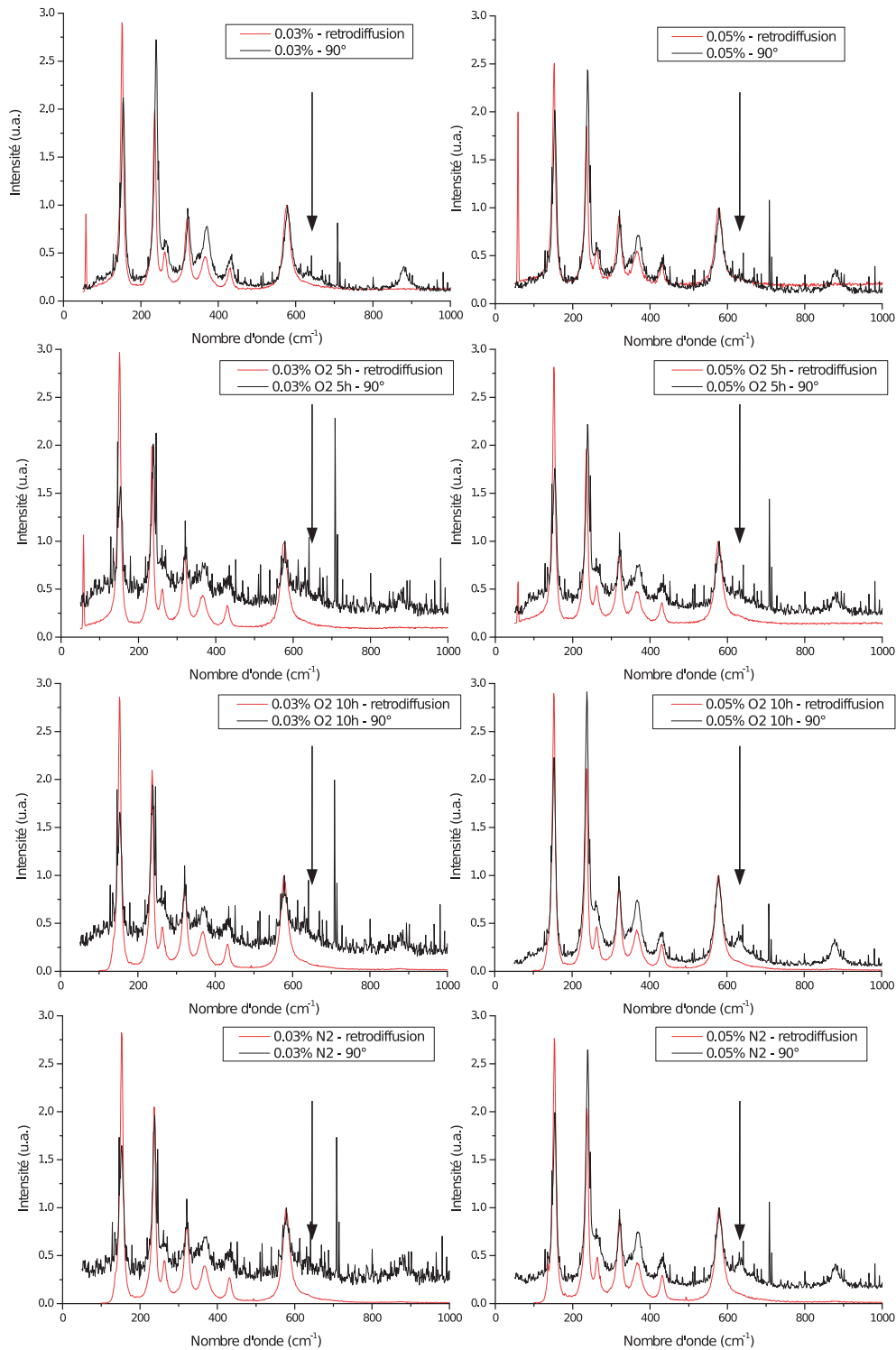


FIG. 7.14 – Spectres Raman en retrodiffusion et à 90° milieu à 633 nm pour les 8 échantillons.

En général les effets PR sont plus visibles dans les échantillons observés à 90° en particulier parce que le volume sondé est plus important, malgré la longueur d'onde utilisée légèrement plus

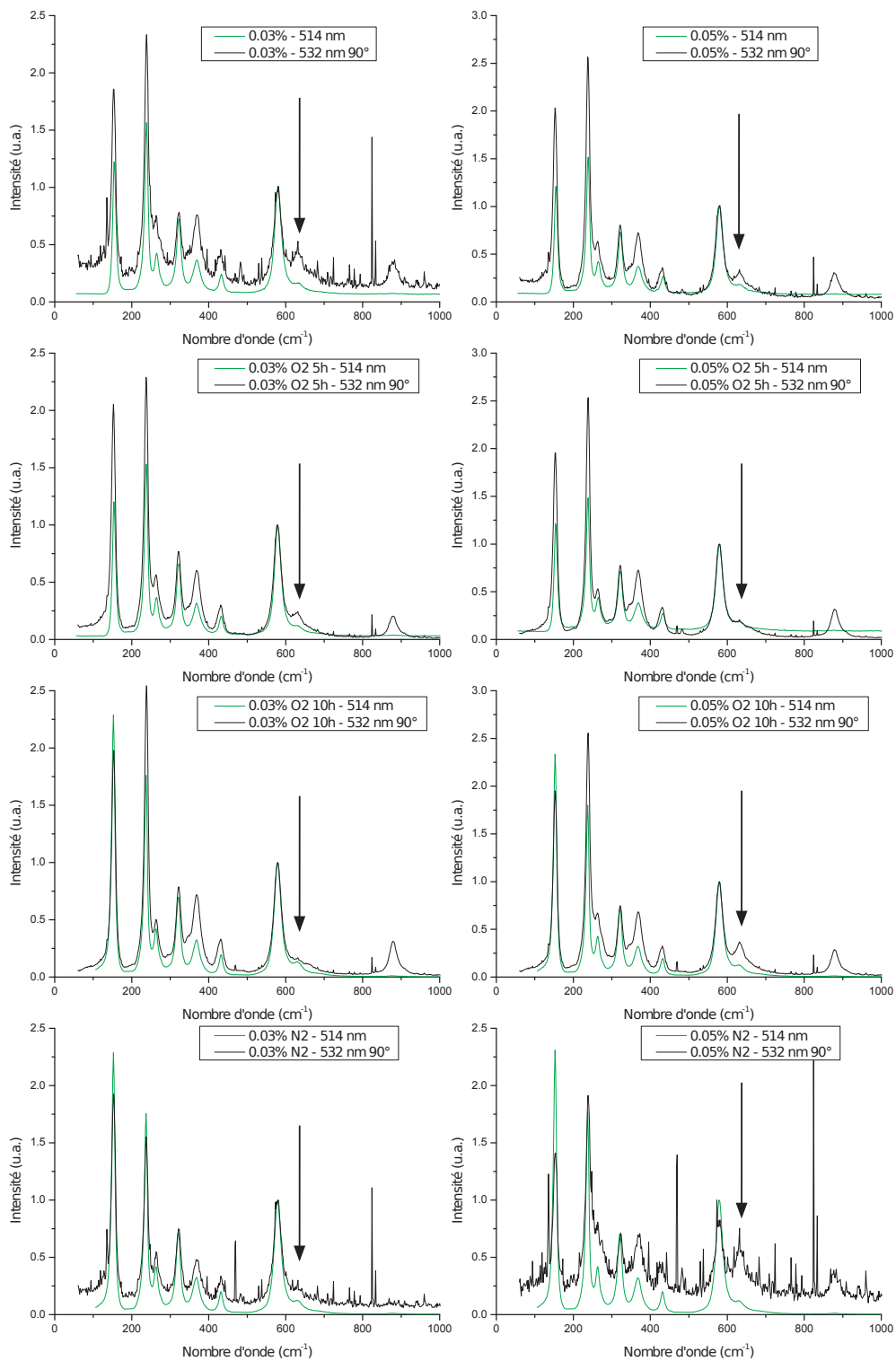


FIG. 7.15 – Spectres Raman en retrodiffusion à 514 nm et à 90° à 532 nm milieu pour les 8 échantillons.

élevée et donc l'absorption moins importante.

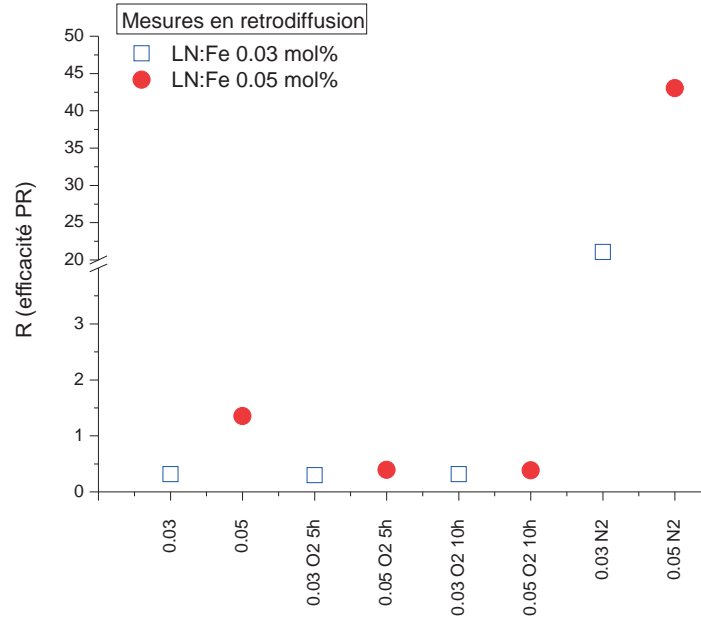


FIG. 7.16 – Efficacité photoréfractive R à 514 nm en retrodiffusion. L'axe des ordonnées présente une échelle tronquée afin de distinguer tous les points sur une même figure.

7.4.3 Effet de la longueur d'onde

Dans les figures 7.17, sont comparés les spectres obtenus aux deux longueurs d'onde 633 et 532 nm. La puissance du laser 532 nm est supérieure à celle du laser à 633 nm, ce qui rend les spectres moins bruités et plus faciles à obtenir.

De la même manière qu'en retrodiffusion, l'effet est plus visible à la longueur d'onde à laquelle les échantillons absorbent le plus, c'est-à-dire à 532 nm, qu'à 633 nm (figure 7.3) pour trois échantillons de façon claire : 0.03 %, 0.05% et 0.05% N₂. En effet le pic A₁[TO₄]* activé par effet PR est plus prononcé lorsque les échantillons sont excités avec le laser vert, ce qui est cohérent avec les mesures d'absorption et les mesures en retrodiffusion. La tendance est inversée pour l'échantillon 0.03% O₂ 10h qui présente une activation plus importante à 633 nm. L'échantillon 0.05% O₂ 10h présente lui une activation équivalente à 633 et 532 nm. Les échantillons 0.03% O₂ 5h, 0.05% O₂ 5h et 0.03% N₂ ont des résultats difficiles à comparer étant donné la mauvaise qualité des spectres obtenus à 633 nm comparés à ceux obtenus à 532.

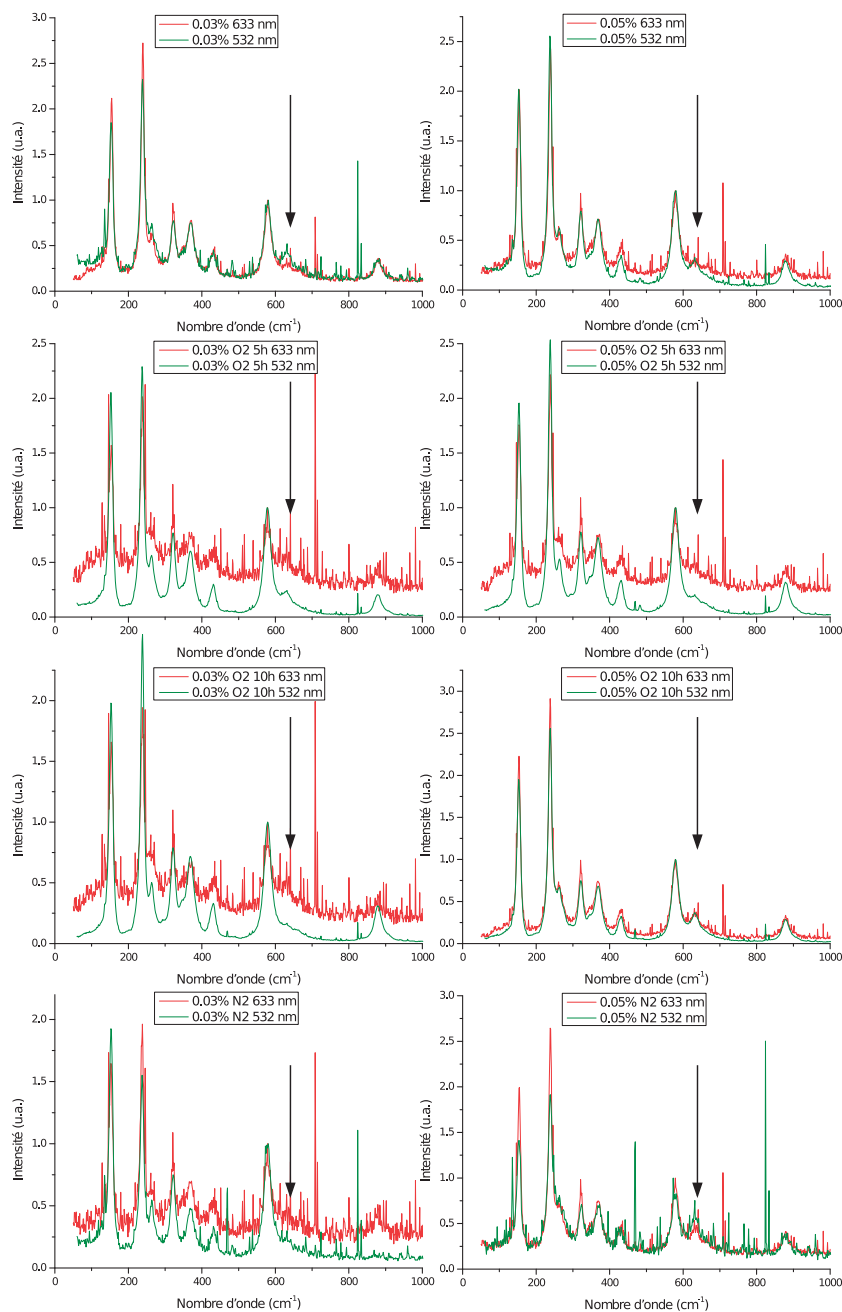


FIG. 7.17 – Spectres Raman à 90° à 633 et 532 nm milieu pour les 8 échantillons.

Concernant l'efficacité PR, elle n'a pas été calculée à 633 nm ni en retrodiffusion, ni à 90° , on ne peut donc pas faire de comparaison entre les longueurs d'onde.

D'après l'équation 6.54 et 6.60 l'efficacité photorefractive dépend de la longueur d'onde λ via l'indice optique n , le coefficient électro-optique r , l'absorption A et le coefficient de photoconduction a .

7.4.4 Effet des traitements thermiques (oxydation et réduction)

On sait que plus la longueur d'onde est proche de 490 nm plus l'effet PR est important. Maintenant pour comparer les effets des traitements thermiques oxydant et réducteur on peut comparer à la fois l'absorption et l'efficacité PR. Dans la figure 7.18, on montre l'absorption à 490 nm (figure 7.18.a), comparée à l'efficacité PR obtenue à 532 nm dans le montage le plus efficace c'est-à-dire à 90° (figure 7.18.b).

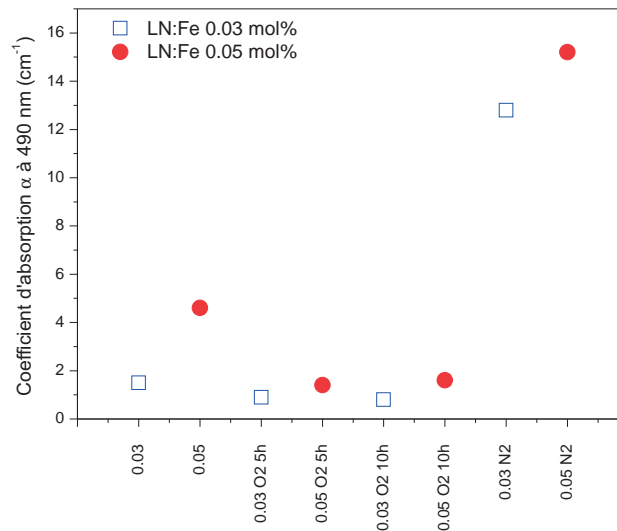


FIG. 7.18 – Absorption à 490 nm et efficacité PR à 532 nm dans le montage à 90°. L'axe des ordonnées de l'efficacité PR présente une échelle tronquée afin de distinguer tous les points sur une même figure.

On constate que l'efficacité PR mesurée est 66 fois plus important dans les échantillons réduits (0.05 %mol as grown et réduit).

Cet effet est confirmé à la fois par des mesures d'absorption optique et de spectroscopie Raman aussi bien à 514 nm en retrodiffusion qu'à 532 nm à 90°. Ce qui prouve que la méthode et les protocoles mis en jeu par spectroscopie Raman sont efficaces et permettent la détermination de l'effet PR dans le LN.

Ces mesures valident également le protocole de traitement thermique adapté pour favoriser l'effet PR dans le matériau.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons tout d'abord confirmé nos prédictions pour les configurations géométriques où l'effet photoréfractif peut être détecté dans le spectre Raman, c'est-à-dire lorsque les modes activés $A_1[TO]^*$ sont présents, dans la configuration en retrodiffusion $X(YZ)X$ ainsi que dans la configuration à 90° $X(YZ)Y$.

On a également montré que l'effet PR est plus important dans la configuration à 90° qu'en retrodiffusion en particulier dû à un volume sondé plus important. L'effet de la longueur d'onde sur l'effet photoréfractif a été confirmé en montrant que l'efficacité PR est plus importante pour les longueurs d'onde proches de 490 nm, la longueur d'onde d'absorption de Fe^{2+} ($R_{(514)} > R_{(532)} > R_{(633)}$).

Nous avons démontré que les résultats Raman confirment et sont totalement en accord avec les mesures d'absorption. Ils prouvent que notre méthode et les protocoles de mesure de l'efficacité PR par spectroscopie Raman sont fiables et efficaces (figure 7.18).

Ces mesures montrent aussi que les échantillons réduits présentent une très forte augmentation de l'efficacité PR ($\times 66$) et que le traitement réducteur est la meilleure voie pour obtenir des guides et des matrices présentant une efficacité PR élevée.

Conclusion générale

Au cours de ce travail de thèse nous avons étudié par spectroscopie Raman la structure et les propriétés photoréfractives du niobate de lithium pur et dopé fer dans le but en particulier de concevoir des guides d'ondes intégrés par diffusion du fer.

Nous avons dans un premier temps pu contrôler par spectroscopie Raman le profil de diffusion du fer et constater qu'il était cohérent avec le profil obtenu par mesures SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy). Nous avons également déterminé le meilleur traitement thermique réducteur permettant d'obtenir des guides diffusés fer photoréfractifs dont la qualité de la structure et les propriétés optiques sont conservées et même améliorées. Ce traitement consiste à diffuser le fer sous une atmosphère oxydante (O_2) à haute température dans un premier temps, puis d'effectuer un post-traitement réducteur ($N_2 + H_2$) à $500^\circ C$, le tout sous atmosphère humide. En effet nous avons montré que pour réduire nos échantillons dans de bonnes conditions il fallait passer par ces deux étapes et qu'une diffusion du fer sous oxygène était nécessaire avant la réduction sous $N_2 + H_2$, puisqu'un simple traitement réducteur sous argon à haute température lors de la diffusion détériore la surface de l'échantillon.

Par la même occasion nous avons été en mesure de déterminer le processus de substitution du fer dans le niobate de lithium lorsque celui-ci est introduit par diffusion et non directement dans le bain lors de la croissance des échantillons. Ce processus de substitution a été identifié comme étant identique dans les deux cas, ceci en nous appuyant sur deux séries de mesures sur des échantillons fabriqués de façon similaire par les deux techniques. La spectroscopie Raman nous a permis de mesurer les profils de fer des échantillons diffusés, et grâce à l'étude des différents modes Raman, de comprendre les processus de diffusion du fer dans le niobate de lithium et d'en donner le mécanisme de substitution dans la matrice LN, ceci préférentiellement sur les deux sites [Li] et [Nb].

Par ailleurs, nous avons mis en évidence et quantifié l'influence de la photoréfractivité du nio-

bate de lithium dans le spectre Raman. En effet l'effet photoréfractif conduisant à la création d'un champ de charge d'espace, celui-ci, par effet non linéaire, va induire une polarisation supplémentaire induisant l'activation de raies Raman supplémentaires.

Ces modes supplémentaires ont été observés dans des configurations bien particulières que nous avons définies et étudiées par deux géométries Raman différentes (retrodiffusion et 90°). Pour ce faire nous avons adapté un montage à 90° sur notre spectromètre.

À partir de ces résultats nous avons mis en avant un critère de l'efficacité PR par le ratio de l'intensité de ces raies activées par effet photoréfractif avec une raie attendue.

Cette efficacité nous permet de quantifier la photoréfractivité de différents échantillons et ainsi de pouvoir les comparer. Les résultats que nous avons obtenus par cette méthode sont cohérents avec les mesures d'absorption que nous avons préalablement effectuées sur nos échantillons.

Ces mesures nous ont permis de montrer quel était le meilleur traitement thermique et réducteur pour obtenir les matériaux LN dopés fer présentant la meilleur efficacité PR, avec des propriétés optimales pour nos applications futures.

Nous avons donc démontré que la spectroscopie Raman est une sonde efficace pour quantifier l'effet PR dans nos échantillons avec une résolution spatiale faible ouvrant des perspectives intéressantes pour l'analyse de guides d'onde et microstructures dans le niobate de lithium.

Perspectives de ce travail

Il faut maintenant confirmer ces résultats à la fois par des calculs de champ de charge d'espace plus poussés, en particulier à l'aide de mesures de photoconduction et d'absorption.

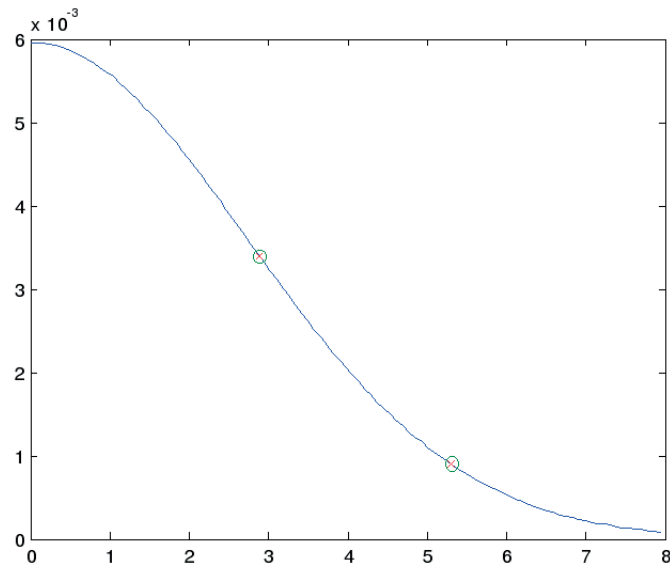
Ces mesures devraient être corrélées avec des mesures de polaron permettant de remonter directement à la structure de défauts électroniques et la photoconductivité.

Cette approche devrait permettre de valider ou non le modèle à un ou deux centres photoréfractifs.

On peut aussi évoquer l'utilisation de ces résultats pour obtenir des guides d'ondes fiables et efficaces pour l'optique non linéaire.

Des premiers résultats sur des couches minces de fer réduit avec le protocole exposé précédemment montrent que les couches guident la lumière de façon efficace (figure 7.19), avec un indice ordinaire $n_o=2.2871$ pour le premier mode guidé.

La prochaine étape sera d'implanter des guides dans le niobate de lithium en utilisant les



no
Dn0=0.006
L=3.8 μm

FIG. 7.19 – Mesure m-lines en x effectuée par l'équipe de Padoue sur l'échantillon traité O₂ puis N₂ + H₂ sous atmosphère humide.

procédés et protocoles déterminés dans cette thèse, la spectroscopie Raman étant encore là pour confirmer la géométrie et l'efficacité de ces guides diffusés.

Annexe A

Travail sur les optiques - polariseurs

On a effectué trois types d'étude pour essayer de mieux connaître les caractéristiques des optiques du spectromètre Raman : l'analyseur, le polariseur et la lame demi-onde. On a donc d'une part utilisé le puissancemètre « Laser-Check » (qui donne la puissance du laser), et d'autre part utilisé le spectromètre Raman, et enfin le spectromètre d'absorption. L'objectif x100, les lasers 785, 633 et 514 nm ont été utilisés, ainsi que le réseau 1800 tr/mm dont les traits sont orientés parallèlement à la direction de polarisation naturelle des lasers.

A.1 Puissancemètre

En ce qui concerne le puissancemètre, les optiques ont été placées avant le microscope du spectromètre Raman même s'il n'y pas d'emplacement de prévu pour l'analyseur et mesuré la puissance à la sortie de celui-ci. Le ratio puissance du laser avec l'optique en question/puissance du laser seul a ensuite été calculé. Les résultats sont présentés dans le tableau A.1. Les mesures prises avec le puissancemètre ne semblent pas très fiables. En effet il faut tenir l'instrument à la main, la platine ne descend pas assez pour qu'on puisse le tenir horizontalement sous l'objectif, on ne voit pas bien où tape le laser. Concernant les ratios, des ratios supérieurs à 1 apparaissent, ce qui n'est logiquement pas possible. L'analyseur croisé entraîne l'extinction du laser 633 nm, et diminue beaucoup la puissance du 785 nm, tandis que placé parallèlement il diminue la puissance du 633 nm de 33% environ mais pas celle du 785. La lame demi-onde, si on met à part le fait que les ratios sont supérieurs à 1, donne une puissance comparable qu'elle soit placée de manière

parallèle ou perpendiculaire, ce qui est logique car elle ne « coupe » pas une polarisation, mais est sensée la faire « tourner ». Quant au polariseur les résultats semblent inversés à 785 nm, il y a plus de puissance lorsqu'il est croisé que lorsqu'il es parallèle. A 633 nm il polarise moins bien que l'analyseur, l'extinction n'est pas complète en position croisée. Les résultats pour la lame demi-onde et le polariseur ensemble ne sont pas interprétables.

Puissancemètre	785 nm (mW)	633 nm (mW)	514 nm (mW)	Ratio 785 nm	Ratio 633 nm	Ratio 514 nm
Laser seul	1.07000	0.02900	1.04000	1.00000	1.00000	1.00000
Analyseur	1.09000	0.01940	1.05000	1.01869	0.66897	1.00962
Analyseur \perp	0.25700	0.00008	0.00785	0.24019	0.00276	0.00755
Demi-onde	1.01000	0.03580	0.00239	0.94393	1.23448	0.00230
Demi-onde \perp	1.08000	0.05370	0.08180	1.00935	1.85172	0.07865
Polariseur	0.13900	0.03040	0.04070	0.12991	1.04828	0.03913
Polariseur \perp	0.82700	0.00011	0.01090	0.77290	0.00379	0.01048
Demi-onde \perp + Polariseur	0.13900	0.00087	0.00791	0.12991	0.03000	0.00761

TAB. A.1 – Mesures et ratios de la puissance laser en sortie du microscope du spectromètre Raman.

A.2 Spectromètre Raman

Pour le spectromètre Raman, les spectres ont été mesurés en se focalisant sur un matériau amorphe, la lame de verre qu'on utilise habituellement pour poser les échantillons. Les différents éléments ont été positionnés à leurs places respectives. Les spectres présentés dans les figures A.1, A.2 et A.3 ont été obtenus. Il faut noter que lorsque le faisceau arrive polarisé perpendiculairement aux traits du réseau, on a une perte d'intensité de 30% par rapport à un spectre polarisé parallèlement. L'intensité a été mesurée au maximum d'intensité du laser seul, à 1368 cm^{-1} pour 785 nm, à 2690 cm^{-1} pour 633 nm, et à 1103.39 cm^{-1} pour 514 nm, et on a regardé l'intensité dans les autres cas pour la même abscisse. On a calculé le ratio intensité du laser avec l'optique en question/puissance du laser seul. Les résultats sont présentés dans le tableau A.2. Les mesures faites avec le spectromètre Raman paraissent plus fiables, bien que leur interprétation physique soit plus délicate. Il n'y a pas de ratio supérieur à 1, l'analyseur donne le même ratio placé parallèlement ou croisé à 785 nm, ce qui va dans le sens des résultats trouvés à cette longueur d'onde pour le LN, c'est à dire une mauvaise polarisation en croisé. A 633 nm l'intensité est diminuée de plus de 50% en présence de la lame placée parallèlement et il y a extinction quand il est croisé. Aux deux longueurs d'ondes la lame demi-onde donne des ratios équivalents qu'elle soit placée parallèlement ou croisée, avec une diminution plus forte de l'intensité à 633 nm. Enfin le polari-

seur diminue beaucoup l'intensité à 633 nm en position parallèle, et l'éteint en position croisée, la diminue dans une moindre mesure dans les cas parallèle et croisé à 785 nm. L'extinction n'est pas atteinte lorsqu'on place la lame demi-onde et le polariseur à 633 nm. À 514 nm, si on se fie aux ratios, l'analyseur et le polariseur croisés ne sont pas très efficaces comparés aux résultats à 633 nm. La lame demi-onde présente des caractéristiques comparables, et l'association demi-onde / analyseur donne de moins bons résultats. Cependant les spectres pour l'analyseur et le polariseur croisés semblent montrer qu'il y a extinction. Les spectres paraissent plus fiables que les calculs de ratios (le choix de l'abscisse 1103.39 cm^{-1} n'est pas justifié), on aura donc tendance à dire que l'analyseur et le polariseur sont plutôt bien adaptés à la longueur d'onde 514 nm.

Au vu de ces résultats on peut dire que :

- Les couples analyseur/laser 633 nm et polariseur/laser 633 nm fonctionnent bien, malgré une diminution du signal.
- Les couples analyseur/laser 785 nm et polariseur/laser 785 nm ne fonctionnent pas correctement, il n'y a pas extinction lorsqu'on croise le polariseur/analyseur. Cependant on ne peut pas savoir à partir de ces mesures si c'est le laser qui n'est pas correctement polarisé ou si ces sont les polariseurs qui ne sont pas adaptés à la longueur d'onde 785 nm.
- À 633 et 514 nm la polarisation après la lame demi-onde n'est pas croisée, il devrait y avoir extinction lorsqu'on ajoute le polariseur.
- L'analyseur et le polariseur fonctionnent de manière assez satisfaisante à la longueur d'onde 514 nm.

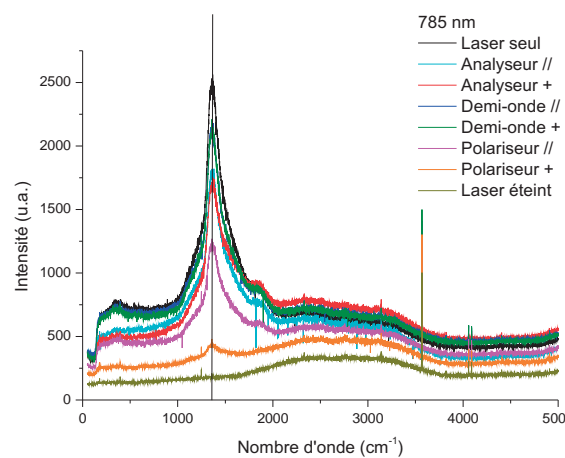


FIG. A.1 – Spectres Raman pour l'étude des optiques à 785 nm.

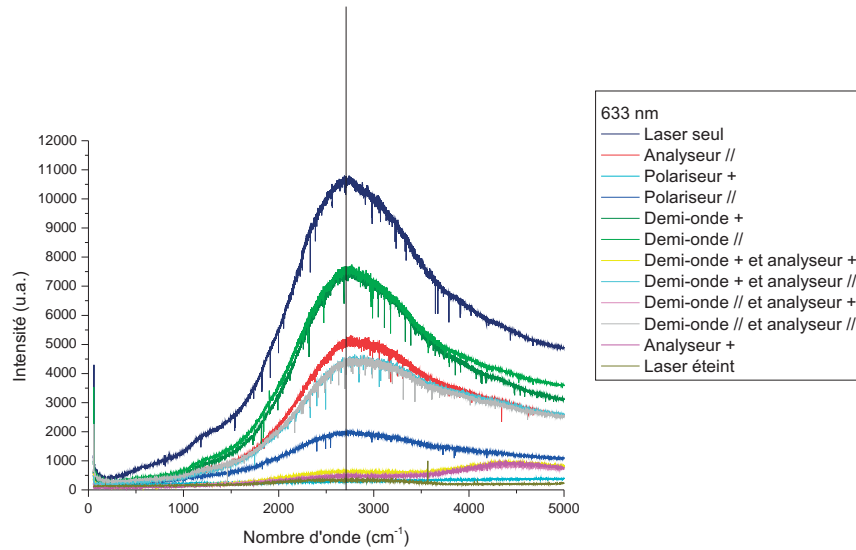


FIG. A.2 – Spectres Raman pour l'étude des optiques à 633 nm.

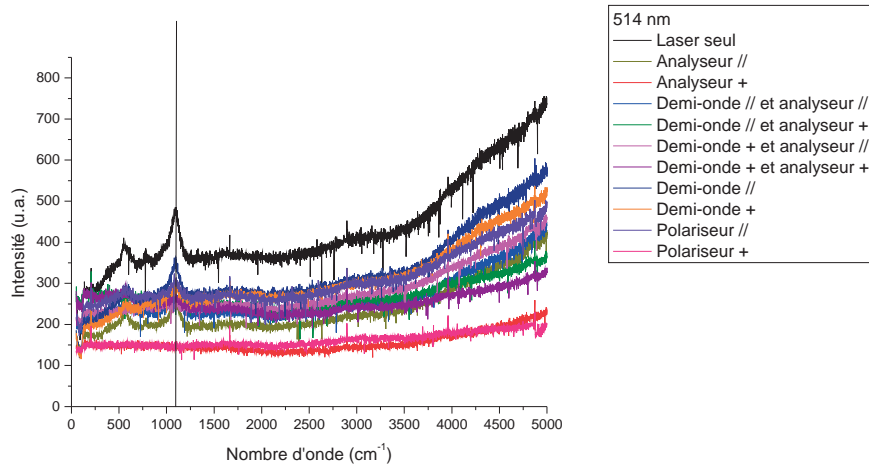


FIG. A.3 – Spectres Raman pour l'étude des optiques à 514 nm.

A.3 Absorption Optique

Le spectromètre d'absorption peut nous renseigner sur les différentes optiques utilisées sur le spectromètre Raman. On a mesuré l'absorption du polariseur, de l'analyseur et de la lame demi-onde dans le domaine de longueur d'onde des lasers disponibles sur le spectromètre Raman. Deux séries de trois mesures différentes ont été effectuées, l'une en lumière non polarisée, l'autre

Intensité du pic	785 nm (u.a.)	633 nm (u.a.)	514 nm (u.a.)	Ratio 785 nm	Ratio 633 nm	Ratio 514 nm
Laser éteint	335	335	Abs.	0.13076	0.03102	Abs.
Laser seul	2562	10800	484.86200	1.00000	1.00000	1.00000
Analyseur \parallel	1763	5010	267.58000	0.68813	0.46389	0.55187
Analyseur \perp	1755	457	153.79200	0.68501	0.04231	0.31719
Demi-onde \parallel	2174	7483	358.25200	0.84856	0.69287	0.73887
Demi-onde \perp	2054	7287	293.48200	0.80172	0.67472	0.60529
Polariseur \parallel	1205	1955	313.96900	0.47034	0.18102	0.64754
Polariseur \perp	423	295	150.17400	0.16511	0.02731	0.30973
Demi-onde \perp + Polariseur \parallel	Abs.	4366	251.54700	Abs.	0.40426	0.51880

TAB. A.2 – Caractérisation des optiques par mesures Raman.

en polarisation verticale et la dernière en polarisation horizontale, afin d'obtenir la transmission des optiques sans polarisation, en polarisation parallèle et croisée. La première série avec les optiques placées verticalement, et la seconde avec les optiques placées horizontalement. La figure A.4 présente les résultats en lumière non polarisée.

On remarque que le polariseur et l'analyseur n'ont pas la même transmission si elles sont placées verticalement ou horizontalement. La lame demi-onde donne des résultats assez similaires dans toutes les configurations, une transmission autour de 80%, ce qui est logique car elle modifie la polarisation de la lumière incidente sans la bloquer. Au contraire on constate des extinctions lorsque le polariseur et l'analyseur du spectromètre Raman sont placés en polarisation croisée avec le polariseur du spectromètre d'absorption. Le polariseur présente cette extinction sur toute la gamme de longueur d'onde étudiée, c'est-à-dire entre 500 et 1000 nm, alors que l'analyseur ne la présente qu'entre 500 et 780 nm environ. Cette extinction est meilleure (transmission plus proche de 0) lorsque l'analyseur est placé horizontalement.

On s'intéresse aux longueurs d'onde des lasers du spectromètre Raman dans la figure A.4.

En effet en lumière non polarisée, le polariseur et l'analyseur ne laissent passer que la partie de la lumière ayant la polarisation voulue. Moins il y a de lumière transmise, mieux la polarisation aura été sélectionnée.

Le fonctionnement de la lame demi-onde ne semble pas beaucoup varier avec la longueur d'onde, la non extinction lorsqu'on place un polariseur croisé après cette lame à 633 et 514 nm, longueurs d'onde pour lesquelles le polariseur fonctionne, prouve que la polarisation après la lame demi-onde n'est pas assez bien définie.

Si on étudie les résultats obtenus en lumière non polarisée on peut dire que :

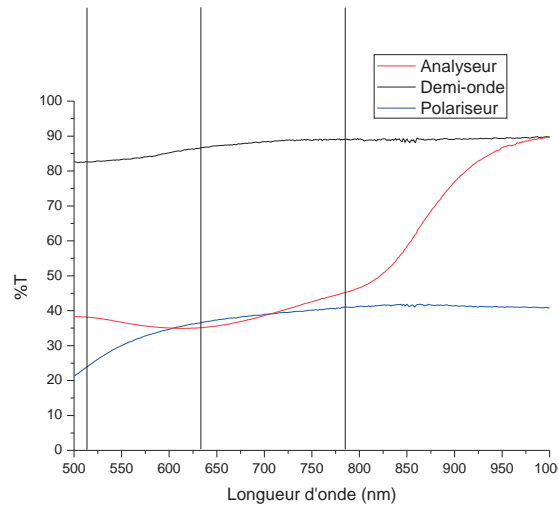


FIG. A.4 – Transmission des optiques en lumière non polarisée.

- L'analyseur fonctionne bien à 633 nm, moins bien à 514 nm, et mal à 785 nm.
- Le polariseur fonctionne bien à 514 nm, et correctement à 633 nm et 785 nm.
- Il faut préférer tourner l'échantillon plutôt que d'utiliser la demi-onde car elle ne fournit pas une polarisation pure.

Annexe B

Polaron

B.1 Principe

Selon le modèle de Jermann et Otten [104] l'effet photoréfractif est déterminé par la structure des défauts ponctuels du niobate de lithium, que ce soient les défauts intrinsèques (antisites Nb_{Li} , les vacances de Nb et de Li, les complexes de défauts) ou extrinsèques (Fe dans le cas présent). Dans le cas de $\text{Fe}:\text{LiNbO}_3$, les centres profonds depuis lesquels les électrons sont excités sont donnés par Fe^{2+} comme montré dans la figure B.1. Sous une illumination adéquate, ces défauts libèrent des électrons qui peuvent être piégés par les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, devenant alors des petits polarons $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ [93]. Les petits polarons peuvent soit être désexcités au niveau du Fe^{3+} soit être photoexcités vers la bande de conduction et être de nouveau désexcités plus tard vers le niveau du polaron, produisant la luminescence polaron.

B.2 Expérimental

Pour observer la luminescence polaron, on utilise le spectromètre Raman. Elle apparaît entre 700 et 1000 nm environ, elle est donc visible avec une excitation laser à 785 nm, mais est dans ce cas superposée aux modes Raman. Avec une excitation laser à 633 nm on peut également l'observer, mais séparée des modes Raman et à 514 nm ils sont bien distants. Pour des raisons pratiques, on préfère donc utiliser le laser 633 nm en général, qui permet à la fois de faire des mesures de polaron et des mesures Raman sans que les unes ne perturbent les autres. Les échantillons utilisés pour cette étude sont répertoriés dans le tableau B.1.

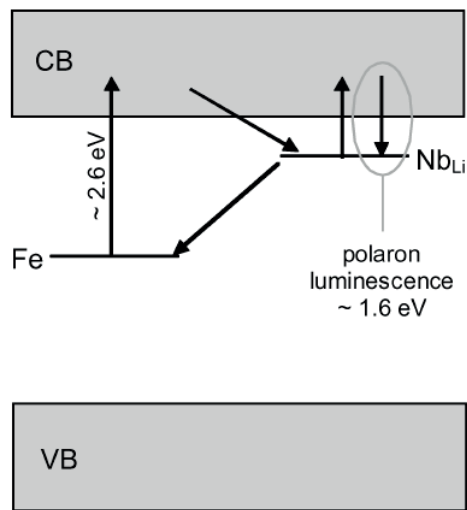


FIG. B.1 – Schema des niveaux d'énergie et des transitions dans Fe :LiNbO₃ issu de [124].

Ref.	materiau	type	O ₂ temp. (°C)	O ₂ temps (h)	Ar temp. (°C)	Ar temps (h)	atm.	Post-trait.
Pure	LN	X-cut						
Z8	Fe :LN	Z-cut						
37.5	Fe :LN	X-cut	920	8				
37.6	Fe :LN	X-cut			1000	8		
37.9	Fe :LN	X-cut	900	10				
37.10	Fe :LN	X-cut			900	10		
37.10 (2)	Fe :LN	X-cut	900	8	900	2		
74.4.1.3	Fe :LN	X-cut			10	900	wet	
74.6.1.1	Fe :LN	X-cut			10	900	dry	
86.1.1	Fe :LN	X-cut	10	900			wet	
86.4.3	Fe :LN	X-cut	10	900			dry	
86.2.1	Fe :LN	X-cut	10	900			wet	N ₂ /H ₂
86.3.1	Fe :LN	X-cut	10	900			dry	N ₂ /H ₂

TAB. B.1 – Références et caractéristiques des échantillons utilisés pour cette étude.

B.2.1 Face avec et sans fer

Des mesures ont été effectuées avec une excitation laser à 785 nm, sans polarisation et sur la face X d'un échantillon oxydé à 1000° pendant 8h [124]. L'absorption optique de cet échantillon montre que le fer présent dans celui-ci est dans la valence 3+, en effet on n'observe pas de large bande à 490 nm dans la figure B.2.

La face sans fer de l'échantillon a été sondée par un profil selon z (figure B.3) : une luminescence polaron a été observée sur la face non dopée de l'échantillon diffusé fer, et son intensité est plus importante à 5 μm sous la surface que lorsque le laser est focalisé sur celle-ci, ou 5 μm au dessus, ou à 10 μm sous la surface. Tandis que si on sonde de la même manière la face diffusée fer on

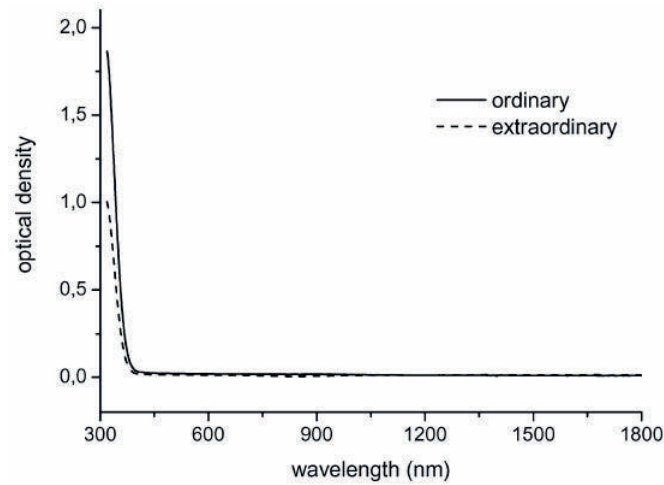


FIG. B.2 – Spectres d’absorption optique d’un échantillon diffusé fer, normé sur LiNbO_3 pur non traité, pour les deux polarisations. (issus de [124]).

n’observe pas de polaron, voir figure B.4.

Le fer étant incorporé en site Li, par conséquent la concentration d’antisites Nb_{Li} est réduite. En particulier, les analyses SIMS indiquent que la concentration de fer en surface est de 0.67 %mol en surface, donc une baisse considérable de la concentration d’antisites Nb_{Li} est attendue. Un second effet est capable de réduire le signal de la luminescence polaron : Fe^{3+} agit comme un piège à électrons et favorise la déplétion du niveau polaronique Nb_{Li} [125]. Les mesures d’absorption optique montrent que l’échantillon est dans la valence 3+, comme attendu suite à la diffusion sous atmosphère oxydante. Par conséquent le petit nombre d’antisites présent est probablement inoccupé.

On déduit que quand un échantillon LN congruent est traité sous atmosphère oxydante, une couche en surface de concentration supérieure en antisites Nb_{Li} est créée, qui peut être peuplée par pompage optique, donnant lieu à un pic de luminescence polaron proche de la surface dans le profil en profondeur. S’il est fait en sorte que Fe soit diffusé dans cette couche, sachant que :

- Fe pénètre la couche avec une concentration assez élevée (0.67 %mol en surface)
- sous des conditions de traitement thermique appropriées, Fe est dans la valence 3+

Le profil de luminescence polaron est fortement frustré sur la face dopée fer. Ce comportement est cohérent avec les observations expérimentales reportées sur les fibres LN dopées fer [28].

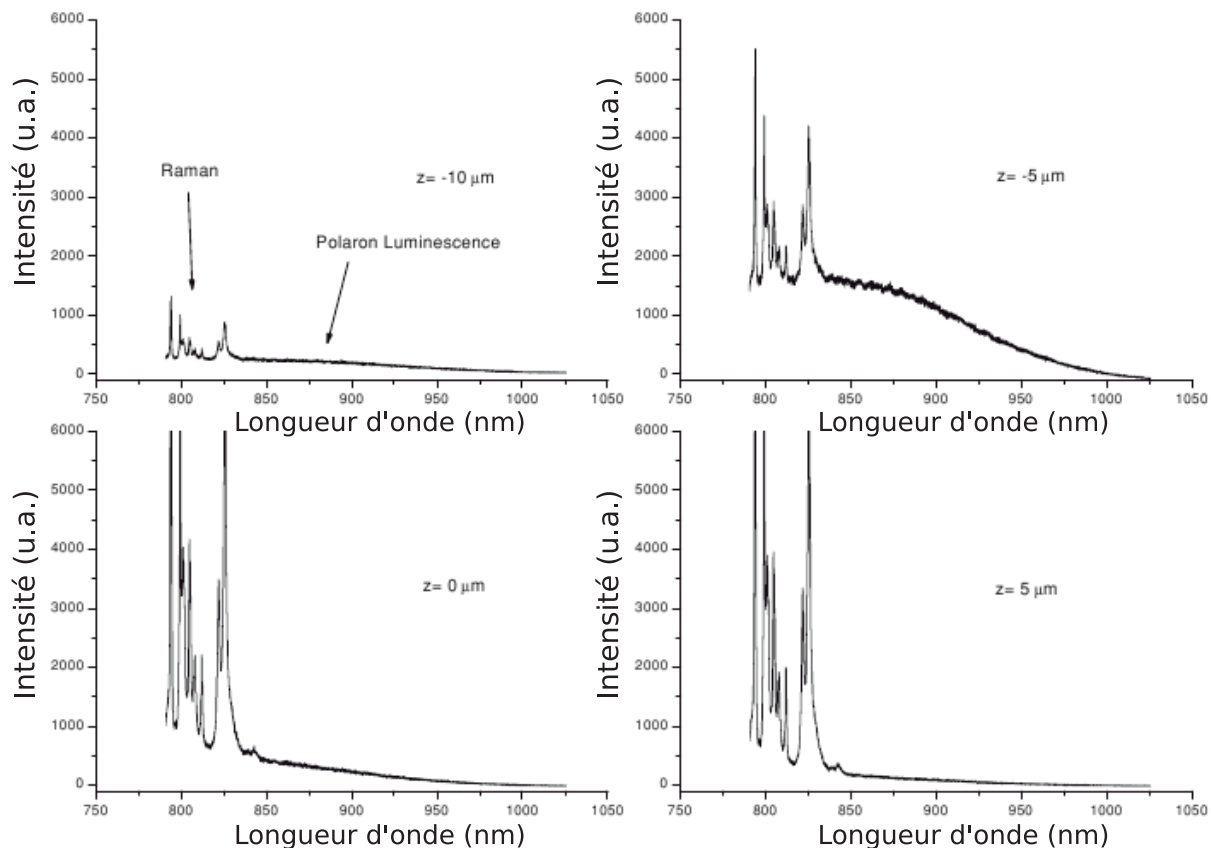


FIG. B.3 – Spectres de luminescence polaron de la face sans fer d’un échantillon diffusé fer. $z=0$ correspond à la focalisation du laser à la surface de l’échantillon (issus de [124]).

B.2.2 Traitements

On étudie la face avec fer de la série d’échantillons traités sous atmosphères sèche et humide (échantillons 74.4.1.3 à 86.3.1 du tableau B.1, figure B.5). On effectue le spectre de 50 à 5 000 cm^{-1} afin d’observer le polaron avec le laser rouge (633 nm). Celui-ci est plus visible dans la configuration X(YY)X que dans les autres configurations pour tous les échantillons, et il est plus intense pour les 2 échantillons traités sous O_2 (86.1.1 et 86.4.3).

Si on se réfère aux conclusions précédentes [124], la diffusion du fer frustre la luminescence polaron, car les ion Fe sont incorporés en site Li, et par conséquent la concentration d’antisites Nb_{Li} (qui jouent le rôle de pièges à électrons dans le principe de la luminescence polaron) est réduite. De plus le fait que le fer soit oxydé et donc dans la valence 3+ renforce cette frustration car Fe^{3+} agit comme un piège à électrons et favorise la dépletion du niveau polaronique Nb_{Li} .

Ici cependant il semble que le traitement réducteur (O_2 puis H_2 et N_2), comme on l’a vu au

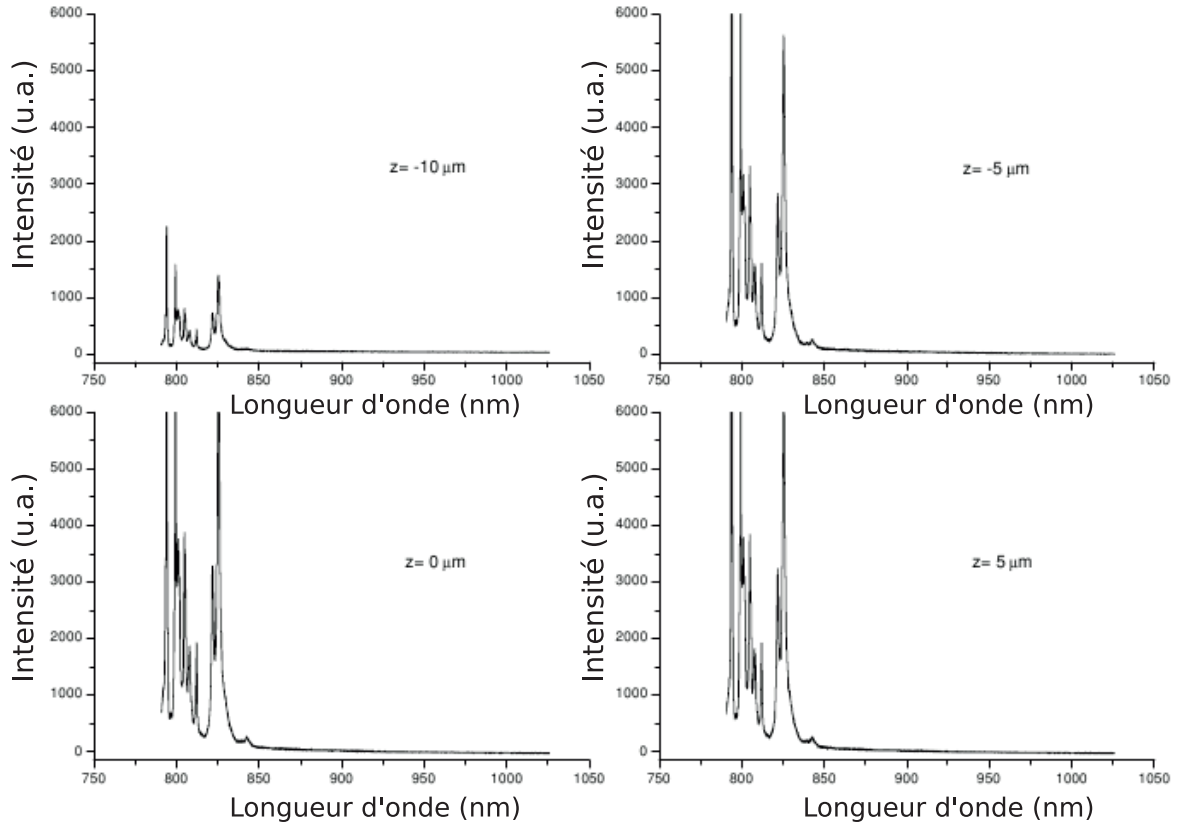


FIG. B.4 – Spectres de luminescence polaron de la face diffusée fer d’un échantillon. $z=0$ correspond à la focalisation du laser à la surface de l’échantillon (issus de [124]).

chapitre 5, en plus de réduire totalement le fer dans sa valence $2+$, minimise les défauts du cristal. Le fer est bien incorporé en site Li, la concentration d’antisite Nb_{Li} étant alors extrêmement faible. Le polaron est alors grandement frustré. Le traitement oxydant (O_2), malgré la présence de Fe^{3+} qui renforce la frustration, ne permet pas une aussi bonne intégration du fer dans la matrice LN, et quelques antisites Nb_{Li} sont encore disponibles pour donner lieu à une luminescence polaron. Le traitement sous Argon frustre fortement la luminescence polaron comme le traitement réducteur, cependant il ne semble pas avoir le même effet que celui-ci sur l’ordre du réseau cristallin et ne réduit pas autant le fer dans la valence $2+$. Les effets de ce traitement restent difficiles à interpréter.

B.2.3 Configuration et longueur d’onde

Un échantillon diffusé fer (37.5) a été étudié dans les mêmes configurations à deux longueurs d’ondes différentes (figures B.6 et B.7). Il présente une luminescence polaron importante dans le rouge (633 nm), et moins importante dans le vert (514 nm), dans la configuration X(YZ)X (configuration qui a été choisie pour l’étude Raman), et est à peu près la même aux deux longueurs

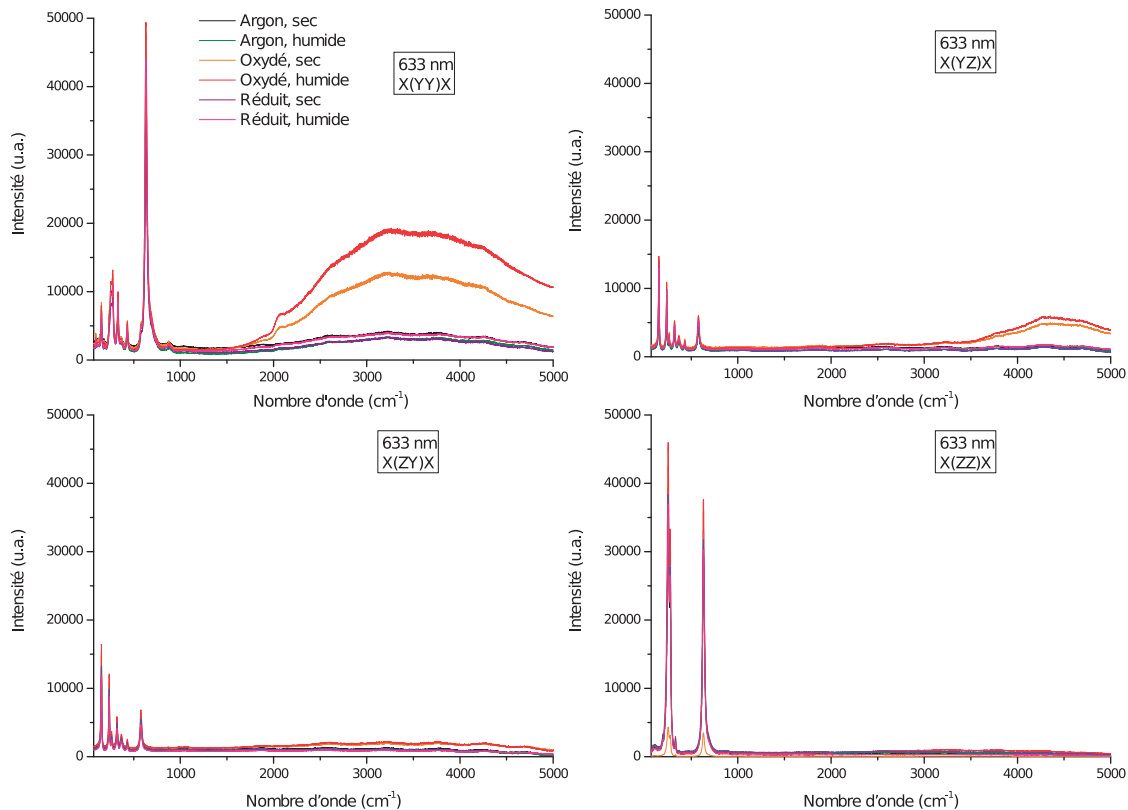


FIG. B.5 – Spectres de luminescence polaron de la série d'échantillons traités sous atmosphères sèche et humide avec le laser 633 nm.

d'onde dans la configuration X(ZZ)X, c'est-à-dire assez faible dans les deux cas.

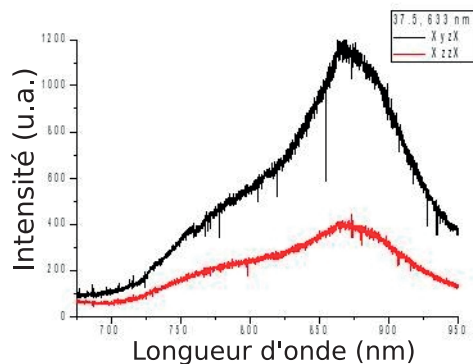


FIG. B.6 – Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.5 avec le laser 633 nm dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X.

On a également tenté d'expérimenter un montage pompe-sonde, mais on a constaté qu'il n'y

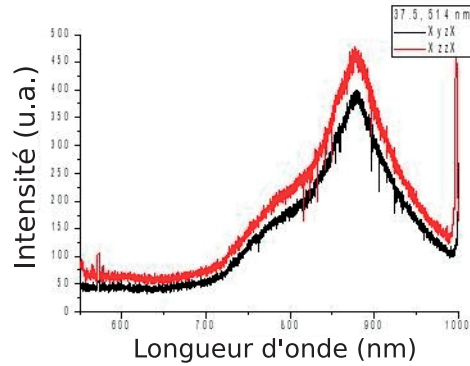


FIG. B.7 – Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.5 avec le laser 514 nm dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X.

avait pratiquement pas de différence entre les spectres lorsque la pompe (laser vert) est allumée ou éteinte pour les deux échantillons utilisés (Z8 et 37.6, figure B.8).

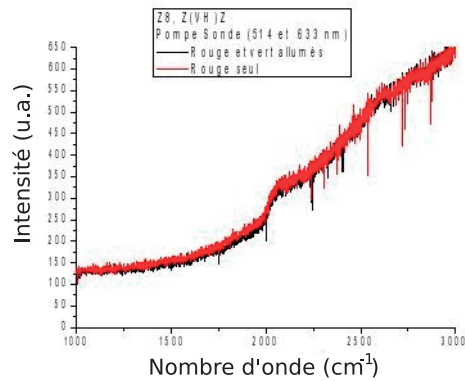


FIG. B.8 – Spectres de luminescence polaron de l'échantillon Z8 en montage pompe-sonde et en montage classique.

En se plaçant sur la tranche de l'échantillon (face z, sans polarisation) avec le laser vert on a vu une forte luminescence polaron sur la face sans fer de l'échantillon 37.10 alors qu'une luminescence polaron plus faible est détectée sur la face avec fer, comme décrit précédemment [124] (figure B.9). Cette luminescence polaron s'étend entre environ 500 nm et 700 nm, limite de détection de notre mesure. On voit également une différence au niveau de l'intensité de ce polaron si l'on se place à une extrémité ou à l'autre de l'échantillon ce qui montre qu'après éclaircissement les charges ne sont plus réparties équitablement dans l'échantillon.

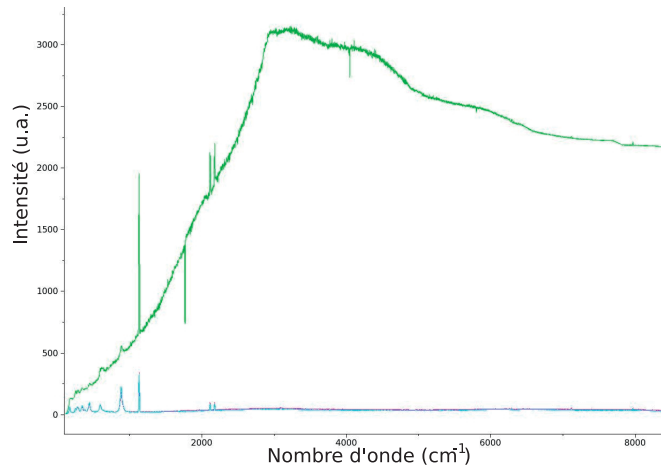


FIG. B.9 – Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.10, mesures faites sur la tranche (face z), sans polarisation, avec le laser 514 nm : en bleu milieu de l'échantillon, en rose surface avec fer, en vert surface sans fer.

Avec le laser rouge et dans la configuration X(YZ)X les échantillons 37.9 traité sous O_2 et 37.10 (2) traité sous O_2 et Ar présentent un polaron un peu plus intense, et l'échantillon 37.10 traité sous Ar présente un polaron plus faible, ainsi que la face arrière de l'échantillon 37.10 (2). Cela confirme que le traitement sous argon seul frustre le polaron, qu'un traitement sous O_2 (oxydant) ne le frustre pas dans sa totalité, et qu'un traitement réducteur sous O_2 puis H_2 et N_2 semble plus efficace au niveau de la conservation des propriétés cristallines qu'un traitement réducteur O_2 et Ar, puisque la disparition des antisites Nb_{Li} semble plus grande avec O_2 puis H_2 et N_2 . En effet on a attribué la frustration du polaron dans le cas de l'échantillon traité sous O_2 puis H_2 et N_2 à sa bonne qualité cristalline et son absence de défauts.

Bibliographie

- [1] E. KRATZIG et O. F. SCHIRMER : *Photorefractive Materials and Their Applications I*, volume 61, chapitre Photorefractive centers in electro-optic crystals, pages 131–166. Springer Berlin Heidelberg, topics applied physics édition, 1988.
- [2] T. VOLK et M. WOHLCKE : *Lithium Niobate Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, volume 115. Springer Berlin Heidelberg, springer Series in Materials Science édition, 2008.
- [3] K. PEITHMANN, A. WIEBROCK et K. BUSE : Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared. *Applied Physics B*, 68:777–784, 1999.
- [4] K. BUSE : Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals II : Materials. *Applied Physics B*, 64:391–407, 1997.
- [5] P. GUNTER et J.-P. HUIGNARD : *Photorefractive Materials and Their Applications 1 Basic Effects*, volume 113. Springer Science+Business Media, Springer Series in Optical Sciences édition, 2006.
- [6] P. GUNTER et J.-P. HUIGNARD : *Photorefractive Materials and Their Applications 2 Materials*, volume 114. Springer Science+Business Media, Springer Series in Optical Sciences édition, 2007.
- [7] C. SADA, M. BAZZAN, E. CATARUZZA, N. ARGIOLAS, P. MAZZOLDI, Yu. N. KORKISHKO, V. A. FEDOROV, S. M. KOSTRITSKII, L. D. BOGOMOLOVA, N. A. KTASIL'NIKOVA, V. V. TARASOVA, G. BATTAGLIN et G. MAGGIONI : Compositional and structural analysis of iron doped x-cut lithium niobate crystals. *Materials Science and Engineering B*, 118:155–159, 2005.
- [8] D. KIP : Photorefractive waveguides in oxide crystals : fabrication, properties, and applications. *Applied Physics B*, 67:131–150, 1998.
- [9] R. MOURAS, M. D. FONTANA, P. BOURSON et A. V. POSTNIKOV : Lattice site of Mg ion in LiNbO₃ crystal determined by Raman spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, (12):5053–5059, March 2000.
- [10] F. ABDI, M. AILLERIE, M. D. FONTANA, P. BOURSON, T. VOLK, B. MAXIMOV, S. SULYANOV, R. RUBININA et M. WOHLCKE : Influence of Zn doping on electrooptical properties and structure parameters of lithium niobate crystals. *Applied Physics B*, 68:795–799, March 1999.

- [11] R. HAMMOUM, M. D. FONTANA, M. GILLIOT, P. BOURSON et E. P. KOKANYAN : Site spectroscopy of Hf doping in Hf-doped LiNbO₃ crystals. *Solid State Communications*, 149: 1967–1970, 2009.
- [12] R. MOURAS, M. D. FONTANA, M. MOSTEFA et P. BOURSON : Photorefractive properties probed by Raman spectroscopy in Fe-doped LiNbO₃. *Journal of the Optical Society of America B*, 23(9):1867–1871, September 2006.
- [13] D. R. LOVETT : *Tensor properties of crystals*. Adam Hilger, Bristol, 1989.
- [14] A. HARHIRA : *Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium : approche expérimentale et modélisation*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, Octobre 2007.
- [15] P. F. BORDUI, R. G. NORWOOD, C. D. BIRD et G. D. CLAVERT : Compositional uniformity in growth and poling of large-diameter lithium niobate crystals. *Journal of Crystal Growth*, 113(1-2):61–68, August 1991.
- [16] I. BAUMANN, P. RUDOLPH, D. KRABE et R. SCHALGE : Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO₃ crystals. *Journal of Crystal Growth*, 128:903–908, 1993.
- [17] Y. S. KUZ'MINOV : Determination of the chemical composition of lithium niobate crystals by physical methods. *Kristallografiya*, 40(6):1034–1038, 1995.
- [18] K. POLGAR, A. PETER, L. KOVACS, G. CORRADI et Zs. SZALLER : Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystal by top seeded solution growth method. *Journal of Crystal Growth*, 177(3-4):211–216, 1997.
- [19] K. K. WONG : *Properties of lithium niobate*. London, U.K., INSPEC-The Institution of Electrical Engineers édition, 2002.
- [20] A. BALLMAN : Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique. *Journal of the American Ceramic Society*, 48(2):112–113, 1965.
- [21] A.M. PROKHOROV et Y. S. KUZ'MINOV : *Physics and chemistry of crystalline lithium niobate*. Adam Hilger, Bristol and New York, The Adam Hilger Series on Optics and Optoelectronics édition, 1990.
- [22] K. POLGAR, A. PETER et I. FOLDVARI : Crystal growth and stoichiometry of LiNbO₃ prepared by the flux method. *Optical Materials*, 19:7–11, 2002.
- [23] G. I. MALOVICHKO, V. G. GRACHEV, E. P. KOKANYAN, O. F. SCHIRMER, K. BETZLER, B. GATHER, F. JERMANN, S. KLAUER, U. SCHLARB et M. WÖHLECKE : Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 56:103–108, février 1993.
- [24] P. F. BORDUI, R. G. NORWOOD, D. H. JUNDT et M. M. FEJER : Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals. *Journal of Applied Physics*, 71:875–879, 1992.
- [25] D. H. JUNDT, M. M. FEJER et R. L. BYER : Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration. *IEEE J. Quantum Electron*, 26(1):135–138, January 1990.

- [26] R. S. FEIGELSON : Pulling optical fibers. *Journal of Crystal Growth*, 79(1-3):669–680, December 1986.
- [27] M. COCHEZ, M. FERRIOL, P. BOURSON et M. AILLERIE : Influence of the dopant concentration on the OH^- absorption band in Fe-doped LiNbO_3 single-crystal fibers . *Optical Materials*, 21(4):775–781, February 2003.
- [28] P. BOURSON, M. AILLERIE, M. COCHEZ, M. FERRIOL, Y. ZHANG et L. GUILBERT : Characterization of iron substitution process in Fe : LiNbO_3 single crystal fibers by polaron measurements. *Optical Materials*, 24(1-2):111–116, 2003.
- [29] H. FAY, W. J. ALFORD et H. M. DESS : Dependence of second-harmonic phase matching temperature in LiNbO_3 crystals on melt composition. *Applied Physics Letters*, 12(3):89–92, February 1968.
- [30] P. LERNER, C. LEGRAS et J.-P. DUMAS : Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium. *Journal of Crystal Growth*, 3-4:231–235, 1968.
- [31] G. E. PETERSON et A. CARNEVALE : ^{98}Nb NMR linewidths in nonstoichiometric lithium niobate. *Journal of Chemical Physics*, 56(10):4848–4851, May 1972.
- [32] S. C. ABRAHAMS et P. MARSH : Defect structure dependence on composition in lithium niobate. *Acta Crystallographica B*, 42(1):61–68, 1986.
- [33] H. DONNERBERG, S. M. TOMLINSON, C. R. A. CATLOW et O. F. SCHIRMER : Computer-simulation studies of extrinsic defects in LiNbO_3 crystals. *Physical Review B*, 44(10):4877–4883, September 1991.
- [34] N. KUMADA, N. OZAWA, F. MUTO et N. KINOMURA : LiNbO_3 with ilmenite-type structure prepared via ion-exchange reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 57(2):267–268, 1985.
- [35] F. ABDI, M. D. FONTANA, M. AILLERIE et P. BOURSON : Coexistence of Li and Nb vacancies in the defect structure of pure LiNbO_3 and its relationship to optical properties. *Applied Physics A*, 83:427–434, March 2006.
- [36] H. J. LEVINSTEIN, A. A. BALLMAN, R. T. DENTON, A. ASHKIN et J. M. DZIEDZIC : Reduction of the Susceptibility to Optically Induced Index Inhomogeneities in LiTaO_3 and LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 38(8):3101–3102, 1967.
- [37] O. F. SCHIRMER, O. THIEMANN et M. WÖHLECKE : Defects in LiNbO_3 I. experimental aspects. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 52(1):185–200, 1991.
- [38] S. KLAUER, M. WÖHLECKE et S. KAPPHAN : Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO_3 . *Physical Review B*, 45(6):2786–2799, February 1992.
- [39] J. JACKEL, A. M. GLASS, G. E. PETERSON, C. E. RICE, D. H. OLSON et J. J. VESELKA : Damage-resistant LiNbO_3 waveguides. *Journal of Applied Physics*, 55:269–270, 1984.
- [40] A.L. DAWAR, S.M. AL-SHUKRI, R.M. De La RUE, A.C.G. NUTT et G. STEWART : Fabrication and characterization of titanium indiffused proton exchanged optical waveguides in Z-cut LiNbO_3 . *Optics Communications*, 61(2):100–104, 1987.
- [41] N. SCHMIDT, K. BETZLER, M. GRABS, S. KAPPHAN et F. KLOSE : Spatially resolved second-harmonic generation investigations of proton-induced refractive index changes in LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 65:1253–1256, 1989.

- [42] K. NASSAU : *Lithium niobate a new type of ferroelectric : Growth structure and properties*, volume Ferroelectricity. Elsevier, Amsterdam, E.F. Weller édition, 1967.
- [43] G. G. ZHONG, J. JIN et Z.K. WU : Measurements of optically induced refractive-index damage of lithium niobate doped with different concentrations of MgO (A). *Journal of the Optical Society of America*, 70:631, 1980.
- [44] K.L. SWEENEY, L.E. HALLIBURTON, D.A. BRYAN, R. RICE, R. GERSON et H. E. TOMASCHKE : Point defects in Mg-doped lithium niobate. *Journal of Applied Physics*, 57(4):1036–1044, 1985.
- [45] D. A. BRYAN, R. GERSON et H. E. TOMASCHKE : Increased optical damage resistance in lithium niobate. *Applied Physics Letters*, 44(9):847–849, May 1984.
- [46] D.A. BRYAN, R.R. RICE, R. GERSON, H. E. TOMASCHKE, K.L. SWEENEY et L.E. HALLIBURTON : Magnesium-doped lithium niobate for higher optical power applications. *Optical Engineering*, 24:138–143, 1985.
- [47] T. VOLK, N. RUBININA, V.I. PRYALKIN, V.V. KRASNIKOV et V.V. VOLKOV : Optical and non-linear optical investigations in LiNbO_3 :Mg and LiNbO_3 :Zn. *Ferroelectrics*, 109(1):345–350, September 1990.
- [48] T. VOLK, V.I. PRYALKIN et N. RUBININA : Optical-damage-resistant LiNbO_3 :Zn crystal. *Optics Letters*, 15(18):996–998, 1990.
- [49] M. WÖHLECKE, G. CORRADI et K. BETZLER : Optical methods to characterise the composition and homogeneity of lithium niobate single crystals. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 63(4):323–330, October 1996.
- [50] U. SCHLARB, S. KLAUER, M. WESSELMANN, K. BETZLER et M. WÖHLECKE : Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 56(4):311–315, April 1993.
- [51] A. RIDAH, P. BOURSON, M. D. FONTANA et G. MALOVICHKO : The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in LiNbO_3 . *Journal of Physics : Condensed Matter*, 9:9687–9693, 1997.
- [52] Y. ZHANG, L. GUILBERT, P. BOURSON, K. POLGAR et M. D. FONTANA : Characterization of short-range heterogeneities in sub-congruent lithium niobate by micro-Raman spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18:957–963, January 2006.
- [53] Y. ZHANG : *Caractérisation spectroscopique du niobate de lithium sous forme de cristaux massifs et guides d'onde*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, 2004.
- [54] *LabRAM user manual*, volume ISA. Jobin Yvon, Spex, Dilor édition, 1999.
- [55] *LabSpec Software, User guide (Beta 2 version)*. HORIBA Group division, France, Jobin Yvon édition, 2001.
- [56] *LabRAM User guide : An Introduction to the software and Hardware*. HORIBA Group division, France, Jobin Yvon édition, 2005.
- [57] *Dilor confocal laser Raman*, volume Part 1 : Physical basis. Lille - France, Dilor édition.

- [58] I. R. LEWIS et H. G. M. EDWARDS : *Handbook of Raman spectroscopy*. MarcelDekker, Inc., New York, 2001 édition.
- [59] R. HAMMOUM : *Étude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN)*. Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine - Metz, June 2008.
- [60] R. LOUDON : The Raman effect in crystals. *Advances in Physics*, 13:423–482, 1964.
- [61] R. H. WEBB : Confocal optical microscopy. *Reports on Progress in Physics*, 59(3):427–471, 1996.
- [62] C. J. DE GRAUW, N. M. SIJTSEMA, C. OTTO et J. GREVE : Axial resolution of confocal raman microscopes : Gaussian beam theory and practice. *Journal of Microscopy*, 188(3):273–279, December 1988.
- [63] T. WILSON et A. R. CARLINI : Size of the detector in confocal imaging systems. *Optics Letters*, 12:227–229, 1987.
- [64] J. BARBILLAT, D. BOUGEARD, G. BUNTINX, M. DELHAYE, P. DHAMELINCOURT et F. FILLAUX : Spectrométrie Raman. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, 865:1, 1999.
- [65] W. SCHROF, J. KLINGLER, W. HECKMANN et D. HORN : Confocal fluorescence and Raman microscopy in industrial research. *Colloid & Polymer Science*, 276(7):577–588, August 1998.
- [66] L. KADOR, T. SCHITTKOWSKI, M. BAUER et Y. FAN : Three-dimensional materials analysis by confocal Raman microspectroscopy. *Applied Optics*, 40(28):4965–4970, October 2001.
- [67] J.P. PAWLEY : *Handbook of biological confocal microscopy*. Springer, 2nd edition édition, 1995.
- [68] R. HAMMOUM, S. O. S. HAMADY et M. D. FONTANA : Generalized model for incoherent detection in confocal optical microscopy. *Applied Optics*, 49(16):D96–D105, 2010.
- [69] P. TÖRÖK, P.D. HIGDON et T. WILSON : n the general properties of polarised light conventional and confocal microscopes. *Optics Communications*, 148:300–315, 1998.
- [70] B.R. MASTERS et M. BÖHNKE : Confocal microscopy of the human cornea. *Progress in Retinal and Eye Research*, 18:553–628, 1999.
- [71] Y. GARINI, B.J. VERMOLEN et I.T. YOUNG : From micro to nano : recent advances in high-resolution microscopy. *Current Opinion in Biotechnology*, 16(1):3–12, February 2005.
- [72] P. TÖRÖK et T. WILSON : Rigorous theory for axial resolution in confocal microscopes. *Optics Communications*, 137(1-3):127–135, April 1997.
- [73] C. J. R. SHEPPARD : Scanned imagery. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 19(11):2077–2084, November 1986.
- [74] K. BUSE : Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I : Models and experimental methods. *Applied Physics B*, 64:273–291, 1997.
- [75] K. BUSE, H. HESSE, U. VAN STEVENDAAL, S. LOHEIDE, D. SABBERT et E. KRÄTZIG : Photorefractive properties of ruthenium-doped potassium niobate. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 59(6):563–567, December 1994.

- [76] J. GARCÍA, M. A. MONDRAGÓN, J. M. HERNÁNDEZ et J. L. MALDONADO : Photocurrent determination of charge transport parameters in $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}^{3+}$. *Optical Materials*, 3(1):61–64, 1994.
- [77] K. BUSE, U. VAN STEVENDAAL, R. PANKRATH et E. KRÄTZIG : Light-induced charge transport properties of $\text{Sr}_{0.61}\text{Ba}_{0.39}\text{Nb}_2\text{O}_6 : \text{Ce}$ crystals. *Journal of the Optical Society of America B*, 13(7):1461–1467, 1996.
- [78] J. P. PARTANEN, P. NOUCHI, J.-M. C. JONATHAN et R. W. HELLWARTH : Comparison between holographic and transient-photocurrent measurements of electron mobility in photorefractive $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. *Physical Review B*, 44(4):1487–1491, July 1991.
- [79] E. KRÄTZIG : Photorefractive effects and photoconductivity in $\text{LiNbO}_3 : \text{Fe}$. *Ferroelectrics*, 21(1-4):635–636, 1978.
- [80] P. GÜNTER : Photovoltages, photocurrents and photorefractive effects in $\text{KNbO}_3 : \text{Fe}$. *Ferroelectrics*, 22(1):671–674, 1978.
- [81] C. MEDRANO, E. VOIT, P. AMRHEIN et P. GÜNTER : Optimization of the photorefractive properties of KNbO_3 crystals. *Journal of Applied Physics*, 63:4668–4673, 1988.
- [82] V. I. BELINICHER, V. K. MALINOWSKI et B. I. STURMAN : *Soviet Physics Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 46:362, 1977.
- [83] V. I. BELINICHER et B. I. STURMAN : The photogalvanic effect in media lacking a center of symmetry. *Soviet Physics - Uspekhi*, 23(3):199–223, 1980.
- [84] H. G. FESTL, P. HERTEL, E. KRÄTZIG et R. VON BALTZ : Investigations of the Photovoltaic Tensor in Doped LiNbO_3 . *Physica Status Solidi (b)*, 113(1):157–164, 1982.
- [85] V. G. BROVKOVICH et B. I. STURMAN : Observation of nonequilibrium diffusion in LiNbO_3 crystals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 37(10):550–553, May 1983.
- [86] S. L. SOCHAVA, K. BUSE et E. KRÄTZIG : Photoinduced Hall-current measurements in photorefractive sillenites. *Physical Review B*, 51(7):4684–4686, 1995.
- [87] P. NOUCHI, J. P. PARTANEN et R. W. HELLWARTH : Simple transient solutions for photoconduction and the space-charge field in a photorefractive material with shallow traps. *Physical Review B*, 47(23):15581–15587, 1993.
- [88] A. E. ATTARD : Theory of origins of the photorefractive and photoconductive effects in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. *Journal of Applied Physics*, 69(1):44–55, 1991.
- [89] J. FEINBERG, D. HEIMAN, Jr A. R. TANGAY et R. W. HELLWARTH : Photorefractive effects and light-induced charge migration in barium titanate. *Journal of Applied Physics*, 51(3):1297–1305, March 1980.
- [90] T.J. HALL, R. JAURA, L.M. CONNORS et P.D. FOOTE : The photorefractive effect - a review. *Progress in Quantum Electronics*, 10(2):77–146, 1985.
- [91] J. J. AMODEI : Analysis of transport processes during holographic recording in insulators. *RCA Review*, 32:185–198, 1971.
- [92] V. L. VINETSKII et N. V. KUKHTAREV : Theory of the conductivity induced by recording holographic gratings in non-metallic crystals. *Soviet Physics - Solid State*, 16:2414, 1975.

- [93] H. KURZ, E. KRATZIG, W. KEUNE, H. ENGELMANN, U. GONSER, B. DISCHLER et A. RAUBER : Photorefractive centers in LiNbO_3 , studied by optical-, Mössbauer- and EPR-methods. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 12(4):355–368, April 1977.
- [94] E. KRATZIG, R. ORLOWSKI, V. DOORMANN et M. ROSENKRANZ : Optical information storage in LiTaO_3 :Fe-crystals. *Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers*, 164:33–37, 1978.
- [95] E. KRATZIG et R. ORLOWSKI : Light induced charge transport in doped LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Ferroelectrics*, 27:241–244, 1980.
- [96] E. KRATZIG et R. ORLOWSKI : Reduction of Optical Damage Effects in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Optical and Quantum Electronics*, 12(6):495–498, 1980.
- [97] R. ORLOWSKI et E. KRATZIG : Holographic method for the determination of photo-induced electron and hole transport in electro-optic crystals. *Solid State Communications*, 27(12):1351–1354, September 1978.
- [98] G. C. VALLEY : Simultaneous electron/hole transport in photorefractive materials. *Journal of Applied Physics*, 59:3363–3366, 1986.
- [99] F. P. STROHKENDL, J.-M. C. JONATHAN et R. W. HELLWARTH : Hole-electron competition in photorefractive gratings. *Optics Letters*, 11:312–314, May 1986.
- [100] G. C. VALLEY : Erase rates in photorefractive materials with two photoactive species. *Applied Optics*, 22(20):3160–3164, 1983.
- [101] G. LESAUX, G. ROOSEN et A. BRUN : Observation and analysis of the fast photorefractive process in BSO. *Optics Communications*, 56:374–378, 1986.
- [102] G. A. BROST, R. A. MOTES et J. R. ROTGÉ : Intensity-dependent absorption and photorefractive effects in barium titanate. *Journal of the Optical Society of America B*, 5:1879–1885, 1988.
- [103] L. HOLTSMANN : A model for the nonlinear photoconductivity of BaTiO_3 . *Physica Status Solidi (a)*, 113:K89, 1989.
- [104] F. JERMANN et J. OTTEN : Light-induced charge transport in LiNbO_3 :Fe at high light intensities. *Journal of the Optical Society of America B*, 10:2085–2092, 1993.
- [105] M. SIMON, St. WEVERING, K. BUSE et E. KRATZIG : The bulk photovoltaic effect of photorefractive LiNbO_3 :Fe crystals at high light intensities. *Journal of Physics D : Applied Physics*, (30):144–149, 1997.
- [106] M. FOX : *Optical properties of solids*. Oxford University Press, 2001.
- [107] I. P. KAMINOV et W. D. JOHNSTON : Quantitative determination of sources of the electro-optic effect in LiNbO_3 and LiTaO_3 . *Physical Review*, 160(3):519–522, August 1967.
- [108] V. CACIUC, A. V. POSTNIKOV et G. BORSTEL : Ab initio structure and zone-center phonons in LiNbO_3 . *Physical Review B*, 61(13):8806–8813, April 2000.
- [109] A. V. POSTNIKOV, V. CACIUC et G. BORSTEL : Structure optimization and frozen phonons in LiNbO_3 . *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61:295–299, 2000.

- [110] R. MOURAS, P. BOURSON, M. D. FONTANA et G. BOULON : Raman spectroscopy as a probe of the rare-earth ions location in LiNbO_3 crystals. *Optics Communications*, (197):439–444, July 2001.
- [111] M. FONTANA, K. CHAH, M. AILLERIE, R. MOURAS et P. BOURSON : Optical damage resistance in undoped LiNbO_3 crystals. *Optical Materials*, (16):111–117, 2001.
- [112] M. V. CIAMPOLILLO, A. M. ZALTRON, M. BAZZAN, N. ARGIOLOS, C. SADA, S. MIGNONI et M. D. FONTANA : Iron doping of lithium niobate by thermal diffusion from thin film : study of the treatment effect. *Acta Materialia*, submitted.
- [113] F. LHOMME, P. BOURSON, G. BOULON, Y. GUYOT, R. BURLOT-LOISON, M. D. FONTANA, M. AILLERIE et G. MALOVICHKO : New spectroscopic investigation of Cr^{3+} centres in LiNbO_3 crystals. *Journal of Luminescence*, 83-84:441–445, 1999.
- [114] M. G. CLARK, F. J. DISALVO, A. M. GLASS et G. E. PETERSON : Electronic structure and optical index damage of iron-doped lithium niobate. *Journal of Chemical Physics*, 59(12):6209–6219, December 1973.
- [115] V. HOLÝ, K. WOLF, M. KASTNER, H. STANZL et W. GEBHARDT : X-ray triple-crystal diffractometry of defects in epitaxial layers. *Journal of Applied Crystallography*, 27(4):551–557, August 1994.
- [116] A. GALLARDO, S. SPELLS, R. NAVARRO et H. REINECKE : Confocal Raman microscopy : how to correct depth profiles considering diffraction and refraction effects. *Journal of Raman Spectroscopy*, 38:880–884, 2007.
- [117] L. REBOUTA, P. J. M. SMULDERS, D. O. BOERMA, F. AGULLO-LOPEZ, M. F. DA SILVA et J. C. SOARES : Ion-beam channeling yields of host and impurity atoms in LiNbO_3 : Computer simulations. *Physical Review B*, 48(6):3600–3610, August 1993.
- [118] D. KIP, J. HUKRIEDE et E. KRATZIG : Holographic Measurement of Dark Conductivity in LiNbO_3 : Ti :Fe Planar Optical Waveguides. *Physica Status Solidi (a)*, 168:R3–R4, 1998.
- [119] I.B. BARKAN, A.V. VOROB'EV et S.I. MARENNIKOV : Transient optical storage in lithium niobate crystal. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 9(4):492–494, 1979.
- [120] R.S. WEIS et T.K. GAYLORD : Lithium niobate : Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A*, (37):191, 1985.
- [121] V. M. FRIDKIN et R. G. MAGOMADOV : *JETP Letters*, (30):686–688, 1979.
- [122] V. M. FRIDKIN : *Ferroelectrics*, (53):169–187, 1984.
- [123] S. A. BASUN, D. R. EVANS, T. J. BUNNING, S. GUHA, J. O. BARNES, G. COOK et R. S. MELTZER : Optical absorption spectroscopy of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions in LiNbO_3 . *Journal of Applied Physics*, 92(12):7051–7055, December 2002.
- [124] M. V. CIAMPOLILLO, M. BAZZAN, C. SADA, N. ARGIOLOS, A. ZALTRON, E. CATTARUZZA, S. MIGNONI, P. BOURSON, M. D. FONTANA et M. BIANCONI : Depth Resolved Study of the Composition and Polaron Luminescence of Fe : LiNbO_3 Diffused Crystals. *Ferroelectrics*, 389(1):142–152, November 2009.

- [125] A. HARHIRA, L. GUILBERT, P. BOURSON et H. RINNERT : Decay time of polaron photoluminescence iron substitution process in Fe :LiNbO₃ single crystal fibers by polaron measurements. *Physica Status Solidi (c)*, 4:926–929, 2007.

Table des figures

1.1	Modèle de structure idéale de LiNbO_3 [14].	6
1.2	Diagramme de phase approximatif du système $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$	7
1.3	Relation entre le taux X dans le bain (X_m) et le taux X dans le cristal (X_c) [14]	8
1.4	Dépendance de la teneur de défauts prédite à partir du modèle des lacunes de niobium [14].	13
2.1	Dispersion des fréquences des vibrations longitudinales d'une chaîne diatomique.	18
2.2	Diffusion Raman d'un photon avec émission (Stokes) ou absorption d'un phonon (anti-Stokes).	20
2.3	Relation entre les vecteurs d'onde des photons incident \vec{k}_i , diffusé \vec{k}_d et du phonon \vec{K}	21
2.4	Interaction entre un photon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.	21
2.5	Spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon	27
2.6	Schéma du spectromètre Raman	29
2.7	Principe de la microscopie confocale	30
2.8	Microscope confocal à laser : influence de la position de l'échantillon sur le signal du photodétecteur [64]	31
2.9	Géométrie classique d'un faisceau laser gaussien [65]	32
2.10	Ouverture numérique (NA) d'un objectif en microscopie optique, où α est l'angle sous lequel le diamètre de l'objectif est vu depuis le point de focalisation.	33
2.11	Montage micro-Raman à 90° adapté sur le spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon, vue large.	36
2.12	Montage micro-Raman à 90° adapté sur le spectromètre Raman LabRam Horiba Jobin Yvon, vue rapprochée.	37

3.1	Schéma du mécanisme de l'effet photoréfractif.	40
3.2	Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à un centre. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C^-/C^0	44
3.3	Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à un centre avec compétition électron-trou. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C^-/C^0	46
3.4	Diagramme de bandes du modèle de transport de charge à deux centres. Les flèches indiquent l'excitation et la recombinaison des électrons en C_1^-/C_1^0 et C_2^-/C_2^0	46
4.1	Spectre Raman des modes $A_1[TO]$ mesuré à la surface ($X = 0 \mu m$) de l'échantillon LN "oxydé sec" dans la configuration $Y(ZZ)Y$ pendant $2 \times 10s$. En pointillés est représenté le résultat de l'ajustement du spectre à l'aide d'oscillateurs harmoniques amortis.	58
4.2	a) mouvement en opposition de phase des ions Nb avec les ions O associé au phonon $A_1[TO_1]$, b) vibration des ions Li et O dans des directions opposées associée au phonon $A_1[TO_2]$ c) étirement des ions O associé au phonon $A_1[TO_4]$. [108, 109]	59
4.3	Vue du dessus du schéma de déplacement associé au phonon $A_1[TO_3]$. Seuls les atomes les plus proches de la base de la cellule unitaire hexagonale sont montrés. Les atomes d'oxygène au-dessus de la base sont colorés en gris clair et ceux en-dessous du plan sont en gris foncé (voir l'insert en haut à droite). [109]	60
4.4	Spectre Raman des modes $A_1[LO]$ et $E[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $Z(XX)Z$ (temps d'acquisition $3 \times 30s$).	60
4.5	Spectre Raman des modes $E[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $X(YZ)X$ (temps d'acquisition $2 \times 30s$).	62
4.6	Spectre Raman des modes $E[LO]$ et $A_1[TO]$ sur un échantillon de LN congruent dans la configuration $Y(XX)Y$ (temps d'acquisition $3 \times 10s$).	63
4.7	Spectres Raman des modes $A_1[TO]$ sur deux cristaux de niobate de lithium, l'un congruent et l'autre stoechiométrique dans la configuration $X(ZZ)X$ (temps d'acquisition $2 \times 10s$).	64
5.1	Profils de concentration du fer en profondeur obtenus par SIMS sur les 6 échantillons considérés.	71
5.2	Spectres d'absorption optique normés avec le spectre d'un cristal de $LiNbO_3$ des 6 échantillons considérés.	72

5.3	Légende de la cartographie de l'espace réciproque de la face dopée de l'échantillon traité sous O ₂ sous atmosphère sèche.	73
5.4	Cartographies de l'espace réciproque des faces dopées des échantillons.	74
5.5	Image de la surface dopée de l'échantillon oxydé sec obtenu par AFM (Atomic Force Microscopy).	75
5.6	Fréquence et amortissement des modes A ₁ [TO ₁], A ₁ [TO ₂] et A ₁ [TO ₄] ajustés depuis les données des spectres de la face X diffusée fer pris dans la configuration X(ZZ)X des échantillons LN traités sous argon, oxydés et réduits sec et humides, ainsi que d'un cristal massif congruent.	76
5.7	Schéma de la méthode de mesure de profils sur la face Y des échantillons diffusés fer. 78	
5.8	Modes Raman A ₁ [TO ₁], A ₁ [TO ₂] en surface et à 3, 7 et 15 μm sous la surface.	80
5.9	Mode Raman A ₁ [TO ₄] en surface et à 3, 7 et 15 μm sous la surface.	80
5.10	Exemples d'ajustement des modes A ₁ [TO ₁], A ₁ [TO ₂] et A ₁ [TO ₄] pour les échantillons réduit et oxydé secs avec le logiciel Peakfit.	81
5.11	Fréquence et amortissement des modes A ₁ [TO ₁], A ₁ [TO ₂] et A ₁ [TO ₄] ajustés depuis les données de scan de la face latérale de quatre échantillons de LN diffusés Fe, les échantillons ont été préparés sous oxygène, avec une atmosphère sèche ou humide, deux ont été post-traités sous N ₂ + H ₂ . Dans les données des échantillons secs les lignes sont des guides pour les yeux. Les lignes verticales en pointillés délimitent les zones dopée (0 -7 μm) et non dopée (15 -20 μm).	82
5.12	Absorption optique à 490 nm des échantillons dopés fer lors de la croissance.	88
5.13	Fréquence et amortissement des modes A ₁ [TO ₁], A ₁ [TO ₂] et A ₁ [TO ₄] ajustés depuis les données des spectres de la face X des échantillons dopés à 0.03 et 0.05 mol% non traités, traités sous O ₂ pendant 5h et 10h, traités sous N ₂ , ainsi que d'un cristal massif congruent.	90
6.1	Spectre Raman d'un échantillon LN :Fe dans la configuration X(YZ)Y donnant lieu à l'effet PR entre 530 et 700 cm ⁻¹	114
6.2	Variation de la biréfringence induite par laser Ar à différentes intensités lumineuses dans des cristaux de LN dopé fer à 0.05%, congruent et stoechiométrique, issu de [111].	115
7.1	Profil SIMS de la concentration de fer diffusé dans l'échantillon de niobate de lithium.	120
7.2	Absorption optique des échantillons diffusé et pur	121

7.3	Absorption Optique des échantillons massifs	122
7.4	Spectres Raman du niobate de lithium dopé fer dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X à 633 nm, l'étoile indique un pic inattendu dans la configuration.	124
7.5	Spectres Raman du niobate de lithium dopé fer dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X à 633 nm.	125
7.6	Comparaison des spectres Raman d'un échantillon non dopé (congruent) dans la configuration X(YZ)X et d'un échantillon dopé dans les configuration X(YZ)X et X(ZZ)X entre 550 et 670 cm^{-1} à 633 nm	126
7.7	Comparaison des spectres Raman d'un échantillon non dopé (congruent) dans la configuration X(YZ)X et d'un échantillon dopé dans les configuration X(YZ)X et X(ZZ)X entre 220 et 300 cm^{-1} à 633 nm.	126
7.8	Spectres Raman des échantillons massifs normés sur le pic E[TO ₈].	128
7.9	Spectres Raman à 633 nm de deux échantillons congruent et stoechiométrique dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X.	129
7.10	Spectres Raman normés sur le pic le plus intense à 514 nm de deux échantillons congruent et stoechiométrique dans les configurations X(YY)X, X(YZ)X, X(ZY)X et X(ZZ)X, l'étoile indique le pic supplémentaire apparaissant à cette longueur d'onde.	130
7.11	Schéma de la configuration expérimentale à 90°, les trois points représentant les trois endroits où l'objectif de microscope a été focalisé pour collecter la lumière diffusée.	131
7.12	Modes E[TO] + A ₁ [TO] obtenus en Raman en retrodiffusion, et E[TO+LO] + A ₁ [TO] obtenus en Raman à 90°.	132
7.13	Spectres Raman 90° à 633 et 532 nm aux trois points de mesure entre 530 et 700 cm^{-1}	133
7.14	Spectres Raman en retrodiffusion et à 90° milieu à 633 nm pour les 8 échantillons.	135
7.15	Spectres Raman en retrodiffusion à 514 nm et à 90° à 532 nm milieu pour les 8 échantillons.	136
7.16	Efficacité photoréfractive R à 514 nm en retrodiffusion. L'axe des ordonnées présente une échelle tronquée afin de distinguer tous les points sur une même figure.	137
7.17	Spectres Raman à 90° à 633 et 532 nm milieu pour les 8 échantillons.	138

7.18	Absorption à 490 nm et efficacité PR à 532 nm dans le montage à 90°. L'axe des ordonnées de l'efficacité PR présente une échelle tronquée afin de distinguer tous les points sur une même figure.	139
7.19	Mesure m-lines en x effectuée par l'équipe de Padoue sur l'échantillon traité O ₂ puis N ₂ + H ₂ sous atmosphère humide.	143
A.1	Spectres Raman pour l'étude des optiques à 785 nm.	147
A.2	Spectres Raman pour l'étude des optiques à 633 nm.	148
A.3	Spectres Raman pour l'étude des optiques à 514 nm.	148
A.4	Transmission des optiques en lumière non polarisée.	150
B.1	Schema des niveaux d'énergie et des transitions dans Fe :LiNbO ₃ issu de [124]. . .	152
B.2	Spectres d'absorption optique d'un échantillon diffusé fer, normé sur LiNbO ₃ pur non traité, pour les deux polarisations. (issus de [124]).	153
B.3	Spectres de luminescence polaron de la face sans fer d'un échantillon diffusé fer. z=0 correspond à la focalisation du laser à la surface de l'échantillon (issus de [124]).	154
B.4	Spectres de luminescence polaron de la face diffusée fer d'un échantillon. z=0 correspond à la focalisation du laser à la surface de l'échantillon (issus de [124]). . . .	155
B.5	Spectres de luminescence polaron de la série d'échantillons traités sous atmosphères sèche et humide avec le laser 633 nm.	156
B.6	Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.5 avec le laser 633 nm dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X.	156
B.7	Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.5 avec le laser 514 nm dans les configurations X(YZ)X et X(ZZ)X.	157
B.8	Spectres de luminescence polaron de l'échantillon Z8 en montage pompe-sonde et en montage classique.	157
B.9	Spectres de luminescence polaron de l'échantillon 37.10, mesures faites sur la tranche (face z), sans polarisation, avec le laser 514 nm : en bleu milieu de l'échantillon, en rose surface avec fer, en vert surface sans fer.	158

Liste des tableaux

1.1	Rayon ionique et coefficient de distribution effectif de quelques dopants et des ions du niobate de lithium.	14
2.1	Modes attendus selon les règles de sélection en retrodiffusion	26
2.2	Modes attendus selon les règles de sélection en diffusion à 90°	26
2.3	Résolutions spectrales en cm^{-1} associées aux réseaux de diffraction disponibles sur le montage expérimental selon la longueur d'onde	28
2.4	Résolution latérale et axiale en fonction du type de microscope.	34
2.5	Résolutions latérales usuelles (diamètres T du spot laser) en espace libre pour différents objectifs et différentes longueurs d'ondes.	35
4.1	Fréquences des modes $A_1[\text{TO}]$ et $A_1[\text{LO}]$ de LN selon Kaminov et al. (1967) [107]	58
4.2	Fréquences des modes $E[\text{TO}]$ et $E[\text{LO}]$ de LN selon Ridah et al. (1997) [51]	61
4.3	Fréquences et amortissement en cm^{-1} des modes $A_1[\text{TO}_1]$, $A_1[\text{TO}_2]$, $A_1[\text{TO}_4]$ des échantillons stoechiométrique et congruent.	64
5.1	liste des échantillons avec leurs traitements thermiques et leurs caractéristiques de structure, la concentration de surface et la profondeur de diffusion sont déterminées par SIMS, la déformation relative par XRD	72
5.2	Échantillons massifs dopés fer lors de la croissance et leurs traitements respectifs .	87
6.1	Modes activés par un champ selon x en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	111
6.2	Modes activés par un champ selon y en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	111

6.3	Modes activés par un champ selon z en retrodiffusion. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	112
6.4	Modes activés par un champ selon x en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	112
6.5	Modes activés par un champ selon y en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	113
6.6	Modes activés par un champ selon z en diffusion à 90°. En gras les modes interdits différents apparaissant en plus des modes attendus, les modes supplémentaires activés par effet PR sont signalés par une croix dans la colonne PR.	113
A.1	Mesures et ratios de la puissance laser en sortie du microscope du spectromètre Raman.	146
A.2	Caractérisation des optiques par mesures Raman.	149
B.1	Références et caractéristiques des échantillons utilisés pour cette étude.	152

Sabrina MIGNONI

Investigation par spectroscopie Raman des propriétés microstructurales et photoréfractives de LiNbO_3 dopé

Le niobate de lithium LiNbO_3 (LN) est un excellent matériau pour diverses applications en raison de ses propriétés photoréfractives (PR). Un des enjeux de recherche de ce matériau consiste à réaliser des guides optiques PR performants pour l'optique intégrée. L'objectif de la thèse consiste à déterminer les conditions optimales de réalisation de la diffusion du fer (Fe) dans le LN, par le contrôle de sa microstructure et l'estimation de ses propriétés PR par une seule et même technique, la spectroscopie Raman.

Plusieurs échantillons LN :Fe ont été étudiés lors de ce travail. Il s'agit entre autres de contrôler le profil de diffusion du fer, et d'estimer l'influence du traitement oxydant ou réducteur sur les différents cristaux.

En effet j'ai pu montrer que la microstructure était modifiée non seulement par l'introduction d'un dopant comme Fe, mais aussi par les divers traitements. J'ai aussi mis en évidence pour la première fois le mécanisme de l'incorporation des ions Fe dans des structures de LN obtenues par diffusion.

Par ailleurs, j'ai proposé une nouvelle approche des règles d'activité Raman, qui ainsi peuvent prendre en compte des non linéarités optiques du second ordre, ce qui est en général négligé dans la littérature. J'ai ainsi établi les configurations Raman dans lesquelles, soit les intensités de raies sont amplifiées, soit de nouvelles raies sont activées par un processus non linéaire. Ces prédictions ont été confirmées par des résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs échantillons. Enfin, j'ai pu proposer une nouvelle méthode d'estimation de l'efficacité PR permettant de comparer utilement divers échantillons selon leur dopage ou traitement.

Investigation by Raman spectroscopy of the microstructural and photorefractive properties of doped LiNbO_3

Lithium niobate LiNbO_3 (LN) is an excellent material for various applications in particular thanks to its photorefractive (PR) properties. One of the research goals for this material consists in performing efficient PR optical waveguides for integrated optics. The objective of the thesis is to determine the optimum performing conditions for the iron (Fe) diffusion in LN, by controlling its microstructure and estimating its PR properties with only one technique, Raman spectroscopy.

Several LN :Fe samples have been studied within this work. The aim is, among others, to control the iron diffusion profile, and to estimate the influence of the oxidizing or reducing treatment on the different crystals. Indeed I was able to show that the microstructure has been affected not only by the introduction of a dopant as Fe, but also by the various treatments. I showed for the first time the mechanism of Fe ions incorporation in LN structures obtained by diffusion.

Otherwise, I proposed a new approach of the Raman activity rules, in the way they can take into account optical nonlinearities of the second order, which is generally neglected in literature. Thus I have established the Raman configurations where, or the intensities of the lines are enhanced, or new lines are activated by a nonlinear process. These predictions have been confirmed by experimental results obtained on many samples. At last, I was able to propose a new method for the estimation of the PR efficiency, allowing to compare usefully several samples according to their doping or treatments.

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS)
Université Paul Verlaine - Metz, Supélec
2, rue E. Belin,
57070 Metz