Laboratoire
MOPS
UMR 7132

Laboratoire

Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes

Unité de recherche commune à l'Université de Metz, à Supélec et au CNRS

EXCLU DU PRÊT

UNIVERSITE Paul Verlaine - METZ
S.C.D.
N° Inv. 2007153S
Cote S/M3 07/52
Loc mag. 1ère étage

THESE

Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium: Approche expérimentale et modélisation

présentée dans le cadre de l'école doctorale EMMA pour l'obtention

du grade de Docteur de l'Université Paul Verlaine - Metz

en Science des matériaux - physique

Aïssa HARHIRA

présentée et soutenue publiquement le 29 octobre 2007

devant le jury composé de

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ
031 536869 3

M. Paul MORETTI - Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1 ..... Rapporteur

M. Joël SCHAMPS - Professeur à l'Université de Lille 1 ..... Rapporteur

M. Sergey KOSTRITSKII - Professeur à l'Université de Moscou (Russie) ..... Examinateur

M. Hervé RINNERT - Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré Nancy 1 ..... Examinateur

M. Laurent GUILBERT - Maître de conférences, HDR à l'Université de Metz ..... Directeur de thèse

M. Patrice BOURSON - Professeur à l'Université de Metz ..... Co-directeur de thèse

LMOPS, Supélec — 2, rue Edouard Belin — 57070 METZ, FRANCE

Tél:+33 (0)3 87 37 85 57 ou 58, Fax : +33(0)3 87 37 85 59, http://www.lmops.supelec.fr



AVERTISSEMENT

Cette thèse est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et disponible à l'ensemble de la communauté universitaire élargie.
Elle est soumise à la propriété intellectuelle de l'auteur au même titre que sa version papier. Ceci implique une obligation de citation, de référencement dans la rédaction de tous vos documents.
D'autre part, toutes contrefaçons, plagiats, reproductions illicites entraînent une poursuite pénale.
Enfin, l'autorisaton de diffusion a été accordée jusqu' à nouvel ordre.

- Contact SCD Metz : daniel.michel@scd.univ-metz.fr

Ecrire au doctorant:

Code de la Proriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Proriété 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

EXCLU DU PRÊT

PPN 133298 514

UNIVERSITE Paul Verlaine METZ
S.C.D.
N° Inv. 2007153S
Cote S/M3 07/52
Loc

Table des matières

1 Structures et propriétés du niobate de lithium **7**

1.1 Introduction 7

1.2 Croissance des cristaux de $LiNbO_3$ 8

1.2.1 Définition de la composition 8

1.2.2 Revue des différents techniques de croissance 9

1.3 Structures cristallines du niobate de lithium 13

1.3.1 Structure idéale de $LiNbO_3$ 13

1.3.2 Structure des défauts intrinsèques dans le $LiNbO_3$ 14

1.3.3 Les défauts extrinsèques dans le $LiNbO_3$ 17

1.3.4 Revue de différentes méthodes de mesure de composition 18

1.4 La spectroscopie Raman du niobate de lithium 23

1.5 L'absorption optique 24

1.5.1 L'absorption UV intrinsèque 24

1.5.2 Absorption due aux défauts intrinsèques 24

1.5.3 Caractérisation du LN dopé fer 26

1.5.4 Caractérisation du LN:Ti 29

1.6 Conclusion 31

2 Polarons et bipolarons **33**

2.1 Introduction 33

2.2 Généralités 33

2.2.1 Concept du porteur autopiègé 33

2.2.2 Grand polaron, petit polaron, bipolaron 34

2.2.3 Formation du polaron 35

2.3 Polarons dans le niobate de lithium 40

2.3.1 Polarons et bipolarons 40

2.3.2 Equilibre thermique entre bipolarons, polarons liés et polarons libres 44

2.3.3 Absorption et absoprtion photo-induite 46

3 Étude spectroscopique sur le niobate de lithium **55**

3.1 Introduction 55

3.2 Dispositifs expérimentaux 56

3.2.1 Introduction 56

3.2.2 Cryogénie 56

3.2.3 Spectroscopie Raman 57

3.2.4 Spectroscopie d'absorption 57

3.2.5 Photoluminescence 58

3.3 Présentation des cristaux. 60

3.4 Mesures expérimentales 61

3.4.1 Mesures d'absorption linéaire 61

3.4.2 Photoluminescence continue 64

3.4.3 Photoluminescence résolue dans le temps 77

3.5 Conclusion 80

4 Modélisation, interprétation et exploitation **83**

4.1 Insuffisance des modèles existants 83

4.2 Modèle phénoménologique 86

4.2.1 Bases du modèle à trois centres pour le LN dopé fer. Lien entre la photoluminescence et l'absorption photo-induite 86

4.2.2 Equations générales 89

4.2.3 Photoluminescence en régime continu dans le modèle à trois centres 90

4.2.4 Photoluminescence en régime pulsé dans le modèle à deux centres . 96

4.3 Interprétation microscopique 101

4.3.1 Liaison covalente $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$ 102

4.3.2 Diagramme de configuration et transitions possibles 102

4.3.3 Conséquences sur les phénomènes de transport 103

4.4 Exploitation quantitative pour le dosage des centres profonds 108

4.4.1 Estimation de la sensibilité et de la détectivité en concentration Fe^{2+} 109

4.4.2 Généralisation aux autres centres profonds 111

4.5 Cas limite des LN à faible concentration d'antisites 113

4.5.1 Photoluminescence et absorption photo-induite 113

4.5.2 Application au dosage des antisites 114

4.5.3 Photoconductivité et effet photoréfractif 116

A Absorption photo-induite **123**

A.1 Généralités 123

A.2 Modélisation de l'API du LN:Fe dans le modèle à trois centres 125

B Modèles de relaxation locale **131**

B.1 Les processus de piégeage et la loi de Kohlrausch 131

B.1.1 Introduction 131

B.1.2 Relaxation directe 134

B.1.3 Relaxation par sauts successifs 142

C Caractérisation des guides d'onde par spectroscopie Raman 147

C.1 Guides échangés proton 147

C.1.1 Caractérisation Raman 148

C.1.2 Conclusion 150

C.2 Guides photo-inscrits 151

Table des figures

1.1 *Relation entre le taux X dans le bain (Xm)et le taux X dans le cristal (Xc)* 8

1.2 *Diagramme de phase de LN* 9

1.3 *Montage expérimental du tirage Czochralski* 10

1.4 *Cristaux massifs de niobate de lithium pures et dopées (K. Polgar)* 11

1.5 *Banc de tirage μPD développé au laboratoire MOPS* 12

1.6 *Modèle de structure idéale de $LiNbO_3$* 14

1.7 *Dependence de la teneur de défauts prédite à partir du modèle de vacances de niobium.* 17

1.8 *Différents modèles de structure ilménite* 17

1.9 Absorption optique fondamentale des échantillons des compositions différentes d'après Földvari et al 25

1.10 La bande d'absorption fondamentale de $LiNbO_3$ en fonction de la composition x_c 25

1.11 *Transmission optique d'un cristal de LN pur* 26

1.12 *Spectre RPE à champ faible de LN congruent et stoechiométrique.* 28

1.13 *Spectre d'absorption optique pour LN:Fe (342wt.ppm) réduit* 29

1.14 *Absorption du LN:TI en fonction de la température (D'après Thiemann et al. [46]).* 30

2.1 *Polaron diélectrique* 35

2.2 *Grand polaron (à gauche) et petit polaron (à droite)* 35

2.3 *Bipolaron* 36

2.4 Densité de charges de polarisation (dans l'approximation sphérique pour un milieu 3D) 37

2.5 *L'énergie du polaron en fonction de son rayon* 38

2.6 *Modèle d'énergie du polaron* 42

2.7 *a) Polaron lié, b) Polaron libre, c) Bipolaron* 44

2.8 *Le changement d'absorption de 2.5eV (500nm) à 1.6eV (760nm), attribué à dissociation thermique du bipolaron dans le LN non dopé chimiquement réduit [58]* 46

2.9 *Spectre d'absorption d'un polaron libre dans le niobate du lithium dopé avec 6 mol% MgO* 47

2.10 L'absorption optique de $LiNbO_3$ congruent fortement réduit (avant et après illumination) 48

2.11 *Relaxation de l'absorption photo-induite dans le LN:Fe* 52

2.12 *Evolution de du temps de vie en fonction de la température* 53

2.13 *Temps de vie τ et facteur d'étirement β de l'absorption photo-induite en fonction de l'intensité de pompe* 53

3.1 *Le cryostat* 56

3.2 *Principe du fonctionnement du spectromètre Raman* 57

3.3 *Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceaux* 58

3.4 *Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence* 59

3.5 *Schéma de principe d'un montage de photoluminescence* 60

3.6 Les raies E(TO1) des deux cristaux LN congrent et LN stoechiométrique dans la configuration Z(YX)Z 61

3.7 *Profil de la concentration du fer dans le cristal dopé à 1%* 62

3.8 *Spectres d'absorption des cristaux purs* 63

3.9 *Spectres d'absorption des cristaux dopés fer* 64

3.10 *Spectre de photoluminescence de LNCg à la température ambiante* 65

3.11 *Évolution du pic de photoluminescence, de l'amplitude et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température* 66

3.12 *Variation de la PL en fonction de la température (Excitation à 355 nm)* . . 67

3.13 *Variation de la PL en fonction de la température (Excitation à 633 nm)* . . 67

3.14 *Spectres de bandes de luminescence excitées à des longueurs d'onde différentes à 10 K* 68

3.15 *Spectre de PL de LN quasi stoechiométrique à la température ambiante* . . 69

3.16 *Evolution de la PL du LN quasi stoechiométrique en fonction de la température* 69

3.17 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN stoechiométrique 71

3.18 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN congruent à forte intensité 72

3.19 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN congruent à faible intensité 72

3.20 *Photoluminescence du LN:Fe 0,02 % et de LN:Fe 0,05 % en fonction de la température* 73

3.21 *Photoluminescence du LN:Ti* $4 \times 10^{-4}\%$ *en fonction de la température* . . 73

3.22 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN:Fe 0.02 % 75

3.23 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN:Fe 0.05 % 76

3.24 Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN:Fe 1 % 76

3.25 *Déclin de temps de vie du polaron dans le LN Cg à la température ambiante à 860 nm* ($\lambda_{excitatrice} = 532nm$) 77

3.26 *Évolution du temps de vie en fonction de la température* 78

3.27 *Évolution de temps de vie de PL en fonction de la température* 78

3.28 *Évolution de temps de vie de différentes échantillons* 79

3.29 *Évolution du temps de vie en fonction de la puissance du LN:Fe 0,02 %mol à 4 K* 81

3.30 *Évolution du temps de vie en fonction de la puissance du LN:Fe 0,02 %mol à 300 K* 81

3.31 *Évolution de l'intensité du signal de PL en fonction de la puissance du LN:Fe 0,02 %mol à 4 K* 82

3.32 *Évolution du l'intensité du signal de PL en fonction de la puissance du LN:Fe 0,02 %mol à 300 K* 82

4.1 Modèle à deux centres de Jermann et Otten pour la photoréfractivité dans le LN dopé fer 84

4.2 *Diagramme énergétique des photo-excitations et des relaxations dans LN:Fe dans le modèle à 3 centres* 87

4.3 Modèle à deux centres 98

4.4 Concentrations normalisées obtenues à la fin de l'impulsion laser, calculées dans le cadre du modèle à deux centres 99

4.5 Représentation schématique du diagramme de configuration du polaron lié Nb_{Li}^{4+} 104

4.6 Spectre Raman et PL Obtenu sur l'échantillon 0,02 % 111

4.7 Variation présumée des temps de relaxation et des rapports de concentration et de mobilité des photoporteurs 117

A.1 Montage pompe-sonde typique pour les mesures d'absorption photo-induite 124

A.2 Bandes d'absorption du fer et du polaron lié dans le niobate de lithium . . 126

B.1 Processus d'excitation et de relaxation entre deux espèces de centres profonds 132

B.2 *Probabilité des densités* 141

B.3 Evolution temporelle du transfert électronique pour des valeurs différentes de r_x 142

B.4 *Schéma des trajets dans la relaxation par sauts successifs* 143

C.1 Configuration Raman de l'analyse 149

C.2 Spectres Raman à la surface dans le guide et dans le substrat (configuration Z(YX)Z) 150

C.3 Cartographie de l'intensité de la bande B dans une section d'un guide PE . 151

C.4 Cartographie de l'intensité de la bande B dans une section d'un guide PE . 152

C.5 Schéma montrant les axes du cristal et le faisceau de gravure 153

C.6 Spectres Raman au long d'un guide (à la surface) 154

C.7 Evolution de la largeur à mi-hauteur ds le guide et dans son voisinage . . . 154

C.8 Evolution de la composition dans la zone guidante et dans son voisinage . . 154

Liste des tableaux

1.1 *Coefficient de distribution effectif de quelques dopants de LN* 18

1.2 *Comparaison des différentes méthodes selon Wöhlecke et al* 22

1.3 *Configurations des modes E et* A_1 24

3.1 *Caractéristique des cristaux purs* 60

3.2 *Caractéristiques des échantillons dopés Fe* 61

3.3 *Récapitulatif des mesures de coefficient d'absorption linéaire* 64

3.4 *Récapitulatif des énergies d'activation* 74

3.5 *Récapitulatif des temps de vie de différents échantillons à 4 K et à 300 K* . 80

Introduction générale

Depuis une trentaine d'années, le niobate de lithium $LiNbO_3$ (LN) est devenu l'un des matériaux les plus utilisés pour la réalisation de dispositifs acoustiques, électro-optiques, et optiques non linéaires. .

On trouve ce matériau partout dans notre vie quotidienne : par exemple sous forme de modulateur optique dans les systèmes de communication ou sous forme de filtre acoustique de surface (SAW) dans les téléphones cellulaires. A ce jour, on produit des tonnes de niobate de lithium dans le monde. La société Crystal Technology en produit, à elle seule, 60 tonnes par an.

En raison de ses intéressantes propriétés piézo-électriques, optiques non linéaires, électro-optiques et surtout holographiques, le niobate de lithium a fait l'objet de très nombreuses études, thèses et publications. Le but principal des études optiques actuelles est la compréhension de l'interaction entre le matériau et le faisceau laser qui le traverse, en relation avec les défauts présents naturellement ou ajoutés intentionnellement. En fait, même dans les cristaux de LN nominalement purs, apparaissent des effets photo-induits (photoréfractivité, effet photovoltaïque, photoconduction, absorption photo-induite, photoluminescence) principalement dus à la présence de centres intrinsèques (associés à des défauts ponctuels) ou extrinsèques (associés à des impuretés non intentionnelles). Parmi ces défauts, on s'intéresse à l'électron piégé sur un antisite de niobium Nb_{Li} et formant un polaron lié, noté Nb_{Li}^{4+}. Ce centre peut être qualifié de " superficiel " dans la mesure où son niveau électronique ne se situe qu'à environ 0,8 eV du bas de la bande conduction (ce qui est peu en comparaison de la plupart des centres extrinsèques). Il est responsable d'une large bande d'absorption photo-induite (API) dans le rouge et le proche infrarouge, ainsi que d'une bande de luminescence légèrement décalée en longueur d'onde par rapport à la bande d'API.

Les polarons liés aux antisites jouent un rôle important dans le stockage holographique. Puisqu'ils sont sensibles à la lumière rouge ou proche infrarouge, on peut utiliser cette gamme de longueurs d'onde pour inscrire des hologrammes. Par ailleurs, les polarons (libres ou liés) sont susceptibles de participer aux phénomènes de transport de charges, ce qui remet en question les modèles simples basés sur les centres profonds (en particulier le modèle à un centre de Kukhtarev). Il est donc nécessaire de développer des modèles plus élaborés pour décrire les mécanismes de transport, et pour cela de disposer de nouveaux éléments relatifs aux processus de photo-excitation des polarons.

Des études antérieures menées au laboratoire avaient montré que la photoluminescence (PL) du polaron lié est corrélée au degré de réduction chimique du matériau (autrement dit, à la quantité d'électrons piégés sur des centres profonds), qui joue un rôle essentiel dans les propriétés optiques et électriques du matériau : la conductivité d'obscurité, la photoconductivité (PC) et l'effet photovoltaïque (PV), qui peuvent perturber par exemple le fonctionnement de composants électro-optiques, sont directement fonction de cette quantité. Toutefois, le lien quantitatif entre l'émissivité de PL et la concentration de centres profonds n'avait pas été clairement établi.

Dans un contexte plus général, il est important de souligner que les divers phénomènes photo-induits dans le LN n'ont jusqu'à présent été décrits que de manière essentiellement qualitative en ce qui concerne l'influence de la composition intrinsèque et du dopage, du fait de l'absence d'un modèle suffisamment complet capable de prendre en compte à la fois les centres profonds intrinsèques et extrinsèques et les centres superficiels (polarons liés, polarons libres), et en raison d'une méconnaissance persistante des propriétés de transport de ces derniers. Notamment, le modèle à deux centres proposé par Jermann et Otten en 1993 pour le LN :Fe congruent était un modèle ad hoc destiné à rendre compte de l'apparition, sous forte intensité lumineuse, d'un second palier photoréfractif, ce que ne pouvait évidemment pas expliquer le modèle à un centre. Dans ce modèle à deux centres, le second palier PR était mis sur le compte d'un effet PV gigantesque associé au polaron lié Nb_{Li}^{4+}. Ce modèle a été largement repris par la suite, et parfois réaménagé pour l'adapter à d'autres types de LN (LN congruent non dopé chimiquement réduit, LN stoechiométrique ou dopé Mg), mais sans que soient jamais remis en cause ses fondements, selon lesquels tous les phénomènes de transport sous illumination ne seraient imputables qu'aux électrons injectés dans la bande de conduction, d'abord depuis le centres profond (sous faible illumination), et ensuite depuis le polaron lié (sous forte illumination). Malgré l'abondance des résultats expérimentaux accumulés dans les années 90 et jusqu'en 2004,

les propriétés optiques et électriques de ce polaron restaient mal comprises de point de vue quantitatif.

Compte tenu de ce contexte, les études que nous avons entreprises sur la PL du polaron lié, à la suite des premiers résultats obtenus au laboratoire entre 2002 et 2004, visaient deux objectifs :

- Le premier objectif, d'ordre fondamental, était de mieux comprendre physiquement le mécanisme de PL en tant que tel, au moins du point de vue phénoménologique, sinon du point de vue microscopique, afin de déterminer ou de préciser les relations quantitatives pouvant exister entre les caractéristiques propres de la PL (son intensité, son temps de décroissance) et celles d'autres propriétés, en particulier les propriétés photo-induites (API, PC, PR) dans lesquelles le polaron lié est également impliqué.
- Le second objectif, d'ordre plus applicatif, était de tirer parti de ces relations quantitatives et d'exploiter la PL résolue spatialement (micro-photoluminescence, ou μ-PL) à des fins de caractérisation, comme sonde locale, pour en déduire par exemple des profils de concentration de centres profonds, voire des profils de conductivité ou de photoconductivité à travers des microstructures telles que des guides d'onde ou des structures LN périodiquement polarisées (PPLN).

Le présent mémoire comporte quatre chapitres. Le chapitre 1 présente un état de l'art sur le niobate de lithium, sa structure de défauts et les diverses méthodes employées pour déterminer la composition du cristal. Une attention particulière est portée sur l'absorption due aux défauts intrinsèques et extrinsèques.

Le chapitre 2 définit le concept d'autopiégeage, décrit les différents types de polarons et leurs mécanismes de formation. On s'intéresse ensuite aux divers polarons du niobate de lithium : polarons électroniques libre, lié, apparié (bipolaron) et polarons-trous. On présente leurs propriétés optiques, en particulier l'absorption photo-induite résultant de la formation du polaron lié, qui a fait l'objet de plusieurs études expérimentales par d'autres auteurs.

Le chapitre 3 est consacré à nos propres études expérimentales. Nous présentons d'abord les analyses effectuées par spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption UV-NIR, destinées à la caractérisation préalable des échantillons étudiés en photoluminescence. Nous décrivons ensuite les expériences de PL que nous avons menées, en régime continu et en régime pulsé (PL résolue en temps). Nous déterminons les caractéristiques

du signal de PL (amplitude et temps de décroissance) en fonction de la température et de l'intensité lumineuse incidente, et nous analysons les résultats obtenus.

Le dernier chapitre est consacré à la modélisation du phénomène de PL dans le niobate de lithium et à son exploitation. Nous y présentons un nouveau modèle à trois centres (incluant le polaron libre), destiné a priori à traiter la PL dans le LN dopé fer (congruent ou non), mais dont la portée dépasse largement le cadre de nos études expérimentales : nous modélisons non seulement la PL en régime continu et en régime pulsé, mais également les autres phénomènes photo-induits (API, PC, PV, PR) en régime continu. Nous proposons également une tentative d'interprétation microscopique du processus de PL. Nous montrons ensuite comment exploiter la PL pour doser les centres profonds en faible quantité dans le LN congruent. Nous abordons enfin, dans le cadre du modèle à trois centres, le cas limite des LN à faibles concentrations d'antisites, pour tenter de prédire non seulement leurs propriétés de PL mais aussi leurs propriétés de photo-transport et leurs propriétés photoréfractives.

Le manuscrit est complété par trois annexes, qui traitent de sujets connexes que nous avons abordés en marge de notre sujet principal. Dans la première, nous présentons et modélisons le phénomène d'absorption photo-induite, qui est étroitement lié à la photoluminescence, mais que nous n'avons pas étudié expérimentalement. La deuxième annexe présente des modèles moins aboutis concernant le piégeage des polarons par les accepteurs profonds dans les isolants, processus qui est précisément à l'origine de la relaxation de l'API dans le LN. Le but de ces modèles est de déterminer, par des calculs ou simulations numériques, quelles sont les conditions nécessaires pour obtenir une relaxation en exponentielle étirée (loi de Kohlrausch) sur la base de processus itinérants. La dernière annexe est consacrée à des travaux expérimentaux complémentaires que j'ai menés sur la caractérisation de guides d'onde par spectroscopie Raman. Elle décrit une méthode et un protocole expérimental permettant d'analyser, à l'échelle micrométrique, la composition des défauts structuraux dans les guides d'onde fabriqués par échange protonique et par photo-inscription UV.

1

Structures et propriétés du niobate de lithium

1.1 Introduction

Les cristaux de niobate de lithium 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 nécessaire pour la compréhension des mécanismes de ces propriétés physiques. Dans ce premier chapitre nous allons passer en revue les principales propriétés structurales, les différents modèles proposés sur la symétrie des défauts et les propriétés optiques des cristaux de $LiNbO_3$ purs et dopés.

1.2 Croissance des cristaux de $LiNbO_3$

1.2.1 Définition de la composition

Comme nous l'avons dit en introduction les cristaux de LN ont une tendance forte à la non stoechiométrie caractérisée par un déficit en lithium dans le cristal. Ceci peut être expliqué par le fait que les liaisons des ions lithium présentent un caractère plus ionique que les liaisons des ions niobium ce qui entraîne que les ions Li^+ sont moins liés au cristal que les ions Nb^{5+}. Les ions lithium peuvent donc par conséquent migrer plus facilement lors de la croissance cristalline entraînant un déficit en lithium dans le cristal synthétisé. La composition est généralement décrite par l'une des deux formules suivantes :

$$R_j = \frac{[Li]}{[Nb]} \tag{1.1}$$

où

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

$[Li]$ 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 respectivement les rapports des cations dans le bain (melt) ou dans le cristal. Dans la suite nous utiliserons toujours le taux X_j qui s'exprime en mole % Li_2O (ou mole %). La relation expérimentale entre X_m et X_c est représentée sur la figure1.1. On voit que cette dépendance n'est pas linéaire.

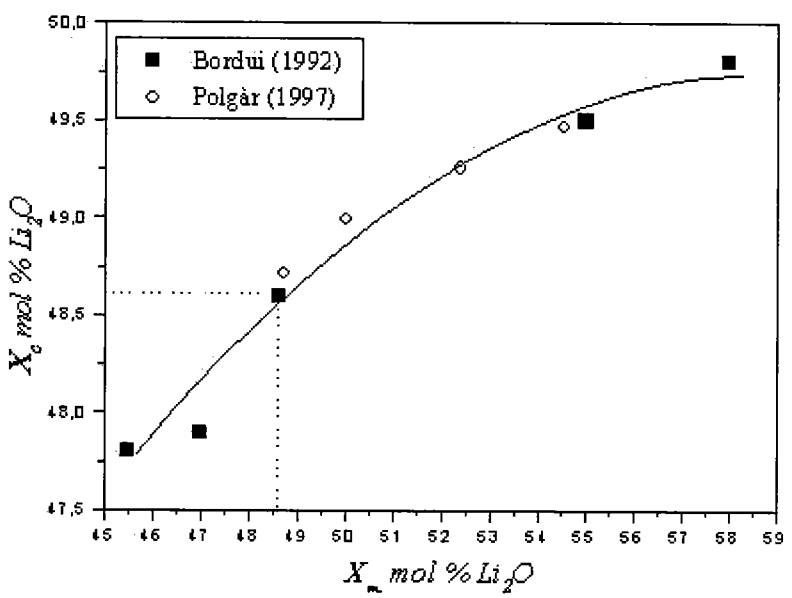


FIG. 1.1: *Relation entre le taux X dans le bain (Xm)et le taux X dans le cristal (Xc)*

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 mole% Li2O [1,2,3,4] selon la méthode de préparation.
- La composition stoechiométrique qui correspond à X_c=50 mole % Li_2O c'est à dire qu'il y a autant de lithium que de niobium dans le cristal.

La figure 1.2 [5] représentant le diagramme de phase de LN, ainsi que la figure 1.1 montrent que l'obtention de cristaux de LN stoechiométriques nécessite une composition très riche en lithium dans le bain de départ, ce qui est en pratique très difficile à obtenir . Nous allons maintenant présenter de manière succincte les différentes techniques de croissance.

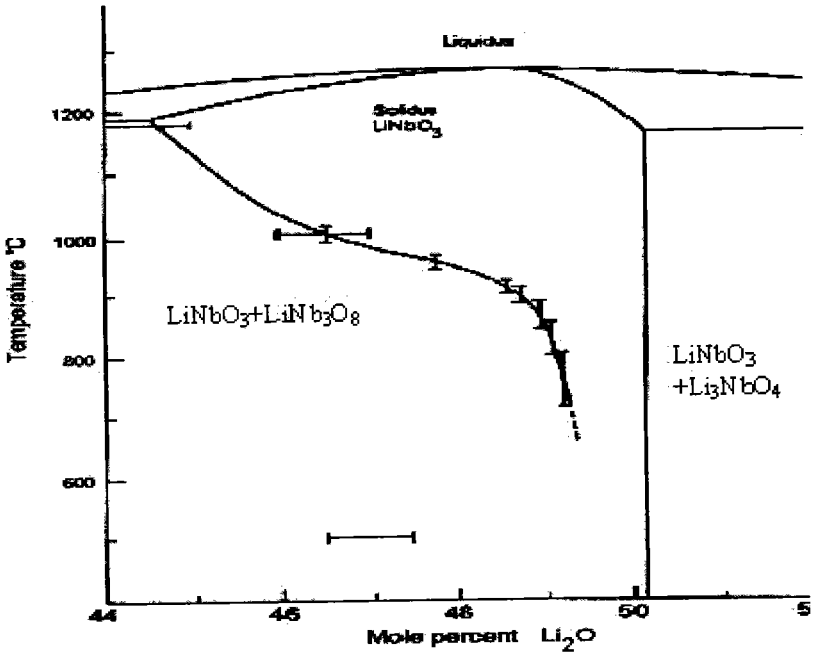


FIG. 1.2: *Diagramme de phase de LN*

1.2.2 Revue des différents techniques de croissance

Plusieurs méthodes de croissance ont été développées pour synthétiser des cristaux de niobate de lithium. Ainsi il est possible d'obtenir des cristaux de LN dans une large gamme de composition. Cependant l'obtention des cristaux stoechiométriques est encore délicate et cette dernière décennie plusieurs études se sont orientées vers le développement de nouvelles techniques pour obtenir des cristaux stoechiométriques de bonne qualité. Nous présentons ici brièvement quelques une des techniques de croissance.

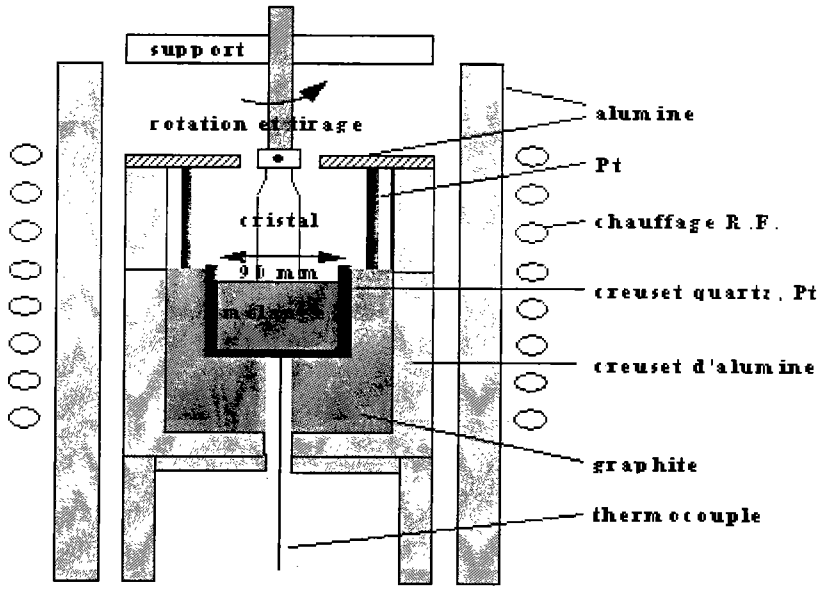


FIG. 1.3: *Montage expérimental du tirage Czochralski*

1.2.2.1 La croissance Czochralski (CZ)

Actuellement la majorité des cristaux commercialement disponibles est obtenue par la technique de tirage Czochralski [6], c'est une méthode assez facile à mettre en oeuvre et qui permet d'obtenir des cristaux de bonne qualité et de grandes tailles. Pour synthétiser du $LiNbO_3$, il faut mélanger dans le bain de départ les poudres Li_2CO_3 et Nb_2O_5 avec la réaction suivante :

$$Li_2CO_3 + Nb_2O_5 \rightleftharpoons 2LiNbO_3 + CO_2 \tag{1.3}$$

Le principe de la technique Czochralski consiste à faire croître un cristal par tirage à partir d'un germe monocristallin au contact d'un bain contenant une charge de poudre en fusion. Le principe du tirage est illustré sur la figure1.3

La température du bain est augmentée jusqu'à une température légèrement supérieure à la température de fusion. Le germe mono-cristallin préalablement orienté, est amené au contact du bain en le faisant tourner lentement autour de son axe. La cristallisation s'amorce à l'interface solide-liquide. Après une courte pause, le tirage est effectué avec une faible vitesse axiale. La cristallisation se poursuit au fur et à mesure que l'on translate le germe verticalement et lentement. La photo 1.4 présente des boules de $LiNbO_3$ pures et dopées obtenues par K. Polgar à l'aide de cette technique de croissance .

1.2.2.2 La croissance par la technique HTTSSG (High Temperature Top Seeded Solid Solution Growth)

Méthode développée par K. Polgar et col. [4,7], où l'on mélange les composés dans un creuset de Pt ($0,95 < [Li]/[Nb] < 1,0$, $0,20 < [K]/[Nb] < 0,38$) placé dans un four. Sur ce dernier, on applique un procédé de chauffage particulier. K. Polgar et col. ont montré que les ions de potassium ne pénètrent pas dans le cristal.

1.2.2.3 La technique VTE (Vapeur Transport Equilibrium)

C'est une technique particulière [8,9] qui utilise initialement un cristal de LN, généralement de composition congruente. Ce cristal est placé à proximité d'une masse importante de poudre de LN riches en Li. L'ensemble est porté à haute température (environ $1100°C$) . Des mécanismes de transport sous forme de vapeur et de diffusion à l'état solide apparaissent/ Au bout d'un certain temps, le rapport [Li]/[Nb] du cristal s'équilibre avec celui de la poudre. Cette technique permet d'élaborer des cristaux dans toute la gamme de composition et particulièrement des cristaux stoechiométriques. La taille de ce type de cristaux n'excédant pas généralement le millimètre , cette méthode est plutôt utilisée dans la fabrication de substrats de LN stoechiométrique (wafer) en optique intégrée (guides d'ondes).



FIG. 1.4: *Cristaux massifs de niobate de lithium pures et dopées (K. Polgar)*

1.2.2.4 Croissance des fibres critallines

Parmi les méthodes de croissance de cristaux du niobate de lithium, Une méthode originale est la croissance des cristaux sous forme de fibres cristallines [10, 11]. En particulier, la technique dérivée de la technique de la goutte pendante (micro pulling down, μPD) présente l'intérêt de permettre de tirer des fibres cristallines de grande longueur pour des diamètres allant de 300 microns jusqu'au millimètre. Il a été également montré que la qualité cristalline des fibres cristallines [12, 13]est supérieure à celle des cristaux massifs issus des techniques conventionnelles (Czochralski, Bridgman), avec en particulier, la possibilité au moment du tirage d'avoir un contrôle accru de la composition et du dopage. Par ailleurs, la géométrie radiale de la fibre cristalline qui est définie par la forme du capillaire du creuset utilisé lors du tirage permet d'envisager la réalisation de diverses applications sans préparation lourde (découpe, polissage) comme ça pourrait être le cas pour la réalisation de modulateurs électro-optiques (EO) par exemple. Notre laboratoire a fait l'acquisition dernièrement d'un banc de tirage de fibres. Des premières études, effectuées au LMOPS, ont montré que les propriétés EO sont maintenues dans ces fibres en comparaison à celles obtenues dans les cristaux massifs provenant de croissance CZ.

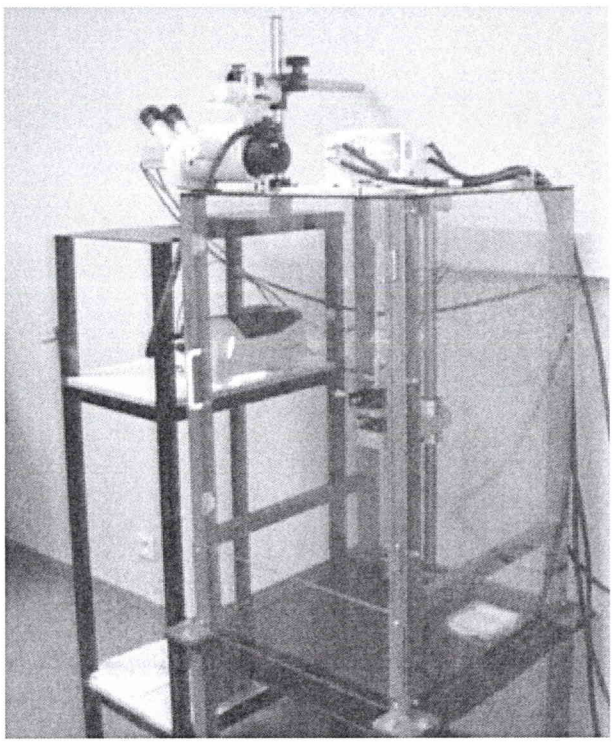


FIG. 1.5: *Banc de tirage μPD développé au laboratoire MOPS*

1.3 Structures cristallines du niobate de lithium

1.3.1 Structure idéale de $LiNbO_3$

Le niobate de lithium est ferroélectrique à température ambiante et présente une transition de phase à environ $1200°C$ (température de Curie T_c) au dessus de laquelle il est paraélectrique. La figure 1.6 présente la structure de LN dans ses deux phases.

Dans sa phase ferroélectrique, LN appartient au groupe spatial de symétrie rhomboédrique (R3C) de groupe ponctuel 3m et est donc non-centrosymétrique. La phase paraélectrique de LN est de symétrie $R\bar{3}C$ de groupe ponctuel $\bar{3}m$ et dans ce cas LN est centrosymétrique. Sa structure est formé 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 (voir 1.6).

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 $\vec{C}$ on a un empilement de cations Nb^{5+} au centre d'un octaèdre d'oxygène et Li^+ au centre d'un triangle d'oxygène. Dans cette phase, le cristal est neutre et ne possède aucune polarisation spontanée.

Lors du refroidissement du cristal celui-ci passe de la phase paraélectrique à la phase ferroélectrique. La maille cristalline se contracte et les ions lithium n'ont plus assez d'espace pour rester positionnés au centre des triangles d'oxygènes. Les atomes de Li se positionnent donc au centre d'un octaèdre d'oxygène (déplacement le long de l'axe $\vec{C}$ de ≈ 0.71Å) et laisse un octaèdre vide (lacune structurale). De même les atomes de niobium se déplacent (≈ 0.26Å) 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 $\vec{C}$ ($P_s = 71\ \mu\text{C} \cdot m^{-2}$). La séquence des sites d'occupation devient ainsi : ... Nb □ LiNb □ LiNb □ Li ... où □ représente une lacune cationique.

Les déplacements simultanés des atomes de Li et Nb le long de l'axe $\vec{C}$ 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 $\vec{C}$. 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

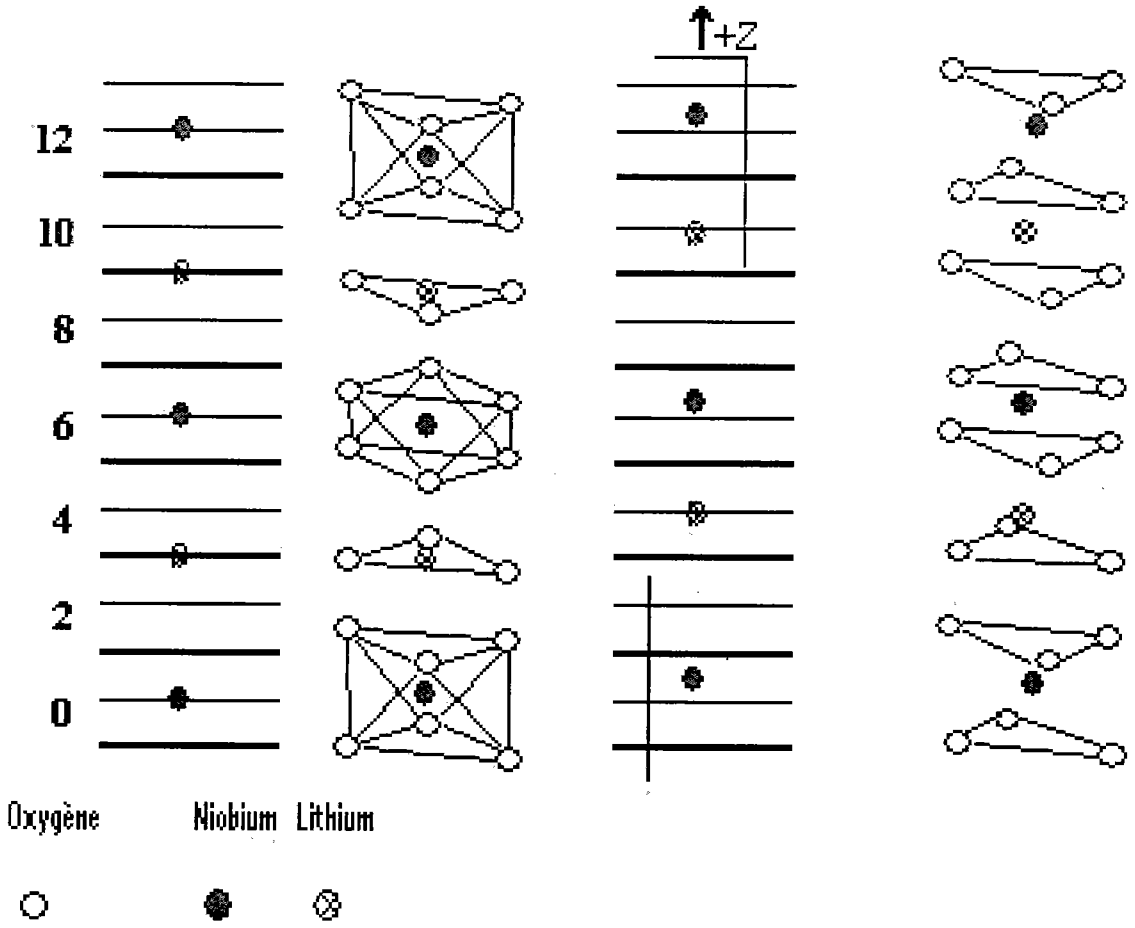


FIG. 1.6: *Modèle de structure idéale de $LiNbO_3$*

polarisation : on obtient ainsi un cristal monodomaine indispensable dans les applications optiques.

Cette structure est loin d'être réelle : en effet le LN a tendance à la non stoechiométrie, ce qui par conséquent provoque une modification de sa structure cristallographique. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la structure de défauts intrinsèques d'un cristal non stoechiométrique.

1.3.2 Structure des défauts intrinsèques dans le $LiNbO_3$

Les défauts ponctuels, dits intrinsèques, sont : les sites vacants du réseau (lacunes), les atomes en excès placés en dehors des positions normales du réseau (interstitiels), et, dans les cristaux binaires, les antisites (atome de type A en site B ou vice versa). Pour le LN, on définit les défauts intrinsèques comme étant des lacunes structurales (lacunes de Li ou lacunes de Nb) ou des cations (Nb^{5+}) occupant des sites différents de leurs propres sites dans la structure idéale de LN. Autrement dit, on pense que dans le LN, les sites

interstitiels sont en quantité négligeable. Le déficit Li correspondrait à des lacunes de lithium ou à des antisites Nb_{Li} compensées électriquement par des lacunes de niobium ou des lacunes d'oxygène. Afin d'expliquer la structure des défauts intrinsèques dans les cristaux de LN nominativement purs, trois modèles ont été proposés.

1.3.2.1 Le modèle de lacunes de Li_2O

Ce modèle a été proposé par Fay et al. en 1968 [14]. 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 la formule :

$$[Li_{1-2x}\square_{2x}]_{li}\, Nb\, [O_{3-x}\square_x]_O \tag{1.4}$$

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 des paramètres de maille. Lerner et col. [15] ont démontré par la suite, à l'aide de mesures expérimentales de ces paramètres, une totale contradiction avec ce modèle et ils ont donc proposé le modèle dit "'des lacunes de lithium"' ou modèle de Lerner..

1.3.2.2 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 est de charges (+5) lorsqu'il est mis sur un site lithium (+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 :

$$[Li_{1-5x}\square_{4x}Nb_x]_{li}\, NbO_3 \tag{1.5}$$

où $\square_i$ représente les lacunes structurales et $x = \frac{2X_c-1}{4X_c-5}$ pour un cristal congruent ($X_c = 48.6$ %) x = 0.0086. La formule devient donc $Li_{0.957}Nb_{1.0086}O_3$. Un autre modèle est également proposé : c'est le modèle de lacunes de niobium.

1.3.2.3 Le modèle dit "'des lacunes de niobium"'

Ce modèle a été proposé par Peterson et Carneval [16] qui ont également considéré la présence de niobium en antisite, le surplus de charges est compensé par l'introduction de lacunes de niobium.

$$[Li_{1-5x}Nb_{5x}]_{li}\,[Nb_{1-4x}\square_{4x}]_{li}\,O_3 \tag{1.6}$$

Ce modèle a été repris par Abrahams et March [17] qui ont démontré la validité du modèle par des mesures de rayons X.

Dans un travail récent, F. Abdi et al [18] montre que ces deux modèles sont présents pour différentes gammes de composition de LN (le modèle d'Abrahams étant le plus probable pour la structure congruente). Lorsque la composition s'enrichit en lithium ces deux modèles coexistent. En fait, Abdi et al ont 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 de vacances Li et le modèle de vacances Nb semblent être erronés puisque ils sont plutôt caractérisés par la dominance de vacances d'une des deux espèces. Dans la figure 1.7 correspendant au modèle final d'antisites de Nb présente 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 Li qui prédominent.

1.3.2.4 La structure ilménite

Donnerberg et col. [19] ont 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 et al. ; Donnerberg et al. ont suggéré l'existence de structures ilménites dans certaines régions microscopiques de LN. La structure ilménite idéale proposé par Kumada et al. [20] consiste en un arrangement du type ... LiNb □ NbLi □ LiNb □ NbLi... Ainsi, les Nb en antisites et les lacunes de Nb dans le modèle de Abrahams peuvent être interprétées comme des lacunes de Li dans des microstructures ilménites

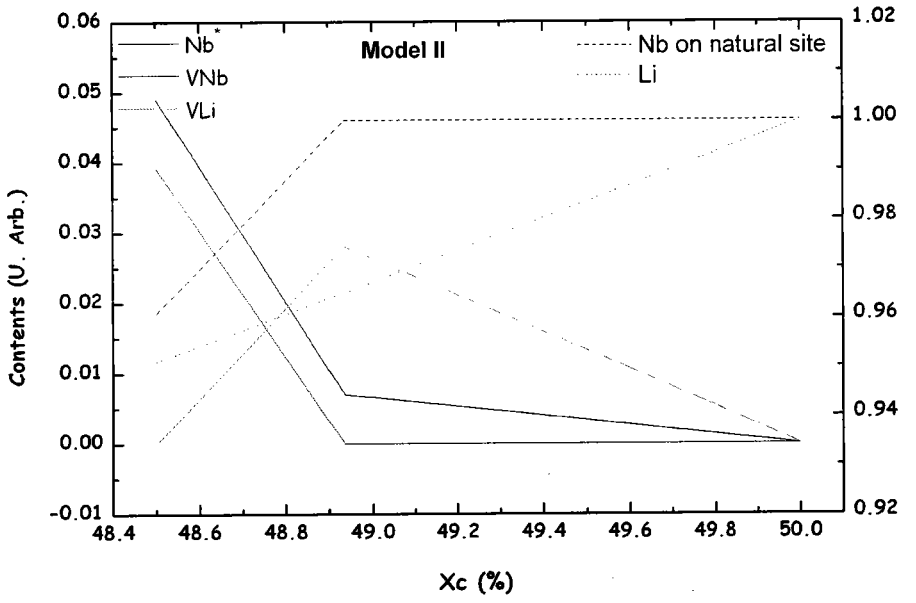


FIG. 1.7: *Dependence de la teneur de défauts prédite à partir du modèle de vacances de niobium.*

(Voir figure1.8)

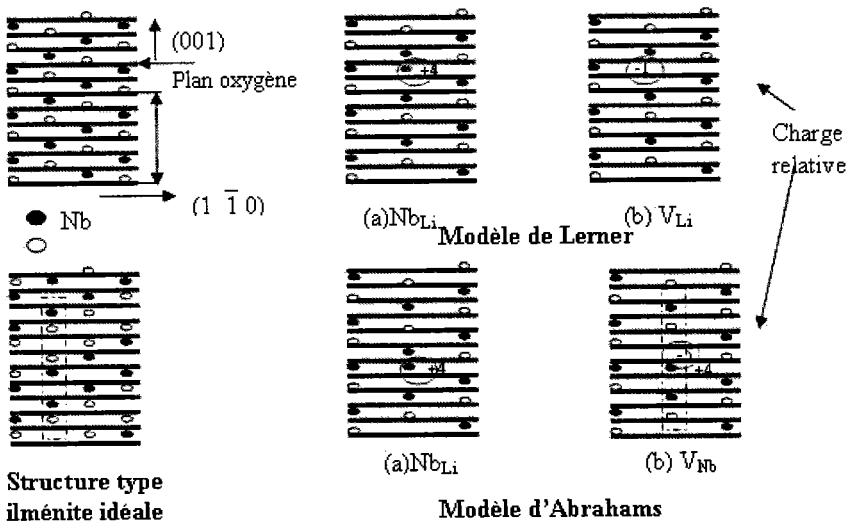


FIG. 1.8: *Différents modèles de structure ilménite*

1.3.3 Les défauts extrinsèques dans le $LiNbO_3$

Du fait de sa tendance à la non stoechiométrie, le niobate de lithium est un milieu d'incorporation de dopants (introduction volontaire) ou impuretés (involontaire). On parle de défauts extrinsèques lorsqu'il s'agit d'éléments autres que ceux constitutifs du matériau

(Li, Nb et O).

1.3.3.1 Les impuretés

Les cristaux de LN ne sont jamais purs ; en effet lors de leur croissance des impuretés (tels que Fe, Pb, Pt), provenant généralement des poudres de départ ou des creusets, peuvent s'incorporer dans le cristal. On les retrouve sous formes 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 au chapitre suivant. Parmi les impuretés, il faut également citer l'hydrogène qui dans le cristal de LN forme des liaisons OH, également à l'origine de certaines propriétés physiques dans LN comme l'endommagement optique [21,22] et la conductivité d'obscurité [23]. Il influe également sur la qualité de la diffusion du titane dans les guides d'ondes [24,25] et sur la température d'accord de phase pour la génération de seconde harmonique [26]

1.3.3.2 Le dopage

De nombreux dopages des cristaux de LN ont été réalisés avec des métaux de transition tels que Fe, Mn, Cu, Cr ... pour augmenter les propriétés photoréfractives que nous décrirons dans le chapitre suivant, mais également avec des terres rares tels que Nd, Ho, Tm ... Le dopage des monocristaux s'effectue principalement en ajoutant les dopants sous forme d'oxydes 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. Le tableau 1.1 reporte les valeurs de k_{eff} pour les dopants usuels données dans la référence [27].

Nature du dopant	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Co^{2+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ti^{4+}
K_{eff}	1.2	1.2	1.3	0.2	0.7	1.1	0.7

TAB. 1.1: *Coefficient de distribution effectif de quelques dopants de LN*

1.3.4 Revue de différentes méthodes de mesure de composition

La détermination de la composition X_C dans le cristal est une nécessité pour la caractérisation et l'utilisation des cristaux dans des applications industrielles. La mesure précise

de la concentration en Li dans le cristal par analyses directes présente de nombreuses difficultés [8, 19]. Pour cette raison, des méthodes indirectes basées sur des changements des caractéristiques physiques des cristaux avec la variation de composition ont été utilisées. Ces méthodes sont très précises dans la détermination de X_C et sont les plus utilisées actuellement. Nous présentons donc ici, brièvement, les principales techniques de détermination de la composition des cristaux de LN :

- La composition du bain :

  La composition du cristal ne dépend pas uniquement de la composition du bain, mais est influencée par des paramètres de croissance, même si une recharge continue du bain est employée. La courbe obtenue pour une telle dépendance [28] peut être décrite par l'équation empirique suivante :

$$X_c = 48.5 + 0.3436(X_m - 48.5) - 0.02897(X_m - 48.5)^2 \tag{1.7}$$

  cette relation est valide pour $45 < X_m < 52$ mol% Li_2O, (précision 0.3 mol%).
- La mesure de la température de Curie :

  la température de Curie dépend linéairement de la composition du cristal, ainsi Bordui et col. [8] ont montré que la composition du cristal était reliée à la température de Curie par l'équation (précision 0.1 mol%) :

$$T_c = 39.064(X_c - 48.5) - 746.73 \tag{1.8}$$

  Il existe d'autres méthodes non optiques et destructives telles que la décomposition acide, l'absorption chromatographique ou la teneur en Nb par gravimétrie.

La composition dans le cristal peut être aussi déterminée de manière indirecte par des méthodes optiques non-destructives. Parmi les méthodes utilisées on peut citer :

- La méthode de diffraction des rayons X :

  Les constantes de réseau de $LiNbO_3$ montrent une diminution appréciable avec l'augmentation du contenu de Li. Récemment, des mesures de diffraction de rayons X et de neutrons dans la gamme 47-49,8 mol% Li effectuées par N. Iyi et al. [29] ont montré une diminution globale de 0,004 Å et de 0,014 Å pour les constantes a et c du réseau, respectivement. A température l'ambiante, en utilisant les données de N. Iyi [29] et le volume de cellule unité hexagonale, l'ajustement linéaire suivant peut être donné :

$$V = 334,7 - 0,3338C_{Li} \tag{1.9}$$

$$C_{Li} = 992,8 - 2,965V \tag{1.10}$$

Où V est en ^{3} et C_{Li}en mol%. La dépendance de V avec la concentration d'impuretés est beaucoup plus faible qu'avec la composition, (l'introduction de magnésium l'augmente, alors que celle de potassium induit une diminution des constantes de réseau). Les mesures exigent la taille de l'échantillon soit assez petite (moins de $1mm^3$).

- La méthode des indices de réfraction :

  Bergman et col. [30] ainsi que Schlarb et col. [31] ont montré que l'indice extraordinaire (n_e) dépend fortement de la composition. Ainsi, la mesure de l'indice de réfraction peut servir de méthode indirecte et précise de la détermination de la composition des échantillons.

- La méthode de la bérifringence :

  La dépendance de la biréfringence avec la teneur en lithium peut être approximée par : [28]

$$c_{Li} = a(\lambda) + b(\lambda)\Delta n \tag{1.11}$$

  pour λ=633nm : a=40.43 et b=-96.4.

- 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. [32] qui ont montré que la largeur à mi-hauteur Γ des raies Raman à $153cm^{-1}$ et $876cm^{-1}$ dépend linéairement de la composition du cristal étudié (précision de 0.05 mol%) :

  Pour la raie à 153 cm^{-1} :

$$X_c = 53.03 - 0.4739\Gamma \tag{1.12}$$

  Pour la raie à 876 cm^{-1} :

$$X_c = 53.29 - 0.1837\Gamma \tag{1.13}$$

  Cette méthode a été reprise au laboratoire et a permis un étalonnage de nos cristaux dits «purs» [33,34] ainsi Mme Zhang rapporte dans sa thèse [35] la relation suivante pour une longueur d'onde excitatrice $\lambda = 633nm$:

$$X_c = 51.01 - 0.196\Gamma \text{ pour la raie à } 153\ cm^{-1}$$

  La précision de cette méthode est de l'ordre de $0.03\%mol$

- La mesure du bord d'absorption UV :

  Cette méthode consiste à mesurer le bord d'absorption fondamentale UV : cette méthode largement utilisée a été proposée par Földvàri et col. [36]. Un déplacement prononcé du bord d'absorption du bleu vers l'UV apparaît lorsque le taux en Li dans le cristal (X_c). L'absorption fondamentale à 20 cm^{-1} (c.à.d pour un coefficient d'absorption α= 20 cm^{-1}) dépend de manière non linéaire de la composition, celle-ci

passe de approximativement 320 nm pour un cristal congruent et de 303 nm pour un échantillon stoechiométrique. Deux équations à titre d'exemple traduisent cette dépendance :[20]

$$\lambda_{15} = 321.9 - 1.597x - 5.745x^2 \text{ pour } \alpha = 15\ cm^{-1}$$

$$\lambda_{20} = 320.4 - 1.829x - 5.485x^2 \text{ pour } \alpha = 20\ cm^{-1}$$

la variable x représente la déviation de la composition congruente (48.38 mol%) en mol%.

Il existe d'autre méthodes pour déterminer la composition du $LiNbO_3$, telle que la mesure de la température d'accord de phase de génération de seconde harmonique, la mesure de la largeur de bande OH à $\approx 3500cm^{-1}$et la diffraction des rayons X. Pour comparer ces méthodes, le tableau donné liste des méthodes de caractérisations ainsi que leurs précisions estimées. Les méthodes présentées dans cette liste montrent de bonnes précisions mais la nature des échantillons utilisables est souvent différente. Sauf l'analyse chimique et la composition du bain, les cristaux massifs peuvent être utilisées pour d'autres méthodes, dont la spectroscopie Raman seule méthode à pouvoir être utilisée sur des substrats et des guides d'onde. Les mesures de la densité et de la température de Curie ne peuvent pas être employés pour des études d'homogénéité. Les rayons X donnent des informations sur l'inhomogénéité par la largeur des raies, mais la taille du faisceau (1mm), ne permet pas d'accéder à une bonne résolution spatiale. Pour les mesures d'absorption UV (et les autres méthodes optiques), la récupération du signal demande un " waist " du faisceau assez grand. En plus, ni les rayons X ni l'absorption UV (et les autres) ne permettent des mesures en surface et en volume (3D). Dans ces méthodes, la spectroscopie Raman permet de déterminer la composition et l'inhomogénéité du cristal en 3D avec une bonne précision et une bonne résolution spatiale et de façon non destructive

Méthode	Précision (mol%)	Précision abs.	Résolution spatiale	échantillon
Analyse chimique		0,2		Destructive
Composition du bain				
Température Curie		0,1		Massif
Densité				Massif
Diffraction rayon X		0,3-0,4	1mm	Massif
Largeur NMR,EPR	0,05	0,1-0,25		
Absorption UV	0,02	0,1	20μm	Massif
Indice de réfraction	0,05	0,1	20μm	Massif
Biréfringence	0,01	0,1	20μm	Massif
Température d'accord de phase SHG	0,01	0,1	20μm	Massif
Angle d'accord de phase SHG	0,02	0,1	20μm	Massif
Spectro Raman	0,05	0,03	0,5μm	Substrat
Vibration OH				Massif

TAB. 1.2: *Comparaison des différentes méthodes selon Wöhlecke et al*

1.4 La spectroscopie Raman du niobate de lithium

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

$$4A1(Z) + 9E(X) + 9E(Y) + 5A2 \tag{1.14}$$

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

$$\mathbf{A_{1,Z}} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix} \mathbf{E_X} = \begin{pmatrix} c & 0 & d \\ 0 & -c & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix} \mathbf{E_Y} = \begin{pmatrix} 0 & -c & 0 \\ c & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}$$

où les lettres X, Y et Z sont les directions de polarisation des modes se référant aux axes cristallographiques, tandis que les composantes du tenseur se référant au système d'axes rectangulaires sont x, y et z. On prend l'axe Z=z, (l'axe c), Y=y est parallèle à l'axe cristallographique b, X=a est à 30° de l'axe x du système rectangulaire. En spectroscopie Raman, deux configurations simples peuvent être utilisées, une configuration à angle droit ($k_i \perp k_d$), ou une configuration en rétro-diffusion (k_i antiparallèle à k_d). Les configurations peuvent être symbolisées par la notation de Porto A(α β)B, où A et B correspondent aux directions de propagation de l'onde incidente et diffusée respectivement, tandis que α et β déterminent les polarisations des champs électriques incident et diffusé. Le mode Raman activé est transverse optique (TO) ou longitudinal optique (LO) selon que sa polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction de propagation de l'onde. Par exemple, pour la configuration Z(XY)Z, le polariseur et l'analyseur sont suivant X et Y respectivement, et d'après les tenseurs Raman, les modes actifs sont les modes transverses E(TO), la propagation étant selon l'axe Z. Le tableau suivant résume toutes les configurations possibles en rétro diffusion :

Configuration	Mode associé
Y(XX)Y	$E(LO) = E(Y)$ $A_1(TO) = A(Z)$
Y(XZ)Y et Y(ZX)Y	$E(TO) = E(X)$
Y(ZZ)Y	$A_1(TO) = A(Z)$
X(YZ)X et X(ZY)X	$E(TO) = E(Y)$
X(YY)X	$E(TO) = E(Y)$ $A_1(TO) = A(Z)$
X(ZZ)X	$A_1(TO) = A(Z)$
Z(XX)Z	$E(TO) = E(Y)$ $A_1(LO) = A(Z)$
Z(YY)Z	$E(TO) = E(Y)$ $A_1(LO) = A(Z)$
Z(XY)Z et Z(YX)Z	$E(TO) = E(X)$

TAB. 1.3: *Configurations des modes E et A_1*

1.5 L'absorption optique

1.5.1 L'absorption UV intrinsèque

La position en longueur d'onde de l'absorption fondamentale UV est une méthode sensible pour déterminer la composition des cristaux LN [36]. L'absorption UV augmente sensiblement quand la composition du cristal varie de la stoechiométrie à la congruence (voir fig. 1.9 et 1.10). Pour un coefficient d'absorption de 20 cm-1, Földvari et al ont trouvé que l'absorption fondamentale est située à 320nm pour un échantillon congruent 35 et à 303nm pour un échantillon stoechiométrique [4]. Il existe un grand décalage vers l'UV dans les cristaux préparés par la méthode de VTE ou dans un bain dopé par le potassium [37].

1.5.2 Absorption due aux défauts intrinsèques

Les critaux de LN pur sont transparents de 0,4 à 4 μm [38]. La figure 1.11 présente la courbe de transmission d'un échantillon pur non traité de LN. Des défauts intrinsèques dans le matériau dûs aux variations de composition ou aux traitements de réduction peuvent être introduits dans le LN. L'absorption optique dûe à ces défauts est caractérisée par l'apparition de plusieurs bandes : une bande centrée vers 2.5-3eV due à l'absorption de O^{2-} observée par Schirmer dans le LN dopé Mg depuis 1976 [39]. On peut aussi voir une bande d'absorption à environ 2,5eV [22]dans le LN stochiométrique réduit. Celle-ci

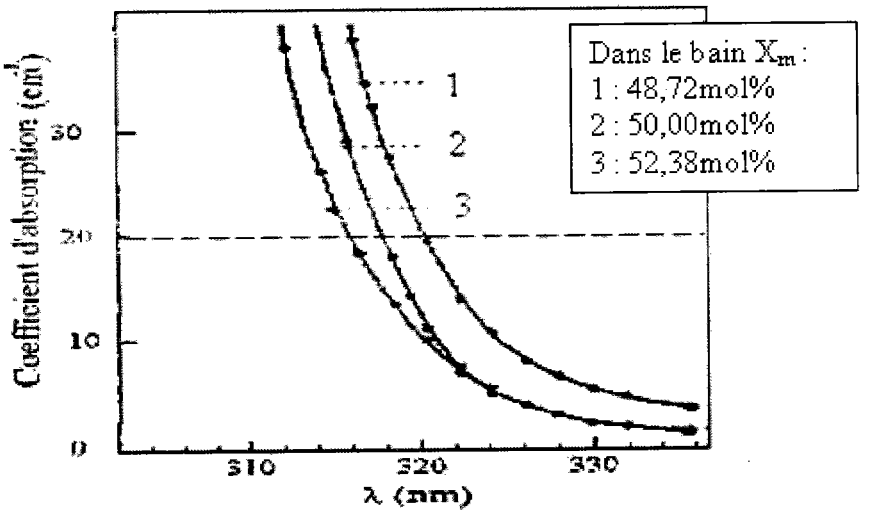


FIG. 1.9: *Absorption optique fondamentale des échantillons de compositions différentes d'après Földvari et al. [36] 1 :Xc=48,57mol% ;2 :Xc=48,95mol% ;3 :Xc=49,40mol%*

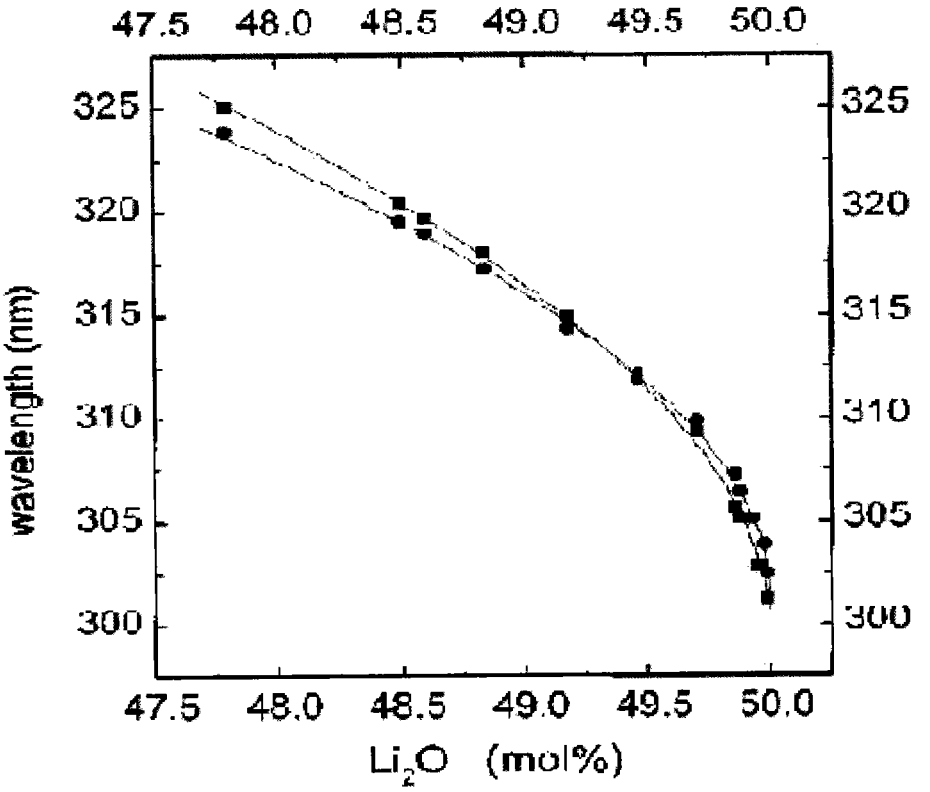


FIG. 1.10: *La bande d'absorption fondamentale de $LiNbO_3$ à T=22°C et α=20 cm^{-1} en fonction de la composition x_c de cristal. Les carrés et cercles indiquent les valeurs mesurées en polarisation extraordinaire et ordinaire respectivement (D'après Kovacs et al).*

est due à l'absorption du bipolaron. La dissociation du bipolaron donne naissance à deux bandes : une bande centrée dans le proche infrarouge, à environ 775nm (1,6eV), attribuée au petit polaron lié du LN. La deuxième bande est attribuée au polaron libre, centrée vers 1 eV (1200 nm). Ces bandes vont être analysées et discutées en détail dans le chapitre 2.

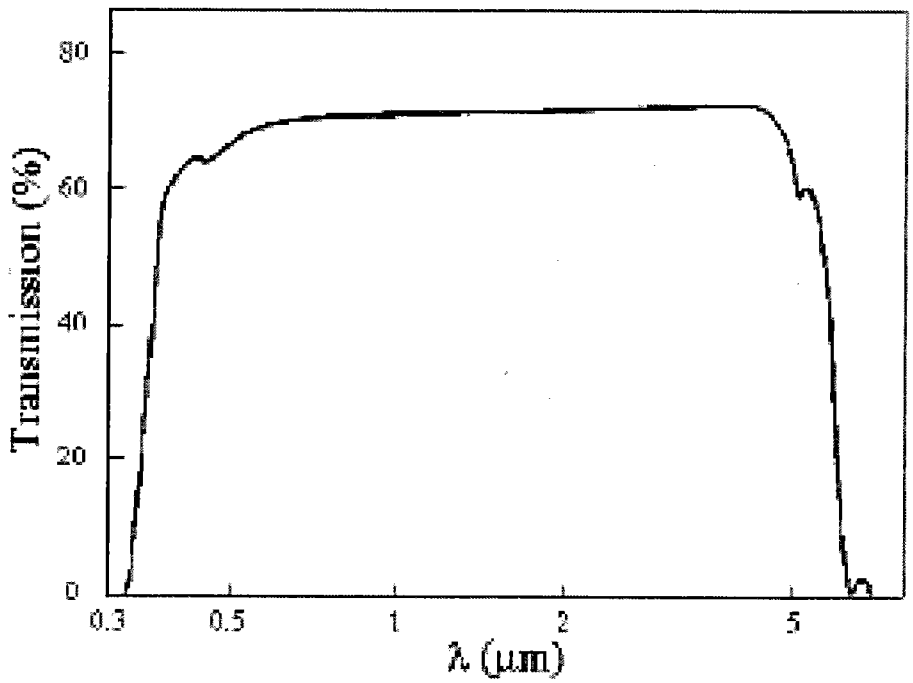


FIG. 1.11: *Transmission optique d'un cristal de LN pur*

Il existe des bandes d'absorption additionnelles dues aux impuretés. Parmi celles-ci, on s'intéresse particulièrement à celle du dopage au fer et au titane.

1.5.3 Caractérisation du LN dopé fer

L'effet photoréfractif dans $LiNbO_3$ est très sensible à la concentration du fer. Seuls sont observés les états de charge Fe^{2+} et Fe^{3+} dans $LiNbO_3$, d'après les mesures de spectroscopie Mössbauer [40]. La bande d'absorption de Fe^{2+} est trouvée à 482nm (2.57eV), c'est-à-dire assez proche de la la bande du bipolaron. La section efficace d'absorption est déterminée à partir de la relation entre la concentration des centres Fe^{2+} ,mesurée par la spectroscopie Mössbauer, et le spectre d'absorption. A λ=477nm la section efficace d'absorption du fer σ_{477nm} est de $4.63 \times 10^{-18} cm^2$ [41].

1.5.3.1 Localisation des sites de Fe^{2+} et Fe^{3+}

Le fer est présent dans les cristaux de LN uniquement sous deux états : Fe^{2+} ou Fe^{3+} [41,42]. Le site préférentiel de Fe^{3+} peut être déterminé par la résonance paramagnétique électronique (RPE). La RPE concerne l'étude de l'interaction d'un champ magnétique crée au laboratoire avec les moments magnétiques des électrons eux-mêmes. Ceux-ci sont de deux natures différentes : moment orbital provenant de la rotation de l'électron autour du noyau et moment de spin représentant la rotation de l'électron sur lui-même. La RPE permet d'étudier les ions et les molécules qui contiennent des électrons non appariés, elle permet aussi de mettre en évidence l'apparition ou la disparition d'électrons non appariés lors de réactions (exemple : irradiation, réactions chimiques, électrochimiques...). La technique RPE consiste à observer les phénomènes de résonance des spins électroniques. On va chercher à détecter l'absorption d'énergie des moments magnétiques à la résonance.

La figure 1.12 montre les spectres RPE de LN congruent et LN quasi-stoechiométrique obtenus par T. Volk et M. Wöhlecke [43]. On observe un spectre asymétrique de Fe^{3+}dans LN congruent alors que pour LN 6K (stoechiométrique) le spectre est symétrique. La symétrie de Fe^{3+} dans LN stoechiométrique correspond à un champ non perturbé dans le cristal (symétrie C_3) au niveau du site de Fe^{3+} [43]. Pour les cristaux non stoechiométriques le champ est perturbé par les défauts environnants entraînant une réduction de la symétrie de C_3 à C_1, ce qui provoque l'apparition d'autres raies et la modification du spectre observé.

M.G. Clark [44] a montré que dans LN congruent les ions Fe^{2+}et Fe^{3+} sont situés sur des sites Li. (technique RPE).

Schirmer et col. [44] ont observé que pour LN stoechiométrique les ions Fe^{3+} occupent des sites niobium.

La spectroscopie Mössbauer est de plus une méthode efficace pour déterminer la valence du fer. On peut déduire des spectres Mössbauer le taux $[Fe^{2+}]/[\ Fe^{3+}]$. Selon E. Krätzig et O.F. Schirmer [42], les faibles largeurs des raies montrent qu'il n'y a qu'un seul site pour le fer dans le réseau. Le passage de Fe^{2+} à Fe^{3+} et vice-versa par excitations optiques requiert le même site d'accepteurs pour Fe^{2+} et Fe^{3+}.

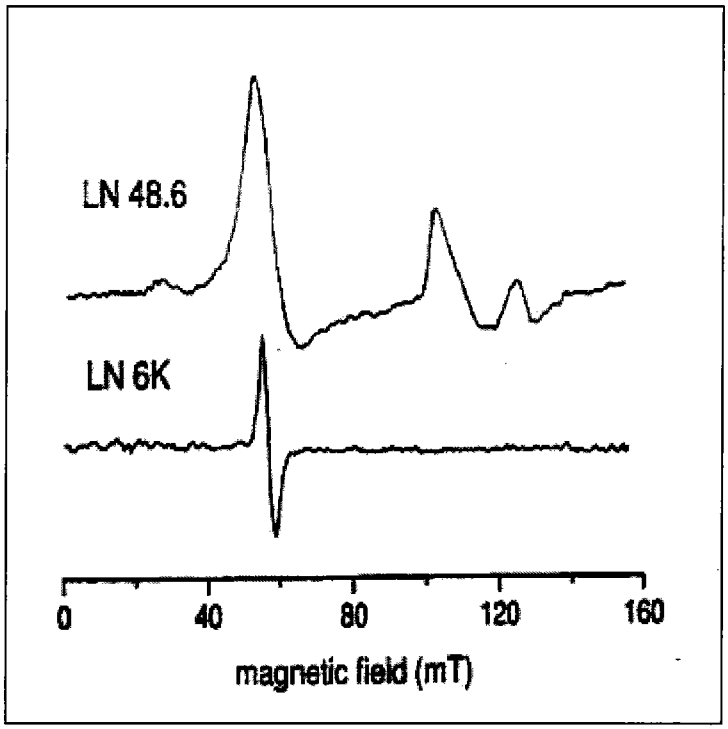


FIG. 1.12: *Spectre RPE à champ faible de LN congruent et stoechiométrique.*

1.5.3.2 Effets de traitements thermiques sur Fe^{2+} et Fe^{3+}

L'état de valence du fer dans LN peut être fortement influencé par des traitements thermiques appropriés. Le recuit d'un cristal de LN :Fe sous atmosphère d'oxygène, à des températures proches de 1000°C pendant plusieurs heures a tendance à oxyder les ions Fe^{2+} qui deviennent Fe^{3+}. Cette observation est valable pour d'autres impuretés comme par exemple Cu^{+}/Cu^{2+}.

Le recuit d'un échantillon de LN sous atmosphère réductrice ou sous argon a tendance au contraire à réduire les ions Fe^{3+} en Fe^{2+}. E. Krätzig et col. [42] par exemple ont observé une intensification de la raie attribuée à Fe^{2+} avec la durée du recuit ce qui correspond à une baisse de la concentration de Fe^{3+} et une hausse de la concentration en Fe^{2+} dans le cristal.

On observe également une modification des spectres d'absorption dans le visible dans le cas de recuit de cristaux de LN :Fe. La figure 1.13 montre les spectres d'absorption d'un cristal de LN dopé fer (342 wt. ppm) réduit sous argon. Le faible pic à 1.1 eV correspond à la transition $^5A-^5E$ de l'ion Fe^{2+}. La raie à 2.6 eV correspond à la transition $Fe^{2+}-Nb^{5+}$ et à partir de 3.1 eV il y a transfert de l'orbitale π de l'oxygène vers Fe^{3+} (O^{2-} - Fe^{3+}). La figure 1.13 montre également la différence d'absorption entre un même cristal

de LN :Fe (342 wt.ppm) réduit et oxydé. On voit donc bien qu'après un traitement sous

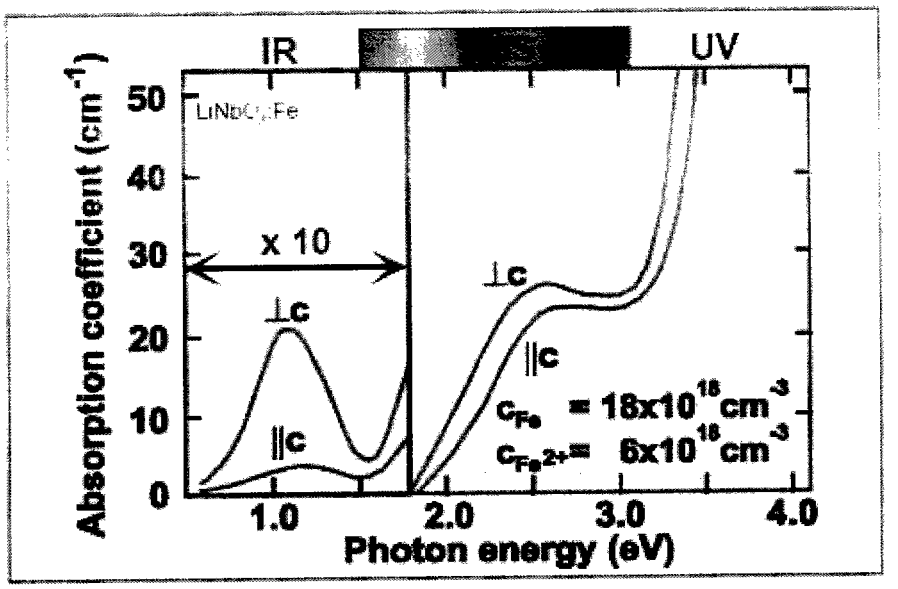


FIG. 1.13: *Spectre d'absorption optique pour LN :Fe (342wt.ppm) réduit*

atmosphère réductrice les raies associées à Fe^{2+} s'intensifient alors que celles associées à Fe^{3+} diminuent.

1.5.4 Caractérisation du LN :Ti

Le dopage du niobate de lithium avec du TiO_2 mène à la redistribution des ions dans la structure du cristal. Glass et al. [45] ont montré que seuls sont observés les états de charge Ti^{3+} et Ti^{4+} dans $LiNbO_3 : Ti$. L'illumination du LN :Ti à T=20K provoque un transfert d'électron entre le site Ti^{3+} et le site ${Nb_{Li}}^{5+}$ pour donner un polaron ${Nb_{Li}}^{4+}$ [46] :

$$Ti^{3+} + {Nb_{Li}}^{5+} \leftrightarrow {Nb_{Li}}^{4+} + Ti^{4+}. \tag{1.15}$$

Des mesures RPE ont montré [46] (voir figure 1.14), qu'après une illumination avec une lampe Xénon, une diminution de Ti^{3+} et une augmentation de Nb_{Li}^{4+} ; ceci montre la photo-ionisation des ions 3d dans le LN.

La figure1.14 montre le spectre d'absorption et sa dépendance en température. Une large bande d'absorption de Ti^{3+} est centrée vers 580 nm. Cette bande diminue en augmentant la température ; et en même temps une bande vers 760nm croît. Cela nous permet de conclure que la diminution de la première bande est due à un transfert électronique diminuant la concentration des centres optiques.

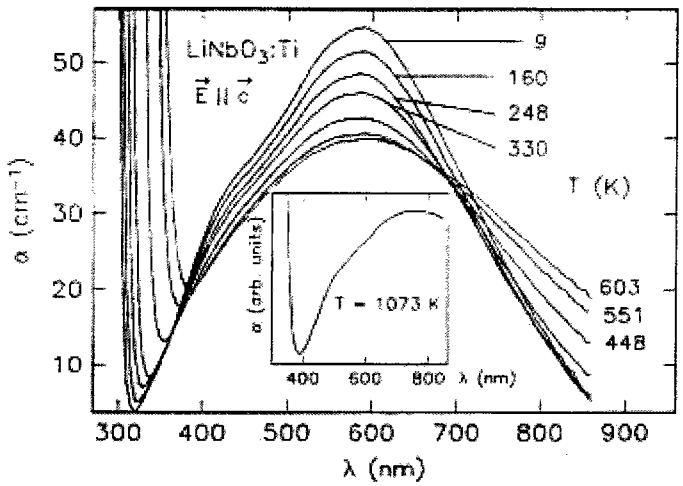


FIG. 1.14: *Absorption du LN :TI en fonction de la température (D'après Thiemann et al. [46]).*

On détermine la différence d'énergie entre les niveaux $Ti^{4+/3+}$ et ${Nb_{Li}}^{5+/4+}$ en exploitant la figure 1.14. La loi d'action de masse du système d'échange considéré est donnée par :

$$\frac{[Ti^{4+}][{Nb_{Li}}^{4+}]}{[Ti^{3+}][{Nb_{Li}}^{5+}]} = exp(-\Delta E/k_B T)exp(-\Delta S/k_B) \tag{1.16}$$

avec ΔE l'énergie cinétique, k_B la constante de Boltzmann et ΔS l'entropie du système. Comme la dégénérescence des niveaux Ti^{3+} et ${Nb_{Li}}^{4+}$ est la même, la variation d'entropie est nulle :$exp(-\Delta S/k_B) = 1$. A partir de l'équation 1.16, on peut déterminer la concentration $[{Nb_{Li}}^{4+}]$ en fonction de $\Delta E/k_B T$. La pente de la courbe trouvée donne l'énergie d'ionisation entre les deux niveaux d'énergie. Thiemann et al. [46] ont trouvé que $\Delta E = 0.11eV$. Notons qu'autour de 10 K, une variation de température peut induire une diminution de l'absorption de Ti^{3+} tandis que une augmentation de ${Nb_{Li}}^{4+}$ ne peut pas être observée. Si c'est le cas, on peut dire que d'autres niveaux entre les niveaux de $Ti^{4+/3+}$ et ${Nb_{Li}}^{5+/4+}$ sont sollicités. De tels niveaux intermédiaires ne peuvent pas affecter par la détermination de l'énergie d'ionisation de Ti^{3+}.

Bien que les études des échantillons dopés fer sont très importantes pour l'étude des effets photoréfractifs et les applications holographiques, les études des échantillons dopés titanes sont aussi importantes pour la maîtrise du processus de diffusion du titane et donc de ce fait les propriétés des guides d'onde diffusés titane par exemple dans les modulateurs électro-optiques pour les communications à haut-débit.

1.6 Conclusion

Ce chapitre nous a permis de rappeler les différentes méthodes de croissance des cristaux de LN. La structure cristalline de LN n'est jamais caractérisée par sa structure idéale car elle présente des défauts intrinsèques comme par exemple la présence d'ions niobium en site lithium, mais également des impuretés extrinsèques telles que le fer ou le titane. Différentes études antérieures sur ces impuretés ont été présentées ici et vont nous permettre de caractériser nos cristaux par la suite. Nous nous intéressons en particulier au rôle important du polaron sur les propriétés optiques que nous décrirons au cours du chapitre suivant.

2

Polarons et bipolarons

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter la notion d'autopiégeage ou de "'self-trapping"' et quelques généralités sur la physique de polarons avant d'aborder le cas des polarons dans le niobate de lithium.

2.2 Généralités

2.2.1 Concept du porteur autopiégé

Les états de bandes d'un cristal sont des états électroniques collectifs déterminés par le seul potentiel périodique des ions, potentiel supposé fixe et indépendant de la position des électrons. Pourtant, les états électroniques ne sont jamais totalement découplés des états de vibration du réseau. Il existe toujours un couplage plus ou moins fort entre les

électrons et les phonons. Dans les métaux et dans les semi-conducteurs, ce couplage n'est en général qu'une faible perturbation, qui ne fait que diffuser l'électron (ou le trou) d'un état de bande vers un autre, sans modifier l'énergie de ces états de manière considérable. Ce couplage est l'une des causes des relaxations électroniques, c'est-à-dire du phénomène de résistivité. Par contre dans les isolants, le couplage électron-phonon ne peut plus, en général, être considéré comme une petite perturbation vis-à-vis des énergies électroniques. S'il est suffisamment fort, il peut déboucher sur un processus coopératif dans lequel le porteur de charge parvient, en déformant le réseau dans son voisinage, à se créer son propre puits de potentiel dans lequel il reste confiné.

C'est le concept de l'électron auto-piégé au polaron, introduit par Landau en 1933 pour expliquer les propriétés optiques des halogénures alcalins [47]. Le polaron désigne un porteur de charge occupant un état localisé dont le puits de potentiel est produit par le déplacement des atomes à partir de leur position d'équilibre en absence du porteur. Avec l'absorption de la radiation, ce porteur auto-piégé peut être excité en dehors du puits de potentiel qui l'abrite. Ainsi, les absorptions que Landau a tenté d'expliquer par des porteurs auto-piégés sont attribuées à des bandes de défauts ou à des centres colorés.

La dénomination *"'polaron"'* provient des propriétés polarisantes de cette quasiparticule. L'auto-piégeage sous-entend en principe que la déformation de réseau est créée par la localisation du porteur de charge lui-même : si ce dernier se déplace, la déformation de réseau l'accompagne.

2.2.2 Grand polaron, petit polaron, bipolaron

Il existe plusieurs types de polarons :

- Le polaron diélectrique est composé du porteur responsable de la déformation et de la structure du réseau(2.1) Si la déformation s'étend sur un grand nombre de mailles du réseau, on parle de *grand polaron.* Le réseau peut alors être traité comme un continuum. Si la déformation de réseau est fortement localisée, on parle de *petit polaron.*
- Au lieu d'avoir un seul électron piègé, on peut avoir deux électrons excédentaires qui ont des spins antiparallèles, l'ensemble forme un *bipolaron*(2.3).

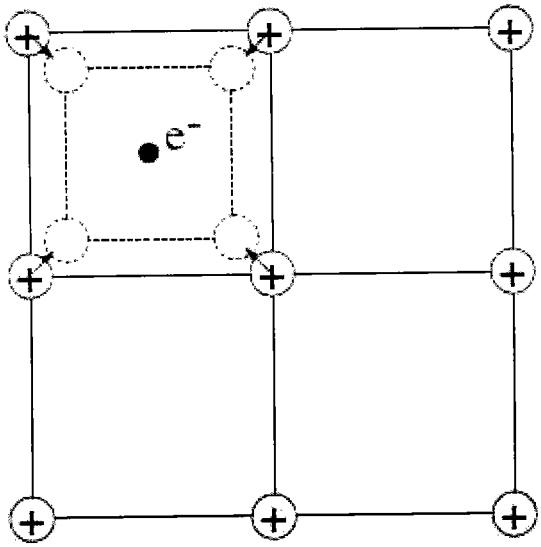


FIG. 2.1: *Polaron diélectrique*

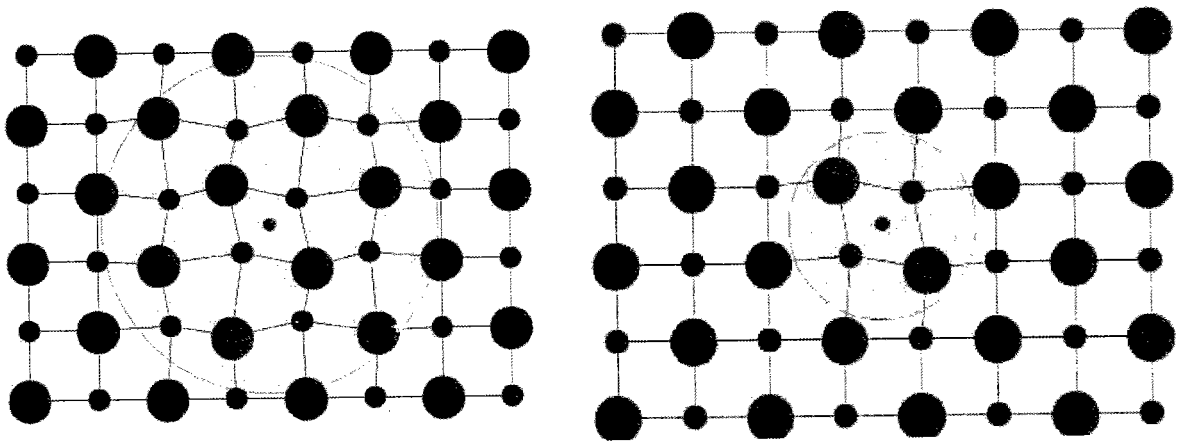


FIG. 2.2: *Grand polaron (à gauche) et petit polaron (à droite)*

2.2.3 Formation du polaron

Dans un cristal parfait, les états de bandes (états de valence ou états de conduction) sont des états électroniques collectifs déterminés par le seul potentiel périodique des ions, potentiel supposé fixe et indépendant de la position des électrons. Ces états de bandes sont calculés théoriquement dans l'approximation adiabatique de Born-Oppenheimer, qui suppose que le gaz d'électrons et le réseau ionique, bien qu'interagissant par des forces électrostatiques, forment deux systèmes thermodynamiques indépendants, qui n'échangent pas de chaleur.

Le polaron au repos peut encore être étudié en utilisant cette approximation. Qualitativement, les différents types d'autopiégeage dépendent de la portée de l'interaction électron-réseau (d'après Förlich (1954)). Un porteur avec une interaction électron-réseau

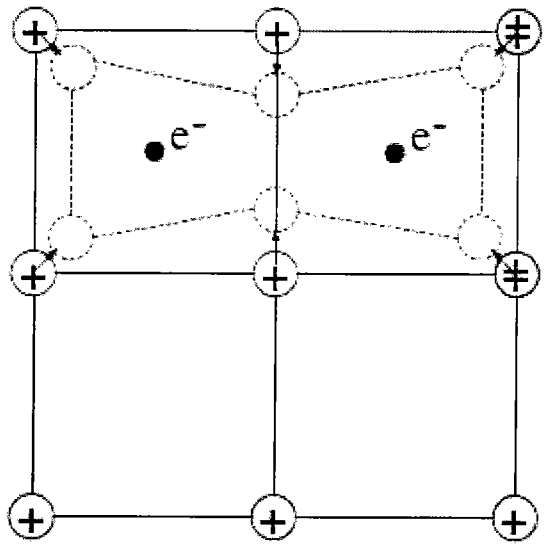


FIG. 2.3: *Bipolaron*

à longue portée [48] est souvent auto-piégé [49,50,51]. L'extension spatiale de l'état auto-piégé diminue quand augmente la force de l'interaction électron-réseau. La relation entre le rayon du polaron et l'énergie d'auto-piégeage devient plus simple si le rayon du polaron R est exprimé en fonction du r_P avec $r_P \equiv \frac{1}{2}(\pi/6N)^{1/3}$ où N est le nombre de sites du réseau par unité de volume [49]. R, alors, peut être exprimé comme le rapport entre T l'énergie cinétique du porteur électronique et V_0 l'énergie de potentiel : $R \approx \frac{T}{V_0}$.

Dans le modèle de Fröhlich, $V_0 \approx \frac{e^2}{2a}\beta$ où e est la charge élémentaire, $\beta \approx (1/\epsilon_\infty - 1/\epsilon_0)$ avec ϵ_∞ la constante diélectrique à hautes fréquences et ϵ_0 la constante diélectrique statique.

Quand $T >> V_0$, le polaron formé est appelé "*grand polaron*". Le terme 'grand' signifie que la déformation s'étend sur un grand nombre de mailles de réseau (voir figure 2.2.2).

Aussi,on ne peut avoir un auto-piégeage dans une interaction électron-réseau à courte distance que si celle-ci est suffisamment forte [50,51,52,53]. Sinon, le porteur reste libre. La formation du "*petit polaron*" aura lieu dans le cas d'une interaction courte distance suffisament forte. Plus précisément, il faut que le minimum de l'énergie électronique du porteur due au commencement de l'auto-piégeage E_{st} soit supérieur à l'énergie cinétique du porteur électronique T. Autrement dit, avec une interaction de courte portée, l'état auto-piégé sera concentré dans un site *unique* pour former un *petit* polaron. C'est la portée de l'interaction qui détermine si un petit ou un grand polaron se forme : un grand polaron se forme si la composante d'interaction de longue portée pré-domine par contre le petit polaron se forme quand la composante d'interaction de courte portée pré-domine.

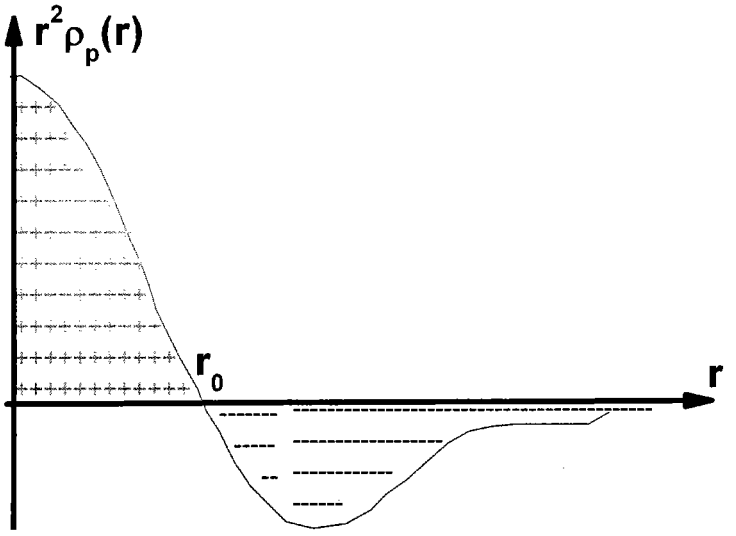


FIG. 2.4: Densité de charges de polarisation (dans l'approximation sphérique pour un milieu 3D)

En effet, le porteur de charge polarise et déforme le réseau dans son proche environnement. La densité de charges de polarisation $\rho_p^{(r)}$ (supposé de charge $-e$) aura l'allure suivante (dans l'approximation sphérique pour un milieu 3D) :

La polarisation du réseau résulte de l'attraction qu'exerce le porteur sur les charges de signe opposé et de la répulsion qu'il exerce sur les charges de même signe. L'énergie d'interaction coulombienne globale est évidemment négative.

la déformation qui accompagne la polarisation coûte en revanche de l'énergie élastique. La formation du polaron est possible si l'énergie gagnée par la polarisation l'emporte sur l'énergie de déformation. Le rayon r_0 du graphe définit probablement le rayon physique du polaron. Le rayon normalisé (sans dimension) serait $R \equiv r_0/r_p$ (r_p désignant la distance entre sites premiers voisins.

Un processus analogue peut se produire pour deux porteurs de même signe confinés dans un potentiel d'auto-piégeage commun : on obtient alors un bipolaron [54, 55]. Pour mieux modéliser la formation des polarons, D. Emin [56], en 1993, a utilisé l'énergie adiabatique du polaron E(R). Celle-ci est la somme de deux contributions. La première est associée à l'énergie de confinement des porteurs dans une région de rayon R. Elle dépend de l'énergie cinétique T. La deuxième contribution comporte trois termes qui dépendent de l'intéraction électron-réseau :

$$E(R) = \frac{T}{2R^2} - \left[\frac{U\beta}{2R} + \frac{E_b}{R^d} + \frac{E_{s-l}}{R^2}\right] \tag{2.1}$$

Le premier terme, où figure β provient de l'interaction longue portée (Fröhlich)avec U

l'énergie coulombienne ($\approx e^2/r_P$). Le deuxième terme désigne l'interaction de courte portée, proportionelle à l'énergie de liaison du petit polaron E_b et avec d la dimensionnalité du système (pour un milieu tridimensionnel $d = 3$, pour une charge confiné dans une chaîne linéaire $d = 1$ et pour une charge polaronique confinée dans un plan $d = 2$). Le dernier terme E_{s-l} représente un terme croisé pour les interactions de longue et de courte portée. On peut écrire l'équation précédente sous la forme suivante :

$$E(R) = \frac{T}{2R^2} - \left[\frac{L}{2R} + \frac{K}{R^d} + \frac{M}{R^2}\right] \tag{2.2}$$

La taille du polaron dépend de la valeur de R qui est déterminée par la minimisation de l'équation ci-dessus. En effet, le terme dominant détermine alors l'expansion de la distorsion de la maille, donc s'il s'agit d'un grand ou d'un petit polaron. Pour le petit Polaron c'est le deuxième terme qui domine alors pour le grand polaron c'est le premier terme qui domine. Dans la figure 2.5 l'énergie est représentée en fonction du rayon R. On peut constater que le grand polaron possède un rayon R_{GP} fini qui se trouve dans le minimum de la courbe supérieure. La solution pour le rayon du petit polaron converge vers zéro, c-à-d. qu'il se limite justement à la plus petite distance de sorte que le rayon du polaron est égal à r_P.

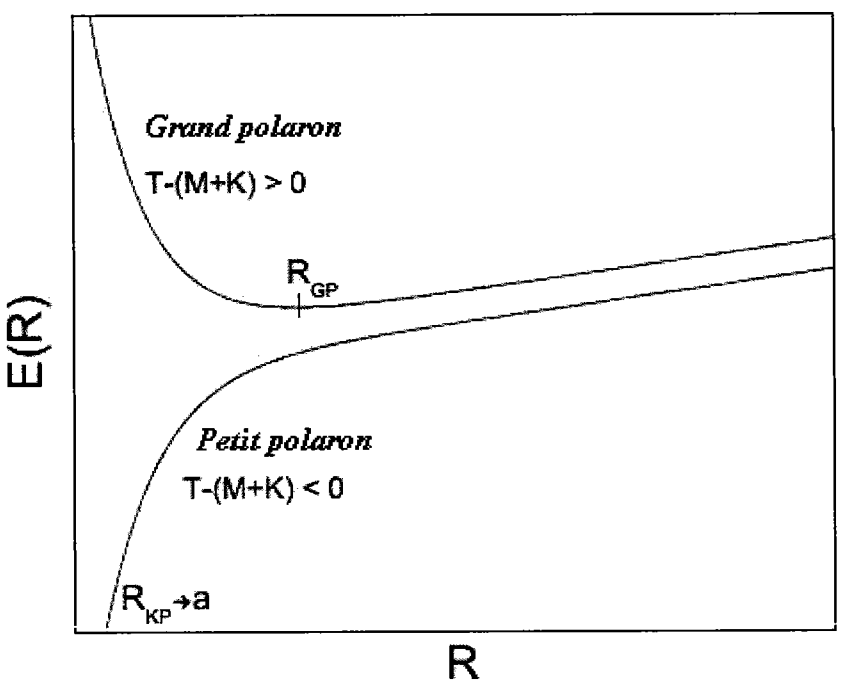


FIG. 2.5: *L'énergie du polaron en fonction de son rayon*

Pour la formation d'un bipolaron, la charge est multipliée par 2, ce qui engendre trois

effets. Le premier est le fait que l'énergie de confinement est doublée, le deuxième est que l'énergie d'interaction électron-réseau est quadruplée ce qui favoriserait la formation du bipolaron. Le troisième effet, antagoniste des deux précédentes, est le fait que les deux électrons du bipolaron se repoussent par interaction coulombienne.

Dans le modèle standard du polaron de H. Fröhlich [48], un électron de conduction en mouvement lent dans un cristal polaire est supposé interagir, par l'intermédiaire de son champ de Coulomb, avec les phonons optiques longitudinaux, qui sont les quanta des ondes de polarisation du réseau cristallin. La force de couplage entre les électrons et les phonons LO est mesurée par la constante de couplage de Fröhlich, définie par l'équation suivante :

$$\alpha = -\frac{e^2\beta}{2R\hbar\omega_{LO}} \tag{2.3}$$

où β, est la constante diélectrique effective, e est la charge d'électron, ω_{LO} est l'énergie du phonon LO et R est le rayon du polaron, définie par :

$$R = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\omega_{LO}}} \tag{2.4}$$

avec m^* la masse effective du polaron et qui dépend de l'énergie du polaron et de son vecteur d'onde. La masse effective est définie par :

$$m^* = m_e(1 + \frac{\alpha}{6}) \tag{2.5}$$

avec m_e la masse de l'électron.

Lors de l'insertion d'une charge en excès dans un solide, le porteur errera sans être auto-piégé jusqu'à ce que les atomes qu'ils l'entourent subissent des déplacements assez grands hors de leurs positions équilibres. Le porteur est alors auto-piégé, et le système peut relaxer pour former un petit polaron. Le temps, nécessaire pour que s'établissent ces déplacements atomiques requis pour la formation du petit polaron est appelé délai d'auto-piégeage. Si la formation du petit polaron s'effectue sur un défaut ou une impureté, ce délai se nomme délai de capture.

Dans le cas où le polaron se déplace en sautant de site en site, sa mobilité d'entraînement μ_p est relie à son coefficient de diffusion D_p par la relation d'Einstein :

$$\mu_p = \frac{ea^2}{K_BT}p \tag{2.6}$$

avec a le paramètre cristallin, p la probabilité de saut par unité de temps et qui dépend de la température. Jones et March [57] ont établi l'expression suivante pour p :

$$p = \frac{J^2}{\hbar}(\frac{\pi}{4K_BTU})^{1/2}e^{-U/K_BT} \tag{2.7}$$

avec U l'énergie d'activation du saut, J intégrale de transfert entre deux sites voisins considérée comme une constante (aux limites de bande, J est reliée à la masse effective m^* avec $m^* = \hbar^2 \ / \ 2 \ J \ a^2$).

A partir de ces deux équations, on peut déduire la loi suivante pour la mobilité du polaron en fonction de la température T :

$$\mu_p \propto T^{-3/2}e^{-U/K_BT} \tag{2.8}$$

Cette mobilité suppose un déplacement "classique" du polaron par saut de site en site du fait de l'agitation thermique. Elle est valable pour les hautes températures ou les températures intermédiaires. Ce pendant cette approche n'est plus valable pour les basses températures. Si la densité de sites polaroniques est grande, on a un fort recouvrement entre deux sites adjacents et ce recouvrement donne naissance à une bande polaronique dans la bande interdite. On trouve alors à basse température une mobilité de bande qui, en l'absence de défauts et d'impuretés, est limitée par l'interaction polaron phonon, comme pour les porteurs libres. A noter que les niveaux d'énergie de cette bande n'existent pas intrinsèquement dans le matériau à la différence de ceux créées par une impureté ou un défaut intrinsèque. Dans le cas du polaron, c'est la présence de l'électron lui même qui crée ce niveau énergétique.

2.3 Polarons dans le niobate de lithium

2.3.1 Polarons et bipolarons

2.3.1.1 Polarons libres

Dans LN comme dans de nombreux oxydes métalliques, les liaisons covalentes ont un assez fort caractère ionique, les atomes de métal cédant des électrons aux atomes d'oxygène. Les électrons de valence occupent donc essentiellement les orbitales 2p de l'oxygène. Le caractère covalent ne se trouvant que dans les liaisons *Nb-O*, la bande de conduction du LN est construite essentiellement sur les orbitales *5d* du niobium.

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

L'existence de trous auto-piégés sur les orbitales *2p* de l'oxygène (défauts notés O^-) est également possible. La présence d'une bande d'absorption attribuée aux trous auto-piégés a été signalée dans les matériaux LN irradiés par des électrons ou par des rayons X à basse température [58].

Plus récemment, des travaux récents menés par P. Herth et al [59] ont mis en évidence l'existence des polarons trous en excitant le niobate du lithium non dopé avec des pulses UV. On remarque alors l'apparition d'une bande d'absorption dans le domaine bleu-vert. On pense que ce polaron trou est piégé dans un ion d'oxygène à côté d'une lacune de lithium.

Dhar et al. (en 1990) [60] ont pu estimer le rayon du polaron dans le système $LiNbO_3$ à partir des mesures électriques sur un échantillon fortement réduit (de couleur noir foncé). La valeur trouvée est égale à 0,8 Å, qui est beaucoup plus petite que la distance inter-atomique (a= 3,76 Å). La valeur expérimentale de l'intégrale de transfert d'électron, J = 0,035 eV, est sensiblement inférieure à 4U (avec U = 0,4 eV, l'énergie d'activation du saut) [61]. Ceci satisfait les critères de formation pour le petit polaron [49]. Sur la base des paramètres ci-dessus, nous concluons que le système $LiNbO_3$ est prédisposé à la formation de petit polaron.

Les expériences de B. Faust et al [62] sur le $LiNbO_3$ réduit et dopé avec 6 *mol%* MgO ou avec 7,25 *mol%* Zn ont montré l'existence une bande d'absorption centrée à 1 eV (1250 nm). Ils ont attribué cette bande aux polarons libres. En revanche, cette bande d'absorption IR n'est jamais visible dans le LN congruent, même après une forte réduction chimique. En lieu et place, on observe une bande intrinsèque centrée vers 500 nm qui, à haute température, s'estompe peu à peu au profit d'une autre bande centrée vers 780 nm. Ces bandes, évidemment dues à la présence de défauts intrinsèques, sont attribuées respectivement au bipolaron et au polaron simple liés à l'antisite Nb_{Li} (voir section suivante).

Bogomolov et al [63] ont proposé un modèle simple sur les polarons libres en relation directe avec les propriétés optiques et électrique du transport. L'énergie d'interaction charge-réseau peut être décrite par $E_{int} = -Fq$ avec q la coordonnée normale de distortion du réseau et F la force exercée par la charge sur le réseau. Si on ajoute à cette énergie un terme d'énergie élastique $E_{elast} = \frac{1}{2}Kq^2$, on trouve une énergie de stabilisation E_p donnée par $E_p(q_{min}) = -\frac{F^2}{2K}$. En choisissant deux sites équivalents 1 et 2, l'énergie totale de ce

système est :

$$E_{tot} = E_1 + E_2 = \frac{K}{2}({q_1}^2 + {q_2}^2) - F(n_1 q_1 + n_2 q_2) \tag{2.9}$$

avec $n_1 = 1$, $n_2 = 0$ si la charge est sur le site 1 ; $n_1 = 0$, $n_2 = 1$ si la charge est sur le site 2. Si on introduit les coordonnées $q = q_1 - q_2$ et $Q = q_1 + q_2$ et si on considère qu'on a toujours $n_1 + n_2 = 1$, l'énergie totale devient alors :

$$E_{tot} = \frac{K}{4}(q^2 + Q^2) - (n_1 - n_2)\frac{F}{2}q - \frac{F}{2}Q \tag{2.10}$$

Les termes contenant Q ne changent pas si on considère que le transfert de charge d'un site 1 à un site 2, on arrive donc à :

$$E_1 = \frac{K}{4}q^2 - \frac{F}{2}q \tag{2.11}$$

et

$$E_2 = \frac{K}{4}q^2 + \frac{F}{2}q \tag{2.12}$$

pour $n_1 = 1$ ou $n_2 = 1$. Comme on le voit sur la figure 2.6, le transport, activé thermi-

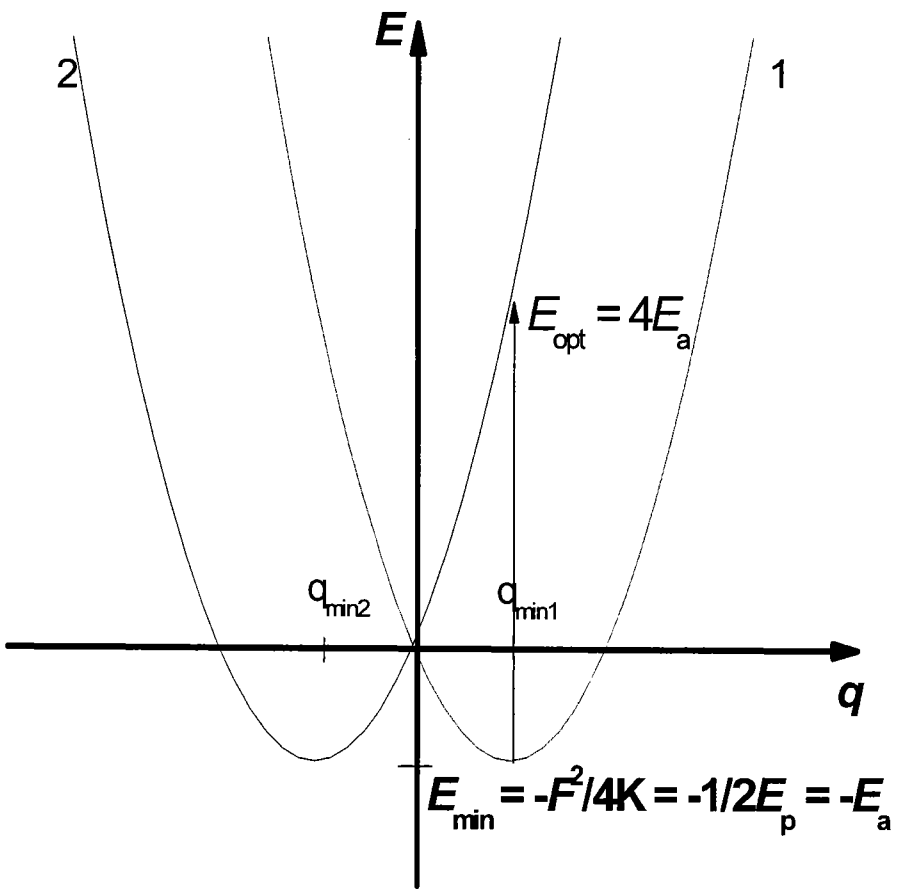


FIG. 2.6: *Modèle d'énergie du polaron*

quement à basses fréquences, se produit au dessus de la barrière à $q = 0$. Son amplitude

est $E_a = E_p/2$. Dans le domaines des fréquences optique, un transfert d'énergie est envisageable avec une bande d'absorption c centrée à $E_{opt} = 2E_p$ avec une largeur d'environ 1 eV [22, 62]. Pour un polaron, l'énergie de piégeage E_d peut être soustraite de l'énergie du premier site. Ceci mène à une augmentation de l'énergie optique à $2E_p + E_d$. Par conséquent, la barrière d'énergie aura une amplitude majorée de $\approx E_d/2$ [64]

2.3.1.2 Polarons et bipolarons liés à l'antisite

D'après Schirmer [58], les antisites niobium seraient des sites préférentiels de piégeage pour les électrons. A l'équilibre thermodynamique à température ambiante, le cristal de LN contiendrait donc davantage de polarons en antisite, notés $Nb_{Li}{}^{4+}$ (ou bien $Nb_{Li}{}^{3.}$ en notation de Kröger-Vink), que de polarons en site normal, notés $Nb_{Nb}{}^{4+}$ (ou bien Nb_{Nb} en notation de Kröger-Vink). A basse température et jusqu'aux environs de 350 ou 400 K, la plupart des électrons excédentaires sont piégés deux par deux, avec des spins opposés, constituant des liaisons entre deux ions Nb premiers voisins, et formant ainsi des bipolarons(voir figure 2.7) $Nb_{Li}{}^{4+}$-$Nb_{Nb}{}^{4+}$ [58]. Plusieurs arguments théoriques et expérimentaux soutiennent cette affirmation [65,66]. En effet, dans le matériau congruent chimiquement réduit, la bande d'absorption centrée à 530 nm est associée à un défaut diamagnétique qui ne donne pas de signal RPE (donc ne pouvant pas consister en un seul électron piégé). En plus, sous une intensité lumineuse suffisante, ce défaut devient paramagnétique (et donne un signal RPE) et provoque une absorption photo induite centrée vers 780 nm. De même, l'excitation thermique de ce défaut engendre l'apparition d'une bande d'absorption à 780 nm au profit de la première bande, à laquelle est associée une forte signature RPE caractéristique du défaut paramagnétique Nb_{Li}^{4+} [58]. Enfin, l'étude de la décroissance temporelle de la bande d'absorption photo-induite montre une cinétique de deuxième ordre synonyme de la dissociation d'un défaut double en deux défauts simples.

En coupant l'illumination (ou au refroidissement), les polarons simples se recombinent pour reformer des bipolarons par un processus non-radiative [67], (ou bien les électrons sont repiégés par des centres plus profonds tel que le fer dans les matériaux dopés fer).

Comme par ailleurs ces bandes intrinsèque disparaissent dans le LN stoechiométrique (ou fortement dopé ZN ou Mg), il ne fait pas de doute qu'elles sont liées à la présence des antisites de niobium. On peut donc conclure que

- la bande à 530 nm est celle du bipolaron lié à l'antisite, $Nb_{Li}^{4+}.Nb_{Nb}^{4+}$, où les deux

électrons sont piégs avec des spins antiparallèles.

- la bande à 780 nm est celle du polaron simple lié à l'antisite, Nb_{Li}^{4+}.

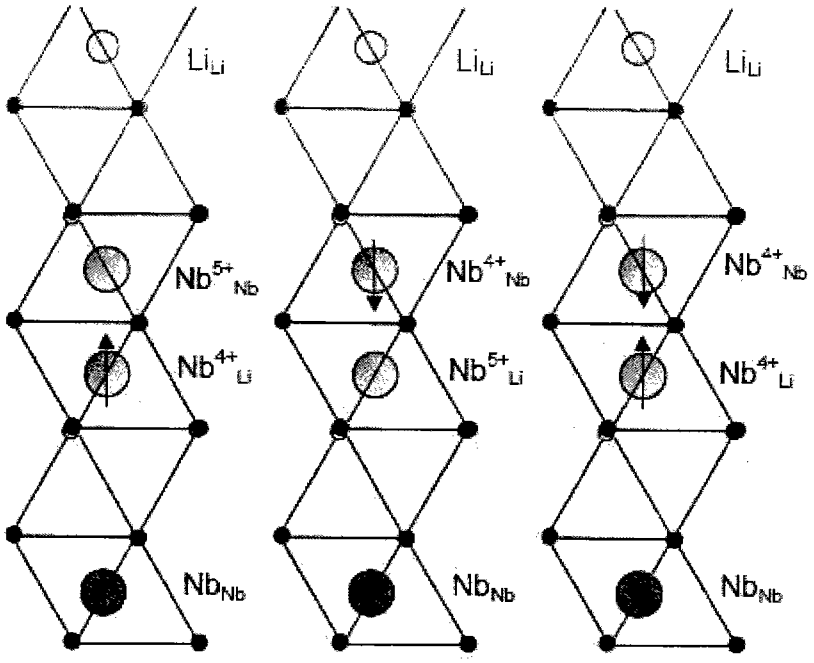


FIG. 2.7: *a) Polaron lié, b) Polaron libre, c) Bipolaron*

2.3.2 Equilibre thermique entre bipolarons, polarons liés et polarons libres

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

$$B \rightarrow P + P \tag{2.13}$$

ou on peut distinguer deux cas :

$$Nb_{Li}^{5+} + Nb_{Li}^{4+} \uparrow\downarrow Nb_{Nb}^{4+} \rightarrow 2Nb_{Li}^{4+} + Nb_{Nb}^{5+} \tag{2.14}$$

et

$$Nb_{Li}^{4+} \uparrow\downarrow Nb_{Nb}^{4+} \rightarrow Nb_{Li}^{4+} + Nb_{Nb}^{4+} \tag{2.15}$$

Dans l'état dissocié, les électrons sont toujours piégés, mais ils ne sont plus appariés sur la même orbitale. Dans le premier cas, l'un des électrons de la paire quitte l'antisite et se retrouve piégé plus loin sur un autre antisite pour former deux polarons liés. Dans le deuxième cas, l'un des électrons de la paire quitte l'antisite et se retrouve auto-piégé

sur un niobium en site normal, laissant un polaron lié Nb_{Li}^{4+} et un polaron libre Nb_{Nb}^{4+}. Il est important de comprendre que l'électron "libéré" ne transite pas par la bande de conduction : il passe directement d'un niobium à un autre, en restant dans un état localisé, qui se translate du site de départ à un site voisin.

On peut penser que dans le cas du LN congruent, où la concentration d'antisites est élevée, c'est le processus 2.14 qui fonctionne alors que dans le LN à faible concentration d'antisites, le processus 2.15 serait plus probable.

En l'absence d'excitation optique, à l'équilibre thermodynamique, les concentrations des espèces sont régies par les lois d'action de masse que l'on peut écrire ainsi à partir des des équations 2.14 ou 2.15 :

$$\frac{N_p^2}{N_A N_B} \approx A_d exp(-\frac{H_d}{kT}) \tag{2.16}$$

avec $N_A = [Nb_{Li}^{5+}]$ la concentration d'antisites, N_B celle des bipolarons, N_p celles des polarons liés et H_d est l'enthalpie de dissociation, voisine de 0,54 eV d'après [58] déduite des mesures de température de la figure 2.8. Par ailleurs, l'excitation thermique du polaron lié en polaron libre est régie par la constante d'équilibre :

$$\frac{N_{FP} N_A}{N_p N_0} \approx A_p exp(-\frac{\Delta H_p}{kT}) \tag{2.17}$$

vec N_{FP} la concentration de polarons libres, N_0 celle des sitesniobiums normaux $N_A/N_0 \approx [A]$ et ΔH_d est la différence d'énergie de formation du polaron libre et du polaron lié.

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

La figure 2.8 [58] montre l'évolution des spectres d'absorption en fonction de la température du fait de la dissociation des bipolarons dans le LN non dopé chimiquement réduit. Cette dissociation peut être traitée dans un modèle thermodynamique simple : à l'équilibre et dans l'obscurité, la concentration N_{B0} des bipolarons et celle N_{P0} des polarons simples suivent une loi d'action de masse :

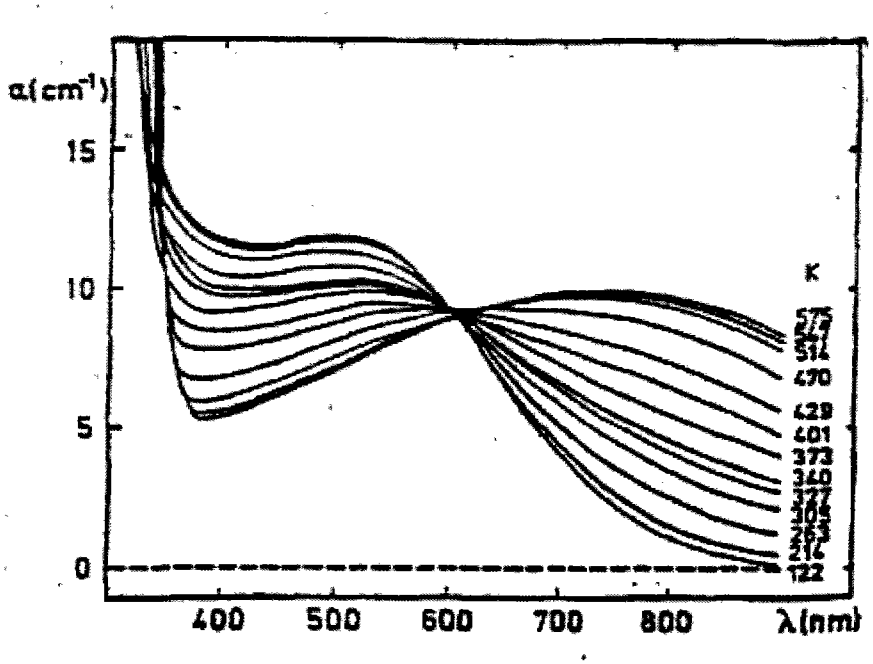


FIG. 2.8: *Le changement d'absorption de 2.5eV (500nm) à 1.6eV (760nm), attribué à dissociation thermique du bipolaron dans le LN non dopé chimiquement réduit [58]*

$$\frac{{N_{P0}}^2(T)}{N_{B0}(T)} = A_B * N_A \times \exp(-\frac{H_d}{KT}) \tag{2.18}$$

où $H_d(T)$ est l'enthalpie de dissociation. Les études expérimentales de la référence [58] fournissent $H_d = 0{,}27 \mp 0.04$ eV [58]. L'équation 2.18 peut encore s'écrire :

$$N_{P0}(T) = (A_B * N_A * N_{B0})^{1/2} * \exp(-\frac{E_a}{KT}) \tag{2.19}$$

avec E_a=0.14 eV d'après Jermann et al. [65]. La température pour laquelle le taux de dissociation devient supérieur à 50% est donnée par :.

$$T_d = \frac{H_d/K_B}{Ln[A_B/2{N_B}^o(0)]} \tag{2.20}$$

avec ${N_B}^o(0)$ la concentration de bipolarons à T=0.

2.3.3 Absorption et absoprtion photo-induite

2.3.3.1 L'absorption optique linéaire

Les bandes d'absorption optique dues aux défauts intrinsèques ont été étudiées par plusieurs auteurs [58, 68, 69].

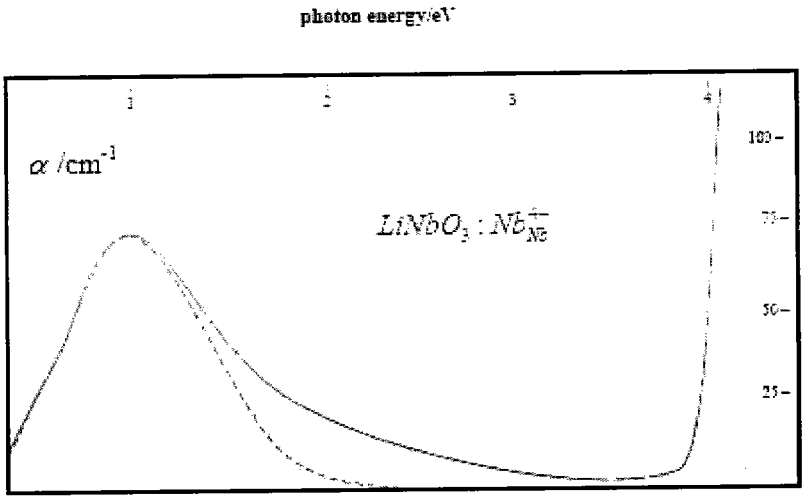


FIG. 2.9: *Spectre d'absorption d'un polaron libre dans le niobate du lithium dopé avec 6 mol% MgO*

La figure 2.9 montre le spectre d'absorption d'un échantillon de niobate de lithium dopé dopé avec 6 mol% MgO [62]. Le spectre d'absorption a une large bande centrée vers 1 eV ce qui correspond dans le modèle de bande à une absorption de l'électron du petit polaron libre vers la bande de conduction. La bande à 1 eV correspond à une énergie de stabilisation du polaron de 0,5 eV (énergie entre le niveau du polaron libre et le bord de la bande de conduction). Le fit montre que les mesures expérimentales valident bien les calculs théoriques car le dopage des échantillons avec des fortes concentrations de Magnésium ou du zinc réduit d'une façon brutale le nombre d'antisites Nb_{Li} et l'électron du centre profond se trouve piégé dans le site niobium le plus proche (puisque le nombre des sites niobium et beacoup plus grand que le nombre de sites lithium) .

Si on regarde vers les hautes énergies, on remarque l'apparition d'un front d'absorption vers 4 eV ce qui correspond à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. Dans le spectre d'absorption, on voit d'autres bandes qui sont dûes à des défauts dans le cristal. Le petit polaron libre n'est donc pas le seul défaut intrinsèque qui peut apparaître dans $LiNbO_3$. Les résultats d'absorption linéaire (avant l'illumination) à température ambiante sur les échantillons réduits montre une bande large et complexe s'étendant de 1,5 à 3,2eV. Cette bande n'est accompagnée d'aucun signal EPR (le défaut est diamagnétique). Elle attribuée aux bipolarons $Nb_{Li}{}^{4+}$-$Nb_{Nb}{}^{4+}$ (voir figure 2.10).

Par illumination à $\lambda \leq 600$ nm, cette bande diminue en faveur d'une bande à 1.6 eV. La bande 1,6 eV dans la figure 2.10 a été ajustée par Schirmer et al. par une fonction qui correspond au transfert optique de polaron :

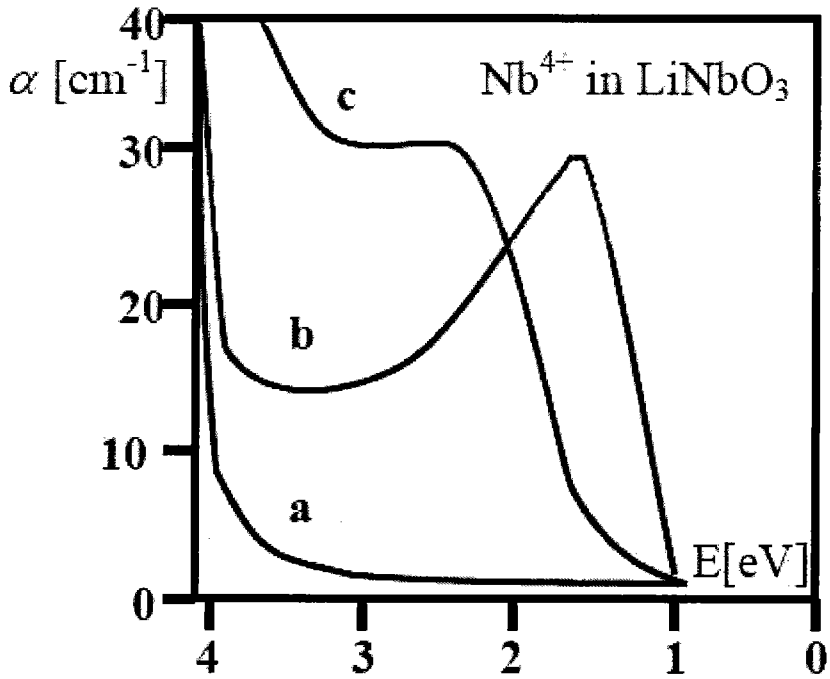


FIG. 2.10: *L'absorption optique de $LiNbO_3$ congruent fortement réduit. (a) avant l'illumination : la bande 2.5eV, attribuée au bipolaron $Nb_{Li}{}^{4+}$-$Nb_{Nb}{}^{4+}$. (b) après l'illumination (à T<100k) : la bande à 1.6eV attribuée au polaron $Nb_{Li}{}^{4+}$. (c) $LiNbO_3$ congruent non réduit. D'après Schirmer et al.*

$$\alpha \propto \frac{1}{\hbar\omega} exp\left(-\frac{(4U+\epsilon-\hbar\omega)^2}{8U\hbar\omega_0}\right) \tag{2.21}$$

Où ϵ est l'énergie entre les sites inéquivalents, U est l'énergie de stabilisation du polaron et $\hbar\omega_0$ est l'énergie du phonon.

La bande d'absorption à 1.6 eV a été attribuée initialement par Ketchum et al [68] à la capture des électrons (single) par les lacunes d'oxygène. Mais la lacune oxygène ionisée séparément devrait être paramagnétique, alors qu'aucun signal EPR de ce centre n'est observé. En revanche, cette bande d'absorption s'accompagne du signal EPR de Nb^{4+} après l'excitation optique. Au-dessus de 300K, l'absorption à 1,6eV est toujours observée mais sans le signal EPR [70] ; cependant, les lignes EPR peuvent être thermiquement élargies et donc plus visibles. Par ailleurs, l'énergie d'absorption 1,6eV est approximativement quatre fois l'énergie activation thermique de la mobilité mesurée par Nagels [61]. Ce facteur quatre est prévu par le modèle de conductivité du petit polaron [64]. Cette bande à 1,6eV a donc été attribuée à l'absorption du petit polaron lié $Nb_{Li}{}^{4+}$ [58,69]. Ce défaut correspond à un électron seul emprisonné dans une orbitale 4d d'un ion Nb.

2.3.3.2 L'absorption photo-induite

Pour déterminer comment les polarons sont créés et pour comprendre leurs dynamiques, des mesures d'absorption photo-induite s'avèrent indispensables pour déterminer les processus de relaxation des polarons générés. En fait, le déclin de l'absorption photo-induite est dû à la relaxation des polarons, c'est à dire leur repiègeage sur les différents pièges (centres profonds). La durée de vie de l'état excité $Nb_{Li}{}^{4+}$ dépend de la section efficace d'absorption, la distance entre les antisites et les centres profonds, l'état de réduction du cristal, la concentration des antisites, la température et l'intensité de lumière incidente.

2.3.3.2.1 Cas du LN non dopé V. Pankratov et al. [71]ont fait des mesures d'absorption induite sur des échantillons non réduits(un entre eux est LN pur) après excitation avec le faisceau d'électrons pulsé. La décroissance de l'absorption induite, qui est bien ajustée par la somme de deux exponentielles, montre que la mobilité des polarons est plus grande que celle des bipolarons à la température ambiante. Les temps de la décroissance des bandes à 1,5eV ($\tau_1 = 123ns$, $A_1 = 0,096$; $\tau_2 = 1,8\mu s$, $A_2 = 0,098$) et à 2,5eV ($\tau_1' = 410ns$, $A_1' = 0,21$; $\tau_2' = 7\mu s$, $A_2' = 0,15$) dans LN non dopé sont dues aux recombinaisons du polaron au bipolaron et du bipolaron avec le polaron trou. Les deux temps de vie pour chacune des bandes suggèrent qu'il existe probablement superposition avec l'autre bande (c'est-à-dire, deux centres absorbants).

Une autre étude plus récente [59] montre que les polarons proviennent de l'excitation des polarons trous et non des bipolarons. Si la photodissociation des bipolarons donnent des polarons on devrait avoir deux bandes dans le spectre d'absorption : une bande d'absorption du au polaron lié $Nb_{Li}{}^{4+}$ et une bande d'absorption des polarons libres $Nb_{Nb}{}^{4+}$ centré vers 1200 nm [58, 72].En plus, l'absorption non linéaire de α_{Li}(488 nm)dans le LN :Fe et le LN non dopé montrent la génération des trous dans la bande de valence ce qui permet de conclure que l'absorption photo-induite dans gamme spectrale bleu-vert est attribué au polaron O^- c'est à dire le trou est piégé dans un ion oxygène près d'une vacance de lithium [73].

Selon Berben et al [74], Une réduction de la concentration de Nb_{Li} par une augmentation de la teneur en Li dans les cristaux ou par dopage au magnésium diminue les changements d'absorption provoquée par la lumière. La durée de vie du polaron augmente jusqu'à plusieurs millisecondes dans les cristaux stoechiométriques (source de me-

sure : λ_{prob}= 785nm, 50 mW/cm^2, CW ; source de la pompe : Nd :YAG $\lambda = 532nm$, 30MW/cm^2, durée du pulse 10ns).

La réduction de LN à température élevée implique la migration des lacunes de lithium du volume vers la surface. La réaction de surface pendant le traitement à haut température implique une consommation de la cellule non stoechiométrique et une génération des électrons libres. A plus basse température, les électrons libres sont emprisonnés sur les sites de défaut formant les bipolarons, alors que la compensation de charge est encore maintenue par un changement de la densité des lacunes de lithium [66, 75]. Donc, la réduction de cristaux proche stoechiométrique produit plus de bipolarons. ceux-ci favorisent une augmentation d'absorption à 450-500 nm.

2.3.3.2.2 Cas du LN dopé fer Dans le LN :Fe, les sources et les pièges sont respectivement le Fe^{2+} et le Fe^{3+} [41]. L'excitation des électrons à partir de Fe^{2+} nécessite une lumière visible ou ultraviolette. En effet, l'énergie du photon dans la lumière infrarouge n'est pas suffisante pour générer des électrons libres. Cependant, une illumination homogène et intense par une lumière ultraviolette ou visible rend le cristal sensible à des enregistrement holographique avec la lumière infrarouge [76, 77, 78].

Cet effet peut être expliqué par le modèle à deux centres [79] : la lumière visible excite le centre profond Fe^{2+} vers le défaut intrinsèque ${Nb_{Li}}^{5+}$ créant un centre ${Nb_{Li}}^{4+}$ appelé *polaron*. Les défauts intrinsèques ${Nb_{Li}}^{4+/5+}$ sont plus proches de la bande de conduction que $Fe^{2+/3+}$. La concentration des polarons a un impact important dans le mécanisme de ce modèle. Elle peut être contrôlée par des mesures d'absorption photo-induite. La section efficace d'absorption de ${Nb_{Li}}^{4+}$ dans le rouge et le proche infrarouge est beaucoup plus grande que celle du Fe^{2+} [79, 80] d'où la génération des polarons provoque une augmentation d'absorption vers 780 nm.

Les mesures de V. Pankratov et al. [71] montrent que le temps de relaxation des polarons est très légèrement plus court dans LN :Fe (1,4eV : $\tau_1 = 116ns$, $\tau_2 = 1,6\mu s$) que dans LN non dopé (1,5eV : $\tau_1 = 123ns$, $\tau_2 = 1,8\mu s$) avec un ajustement par une somme de deux exponentielles. Cet ajustement était contesté par Berben et al. [74] qui ont proposé un ajustement de la relaxation photo-induite avec une loi exponentielle étirée dite la loi de Kohlrausch(2.11) :

$$\alpha_{Li}(t) = \alpha_{Li}(0) \times exp[-(t/\tau)^{\beta}] \tag{2.22}$$

où τ est le temps de relaxation et β est le coefficient d'étirement.

Notons que cette loi de Kohlraush est très largement répandue dans la nature pour toutes sortes de systèmes. On peut donc penser que toute simulation basée sur des processus stochastiques soit susceptible de fournir un résultat de ce type.

En effet, le caractère omniprésent de l'exponentielle étiré la relaxation a encouragé des théoriciens à rechercher les modèles microscopiques compatibles avec l'équation ci-dessus. Et de tels modèles, qui sont loin d'être triviaux, ont été trouvés. Un des résultats les plus connus est le modèle de la dynamique hiérarchiquement contrainte qui implique le déclenchement des processus plus lents de relaxation après les processus plus rapides [81]. Un certain nombre de modèles microscopiques sont basés sur des prétentions spéciales au sujet de la structure fractale du milieu [82]. Une vue d'ensemble des modèles basés sur l'idée de la distribution des temps de relaxation peut être trouvée dans la référence [83]. Malheureusement, la plupart des modèles de la relaxation étirée n'a aucune base physique claire. Les modèles connus ne donnent aucune réponse claire aux questions simples et fondamentales : D'où vient et comment peut-on généraliser cette loi ?

Sturman et al. [84] ont essayé de lier l'origine du comportement étiré de l'exponentielle aux propriétés géométriques générales inhérentes aux systèmes de relaxation par saut. Ces propriétés sont souvent abordées dans les études de la géométrie stochastique [85] ; elles ont un aspect aléatoire, qui est largement utilisé les systèmes complexes de la matière condensée. En effet, ils considèrent un site de transport initial arbitraire et un site arbitraire : un électron peut se déplacer de son site à un piège quelconque de différentes manières. L'exposant d'étirement β est dépend de la concentration des sites piégeurs et leurs rayons (sections efficaces)

Herth et al. [72] ont étudié l'évolution temporelle du processus de relaxation. ils ont montré que les valeurs de τ et βaugmentent brusquement à basse intensité et tendent vers la saturation à des puissances plus élevées.

Quant à l'exposant β(T), il varie de manière considérable : partant de 0,2 à 230 K (0,35 à l'ambiante), il excède 0,6 à 370 K, ce qui semble indiquer que la fonction de relaxation s'approche davantage d'une mono-exponentielle à haute température.

L'augmentation de la température fait diminuer la constante de temps de relaxation τ suivant une loi d'Arrhenius de la forme $\tau^{-1} = Z * exp[-E_A/(K_B T)]$(voir figure 2.12). Les auteurs [74]ont très certainement pris pour l'énergie d'activation la pente moyenne

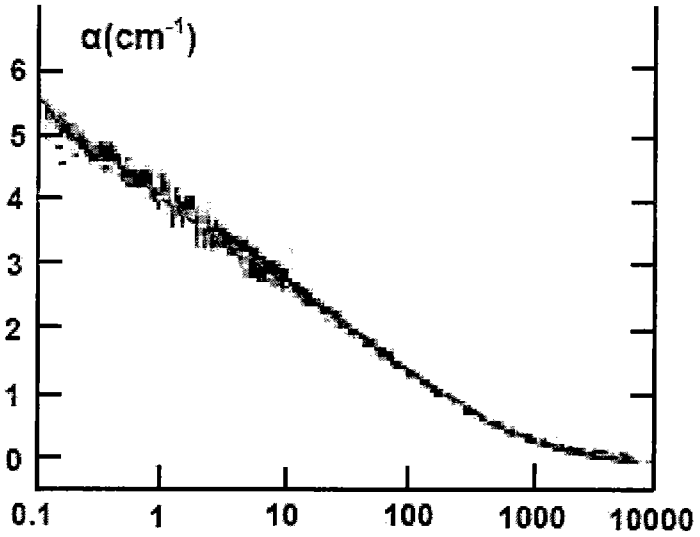


FIG. 2.11: *Relaxation de l'absorption photo-induite dans le LN :Fe*

mesurée dans la gamme de température étudiée (230 - 370 K). Il semble qu'il y a deux énergies d'activation différents : une pour les températures au dessus de 280 K et une pour les températures au dessous de 280K ce qui permettait de dire que cette température charnière représente un point de démarrage d'un processus de saut (hopping) . Elle est nettement plus faible pour les 2 échantillons congruents (0,15 à 0,2 eV) que pour l'échantillon stoechiométrique et le co-dopé Mg ($\approx$ 0,6 eV).

L'énergie d'activation semble être indépendante de la concentration du fer. En effet, l'augmentation de l'absorption photo-induite, c-à-d l'augmentation du nombre de polaron avec l'augmentation de la température peut être expliqué par le fait que les polarons sont la combinaison des électrons et des phonons. Ceux-ci ont leur propre processus de transport. Les polarons excités sont activés thermiquement via k_BT. Dans la plupart des cas le transport entre ${Nb_{Li}}^{4+}$ et Fe^{3+} se fait par les les polarons libres ceci correspond à une augmentation de mobilité des polarons dans la bande conduction avec l'augmentation de température. Par conséquent, à une intensité donné, beaucoup de polarons sont créés et par suite l'absorption photo-induite augmente.

La réduction de la concentration Nb_{Li} par l'augmentation de la tenue du Li ou par la dopage du Mg diminue l'absorption photo-induit, mais elle ralentit la relaxation du polaron (X_C=48,4mol% , E_A=0,18eV ; X_C=49,7mol%, E_A=0,57eV ; X_C=43,7mol%, C_{Mg}=7,4mol%, E_A=0,62eV).

En ce qui concerne Influence de l'intensité de pompe sur le temps de relaxation, les résultats trouvés sont surprenants. En fait comme on le remarque sur la figure que pour

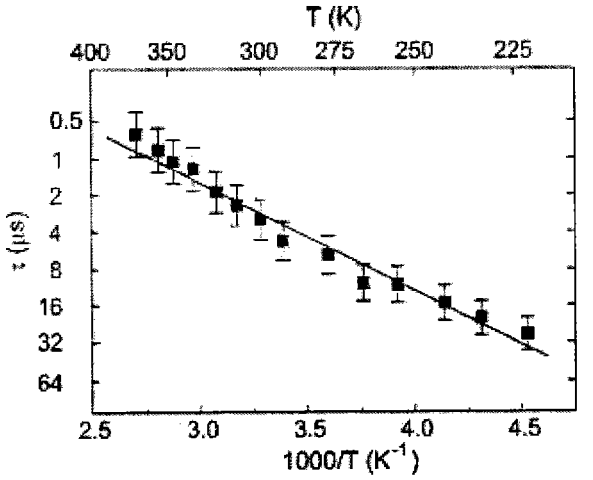


FIG. 2.12: *Evolution de du temps de vie en fonction de la température*

un échantillon LN :Fe avec un ratios Fe^{2+}/Fe^{3+} de 1,3, on a une dépendance du τ eteu coefficient β en fonction de l'intensité de pompe : En augmentant l'intensité de la pompe de $5,6$ à $28MW/cm^2$, on constate que le temps de relaxation passe de $(3 \pm 0,3)$ à $(90 \pm 10)\mu s$ et le facteur d'étirement β s'élargie de $(0,178 \pm 0,005)$ à $(0,370 \pm 0,005)$. Ce résultat est en désaccord avec le modèle à deux centres classique où la dépendance en intensité n'est pas considérée et la forme de relaxation temporelle dépend seulement de la densité des pièges. Ce phénomène intéressant s'expliquerait selon eux par une distribution spatiale de

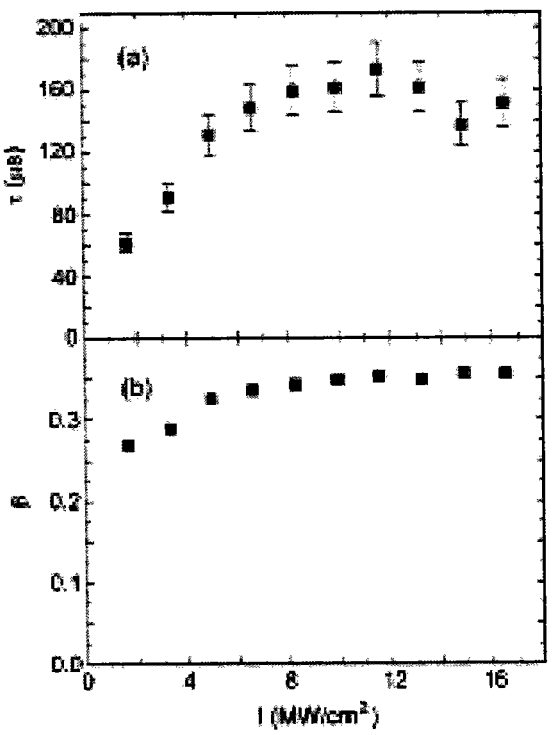


FIG. 2.13: *Temps de vie τ et facteur d'étirement β de l'absorption photo-induite en fonction de l'intensité de pompe*

plus en plus homogène des polarons : à basse intensité, la plupart des polarons se forme à proximité immédiate d'un ion fer et y demeure avant d'être capté par ce même ion, tandis qu'à haute intensité cette corrélation de position tend à disparaître et les distances polaron - fer s'accroissent.

3

Étude spectroscopique sur le niobate de lithium

3.1 Introduction

Afin d'étudier les propriétés vibrationelles du niobate du lithium, nous avons utilisé différentes techniques. Nous avons réalisé des expériences de spectroscopie Raman pour déterminer la composition de nos échantillons, d'absorption, de photoluminescence et enfin des expériences de photoluminescence résolues en temps. Nous détaillerons dans ce chapitre les différents montages expérimentaux employés et les échantillons étudiés.

D'autre part, nous présentons nos résultats expérimentaux.

3.2 Dispositifs expérimentaux

3.2.1 Introduction

Pour étudier les propriétés optiques du niobate du lithium, nous avons été amenés à utiliser plusieurs techniques expérimentales. Tout d'abord, la technique de spectroscopie d'absorption a été utilisée dans un but de caractérisation des échantillons. Puis, nous avons utilisé un montage de spectroscopie de photoluminescence afin d'étudier les propriétés d'émission de lumière des polarons. Nous avons en particulier utilisé le dispositif confocal du spectromètre micro-Raman pour étudier l'influence de l'intensité incidente. La dynamique de photoluminescence des polarons a été étudiée à l'aide d'un montage de photoluminescence résolue dans le temps. Enfin, la plupart de ces expériences ont été réalisées aussi bien à température ambiante qu'à basse température (4K) en utilisant un cryostat à l'hélium liquide.

3.2.2 Cryogénie

Pour étudier les propriétés optiques des polarons dans le niobate du lithium à basse température, nous avons utilisé un cryostat à température variable dans lequel l'échantillon est posé. La température est ajustée en réglant d'une part le flux d'hélium et d'autre part l'intensité du courant électrique circulant dans une résistance chauffante placée sur le porte-échantillon. Le bain d'hélium est isolé de l'extérieur par le vide. Une fenêtre de sortie en quartz permet un accès optique à 90^o pour récolter le signal à la sortie du cryostat.

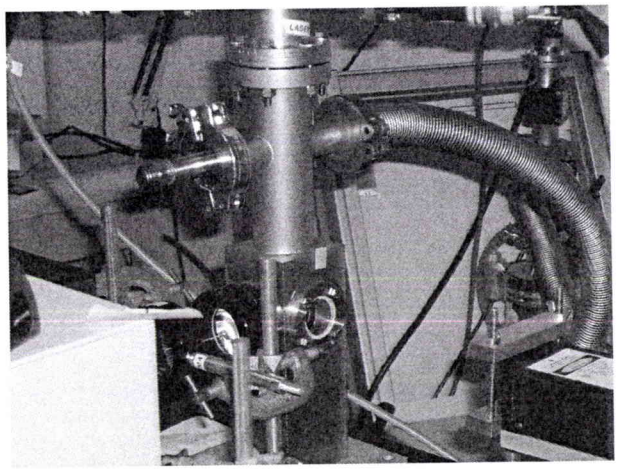


FIG. 3.1: *Le cryostat*

3.2.3 Spectroscopie Raman

Le spectromètre Raman a été utilisé afin de vérifier la composition exacte de nos échantillons, mais aussi pour enregistrer les spectres de luminescence et surtout pour bénéficier de son système confocal pour pouvoir maîtriser la densité d'intensité sur le cristal. L'équipement disponible au laboratoire est un spectromètre de type Labram (Jobin-Yvon) équipé d'un détecteur CCD et de trois sources excitatrices : un laser He-Ne (633 nm, 15 mW), un laser Argon (514,5 nm, 20 mW)) et une diode laser NIR (785 nm, 40 mW). Ce laser est focalisé sur l'échantillon à travers un microscope ; la tache de focalisation de la lumière a un diamètre de 0.86 μm (diamètre de col) avec un objectif du grossissement X100 (pour $\lambda = 633nm$). La résolution spectrale est d'environ 1,1 cm^{-1} en utilisant le réseau 1800 traits/mm.

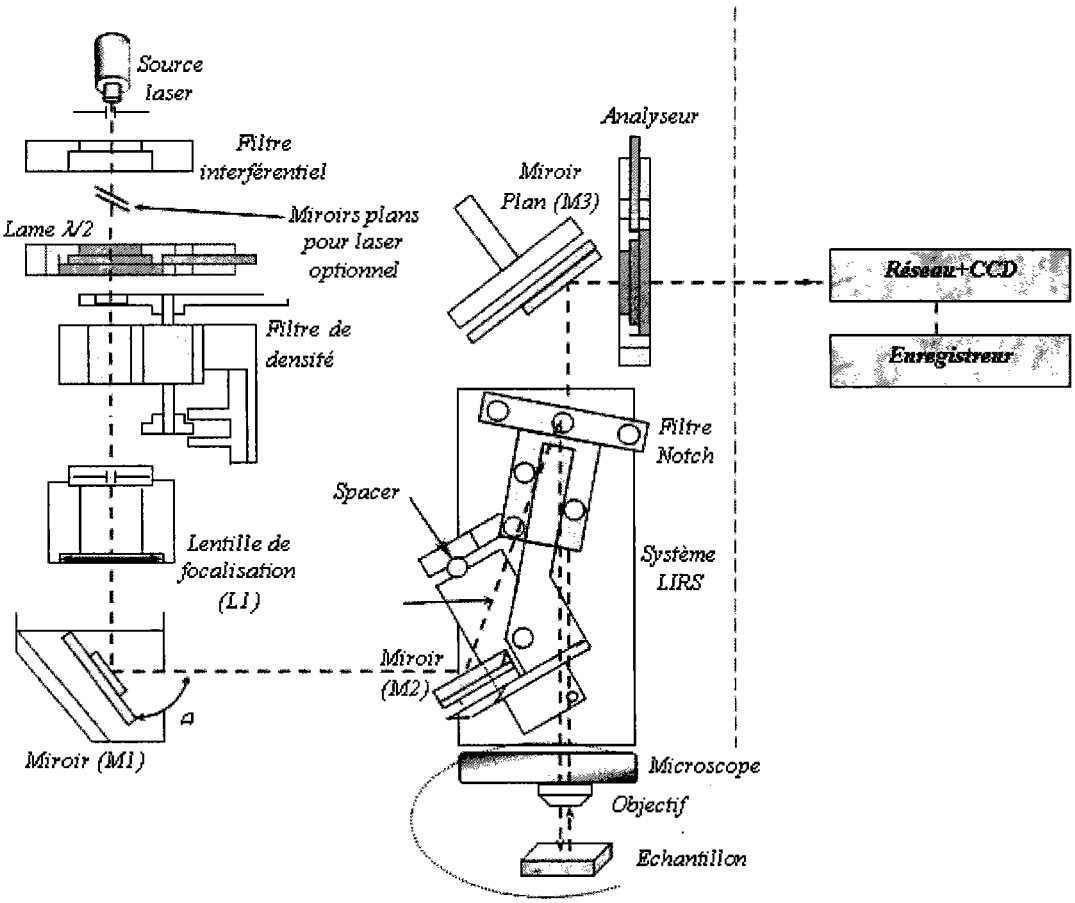


FIG. 3.2: *Principe du fonctionnement du spectromètre Raman*

3.2.4 Spectroscopie d'absorption

Afin de caractériser nos échantillons et de s'assurer qu'il n'y a pas de trace de chrome dans nos échantillons, nous avons utilisé la spectroscopie d'absorption, en ayant le plus

souvent recours à un spectrophotomètre commercial de marque Perkin-Elmer (modèle UV/VIS/NIR lambda 900). Celui-ci possède deux sources ainsi que deux détecteurs afin de pouvoir travailler sur une grande gamme d'énergie. Il s'agit d'un spectrophotomètre double-voie. Sur une des voies, on place l'échantillon à étudier et l'autre voie sert de référence, on y place par exemple un substrat identique à celui de l'échantillon, une cuve contenant le même solvant etc... Ce système permet d'obtenir des spectres corrigés des variations extrinsèques de transmission : réponse spectrale des sources, des détecteurs, fluctuations temporelles de l'intensité des sources etc... Le tout est contrôlé à l'aide d'un ordinateur.

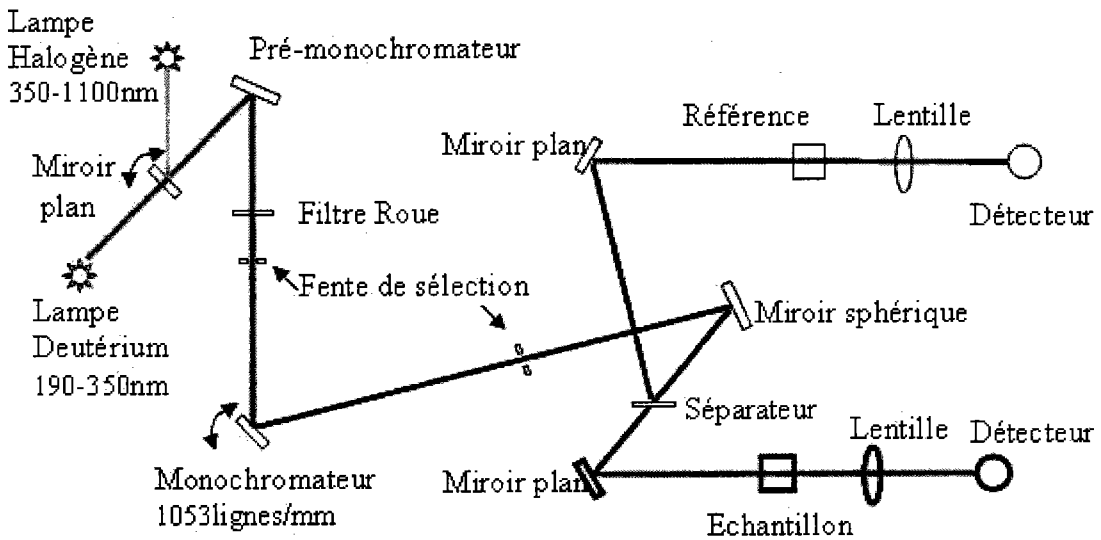


FIG. 3.3: *Schéma de principe d'un spectromètre à double faisceaux*

Les paramètres de mesure du spectrophotomètre sont listés dans le tableau suivant :

3.2.5 Photoluminescence

Dans cette partie, nous allons rappeler rapidement le principe du phénomène de photoluminescence. Ensuite, nous décrirons le montage expérimental que nous avons utilisé pour réaliser nos expériences.

3.2.5.1 Principe du phénomène de photoluminescence

Considérons un schéma de principe à trois niveaux 0, 1 et 2 (voir figure 3.4). Un faisceau de lumière intense, accordé avec la transition $0 \rightarrow 2$, excite le système. Des électrons sont alors promus sur le niveau 2. Ces électrons relaxent jusqu'au niveau 1. Enfin, ces électrons retournent vers le niveau 0 en émettant un photon d'énergie égale à

la différence d'énergie entre les niveaux 1 et 0. On observe alors une émission de lumière, appelée photoluminescence, à une énergie plus basse que l'énergie de l'onde excitatrice. Il est possible que les électrons retournent directement du niveau 2 vers le niveau 0 en émettant des photons d'énergie égale à celle de la transition $0 \rightarrow 2$.

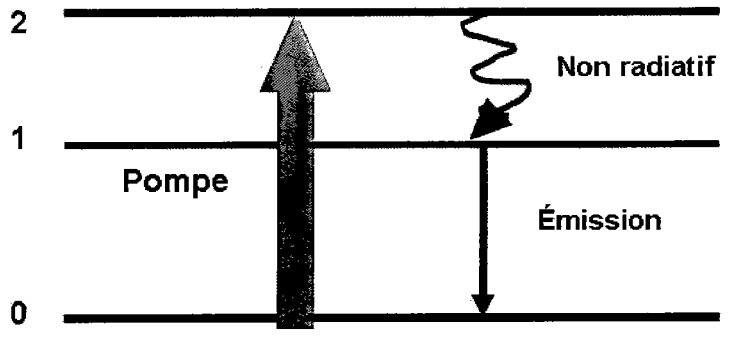


FIG. 3.4: *Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence*

3.2.5.2 Montage expérimental

Le montage expérimental de photoluminescence est représenté sur la figure 3.4

L'excitation optique de l'échantillon est assurée par plusieurs longueurs. Pour les mesure de la photoluminescence continue, on a utilisé un laser He-Ne à 633 nm (20 mW), un laser He :Cd à 325 nm. Tandis que, pour les mesures résolues dans le temps, on a utilisé un YAG doublé (532 nm) et un triplé (355nm) dont la durée du pulse est de 10 ns et le taux de répétition est de 10 Hz.

La luminescence est recueillie à environ 45^o de la normale à l'échantillon. La lumière émise par l'échantillon est collectée à l'aide d'un système afocal composé de deux lentilles, permettant d'optimiser le flux recueilli. La lumière collectée est ensuite analysée à l'aide d'un spectromètre (TRIAX 190-Jobin Yvon) qui disperse la lumière à l'aide de 3 réseaux de 600 traits/mm blazés à 500 nm, 1000 nm et 2000 nm dans le deuxième ordre. L'ouverture des fentes d'entrée et de sortie du spectromètre est réglée en fonction de la résolution désirée et du flux disponible. Un moteur pas-à-pas contrôlé par ordinateur permet de déplacer les réseaux. Après étalonnage du spectromètre à l'aide d'une lampe spectrale. Le détecteur que nous utilisons est en InGaAs étendu en longueur d'onde de 300 nm à 1650 nm et refroidi à l'azote.

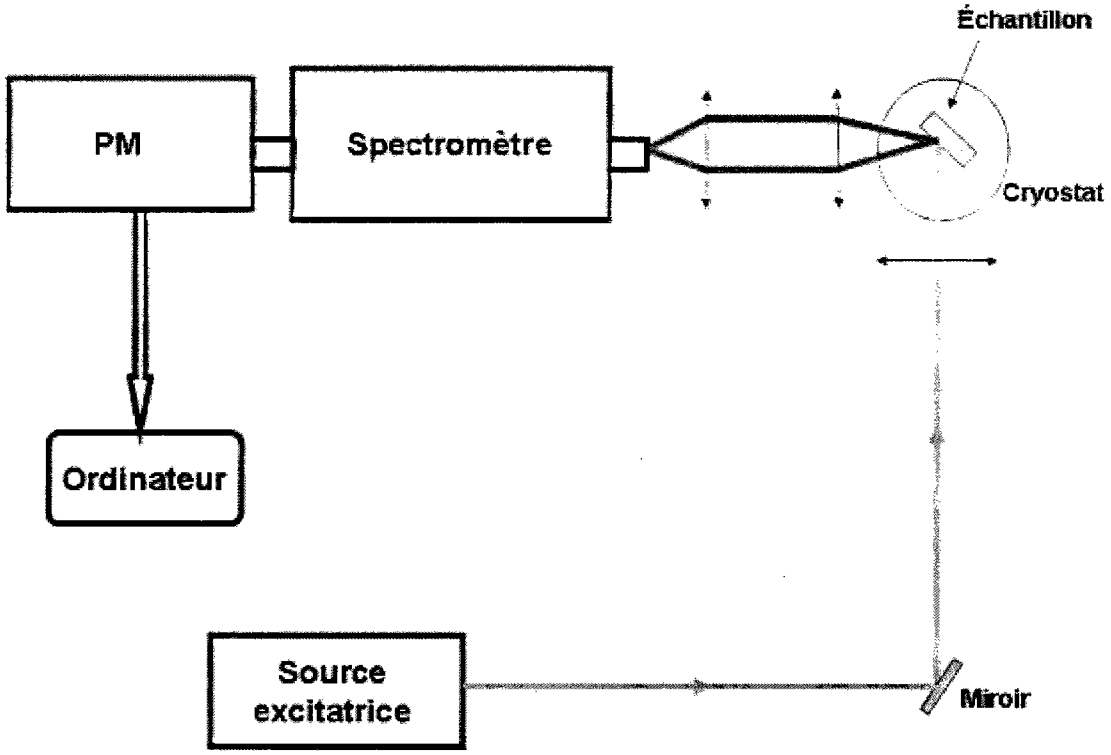


FIG. 3.5: *Schéma de principe d'un montage de photoluminescence*

3.3 Présentation des cristaux.

Notre étude s'est porté sur deux échantillons "'purs"' : un cristal congruent LNC et un cristal stoechiométrique LNS. Ces cristaux ont été fournis par Mme Kataline Polgar[1]. Pour vérifier la composition de ces échantillons, nous avons utilisé la technique de la mesure de la largeur à mi-hauteur de la raie Raman à 153 cm^{-1} décrite dans le paragraphe 1.3.4.

Échantillon	Composition X_c en mol % Li_2O
LN Cg	48,81 %
LN St	49,67 %

TAB. 3.1: *Caractéristique des cristaux purs*

Notre étude s'est également axée sur trois cristaux congruents dopés avec différentes concentrations de Fer. Deux de ces cristaux sont synthétisés par Mme E. L. LEBEDEVA[2]. Le troisième est un wafer X-cut dont le dopage est obtenu par la diffusion thermique d'une couche de 15 nm de fer (FeW). Ainsi grâce aux mesures SIMS, nous avons le profil de la concentration du fer (voir figure 3.7).

[1]Crystal Physics Laboratory, Institut for Solid Physics and Optics, Budapest (Hongrie)

[2]Research Institute of Physics of Saint-Petersburg State University., St.-Petersburg (Russie)

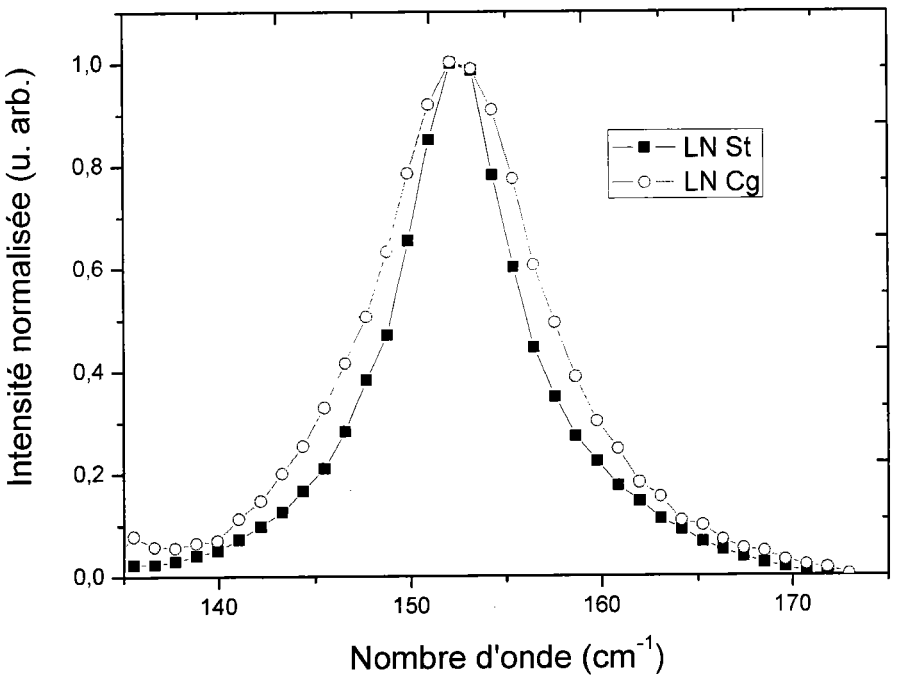


FIG. 3.6: *Les raies E(TO1) des deux cristaux LN congrent et LN stoechiométrique dans la configuration Z(YX)Z (laser $\lambda = 633nm$, réseau 1800 tr/mm, temps d'acquisition 10s, température ambiante)*

Nous avons étudié aussi un échantillon dopé Titane synthétisé par Mme K. Polgar. Le tableau suivant présente les différents cristaux utilisés avec leurs caractéristiques.

Échantillon	Concentration du dopant	Taux de réduction
LN :Fe 0.02	0,02 % mol	$600^{\circ}C$ sous O_2 pendant 8 h
LN :Fe 0.05	0,05 % mol	$600^{\circ}C$ sous O_2 pendant 8 h
LN :Fe 1	1 % mol	$1020^{\circ}C$ sous O_2 pendant 16h
		+ $1020^{\circ}C$ sous Ar pendant 2 h
LN :Ti	4.10^{-4} % mol	$400^{\circ}C$ sous O_2 pendant 6 h

TAB. 3.2: *Caractéristiques des échantillons dopés Fe*

3.4 Mesures expérimentales

3.4.1 Mesures d'absorption linéaire

L'appareil permet la mesure de l'absorbance (ou densité optique) qui est définie par :

$$A = Log\frac{I_0}{I_T} \tag{3.1}$$

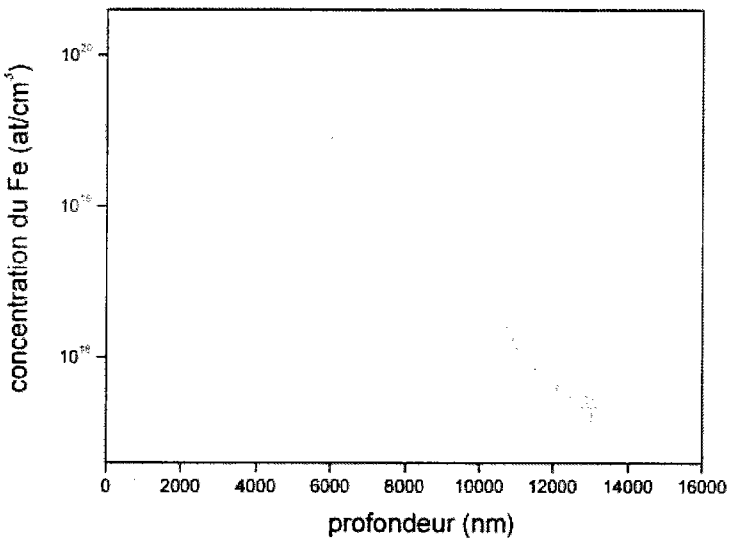


FIG. 3.7: *Profil de la concentration du fer dans le cristal dopé à 1%*

où I_0 et I_T sont respectivement les intensités incidente et transmise. Dans le cas d'une incidence normale et pour une absorption faible, l'intensité transmise des échantillons est donnée par :

$$I_T = I_0[1 - R]^2 \times exp(-\alpha d) \tag{3.2}$$

où α est le coefficient d'absorption de l'échantillon, d son épaisseur et R est le coefficient de réflexion. Le coefficient d'absorption de l'échantillon en fonction de l'absorbance est donné à partir de l'équation :

$$\alpha = \frac{ALn10 + 2Ln(1 - R)}{d} \tag{3.3}$$

Le coefficient de réflexion R dépend de la longueur d'onde et est donné par :

$$R = \left(\frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1}\right)^2 \tag{3.4}$$

où $n(\lambda)$ est l'indice du matériau à la longueur d'onde utilisée, calculé en utilisant l'équation de Sellmeier généralisée.

3.4.1.1 Analyses des spectres

La figure 3.8 présente les spectres d'absorption à température ambiante des cristaux purs dans le cas d'un faisceau se propageant parallèlement à l'axe optique.

Le bord d'absorption à 6 cm^{-1} est situé à 312,2 nm et 330,1 nm pour les cristaux LNSt et LNCg respectivement.On remarque le front d'absorption diminue quand on augment la composition. On remarque qu'il y a une petite bande dans la zone de la bande de bipolaron

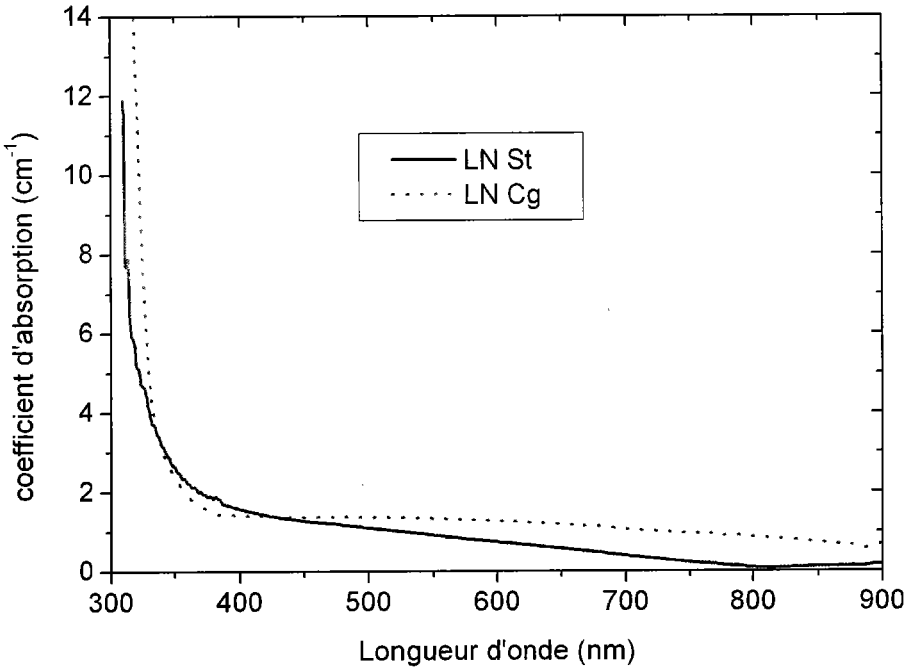


FIG. 3.8: *Spectres d'absorption des cristaux purs*

(400-550 nm). Celle-ci est masquée par le front d'absorption et le matériau LNCg est plus absorbant.

L'échantillon LN :Fe 0,02 (de couleur marron jaune) présente une meilleure transparence que le LN :Fe 0,05 (marron). La figure 3.9 présente les spectres fer et réduits d'absorption à température ambiante des cristaux dopés dans le cas d'un faisceau se propageant parallèlement à l'axe optique.

Les échantillons dopés Fe présentent une absorbance dans le visible et une bande d'absorption à 488 nm. Celle-ci est attribuée au Fe^{2+}. On remarque aussi que l'échantillon le plus dopé (0,05%) est plus absorbant que le LN :Fe dopé à 0,02%). A 488 nm, le coefficient d'absorption est égal à 3,65 cm^{-1} pour le LN :Fe 0,05 et à 1,48 cm^{-1} pour le LN :Fe 0,02. On observe aussi un net déplacement du bord d'absorption vers le visible avec la concentration en fer. Connaissant la section efficace d'absorption du Fe^{2+} à 477 nm, $S_{Fe^{2+}}(477) = 4.63 \times 10^{-18} cm^2$ et connaissant la densité moléculaire du cristal la valeur $n = 1,88 \times 10^{22} cm^{-3}$, calculée d'après les paramètres de la maille hexagonale tirés de Weis et Gaylord [86], on détermine la concentration de Fe^{2+}. On trouve que pour le LN :Fe 0,05, on a $0,87 \times 10^{18} cm^{-3}$ de Fe^{2+} par rapport à une concentration de $9,4 \times 10^{18} cm^{-3}$ de fer total soit moins de 10%. On trouve que pour le LN :Fe 0,02, on a $0,315 \times 10^{18} cm^{-3}$ de Fe^{2+} par rapport à une concentration de $5,64 \times 10^{18} cm^{-3}$ de fer total soit environ de 7%. On en déduit que nos échantillons sont faiblement réduits.

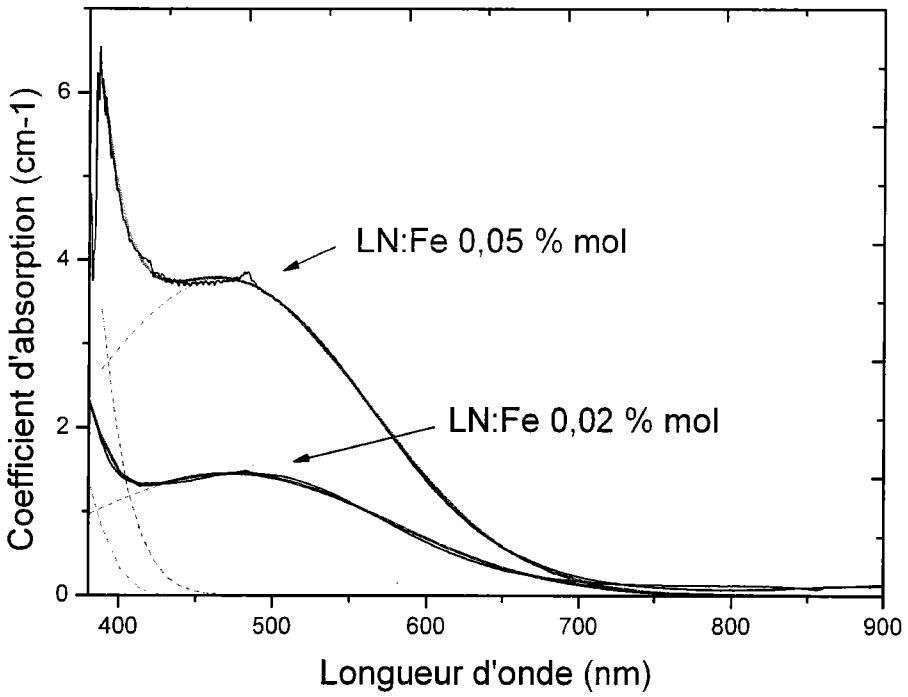


FIG. 3.9: *Spectres d'absorption des cristaux dopés fer*

D'après les mesures d'absorption qu'on a faite, on s'est assuré qu'on n'a pas de trace de chrome dans cristaux : En fait le chrome dans le niobate du lithium se manifeste par l'apparition des bandes larges d'absorptions à 476,19 nm et 653,59 nm due à des transmissions de l'état $^4A_2$ vers les niveaux $^4T_1$ et $^4T_2$ respectivement et les fines bandes de $^4A_2$ à ^2E (725,16nm), de $^4A_2$ à $^2T_1$(697,35nm). On s'est assuré donc que la luminescence ne provient pas du chrome mais d'un défaut intrinsèque.

Echantillon	Coefficient d'absorption à 488 nm
LNCg	1,43 cm^{-1}
LNSt	1,10 cm^{-1}
LN :Fe 0.02	1,48 cm^{-1}
LN :Fe 0.05	3,65 cm^{-1}

TAB. 3.3: *Récapitulatif des mesures de coefficient d'absorption linéaire*

3.4.2 Photoluminescence continue

3.4.2.1 Cas des cristaux purs

L'objectif de cette étude est de voir l'évolution des bandes de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde excitatrice et en fonction de la température.

La première étude était sur le LNCg en utilisant une excitatrice à 355 nm (un Laser YAG :Nd triplé).

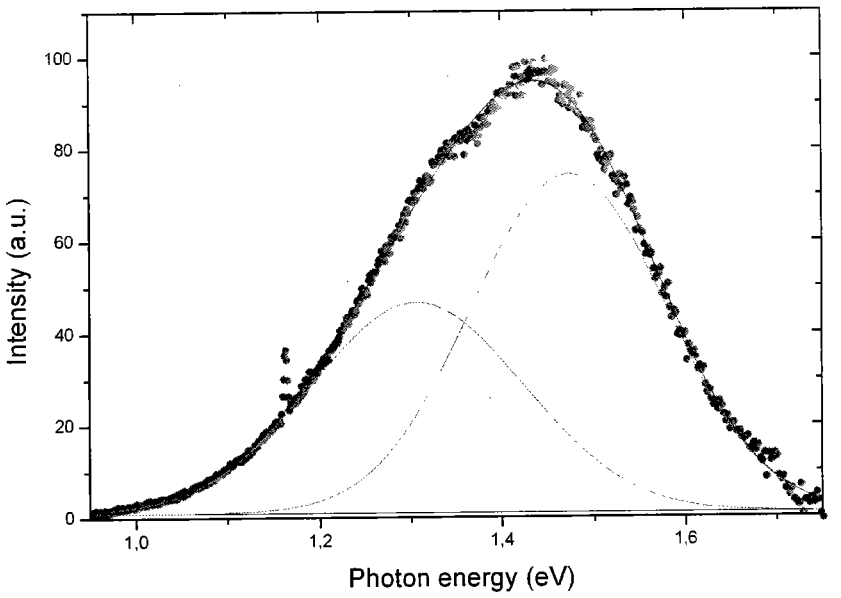


FIG. 3.10: *Spectre de photoluminescence de LNCg à la température ambiante*

La figure 3.10 montre l'allure de la bande de luminescence observée à la température ambiante. Le cristal LNCg présente une large bande de luminescence centrée sur 1,4 eV et de largeur à mi-hauteur d'environ 330 meV. Cette bande peut en effet être décomposé en deux gaussiennes comme le montre la figure 3.10. Ces deux gaussiennes sont centrées à 1,30 eV (953 nm) et à 1.48 eV (840 nm) à la température ambiante. Le petit pic centré à 1.16 eV (1065 nm) est n'est qu'une raie parasite émise par la source laser. Le pic centré à 1,48 eV (840 nm) est attribué à la luminescence polaron. Il est observable pour des différentes longueurs d'onde excitatrices (633, 514 ou 355 nm) [87]. A la température ambiante, la bande du polaron est large, sa largeur à mi-hauteur est de 300 meV. La position du pic de la luminescence polaron, son amplitude et sa largeur à mi-hauteur sont étudiés en fonction de la température. La figure 4.1 montre que la position du pic est faiblement sensible à la température bien que la largeur à mi-hauteur diminue en baissant la température.

L'analyse de la PL en fonction de la température est une étude qui aide à identifier les différents mécanismes de recombinaison de porteurs excités. Nous avons donc analysé le comportement de la PL en fonction de la température. La figure 3.12 illustre un petit décalage vers les hautes énergies du pic principal de photoluminescence

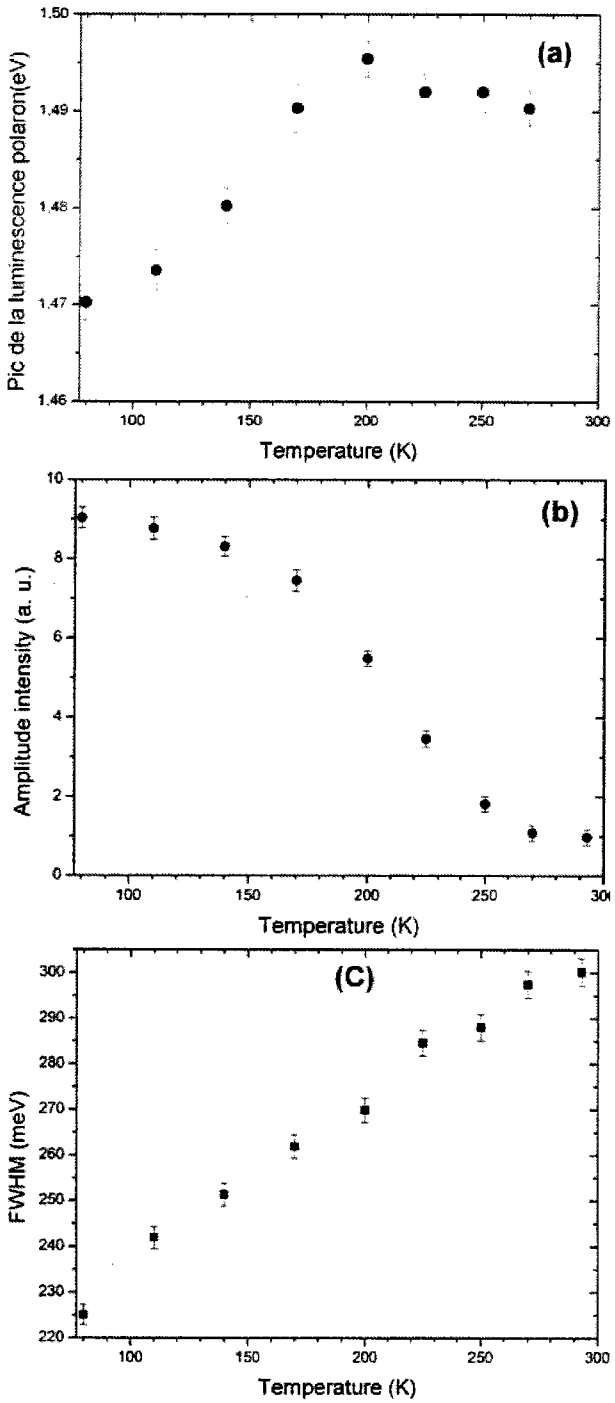


FIG. 3.11: *Évolution du pic de photoluminescence, de l'amplitude et de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température*

Par ailleurs, l'évolution de l'aire intégrée peut être expliquée par le fait que les polarons excités se relaxent par des processus radiatifs et non radiatifs. Loin de la saturation, le taux d'émission de la PL des polarons peut être exprimé par :

$$PL(T) = {S_p}^a I \frac{\tau}{\tau_R} \tag{3.5}$$

avec ${S_p}^a$ est la section efficace d'absorption du polaron, I l'intensité incidente, τ est le temps de vie des polarons excités et τ_R est le temps de vie radiatif. L'aire intégrée de

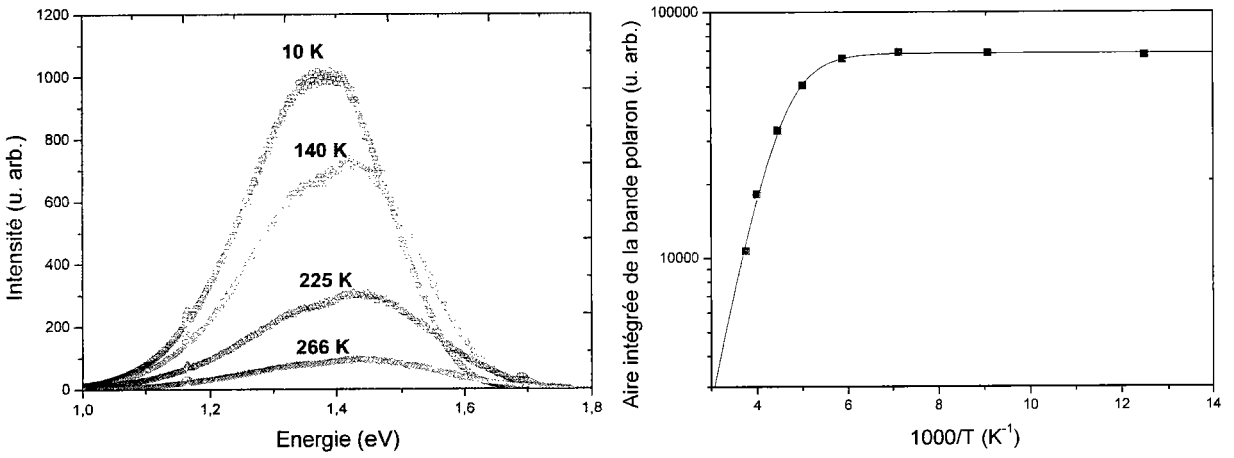


FIG. 3.12: *Variation de la PL en fonction de la température (Excitation à 355 nm)*

la bande polaron 3.10 augmente en diminuant la température. Au dessous d'environ 200 K, l'aire devient quasiment constante : on peut dire qu'à basse température le processus est radiatif par contre à haute température le processus est essentiellement non radiatif d'où l'existence de deux régimes : un régime activé thermiquement et un régime athermal. Cette évolution peut être ajustée par une fonction sigmoidale de la forme :

$$PL(T) = \frac{S_p{}^a I}{1 + Aexp(-E/k_B T)} \tag{3.6}$$

les paramètres d'ajustement sont $E = 220\ meV$ et $A \approx 1400$.

Dans ce modèle simple, la température de transition entre les deux régimes est environ de 212 K.

La figure 3.13 suivante présente l'évolution de la bande de photoluminescence en fonction de la température. On remarque que l'intensité de la bande diminue en augmentant la température. L'aire intégrée de la bande polaron (Fig.3.13) augmente en diminuant la

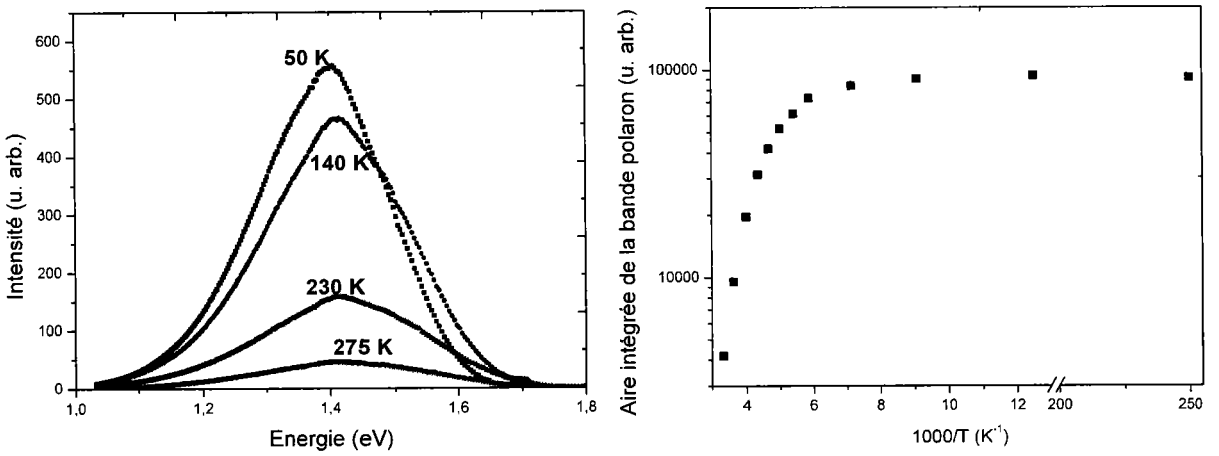


FIG. 3.13: *Variation de la PL en fonction de la température (Excitation à 633 nm)*

température. Au dessous d'environ 200 K, l'aire devient quasiment constante : ce comportement montre l'existence de deux régimes : un régime activé thermiquement et un régime athermal.

Si on compare la forme spectrale de la bande excitée à 633 nm et à 355 nm (voir figure 3.14), on remarque l'existence d'un décalage vers les faibles énergies quand on'excite avec une énergie plus grande (355 nm).

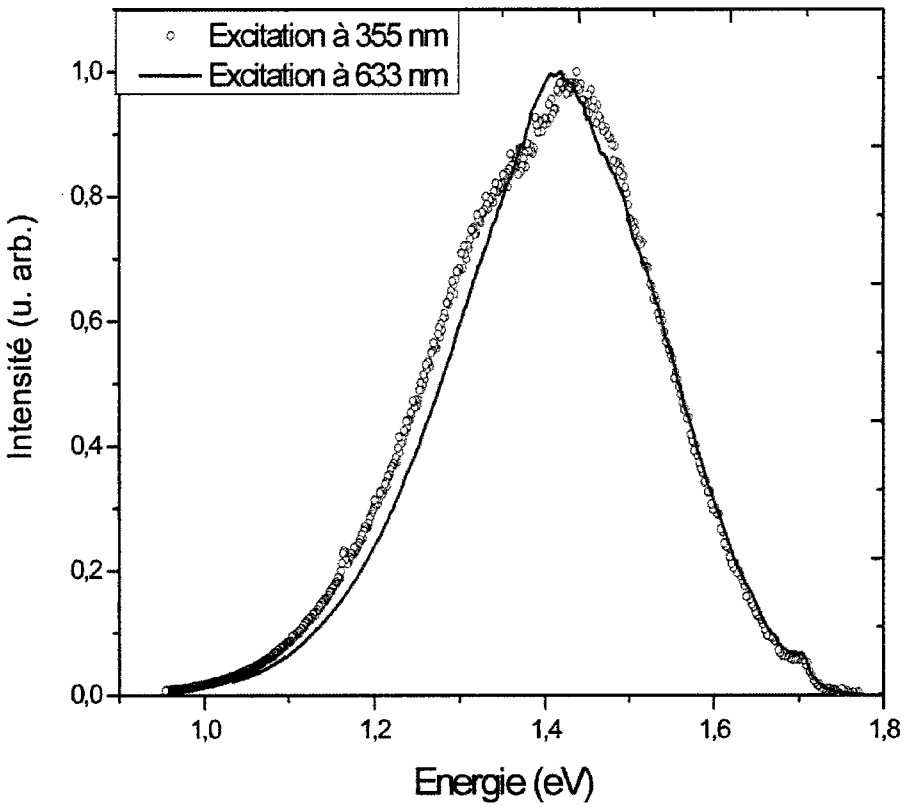


FIG. 3.14: *Spectres de bandes de luminescence excitées à des longueurs d'onde différentes à 10 K*

En ce qui concerne la PL des polarons dans le cristal stoechiométrique, la déconvolution du spectre d'émission ,enregistrée à la température à 300 k, présentée sur la figure 3.15 , permet d'identifier clairement deux bandes centrées autour de 1,29 eV (961 nm) et 1,44 eV (861 nm). On remarque un léger décalage par rapport aux bandes trouvées sur le spectre PL du cristal congruent (1,30 eV et 1,48 eV). Ceci confirme que quand le ratio $[Li]/[Nb]$ augmente,on aura un déplacement vers les grandes longueurs d'onde [88]. Or on a vu dans le premier chapitre que dans la composition quasi-stoechiométrique, il y a peu d'antisites et les octaédres de la structures du cristal sont réguliers ou si la concentration de lithium diminue, il y aura beaucoup plus de niobiums qui vont se piègéer dans des sites lithiums ce qui induit des déformations des octaèdres. Dans ce cas, le shift vers les faibles énergies

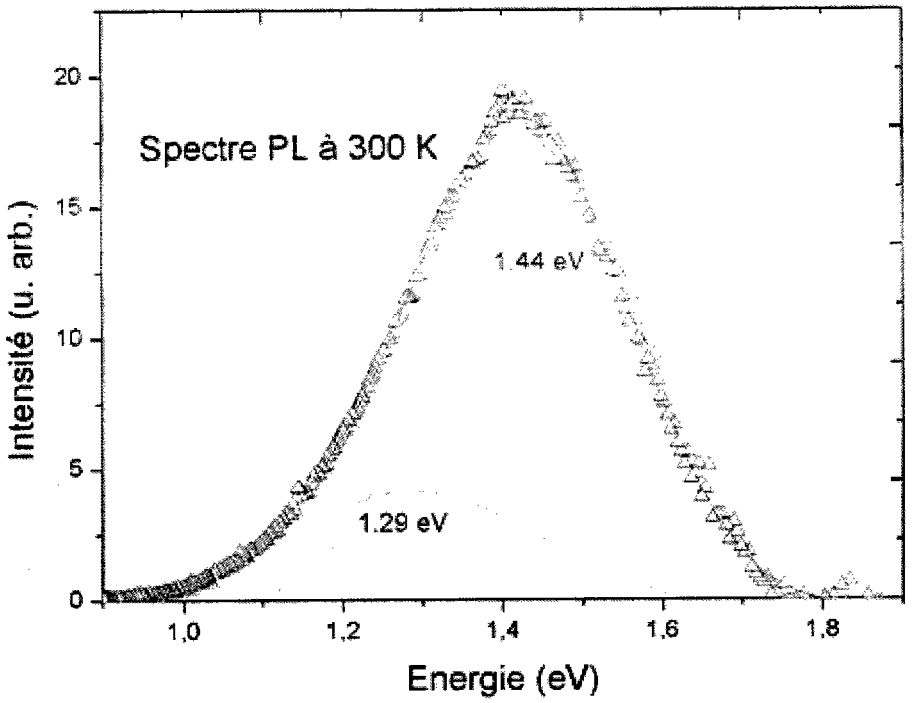


FIG. 3.15: *Spectre de PL de LN quasi stoechiométrique à la température ambiante*

peut être expliqué par la diminution du ratio $[Li]/[Nb]$.

En plus, dans la thèse de Mme Zhang [35], il a été montré que, l'intensité du polaron dépend de la composition du cristal. Ainsi pour des échantillons plus proches de la stoechiométrie, la diminution du nombre d'antisites Nb_{Li}, et par voie de conséquence moins de recombinaison d'électron avec ${Nb_{Li}}^{5+}$, cause une intensité plus faible de la luminescence du polaron.

Comme on peut le constater sur la figure 3.16, l'aire intégrée de la bande polaron évolue de la même manière que pour le LNCg mais avec une énergie d'activation $E = 173\ meV$ plus faible que celle du congruent et une température de quenching de 212 K. L'énergie

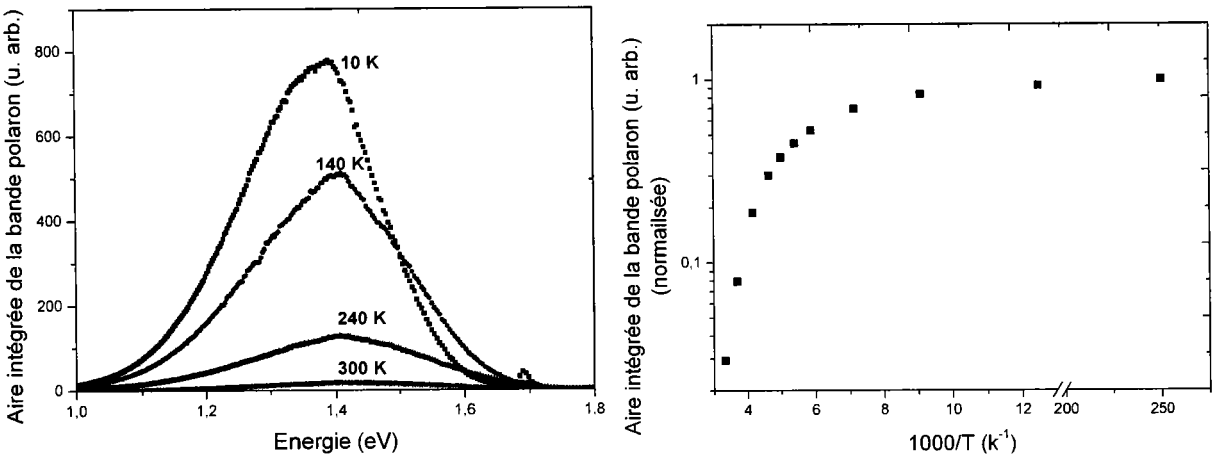


FIG. 3.16: *Evolution de la PL du LN quasi stoechiométrique en fonction de la température*

d'activation représente le passage du processus radiatif au processus non radiatif : le fait qu'on a une E_a de l'échantillon congruent plus grande que celle de l'échantillon stoechiométrique favorise l'explication suivante : le cristal congruent favorise plus le processus radiatif et un rendement de PL plus efficace vu que le nombre d'antisites est beaucoup plus important que dans le cristal stoechiométrique.

3.4.2.1.1 PL en fonction de la puissance d'excitation Les études de PL en fonction de la puissance d'excitation permettent de distinguer les différents régimes d'excitation. Ces mesures ont été faites par le micro-spectromètre Raman pour pouvoir utiliser le microscope et le système confocal afin d'avoir des valeurs précises de la densité de puissance d'excitation. Bien qu'on peut avoir des mesures spectrales précises après étalonnages et corrections, les intensités de PL n'étant pas absolues (l'axe des ordonnées), nous ne pouvons pas donner des valeurs précises d'émissivité. Pour faire ces mesures nous avons étalonner 9 filtres de densité et nous avons utilisé 3 objectifs (X10, X50 et X100). Nous avions du mal à avoir tous les points de mesure avec le même temps d'acquisition. C'est pour cela qu'on avait du mal à avoir tous les points sur le même graphe sans faire de correction. En fait, l'intensité récoltée par le CCD ne varie pas linéairement avec le temps d'acquisition : si on prend le même temps d'acquisition, qu'on a utilisé pour les faibles intensités, pour mesurer la luminescence à forte intensité, on atteint la saturation de la CCD. Après correction, nous avons pu mettre tous les points du LN :Fe 0,02 mol% etdu LN :Fe 0,05% sur le même graphe. Heureusement que l'échantillon dopé fer 1% a une forte intensité de luminescence ce qui nous a permis d'avoir tous nos points sur le même graphe sans changer le temps d'aquisition.

La variation de la PL du polaron avec la puissance incidente a été faite sur LN pur. La figure 3.17 montre la variation de l'intensité de PL du polaron en fonction de l'intensité incidente de l'excitation à 633 nm sur $LiNbO_3$ stoechiométrique. L'ajustement de courbe apparaît linéaire. Comme on peut le constater sur le graphique, pour l'échantillon stoechiométrique aucune saturation de l'intensité de luminescence avec la puissance d'excitation n'est observée mais les points expérimentaux suivent un ajustement linéaire avec une pente proche de 1. On a essayé de faire des mesures à basses intensités mais on n'y pas arrivé à cause du bruit de fond énorme qu'on a enregistré sur les spectres.

La figure 3.18 montre le cas d'un échantillon de $LiNbO_3$ congruent. Pour une intensité incidente moyenne, la luminescence varie linéairement avec l'intensité incidente. Des

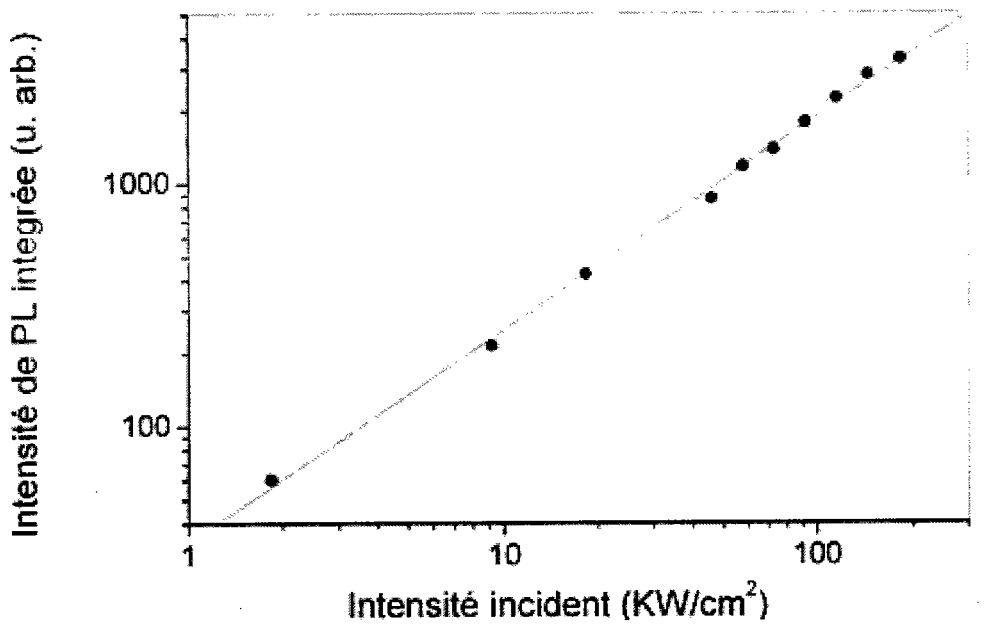


FIG. 3.17: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN quasi stoechiométrique à 300 K (réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 20s, z(yx)z)*

mesure ont été faites à des intensités plus basses. Comme on peut le constater sur la figure 3.19, on a un comportement différent de celui des intensités modérées et les points expérimentaux suivent un ajustement allométrique avec un facteur de puissance de 1,7.

Ce résultat pourrait alors laisser penser qu'on a une dissociation d'un défaut double à savoir le bipolaron. En fait la dissociation d'un bipolaron donne deux polarons :

$$B \rightarrow P + P \tag{3.7}$$

Donc d'après la loi d'action de masse, on aura :

$$[P] \propto [B]^{1/2} \times I^{1/2} \tag{3.8}$$

et sachant que l'intensité de la PL est proportionnelle à la concentration des polarons, I(PL) devient alors :

$$I(PL) \propto [P] \times I^{3/2} \tag{3.9}$$

Il semblerait que ceci nous permet d'affirmer, grâce à la photoluminescence, qu'on a un modèle de deux centres et qu'il y a un deuxième centre profond qui intervient dans ce processus à deux photons. Nous verrons par la suite que cette hypothèse peut être confirmé à l'aide des études des échantillons dopés.

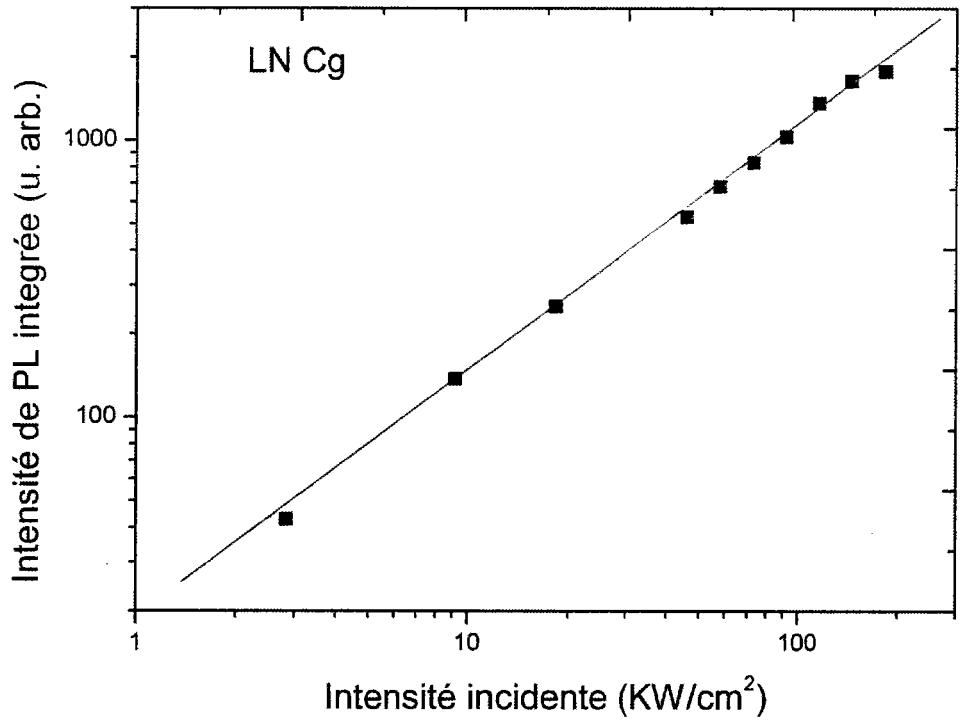


FIG. 3.18: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN congruent à forte intensité à 300 K (réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 40 s, z(yx)z)*

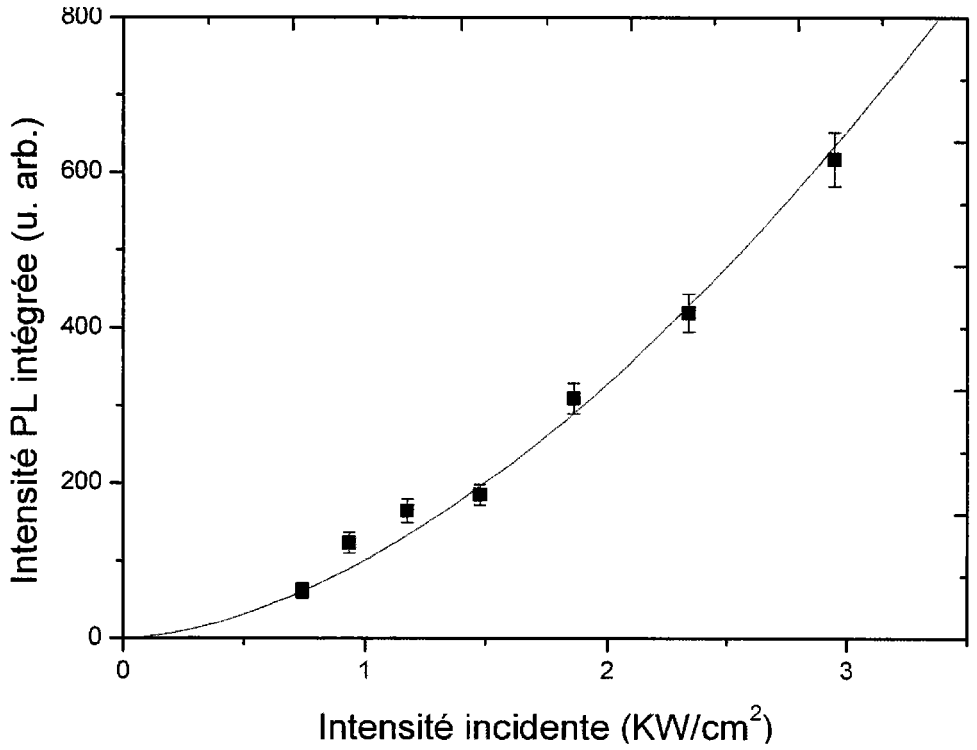


FIG. 3.19: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN congruent à faible intensité(Température 300 K, réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 300 s, z(yx)z)*

3.4.2.2 Cas des cristaux dopés

La deuxième série des échantillons étudiés correspond aux échantillons dopés. L'objectif de cette étude est de voir l'effet de dopage sur la photoluminescence. Les figures 3.20 et 3.21 montrent les spectres PL en fonction de la température des échantillons dopés fer à 0,02 %, à 0,05 % et à LN :Ti 4.10^{-4}%.

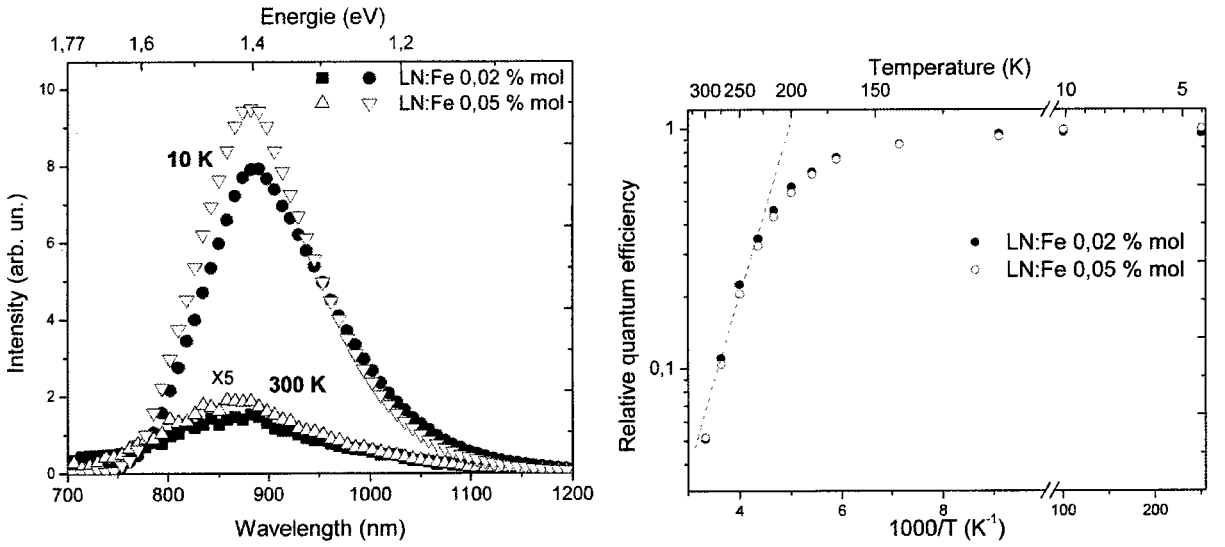


FIG. 3.20: *Photoluminescence du LN :Fe 0,02 % et de LN :Fe 0,05 % en fonction de la température*

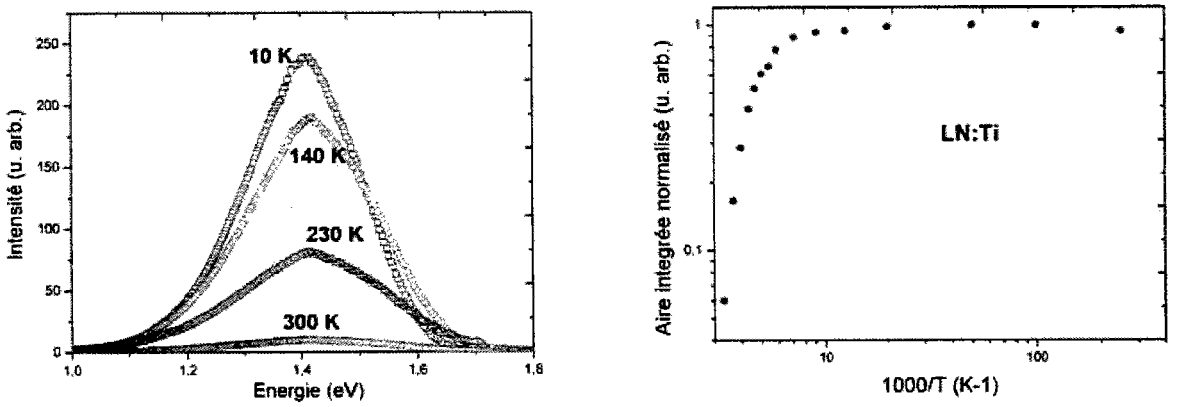


FIG. 3.21: *Photoluminescence du LN :Ti* 4×10^{-4}% *en fonction de la température*

On constate que, comme pour les échantillons purs, l'intensité de PL diminue en augmentant la température. La forme de la bande PL illustre clairement qu'il n y'a pas de différence dans le processus de luminescence entre les échantillons purs et les échantillons dopés. L'évolution de la PL en fonction de l'inverse de la température, on trouve des énergie d'activation de 212 meV pour le LNFe002, de 207 meV pour le LNFe005 et de 188

meV pour le LN :Ti (voir tableau 3.4) . Ces valeurs trouvées très voisines des échantillons purs nous permettent d'avancer comme explication que le phénomène de luminescence est un phénomène localisé : le photon absorbé porte l'électron vers un état excité plus ou moins délocalisé, d'où il retombe en émettant un photon ou des phonons et en se relocalisant soit sur le même antisite, soit sur un antisite voisin. Par la suite nous allons confirmer cette hypothèse à l'aide de l'étude de la photoluminescence résolue dans le temps.

Echantillon	Energie d'activation	Température du quenching
LNCg	220 meV	212 K
LNSt	173 meV	203 K
LNFE0.02	212 meV	195 K
LNFe005	207 meV	188 K
LN :Ti	188 meV	170 K

TAB. 3.4: *Récapitulatif des énergies d'activation*

Les études en fonction de la puissance d'excitation montrent l'existence de deux régimes : un régime linéaire qu'on le trouve pour tous les échantillons comme le montre les figures 3.22, 3.23 et 3.24 et un régime en puissance (I^n) avec $1 < n \leq 2$ pour les basses intensités. On observe clairement ce régime pour ces trois échantillons, on remarque que le point d'intersection entre le régime linéaire et la régime quadratique se situe entre 1 et 10 Kw/cm^2 et que l'intensité obéit à une loi en I^2. Ceci , on peut le démontrer de la façon suivante :

$$Fe^{2+} + {Nb_{Li}}^{5+} \rightleftharpoons {Nb_{Li}}^{4+} + Fe^{3+} \tag{3.10}$$

A la dissociation et d'après la loi d'action de masse, la concentration des polarons liés est :

$$[{Nb_{Li}}^{4+}] \propto [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] \times I \tag{3.11}$$

L'intensité de PL devient alors :

$$I(PL) \propto [Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] \times I^2 \tag{3.12}$$

Ainsi, on peut considérer qu'il existe une concentration de dopage seuil à partir de laquelle on passe d'un régime en puissance 3/2 à un régime en puissance 2. Autrement dit, si on n'atteint pas cette concentration seuil, l'absorption du 1er photon est faite par

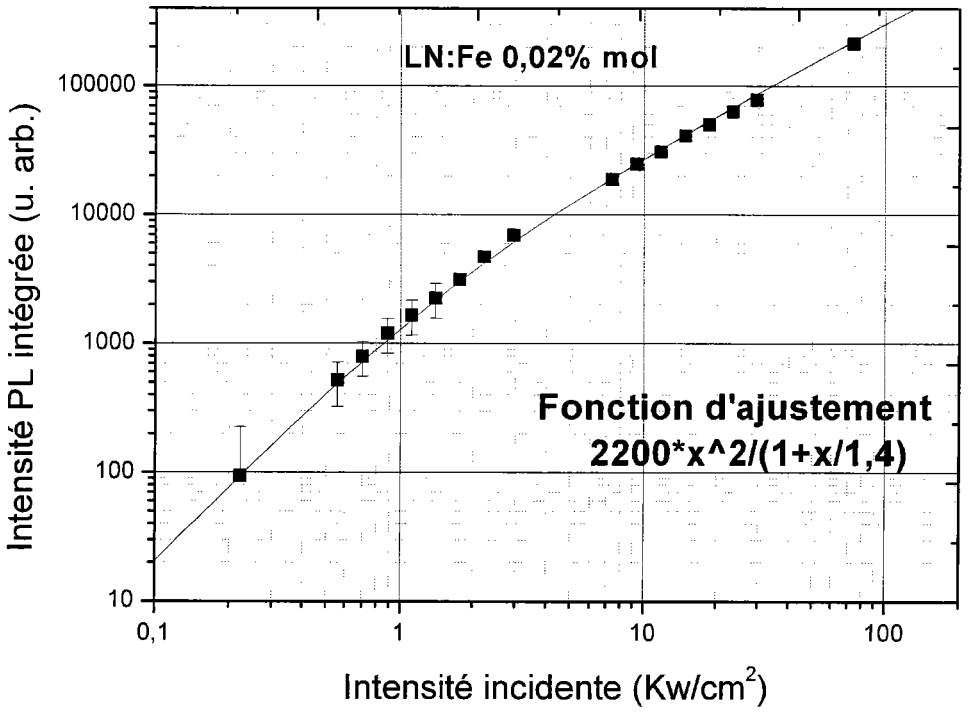


FIG. 3.22: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN :Fe 0.02 % (réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 300 s pour les basses intensités et 40 s pour les intensités modérées, z(yx)z)*

le bipolaron et non pas par le centre profond (le fer dans notre cas). Si on augmente la concentration du dopant, c'est le centre profond qui prédomine l'absorption.

L'existence de ce régime sup-linéaire confirme l'existence d'un processus à deux photons. On peut attribuer l'intensité d'intersection entre le régime linéaire et le régime quadratique à l'intensité de saturation de l'absorption du premier photon c.à.d quand la population de l'état excité devient supérieure à la population du centre profond (bipolarons ou fer). On remarque que la valeur de l'intensité linéaire augmente avec la concentration de fer : cette dépendance peut être expliquée par les modèles de taux de recombinaisons et de la dépendance des distances. [74, 89] : en fait le temps de vie du polaron dépend de la distance entre celui-ci et le piège du centre profond voisin. Il dépend donc directement de la concentration des défauts et de la composition. En effet si on augmente la concentration des centres profonds, le temps de vie des polarons diminue et ce qui entraîne que l'intensité augmente ce qui confirme nos résultats. En reprenant les valeurs de la section efficace d'absorption et de temps de vie (pour un cristal similaire) qu'on a trouvé dans une publication de Berben et al. [74], on retrouve une valeur similaire de l'intensité trouvée expérimentalement.

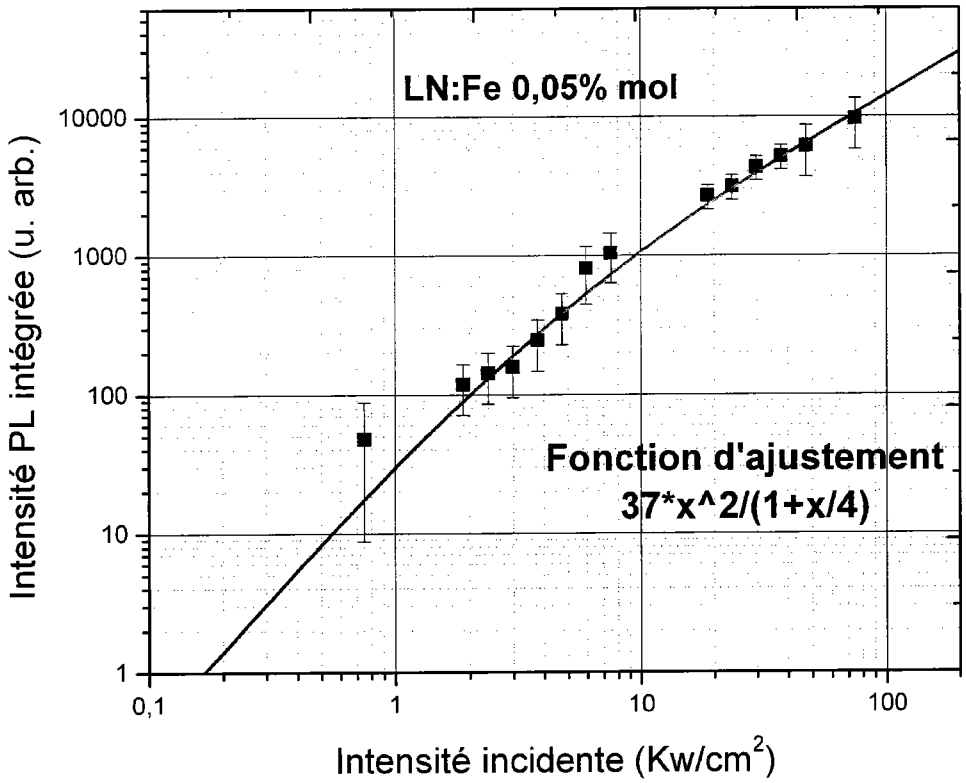


FIG. 3.23: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN :Fe 0.05 % (réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 300 s pour les basses intensités et 40 s pour les intensités modérées, z(yx)z, puissance laser 8,92 mW)*

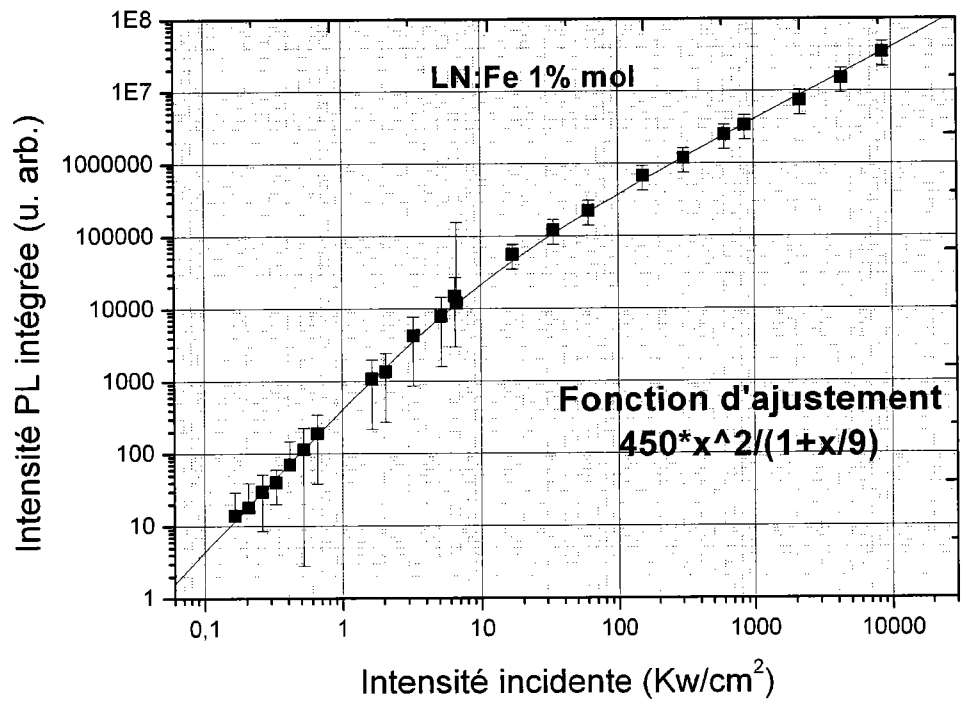


FIG. 3.24: *Intensité de l'aire intégrée de la PL en fonction de l'intensité incidente de LN :Fe 1 % (réseau à 600 tr/mm, objectif X100, temps d'acquisition 200 s, z(yx)z)*

3.4.3 Photoluminescence résolue dans le temps

Quand les polarons sont amenés dans un état excité, ils regagnent spontanément leur niveau initial au bout d'un temps défini par la durée de vie moyenne de cet état excité. Afin de comprendre la dynamique de l'état excité du polaron dans le niobate de lithium, il est nécessaire d'étudier expérimentalement l'évolution de la durée de vie en fonction de la température. Plus précisément, l'étude concerne l'analyse des processus de transfert d'énergie radiatif et non radiatif du polaron.

Les premières études ont été faites sur les cristaux purs. D'après le graphe de déclin du LNCg à température ambiante (voir figure 3.25), l'ajustement du déclin par une fonction étirée de la forme $I(t) = I(0) \times exp[-(t/\tau)^{\beta}]$, on trouve un temps de vie de luminescence de $0,9\mu s$ avec un β de 0,9. Cela veut dire qu'on est loin du cas des temps d'absorption photo-induite où le β est inférieur à 0,7.

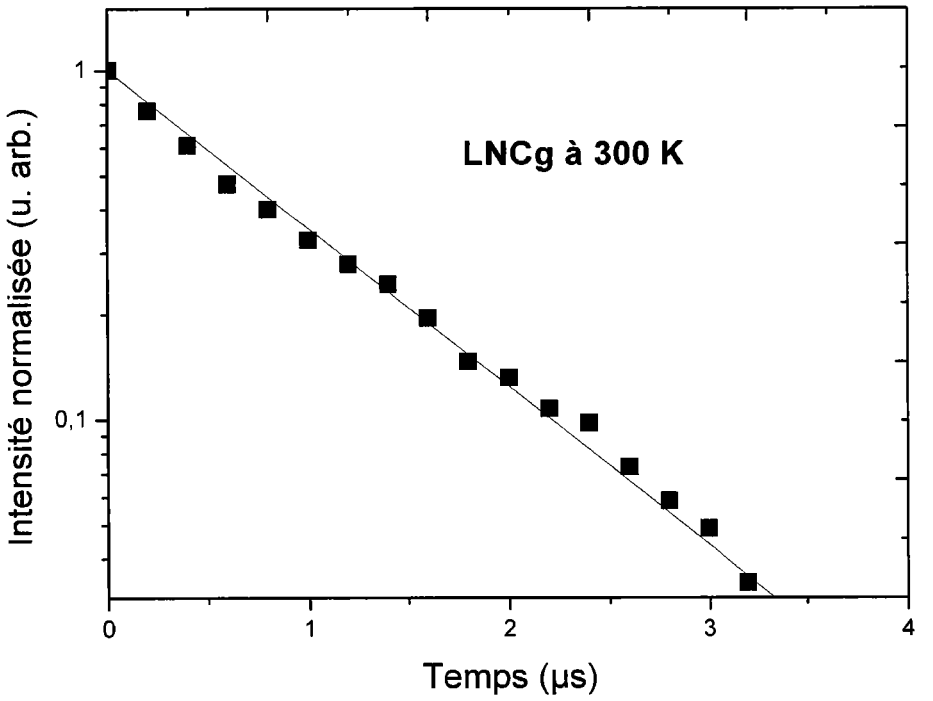


FIG. 3.25: *Déclin de temps de vie du polaron dans le LN Cg à la température ambiante à 860 nm* ($\lambda_{excitatrice} = 532nm$)

Cette durée de vie est beaucoup plus courte que celle, par exemple, de la luminescence du Cr^{3+} ($\approx 200\mu s$) [90]. Nous avons vérifié qu'il n'existait pas de contribution à temps long et donc que ce processus ne pouvait pas être attribué, par exemple, à des ions de transition.

Nous nous sommes intéressé après à l'étude de l'évolution de temps de vie en fonction

de la température, on observe une diminution de la durée avec l'augmentation de la température. Comme on le remarque sur la figure 3.26, à basse température, le temps de vie est presque constant et il est égal à environ $9\mu s$. Au delà de 210 k, le temps de vie diminue et devient très sensible à la température avec une énergie d'activation $E_a = 0,22 \pm 0,03\ eV$ pour atteindre $0,9\mu s$ à 300 K.

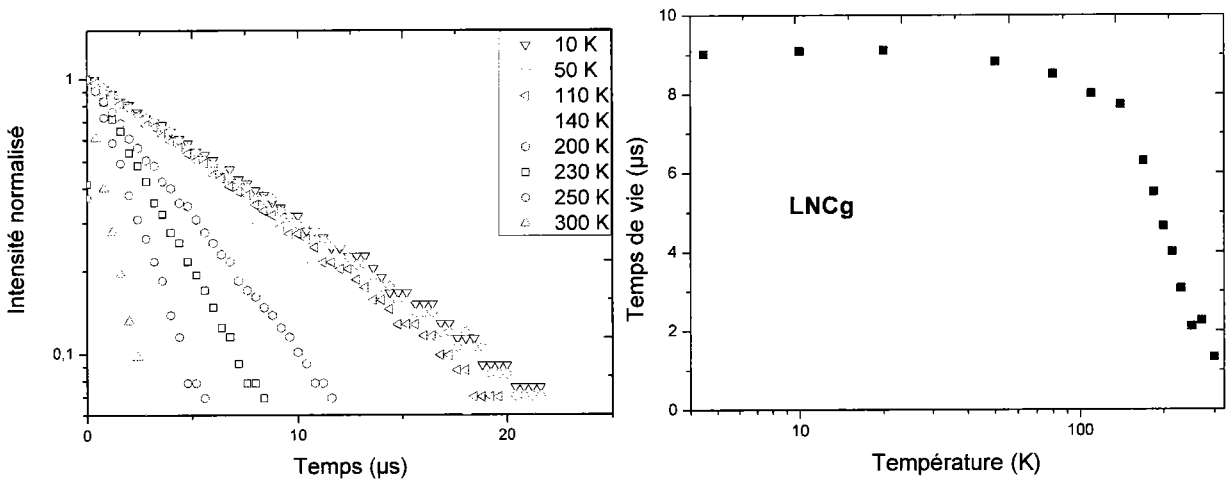


FIG. 3.26: *Évolution du temps de vie en fonction de la température*

Concernant les échantillons dopés fer (voir figure 3.27), on remarque qu'on a le même comportement que pour le cristal congruent. On remarque que le temps de vie est légè-

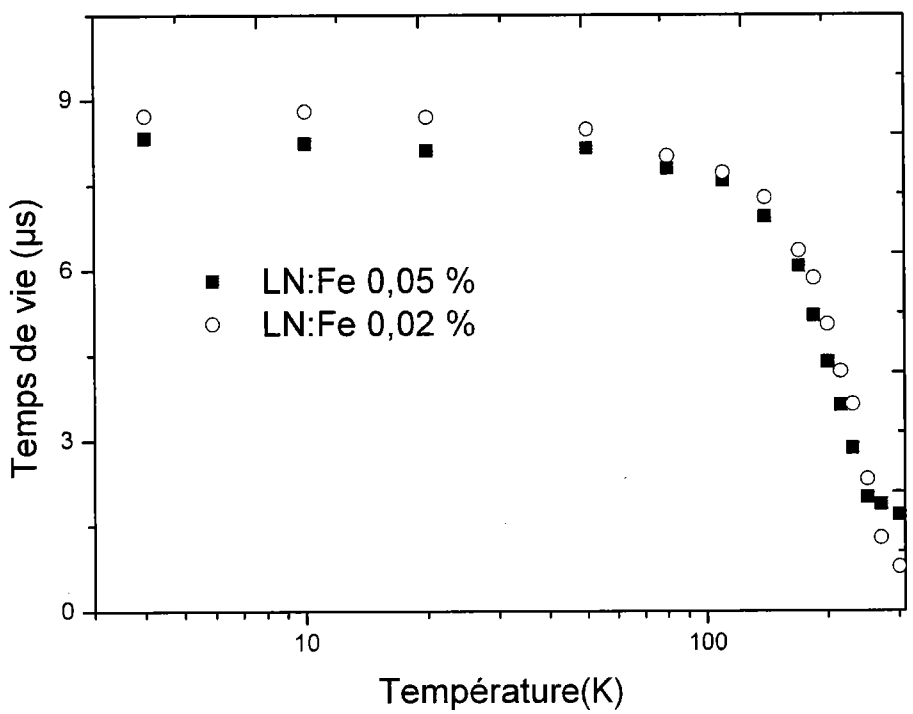


FIG. 3.27: *Évolution de temps de vie de PL en fonction de la température*

rement plus grand pour le LN :Fe 0.02 % à basse température. Si on compare l'évolution

de temps de vie de tous nos échantillons, on constate qu'à basse température, le temps de vie de la PL du polaron dans les non dopés est plus grand que ceux des autres. Par contre, au delà de la température de quenching ($\approx 200K$), le temps de vie est quasiment le même pour tous les échantillons. Ceci nous laisse penser que le photon absorbé par l'ion $Nb_{Li}{}^{5+}$ émet un photon puis se désexcite en libérant un électron. Celui-ci , soit reste à sa place, soit il sera transféré sur un antisite voisin.

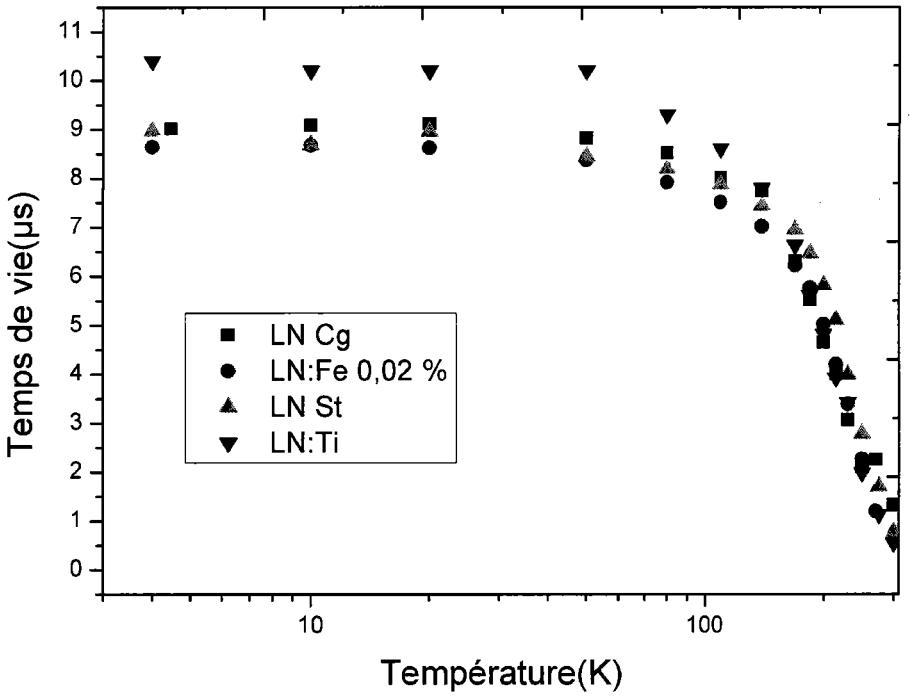


FIG. 3.28: *Évolution de temps de vie de différentes échantillons*

En effet, la durée de vie expérimentale mesurée traduit une compétition entre les transitions radiatives $\frac{1}{\tau_R}$ et non radiatives $\frac{1}{\tau_{NR}}$:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \tag{3.13}$$

Connaissant le rendement quantique de la luminescence η qui est l'évolution de la PL normalisée par rapport à l'intensité intégrée de la PL à basse température (voir 3.12). Ce rendement quantique η est donné aussi par l'expression suivante :

$$\eta_{PL} = \frac{\frac{1}{\tau_R}}{\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}} \tag{3.14}$$

Ceci nous permet de réécrire l'expression 3.13 de la façon suivante :

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_R} + W_{NR}(T) \tag{3.15}$$

avec $W_{NR}(T)$ les probabilités des mécanismes non radiatifs (processus généralement assistés par des phonons) augmentent avec la température et diminuant la durée de vie. Ces

processus non radiatifs, responsables de l'extinction de la luminescence, incluent plusieurs mécanismes tels que les transferts d'énergies non radiatifs vers d'autres sites voisins. Nous avons pu séparer les temps radiatifs et les temps non radiatifs et nous constatons qu'à basse température le temps de vie est essentiellement radiatif et à partir d'une température dite de "'quenching"' le temps de vie devient essentiellement non radiatif.

Échantillon	Temps de vie à 4 K (μs)	Temps de vie à 300 K(μs)
LNCg	9,08	0,9
LNSt	10,4	0,55
LN :Fe 0,02%	8,30	0,76
LN :Fe 0,05%	7,98	1,1
LN :Ti 4.10^{-4}%	10,27	0,77

TAB. 3.5: *Récapitulatif des temps de vie de différents échantillons à 4 K et à 300 K*

3.4.3.1 Étude en fonction de la puissance d'excitation

L'analyse des temps de vie de PL en fonction de la puissance d'excitation en régime pulsé sont des études qui nous aident à comprendre les différents mécanismes de recombinaison. Nous avons donc analysé le comportement des temps de relaxation en fonction de la puissance.

Nous présentons ici les résultats de l'échantillon qui possède le plus grand nombre de points de mesures à savoir le LN :Fe 0,02 %. Les figures 3.29 et 3.30 illustrent l'évolution de l'intensité de temps de vie en fonction de l'énergie de pulse à 4k et 300 K. les déclins peuvent être ajustés par une fonction monoexponentielle. Par ailleurs, on constate une évolution linéaire de l'intensité du déclin en augmentant l'énergie du pulse. On trouve le même comportement pour les échantillons purs et dopés pour les mêmes énergies de pulse. Par contre, on remarque que pour des énergies supérieures à 10 mJ on tend vers une saturation (voir figures 3.31 et 3.32). En ce qui concerne la valeur du temps de vie, on constate qu'elle reste constante et par suite indépendante de la puissance d'excitation ce qui permet de confirmer que la PL du polaron est un processus local.

3.5 Conclusion

Ces mesures expérimentales nous ont permis de :

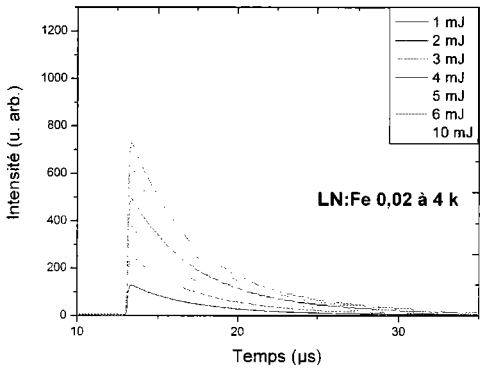


FIG. 3.29: *Évolution du temps de vie en fonction de la puissance du LN :Fe 0,02 %mol à 4 K*

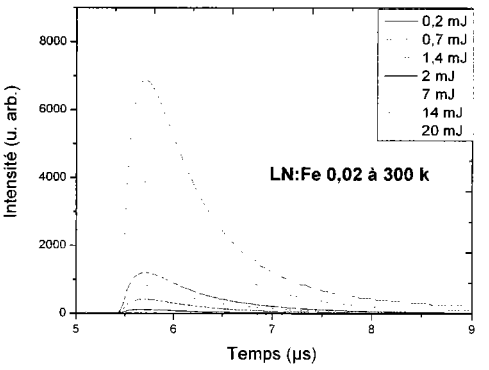


FIG. 3.30: *Évolution du temps de vie en fonction de la puissance du LN :Fe 0,02 %mol à 300 K*

- Mettre en évidence un processus de photoluminescence avec des caractéristiques thermiques intrinsèques.
- Conclure que les processus radiatives et non radiatives sont des processus intrinsèques.
- Mettre en évidence l'existence un régime quadratique suivi d'un régime linéaire sous laser continu.
- Observer un régime linéaire sous laser pulsé.

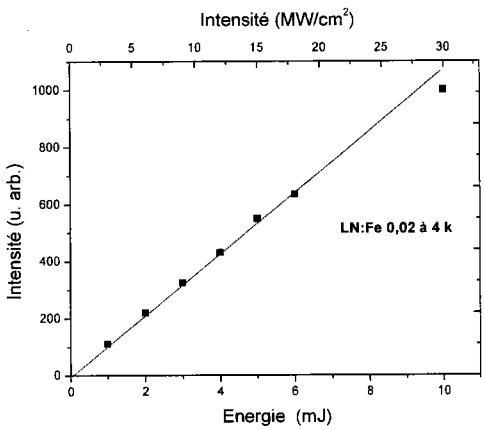


FIG. 3.31: *Évolution de l'intensité du signal de PL en fonction de la puissance du LN :Fe 0,02 %mol à 4 K*

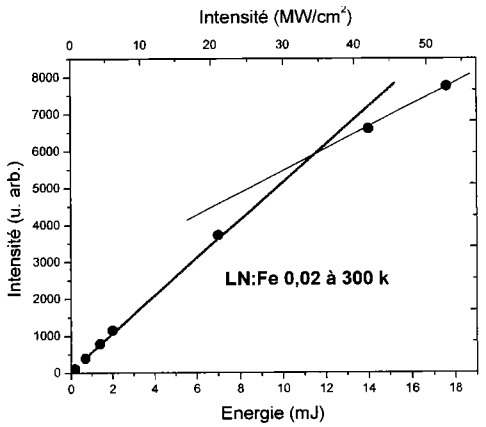


FIG. 3.32: *Évolution du l'intensité du signal de PL en fonction de la puissance du LN :Fe 0,02 %mol à 300 K*

4

Modélisation, interprétation et exploitation de la photoluminescence polaron dans le niobate de lithium

4.1 Insuffisance des modèles existants pour les effets photo-induits

Les modèles qui ont été proposés jusqu'alors dans la littérature [91, 79, 92, 93] pour rendre compte des phénomènes photo-induits dans le LN étaient basés sur deux centres optiquement actifs : un centre profond (généralement le fer) et un centre dit "superficiel" qui, dans le cas du LN congruent (dopé fer ou non), s'identifie avec le polaron lié à l'antisite, Nb_{Li}^{4+}. Le centre profond, qui présente un niveau d'énergie électronique vers le milieu de la bande interdite (1,3 eV en dessous de la bande de conduction dans le cas du fer), 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+} (niveau électronique situé à 0,8 eV sous la bande de conduction). Les processus de photo-excitation présumés responsables des effets photo-induits dans le cadre de ce modèle - photoconductivité (PC), effet photovoltaïque (PV) et effet photoréfractif (PR) -sont figurés sur le diagramme d'énergie de la figure

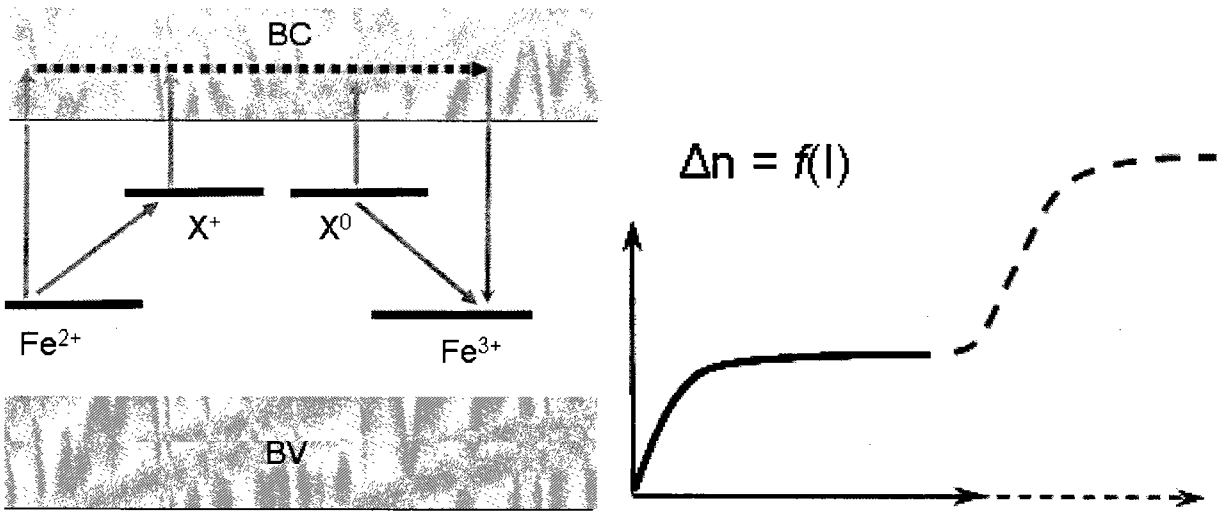


FIG. 4.1: *Modèle à deux centres de Jermann et Otten pour la photoréfractivité dans le LN dopé fer [79]. (a) : Diagramme d'énergie. La photoconductivité est attribuée aux seuls électrons de conduction, tandis que l'effet photovoltaique résulterait d'abord de la photo-ionisation des ions Fe^{2+} (régime basse intensité) puis de celle des polarons liés Nb_{Li}^{4+} (régime haute intensité). (b) : Effet photoréfractif à deux paliers mesuré expérimentalement et interprété par ce modèle ad hoc. L'intensité lumineuse marquant la montée vers le second palier correspond à la saturation du photo-transfert fer-antisite, et donc en principe à celle de l'absorption photo-induite en régime continu (non mesurée).*

Originellement, ce modèle à deux centres a été introduit par Jermann et Otten en 1993 [79] pour rendre compte de l'établissement d'un second palier photoréfractif dans le LN :Fe sous forte intensité en régime continu (Fig. 4.1b). C'est aussi dans le cadre de ce modèle que furent interprétés les phénomènes d'absorption photo-induite (API), tant dans le LN dopé fer [92,93] que dans le LN non dopé réduit [91], avec pour centre profond le bipolaron en lieu et place du fer dans le cas du LN non dopé. Malgré son apparente adaptabilité et sa relative accordabilité avec l'expérience, le modèle à deux centres de Jermann et Otten souffre de vices conceptuels. De manière assez arbitraire, il présuppose une forte rupture de pente dans l'effet photovoltaïque de part et d'autre de l'intensité de saturation de l'absorption du fer (entre 10 et 100 MW/cm^2), ce dont le polaron lié serait

responsable, en raison d'une constante de Glass hypothétiquement très élevée affectée à ce défaut (plus de 6 fois celle du fer à 514 nm, pour accorder la théorie aux mesures de photoréfractivité). Or, cette hypothèse n'est pas corroborée par les mesures de courant PV. Par ailleurs, l'attribution de deux sections efficaces d'absorption à l'ion Fe^{2+} (une pour l'ionisation vers la bande de conduction, une autre pour le transfert direct de l'électron vers l'antisite) ne repose sur aucune donnée spectroscopique ni interprétation microscopique. Enfin, plusieurs faits expérimentaux viennent aujourd'hui contrarier ce modèle, sinon l'invalider. L'existence même d'un processus de photoluminescence intrinsèque suppose que la photo-excitation secondaire du polaron lié peut transfèrer ce dernier vers un état métastable localisé, au lieu d'expédier systématiquement l'électron dans la bande de conduction comme le supposait le modèle de Jermann et Otten. La nature même des photo-porteurs du LN doit être remise en question : la bande de conduction ne joue certainement aucun rôle dans la photoconductivité, dans la mesure où les électrons de conduction se piègent très rapidement pour former soit des polarons libres Nb_{Nb}^{4+}, soit des polarons liés Nb_{Li}^{4+}. Des résultats récents d'API sous laser femtoseconde ont prouvé que, dans le LN congruent, la formation du polaron lié est extrêmement rapide, le régime transitoire d'établissement de la bande d'API centrée à 780 nm étant inférieur (ou peut-être même très inférieur) à 6 ps [89] et en va de même pour les polarons libres Nb_{Nb}^{4+} dans le LN :Mg (110 fs à 296 K) [94], et on en vient naturellement à se demander si ces derniers joueraient un rôle dans le LN congruent en lieu et place des électrons libres ; dans le cas contraire, la question serait de déterminer en deçà de quelle concentration d'antisites le rôle des polarons liés s'effacerait devant celui des polarons libres dans les phénomènes de transport. Il n'existe donc à ce jour aucun modèle complet des phénomènes photo-induits dans le LN. Un tel modèle se devrait non seulement de rendre compte de tous les effets (y compris la PL et l'API), de manière quantitative, quelles que soient les conditions expérimentales (régime continu ou pulsé, à toute intensité lumineuse incidente, longueur d'onde ou température), avec un nombre limité de paramètres ajustables, mais encore de pouvoir s'adapter à tous les types de matériaux LN quelle que soit leur nature chimique (composition intrinsèque, dopage, degré de réduction chimique), moyennant des simplifications éventuelles en fonction des centres ou processus dominants. Et si la résolution complète des équations du modèle général est impossible ou trop lourde, tout au moins ce modèle général devrait-il être capable de baliser les limites de validité de ses versions simplifiées.

Le modèle développé ici ne prétend pas à tant de généralité. Nous nous en tiendrons

au cas du LN dopé fer, en établissant le lien entre la PL et l'API, et en incluant d'emblée le polaron libre et le polaron lié comme centres superficiels (voir partie 4.2). Nous étudierons en détail le cas du régime continu dans le cadre de ce nouveau modèle à trois centres, à toute intensité incidente dans le domaine visible, puis nous examinerons le cas du régime pulsé en revenant au modèle plus simple à deux centres (excluant le polaron libre). Nous proposerons ensuite une interprétation microscopique de la photoluminescence du polaron lié (voir partie 4.3), en conciliant une approche orbitale spécifique à l'antisite Nb_{Li} et l'approche semi-classique usuelle pour les polarons libres, basée sur les diagrammes de configuration. Nous montrerons enfin au paragraphe 4.4 comment réaliser une exploitation quantitative des mesures de PL résolue spatialement (μ-PL) pour doser les centres profonds dans le LN congruent à l'échelle micrométrique (ions Fe^{2+} dans le LN :Fe oxydé ou faiblement réduit, bipolarons dans le LN idéalement pur chimiquement réduit), et nous étudierons au 4.5 le cas limite des LN à faible concentration d'antisites (LN stoechiométique, dopé Zn ou Mg, VTE) dans le cadre du modèle à trois centres.

4.2 Modèle phénoménologique de la photoluminescence et de l'absorption photo-induite

4.2.1 Bases du modèle à trois centres pour le LN dopé fer. Lien entre la photoluminescence et l'absorption photo-induite

On suppose le dopage suffisant pour pouvoir négliger la concentration des bipolarons devant celle des ions Fe^{2+}. Dans ce cas, on peut considérer que tous les polarons (libres ou liés) créés par excitation lumineuse proviennent exclusivement de la photo-excitation des ions Fe^{2+}.La photoluminescence du polaron lié procède en deux étapes. Un premier photon transfère un électron d'un ion Fe^{2+} vers un antisite, laissant un ion Fe^{3+} et un polaron lié ${Nb_{Li}}^{4+}$:

$$Fe^{2+} + {Nb_{Li}}^{5+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{3+} + {Nb_{Li}}^{4+} \tag{4.1}$$

Un second photon excite ensuite le polaron :

$${Nb_{Li}}^{4+} + h\nu \longrightarrow {Nb_{Li}}^{4+*}(\textit{polaron excité}) \tag{4.2}$$

La photoluminescence correspond au processus radiatif inverse du processus (4.2). Le retour à l'équilibre sur l'ion fer (processus inverse de (4.1)) est non radiatif. C'est la

première étape qui est responsable de l'absorption photo-induite (la bande d'absorption de Fe^{2+} centrée à 480 nm diminuant au profit de celle du polaron lié, centrée à 780 nm). L'enchaînement des deux étapes sous excitation monochromatique est rendu possible, tant à 514 nm qu'à 532 ou 633 nm, par le fait que les bandes d'absorption du fer et du polaron se recouvrent assez largement dans le domaine visible. L'intensité charnière entre le régime quadratique et le régime linéaire de la PL, mesurée expérimentalement (environ 10 kW/cm^2) à 300 K dans l'échantillon fortement dopé à 633 nm - voir la partie 3.4.2.2), marque la saturation du processus 4.1(transfert électronique $fer \rightarrow antisite$), et donc en principe celle de l'absorption photo-induite en régime continu, qui n'a jamais pu être observée directement dans le LN :Fe pour la simple raison que cette intensité de saturation, sans être très élevée, n'est accessible expérimentalement en onde continue qu'à condition de focaliser fortement le faisceau pompe, ce qui est peu compatible avec les mesures d'API.

Le modèle à trois centres que nous proposons pour le LN :Fe est basé sur le diagramme de la figure 4.2. Le 3^{eme} centre est le polaron libre, $Nb_{Nb}{}^{4+}$, susceptible d'entrer en concurrence avec le polaron lié pour relayer le retour à l'équilibre des électrons vers le piège profond Fe^{3+} ((si $\tau_{N-Fe} << \tau_{N-A}$). On introduit donc un 3^{eme} processus de photo-excitation, conduisant à la formation d'un polaron libre : A ce polaron libre est associée

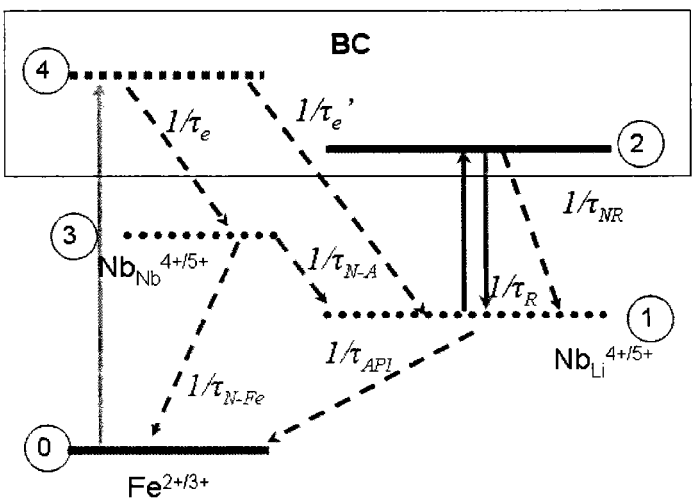


FIG. 4.2: *Diagramme énergétique des photo-excitations et des relaxations dans LN :Fe dans le modèle à 3 centres*

une autre bande d'absorption, centrée vers 1250 nm, qui (en l'absence de pompage) n'est observable que dans le LN fortement dopé Zn ou Mg [62]. La différence d'énergie entre le polaron libre et le polaron lié, de l'ordre de 0,3 eV, est suffisante pour pouvoir négliger le

taux d'excitation thermique du niveau 1 vers le niveau 3, au moins jusqu'à la température de 500 K. De même on négligera l'excitation thermique du niveau 0 vers le niveau 1, ce qui revient à admettre que, dans l'obscurité, tous les électrons sont piégés sur les ions fer. Cette hypothèse est également justifiée compte tenu de la différence d'énergie entre ces deux niveaux ($\approx 0,5eV$).

Notons que le niveau polaronique 1 ou 3 n'existe pas intrinsèquement dans la bande interdite, à la différence du niveau créé par une impureté (Fe) ou un défaut ponctuel électriquement actif. C'est le porteur lui-même qui, en déformant le réseau, crée son propre puis de potentiel et le niveau énergétique correspondant dans la bande interdite.

Dans le diagramme de la figure 4.2, seuls les temps caractéristiques τ_R, τ_{NR} et $\overline{\tau}_{API}$ sont connus ou facilement accessibles. τ_R et τ_{NR} sont les temps de désexcitation radiative et non radiative du polaron lié, sont connus par les mesures de PL résolue en temps, qui fournissent la durée de vie globale de l'état excité à toute température :

$$\frac{1}{\tau_{PL}(T)} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}(T)} \tag{4.3}$$

(τ_R étant déterminé par la limite basse température de τ_{PL}). Le temps caractéristique de la relaxation $1 \rightarrow 0$, $\overline{\tau}_{API}$, est la durée de vie (moyenne) des polarons liés, accessible par les mesures d'absorption photo-induite (API) résolues en temps. Contrairement à la décroissance de la PL, celle de l'API n'est jamais mono-exponentielle mais suit en assez bonne approximation une loi de Kohlrausch, de la forme $exp[-(t/\tau)^{\beta}]$, avec un exposant β très variable mais toujours sensiblement inférieur à 1 [74]. Cela signifie qu'il n'y a jamais un temps caractéristique unique pour le repiégeage, mais une distribution statistique assez large. La valeur de $\overline{\tau}_{API}$ obtenue par ajustement Kohlrausch diminue avec le taux de dopage et la température. A l'ambiante, dans le LN :Fe fortement dopé, elle excède encore d'environ un ordre de grandeur celle de τ_{PL}. En outre, il a été observé que, sous laser pulsé, $\overline{\tau}_{API}$ augmente sensiblement avec la dose d'illumination (Pour plus de détails sur l'API voir Annexe A). Les deux temps caractéristiques τ_e et $\tau_{e'}$ du diagramme sont les délais d'auto-piégeage de l'électron libre sur l'ion niobium, respectivement en site normal et en antisite. Ils sont extrêmement brefs (< 1 ps), de sorte que la population du niveau 4 sera négligée. Nous poserons :

$$a = \frac{\tau_e}{\tau_e + \tau_{e'}} \tag{4.4}$$

Ce rapport est vraisemblablement voisin de la fraction molaire des ions niobium en antisite, puisqu'il définit la probabilité de l'électron libre d'être capté par un niobium en antisite plutôt que par un ion niobium en site normal pour former un polaron.

Nous introduisons enfin deux autres rapports qui apparaîtront dans la résolution des équations du modèle, et qui sont définis respectivement par :

$$\eta_{PL}(T) \equiv \frac{\tau_{PL}(T)}{\tau_R} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}} \tag{4.5}$$

Ce rapport définissant le rendement de photoluminescence, et d'autre part :

$$\eta = \frac{\tau_{N-Fe} + a\tau_{N-A}}{\tau_{N-Fe} + \tau_{N-A}} \tag{4.6}$$

Remarquons que si les temps caractéristiques $\tau_{N-Fe} et \tau_{N-A}$ (inconnus) ne sont pas du même ordre de grandeur, le rendement η serait soit voisin de 1 (si $\tau_{N-Fe} >> \tau_{N-A}$), soit voisin de a (si $\tau_{N-Fe} << \tau_{N-Fe}$), mais dans les deux cas indépendant de la température. Le diagramme de la figure 4.2 suppose encore deux hypothèses supplémentaires :

1. Le fer ne donne pas de luminescence directe, ce qui est conforme aux observations à toute température. La désexcitation du fer est donc toujours supposée non radiative.
2. L'excitation optique du polaron libre est supposée négligeable : ceci est pleinement justifié si la longueur d'onde excitatrice est inférieure à 800 nm, la bande d'absorption du polaron libre étant centrée vers 1 eV soit 1250 nm [89].

Le système est donc caractérisé par deux bandes d'absorption et une seule bande d'émission, dont les sections efficaces respectives seront notées $S_{Fe}(\lambda)$,$S_P^{exc}(\lambda)$ et $S_P^{em}(\lambda)$ dans ce qui suit. On sait d'après les données spectroscopiques que la bande d'absorption du fer et celle du polaron lié, qui sont larges à toute température, se chevauchent sensiblement du vert au rouge (voir Fig.2.8). Toutefois, il convient de ne pas confondre la section efficace d'excitation du polaron lié (S_P^{exc}) avec sa *section efficace de transport*, qui sera introduite plus loin (pargraphe 4.3). Notons que dans le bleu ou le vert (et a fortiori dans l'UV), on peut raisonnablement admettre l'inégalité $S_{Fe} >> S_P^{exc}, S_P^{em}$.

4.2.2 Equations générales

Ces hypothèses étant posées, on peut écrire les équations générales du modèle à trois centres. Soit I l'intensité photonique incidente (en $m^{-2}s^{-1}$), N_0 la concentration des ions Fe^{2+} sous éclairement, N_1 celle des polarons liés dans l'état 1, N_2 celle des polarons liés dans l'état excité, N_3 celle des polarons libres. Compte tenu des processus de photo-excitation et de relaxation figurés sur le diagramme de la figure 4.2 et des notations

introduites dans la section précédente, les concentrations sous éclairement satisfont les équations dynamiques suivantes :

$$\frac{dN_0}{dt} = -S_{Fe}IN_0 + \frac{N_1}{\overline{\tau}_{API}} + \frac{N_3}{\tau_{N-Fe}} \tag{4.7}$$

$$\frac{dN_1}{dt} = aS_{Fe}IN_0 - S_p^{exc}IN_1 - \frac{N_1}{\overline{\tau}_{API}} + \frac{N_3}{\tau_{N-A}} + S_p^{em}IN_2 + \frac{N_2}{\tau_{PL}} \tag{4.8}$$

$$\frac{dN_2}{dt} = S_p^{exc}IN_1 - S_p^{em}IN_2 - \frac{N_2}{\tau_{PL}} \tag{4.9}$$

$$\frac{dN_3}{dt} = (1-a)S_{Fe}IN_0 - \frac{N_3}{\tau_{FP}} \tag{4.10}$$

Dans l'équation (4.10), on a introduit la durée de vie du polaron libre, τ_{FP}, définie par :

$$\frac{1}{\tau_{FP}} = \frac{1}{\tau_{N-Fe}} + \frac{1}{\tau_{N-A}} \tag{4.11}$$

Nous allons résoudre le système d'équations (4.7)-(4.10), d'abord en régime continu, puis en régime pulsé, et confronter les prédictions du modèle à nos résultats expérimentaux de PL dans ces deux régimes. L'absorption photo-induite est traitée en annexe A.

4.2.3 Photoluminescence en régime continu dans le modèle à trois centres

4.2.3.1 Prédictions du modèle

En annulant les seconds membres des équations ci-dessus, on obtient facilement les expressions des diverses populations sous éclairement continu, d'abord en fonction de celle des ions Fe^{2+} résiduels, $N_0(I)$:

$$N_1(I) = \eta\overline{\tau}_{API}S_{Fe}I \times N_0(I) \tag{4.12}$$

$$N_2(I) = \eta\overline{\tau}_{API}S_{Fe}I\frac{\tau_{PL}S_P^{exc}I}{1+\tau_{PL}S_P^{em}I} \times N_0(I) \tag{4.13}$$

$$N_3(I) = (1-\eta)\tau_{N-Fe}S_{Fe}I \times N_0(I) \tag{4.14}$$

η est le rendement d'API défini par l'équation 4.6. Le ratio d'excitation du polaron lié (fraction excitée sur fraction non excitée) est donné par :

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{\tau_{PL}S_P^{exc}I}{1+\tau_{PL}S_P^{em}I} \tag{4.15}$$

On élimine $N_0(I)$ en écrivant la conservation de la population totale sous éclairement, égale à la concentration d'obscurité des ions Fe^{2+} :

$$N_0 + N_1 + N_2 + N_3 = N_{Fe^{2+}} \tag{4.16}$$

dont on tire :

$$N_0(I) = \frac{N_{Fe^{2+}}}{1 + S_{Fe} I \left[\eta \overline{\tau}_{API} \left(\frac{1+\tau_{PL} S_P^t I}{1+\tau_{PL} S_P^{em} I}\right) + (1-\eta_{API})\tau_{N-Fe}\right]} \tag{4.17}$$

où S_P^t désigne la section efficace "totale"> du polaron,

$$S_P^t \equiv S_P^{exc} + S_P^{em} \tag{4.18}$$

Le taux d'émission de PL par unité de volume éclairé (en $m^{-3}s^{-1}$) est donné par :

$$\epsilon_{PL}(I) = \frac{N_2(I)}{\tau_R} \tag{4.19}$$

En combinant les équations 4.32 et 4.9 , on obtient l'expression suivante :

$$\epsilon_{PL}(I) = \frac{\tau_{PL}}{\tau_R} \times \frac{\eta S_{Fe} S_P^{exc} N_{Fe}^{2+} \overline{\tau}_{API} I^2}{1 + \tau_{PL} S_P^{em} I + S_{Fe} I \left[\eta \overline{\tau}_{API}(1 + \tau_{PL} S_P^t I) + (1-\eta)\tau_{N-Fe}(1 + \tau_{PL} S_P^{em} I)\right]} \tag{4.20}$$

qui peut encore s'écrire, en réarrangeant le dénominateur :

$$\epsilon_{PL}(I) = \frac{\eta \eta_{PL} S_{Fe} S_P^{exc} N_{Fe}^{2+} \overline{\tau}_{API} I^2}{1 + (I/I_{lin}) \times (1 + I/I_{sat})} \tag{4.21}$$

Dans cette expression plus concise du taux d'émission, on a introduit le rendement de PL défini par l'équation 4.5, et les deux intensités caractéristiques :

$$I_{lin} = \frac{1}{S_P^{em} \tau_{PL} + S_{Fe}[\eta \overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}]} \tag{4.22}$$

et

$$I_{Sat} = \frac{S_P^{em} \tau_{PL} + S_{Fe}[\eta \overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}]}{S_{Fe} \tau_{PL}[\eta S_p^t \overline{\tau}_{API} + (1-\eta) S_P^{em} \tau_{N-Fe}]} \tag{4.23}$$

Ces deux intensités caractéristiques dépendent de la longueur d'onde via les sections efficaces, et de la température via les temps de relaxation. Si on suppose qu'elles diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, on pourra distinguer trois régimes bien distincts en fonction de l'intensité incidente.

4.2.3.2 Régime quadratique à faible intensité :

$I << I_{lin} << I_{sat} \Rightarrow$

$$\epsilon_{PL}(I) = \eta \eta_{PL} S_{Fe} S_P^{exc} N_{Fe}^{2+} \overline{\tau}_{API} I^2 \tag{4.24}$$

Ce régime quadratique résulte du fait que, tant que chacune des deux absorptions est loin d'être saturée, la population de polarons croît linéairement avec l'intensité incidente, et sa fraction excitée aussi. Chaque processus de luminescence nécessite alors l'absorption successive de deux photons (le premier pour créer le polaron, le second pour l'exciter), l'électron ayant le temps de retourner sur l'ion fer avant de subir l'excitation suivante.

4.2.3.3 Un régime linéaire à forte intensité :

$I_{lin} << I << I_{sat} \Rightarrow$

$$\epsilon_{PL}(I) = \frac{\eta\eta_{PL}S_{Fe}S_P^{exc}N_{Fe}^{2+}\overline{\tau}_{API}}{S_P^{em}\tau_{PL} + \eta S_{Fe}\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)S_{Fe}\tau_{N-Fe}}I \tag{4.25}$$

Ce régime linéaire signale que l'une des deux absorptions est saturée.

- Si c'est l'absorption polaron qui est saturée ($I >> 1/S_P^{em}\tau_{PL}$), le ratio des populations N_1 et N_2 atteint sa valeur limite $N_2/N_1 \approx S_P^{exc}/S_P^{em}$ (équation 4.15), cependant que la population globale de polarons continue de croître linéairement avec l'intensité incidente. Ceci suppose l'inégalité :

$$S_P^{em}\tau_{PL} >> S_{Fe}[\eta\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}] \tag{4.26}$$

- Si c'est l'absorption du fer qui sature en premier, l'une des deux conditions $N_1/N_0 >> 1$ ou $N_3/N_0 >> 1$ est déjà réalisée tandis que la fraction excitée des polarons reste faible ($N_2/N_1 << 1$) et continue de croître linéairement. Ceci suppose l'inégalité contraire de la précédente :

$$S_P^{em}\tau_{PL} << S_{Fe}[\eta\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}] \tag{4.27}$$

Dans le domaine visible, la section efficace d'émission du polaron lié est faible, c'est l'inégalité 4.27 qui est satisfaite : on sature l'absorption du fer avant celle du polaron. l'équation 4.25 se simplifie ainsi :

$$\epsilon_{PL}(I) = \frac{\eta\overline{\tau}_{API}}{\eta\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}}\eta_{PL}S_P^{exc}N_{Fe}^{2+}I \tag{4.28}$$

4.2.3.4 Un régime saturé à très forte intensité :

$I >> I_{sat} >> I_{lin} \Rightarrow$

$$\epsilon_{PL} = \eta_{PL}\frac{S_P^{exc}}{S_P^t + S_P^{em}((\tau_{N-Fe}/\overline{\tau}_{API})(1-\eta)/\eta} \times \frac{N_{Fe^{2+}}}{\tau_{PL}} \equiv \epsilon_{sat} \tag{4.29}$$

Pour atteindre ce régime, il faut saturer les deux absorptions, celle du fer et du polaron lié. Si le coefficient η est voisin de 1 (ce qui suppose $\tau_{N-A} << \tau_{N-Fe}$ d'après l'équation 4.6), on a alors l'expression simplifiée suivante pour le taux d'émission de PL à saturation :

$$\epsilon_{PL} \approx \eta_{PL}\frac{S_p^{exc}}{S_p^t} \times \frac{N_{Fe^{2+}}}{\tau_{PL}} \equiv \epsilon_{sat} \tag{4.30}$$

Notons que si l'intensité de saturation I_{sat} n'était pas hors de portée expérimentale, la mesure de la PL à saturation pourrait permettre d'accéder au rapport des sections efficaces du polaron lié, connaissant la concentration en ions Fe^{2+}. Une fois ce rapport connu, elle pourrait en retour fournir un bon moyen de doser les ions Fe^{2+} du LN :Fe.

4.2.3.5 Confrontation aux résultats expérimentaux

Nos mesures de PL en régime continu ont permis de mettre en évidence le régime linéaire à forte intensité, dans tous les échantillons étudiés, ainsi que le régime quadratique à basse intensité, sans ambiguité dans LN :Fe 1% . L'intensité frontière I_{lin} entre les deux régimes est d'environ de 8 à 10 kW/cm^2 dans cet échantillon. Dans les deux autres échantillons LN :Fe (0,05% et 0,02%), le régime basse intensité est clairement non linéaire mais plus difficile à déterminer en raison de la faiblesse du signal. Pour les très faibles concentrations de fer, il se pourrait que l'excitation des ions Fe^{2+} soit concurrencée par la dissociation des bipolarons pour produire les polarons liés, ce qui conduirait à un régime initial en $I^{3/2}$. Néanmoins, les spectres d'absorption de ces deux échantillons (Fig. 3.9) montrent clairement la bande Fe^{2+} (centrée à 480 nm) et non celle du bipolaron (centrée à 500 nm), ce qui légitime d'utiliser une fonction d'interpolation de la forme $f(I) = A * I^2/(1 + I/I_{lin})$ pour accorder les points expérimentaux des figures 3.22,3.23 et 3.24. Les valeurs de I_{lin} ainsi trouvées sont logiquement plus faibles que pour l'échantillon LN :Fe 1% : de l'ordre de 1 à $2kW/cm^2$ pour le LN :Fe 0,02%, et de 4 à 6 kW/cm^2 pour le LN :Fe 0,05%.

Le régime saturé de la PL n'a jamais pu être observé. Nous allons voir que ceci va nous permettre d'identifier le rapport η et/ou d'estimer un majorant pour la section efficace d'excitation du polaron lié, S_p^{exc}. Puisque dans nos cas expérimentaux, on peut négliger la section efficace d'émission du polaron lié devant les deux autres sections efficaces, les expressions des intensités caractéristiques se simplifient ainsi :

$$I_{lin} \approx \frac{1}{S_{Fe}[\eta(\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}]} \tag{4.31}$$

et

$$I_{Sat} \approx \frac{[\eta(\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}]}{\eta\overline{\tau}_{API}\tau_{PL}S_P^{exc}} \tag{4.32}$$

La section efficace S_{Fe} étant connue (environ $2 \times 10^{-18} m^2$ à 633 nm), notre mesure expérimentale de I_{lin} permet d'identifier le crochet apparaissant dans ces expressions simplifiées. Dans le cas de notre échantillon LN :Fe fortement dopé, avec $I_{lin} \approx 10kW/cm^2$ soit $3,2 \times 10^{22} m^{-2}s^{-1}$ (à 633 nm et 300 K), on trouve :

$$\eta(\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe} \approx 16\mu s \tag{4.33}$$

Par ailleurs, nos mesures ne montrent aucun infléchissement du régime linéaire, et ce jusqu'à $10MW/cm^2$ (limite accessible avec notre laser continu). I_{sat} est donc supérieure à

I_{lin} d'au moins trois ordres de grandeur. Au dénominateur de l'équation (4.32), on a $\tau_{PL} = 0,8\mu s$ et de $\overline{\tau}_{API}$ l'ordre de $10\mu s$ (à 300 K)[1], ce qui nous permet d'estimer un majorant pour le rapport $\eta S_P^a / S_{Fe}$:

$$\frac{I_{lin}}{I_{Sat}} \approx \frac{\eta(\overline{\tau}_{API}\tau_{PL}S_P^{exc}}{S_{Fe}[\eta\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}]^2} < 10^{-3} \tag{4.34}$$

d'où :

$$\eta S_P^{exc}/S_{Fe} < 10^{-3} \times (16)^2/(10 \times 0,8) \tag{4.35}$$

d'où

$$\eta S_P^a/S_{Fe} < 0,03\ (633nm, 300K) \tag{4.36}$$

A ce stade, on peut formuler deux hypothèses contraires :

- *Hypothèse 1* : Si l'on suppose que la section efficace d'excitation du polaron et celle de l'ion Fe^{2+} sont voisines, on en conclut que le rendement d'absorption η est faible (à 300 K), ce qui signifierait que la grande majorité des électrons arrachés aux ions fer ne serait pas captée par des antisites, mais resterait à l'état de polarons libres jusqu'à ce que ces derniers soient repiégés par les ions Fe^{3+}.

  Puisque dans l'équation (B.12) on aurait $\eta << 1$, on en déduirait alors :

$$\tau_{N-Fe} \approx 16\mu s\ (300K) \tag{4.37}$$

  Et d'après (4.6)

$$a\tau_{N-A} >> 16\mu s \tag{4.38}$$

$$\eta \approx a << 1 \tag{4.39}$$

  Notons que si a, défini par l'équation (4.4), est voisin de la fraction molaire de niobium en antisite, les conclusions (4.34) et (4.39) ci-dessus ne seraient pas incompatibles, puisque la fraction molaire de niobium en antisite dans le LN congruent est justement comprise entre 1% et 6% (selon que le désordre lacunaire réside sur le sous-réseau Li ou sur le sous-réseau Nb). Mais il reste à vérifier si elles sont compatibles avec les résultats d'API. On peut définir le rendement de l'absorption photo-induite en régime continu par le rapport :

$$\eta_{API} \equiv \frac{\eta\overline{\tau}_{API}}{\eta\overline{\tau}_{API} + (1-\eta)\tau_{N-Fe}} \tag{4.40}$$

  Il est facile de montrer par les équations stationnaires (4.12) et (4.14) que ce rapport s'identifie, dans la limite basse intensité, au ratio du nombre de polarons liés créés

[1]Le temps de décroissance $\overline{\tau}_{API}$ de l'absorption photo-induite n'a pas été mesuré dans nos échantillons, mais on peut l'estimer d'après les résultats expérimentaux de Berben et al. [74]

sur le nombre d'ions Fe^{2+} disparus, ce qui justifie sa définition. Dans le cadre de la présente hypothèse, η étant faible ($\approx a$) tandis que τ_{API} et τ_{N-Fe} seraient voisins (10 et 16 μs), on aurait également une faible valeur pour le rendement d'API :

$$\eta_{API} \approx \eta\overline{\tau}_{API}/\tau_{N-Fe} \approx 0,6a(<< 1) \tag{4.41}$$

Or, les résultats d'API montrent que ce rendement est plutôt élevé, probablement très voisin de l'unité (voir Annexe). Par ailleurs, si ce rendement était faible, il apparaîtrait une autre bande d'API à plus grande longueur d'onde (vers 1250 nm) attribuable aux polarons libres. Dans le cadre de notre hypothèse 1, le rendement de cette seconde bande d'API serait $(1-\eta_{API})$, complémentaire de celui de la première bande (donc voisin de 1), et son temps de décroissance serait $\tau_{N-Fe} \approx 16\mu s$. Ces prédictions n'étant pas vérifiées par l'expérience, il faut s'en remettre à l'hypothèse 2 ci-dessous.

- *Hypothèse 2* : si l'on suppose au contraire que la section efficace d'excitation du polaron lié est petite devant celle de l'ion Fe^{2+}, l'équation (4.34) peut être satisfaite même si le rapport η est voisin de 1. L'équation (B.12) donnerait alors $\overline{\tau}_{API}$ voisin de $16\mu s$, ce qui n'est pas incompatible avec les résultats d'API de Berben et al. Quant au rendement d'API, défini par l'équation (4.40), il serait lui aussi voisin de 1. Les polarons libres joueraient alors un rôle négligeable en régime continu, et la deuxième bande d'absorption centrée à 1250 nm serait très faible voire invisible, sauf aux temps courts inférieurs ou comparables à τ_{FP} donné par l'équation (4.11). C'est bien ce qui est observé expérimentalement : l'API mesurée à 1300 nm présente un temps de décroissance moyen de l'ordre de quelques ns à l'ambiante [95], et ce temps doit très probablement correspondre au piégeage des polarons libres sur les antisites (τ_{N-A}) plutôt que sur les ions Fe^{3+} (τ_{N-Fe}).

  Il est important de comprendre que le paramètre $\overline{\tau}_{API}$ désigne ici le temps moyen de piégeage d'un polaron lié par un ion Fe^{3+} en régime continu : sa valeur ne s'identifie pas nécessairement avec celle mesurée en régime pulsé, mais elle doit comme cette dernière dépendre sensiblement de l'intensité incidente. Il faudrait donc mesurer dans nos cristaux $\overline{\tau}_{API}(I)$ en régime modulé créneau, en fonction de l'intensité I, puis en déduire la valeur théorique de l'intensité I_{lin} par l'intersection de la courbe $\overline{\tau}_{API}(I)$ avec la droite $S_{Fe} \times I$, et vérifier qu'elle s'accorde bien avec celle qui marque l'établissement du régime linéaire de la PL.

  Remarquons enfin que l'émissivité de PL, donnée par l'équation (4.25) en régime linéaire, est proportionnelle à la section efficace d'excitation du polaron lié S_p^{exc}, au

rendement d'API (η_{API}), au rendement de PL (η_{PL}) et à la concentration d'ions Fe^{2+} ($N_{Fe^{2+}}$). La mesure de la pente du régime linéaire pourrait donc permettre en principe de déterminer S_p^{exc}lconnaissant η_{PL} et $N_{Fe^{2+}}$ (et supposant $\eta_{PL} \approx 1$). Mais nos mesures de PL n'étant pas absolues, nous ne pouvons pas déterminer une valeur précise de l'émmissivité polaron, en $photons/cm^3/s$. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un microspectroscope confocal en utilisant l'objectif X100 à grande ouverture numérique, ce qui rend difficile une estimation précise du volume éclairé. Des procédures d'étalonnage sont actuellement à l'étude pour permettre de traduire les unités arbitraires des spectres en densité spectrale absolue.

En conclusion, nos mesures de PL en régime continu sont conformes au modèle phénoménologique et ont permis d'évaluer pour le polaron lié un majorant de la section efficace du processus d'excitation qui porte ce défaut dans un état métastable et conduit à la luminescence. Plusieurs indices expérimentaux concordants soutiennent par ailleurs l'hypothèse que le rendement d'absorption photo-induite dans le LN congruent est proche de l'unité, c'est-à-dire que la concentration de polarons libres en régime d'éclairement continu serait très faible devant celle des polarons liés. On pourrait donc finalement se contenter du modèle à deux centres pour traiter tant la PL que l'API dans le LN congruent, non seulement en régime continu, mais aussi en régime pulsé dès lors qu'on ne s'intéresse pas à la réponse temporelle aux temps courts (inférieurs ou comparables à τ_{FP}). C'est ce que nous ferons dans la section suivante. Notre modèle à trois centres conserve néanmoins tout son intérêt pour traiter le cas des LN :Fe à faible concentration d'antisites, ou pour décrire les régimes transitoires rapides de la PL ou de l'API (que nous ne traiterons pas ici), ou encore pour modéliser les autres phénomènes photo-induits (PC, PV, PR) même en régime continu (voir section 4.3.3).

4.2.4 Photoluminescence en régime pulsé dans le modèle à deux centres

4.2.4.1 Prédictions du modèle

En régime pulsé, dès lors que la durée de l'impulsion laser est sensiblement inférieure au temps de relaxation du système, la variable pertinente n'est plus l'intensité photonique incidente $I(t)$, ni même sa valeur crête I_c, mais la dose d'illumination reçue par unité de

surface pendant la durée totale T d'une impulsion :

$$D \equiv \int_0^T I(t)dt = \frac{N_{ph}}{s} = \frac{W}{h\nu s} \tag{4.42}$$

où W désigne l'énergie (en J), N_{ph} le nombre de photons d'énergie $h\nu$ qu'elle contient, s l'aire du spot lumineux sur l'échantillon. Pour un faisceau gaussien tel que $I(r) = I_0 exp(-r^2/r_0^2)$, on peut prendre $s = \pi r^2$, avec r_0 le rayon du spot à $1/e$. L'équation (4.42) définit alors la dose d'illumination au centre du spot. La forme temporelle de l'impulsion ne joue pratiquement aucun rôle dès lors qu'on ne regarde pas le tout début de la réponse.

Pour modéliser la photo-excitation du polaron lié en régime pulsé dans le LN :Fe, nous adopterons les hypothèses suivantes :

1. section efficace d'excitation du polaron lié est très inférieure à celle de l'ion Fe^{2+} :

$$S_p^{exc} << S_{Fe} \tag{4.43}$$

2. Le rendement d'absorption photo-induite est pratiquement égal à 1 :

$$\eta_{API} \approx 1 \tag{4.44}$$

Ces hypothèses, argumentées à la fin de la section précédente, ont pour corollaires respectifs :

1. Que l'intensité continue nécessaire pour saturer le processus de transfert électronique de l'ion fer vers l'antisite niobium (notée I_{lin}) est très inférieure à celle qui permettrait de saturer l'excitation du polaron lié.
2. Que chaque photon absorbé par un ion Fe^{2+} produit en fin un polaron lié.

Ceci ne signifie pas pour autant qu'une impulsion laser de très forte intensité ($I_c >> I_{lin}$) provoquera nécessairement le transfert total des électrons de tous les ions Fe^{2+} vers des antisites. En revanche, si l'on ne s'intéresse pas à la réponse temporelle aux temps inférieurs ou comparables à la durée de vie τ_{FP} des polarons libres, on peut négliger la formation transitoire de ces derniers, et traiter le régime pulsé dans le cadre du modèle à deux centres schématisé ci-dessous.

Il n'y a plus que trois espèces à considérer : les ions Fe^{2+}, les polarons liés dans l'état fondamental (notés P) et les polarons dans l'état excité (notés P^*). Pendant la durée T de l'impulsion, très inférieure aux trois temps de relaxation, on peut négliger les termes de recombinaison dans les équations du modèle. On peut également négliger l'émission stimulée du polaron excité, car la longueur d'onde excitatrice (355 ou 532 nm) est très

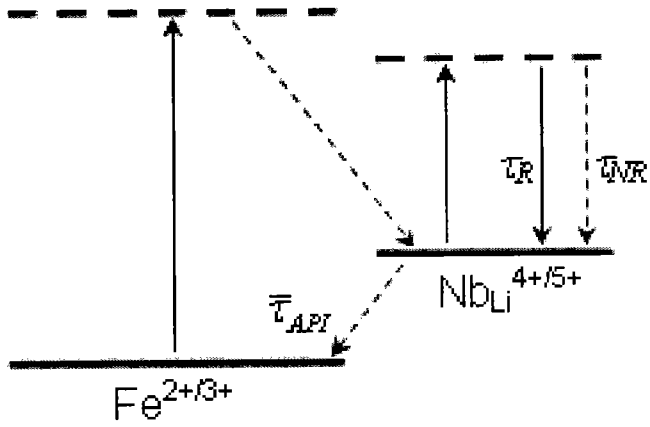


FIG. 4.3: Modèle à deux centres

loin de la bande d'émission du polaron qui ne commence qu'à 700 nm. Les équations se simplifient alors ainsi : Pour $0 < t < T$:

$$\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = -S_{Fe}N_{Fe^{2+}}(t)I(t) \tag{4.45}$$

$$\frac{dN_p}{dt} = [S_{Fe}N_{Fe^{2+}}(t) - S_p^{exc}N_p(t)]I(t) \tag{4.46}$$

$$\frac{dN_{p^*}}{dt} = S_p^{exc}N_p(t)I(t) \tag{4.47}$$

Il s'agit de déterminer, en fonction de la dose d'illumination D définie par l'équation (4.42), les trois concentrations finales N(D) obtenues à la fin de l'impulsion. L'amplitude du signal de photoluminescence sera proportionnelle à la concentration de polarons excités, $N_{p^*}(D)$. Après intégration des équations, on trouve :

$$N_{Fe^{2+}}(D) = N^0_{Fe^{2+}}exp(-S_{Fe}D) \tag{4.48}$$

$$N_p(D) = N^0_{Fe^{2+}}exp(-S_p^{exc}D/2)[1 - exp(-S_{Fe}D)] \tag{4.49}$$

$$N_p^*(D) = N^0_{Fe^{2+}}[1 - exp(-S_p^{exc}D/2)][1 - exp(-S_{Fe}D)] \tag{4.50}$$

où $N^0_{Fe^{2+}}$ désigne la concentration d'obscurité des ions Fe^{2+}. Compte tenu de l'hypothèse 1, on peut distinguer trois régimes bien distincts en fonction de la dose d'illumination :

- **A faible dose** ($D << 1/S_{Fe}$), les trois équations donnent

$$N_{Fe^{2+}} \approx N^0_{Fe^{2+}} >> N_p(D) \approx S_{Fe}DN^0_{Fe^{2+}} >> N_p^*(D) \approx \frac{1}{2}N^0_{Fe^{2+}}S_{Fe}S_p^{exc}D^2 \tag{4.51}$$

  L'amplitude du signal de PL (proportionnelle à $N_p^*(D)$ croît de manière quadratique avec la dose d'illumination.

- **A forte dose** ($2/S_p^{exc} << D << 1/S_{Fe}$), on obtient :

$$N_{Fe^{2+}}(D) = N^0_{Fe^{2+}}exp(-S_{Fe}D) << N_p(D) \approx N^0_{Fe^{2+}} >> N_p^*(D) \approx N^0_{Fe^{2+}}S_{Fe}S_p^{exc}D \tag{4.52}$$

L'amplitude du signal de PL croît linéairement avec la dose d'illumination.

- **A très forte dose** $(2/S_p^{exc} << D)$, enfin :

$$N_{Fe^{2+}}(D) = N^0_{Fe^{2+}} exp(-S_{Fe}D) << N_p(D) \approx N^0_{Fe^{2+}} exp(-S_p^{exc}D) << N_p^*(D) \approx N^0_{Fe^{2+}} \tag{4.53}$$

Le signal de PL atteint sa valeur de saturation.

On retrouve donc sous laser pulsé le même comportement qu'en onde continue pour la dépendance du signal de PL avec l'intensité incidente, à ceci près que les limites entre les différents régimes ne font plus intervenir les temps de relaxation mais seulement les sections efficaces. Le graphe de la figure 4.4 donne les trois concentrations normalisées $N(D)/N^0_{Fe^{2+}}$ obtenues théoriquement à la fin de l'impulsion laser en fonction de la dose d'illumination D (enJ/cm^2) en échelle log-log. La transition entre le régime quadratique et le régime linéaire pour le signal de PL s'effectue entre $1/2h\nu/S_{Fe}$ et $2h\nu/S_{Fe}$, celle entre le régime linéaire et le régime saturé entre $h\nu/S_p^{exc}$ et $4h\nu/S_p^{exc}$. Pour tracer ce graphe, on a pris pour $S_{Fe}5 \times 10^{-18}cm^2$ (valeur à 532 nm [96]) et pour une valeur arbitraire 100 fois plus faible, cette dernière n'étant pas connue précisément, mais seulement estimée par un majorant (à 633 nm et non à 532 nm)à la fin de la section précédente (équation 4.40). Après l'impulsion laser, les concentrations retournent à l'équilibre selon leurs temps

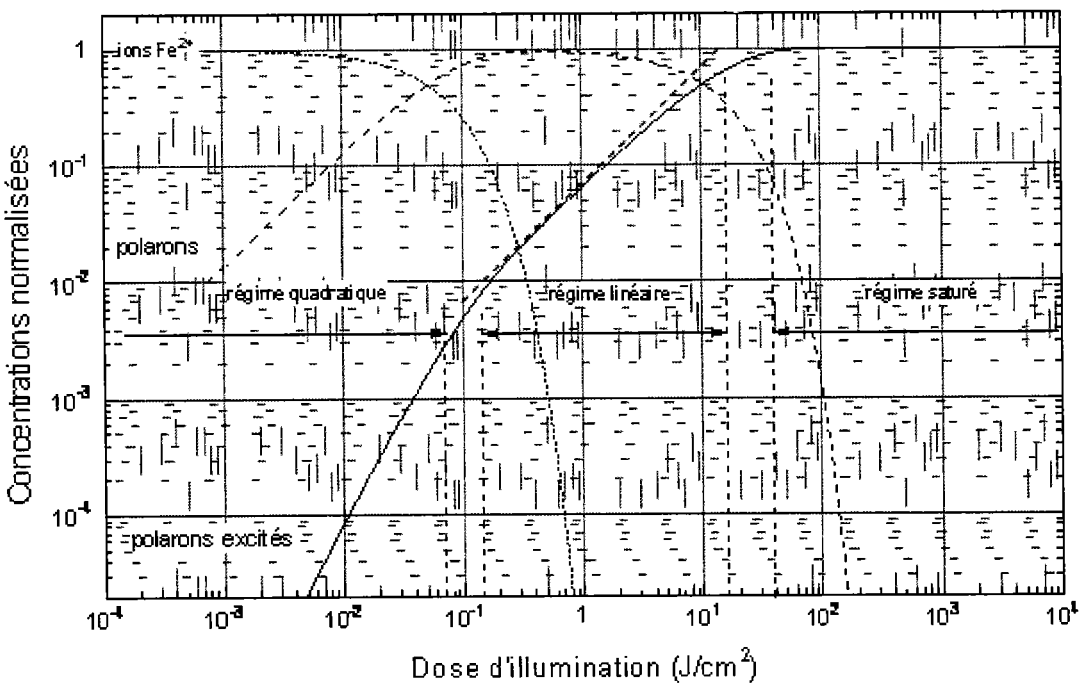


FIG. 4.4: *Concentrations normalisées obtenues à la fin de l'impulsion laser, calculées dans le cadre du modèle à deux centres, à 532nm. Sections efficaces :* $5\times10^{-18}cm^2$ *pour l'ion fer,* $5 \times 10^{-20}cm^2$ *pour l'excitation du polron (valeur arbitraire inférieure au majorant donné par l'équation (4.36)).*

caractéristiques : τ_{PL} (unique) pour les polarons excités, τ_{API} (largement distribué) pour les polarons non excités. Le signal de PL suit donc une décroissance exponentielle, de la forme $exp(-t/\tau_{PL})$, qui commence en principe dès la fin de l'impulsion laser.

Notons que dans le cadre du modèle à trois centres, on obtiendrait des prédictions analogues pourvu que le temps de vie des polarons libres τ_{FP} soit sensiblement inférieur à la durée T de l'impulsion laser. Dans le cas contraire, les polarons liés se formeraient en deux vagues successives : l'une instantanée (pendant l'impulsion), l'autre différée de τ_{FP}. Toujours en supposant $\eta_{API} \approx 1$, les amplitudes relatives de ces deux vagues seraient respectivement a et $(1-a)$. Par conséquent, pour que les prédictions du modèle à trois centres s'écartent sensiblement de celles du modèle à deux centres, il faudrait non seulement que τ_{FP} soit comparable ou supérieur à T mais aussi que $(1-a)$ ne soit pas petit devant a : dans ce cas, il va de soi que la population de polarons excités créés par l'impulsion laser serait sensiblement inférieure à celle prévue par le modèle à deux centres.

4.2.4.2 Confrontation aux résultats expérimentaux

Nos mesures de PL résolues en temps montrent bien une décroissance mono-exponentielle, mais toutefois celle-ci s'établit avec un certain délai (voir figure 3.30) . A l'ambiante, le signal passe par son maximum environ 200 ns après l'impulsion. Ce régime transitoire ne peut pas s'interpréter dans le cadre du modèle à deux centres, ni même dans celui du modèle à trois centres, à moins d'imaginer que le niveau excité du polaron lié soit alimenté directement par la bande de conduction (ce qui reviendrait à ajouter dans le diagramme de la figure 4.2 une flèche de désexcitation non radiative entre le niveau 4 et le niveau 2). Le fait que ce délai de 200 ns soit indépendant de la température nous incite à penser qu'il n'est pas dû à la dynamique de l'échantillon mais à celle de la chaîne de mesure.

Les graphes des figures 3.32et 3.31 montrent une dépendance linéaire de l'amplitude du signal avec l'énergie de l'impulsion de 1 à 10 mJ, puis un léger infléchissement de 10 à 20 mJ. Compte tenu de la section du faisceau, de l'ordre de $0,5mm^2$, on peut estimer qu'une énergie de $20mJ$ correspond à une dose d'environ $4J/cm^2$. L'infléchissement observé signale l'approche du régime saturé, et sa valeur à $20mJ$ (environ -20% par rapport à l'extrapolation linéaire) correspond assez bien à celle qu'on peut lire sur le graphe 4.4 pour $D = 4J/cm^2$, ce qui rendrait réaliste la valeur de la section efficace d'excitation du polaron lié ($S_P^{exc} = 5 \times 10^{-20} cm^2$ à $532nm$) que nous avons prise arbitrairement pour tracer cette figure. Nous n'avons pas pu augmenter davantage la puissance du laser

pour confirmer l'infléchissement, à cause du risque d'endommagement de l'échantillon. Ceci nous aurait permis d'estimer S_P^{exc}. de manière plus précise. Il n'a pas non plus été possible, faute de temps, de refaire des mesures à plus basse intensité pour rechercher le régime quadratique.

Par ailleurs, nos mesures de PL en régime pulsé n'étant pas absolues (l'amplitude du signal est en unités arbitraires), nous ne pouvons pas trancher sur le dernier point, à savoir si le régime pulsé suit bien quantitativement les prédictions du modèle à deux centres, ou s'il doit être réexaminé dans le modèle de trois centres en réintroduisant le polaron libre. On ne peut donc pas affirmer que la seconde vague de formation des polarons liés (dont le délai est τ_{FP}) se termine avant la fin de l'impulsion laser. . On peut en revanche affirmer (dans le cadre du modèle à 3 centres) que la plage de variation de FP en température entre 4 K et 300 K n'intercepte pas la durée de l'impulsion laser ($\approx 6ns$), car sinon on verrait le signal croître subitement au-dessus d'une certaine température, contrairement aux observations.

Notons enfin que, dans notre modèle, le régime linéaire de la PL coïncide en principe avec le régime saturé de l'API à 780 nm. Il est donc intéressant d'examiner les résultats expérimentaux disponibles sur l'API dans le LN :Fe sous laser pulsé 532 nm [93, 74]. Malheureusement les auteurs n'ont pas pu atteindre la saturation complète, et ils ont édité α_{li} en fonction de l'intensité crête I_c du laser, qui n'est pas une grandeur pertinente. La durée des impulsions ($\tau \approx 10$ ns, pleine largeur à mi-hauteur) permet néanmoins de déterminer approximativement la valeur de la dose d'illumination permettant d'atteindre la saturation à 63% : on trouve $D \approx I_{sat} \times \tau \approx 0,09 J/cm^2$, ce qui correspond bien à l'inverse de la section efficace d'absorption de l'ion Fe^{2+} à 532 nm.

4.3 Interprétation microscopique de la photoluminescence du polaron lié

Le fait qu'un polaron produise de la photoluminescence peut sembler surprenant : dans les modèles usuels basés sur les diagrammes de configuration, le photon absorbé par un petit polaron transfère celui-ci d'un site à un autre sans le faire passer par un état excité, et l'énergie absorbée relaxe totalement sous forme de phonons. Quelle serait donc la nature de cet état excité métastable, qui offrirait la possibilité d'une désexcitation

radiative ?

4.3.1 Liaison covalente $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$

Une ébauche de réponse à cette question peut être trouvée en considérant la structure de l'antisite Nb_{Li}. La distance entre l'ion Nb en antisite et ses premiers voisins Nb en sites normaux est courte comparée à la distance normale entre ions Nb, ce qui permet l'établissement d'une liaison covalente, et ce préférentiellement selon l'axe où la distance $Nb_{Li} - Nb_{Nb}$ est la plus courte. Cette liaison peut piéger un seul électron (polaron lié simple) ou deux électrons de spins opposés (bipolaron). Elle possède par ailleurs, comme toute liaison covalente, un état liant et un état anti-liant. Pour un polaron libre, l'état anti-liant est toujours instable puisqu'il combine deux orbitales servant précisément à construire un état de la bande de conduction du cristal parfait. Mais pour un polaron lié, rien n'empêche l'état anti-liant d'être métastable, c'est'à-dire de préserver une certaine stabilité polaronique, dès lors que cet état électronique coopère avec une déformation de réseau suffisante pour maintenir le piégeage. Toutefois, le puits de potentiel piégeant l'électron dans l'état anti-liant est probablement peu profond, ce qui permettrait à l'électron de s'en échapper assez rapidement quand l'agitation thermique est suffisante.

Nous pensons que l'énergie d'activation de la luminescence polaron (0,2 eV) n'est autre que la profondeur du puits de potentiel de l'état polaronique anti-liant associé à l'antisite, et que le temps non radiatif τ_{NR} ($0,8\mu s$ à l'ambiante) est le temps caractéristique nécessaire à l'électron pour s'échapper de ce puits.

4.3.2 Diagramme de configuration et transitions possibles

Il ne faut toutefois pas perdre de vue le processus habituel, selon lequel le photon absorbé transférerait directement le polaron lié vers un autre antisite, sans le faire passer par l'état métastable. On est donc amené à distinguer dans la section efficace d'absorption S_p^a du polaron lié une section efficace de transfert S_p^{tr} et une section efficace d'excitation S_p^{exc} ou, ce qui revient au même, à définir un rendement d'excitation η_{exc}, tels que :

$$S_p^a \equiv S_p^{exc} + S_p^{tr} \tag{4.54}$$

$$S_p^{exc} \equiv \eta_{exc} S_p^a \tag{4.55}$$

Si le rapport η (défini par l'équation (4.6)) est, comme nous le pensons, voisin de l'unité, l'équation (4.36) implique que la section efficace d'excitation du polaron lié serait petite. Plus précisément, on aurait le majorant suivant, à 633 nm :

$$S_p^{exc} < 0,03 \times S_{Fe} = 6 \times 10^{-20} cm^2 \tag{4.56}$$

Cette valeur est manifestement très inférieure à la section efficace d'absorption S_p^a telle qu'on peut la déduire des mesures d'absorption photo-induite, ce qui mène à conclure que le rendement quantique d'excitation serait faible : le processus d'absorption par le polaron lié provoquerait son transfert beaucoup plus souvent que son excitation locale.

En nous inspirant du diagramme de configuration usuel du petit polaron libre tel que nous l'avons introduit dans le chapitre 2 (voir figure 2.6), nous pouvons en construire un autre pour le polaron lié à l'antisite, en considérant son état fondamental ou "lié" et son état excité ou "anti-lié " (Fig. 4.5). L'abscisse de gauche Q_{L-L} est la combinaison des coordonnées normales de déformation associées au polaron lié sur deux sites différents, l'abscisse de droite Q_{L-AL} la combinaison des coordonnées normales de déformation associées au polaron "lié" et au polaron "anti-lié" sur le même site. Les courbures peuvent différer quelque peu à droite et à gauche, car les constantes élastiques K_L et K_{AL} associées respectivement à l'état lié et à l'état anti-lié ne sont pas nécessairement égales. La flèche 1 correspond à l'absorption optique, la flèche 2 à la migration optiquement assistée (photo-transfert), la flèche 3 à la migration thermique, la flèche 4 à la stabilisation de l'état anti-lié après absorption optique, la flèche 5 (inverse de la précédente) à la désexcitation non radiative, la flèche 6 à la désexcitation radiative, responsable de la photoluminescence. La hauteur de barrière du processus 3 serait d'environ 0,4 eV (la moitié de l'énergie de formation du polaron lié et le quart de l'énergie du photon absorbé, selon le modèle usuel), et celle du processus 5 d'environ 0,2 eV d'après nos résultats de PL. Quant au rendement d'excitation η_{exc}. (défini par l'équation (4.55)) et son complémentaire $(1-\eta_{exc})$, ce seraient les probabilités respectives des processus 4 et 2 faisant suite à l'absorption optique.

4.3.3 Conséquences sur les phénomènes de transport

Nos résultats expérimentaux ont montré que le temps de désexcitation non radiative du polaron lié est le même dans le LN congruent et le LN quasi stoechiométrique. Il est donc indépendant de la concentration d'antisites niobium. Ceci suggère que l'intégrale de transfert entre deux antisites, qui intervient dans la probabilité de saut thermiquement

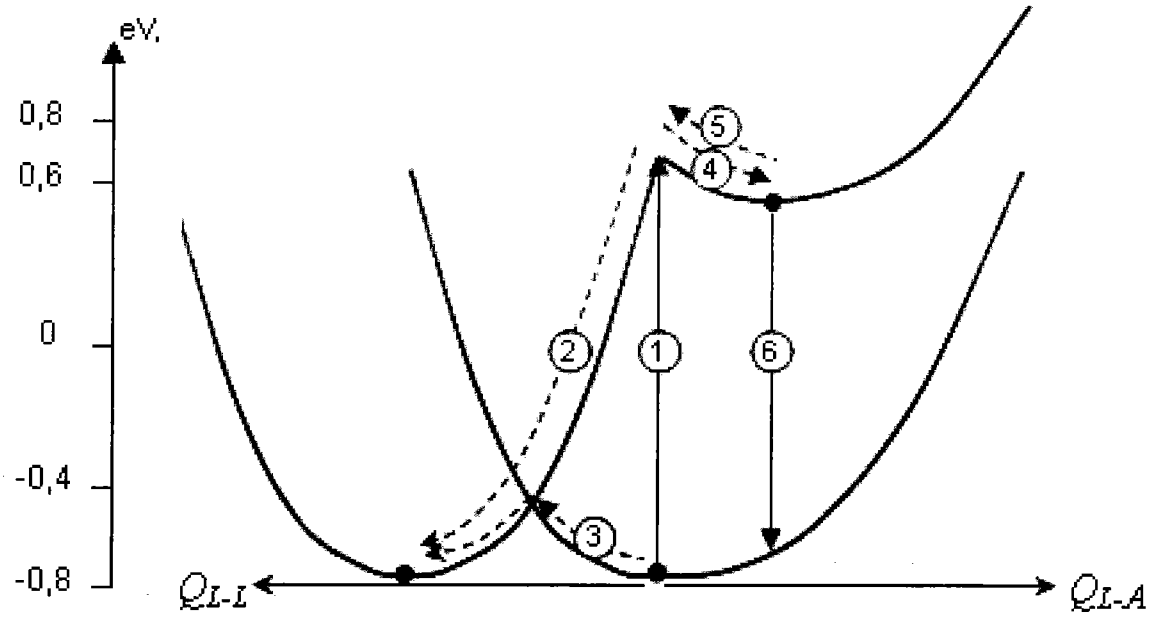


FIG. 4.5: *Représentation schématique du diagramme de configuration du polaron lié* Nb_{Li}^{4+}. *Les flèches en trait plein représentent les transitions optiques, celles en trait interrompu les transitions assistées par les phonons*

activée (processus 3 sur la figure 4.5) et par conséquent dans la mobilité d'entraînement des polarons liés (équation 2.6), ne jouerait par contre aucun rôle dans le processus de désexcitation non radiative : à la suite de ce processus, l'électron serait libéré de l'antisite vers la bande de conduction ou transiterait un bref instant à l'état de polaron libre, avant d'être repiégé très rapidement par l'antisite (ou un autre antisite situé à proximité). Ce processus de photo-excitation jouerait donc finalement un rôle négligeable dans les phénomènes de transport, ce d'autant plus que le rendement de photo-excitation η_{exc} est faible.

Ces considérations nous amènent toutefois à revisiter en profondeur les anciens modèles de photoconduction. Les seuls photo-porteurs en régime continu seraient finalement les polarons liés (notés P dans la suite) et les polarons libres (notés FP). Même si les seconds sont beaucoup moins nombreux que les premiers, ils pourraient néanmoins contribuer à la photoconductivité en raison de leur mobilité beaucoup plus élevée. On peut calculer facilement le rapport de leurs concentrations sous éclairement en fonction des temps caractéristiques du modèle, à partir des équations (4.12), (4.14) et (4.6) :

$$\frac{N_{FP}}{N_P} = \frac{(1-\eta)\tau_{N-Fe}}{\eta\overline{\tau}_{API}} = (1-a)\frac{\tau_{N-A}\tau_{N-Fe}}{(a\tau_{N-A}+\tau_{N-Fe})\overline{\tau}_{API}} \tag{4.57}$$

Ce rapport est indépendant de l'intensité lumineuse. Rappelons que τ_{N-A} et τ_{N-Fe} sont les temps caractéristiques de piégeage d'un polaron libre, respectivement par un antisite et

par un ion Fe^{3+}, et que a est probablement voisin de la fraction molaire des antisites (1% à 6% dans le LN congruent). On peut très vraisemblablement négliger $a\tau_{N-A}$ devant τ_{N-Fe} dans le LN :Fe congruent (même pour les forts dopages), et le rapport des concentrations sous éclairement deviendrait plus simplement :

$$\frac{N_{FP}}{N_P} \approx \frac{\overline{\tau}_{API}}{\tau_{N-A}} \tag{4.58}$$

Ce résultat doit être considéré comme un minorant car le calcul ne tient pas compte de l'excitation thermique. (Il va de soi que le rapport des concentrations sous éclairement ne peut pas être inférieur à la constante d'équilibre thermodynamique $exp(-\Delta H/kT)/[A]$, avec $[A]$ la fraction molaire des antisites et $\Delta H \approx 0,3eV$, la différence entre le niveau d'énergie du polaron lié et celui du polaron libre.) Quant au rapport des mobilités d'entraînement, il peut être obtenu à partir de l'équation (2.6) du chapitre 2

$$\frac{\mu_{FP}^{obs}}{\mu_P^{obs}} = \left(\frac{Jd}{J_{A-A}d_{A-A}}\right)^2 \left(\frac{U_p}{U_{FP}}\right)^{1/2} exp\left(\frac{U_P - U_{FP}}{kT}\right) \tag{4.59}$$

où J ($\approx 35meV$) désigne l'intégrale de transfert niobium - niobium en sites normaux, d la distance interatomique correspondante, J_{A-A} ($<$ J) l'intégrale de transfert antisite - antisite, qui décroît exponentiellement avec la distance d_{A-A} séparant les deux antisites. U_P ($\approx 0,4eV$) est la barrière thermique du polaron lié, U_{FP} ($\approx 0,25eV$) celle du polaron libre cequi donne au facteur de Boltzmann de l'équation (4.59) une valeur de l'ordre de 400 à température ambiante. Le rapport des intégrales de transfert, J/J_{A-A}, n'est pas connu précisément mais il est certainement très supérieur à 1, même dans le LN congruent, malgré le fait que la distance moyenne entre deux antisites voisins y soit assez courte ($d_{A-A}/d \approx 2,5$ à $4,5$ selon que le désordre lacunaire réside sur le sous-réseau Nb ou le sous-réseau Li). On peut très raisonnablement supposer l'inégalité $J \times d > 5J_{A-A} \times d_{A-A}$ dans l'équation (4.59), ce qui conduirait à une mobilité des polarons liés inférieure d'au moins 4 ordres de grandeur à la mobilité des polarons libres. Compte tenu du rapport des concentrations donné par l'équation (4.58), on peut donc estimer que la photoconductivité en régime continu dans le LN :Fe congruent sera gouvernée essentiellement par les polarons liés si $\tau_{N-A} < 10^{-4}\overline{\tau}_{API} \approx 1ns$. Des mesures d'API à 1250 nm sous laser femtoseconde pourraient permettre de mesurer directement τ_{N-A} et de vérifier si cette condition est réalisée ou non.

A supposer qu'elle le soit, la mobilité du polaron lié pourrait être déterminée très facilement en recoupant les mesures de PC et d'API en régime continu. Si le rendement d'API défini par l'équation (4.40) est égal à 1 (discussion en fin de 4.2.3), la concentration

de polarons liés créés par la lumière serait constamment égale à celle des ions Fe^{2+} disparus, pour toute intensité incidente, et elle se déduirait donc directement du coefficient d'API mesuré. . La mobilité du polaron lié s'obtiendrait ensuite en divisant par cette concentration la valeur de la PC mesurée sous la même intensité incidente. Pour modéliser la PC de manière précise, il faut par ailleurs tenir compte du transfert polaronique induit par la lumière. Ceci nous amène à introduire pour le polaron lié *une mobilité photo-induite*, proportionnelle à l'intensité incidente :

$$\mu_{ph}^{obs} = \frac{ed_{A-A}^2}{kT} S_p^{tr} I \tag{4.60}$$

Dans cette expression, S_p^{tr} est la section efficace de transfert du polaron lié, introduite dans la section 4.3.2 (très voisine de la section efficace d'absorption), d_{A-A} la distance moyenne entre deux antisites niobium voisins, e la charge élémentaire. Le produit $S_p^{tr} I$ est la probabilité par unité de temps du processus de transfert polaronique optiquement assisté, figuré par la flèche 2 sur le diagramme de configuration de la figure 4.5. Cette mobilité photo-induite s'ajoute à la mobilité d'obscurité thermiquement activée, associée au processus 3 du diagramme. La PC polaron s'écrit alors :

$$\sigma_{PC}(I) = eN_{FP}(I)\mu_{ph}^{obs} + eN_P(I)(\mu_p^{obs} \frac{ed_{A-A}^2}{kT} S_p^{tr} I) \tag{4.61}$$

Le premier terme est la contribution des polarons libres (probablement négligeable dans le LN congruent), le second celle des polarons liés. (Notons que si la longueur d'onde excitatrice appartient au domaine visible, il n'y a pas lieu d'introduire une mobilité photo-induite pour le polaron libre, dont la bande d'absorption est située loin dans l'infrarouge.) A basse intensité, tant que la mobilité photo-induite du polaron lié est petite devant sa mobilité d'obscurité, la PC croît de manière linéaire ou supralinéaire (la population de polarons étant proportionnelle à l'intensité lumineuse I et au temps de décroissance de l'API, qui lui-même augmente quelque peu avec I). A plus forte intensité on prévoit une dépendance soit supralinéaire, soit sublinéaire (autrement dit un infléchissement), selon que l'intensité caractéristique I_{lin} donnée par l'équation (4.22) est supérieure ou inférieure à celle définie par :

$$I_{PC} = \frac{kT\mu_p^{eff}}{ed_{A-A}^2 S_p^{tr}} \tag{4.62}$$

où l'on a introduit la mobilité d'obscurité effective des polarons, qui tient compte de la contribution éventuelle des polarons libres :

$$\mu_p^{eff} \equiv \mu_p^{obs} + \frac{N_{FP}}{N_p} \mu_{FP}^{obs} \tag{4.63}$$

(On rappelle que le rapport des concentrations polarons libres / polarons liés ne dépend pas de l'intensité lumineuse mais seulement de la température et de la concentration d'antisites. Il est donné soit par l'équation (4.57) soit par l'équation (4.58), soit encore par la constante d'équilibre thermodynamique si l'excitation thermique l'emporte largement sur l'excitation optique.)

Quant au courant PV, son expression en fonction de l'intensité lumineuse en régime continu ne diffère pas, dans notre modèle, de celle du modèle de Jermann et Otten [79] :

$$J_{PV}(I) = K_{Fe} S_{Fe} I h\nu N_{Fe^{2+}}(I) + K_p S_p^a I h\nu N_p(I) \tag{4.64}$$

où les coefficients K sont les constantes de Glass des deux centres (Fe^{2+} et polaron lié), en $cm.V^{-1}$. Comme pour la PC, on prévoit pour le courant PV à forte intensité lumineuse une dépendance supralinéaire ou sublinéaire selon que l'intensité caractéristique I_{lin} donnée par l'équation (4.22) est supérieure ou inférieure à celle définie par :

$$I_{PV} \equiv \frac{K_{Fe}}{K_p \eta \overline{\tau}_{API} S_p^a} \tag{4.65}$$

La transition entre le premier et le second palier PR s'effectue pour I comprise entre les deux intensités caractéristiques I_{PV} et I_{PC}. On peut montrer facilement que le rapport des deux paliers PR est égal à celui de ces deux intensités caractéristiques :

$$\frac{E_{sc}^{(2)}}{E_{sc}^{(1)}} = \frac{I_{PC}}{I_{PV}} \equiv \eta \overline{\tau}_{API} \frac{kT \mu_p^{eff}}{e d_{A-A}^2} \frac{K_p}{K_{Fe}} \tag{4.66}$$

Ce rapport peut être très supérieur à 1 même si le polaron est un centre moins photovoltaïque que l'ion Fe^{2+}. Il n'est donc plus nécessaire, pour rendre compte du second palier PR, d'invoquer pour le polaron lié une constante de Glass qui serait 6 fois plus grande que celle du fer, comme l'avaient fait Jermann et Otten pour accorder les prédictions de leur modèle avec les résultats expérimentaux. Il suffit que le courant PV s'infléchisse après que la PC pour produire le même résultat. En supposant par exemple $K_P \approx k_{Fe}$ dans l'équation 4.66, la condition sur la mobilité polaronique effective pour avoir $E_{sc}^{(2)} >> E_{sc}^{(1)}$ serait :

$$\mu_p^{eff} >> \frac{e}{kT} \frac{d_{A-A}^2}{\eta \overline{\tau}_{API}} \tag{4.67}$$

En prenant 1 nm pour la distance moyenne entre antisites (cas du LN congruent), $\overline{tau}_{API} = 10\mu s$ (valeur typique mesurée dans le LN :Fe) et $\eta \approx 1$, l'application numérique à température ambiante donnerait $\mu_p^{eff} >> 4 \times 10^{-8} cm^2 V^{-1} s^{-1}$, valeur qui semble très réaliste pour une mobilité polaron, et compatible avec les résultats de photoconductivité.

En conclusion, nous pensons que les phénomènes photo-induits dans le LN :Fe doivent être complètement réinterprétés, dans le cadre du présent modèle et de manière plus globale, en réalisant tous les recoupements possibles entre les résultats expérimentaux obtenus ou à venir sur chacun des effets (API, PL, PC, PV, PR).

4.4 Exploitation quantitative pour le dosage des centres profonds

La photoluminescence du polaron lié dans le niobate de lithium offre la possibilité de doser les centres profonds, même en faible quantité, et c'est là son principal intérêt. Elle peut ici se substituer à d'autres techniques de caractérisation, notamment pour le LN :Fe congruent oxydé par méthode électrochimique, utilisé pour le stockage holographique à deux couleurs [97,98], ainsi que pour le LN congruent non dopé, qui trouve de nombreuses applications en optique non linéaire ou en optique intégrée. Le dosage d'impuretés en faible quantité est possible par des techniques de microanalyse, mais celles-ci ne permettent pas de mesurer le degré de réduction chimique, c'est-à-dire la quantité d'électrons piégés sur les centres profonds associés aux impuretés. Quand cette quantité est faible (inférieure à 10 ppm), la spectroscopie d'absorption n'est plus suffisamment précise, et on a alors recours à des techniques indirectes. Il a été récemment montré que la mesure du courant photovoltaïque permet de détecter les ions Fe^{2+} dans le LN :Fe oxydé avec une sensibilité inférieure à 1 ppm [99]. Nous allons voir que la photoluminescence du polaron lié offre en principe une détectivité aussi bonne. Elle présente en outre deux avantages considérables par rapport à la spectroscopie d'absorption et à la mesure de courant PV : d'une part d'être résolue spatialement à l'échelle micrométrique (dès lors qu'on utilise un micro-spectroscope confocal), et d'autre part de ne pas nécessiter de préparation particulière des échantillons (si ce n'est un simple poli optique sur une face). Il est ainsi possible de caractériser des substrats de faible épaisseur, ou même des chutes de découpe, et d'obtenir un profil de concentration $[Fe^{2+}]$ dans le cas par exemple d'une couche réalisée par diffusion.

Nous allons d'abord estimer la sensibilité et la détectivité de la méthode pour le LN :Fe, dans les conditions expérimentales disponibles sur le micro-spectrosocope Jobin-Yvon que nous avons utilisé pour nos travaux. Puis nous examinerons la possibilité de généraliser son emploi pour le dosage d'autres centres profonds que Fe^{2+} (bipolaron, Cu^{2+}, Mn^{2+}).

4.4.1 Estimation de la sensibilité et de la détectivité en concentration Fe^{2+}

Pour doser les ions Fe^{2+} au moyen de la PL sous laser continu, il est tout d'abord nécessaire de se placer dans le régime linéaire : en effet, dans le régime quadratique basse intensité (équation 4.24), le taux d'émission ne dépend pas seulement de $[Fe^{2+}]$ mais aussi de $[Fe^{3+}]$ par l'intermédiaire de la durée de vie moyenne des polarons liés. Il faut donc focaliser suffisamment le faisceau laser pour que l'intensité incidente I soit sensiblement supérieure à l'intensité caractéristique I_{lin} donnée par l'équation 4.31. Cette dernière croît avec la concentration $[Fe^{3+}]$, mais nous avons montré expérimentalement que, même pour les forts dopages (LN :Fe 1%), elle reste inférieure ou égale à $10kW/cm^2$, à 633 nm. En désignant par P_{laser} la puissance incidente (en mW) et par ω_0 le rayon à $1/e$ du faisceau (supposé gaussien) au niveau du foyer, l'intensité incidente au centre du spot est :

$$I = \frac{P_{laser}}{\pi\omega_0^2} \tag{4.68}$$

La puissance du laser He-Ne équipant notre spectroscope est de 8 mW en sortie de l'objectif. Le rayon ω_0 dépend de l'objectif utilisé : $0,43\mu m$ pour l'objectif X100 (à 633 nm), $1,55\mu m$ pour l'objectif X10, ce qui donne respectivement pour l'intensité centrale $1,35MW/cm^2$ et $106kW/cm^2$. On est donc certain, même pour un échantillon très fortement dopé, d'accéder au régime linéaire de la PL avec notre équipement.

On peut estimer théoriquement la sensibilité de la méthode à partir du taux d'émission de PL par unité de volume donné par l'équation 4.25, ainsi que sa détectivité en ppm (plus petite concentration $[Fe^{2+}]$ détectable), à condition que la détectivité optique du CCD soit connue. En supposant l'émission isotrope, on peut estimer le nombre de photons collectés par l'objectif en multipliant l'équation 4.25 par $ON/2n$ (ON étant l'ouverture numérique de l'objectif, n l'indice de réfraction du LN) et par le volume étudié, qui dans les conditions confocales est donné par $V_0 \approx 1,22 \times (\pi\ \omega_0^2)^2/\lambda$. On obtient alors l'expression suivante pour la puissance totale reçue par le détecteur :

$$P_{PL} \approx 1,22\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda_{PL}} \times T \times \frac{ON}{2n}\eta_{PL}S_P^{exc}N_{Fe}^{2+}P_{laser} \tag{4.69}$$

où $T(\approx 0,7)$ est la transmittance globale du trajet optique retour entre l'entrée de l'objectif et le détecteur, PL le rendement de PL (voisin de 0,1 à l'ambiante). La section efficace d'excitation du polaron est mal connue, mais nous avons pu dans la section précédente en estimer un majorant, de l'ordre de $5 \times 10^{-20}cm^2$. Sachant que 1 ppm de Fe^{2+} correspond à

une concentration volumique $N_{Fe^{2+}} = 1,9 \times 10^{16} cm^{-3}$, on peut estimer la sensibilité de la méthode en pW/ppm, sous une illumination de $8mW$ à 633 nm, à température ambiante :

- avec l'objectif X100 $(ON = 0,9)$: $S_{PL} \approx 54pW/ppm$
- avec l'objectif X10 $(ON = 0,25)$: $S_{PL} \approx 192pW/ppm$

Pour pouvoir détecter 1 ppm de Fe^{2+}, il faudrait donc que la détectivité du détecteur soit meilleure que 200 pW. Ceci semble accessible avec un détecteur CCD à condition d'accumuler le signal sur une durée suffisamment longue. Dans le cas contraire, on peut envisager de faire la mesure à basse température, où le rendement de PL est voisin de 1, d'où une sensibilité 10 fois supérieure.

Notons que la sensibilité théorique est meilleure avec l'objectif X10 qu'avec l'objectif X100, en raison du fait que la section du spot est plus grande, au détriment bien sûr de la résolution spatiale.

Nous pouvons aussi estimer la détectivité de la méthode de façon pratique à partir du rapport signal à bruit de nos résultats expérimentaux. La figure 4.6 montre un agrandissement du spectre de PL obtenu sur l'échantillon LN :Fe 0,02% en utilisant l'objectif X100 et une durée d'acquisition de 300 s. On voit que le RSB est de l'ordre de 130 (soit 21 dB). La concentration en Fe^{2+} dans cet échantillon a été estimée par ailleurs à 17 ppm d'après son spectre d'absorption (voir section 3.3). On en déduit la détectivité pour un RSB de 3 dB dans ces conditions expérimentales :

$$D_{PL} \approx 17ppm \times 2/130 = 0,26ppm \tag{4.70}$$

Notons toutefois que pour extraire convenablement un signal de PL très faible, il est nécessaire de retrancher le fond continu, ce qui impose d'acquérir un spectre large de part et d'autre de la bande d'émission, de 700 à 1200 nm. Or, la limite de détection des CCD est de 1000 nm,, ce qui peut rendre difficile l'estimation du fond continu. On doit donc s'attendre à ce que la détectivité réelle ne soit peut-être pas aussi bonne que celle estimée ci-dessus. Seuls des tests réels sur des échantillons LN :Fe très fortement oxydés nous permettront de conclure sur ce point, et de vérifier si le dosage des ions Fe^{2+} en très faible quantité par PL polaron donne des résultats conformes à ceux des mesures de courant PV [99].

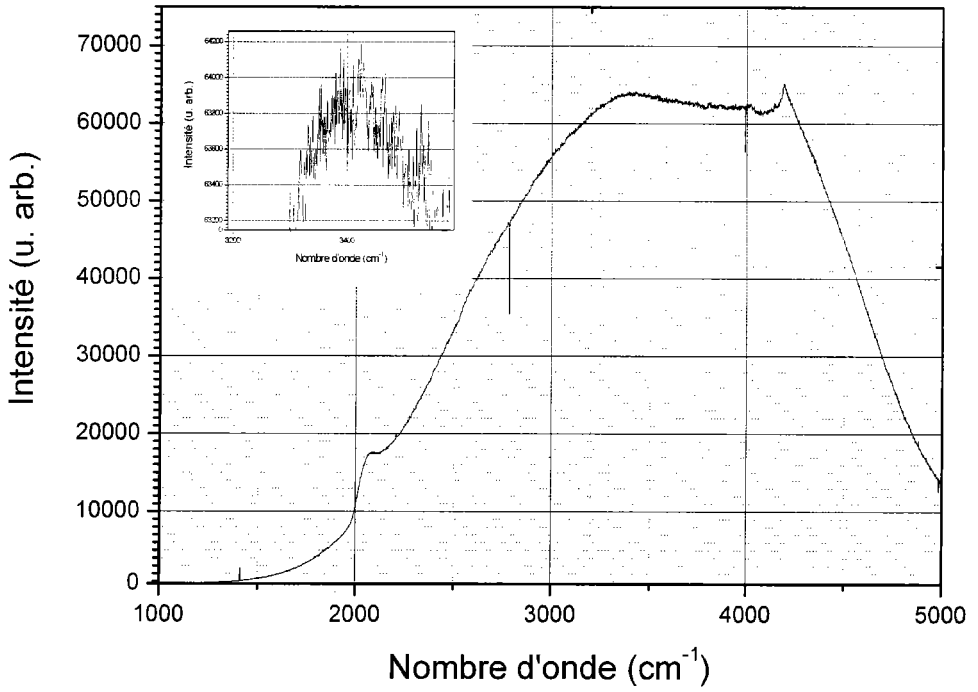


FIG. 4.6: *Spectre Raman et PL Obtenu sur l'échantillon 0,02 % (objectif X100, temps d'acquisition 300s). l'Agrandissement permet d'estimer le rapport signal à bruit et la détectivité.*

4.4.2 Généralisation aux autres centres profonds

Puisque la PL polaron est un phénomène secondaire qui résulte du piégeage par les antisites des électrons arrachés aux centres profonds, il est en principe possible de doser ces derniers quelle que soit leur nature, pourvu que l'intensité incidente soit suffisante pour transférer tous les électrons profonds sur des antisites et atteindre ainsi le régime linéaire de PL ($I >> I_{lin}$). L'intensité seuil I_{lin} est caractéristique du centre profond : son inverse est égal, en très bonne approximation, au produit de la section efficace d'absorption du donneur profond S_X par le temps de repiégeage (moyen) τ_{PX} des polarons liés sur les accepteurs X^+.

Le premier cas intéressant à considérer est celui du bipolaron, centre intrinsèque dont la concentration est en général très supérieure à celle des autres centres profonds dans le LN congruent non dopé chimiquement réduit. La large bande d'absorption du bipolaron, centrée vers 500 nm, permet de bénéficier encore à 633 nm d'une section efficace élevée, comparable à celle de l'ion Fe^{2+} [71]. Le temps de recombinaison des bipolarons est connu d'après les mesures d'API [58] : il est de l'ordre de $7\mu s$ à température ambiante, ce qui donne en bonne approximation $I_{lin} \approx 5W/cm^2$ (à 633 nm, 300 K). Il ne fait donc aucun doute que le régime linéaire est facilement atteint pour le LN non dopé chimiquement

réduit avec notre équipement, ce qui permet en principe de doser les bipolarons avec la même sensibilité que les ions Fe^{2+} (en n'oubliant pas toutefois de diviser par 2 le résultat obtenu, puisque la dissociation d'un bipolaron donne deux polarons liés).

Pour atteindre le régime linéaire dans le cas d'un centre X plus profond que Fe^{2+}, il peut s'avérer nécessaire d'utiliser une longueur d'onde d'excitation plus courte que 633 nm, par exemple la raie 514 nm d'un laser argon. Notre équipement permet d'injecter ces raies laser dans le micro-spectroscope, avec une puissance disponible en sortie d'objectif de 30 mW à 514 nm. Ces puissances devraient être suffisantes pour exciter totalement les ions Cu^{+} ou les ions Mn^{2+}, compte tenu de leurs sections efficaces, à condition toutefois que les taux de dopage ne soient pas trop élevés, car le temps de repiégeage des polarons liés sur les centre accepteurs correspondants, Cu^{2+} ou Mn^{3+}, doit évidemment diminuer (et par conséquent I_{lin} augmenter) en fonction la concentration de ces derniers. Notons toutefois que la sensibilité de la méthode, déduite théoriquement de l'équation (4.69), sera nécessairement moins bonne dans le vert ou le bleu qu'à 633 nm, en raison du fait que la section efficace d'excitation du polaron lié doit, tout comme sa section efficace d'absorption, diminuer vers les courtes longueurs d'onde. Des tests effectués au laboratoire avaient effectivement montré, dans le cas du LN non dopé, une sensibilité environ 4 fois plus faible à 514 nm qu'à 633 nm, à puissance photonique incidente égale [87].

Notons enfin que, dans le cas où coexisteraient deux centres profonds à des concentrations comparables, il pourrait être possible de les discriminer, en étudiant la variation du signal de PL avec l'intensité incidente : si les deux centres sont des donneurs simples et que leurs spectres d'absorption se recouvrent suffisamment, on s'attend à observer après le régime quadratique un premier régime linéaire correspondant à l'excitation totale du premier centre (pour $I_{lin(1)} << I < I_{lin(2)}$), puis un second régime linéaire de plus forte pente pour $I >> I_{lin(2)}$, quand le deuxième centre est lui aussi totalement excité. La mesure de la première pente donnerait ainsi la concentration du premier donneur, celle de la deuxième la concentration totale des deux donneurs. On pourrait même, en faisant l'étude à différentes longueurs d'onde excitatrices λ, faire varier les intensités caractéristiques $I_{lin(1)}$ et $I_{lin(2)}$ en raison inverse des sections efficaces d'absorption $S_1(\lambda)$ et $S_2(\lambda)$, et déterminer ainsi ces dernières aux diverses longueurs d'onde utilisées.

Il nous reste encore à considérer le cas limite des matériaux à faible concentration d'antisites, pour lesquels on s'attend à ce que le transfert des électrons des centres profonds sur les antisites ne soit plus total, même à forte intensité incidente, ce qui se traduit dans

notre modèle à trois centres par un rendement d'API à 780 nm sensiblement inférieur à l'unité, la formation de polarons libres ne pouvant plus, même en régime continu, être négligée devant celle des polarons liés. C'est ce que nous allons étudier dans la section suivante.

4.5 Cas limite des LN à faible concentration d'antisites

4.5.1 Photoluminescence et absorption photo-induite

On a montré dans la section 4.2.3 que le signal de PL en régime continu linéaire est proportionnel au rendement d'API défini par l'équation 4.40. Ce rendement, proche de 1 dans le LN congruent, décroît évidemment à l'approche de la composition stoechiométrique. Le problème est de déterminer la concentration critique d'antisites en deçà de laquelle la bande d'API 780 nm des polarons liés s'écroule au profit de celle à 1250 nm des polarons libres. Du point de vue expérimental, il n'y a pas eu, à notre connaissance, d'étude exhaustive à ce sujet.

Du point de vue théorique, notre modèle à trois centres permet de relier cette concentration critique d'antisites aux trois temps caractéristiques τ_{N-A}, τ_{N-Fe} et $\overline{\tau}_{API}$. Il va de soi que τ_{N-A}, qui est le temps de piégeage d'un polaron libre par un antisite, augmente très rapidement quand la concentration N_A des antisites décroît. Il y a lieu de penser que, dans le LN congruent, τ_{N-A} est très inférieur à la durée moyenne de saut du polaron libre, ce qui implique que la capture s'effectue directement par effet tunnel et non par sauts successifs. On supposera donc pour τ_{N-A} une loi de variation de la forme :

$$\tau_{N-A}(x) = \tau_0 \times exp(x/d_0) \tag{4.71}$$

avec x la distance à l'antisite le plus proche (proportionnelle à $N_A^{-1/3}$), d_0 une distance caractéristique de l'orbitale 5d du niobium (de l'ordre de 1 à 2 angströms).

τ_{N-Fe} est le temps de piégeage d'un polaron libre par un ion Fe^{3+}. Il dépend de la concentration $[Fe^{3+}]$ mais pas, en principe, de celle des antisites. Pour τ_{API}, qui est le temps de piégeage d'un polaron lié par un ion Fe^{3+}, et qui dépend de l'intensité lumineuse, la situation est plus complexe : à haute intensité, τ_{API} doit tendre vers une valeur limite dépendant uniquement de $[Fe^{3+}]$, mais à basse intensité il doit dépendre sensiblement de N_A car le polaron lié ne migre pas, il reste à proximité de l'ion fer qui l'a engendré, à

une distance d'autant plus grande que la fraction molaire $[A]$ des antisites est plus faible. Pour $[A] < [Fe^{3+}]$, la corrélation de position des polarons liés par rapport aux ions Fe^{3+} disparaît, et par conséquent τ_{API} doit tendre vers sa valeur limite imposée par $[Fe^{3+}]$. On admettra donc que τ_{API} croît en fonction de x mais beaucoup plus lentement que τ_{N-A} ; on prendra par exemple une loi exponentielle croissante de la forme :

$$\tau_{API}(x) = \tau_{API}^{\infty}[1 - exp(x/d_1)] \tag{4.72}$$

où τ_{API}^{∞} est la limite haute intensité, dépendante de la concentration de pièges Fe^{3+}, et d_1 une distance caractéristique sensiblement plus grande que d_0 (de l'ordre du nm).

Ces variations présumées des temps caractéristiques sont tracées sur le graphes 4.7, en fonction de la distance moyenne au plus proche antisite. Le rendement d'API, qui s'en déduit par les équations (4.6) et (4.40), est tracé également. On a supposé que le ratio a défini par l'équation (4.4) est proportionnel à la fraction molaire des antisites. Ces graphes ne sont évidemment pas quantitatifs (l'abscisse est en unité arbitraire) mais ils aident à comprendre l'influence de la composition intrinsèque. Le rendement d'API, proche de 1 pour la composition congruente, chute quand le temps caractéristique τ_{N-A} devient supérieur aux deux autres.

Dans la limite quasi stoechiométrique ($N_A \to 0$ et donc $a \to 0$), on a η_{API} qui tend vers zéro selon la loi asymptotique suivante :

$$\eta_{API} \equiv a\frac{\tau_{API}^{\infty}}{\tau_{N-Fe}} \tag{4.73}$$

Il est probable que cette limite est intrinsèque, car même si les temps dépendent de la concentration de pièges Fe^{3+}, leur rapport n'en dépend vraisemblablement pas. On en déduit l'expression de l'émissivité de PL en régime linéaire dans la limite quasi stoechiométrique :

$$pour N_A \to 0 (a \to 0),\ \epsilon_{PL}(I) \approx aN_{Fe^{2+}}\frac{\tau_{API}^{\infty}}{\tau_{N-Fe}}\eta_{PL}S_p^{exc}I \tag{4.74}$$

Comme on pouvait s'y attendre, elle est proportionnelle au produit de la concentration des centres profonds par celle des antisites (le paramètre a étant proportionnel à N_A).

4.5.2 Application au dosage des antisites

Les mesures de PL pourraient donc aussi servir à doser de faibles concentrations d'antisites connaissant la concentration de centres profonds. L'intérêt est évident pour la caractérisation des matériaux LN dits "résistants" au dommage optique (stoechiométrique,

VTE, compensé par dopage Zn ou Mg). Une tentative de dosage des antisites basé sur la PL polaron a d'ailleurs été récemment communiquée [100]. Il convient toutefois de faire six remarques à propos de cette future méthode :

1. La quantité pertinente à extraire de la mesure de PL sera toujours l'émissivité PL *spécifique relative* ($PLSR = PL/I/[Fe^{2+}]$), ramenée par exemple à 1 ppm de Fe^{2+} (ou 1 ppm d'un autre donneur profond dominant le cas échéant). C'est elle qui, en principe, est proportionnelle à la concentration d'antisites d'après l'équation (6).

2. La mise au point de la méthode nécessitera un étalonnage préalable au moyen de plusieurs séries d'échantillons pauvres en antisites, modérément dopés en fer ($[Fe] < 0,05\%$), élaborés selon les diverses techniques en usage (croissance massive avec ou sans dopage de compensation, technique VTE, ou technique mixte compensation partielle + VTE). Dans chacun de ces échantillons la concentration $[Fe^{2+}]$ et le déficit lithium auront été mesurés très précisément par les méthodes conventionnelles, ainsi que la concentration Mg ou Zn à 0,01% près pour les LN compensés. Pour chaque série d'échantillons on tracera l'émissivité spécifique relative en fonction de la concentration d'antisites.

3. Après cet étalonnage, il n'est pas exclu qu'on constate des différences d'émissivité spécifique relative, à concentrations égales d'antisites, soit en fonction du taux de dopage fer, soit entre la famille des LN purs quasi stoechiométriques et celle des LN compensés par dopage Mg ou Zn. Ceci signalerait que la limite de rendement donnée par l'équation (4.73) n'est en fait pas intrinsèque mais qu'elle dépend soit de la concentration de pièges (Fe^{3+}) soit de la nature de l'élément chimique compensateur (Li, Mg ou Zn).

4. Le dosage de faibles concentrations d'antisites par la méthode PL nécessite de déterminer préalablement la concentration de donneurs profonds dans l'échantillon par une autre méthode (spectroscopie d'absorption si cette concentration est suffisante, mesure du courant PV si elle est faible).

5. La micro-analyse ($\mu - PL$) dans un échantillon à faible concentration d'antisites ne peut pas fournir directement une carte de la concentration d'antisites, à moins qu'on soit sûr que le contraste de PL est bien dû aux hétérogénéités de composition et non à celles du donneur profond.

6. Notons enfin que l'équation () n'est valable que si la concentration de donneurs (Fe^{2+}) reste petite devant la concentration d'antisites, ce qui est presque toujours

le cas sauf dans le LN fortement dopé ([Fe] $>$ 0,1%), matériau pour lequel une réoxydation pourra s'avérer nécessaire avant d'effectuer le dosage.

4.5.3 Photoconductivité et effet photoréfractif

Pour terminer, il est intéressant de voir ce qu'on peut déduire du modèle à trois centres en ce qui concerne les propriétés PC et PR en fonction de la concentration d'antisites. Si on suppose que dans le LN congruent la PC est dominée par les polarons liés, on peut facilement comprendre que l'appauvrissement en antisites provoquera dans un premier temps une diminution de la PC spécifique relative ($PCSR = rapport\sigma_{PC}/I/[Fe^{2+}]$), et donc une augmentation de la PR, due à la diminution de la mobilité des polarons liés (proportionnelle au carré de l'intégrale de transfert J_{AA} entre deux antisites voisins, qui décroît exponentiellement avec la distance qui les sépare). Mais en deçà d'une certaine concentration d'antisites, le ratio des concentrations polarons libres / polarons liés devient supérieur au ratio inverse des mobilités, d'où une PC dominée cette fois par les polarons libres, et qui augmente très rapidement quand on s'approche de la stoechiométrie parfaite ou de la compensation complète. C'est ce qu'illustre le graphe (c) de la figure 4.7. Si en revanche la PC est déjà gouverné par les polarons libres dans le LN congruent, alors la variation de la PCSR en fonction de la composition est monotone comme sur le graphe (d) de la figure 4.7.

Des mesures de PR effectuées au laboratoire sur des échantillons de compositions diverses [101] semblent accréditer la première hypothèse, mais la composition critique correspondant au maximum de PR n'a pas pu être déterminée avec précision en raison du trop petit nombre d'échantillons étudiés. Il est en tout cas évident que cette composition critique (si elle existe) se situe beaucoup plus près de la composition congruente que celle marquant la disparition de la bande d'API 780 nm ($\eta_{API} = 1/2$), car pour cette dernière le ratio de concentration polarons libres / polarons liés est égal à 1 par définition, alors que pour la première il serait égal au rapport inverse des mobilités, donc très inférieur à 1.

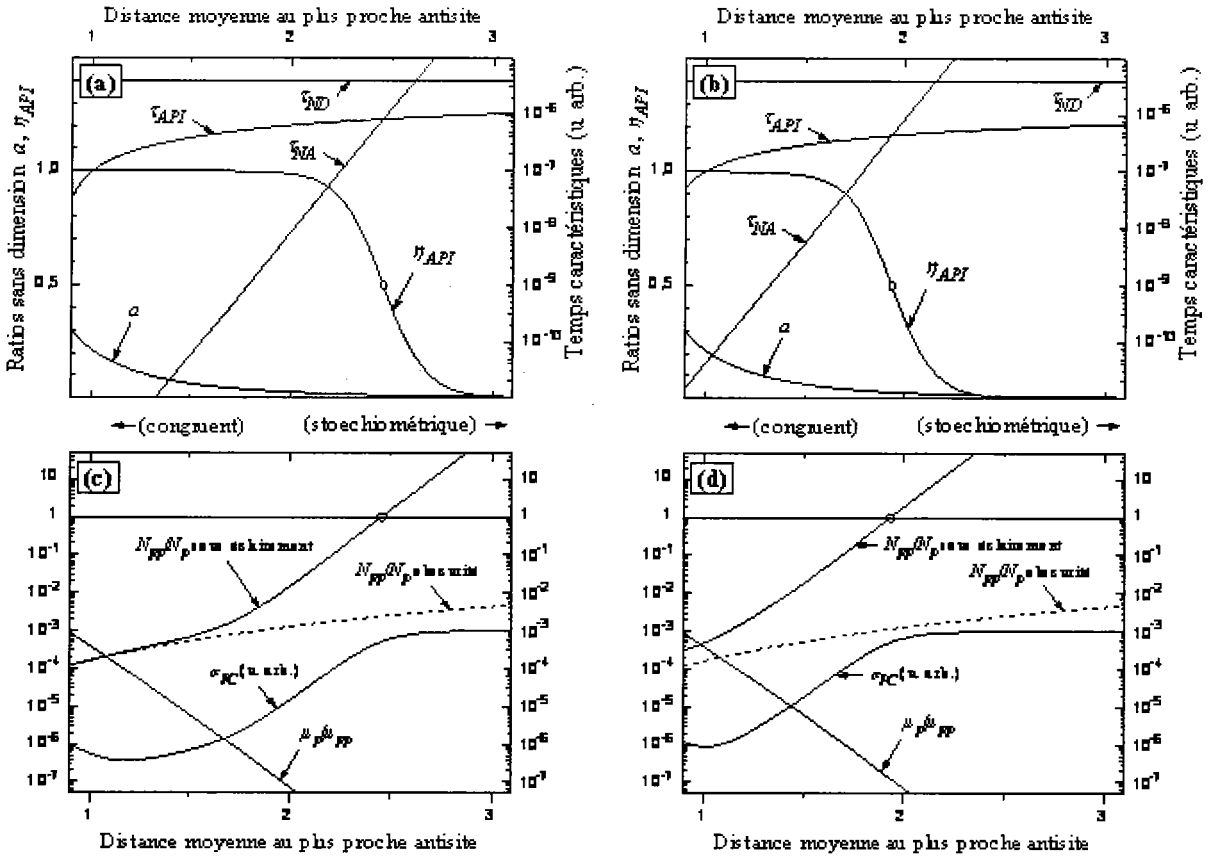


FIG. 4.7: *Variation présumée des temps de relaxation du modèle à trois centres (a,b) et des rapports de concentration et de mobilité des photoporteurs (c,d) en fonction de la composition intrinsèque du cristal. Les grandeurs logarithmiques sont en unités arbitraires. On a supposé le paramètre a proportionnel à la concentration d'antisites. On a pris pour le temps de piégeage τ_{N-A} des polarons libres sur les antisites une dépendance exponentielle en fonction de la distance moyenne entre antisites, de même que pour la mobilité d'entraînement μ_P des polarons liés. Pour les graphes de gauche, on a choisi des paramètres tels que la photoconduction dans le LN congruent soit dominée par les polarons liés (rapport μ_P/μ_{FP} supérieur au rapport N_{FP}/N_P). Il existe dans ce cas une composition particulière pour laquelle la PC spécifique relative (rapport $\sigma_{PC}/I/[Fe^{2+}]$) passe par un minimum.*

Conclusion et perspectives

Les études spectroscopiques que nous avions menées avaient permis l'étude de la bande de photoluminescence (PL) dans le proche IR, omniprésente dans tous les cristaux. Cette bande de PL, légèrement décalée en longueur d'onde par rapport à la bande d'absorption photo-induite mais de largeur spectrale comparable, a été logiquement attribuée au polaron lié.

Ce travail nous a permis en Particulier une meilleur compréhension du rôle du polaron dans effets photo-induits dans le niobate du lithium.

Pour ce faire, nous avons, dans un premier temps, chercher à comprendre le concept du porteur auto-piégé et la physique du polaron : sa formation, sa nature et son mécanisme de transport. Nous nous sommes intéressés après aux polarons dans le niobate du lithium où nous avons revu et analysé les études récentes sur l'absorption photo-induite.

Nous avons effectué des mesures du signal PL en fonction de la température. Nous avons étudié d'une part la variation de l'intensité de PL sous onde continue, et d'autre part celle de la décroissance temporelle de la PL sous laser pulsé, à température décroissante de l'ambiante à 4 K. On observe que le refroidissement accroît l'efficacité de PL de l'ambiante à 100 K environ, température en deçà de laquelle elle se stabilise, sans que les caractéristiques spectrales soient très sensiblement modifiées. L'aire intégrée de la bande de PL suit en bonne approximation une loi d'activation thermique sous la forme de $1/(1+Aexp(-E_a/kT))$. Ce comportement usuel signale la coexistence de deux processus de désexcitation, l'un radiatif et athermique, l'autre non radiatif et thermiquement activé, ce que confirment nos résultats de PL résolue en temps. Le temps de décroissance présente le même comportement thermique que l'intensité de PL. Il est remarquable que les caractéristiques thermiques de la PL sont pratiquement identiques dans tous les échantillons étudiés, avec une énergie d'activation de l'ordre de 0,2 eV, un temps de vie à l'ambiante

de $0,8\mu s$, et un temps vie (purement radiatif) de $8\mu s$ à basse température. Par ailleurs, la décroissance temporelle du signal de PL est toujours monoexponentielle à toute température, contrairement à celle de l'absorption photo-induite (API) qui suit toujours une loi de Kohlrausch (exponentielle dilatée). Ceci confirme non seulement la nature intrinsèque du défaut luminescent, mais encore le fait que ces processus de relaxation, tant radiatif que non radiatif, sont des processus internes très peu sensibles à l'environnement, contrairement à ceux de l'API.

Les études en fonction de l'intensité incidente ont montré qu'aux fortes intensités usuellement employées aussi bien en onde continue que sous laser pulsé, on observe une dépendance linéaire du signal de PL avec l'intensité incidente. Mais les choses changent à basse intensité sous onde continue. La dépendance initiale est non linéaire (I^2 ou $I^{3/2}$). Ceci suggère que la PL polaron est un processus à deux photons, ou plus précisément que l'excitation se déroule en deux étapes : un premier photon incident permet de générer un polaron lié par transfert électronique d'un centre profond (bipolaron ou Fe^{2+}) vers un antisite, puis un second photon incident excite le polaron lié et provoque sa luminescence. Enfin, il convient de remarquer que la valeur de l'intensité lumineuse marquant le passage du régime basse intensité au régime linéaire ,et qui correspond à la saturation de l'absorption photo-induite, est du même ordre de grandeur que celle marquant la transition entre le premier palier et le second palier de l'effet PR (1 à 10 kW/cm^2).

Nous avons aussi fourni un modèle complet des phénomènes photo-induits dans le LN qui remet en question les modèles antérieurs proposés pour la photoconductivité et l'effet photoréfractif. Ce modèle rend compte de tous les effets (y compris l'API), de manière quantitative, quelles que soient les conditions expérimentales (régime continu ou pulsé, à toute intensité lumineuse incidente, longueur d'onde ou température), avec un nombre limité de paramètres ajustables, qui pourra s'adapter à tous les types de matériaux LN quelle que soit leur nature chimique (composition intrinsèque, dopage), moyennant des simplifications éventuelles en fonction des centres ou processus dominants.

A la lumière de ce travail, nous proposons en perspective, de poursuivre les travaux théoriques et expérimentaux sur les propriétés optiques et électriques des défauts intrinsèques. Nous proposons d'étalonner la photoluminescence polaron pour doser les faibles concentrations de centres profonds dans les chantillons non réduits où la spectroscopie d'absorption est inopérante ou trop peu sensible. Pour confirmer notre modèle, il faudrait mesurer τ_{API} (par un équipement de mesures d'absorption photo-induite) et I_{lin} dans

une même série d'échantillons. Sur le plan théorique, il conviendrait d'inclure bipolaron comme quatrième centre dans le modèle afin de déterminer le seuil au-delà duquel, dans le LN congruent nominalement pur ou faiblement dopé, les bipolarons prennent le pas sur les centres profonds extrinsèques pour les phénomènes photo-induits.

A

Absorption photo-induite

A.1 Généralités

Le phénomène d'absorption photo-induite (API) est la modification du spectre d'absorption d'un milieu de propagation sous l'effet de la lumière incidente. Son étude expérimentale s'effectue au moyen d'un montage pompe-sonde (A.1). La pompe est en général un laser de forte puissance fonctionnant en régime continu, modulé, ou pulsé, et la sonde un laser continu de plus faible puissance focalisé sur l'axe du faisceau pompe. On mesure les variations d'absorbance à la longueur d'onde sonde λ_s, induites par les variations de puissance de la pompe à la longueur d'onde λ_p. On en déduit les variations du coefficient d'absorption, connaissant l'épaisseur de l'échantillon (ainsi que son indice de réfraction pour corriger comme il se doit les réflexions de Fresnel).

Le coefficient d'absorption photo-induite est, par définition, la différence entre le coefficient d'absorption mesuré sous éclairement et celui mesuré "dans l'obscurité" c'est-à-dire quand la pompe est éteinte. On le note en général α_{li} (pour light-induced absorption coefficient). Il dépend évidemment de l'intensité de pompe I et des deux longueurs d'onde

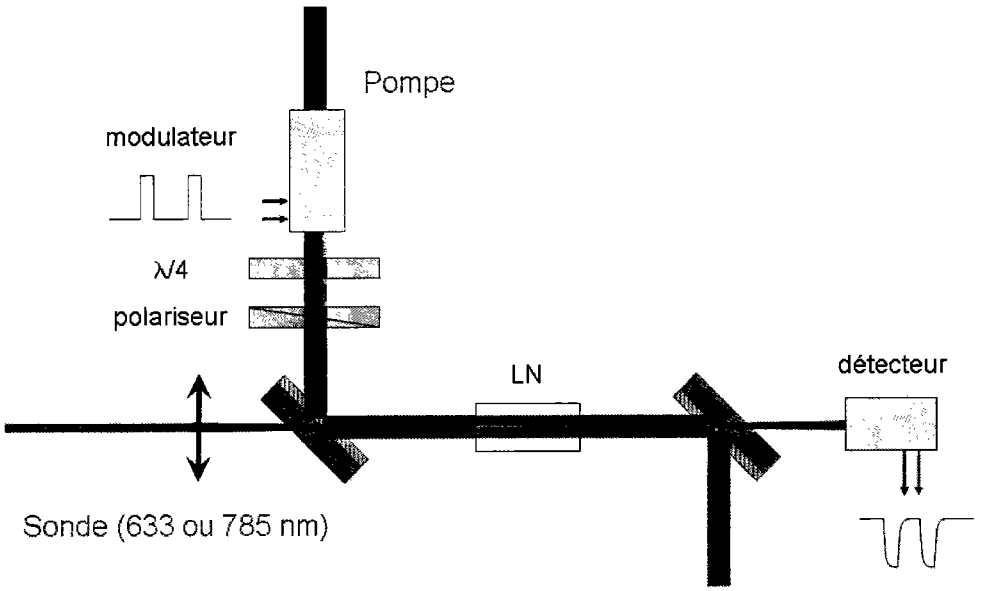


FIG. A.1: Montage pompe-sonde typique pour les mesures d'absorption photo-induite

λ_p et λ_s.

Dans le LN congruent excité sous lumière visible ($\lambda_p = 488$ nm, 514 nm ou 532 nm), on observe une large bande d'API centrée vers 780 nm [58]. Elle est due au transfert électronique des centres profonds vers les antisites niobium. Dans le LN non dopé chimiquement réduit, les centres profonds dominants sont les bipolarons, qui se dissocient sous l'effet de la lumière selon le processus :

$$Nb_{Li}^{4+}Nb_{Nb}^{4+} + Nb_{Li}^{5+} \xrightarrow{h\nu} Nb_{Nb}^{5+} + 2Nb_{Li}^{4+} \tag{A.1}$$

Dans les LN dopé fer, l'excitation lumineuse transfère les électrons des ions Fe^{2+} vers les antisites :

$$Fe^{2+} + Nb_{Li}^{5+} \xrightarrow{h\nu} Fe^{3+} + Nb_{Li}^{4+} \tag{A.2}$$

La bande d'API à 780 nm du niobate de lithium est caractéristique du polaron lié . La mesure de la décroissance temporelle de cette bande en régime pulsé est donc un bon moyen d'étudier la cinétique du retour à l'équilibre des électrons piégés par les antisites vers les pièges profonds (ions Fe^{3+} dans le cas du LN :Fe) ??, ou celle de la recombinaison en bipolarons des polarons liés dans le LN non dopé chimiquement réduit ??. La longueur d'onde sonde généralement utilisée se situe soit dans le visible soit dans le proche infrarouge ($\lambda_s < 800nm$) ce qui permet de négliger la contribution des polarons libres dans l'API.

A.2 Modélisation de l'API du LN :Fe dans le modèle à trois centres

Si l'on suppose que les seuls centres optiquement actifs sont l'ion Fe^{2+} et le polaron lié Nb_{Li}^{4+} (noté P), le coefficient d'absorption global à la longueur d'onde sonde peut s'écrire :

$$\alpha(\lambda_s) = N_{Fe^{2+}} S_{Fe}(\lambda_s) + N_p S_p^a(\lambda_s) \tag{A.3}$$

où les S_i sont les sections efficaces d'absorption des deux centres (en cm^2), les N_i leurs concentrations volumiques (en cm^{-3}). A faible intensité de pompe I en régime continu, ces dernières dépendent linéairement de I. Dans le cadre de notre modèle à trois centres (voir Ch. 4), on peut écrire, en linéarisant les équations (4.12) et (4.17), ce qui revient à négliger la population de polarons excités :

$$N_p(I) = \eta \overline{\tau}_{API} N^0_{Fe^{2+}} S_{Fe}(\lambda_p I \tag{A.4}$$

$$N_{Fe^{2+}}(I) = N^0_{Fe^{2+}} - N^0_{Fe^{2+}}[\eta \overline{\tau}_{API} - (1-\eta)\tau_{N-Fe}] S_{Fe}(\lambda_p) I \tag{A.5}$$

où $N^0_{Fe^{2+}}$ désigne la concentration d'obscurité des ions Fe^{2+},$\overline{\tau}_{API}$ la durée de vie (moyenne) des polarons liés, τ_{N-Fe} le temps de repiégeage des polarons libres sur les ions Fe^{3+}, η le rapport défini dans chapitre 4. En injectant ces deux équations dans l'équation A.3, puis en retranchant de cette dernière le produit $N^0_{Fe^{2+}} S_{Fe}$ (égal au coefficient d'absorption dans l'obscurité), on obtient l'expression du coefficient d'absorption photo-induite à faible intensité de pompe (pour $I << I_{lin}$ donné par l'équation (4.31) du chapitre 4) :

$$\alpha_{li}(I, \lambda_p, \lambda_s) \approx N^0_{Fe^{2+}} S_{Fe}(\lambda_p) I [\eta \overline{\tau}_{API} S_{li}(\lambda_s) - (1-\eta)\tau_{N-Fe} S_{Fe}(\lambda_s)] \tag{A.6}$$

qui peut s'écrire encore

$$\alpha_{li}(I, \lambda_p, \lambda_s) \approx N^0_{Fe^{2+}} S_{li}(\lambda_s) \frac{I}{I_{lin}(\lambda_p)} \tag{A.7}$$

où l'on a introduit la section efficace différentielle :

$$S_{li}(\lambda_s) \equiv S_p^a(\lambda_s) - S_{Fe}(\lambda_s) \tag{A.8}$$

qui fait intervenir le rendement d'API, défini par :

$$\eta_{API} \equiv \frac{\eta \overline{\tau}_{API}}{\eta \overline{\tau}_{API} + (1_\eta)\tau_{N-Fe}} \tag{A.9}$$

et dont le complémentaire, $(1 - \tau_{API})$, correspond à la fraction des ions Fe^{2+} qui a disparu en créant non pas des polarons liés mais des polarons libres, lesquels ne sont pas

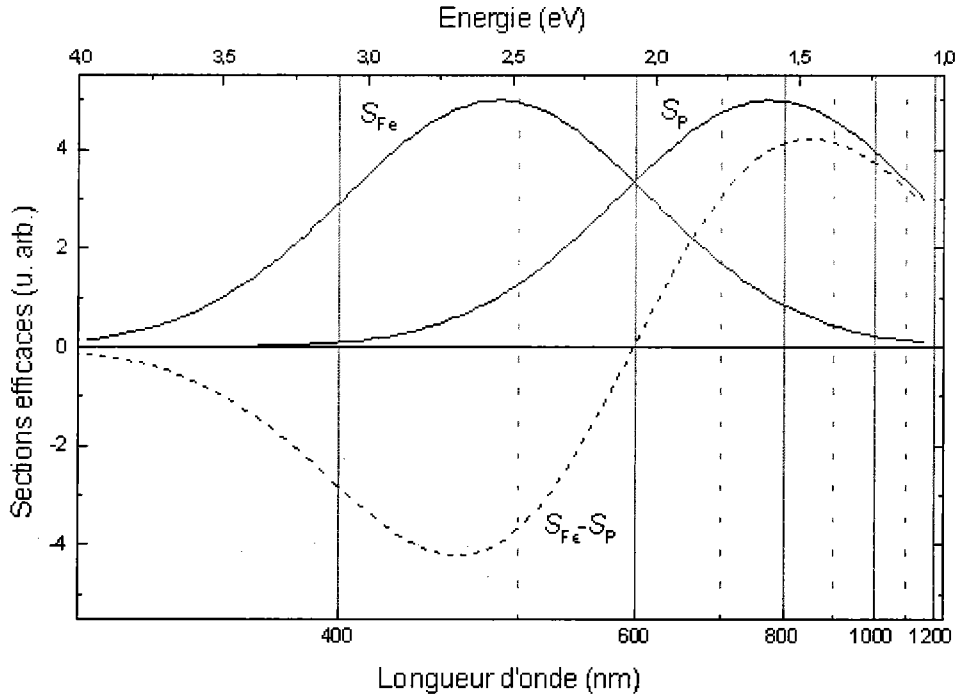


FIG. A.2: Bandes d'absorption du fer et du polaron lié dans le niobate de lithium

supposés ici participer à l'API (leur bande d'absorption étant située beaucoup plus loin dans l'infrarouge)[1]. La mesure expérimentale du spectre d'API en fonction de la longueur d'onde sonde dans le LN :Fe permettrait donc en principe d'accéder à la section efficace différentielle $S_{li}(\lambda_s)$, dont on pourrait déduire, par l'équation A.8, le produit du rendement η_{API} par la section efficace d'absorption du polaron lié, connaissant celle du fer. S_{li}, est en principe négative pour $\lambda_s < 600$ nm, positive pour $\lambda_s > 600$ nm (Fig. A.2). Considérons deux cas particuliers :

1. *A courte longueur d'onde sonde*, par exemple $\lambda_s = 488nm$ ($\equiv \lambda 1$) qui correspond à peu près au pic d'absorption du fer, on a $S_{Fe} >> \eta_{API} S_p^a$, d'où $S_{li} \approx -S_{Fe}$, et par conséquent :

$$\alpha_{li}(I, \lambda_p, \lambda_1) \approx -N^0_{Fe^{2+}} S_{Fe}(\lambda_1) \frac{I}{I_{lin}(\lambda_p)} \tag{A.10}$$

2. *A grande longueur d'onde sonde*, par exemple $\lambda_s = 765nm$ ($\equiv \lambda 2$) qui correspond à peu près au pic d'absorption du polaron lié, on a $\eta_{API} S_p^a >> S_{Fe}$, d'où $S_{li} \approx \eta_{API} S_p^a$, et par conséquent :

$$\alpha_{li}(I, \lambda_p, \lambda_2) \approx N^0_{Fe^{2+}} \eta_{API} S_p^a(\lambda_2) \frac{I}{I_{lin}(\lambda_p)} \tag{A.11}$$

[1]Si l'API était étudiée plus loin dans l'infrarouge ($\lambda_s > 1000nm$), il suffirait dans l'équation A.6 de remplacer $S_{Fe}(\lambda_s)$ par la différence $S_{Fe}(\lambda_s) - S_{FP}(\lambda_s)$, S_{FP} désignant la section efficace d'absorption du polaron libre

En effectuant le rapport des deux dernières équations en valeur absolue, on trouve :

$$\left|\frac{\alpha_{li}(\lambda_2)}{\alpha_{li}(\lambda_1)}\right| \approx \eta_{API}\frac{S_p^a(\lambda_2)}{S_{Fe}(\lambda_1)} \tag{A.12}$$

où η_{API} désigne le rendement d'absorption photo-induite, défini par :

$$\eta_{API} \equiv \frac{\eta\overline{\tau}_{API}}{\eta\overline{\tau}_{API} + (1_\eta)\tau_{N-Fe}} \tag{A.13}$$

Il est donc possible, à partir de deux mesures d'API effectuées aux deux longueurs d'onde sonde 488 nm et 765 nm dans les mêmes conditions de pompage, de déterminer soit le rendement d'API si la section efficace d'absorption du polaron lié à 765 nm est connue, soit de déterminer cette dernière si le rendement d'API est connu.

Toutefois, le spectre d'API dans le LN :Fe excité à 532 nm présente des caractéristiques plus complexes que celles prévues par la figure A.2. Herth et al. ont récemment observé que le coefficient d'API mesuré à $\lambda_s < 600nm$ demeure faiblement positif et que sa décroissance temporelle présente deux composantes de cinétiques différentes [59]. Les auteurs ont interprété ce fait par un autre processus d'excitation optique fonctionnant simultanément au processus A.2 et créant des polarons positifs ou " polarons de trous ", par la transition électronique bande à bande à deux photons entre l'ion oxygène (bande de valence) et l'ion Nb^{5+} (bande de conduction) :

$$Nb^{5+} + O^{2-} \xrightarrow{2h\nu} Nb^{4+} + O^{-} \tag{A.14}$$

Le polaron de trou O^- se lierait à une lacune de lithium et produirait une bande d'API centrée vers 460 nm. Ce processus à deux photons présente une dépendance quadratique avec l'intensité de pompe et il ne se manifeste qu'à haute intensité. On peut enfin envisager un troisième processus, la transition électronique oxygène - fer 3+ :

$$Fe^{3+} + O^{2-} \xrightarrow{2h\nu} Fe^{2+} + O^{-} \tag{A.15}$$

Ce processus présentant sa résonance dans le proche UV (vers 350 nm), la section efficace d'absorption de l'ion Fe^{3+} à 532 nm est très faible en comparaison de celle de l'ion Fe^{2+}. Malgré cela, la génération des polarons de trous ne serait pas négligeable devant celle des polarons d'électrons, si la concentration $[Fe^{3+}]$ est très supérieure à $[Fe^{2+}]$, ce qui était le cas dans l'échantillon LN :Fe étudié par Herth et al. (ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} estimé à $97 : 3 \approx 33$).

Le spectre d'API tracé en trait interrompu sur la figure A.2 est donc un cas limite idéal, qui serait observable dans le LN :Fe réduit, ou en excitant à plus grande longueur

d'onde (633 nm) pour éviter la génération des polarons de trous. Il n'y a pas eu à notre connaissance de mesures d'API effectuées à $\lambda_s < 600nm$ dans ces conditions sur le LN :Fe.

De toute évidence, le rendement d'API que nous avons introduit dans notre modèle à trois centres ne peut pas être très petit, car si c'était le cas le coefficient d'API mesuré à 765 nm serait faible voire négatif. Or celui-ci atteint, à forte dose d'illumination, une valeur de saturation comparable à celle du coefficient d'absorption mesuré à 488 nm dans l'obscurité. Comme la section efficace d'absorption du polaron à 765 nm n'a pas de raison d'être beaucoup plus grande que celle du fer à 488 nm, on peut penser que le rendement d'API est en fait voisin de 1. Cette hypothèse est confortée par le fait qu'aucune publication n'ait jamais mentionné, dans le LN congruent, la bande d'API du polaron libre attendue vers 1250 nm.

Le régime pulsé de l'API peut se modéliser sur les mêmes bases que celui de la PL (voir Ch.4 4.2.4), en fonction de la dose d'illumination D (en J/cm^2). A faible dose, pour $D << h\nu_p/S_{Fe}(\lambda_p)$, on prévoit un régime linéaire pour l'amplitude du signal d'API en fonction de D. La saturation est atteinte (à 85%) pour $D \approx 2h\nu/S_{Fe}$. En supposant $\eta_{API} \approx 1$, il est facile de montrer dans le cadre du modèle à deux centres que la loi donnant le coefficient d'API en fonction de D est :

$$\alpha_{li}(D) = \alpha_{li}^{sat}[1 - exp(-DS_{Fe}(\lambda_p)/h\nu] \tag{A.16}$$

avec α_{li}^{sat} la valeur de saturation, donnée par :

$$\alpha_{li}^{sat} = N_{Fe^{2+}}^{0} S_{li}(\lambda_s) \tag{A.17}$$

Le fait marquant de l'API sous laser pulsé dans le LN est sa décroissance temporelle en exponentielle étirée (loi de Kohlrausch), qui signale que la relaxation polaronique vers les ions centres profonds s'effectue par des processus itinérants. De plus, le temps de relaxation τ_{API} (mesuré à $1/e$) augmente fortement avec la dose d'illumination **??**. Les auteurs ont interprété cette particularité par le fait que le polaron lié, créé sur un antisite situé à proximité immédiate d'un centre profond par l'absorption d'un premier photon, pouvait être entraîné plus loin par l'absorption successive d'un ou plusieurs autres photons. Si cette interprétation est juste, la limite de τ_{API} à faible dose d'illumination ne doit pas dépendre de la concentration Fe^{3+} mais seulement de celle des antisites (en raison inverse de l'exponentielle de sa racine cubique, s'il n'y a pas de corrélation de position entre les ions fer et les antisites), tandis que la limite à forte dose varierait de façon exponentielle en fonction $[Fe^{3+}]^{-1/3}$.

Les auteurs qui ont étudié l'API dans LN dopé n'ont pas poussé aussi loin leurs investigations. Il reste donc beaucoup de renseignements à tirer de ce phénomène, non seulement sous laser pulsé mais aussi sous laser continu, notamment dans les LN :Fe quasi stoechiométriques ou codopés Fe+Mg ou Fe+Zn, où l'on s'attend à voir disparaître la bande d'API 780 nm des polarons liés au profit de la bande d'API 1250 nm des polarons libres quand la concetration d'antisites devient faible. Il serait également très intéressant d'étudier, dans le LN :Fe congruent, la réponse temporelle ou fréquentielle de l'API sous laser modulé (ceci n'a été fait à notre connaissance que dans le LN non dopé réduit) : on s'attend en effet à ce que le temps de relaxation de l'API mesuré en modulation créneau (ou, de manière équivalente, le déphasage sonde/pompe mesuré en modulation sinusoïdale) soit quasiment constant à basse intensité, puis augmente assez brutalement à partir d'une intensité comparable à I_{lin}, pour atteindre à haute intensité modulée une valeur voisine de celle mesurée à haute dose sous laser pulsé, en raison des processus d'absorption secondaire par les polarons liés invoqués par Berben et al.

B

Modèles de relaxation locale

B.1 Pourquoi les processus de piégeage des porteurs dans les isolants ne suivent-ils pas toujours la loi de Kohlrausch ?

B.1.1 Introduction

Dans les semi-conducteurs, les processus de piégeage impliquent le plus souvent un centre profond unique et les porteurs qui occupent des états collectifs du cristal. Bien que chaque état électronique de vecteur d'onde K ait en principe son propre temps de piégeage τ_k, on observe généralement des transitoires mono-exponentiels pour tous les phénomènes photo-induits (photoconduction, photoluminescence, courant photovoltaïque dans le cas des III-V ou des II-VI). Ceci résulte du fait que les vecteurs d'onde de tous les porteurs impliqués sont en fait très voisins : on a soit $k \approx 0$ pour les processus impliquant les électrons ou les trous proches du centre de zone, soit $k \approx k_V$ pour les processus

impliquant les porteurs excités dans une vallée secondaire. On a donc une constante de temps unique pour tous les porteurs excités. Il n'en est pas de même dans les isolants, où les processus de bande sont souvent occultés par des processus locaux impliquant des niveaux assez profonds dans la bande interdite (Voir figure B.1).

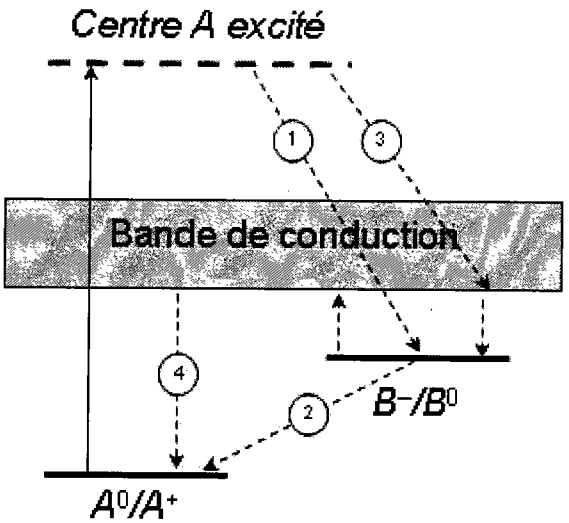


FIG. B.1: *Processus d'excitation et de relaxation entre deux espèces de centres profonds. Dans les processus 1 et 2 l'électron passe directement d'un centre à l'autre, dans les processus 3 et 4 il transite par la bande de conduction*

L'excitation radiative d'un électron depuis un centre profond A vers un autre centre B plus superficiel, puis le retour à l'équilibre de B vers A, peuvent être symbolisés par :

$$A^0 + B^0 \overset{h\nu}{\leftrightarrow} A^+ + B^- \tag{B.1}$$

Lors de ces processus, l'électron ne passe pas nécessairement par un état transitoire dans la bande de conduction : il peut passer d'un centre à l'autre par effet tunnel. Dans le niobate de lithium, ce sont des processus locaux de ce type qui joueraient le rôle majeur pour l'absorption photo-induite [58, 79], et probablement pour la photoconductivité. Les auteurs de l'article [74] ont proposé le modèle suivant pour l'absorption photo-induite : l'illumination dans le visible transfère un électron depuis un donneur profond (par exemple Fe^{2+}) vers un antisite niobium, créant ainsi un polaron lié Nb_{Li}^{4+} , responsable d'une bande d'absorption située dans le proche IR. Quand on stoppe l'excitation lumineuse, le retour à l'équilibre s'effectue par transfert non radiatif de l'électron depuis l'antisite vers un accepteur profond (par exemple un ion Fe^{3+}). Toutefois, comme la concentration d'accepteurs profonds est souvent sensiblement plus faible que la concentration d'antisites

(sauf peut-être dans le LN stoechiométrique), il est probable que l'électron effectue plusieurs sauts d'antisite en antisite avant d'être piégé par un accepteur profond. Dans ces processus locaux, chaque centre donneur a sa propre cinétique de transfert, qui dépend des distances entre ce centre donneur et les centres accepteurs présents dans son voisinage. Il s'ensuit que le temps caractéristique au bout duquel une fraction donnée des centres donneurs aura cédé son électron à un centre accepteur dépend de la concentration de ces derniers selon une loi plus complexe que la simple proportionnalité inverse qui prévaut pour les processus de bande. Par ailleurs, les transitoires ne suivent généralement pas une loi mono-exponentielle en $exp(-t/\tau)$, mais plutôt une loi en exponentielle dilatée, dite de Kohlrausch, de la forme $exp[-(t/\tau)^{\beta}]$. Toutefois cette loi empirique, qui n'a pas de justification physique évidente, ne donne pas toujours un accord très satisfaisant avec les résultats expérimentaux.

On propose ici un modèle discret permettant de déterminer pour toute structure cristalline, dans la limite des faibles excitations, la distribution statistique des temps de relaxation donneur superficiel → accepteur profond, en fonction de la fraction molaire x des accepteurs, et de la comparer à la distribution calculée dans le cadre du modèle continu. Dans un premier temps, on suppose que la relaxation s'effectue toujours par saut direct du donneur superficiel à l'accepteur profond. Dans un deuxième temps, on considère la possibilité de sauts successifs sur plusieurs centres superficiels avant le piégeage final sur l'accepteur profond. Les fonctions de relaxation sont calculées dans les deux cas et dans le cadre des deux modèles (discret et continu), et comparées à la loi empirique de Kohlrausch.

Les questions essentielles à aborder sont les suivantes :

1. Les déviations observées par rapport à la loi de Kohlrausch sont-elles en général plus importantes pour les systèmes ordonnés que pour les systèmes désordonnés ?
2. Si oui, le modèle discret développé ici fournit-il, pour les systèmes ordonnés tels que le niobate de lithium, un meilleur ajustement des résultats expérimentaux que ne le font la loi de Kohlrausch ou le modèle continu ?
3. Est-il nécessaire que la relaxation s'opère par sauts successifs pour que la loi de Kohlrausch soit suivie en bonne approximation, ou bien celle-ci est-elle déjà suivie dans le cas d'un piégeage direct ?

Pour la première question, des éléments de réponse devraient être apportés par un examen approfondi des études expérimentales effectuées à ce jour sur divers systèmes soit

totalement désordonnés (verres, liquides), soit totalement ordonnés (monocristaux), soit partiellement ou temporairement ordonnés (céramiques, polymères, cristaux liquides, cristaux multidomaines). Les deux autres questions n'ont, à ma connaissance, pas encore reçu de réponse dans les travaux antérieurs : c'est là tout l'intérêt du projet du présent travail.

B.1.2 Relaxation directe

Considérons le processus au cours duquel un donneur superficiel B^- cède directement son électron à un accepteur profond A^+ : $A^+ + B^- \overset{h\nu}{\leftrightarrow} A^0 + B^0$. La probabilité par unité de temps de ce processus pour un couple donné peut s'écrire :

$$\gamma_{ij} = \frac{P_i(t) \times [1 - P_j(t)]}{\tau_{ij}} \tag{B.2}$$

où $P_i(t)$ désigne la probabilité pour qu'un électron occupe encore le centre B_i à l'instant t, $[1 - P_j(t)]$ la probabilité pour qu'aucun électron n'occupe encore le centre A_j à l'instant t. Chaque centre superficiel B_i étant a priori environné de plusieurs centres profonds A_j, la probabilité par unité de temps pour qu'un donneur superficiel particulier $B_i{}^-$ cède son électron à n'importe lequel des accepteurs profonds $A_j{}^+$ de son voisinage est donnée par la somme :

$$-\frac{dP_i}{dt} = \sum_j \gamma_{ij} = P_i(t) \times \sum_j \frac{1 - P_j(t)}{\tau_{ij}} \tag{B.3}$$

Dans le cas général, les probabilités $P_j(t)$ sont corrélées aux probabilités $P_i(t)$. On se limitera dans la suite au cas des faibles excitations. Dans ce cas, la probabilité $[1 - P_j(t)]$ peut être considérée comme indépendante du temps : elle est pratiquement égale au rapport de la concentration d'équilibre $[A^+]$ des accepteurs à la concentration totale $[A]$, d'où :

$$-\frac{dP_i}{dt} = P_i(t) \times \frac{[A^+]}{[A]} \times \sum_j \frac{1}{\tau_{ij}} \tag{B.4}$$

Ceci suppose que la concentration de donneurs superficiels $[B^-]$ ne s'écarte de sa valeur d'équilibre que d'une faible valeur, très inférieure à la concentration d'équilibre $[A^+]$ des accepteurs. On en déduit alors la loi exponentielle :

$$P_i(t) = [P_i(0) - P_0(\infty)] \times exp(-t/\tau_i) + P_0(\infty) \tag{B.5}$$

avec :

$$\frac{1}{\tau_i} = \frac{[A^+]}{[A]} \times \sum_j \frac{1}{\tau_{ij}} \tag{B.6}$$

Chaque centre superficiel B_i ayant un environnement différent, et par suite une constante de temps τ_i différente, la loi de variation temporelle globale de la population B^- ne sera pas en général mono-exponentielle.

B.1.2.1 Modèle statistique discret dans la limite des faibles excitations

B.1.2.1.1 Loi théorique d'évolution temporelle Considérons un électron sur un centre donneur B^- dans un cristal ordonné. On désigne par τ_1, $\tau_2 \ldots \tau_i$ les temps caractéristiques de saut de l'électron vers un centre accepteur A^+ particulier, qui serait situé respectivement en 1^{er}, 2^e...i^e voisin du centre B^-. On désigne par x la fraction molaire des accepteurs, qui peut être considérée comme indépendante du temps dans la limite des faibles excitations. Comme il y a en général plusieurs centres accepteurs A^+ dans l'environnement du centre donneur B^-, le temps caractéristique τ de transfert global pour un donneur particulier sera donné par :

$$\frac{1}{\tau}(q_1, q_2...) = \sum_i \frac{q_i}{\tau_i} \tag{B.7}$$

où q_i désigne le nombre de centres accepteurs situés en i-ème voisins du centre donneur considéré. Ce nombre peut varier a priori entre 0 et n_i, nombre de sites i-ème voisins d'un site donné dans la structure du cristal. Soit $[q_i] \equiv (q_1, q_2...)$ une distribution donnée de centres accepteurs dans l'environnement du centre donneur, soit $P[q_i]$ la probabilité d'occurrence de cette distribution, et soit ...$[q_i]$... l'ensemble de toutes les distributions possibles. Statistiquement, quand le nombre de centres donneurs est suffisamment grand, le transfert électronique global des centres donneurs vers les centres accepteurs doit suivre une loi d'évolution temporelle de la forme :

$$f(t) = \sum_{(...[q_i]...)} P[q_i] \times exp(-t/\tau[q_i]) \tag{B.8}$$

$f(t)$ désignant la fraction des électrons non encore transférés à l'instant t. En remplaçant $\tau[q_i]$ par son expression donnée par l'équation B.7, on obtient :

$$f(t) = \sum_{(...[q_i]...)} P[q_i] \times exp(-t \sum_i q_i/\tau_i) \tag{B.9}$$

Il s'agit maintenant de calculer les probabilités $P[q_i]$, en fonction de la fraction molaire x des centres accepteurs et de la structure du cristal, c'est-à-dire des nombres n_i de sites i-ème voisins d'un site donné. S'il n'y a pas de corrélation de position entre les centres (ni entre les donneurs B^- et les accepteurs A^+, ni au sein de la population des accepteurs A^+), chaque site a la probabilité x d'être occupé par un accepteur. Il s'ensuit que la probabilité d'occurrence de la distribution $[q_i]$ est alors donnée directement par le produit des probabilités d'occupation :

$$P[q_i] = \prod_i p_i(q_i) \tag{B.10}$$

avec :

$$p_i(q_i) = {C_{n_i}}^{q_i} x^{q_i} (1-x)^{n_i - q_i} \tag{B.11}$$

où ${C_{n_i}}^{q_i}$ sont les coefficients du binôme. Notons que l'hypothèse de non corrélation peut être invalide dans certains cas, notamment quand l'électron initialement présent sur le centre B est issu précisément d'un centre A du voisinage. En combinant les équations B.9, B.10 et B.11, on obtient :

$$f(t) = \sum_{(...[q_i]...)} \prod_i {C_{n_i}}^{q_i} \times exp(-t \sum_i q_i/\tau_i) \tag{B.12}$$

où chaque entier q_i varie de 0 à n_i, nombre de sites i-èmes voisins équivalents dans la structure cristalline. L'indice entier i n'étant pas limité, le développement de l'équation B.12 est une série infinie d'exponentielles décroissantes. La fonction $f(t)$ n'est donc pas une fonction analytique, et n'est pas calculable sans approximation.

B.1.2.1.2 Synthèse numérique Il est possible de synthétiser numériquement une fonction $f(t)$ approchée, à condition de limiter l'environnement du centre donneur à un certain rang i_{max} en termes de proches voisins. Dans le cadre des hypothèses précédemment admises (faible excitation, non corrélation), la probabilité de ne trouver aucun centre accepteur parmi les proches voisins de rang $i << i_{max}$ est :

$$\epsilon \equiv \prod_{i=1}^{i_{max}} p_i(0) \tag{B.13}$$

D'après l'équation B.11, on en déduit le nombre total de proches voisins à considérer pour que l'erreur soit égale à ϵ :

$$N_{max} \equiv \sum_{i=1}^{i_{max}} n_i = \frac{ln(\epsilon)}{ln(1-x)} \tag{B.14}$$

Si x et ϵ sont petits, N_{max} est grand, et le rayon r_{max} de la sphère correspondante centrée sur le donneur est donné en bonne approximation par :

$$r_{max} \approx \left(\frac{3\,|ln(\epsilon)|}{4\pi n x} \right)^{1/3} \tag{B.15}$$

où n est le nombre de sites par unité de volume du cristal (le produit nx est la concentration volumique d'accepteurs). Seuls les processus de transfert donneur $\rightarrow$ accepteur à l'intérieur de la sphère de rayon r_{max} seront pris en compte (en se limitant généralement aux processus les plus probables, comme on le verra ci-dessous). Tous les processus extérieurs à cette sphère seront ignorés. Leur poids statistique cumulé, égal à ϵ, représente

l'erreur absolue que l'on commet en limitant l'environnement au rang i_{max} en termes de proches voisins. Comme le temps caractéristique individuel de transfert τ_i entre un donneur et un accepteur croît en fonction de leur distance mutuelle r_i, les processus ignorés ont un temps caractéristique supérieur à tous ceux des processus pris en compte. Il s'ensuit que l'erreur relative sur $f(t)$ reste inférieure à 100% pour :

$$t < t_{max} \equiv \tau_{max} \times |ln(\epsilon)| \tag{B.16}$$

où τ_{max} désigne le temps caractéristique individuel de transfert à la distance r_{max}. Dans l'exemple d'une structure cubique simple (voir ci-dessous), pour une fraction molaire d'accepteurs égale à 1% (x = 0,01), il faut aller jusqu'aux 15èmes voisins ($N_{max} = 304$) pour avoir une erreur ϵ inférieure à 5%, et jusqu'aux 20èmes voisins ($N_{max} = 460$) pour avoir $\epsilon < 1\%$. Pour synthétiser numériquement la loi d'évolution temporelle $f(t)$, on utilisera l'équation B.9, en limitant i à i_{max}. Si on fait varier chacun des entiers q_i de 0 à n_i de manière indépendante, le nombre total de distributions $[q_i]$ à prendre en compte est :

$$N \equiv \prod_{i=1}^{i_{max}} (n_i + 1) \tag{B.17}$$

Ce nombre croît exponentiellement avec i_{max} et atteint vite une valeur vertigineuse. Par exemple pour une structure cubique simple (cs), où la séquence des nombres de sites voisins n_i est (6, 12, 8, 6, 24, 24, 12, 30...), on obtient N = 3 583 125 pour $i_{max} = 6$, N = 46 580 625 pour $i_{max} = 7$, N = 1 443 999 375 pour $i_{max} = 8$... La prise en compte de toutes les distributions possibles n'est donc réalisable en pratique que pour l'environnement immédiat. Ceci suppose une concentration élevée de centres accepteurs pour que l'erreur ϵ reste faible : dans notre exemple de la structure cs, $i_{max} = 7$ donnerait $N_{max} = 92$, d'où $x > 5\%$ pour avoir $\epsilon < 1\%$ d'après l'équation B.14. Pour les concentrations un peu moins fortes ($2\% < x < 5\%$), il faudra imposer à chaque entier q_i une borne supérieure m_i (indexée sur la valeur de n_i) afin de réduire le nombre M de distributions prises en compte, qui sera alors :

$$M \equiv \prod_{i=1}^{i_{max}} (m_i + 1) \tag{B.18}$$

Par exemple, pour $i_{max} = 8$ dans la structure cs, le fait de borner q_i à la valeur $n_i/2$ permet de réduire M à 2 649 920 (au lieu de 1 443 999 375). Comme les probabilités d'occupation $p_i(q_i)$ données par l'équation B.11 décroissent avec q_i, et ce d'autant plus vite que y est plus faible, le poids statistique cumulé des distributions ignorées ($m_i < q_i \leq n_i$) restera très faible. Pour les concentrations modérées ($1\% < x < 2\%$), on pourra adopter un critère binaire, selon lequel chaque q_i ne peut prendre que les valeurs 0 ou 1 : le

nombre M de distributions s'en trouvera réduit à $2^{i_{max}}$. Pour les faibles concentrations $(0,1\% < x < 1\%)$, on adoptera un critère de quasi-exclusion, n'autorisant que les rangs de haute densité (par exemple $n_i \geq 24$) à prendre simultanément la valeur 1. Enfin, pour les très faibles concentrations $(x < 0,1\%)$, on choisira un critère d'exclusion stricte (un seul des q_i égal à 1, tous les autres nuls), ce qui rejoint l'hypothèse supplémentaire admise pour le modèle continu (voir ci-dessous). Pour chacune des distributions retenues, on calculera la probabilité d'occurrence $P[q_i]$, par les équations B.10 et B.10, et on effectuera la somme des probabilités :

$$\sum \equiv \sum_{(...[q_i]...)} P[q_i] \tag{B.19}$$

En final, on obtiendra pour $f(t)$ une somme de M fonctions exponentielles, qu'on complétera arbitrairement par une queue $(1 - S) \times exp(-t/t_{max})$, dont le poids statistique $(1 - \sum)$ est celui des distributions ignorées. Ainsi la valeur initiale $f(0)$ sera bien égale à 1. Notons que $(1 - \sum)$ doit être très voisin de ϵ , car parmi toutes les distributions ignorées ce sont celles correspondant aux processus externes $(i > i_{max})$ qui doivent rester largement prépondérantes, dès lors que le critère adopté pour limiter le nombre de distributions internes n'aura éliminé que celles de très faible probabilité. Pour simplifier les calculs, on supposera que les processus de transfert sont isotropes, c'est-à-dire que chacun des temps caractéristiques individuels τ_i ne dépend que de la distance mutuelle r_i entre le donneur et l'accepteur, selon une loi exponentielle de la forme :

$$\tau_i = \tau_{AB} exp(2r_i/d_{AB}) \tag{B.20}$$

où d_{AB} est une longueur caractéristique reliée à l'extension spatiale des états liés de l'électron sur les centres A et B $(2/d_{AB} = 1/d_A + 1/d_B$, dans le cas d'un transfert direct par effet tunnel). En final, la fonction $f(t)$ sera ajustée aux moindres carrés par la loi empirique de Kohlrausch :

$$f_\beta(t) = exp[-(t/\tau)^\beta] \tag{B.21}$$

$$\text{pour } t < t_{max} \equiv \tau_{max} \times |ln(\epsilon)|$$

L'écart quadratique moyen de cet ajustement sera calculé par l'intégrale :

$$E_\beta = \frac{1}{\tau_{max}} \int t_{max0} [f(t)/f_\beta(t) - 1]^2 dt \tag{B.22}$$

On étudiera comment varient l'exposant β et l'écart quadratique moyen E_β en fonction de la fraction molaire y des centres accepteurs et de la distance caractéristique d_{AB} apparaissant dans l'équation B.20, pour diverses structures cristallines. On travaillera avec

la variable temps réduite :

$$T = t/\tau_{AB} \tag{B.23}$$

et les paramètres réduits : $T_i = t_i/\tau_{AB}$, $T_{max} = (t_{max}/\tau_{AB}) \times |ln(\epsilon)|$, $R_i = r_i/r_1$ et $D = d_{AB}/r_1$

où r_i désigne la distance entre sites premiers voisins dans la structure cristalline. On prendra 5 valeurs différentes pour la distance caractéristique réduite D (par exemple 0.2, 0.6, 1.0, 1.2, 1.4), et on fera varier la fraction molaire x des accepteurs de 10^{-4} à 10^{-1}, en prenant 3 points par décade (soit 10 points). On aura donc $5 \times 10 = 50$ simulations à effectuer pour chaque structure cristalline étudiée. On éditera les courbes donnant l'exposant β et l'écart quadratique moyen E_β en fonction de x, pour chacune des 5 valeurs du paramètre réduit D. On tracera également, pour certaines valeurs particulières du couple (x, D), la distribution statistique des temps de relaxation, c'est-à-dire $P[q_i]$ en fonction de $ln(\tau[q_i]/\tau_{AB})$, ainsi que la courbe donnant $ln\,|ln(f)|$ en fonction de $ln(t)$, afin de mettre en évidence les déviations éventuelles par rapport à la loi de Kohlrausch. On pourra ainsi voir si ces déviations sont plus importantes quand la distribution discrète des temps de relaxation, qui tient compte de la structure cristalline discontinue, diffère sensiblement de la distribution calculée dans l'approximation continue.

B.1.2.2 Approximation continue

En plus des hypothèses précédentes (faible excitation, non corrélation des positions), on suppose ici que le donneur cède toujours son électron à l'accepteur le plus proche, dont la distance r est prise continûment variable. La structure discontinue du milieu est donc ignorée. Si x désigne la fraction volumique de centres accepteurs, la probabilité de ne trouver aucun accepteur dans une sphère de rayon r centrée sur un donneur est :

$$p_0(r) = (1-x)^{N(r)} \tag{B.24}$$

où N(r) est le nombre de sites accessibles aux accepteurs dans la sphère :

$$N(r) = n \times \frac{3}{4}\pi r^3 \tag{B.25}$$

n désignant la densité volumique de sites. La probabilité de trouver l'accepteur le plus proche à une distance comprise entre r et r + dr est donc :

$$dp = -dp_0(r) = n\,|ln(1-x)| \times (1-x)^{N(r)} \times 4\pi r^2 dr \tag{B.26}$$

La densité de probabilité dp/dr est maximale en $r = r_x$ donné par :

$$r_x = [2\pi n \, |ln(1-x)|]^{-1/3} \approx (2\pi c_{A^+})^{-1/3} \tag{B.27}$$

(c_{A^+} désignant la concentration volumique d'accepteurs). Si on suppose toujours que le temps de relaxation τ_r croît exponentiellement avec r conformément à l'équation B.20, on peut facilement déterminer la distribution statistique des temps de relaxation, en posant :

$$\theta \equiv ln(\tau_i \tau_{AB}) = 2r/d_{AB} \tag{B.28}$$

La densité de probabilité en fonction de cette variable réduite est :

$$\rho_x(\theta) \equiv \frac{dp}{d\theta} = \frac{d_{AB}}{2}\frac{dp}{dr} \tag{B.29}$$

d'où l'on tire, d'après l'équation B.26

$$\rho_x(\tau) = 3\alpha_x ln^2(\tau/\tau_{AB}) exp[-alpha_x ln^3(\tau/\tau_{AB})] \tag{B.30}$$

avec

$$\alpha_x = \frac{\pi {d_{AB}}^3}{6} n \, |ln(1-x)| \approx \frac{\pi {d_{AB}}^3}{6} c_{A^+} \tag{B.31}$$

On en déduit le temps de relaxation le plus probable :

$$\theta_x = \left(\frac{2}{3\alpha_x}\right)^{1/3} = \frac{2}{d_{AB}} [2\pi n \, |ln(1-x)|]^{-1/3} = \frac{2r_x}{d_{AB}} \tag{B.32}$$

au temps de relaxation moyen, il est donné par l'intégrale :

$$\overline{\tau} = \int_{t_0}^{\infty} \rho_\tau \tau d\tau = \tau_{AB} \int_{t_0}^{\infty} 3X^2 exp(\lambda_x X - X^3) dX \tag{B.33}$$

avec

$$\lambda_x = {\alpha_x}^{-1/3} = (\frac{3}{2})^{1/3} \frac{2r_x}{d_{AB}} \approx \frac{2}{d_{AB}(4\pi c_{A^+}/3)^{1/3}} \tag{B.34}$$

L'intégrale B.33 est calculable numériquement. La distribution statistique (equation B.30) est une courbe en cloche, représentée ci dessous pour diverses valeurs de α_x. Sa largeur est proportionnelle à $\lambda x = {\alpha_x}^{-1/3}$. La variable étant $ln(\tau)$, le paramètre λ_x mesure donc la largeur relative de la distribution des temps de relaxation. On a la relation suivante pour la largeur à mi-hauteur :

$$(\Delta ln\tau)_{1/2} \approx 0,82 \times \lambda_x \tag{B.35}$$

Notons que, sauf pour les très fortes concentrations, on a $|ln(1-x)| \approx x$: le paramètre

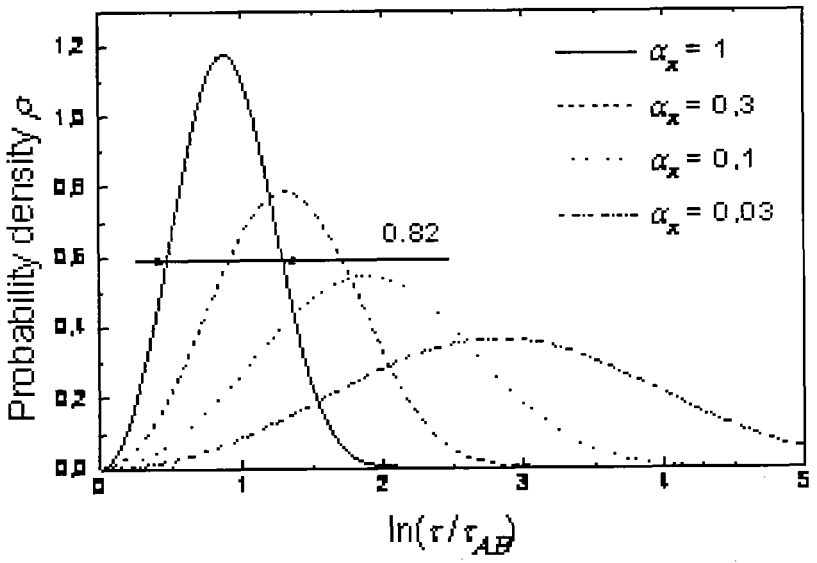


FIG. B.2: *Probabilité des densités*

α_x donné par l'équation B.33 est donc pratiquement proportionnel à la concentration x d'accepteurs, tandis que le temps de relaxation le plus probable, donné par l'équation B.32, croît de façon exponentielle avec l'inverse de la racine cubique de la concentration d'accepteurs. Ce résultat contraste avec la loi usuelle des processus de bande, pour lesquels τ est inversement proportionnel à la concentration de centres recombinants. Enfin, la loi d'évolution temporelle dans l'approximation continue est donnée par :

$$f_c(t) = \int_{\tau_{AB}}^{\infty} \rho(\tau) exp(-t/\tau) d\tau = \int_0^{\infty} 3X^2 exp(-n\lambda_x X - X^3) dX \qquad \text{(B.36)}$$

D'après Sturman et al. [84] cette fonction ne serait autre que :

$$f_c(t) = exp[-\alpha_x ln^3(t/\tau_{AB})] \qquad \text{(B.37)}$$

qui ne ressemble pas à une exponentielle étirée. Ceci signifierait que, dans un milieu continu, la loi de Kohlrausch ne peut pas être suivie s'il n'y a que des relaxations directes. On verra après comment modéliser les relaxations par sauts successifs. Notons que la limite mono-exponentielle correspond nécessairement à une largeur à mi-hauteur inférieure à 0,4 pour la distribution en $ln(\tau)$ (soit un facteur inférieur à 1,5 sur τ), ce qui impose α_x grand (> 8, d'après (35)). Ceci ne peut être réalisé qu'aux fortes concentrations, et à condition que la longueur caractéristique d_{AB} soit sensiblement supérieure au paramètre de maille a (dans une structure cubique simple, $n = 1/a^3$). L'approximation continue n'est en principe valable que pour les systèmes désordonnés (liquides, verres, polymères). Pour les cristaux, elle doit le devenir aux faibles concentrations, quand la distance la plus probable de l'accepteur le plus proche, r_x, est grande devant la longueur caractéristique

d_{AB}. Il serait intéressant de déterminer à partir de quelle valeur du rapport r_x/d_{AB} l'approximation continue devient valable, en comparant les résultats du modèle continu à ceux des simulations numériques effectuées par le modèle discret. D'après la figure B.3,

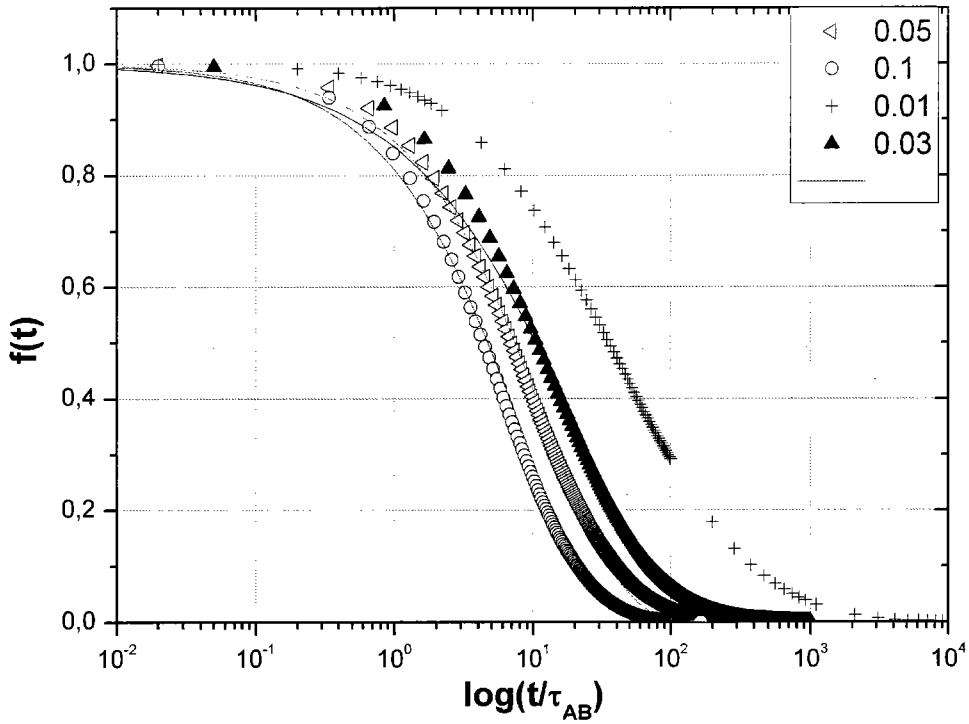


FIG. B.3: Evolution temporelle du transfert électronique pour des valeurs différentes de r_x

on remarque que l'ajustement de la fonction $f(t)$ avec une fonction de type Kolraush n'est pas concluant. ce qui nous permet de conclure que cette fonction n'obéit pas à une loi d'exponentielle étirée (Ce travail n'est pas encore achevé) .

B.1.3 Relaxation par sauts successifs

Dans le modèle précédent, on a supposé que la relaxation s'effectue toujours par un saut unique de l'électron depuis le donneur superficiel B^- vers un accepteur profond A^+ situé à proximité. Ce processus de relaxation directe prévaut si la concentration x des accepteurs profonds est grande devant la concentration y des centres superficiels neutres B^0. Dans l'hypothèse inverse $x << y$, l'électron effectuera de nombreux sauts successifs sur des centres superficiels avant d'être piégé par un centre profond, comme l'illustre le trajet matérialisé par les flèches pleines sur la figure B.4. Le temps de relaxation ne dépendra alors pas seulement de x mais aussi de y.

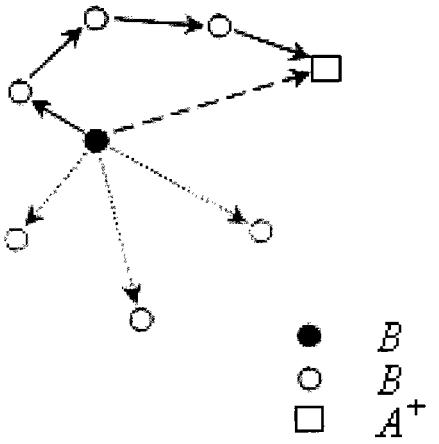


FIG. B.4: *Schéma des trajets dans la relaxation par sauts successifs*

B.1.3.1 Loi statistique d'évolution temporelle

Il faut d'abord déterminer la distribution statistique des temps de transit de l'électron d'un site de transport à un autre. Celle-ci ne dépend que de la fraction molaire y des centres de transport et sera notée $\rho_y(\tau)$. Elle peut être calculée soit par le modèle discret soit par le modèle continu développés précédemment, en remplaçant simplement x par y. Supposons que l'électron effectue n sauts successifs $B-B$ sur des sites de transport avant d'effectuer un dernier saut $B-A$ vers un site de piégeage. La distribution statistique des temps de trajet à n sauts de transport jusqu'au piège sera alors donnée par le produit de convolution :

$$\rho_y{}^{(n)}(\tau) = \rho_y(\tau) \otimes \rho_y{}^{(n-1)}(\tau) \tag{B.38}$$

(pour $n \geq 1$).

Notons que dans cette relation de récurrence, la distribution statistique à zéro saut, $\rho_y{}^{(n)}(\tau)$, peut différer de $\rho_y(\tau)$ pour plusieurs raisons. Tout d'abord, même dans l'hypothèse $x << y$, la distribution statistique des distances $B-A$ peut différer quelque peu de celle des distances $B-B$, dès lors que les sites de transport B ne sont pas équivalents aux sites de piégeage A dans la structure (notamment si la concentration y est grande). De plus, même si les sites A et B sont équivalents dans la structure, la fréquence de saut $B-A$ pourra différer de la fréquence de saut $B-B$, à distance égale, du fait que l'orbitale électronique n'a pas la même extension spatiale sur les deux centres. La distribution statistique $\rho_y(\tau)$ devra donc être calculée en introduisant de nouvelles constantes caractéristiques τ_{BB} et d_{BB} dans la loi exponentielle B.20 reliant le temps de transit individuel τ_i à la distance mutuelle $r_i = r_{B-B}$, alors que pour la distribution statistique $\rho_y{}^{(0)}(\tau)$ il faudra utiliser l'équation B.20 telle quelle, avec les paramètres τ_{AB} et d_{AB}, en tenant

compte en outre du fait que la distribution statistique des distances mutuelles r_{A-B}, bien que déterminée essentiellement par la concentration $y >> x$, peut éventuellement différer de celle des distances mutuelles r_{B-B} si les sites A et B ne sont pas équivalents dans la structure. La probabilité S_n pour que l'électron effectue n sauts sur des sites de transport avant d'être piégé ne dépend que du rapport des concentrations des sites de transport B^0 et des sites de piégeage A^+ :

$$S_n = \frac{x}{x+y}\left(\frac{x}{x+y}\right)^n \tag{B.39}$$

D'où la distribution statistique globale des temps de piégeage :

$$\rho_{x,y}(\tau) = \sum_{n=0}^{\infty} S_n {\rho_y}^{(n)}(\tau) = \frac{x}{x+y}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{x}{x+y}\right)^n {\rho_y}^{(n)}(\tau) \tag{B.40}$$

Chacun des temps τ de cette distribution donne une relaxation exponentielle, pondérée par sa densité de probabilité $\rho_{x,y}(\tau)$, d'où la loi de décroissance temporelle de la population B^- :

$$f_{x,y}(t) = \int_0^{\infty} \rho_{x,y}(\tau) exp(-t/\tau) d\tau = \sum_{n=0}^{\infty} S_n \int_0^{\infty} {\rho_y}^{(n)}(\tau) exp(-t/\tau) d\tau \tag{B.41}$$

La valeur initiale de cette fonction est bien égale à 1, car toutes les distributions statistiques ${\rho_y}^{(n)}$ sont normées, ainsi que $\rho_{x,y}(\tau)$, la somme des probabilités S_n étant égale à 1. Si l'on désigne par τ_y le temps de transit le plus probable d'un site de transport à un autre (maximum de la distribution statistique $\rho_y(\tau)$), et par ${\tau_y}^0$ le temps de transit le plus probable d'un site de transport à un site de piégeage (maximum de la distribution statistique ${\rho_y}^0(\tau)$), on peut s'attendre intuitivement à ce que la distribution statistique ${\rho_y}^n(\tau)$ correspondant à n sauts successifs avant piégeage présente un maximum en ${\tau_y}^n$ voisin de $n\tau_y + {\tau_y}^0$, puisque ${\rho_y}^n(\tau)$ est le produit de convolution des distributions ${\tau_y}^0$ et $\rho_y(\tau)$ n fois par elle-même. Le temps de relaxation moyen devrait donc être voisin de $\nu\tau_y + {\tau_y}^0$, avec $\nu \approx y/x$ le nombre moyen de sauts sur les sites de transport. A fraction molaire y constante, on trouverait donc pour $\overline{\tau}$ une loi en $1/x + Cte$ en fonction de la concentration d'accepteurs, et non une loi en $exp(a/x^{1/3})$ comme dans le cas de la relaxation directe. Notons qu'il peut s'avérer difficile de distinguer ces deux lois dans les résultats expérimentaux.

Berben et al. [74] ont montré que τ augmente fortement dans le stoechiométrique ou le co-dopé Mg, alors que β ne varie pratiquement pas. C'est paradoxal. Peut-être n'y a-t-il plus de transport par saut pour les faibles concentrations d'antisites, ni dans la phase d'excitation ni dans la phase de relaxation : on aurait alors une relaxation du type équation B.37 au lieu de KWW (Kolraush-Williams-Watt), avec une cinétique limitée par

la distance entre l'ion Fe^{2+} et l'antisite le plus proche, et τ pratiquement insensible à l'intensité lumineuse... Malheureusement Berben ne fournit pas autant de précisions.

B.1.3.2 Calcul numérique

Pour synthétiser numériquement la loi d'évolution temporelle $f_{x,y}(t)$, il faut préalablement calculer les distributions statistiques $\rho_y(\tau)$ et ${\rho_y}^{(0)}(\tau)$, soit par le modèle discret soit par le modèle continu. Celles-ci dépendent de la concentration y des centres de transport B^0, et des quatre paramètres τ_{AB}, d_{AB}, τ_{BB}, d_{BB} introduits précédemment. Il faut ensuite effectuer les produits de convolution ${\rho_y}^{(n)}(\tau)$ selon l'équation B.38, jusqu'à un ordre nmax tel que :

$$\sum_{n=0}^{n_{max}} \left(\frac{y}{x+y}\right)^n \geq 1-\epsilon \tag{B.42}$$

où ϵ est l'erreur admissible, et d'où l'on tire immédiatement :

$$n_{max} = 1 + Int\left(\frac{|ln(\epsilon)|}{ln(1+x/y)}\right) \tag{B.43}$$

Par exemple, pour $y/x = 10$ et $\epsilon = 10^{-2}$, on obtient $n_{max} = 49$, d'où 50 produits de convolution à effectuer pour atteindre une précision de 1%. Il faut enfin calculer les nmax premières intégrales figurant dans l'équation B.41, en prenant un échantillonnage logarithmique pour la variable t, puis effectuer leur somme pondérée par les probabilités S_n, ce qui ne pose pas de difficulté du point de vue numérique. La fonction de relaxation théorique ainsi calculée doit être en mesure de reproduire les résultats expérimentaux, pour tout couple de concentrations (x, y), en ajustant les valeurs des quatre paramètres τ_{AB}, d_{AB}, τ_{BB}, d_{BB}. Dans le cas du niobate de lithium dopé fer, les sites de transport sont les antisites niobium, dont la concentration y est voisine de 1% dans le matériau congruent, et les sites de piégeage les ions Fe^{3+}, dont la concentration x varie couramment de 0,02% à 0,4%, ce qui donne y/x compris entre 5 et 100. Comme les ions fer occupent eux aussi les sites lithium, la distribution statistique des distances $A-B$ est dans ce cas la même que celle des distances $B-B$, et elle ne dépend que de y (pour y sensiblement supérieur à x). On se basera sur les études expérimentales effectuées par les groupes d'Osnabrück et de Bonn sur la relaxation de l'absorption photo-induite, en particulier l'article de Berben et al ??, en laissant peut-être de côté les résultats obtenus à forte intensité de pompe sur des échantillons chimiquement réduits, dans lesquels la concentration d'ions Fe^{2+} n'est pas petite devant celle des ions F^{e3+}, et pour lesquels l'approximation des faibles excitations n'est probablement plus valable.

C

Caractérisation des guides d'onde par spectroscopie Raman

Les études antérieures menées au laboratoire ont permis de valider la micro-spectroscopie Raman et la micro-photoluminescence comme procédés d'analyse du LN (composition intrinsèque Li/Nb et défauts structuraux) à l'échelle micrométrique dans les guides d'onde réalisés par diffusion de titane [87]. Nous montrons à présent l'application de cette technique aux guides réalisés par échange protonique (collaboration avec Mr Marc De Micheli de le LPMC Nice) et aux guides photo-inscrits par irradiation UV (collaboration avec l'Optoelectronic Research Center (ORC) de Southampton).

C.1 Guides échangés proton

La technique d'échange protonique permet d'obtenir des guides d'onde dans le $LiNbO_3$ à faibles pertes et sans réduction de coefficients non-linéaires dans la zone de guidage. L'échange protonique consiste à plonger le cristal de niobate de lithium dans un bain acide

et chaud (généralement de l'acide benzoïque fondu) pour obtenir un remplacement partiel des ions lithium par des protons.On obtient ainsi en surface une couche de $Li_{1-x}H_xNbO_3$ dont les propriétés cristallines et optiques dépendent fortement du taux de substitution x qui peut varier entre 10 et 70%. Les études détaillées qui ont été menées pour établir cette dépendance ont montré qu'il existait au moins 7 phases cristallines ??. Celles qui correspondent aux taux de substitution les plus élevés permettent de fabriquer des guides présentant un très fort confinement pour la polarisation extraordinaire, mais les propriétés électro-optiques et non linéaires sont fortement dégradées. En effet, contrairement aux ions Li dont le rayon ionique est trop grand, les protons se placent exactement dans les plans oxygène, et tendent à faire disparaître la non centrosymétrie du cristal. Pour que celle-ci soit préservée, il faut que le taux de substitution soit inférieur à 20%. Ceci peut être obtenu soit en contrôlant l'acidité du bain pour que la concentration en surface ne dépasse jamais 20%, soit en ajoutant une étape de recuit pour redistribuer les protons plus profondément dans le cristal et ramener la concentration en surface en dessous de ce seuil. Dans le premier cas, on parle de processus SPE (pour soft proton exchange) et, dans le second, de processus APE (pour annealed proton exchange). Dans notre travail, on a effectué des mesures Raman sur deux guides d'onde échangés protons réalisés sur des substrats Z-cut. le premier est préparé par le technique PE et le deuxième par la technique SPE. Des masques de $7\mu m$ de largeur ont été déposés sur les substrats pour créer les guides.

C.1.1 Caractérisation Raman

Pour faire les mesures micro-Raman, nous avons utilisé un spectromètre Labram (Jobin Yvon) equipé avec un laser He-Ne de longueur d'onde de 633 nm, un microscope confocal et un détecteur CDD. Pour avoir une résolution de $0,6\mu m$, nous avons utilisé un objectif X100 et nous avous réduit l'ouverture du trou confocal à $300\mu m$. Le temps d'acquisition est de 2s par point.

La figure C.1 montre les spectres Raman à la surface dans dans deux endroits différents dans le guide et en dehors) dans la configuration Z(YX)Z. Le spectre montre l'existence des raies attribuées aux modes E(LO) et E(TO) comme convenu dans les règles de sélection Raman [33]. En comparant ces raies aux études Raman précédentes sur des substrats congruents, on remarque qu'il n'y a pas de différence dans l'intensité ou dans la forme des raies. Par contre on remarque l'apparition de deux bandes dans les guides. Ces deux

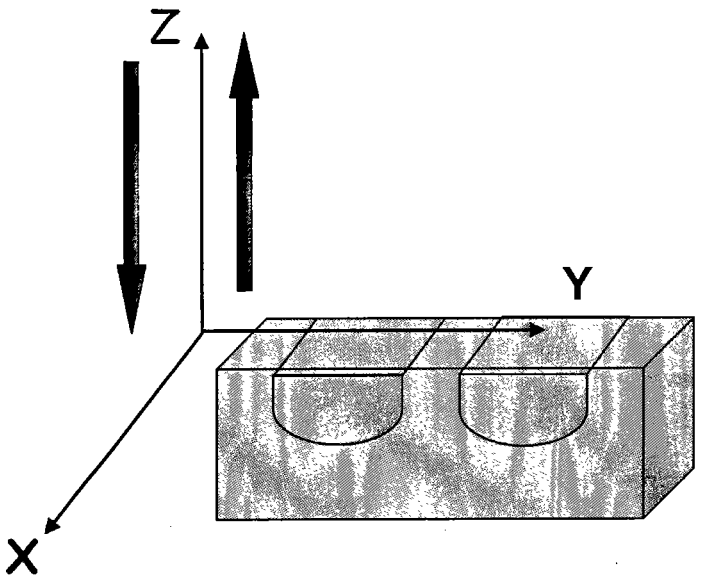


FIG. C.1: Configuration Raman de l'analyse

bandes sont localisés à $150cm^{-1}$ (Bande A) et à $670cm^{-1}$ (Bande B) C.2. Ces deux bandes sont attribuées à des phonons associés au désordre attribué par l'introduction des protons. Leurs présence induit une rupture des règles de séléction de l'effet Raman [33]. Ces défauts apparaissent surtout dans les cristaux congruents (ça veut dire les cristaux qui ont une déficience en lithium). Ces défauts (et de ce fait ces bandes) disparaissent lorsque la composition s'approche de la stoechiométrie (un cristal d'une organisation parfaite). la création des guides se traduit donc par une augmentation des défauts intrinsèques dans le guide et parsuite l'apparition des bandes. On peut utiliser ces bandes comme une signature d'un changement dans la microstructure causé par l'échange protonique.

Nous avons effectué des mesures Raman sur $22\mu m$ parallèlement à l'axe Y (perpendiculaire aux guides) et en allant de la surface jusqu'à $6\mu m$ dans la profondeur. Comme on le voit dans la figure C.3, on a un contraste dans l'intensité de la bande B enregistrée à la surface entre le substrat et la zone échangée proton. Ce contrast diminue à partir $4\mu m$ dans la profondeur. Ces résultats Raman nous ont permis d'avoir la structure et les dimensions réelles des guides à savoir $6\mu m$ et $4\mu m$ de profondeur contrairement aux valeurs théoriques ($7\mu m$ de largeur et $4\mu m$ de profondeur). On voit clairement une variation d'intensité entre la zone échangée proton et le substrat. Nous avons effectué les mêmes mesures pour les guides d'onde (SPE). Comme pour les mesures précédentes, on ne voit pas de variation de la raie E(TO1) causée par l'échange protonique par contre l'information intéressante provient surtout de la bande B. L'intensité de celle-ci varie un peu (5%)

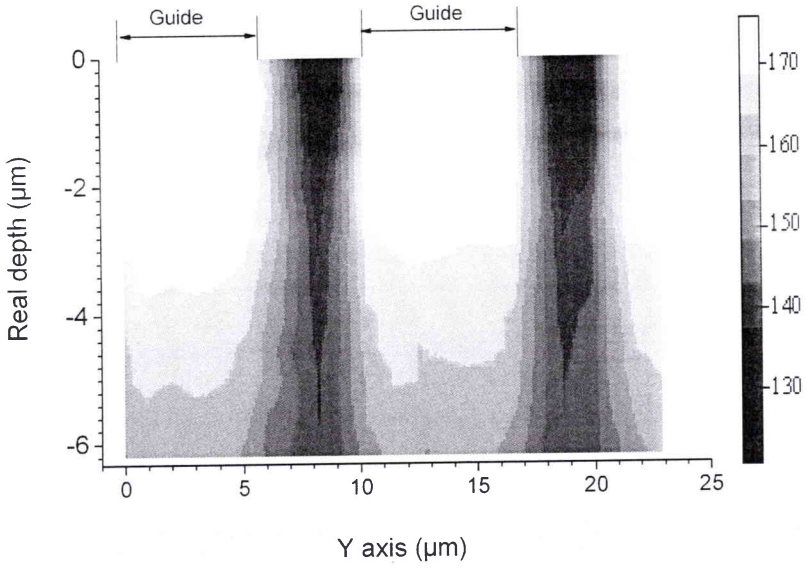


FIG. C.3: Cartographie de l'intensité de la bande B dans une section d'un guide PE

C.2 Guides photo-inscrits

La plupart des structures de guides d'onde est réalisée par des méthodes de diffusion (diffusion titane, échange protonique) ou par des méthodes lithographiques [102, 103]. Ce pendant, des guides canaux ont été fabriqué sur le niobate du lithium par un procédé simple qui consiste à faire passe un faisceau UV sur le substrat pour "écrire" un canal [104].

Ceci peut provoque un dommage dans la zone irradiée (Fig. C.5). cet endommagement peut induire une variation de l'indice de réfraction et parsuite une zone de guidage. Jusqu'à ce jour le mécanisme de la photo-inscription des guides n'est pas assez clair et là une modélisation s'impose pour déterminer les causes de ce mécanisme.

Les structures à variation de l'indice de réfraction peuvent être formés via la modification de la concentration de lithium [105]. En fait, le niobate de lithium est très absorbant à la longueur d'onde d'écriture (244 nm) qui est inférieur au front d'absorption. De ce fait, A. Muir et al ont supposé dans leur modèle [106] prétend que l'énergie optique est convertit en chaleur ce qui permet la réalisation des guides par diffusion thermique de lithium. Notre étude des guides photo-inscrits par irradiation UV consiste à vérifier et à valider ce modèle. C'est pourquoi nous allons essayer d'analyser la composition dans la zone irradiée Pour déterminer l'origine de ce changement structural associé à l'irradiation avec l'UV (244 nm), nous avons fait des analyses micro-Raman dans des guides inscrits sous différentes conditions (Puissance de laser UV = 10-35 mW). Avec le micro-Raman,

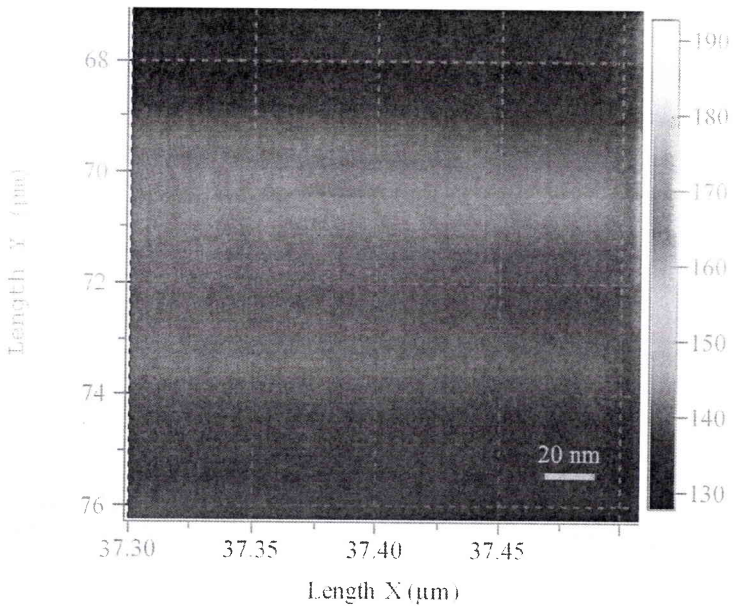


FIG. C.4: Cartographie de l'intensité de la bande B dans une section d'un guide PE

nous avons utilisé un objectif X100 pour avoir le plus petit point de focalisation sur le cristal. Nous avons enregistré des spectres Raman tout au long d'une section d'un guide et nous avons remarqué un élargissement de la raie E(TO1) ($153cm^{-1}$).

En effet, en se basant sur des travaux antérieurs du laboratoire [33], l'élargissement de la raie E(TO1) est synonyme d'une déficience de lithium (voir le paragraphe 1.3.4). Après la procédure d'ajustement des spectres enregistrés dans la zone irradiée et son voisinage, on a remarqué un appauvrissement de lithium dans la zone irradiée. Cet appauvrissement est évalué à 0,8% ce qui est largement suffisant pour avoir une variation d'indice de réfraction. Une bande additionnelle vers $670cm^{-1}$ apparaît aussi dans la zone irradiée. Cette bande a été observée aussi dans les guides d'onde échangés proton. Elle est attribuée à un état de densité de phonons qui est dû à la rupture des règles de sélection causé par l'incorporation des protons. La deuxième bande qui apparaît est vers $790cm^{-1}$. Elle est plus intéressante vu que c'est la première fois qu'elle apparaît dans nos spectres. On ne l'a jamais vu ni dans les guides diffusés titane, ni dans les guides échangés proton, ni dans les matériaux massifs purs ou dopés. Ceci nous permet de penser que cette bande est dûe exclusivement à l'irradiation UV.

L'appauvrissement en lithium est probablement dû à diffusion thermique vu que lors de la procédure d'inscription du guide, l'interaction entre le spot laser et le matériau produit un grand gradient de température (environ $1100^{\circ}C$ pour un laser de 30 mW de puissance) comme le prédit le modèle.

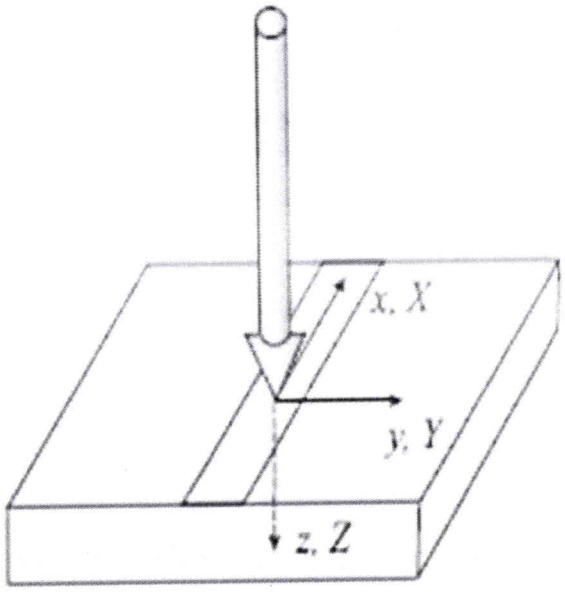
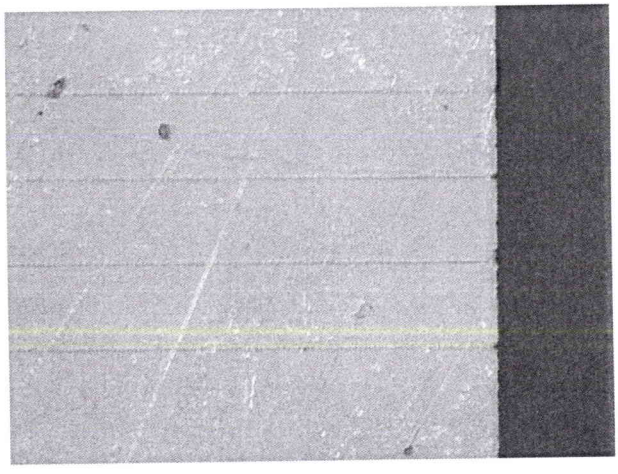


FIG. C.5: Schéma montrant les axes du cristal et le faisceau de gravure



Le gradient de température élevé dans la zone d'irradiation nous laisse penser qu'il y a une autre phase qui apparaît dans le matériau. A l'heure actuelle, nous soupçonnons l'apparition de la phase du triniobate de lithium et nous somme entrain de poursuivre cette piste. En même temps, nous continuons à étudier l'appauvrissement de lithium en fonction du waist et de la puissance du laser.

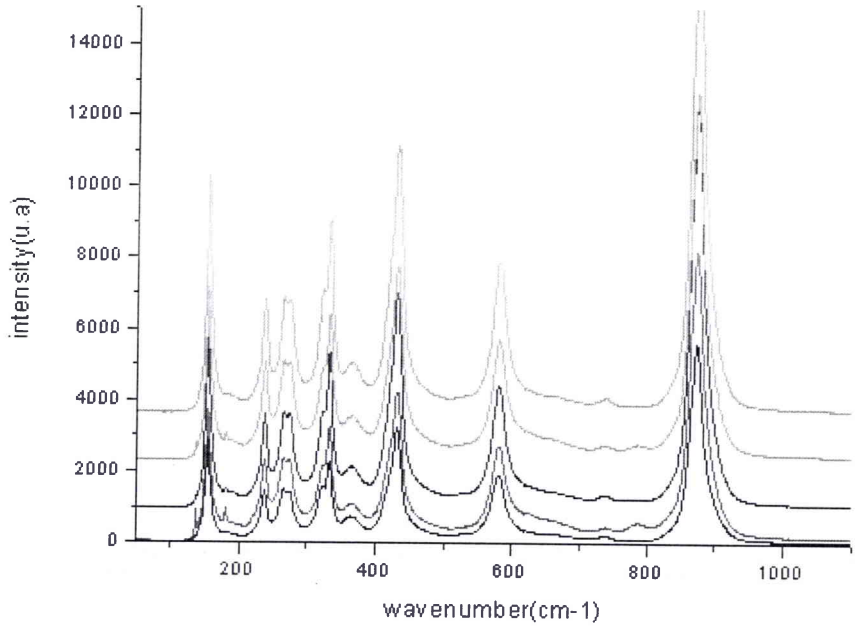


FIG. C.6: *Spectres Raman au long d'un guide (à la surface) (Configuration Z(YX)Z, laser $\lambda = 633nm$, réseau 1800 tr/mm, temps d'acquisition 10s et température ambiante)*

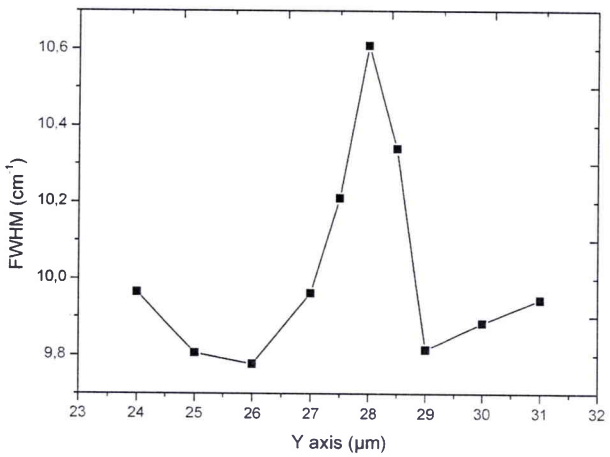


FIG. C.7: Evolution de la largeur à mi-hauteur ds le guide et dans son voisinage

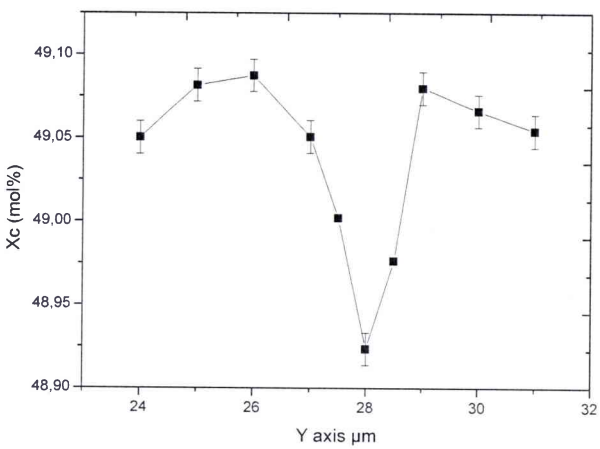


FIG. C.8: Evolution de la composition dans la zone guidante et dans son voisinage

Bibliographie

[1] O. Thiemann, H. Donnerberg, M. Wöhlecke, and O. F. Schirmer. *Phys. Rev. B*, 49(9) :5845, 1994.

[2] O. F. Schirmer, O. Thiemann, and M. Wohlecke. *J. Phys. Chem. Solids*, 52(1) :185–200, 1991.

[3] P. F. Bordui, R.G. Norwood, C.D. Bird, and G.D. Clavert. *J. Cryst. Growth*, 128 :903, 193.

[4] I. Baumann, P. Rudolph, D. Krab, and R. Schalge. *J. Cryst. Growth*, 128 :903, 1993.

[5] Y.S. Kurminov. *Kristallografia*, 40 :1034, 1995.

[6] K. Polgar, L. Kovacs, G. Corradi, Z. Szaller, and A. Peter. *J. Cryst. Growth*, 177(3-4) :211–216, June 1997.

[7] G.I Malovichko, V.G. Grachev, V.T. Gabrielyan, and E.P. kokanyan. *Sov. Phys. Solid State*, 28 :1453, 1986.

[8] A. Ballman. *J. Am. Ceram. Soc.*, 48 :112–113, 1965.

[9] K. Polagr, A. Peter, and J. Foldvari. *Opt. Mat.*, 19 :7–11, 2002.

[10] P.F. Bordui, R.G. Norwood, D.H Jundt, and M.M. Fejer. *J. Appl. Phys*, 71 :875–879, 1992.

[11] D.H. Jundt, M.M. Fejer, and R.L. Byer. *IEEE J. Quantum Electron*, 26 :135, 1990.

[12] R.S. Feigelson. *Springer Ser. Opt. Sci*, 47 :129, 1985.

[13] R. S. Feigelson. *J. Cryst. Growth*, 79 :669, 1986.

[14] M. Cochez, M. Ferriol, P. Bourson, and M. Aillerie. *Opt. Mat*, 21 :775–781, 2003.

[15] P. Bourson, M. Aillerie, M. Cochez, M. Ferriol, Y. Zhanga, and L. Guilbert. *Opt. Mat.*, 24 :111–116, 2003.

[16] H. Fay, W. J. Alford, and H. M. Dess. *App. Phys. Letters*, 12 :89, 1968.

[17] P. Lerner, C. Legras, and P. J. Duman. *J. Cryst. Growth*, 3-4 :231–235, 1968.

[18] G. E. Peterson and A. Carneval. *J. Chem Phys.*, 56 :4848, 1972.

[19] S.C. Abrahams and P. March. *Acta. Crystallogr. B*, 42 :61–68, 1986.

[20] F. Abdi, M.D. Fontana, M. Aillerie, and P. Bourson. *Appl. Phys. A*, 83 :427–434, 2006.

[21] H. Donneberg, S.M. Tomlinson, C. Catlow, and O. Shirmer. *Phys. Rev. B*, 44 :4877, 1991.

[22] N. Kumada, N.Ozawa, F. Mut, and N. Kinomura. *J. Solid. State Chem.*, 57 :267, 1985.

[23] H. Levingstein, A.A Ballman andR.T. Danton, A. Ashkin, and J.M. Dziedzic. *J. Apll. Phys*, 8 :3101, 1967.

[24] O. Shirmer, O. Thiemann, and M. Wöhlecke. *J. Phys. Chem. Solids*, 52 :3250, 1991.

[25] S. Klauer and M. Vöhlecke andS. Kapphan. *Phys. Rev. B*, 45 :2786, 1992.

[26] J.L. Jackel, A.M. Glass, G.E. Peterson, C.E. Rice, D.H. Olson, and J.J. Veselka. *J. Appl. Phys ;*, 55 :269, 1984.

[27] A.L. Dawar, S.M. Al-Shukri, R.M. Delarue, A.C. Nutt, and G. Stewart. *Opt. Commun*, 61 :100, 1987.

[28] N. Schmidt, K. Betzler, M. Grabs, S. Kapphan, and F. Klose. *J. Appl. Phys.*, 65 :1253, 1989.

[29] Elsevier, editor. *Lithium niobate-a new type of ferroelectrics : growth, structure and properties.* Weller, Amesterdam, 1967.

[30] M. Wöhlecke, G. Corradi, and K. Betzler. *Appl. Phys. B*, 63 :323, 1996.

[31] N. Iyi, K. Kitamura, F. Izumi, J.K. Yamamoto, T. Hayashi, H. Azano, and S. Kimura. *J Sol. State Chem.*, 101 :340, 1992.

[32] J.G. Bergman, A. Ashkin, A.A. Ballman, J.M. Dziedic, H.J. Levinstein, and R.G. Smith. *Appl. Phys. Letters*, 12 :92, 1968.

[33] U. Schlarb and K. Betzler. *Phys. Rev B*, 48(21) :15613–15620, 1993.

[34] U. Schlatb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler, and M. Wöhlecke. *Appl. Phys. A.*, 56 :311, 1993.

[35] A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, and G. Malovichko. *J. Phys. Condens. Matter*, 9 :9687–9693, 19979.

[36] Y. Zhang, L. Guilbert, P. Bourson, K. Polgar, and M.D. Fontana. *J. Phys. Condens. Matter*, 18 :957–963, 2006.

[37] Yun Zhang. *Carcatérisation spectroscopique du niobate de lithium sous formes de creistaux massifs et guides d'onde.* PhD thesis. Université de Metz, 2004.

[38] I. Földvàari, K. Polgar, R.Voska, and R.N. Balanasyan. *Cryst. Res. Technol.* 19 :1659, 1984.

[39] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, and B. Gather. *Appl. Phys. A*, 56 :103, 1993.

[40] E. F. Weller. *Lithium niobate - a new type of ferroelectrics : growth, structure and properties.* Elsevier, Amesterdam, 1967.

[41] O. f. schirmer. *Z. Phys.*, B24 :235, 1976.

[42] W. Keune, S. K. Date, I. Dezsi, and U. Gonser. *J. Appl. Phys.*, 46 :3914, 1975.

[43] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmaann, U. Gonser, B. Dischler, and A. Räuber. *Appl Phys*, 12(21) :355, 1977.

[44] E. Krätzig and O.F. Schirmer. *Photorefractive materials and their applications I*, chapter Photorefractive centers in elctro-optic crystals, pages 131–166. Berlin, p. günter and j. huignard edition, 1988.

[45] T.R. Volak and M. Wöhlecke. *Ferroelctrics Review*, 1 :195–262, 1998.

[46] M.G. Clark. *J. Chem. Phys.*, 59 :6209, 1973.

[47] A. M. Glass, I. P. Kaminow, A. A. Ballman, and D. H. Olson. *Appl. Optics*, 19 :276, 1980.

[48] L. D. Landau. *Z. Sowjetunion*, 3 :644, 1933.

[49] H. Fröhlich. *Adv. Phys*, 235 :3, 1954.

[50] T. Holstein. *Ann. Phys. (N.Y.)*, 8 :343, 1959.

[51] Y. Toyozawa. *Prog. Theor. Phys.*, 26 :25, 1961.

[52] D. Emin and T. Holstein. *Phys. Rev. Lett*, 36 :323, 1976.

[53] E. I. Rashba. *Opt. Spektrosk.*, 2 :75, 1957.

[54] D. Emin. *Adv. Phys.*, 22 :57, 1973.

[55] H. B. Schüttler and T. Holstein. *Ann. Phys.(N.Y.)*, 166 :93, 1986.

[56] D. Emin. *Phys. Rev. B*, 33 :3873, 1986.

[57] D. Emin. *Phys. Rev. B*, 48(18) :13691, 1993.

[58] W. Jones and N.H. March. *Therotical solid state physics.* New York, 1985.

[59] P. Herth, T. Granzow, D. Schaniel, Th. Woike, M. Imlau, and E. Krätzig. *Phys. Rev. Lett.*, 95 :067404, 2005.

[60] A. Dhar and A. Mansinh. *J. Appl. Phys.*, 68(11) :5804, 1990.

[61] P. Nagels. *The hall effect and its applications*, volume pp 253-280. Plenum, New York, 1980.

[62] B. Faust, H. Müller, and O. F. Schirmer. *Ferroelectrics*, 153 :297–302, 1994.

[63] V. N. Bogomolov, E. K. Kudinov, and A. Yu. Firsov. *Sov. Phys. Solid State*, 9 :1630, 1968.

[64] H. G. Reik and D. Heese. *J. Phys. Chem. Solids*, 28 :581–596, 1967.

[65] F. Jermann, M. Simon, R. Böwer, E. Krätzig, and O. F. Schirmer. *Ferroelectrics*, 165 :319–327, 1995.

[66] S. Orlov, A. Liu, A. Akella, and L. Hesselink. *Advances in photorefractive materials, effects and devices*, volume 27. 1999.

[67] J. Koppitz, A. I. Kuznetsov, O. F. Schirmer, M. Wöhlecke, and B. C. Grabmaier. *Ferroelectrics*, 92 :233, 1989.

[68] J. L. Ketchum, K. L. Sweeney, L. E. Halliburton, and A. F. Armington. *Appl. Phys. Lett*, 94A :450, 1983.

[69] L. Arizmendi, J. M. Cabrera, and F.J. Agullo-Lopez. *J. Phys. C*, 17(515), 1984.

[70] J. Koppitz, O. F. Shirmer, and A. I. Kusnetsov. *Europhys. Lett.*, 4 :1055, 1987.

[71] V. Pankratov, D. Millers, L. Grigorjeva, A. O. Matkovskii, P. Potera, I. Parcka, and T. Lukasiewicz. *Opt. Mat.*, 22 :1035–1041, 2003.

[72] P. Herth, D. Schaniel, Th. Woike, T. Granzow, M. Imlau, and E. Krätzig. *Phys. Rev. B*, 71 :125128, 2005.

[73] O. F. Shirmer and D. von der Linde. *Appl. Phys. Lett.*, 33 :35, 1978.

[74] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau, and T. Woike. *J. Appl. Phys.*, 87(3) :1034–1041, 2000.

[75] A. Mehta, E. K. Chang, and D. M. Smyth. *J. Mater. Res*, 6 :851, 1991.

[76] D. Von der Linde, A. M Glass, and K. F. Rodgers. *Appl. Phys. Lett.*, 25 :155, 1974.

[77] K. Buse, F. Jermann, and E. Krätzig. *Ferroelectrics*, 141 :197, 1993.

[78] K. buse and f. jermann and e. krätzig. *Appl. Phys. A : Solids Surf.*, 58 :191, 1994.

[79] F. Jermann and J. Otten. *J. Opt. Soc. Am. B*, 10 :2085, 1993.

[80] O. F. Shirmer, S. Juppe, and J. Koppitz. *Cryst. Lattice Defects Amorphous Mater.*, 16(353), 1987.

[81] R. G. Palmer. D.L. Stein. E. Abrahams. and P.W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :958. 1984.

[82] P. Jund, R. Jullien, and I. Campbell. *Phys. Rev. E*, 63 :036131. 2001.

[83] J. Klafter and M. F. Shlesinger. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 83 :848, 1986.

[84] B. Sturman, E. Podilov, and M. Gorkunov. *Phys. Rev. Lett.*, 91(17) :176602, 2003.

[85] E. F. Harding and D.G., editors. *Stochastic Geometry.* Wiley, 1974.

[86] R. S. Weis and T. K. Gaylord. *Appl. Phys. A*, 37(4) :191–203, 1985.

[87] Y. Zhang, L. Guilbert, and P. Bourson. *Appl. Phys. B*, 78 :355, 2004.

[88] A. Garcia-Cabanes, J. A. Sanz-Garcia, and J. M. Cabrera. *Phys. Rev. B*, 37(11) :6085, 1988.

[89] O. Beyer, D. Maxien, T. Woike, and K. Buse. *Appl. Phys. B*, 83 :527–530, 2006.

[90] F. Lhommé, P. Bourson, G. Boulon, Y. Guyot, and M. D. Fontana. *Eur. Phys. J.*, 20 :29–40, 2002.

[91] F. Jermann, M. Simon, and E. Krätzig. *J. Opt. Soc. Am. B*, 12(11) :2066, 1995.

[92] K. Peithmann, A. Wiebrock, and K. Buse. *Appl. Phys. B*, 68 :777–784, 1999.

[93] M. Simon, S. Wevering, K. Buse, and E. Krätzig. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 30 :144–149, 1997.

[94] Y. Qiu, K. B. Ucer, and R. T. Williams. *Phys. Stat. Sol. (c)*, 2(1) :232–235, 2005.

[95] H.M. Yochum, K.B. Ucer, R.T. Williams, L.G. Grigorjeva, D.K. Millers, and G. Corradi. *Defects and Surface-induced effects in advanced perovskites.* Kluver Acad., Dordrecht, 2000 p75.

[96] U. Hartwig, K. Peithmann, Th. Woike, and K. Buse. *J. Phys. : Condens. Matter*, 18 :447–450, 2006.

[97] K. Buse. *Appl. Phys. B*, 64 :273, 1997.

[98] K. Buse. *Appl. Phys. B*, 64 :391, 1997.

[99] M. Falk, J. Japs, T. Woike, and K. Buse. *Apll.Phys.B*, 87 :1119–122, 2007.

[100] S. M. Kostritskii, O. G. Sevostyanov, P. Bourson, M. Aillerie, M. D. Fontana, and D. Kip d. *Ferroelectrics*, 352 :61–71, 2007.

[101] Mhammed Mostefa. *Etude des phénomène photo-induits sur les cristaux de niobate de lithium purs et dopés par des caractérisations optiques et électro-optiques.* PhD thesis, Université de Metz, 2003.

[102] I. E. Barry, G. W. Ross, P. G. R. Smith, and R. W. Eason. *Appl. Phys. Let.*, 74 :1487, 1999.

[103] M. N. Armenise. *IEEE Proc. J. Optoelectron.*, 135 :85, 1988.

[104] S. Mailis, C. Riziotis, I.T. Wellington, P.G.R. Smith, C.B.E. Gawith, and R.W. Eason. *Opt. Lett*, 28 :1433, 2003.

[105] U. Schlarb and K. Betzler. *J. Appl. Phys.*, 73 :3472, 1993.

[106] A.C. Muir, G.J. Daniell, C.P. Please, I.T. Wellington, S. Maillis, and R.W. Eason. *Appl. Phys. A*, 83 :389–396, 2006.