



HAL
open science

**Contribution à la modélisation des propriétés
photoréfractives des phases Bi₁₂MO₂₀: M = Ge, Ti:
cristallogénèse, dopage et étude des niveaux profonds
par spectroscopie optique**

Caroline Laulan Boudy

► **To cite this version:**

Caroline Laulan Boudy. Contribution à la modélisation des propriétés photoréfractives des phases Bi₁₂MO₂₀: M = Ge, Ti: cristallogénèse, dopage et étude des niveaux profonds par spectroscopie optique. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. Français. NNT : 1990BOR10598 . tel-00285512

HAL Id: tel-00285512

<https://theses.hal.science/tel-00285512>

Submitted on 5 Jun 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : SCIENCES DES MATÉRIAUX

PAR

Caroline LAULAN BOUDY

**CONTRIBUTION A LA MODÉLISATION DES PROPRIÉTÉS PHOTORÉFRACTIVES
DES PHASES $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M = Ge, Ti) : CRISTALLOGÉNÈSE, DOPAGE
ET ÉTUDE DES NIVEAUX PROFONDS PAR SPECTROSCOPIE OPTIQUE**

Soutenue le 23 novembre 1990, devant la Commission d'Examen :

MM. P. HAGENMULLER	<i>Président.</i>
B. BRIAT	} <i>Examineurs.</i>
M. DEVALETTE	
J. ETOURNEAU	
J.C. LAUNAY	
J.Y. MOISAN	
M. POUCHARD	
J.P. ZIELINGER	

A Xavier
Parce que...

A mon père

A ma mère

Car sans vous...

A Gérard et Mauricette

A ma famille d'adoption

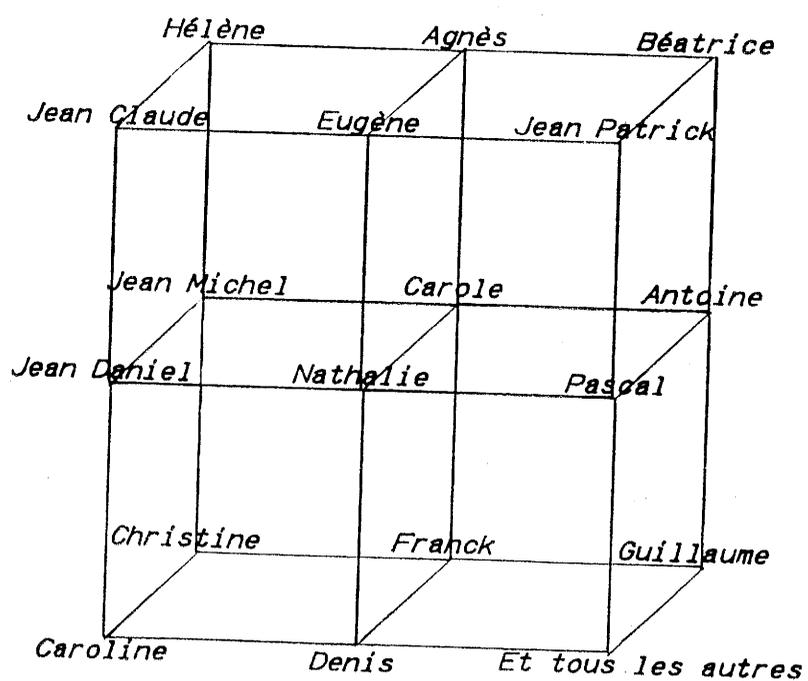
A mes soeurs

A mon frère

A tous ceux qui me sont chers

*Il en est de l'amitié comme d'un cristal,
ses défauts n'enlèvent rien à ses qualités.*

Merci à vous



Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide de Bordeaux

- Que Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER veuille bien trouver ici l'expression de ma reconnaissance pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

- Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur J. ETOURNEAU, Directeur du Laboratoire, pour l'accueil qu'il m'a réservé et sa participation à mon jury de thèse.

- Monsieur B. BRIAT, Directeur de recherche au CNRS au Laboratoire d'Optique de l'ENSPCI de Paris, m'a initiée, toujours avec gentillesse, patience et à propos, aux mystères du dichroïsme circulaire. Qu'il trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements.

- Monsieur J.Y. MOISAN, Ingénieur CNET à Lannion, a bien voulu juger ce travail. Ses conseils et son accueil m'ont été une aide précieuse. Qu'il en soit vivement remercié.

- Que Monsieur J.P. ZIELINGER, Directeur de recherche au CNRS à l'IPCM de Strasbourg, trouve dans ces quelques lignes, l'expression de ma profonde reconnaissance pour ses nombreux conseils et l'intérêt qu'il a apporté à mes recherches.

- Monsieur le Professeur M. POUCHARD m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse. Je lui exprime toute ma gratitude.

- Monsieur le Professeur M. DEVALETTE m'a fait bénéficier de ses compétences avec beaucoup de disponibilité et de dynamisme. Je l'en remercie vivement.

- Monsieur J.C. LAUNAY, Ingénieur au CNRS a dirigé mes recherches avec beaucoup de justesse, compétence et gentillesse. Il a toujours su m'encourager, me conseiller et me communiquer son enthousiasme. Je tiens à lui exprimer mes plus vifs remerciements et ma sincère amitié.

- Je tiens à remercier Mademoiselle N. WOLFFER, Ingénieur CNET à Lannion, dont la patience, la qualité de l'enseignement et l'amitié m'ont permis de comprendre les phénomènes optiques de la photoréfractivité.

- Monsieur O. VIRAPHONG, a su, avec beaucoup de dévouement et de gentillesse, m'accueillir et m'aider. Je tiens à l'en remercier vivement.

- Que Messieurs A. WATTIAUX et J.P. CHAMINADE trouvent ici l'expression de mes plus chaleureux remerciements pour leur aide, leurs conseils et leur amitié.

Je voudrais également remercier

Messieurs N. TAPIERO et E. ENNOURI pour leur accueil et leur contribution à l'étude des niveaux profonds.

Monsieur P. GRAVEY pour l'intérêt et les conseils qu'il m'a donnés.

Madame E. VIRASSAMYNAIKEN et Monsieur Y. LLABADOR pour leur aide et leur gentillesse lors de la caractérisation des monocristaux par sonde PIXE.

Mademoiselle E. FARGIN et Messieurs C. CARTIER, J.M. DANCE pour leur disponibilité et leur aide chaleureuse.

et tous les chercheurs, étudiants et techniciens qui m'ont apporté aide et amitié :

- Mesdemoiselles V. CHEVRIER, C. DENAGE, C. SANZ.

- Messieurs J.P. CAZORLA, J. DARRIET, C. DREAN, A. GARCIA, E. MARQUESTAUT,
L. N GUANGA et L. TRUT.

Enfin, je ne saurais oublier de remercier Madame J. SEILER et Mademoiselle I. TORRES pour la réalisation de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M=Si,Ge,Ti) ET DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF	6
I-1 <u>PROPRIETES CHIMIQUES</u>	7
I-1.1 <u>Le diagramme de phase</u>	7
I-1.2 <u>Structure du matériau</u>	9
I-2 <u>PROPRIETES PHYSIQUES</u>	11
I-2.1 <u>L'absorption optique</u>	11
I-2.2 <u>L'activité optique</u> (ou pouvoir rotatoire)	11
I-2.3 <u>L'indice de réfraction intrinsèque n_o</u>	14
I-2.4 <u>La piezoélectricité</u>	14
I-3 <u>L'EFFET PHOTOREFRACTIF</u>	16
I-3.1 <u>Principe de la photoréfractivité</u>	16
I-3.1.1 <i>La photoconduction</i>	16
I-3.1.2 <i>Le tenseur électrooptique</i>	19
I-3.1.3 <i>La photoréfractivité</i>	20
I-3.2 <u>Modèle de transfert de charges</u>	22
I-3.3 <u>Caractéristiques de l'effet photoréfractif</u>	23

CHAPITRE II

LA CRISTALLOGENESE	25
II-1 <u>PRINCIPE DE LA CRISTALLOGENESE</u>	26
II-1.1 <u>Le gradient de température</u>	28
II-1.2 <u>La vitesse de croissance</u>	28
II-1.3 <u>La vitesse de rotation</u>	28
II-1.4 <u>Le système de tirage automatique</u>	29
II-2 <u>PREPARATION DU MATERIAU</u>	31
II-2.1 <u>Préparation des composés sous forme pulvérulente</u>	31
II-2.2 <u>Croissance du matériau</u>	31
II-3 <u>DOPAGE</u>	33
II-3.1 <u>Objectifs et mécanisme de dopage</u>	33
II-3.2 <u>Choix des dopants</u>	34
II-4 <u>CRISTALLOGENESE DE BTO</u>	35
II-4.1 <u>Le diagramme de phase</u>	36
II-4.2 <u>Principe de la technique TSSG</u>	36
CHAPITRE III	
ANALYSES	39
III-1 <u>LA DIFFRACTION X</u>	40
III-2 <u>LA SONDE PIXE</u>	42
III-2.1 <u>Principe de l'analyse PIXE</u>	42
III-2.2 <u>Intérêt de cette méthode</u>	43
III-2.3 <u>Préparation des échantillons</u>	43
III-2.4 <u>Résultats et interprétation</u>	44

III-3 <u>L'ABSORPTION ATOMIQUE</u>	49
III-3.1 <u>Principe</u>	49
III-3.2 <u>Résultats</u>	50
III-4 <u>LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE</u>	52
III-4.1 <u>Principe</u>	52
III-4.2 <u>Résultats et interprétation</u>	53
III-5 <u>SYNTHESE</u>	60
CHAPITRE IV	
ETUDE DES DEFAUTS DANS BGO DOPE ET NON DOPE	62
IV-A <u>LE DICHROISME CIRCULAIRE NATUREL ET MAGNETIQUE</u>	63
IV-A.1 <u>Théorie et apports du DCM</u>	63
IV-A.1.1 <i>Théorie</i>	63
IV-A.1.2 <i>Apports du DCM</i>	69
IV-A.2 <u>Dispositif expérimental</u>	70
IV-A.3 <u>Résultats</u>	72
IV-A.3.1 <i>Etude qualitative</i>	72
IV-A.3.2 <i>Aspects analytiques et influence des dopants</i>	82
IV-A.3.3 <i>Interprétation des résultats :</i>	
<i>Attribution des raies dues aux éléments dopants</i>	83
IV-A.4 <u>Attribution des bandes de DC et DCM de BGO</u>	85
IV-B <u>ETUDE PAR SPECTROSCOPIE THERMIQUE ET OPTIQUE</u>	89
IV-B.1 <u>Le PICTS</u>	91

IV-B.1.1	<i>Principe</i>	91
IV-B.1.2	<i>Conditions opératoires</i>	94
IV-B.1.3	<i>Analyses des échantillons</i>	94
IV-B.2	<u>Le PICOS</u>	95
IV-B.2.1	<i>Principe</i>	95
IV-B.2.2	<i>Expression du transitoire de courant</i>	95
IV-B.2.3	<i>Analyse des échantillons</i>	98
IV-B.3	<u>Absorption optique</u>	100
IV-B.4	<u>Le PIOAS</u>	102
IV-B.4.1	<i>Principe</i>	102
IV-B.4.2	<i>Conditions opératoires</i>	104
IV-B.4.3	<i>Analyse des échantillons</i>	104
IV-B.5	<u>Proposition d'un schéma de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite</u>	107
IV-B.5.1	<i>Résultats antérieurs</i>	107
IV-B.5.2	<i>Interprétation des résultats</i>	108
IV-C	<u>SYNTHESE</u>	111
IV-C.1	<u>Localisation des bandes</u>	111
IV-C.2	<u>Nature des niveaux</u>	111
IV-C.3	<u>Dopage au bismuth</u>	113
IV-C.4	<u>Dopage au fer</u>	113
IV-C.5	<u>Dopage à l'aluminium</u>	113
IV-C.5	<u>Relation entre les niveaux</u>	114
CHAPITRE V		
MESURES OPTIQUES		115

V-1 <u>MESURES D'ABSORPTION - OPTIQUE</u>	116
V-1.1 <u>Spectres d'absorbance</u>	116
V-1.2 <u>Mesures ponctuelles du coefficient d'absorption α</u> à 514 et 633 nm.	116
V-1.3 <u>Mesures du photocourant</u>	118
V-1.3.1 <i>Dispositif expérimental</i>	118
V-1.3.2 <i>Résultats</i>	120
V-2 <u>MESURES DE L'INDICE DE REFRACTION n_o EN FONCTION DE</u> <u>LA LONGUEUR D'ONDE</u>	123
V-3 <u>MESURES DU GAIN EN COUPLAGE 2 ONDES</u>	123
V-3.1 <u>Principe</u>	125
V-3.2 <u>Dispositif expérimental</u>	126
V-3.3 <u>Mesures</u>	126
V-3.3.1 <i>Evolution du gain en fonction de la forme du</i> <i>signal de E_o</i>	128
V-3.3.2 <i>Evolution du gain en fonction du pas du réseau</i>	128
V-3.3.3 <i>Conclusion</i>	131
V-4 <u>LE DPCM (DOUBLE PHASE CONJUGATE MIRROR)</u>	131
V-4.1 <i>Principe</i>	131
V-4.2 <i>Dispositif expérimental</i>	135
V-4.3 <i>Mesures</i>	135
V-5 <u>CONCLUSION</u>	140
CONCLUSIONS GENERALES	141
ANNEXES	144
BIBLIOGRAPHIE	165

INTRODUCTION

Depuis une vingtaine d'années, l'effet photoréfractif est à l'origine de nombreuses études de par le monde.

L'interférométrie holographique en temps réel, l'amplification d'images, les interconnexions dynamiques, le stockage optique sont certaines des applications potentielles liées à cet effet.

Cette propriété engendre la modulation de l'indice de réfraction du cristal considéré, sous une illumination non uniforme.

Trois familles de matériaux (à la fois photoconducteurs et électrooptiques) présentent ce phénomène : les ferroélectriques (LiNbO_3 , BaTiO_3 dopés), les semi-conducteurs rendus isolants (AsGa:Cr , InP:Fe) et les sillénites dont $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO).

Le coefficient électrooptique et la constante de temps d'établissement du réseau (modulation) d'indice de réfraction sont des paramètres qui permettent d'évaluer leurs performances.

Le tableau ci-dessous, rend compte des ordres de grandeur de ces variables (1,2).

	Ferroélectriques		Sillénites		Semiconducteurs rendus isolants	
	BaTiO ₃ :Fe	LiNbO ₃ :Fe	BSO	BGO	AsGa:Cr	InP:Fe
Matériaux	BaTiO ₃ :Fe	LiNbO ₃ :Fe	BSO	BGO	AsGa:Cr	InP:Fe
Coefficient électro-optique $r_{ij}(\text{pmV}^{-1})$	80	31	5	3,5	1,2	1,45
Constante de temps*	~ 1 min	~ 1 min	~ 1 s	~ 1 s	~ 10 ms	~ 10 ms

* Mesures effectuées sous illumination continue.

Les ferroélectriques apparaissent être les plus sensibles du point de vue photoréfractif et les semi-conducteurs les plus rapides. Le choix des sillénites est un compromis entre ces deux extrêmes, et ils ont l'avantage d'être disponibles sous forme de monocristaux de grandes dimensions et de bonne qualité optique.

Des travaux antérieurs (3-4), comprenant la modélisation thermique et l'automatisation ont permis d'élaborer au Laboratoire de Chimie du Solide, des monocristaux de Bi₁₂GeO₂₀ dopés et non dopés, à l'aide de la méthode de Czochralski dite de tirage.

Leur composition chimique après croissance a été étudiée par diverses méthodes analytiques : RPE (Résonance Paramagnétique Electronique), PIXE (Photo Induced X Emission).

Deux techniques ont permis de déterminer l'énergie, la section efficace de capture thermique (signature), et la concentration des niveaux localisés entre 0 et 1 eV dans la bande interdite (la largeur de la bande est voisine de 3,2 eV), susceptibles d'être responsables de l'effet photoréfractif : la thermoluminescence et le PICTS (Photo Induced

Current Transient Spectroscopy). Il est bien établi à présent, grâce à des dopages appropriés, que les niveaux qui participent au phénomène ne se situent pas dans cette échelle d'énergie.

Nous nous proposons, dans ce mémoire, d'affiner les caractérisations physico-chimiques et optiques des phases de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ dopés et non dopés et de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ dans le but d'optimiser leurs propriétés photoréfractives .

Après une présentation des propriétés chimiques et physiques des phases de composition $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M=\text{Ge},\text{Si},\text{Ti}$) et une description de l'effet photoréfractif (Chapitre I), nous évoquerons les conditions de cristallogénèse et de dopage de ces matériaux (Chapitre II).

Afin de préciser le processus de l'effet photoréfractif par la connaissance du rôle des dopants et des défauts intrinsèques, nous avons réalisé des analyses chimiques par diffraction X, RPE, PIXE, absorption atomique (Chapitre III).

Une hypothèse sur la nature des niveaux localisés dans la bande interdite et un modèle de bande sont proposés à partir principalement, des résultats de dichroïsme circulaire et de spectroscopies thermique et optique : PICTS, PICOS (Photo Induced Current Optical Spectroscopy) et PIOAS (Photo Induced Optical Absorption Spectroscopy) (Chapitre IV).

Des mesures optiques ont été effectuées et la valeur élevée du gain (caractéristique de l'effet photoréfractif) de $\text{BGO}:\text{Cu}$ et BTO nous a incités à étudier ces matériaux en DPCM (Double Phase Conjugate Mirror) (Chapitre V).

Ce travail a engendré de nombreuses collaborations :

- Le rapport atomique Bi/Ge des monocristaux a été déterminé par sonde PIXE au Centre d'Etudes Nucléaires de Bordeaux Gradignan.

- Le Laboratoire d'Optique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris, de par ses compétences dans le domaine du dichroïsme circulaire, nous a permis d'approfondir nos connaissances sur la localisation des niveaux profonds et sur le degré d'oxydation de certains dopants.

- L'étude des niveaux profonds a été réalisée à l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg.

- La caractérisation optique et la mise au point d'expériences de DPCM sur des monocristaux de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}:\text{Cu}$ et $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ ont été effectuées au Centre National d'Etudes des Télécommunications à Lannion, les applications potentielles étant la correction des aberrations ou la commutation optique.

CHAPITRE I

PROPRIETES CHIMIQUES ET PHYSIQUES DE $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M = Si, Ge, Ti) ET DESCRIPTION DE L'EFFET PHOTOREFRACTIF

1.1. PROPRIETES CHIMIQUES

C'est en étudiant le polymorphisme de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ à haute température, dans un creuset en porcelaine, que Sillen (5) a obtenu, en 1937, une phase de structure cubique centrée, apparemment isotype de $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$ (6) dont il a déterminé la composition comme étant $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

1.1.1 Le diagramme de phase

Levin et Roth (7) ont établi les diagrammes de phase de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ avec divers oxydes. Notamment ils ont mis en évidence, le fait que l'addition de MO_2 ($M = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$) à $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ dans un rapport molaire 1:6 donnait lieu à une phase cubique centrée de composition définie $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ de fusion congruente. Ces phases isotopes ont été appelées des sillenites (8).

Par ailleurs, dans le cas du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, des études plus récentes (9-12) ont montré l'existence d'une fusion non congruente.

Les températures de fusion de ces oxydes sont 900 °C pour BSO et 930 °C pour BGO (13, 14). Quant à celle de BTO, les avis sont plus partagés : 865 °C pour Speranskaya et al (9), 875 °C pour Bruton (10), 920 °C pour Morrison (12) et 940 °C pour Levin et Roth (7).

Les différentes méthodes utilisées pour la mesure de T dans le cas de BTO expliquent peut-être la disparité des résultats obtenus.

L'analyse thermique différentielle a été utilisée sur BGO (3) pour mettre en évidence d'éventuels changements de phase et préciser le point de fusion du composé. Sur la figure 1 la température de fusion de BGO est égale à $(940 \pm 10)^\circ\text{C}$.

Il a été observé (3) une inversion du C_p lors de chaque montée en température, et un changement de variété allotropique $\text{Bi}_2\text{O}_3\delta$ (symétrie cubique faces centrées) en $\text{Bi}_2\text{O}_3\gamma$ à 450 °C.

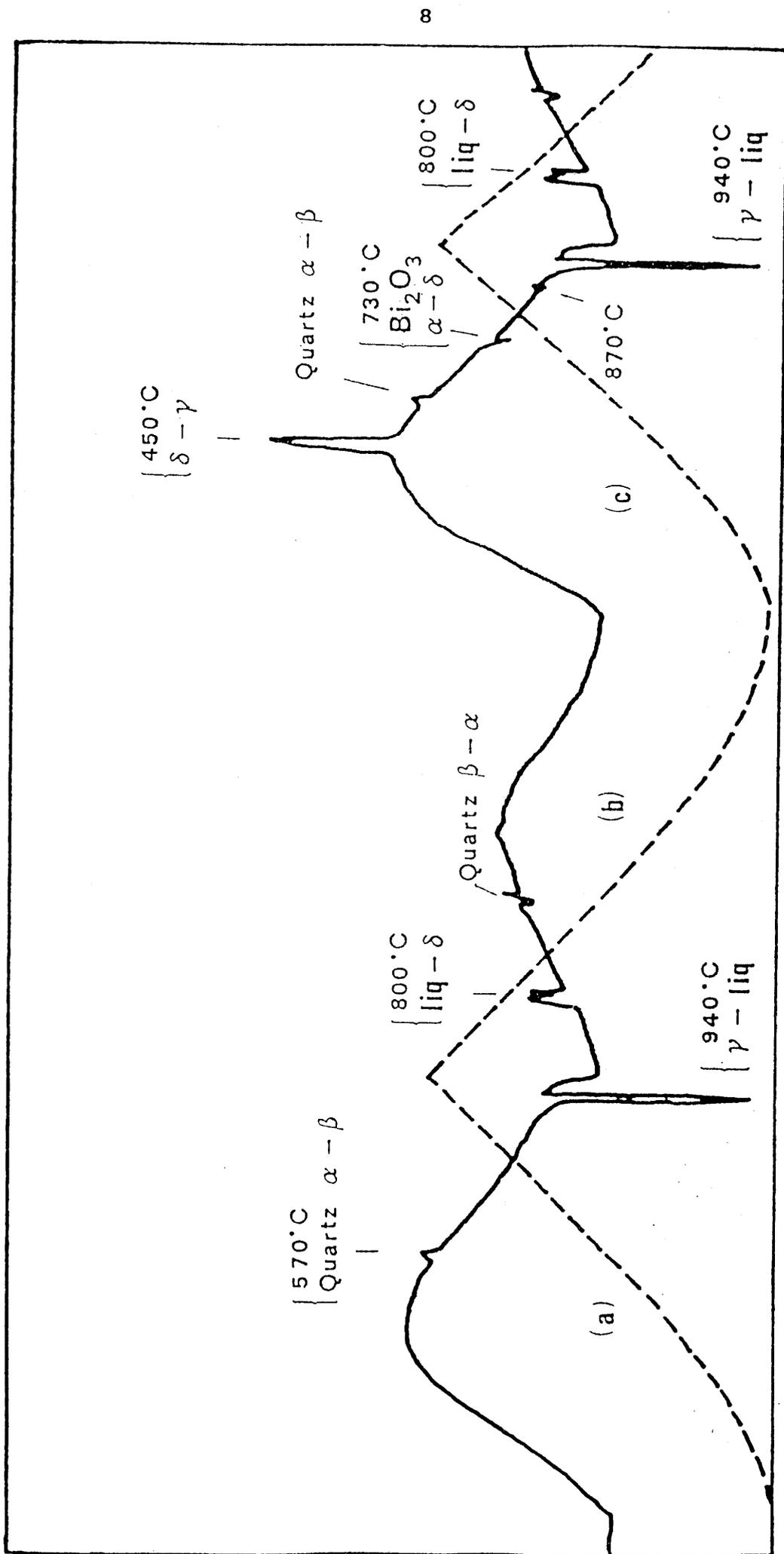


Fig. 1 - Courbe A.T.D obtenue pour $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (3).

En outre, un phénomène important de surfusion de l'ordre de 150°C a été mis en évidence. Toutefois, la méthode de croissance choisie, à savoir la méthode de tirage de Czochralski nous permet de nous affranchir de cette difficulté.

1-1.2 Structure du matériau

Les phases $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ de type sillénite cristallisent dans le système cubique de mode centré I23 (Fig. 2) (15, 16). Le nombre de motifs par maille est égal à 2.

Les cations $\text{M}^{(\text{IV})}$ placés aux sommets et au centre du cube occupent des sites d'oxygène de coordinance 4 et de symétrie tétraédrique.

Le bismuth est au centre d'un octaèdre distordu composé de 5 atomes d'oxygène et de son doublet non engagé $\alpha(\text{sp})^2$.

On note une évolution du paramètre de maille de ces oxydes en fonction du rayon ionique du cation $\text{M}^{(\text{IV})}$:

Composé	Paramètre de maille (Å)	Rayon ionique(Å) coordinance (IV)	Référence.
BSO	10,104	0,26	17
BGO	10,145	0,39	16
BTO	10,176	0,42	7,12
	10,188		15

I-2 PROPRIETES PHYSIQUES

I-2.1 L'absorption optique (Fig. 3)

De nombreux auteurs ont mesuré le coefficient d'absorption optique α en fonction de la longueur d'onde de BGO, BSO et BTO (3, 18, 19).

Les trois matériaux présentent un épaulement vers 2,6 eV (480 nm). Cette bande d'absorption a été attribuée suivant les auteurs à la présence de :

- lacunes du cation $M^{(IV)}$ (20)
- complexes constitués d'une lacune du cation M, d'une lacune d'oxygène et d'un atome de bismuth (V) (21)
- atomes de bismuth en site tétraédrique (22, 23)

Malgré quelques désaccords, quant au niveau de l'amplitude de l'intensité de α pour BTO (15, 19), il apparaît que ce dernier est encore actif à $\lambda = 633$ nm (1,95 eV). Ce n'est plus le cas pour BSO et BGO (Fig. 3)

I-2.2 L'activité optique (ou pouvoir rotatoire) (Fig. 4)

Les sillénites de type $Bi_{12}MO_{20}$ sont optiquement actives (aussi bien levogyres que dextrogyres (24)). Ceci a pour effet de réduire l'épaisseur effective du cristal, lors des mesures de couplages.

L'évolution du pouvoir rotatoire \mathcal{P} en fonction de la longueur d'onde λ est représentée à la figure 4 : \mathcal{P} est beaucoup plus faible dans BTO que dans BGO ou BSO. (25).

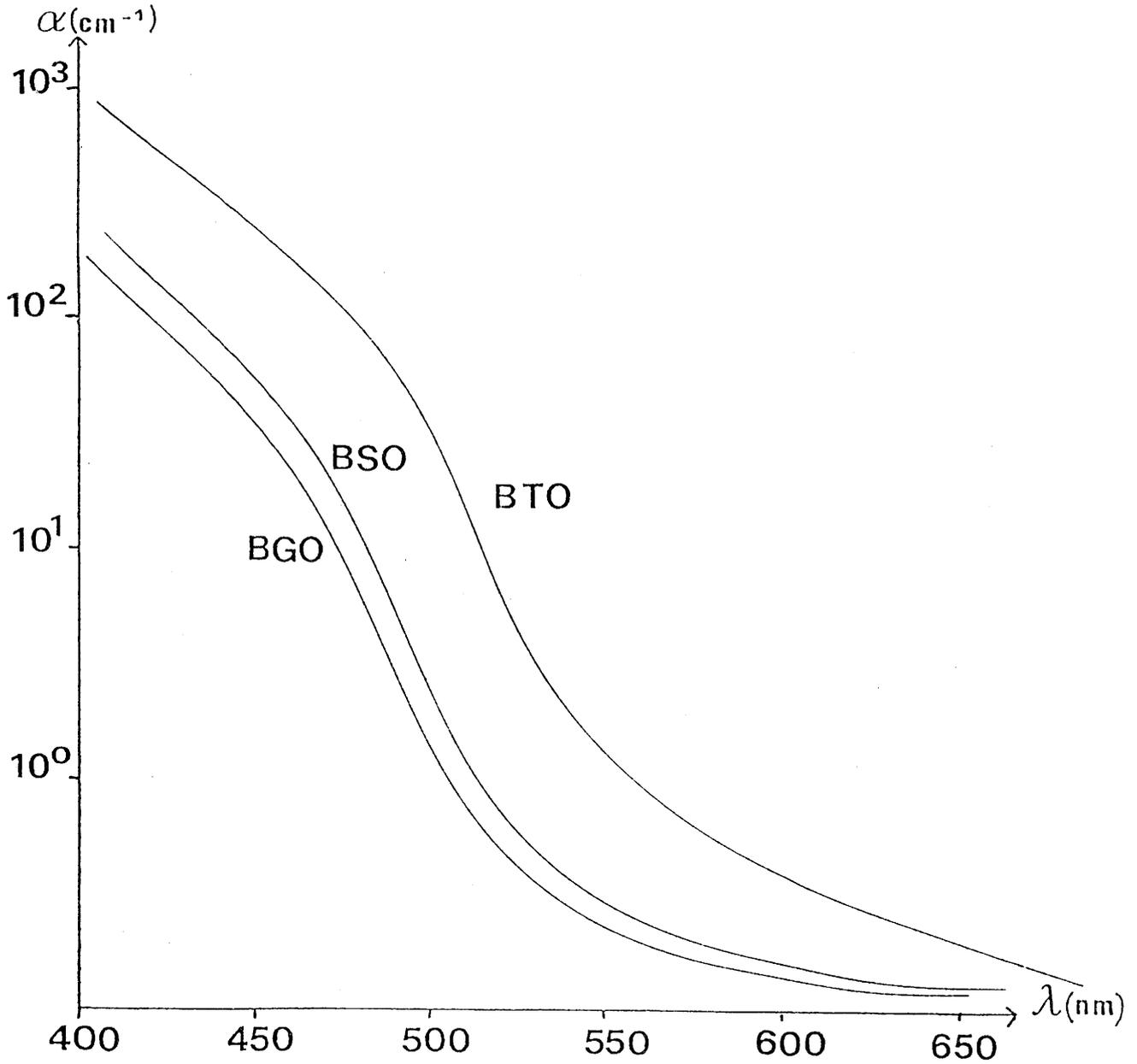


Fig. 3 – Variation des coefficients d'absorption de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (18,19).

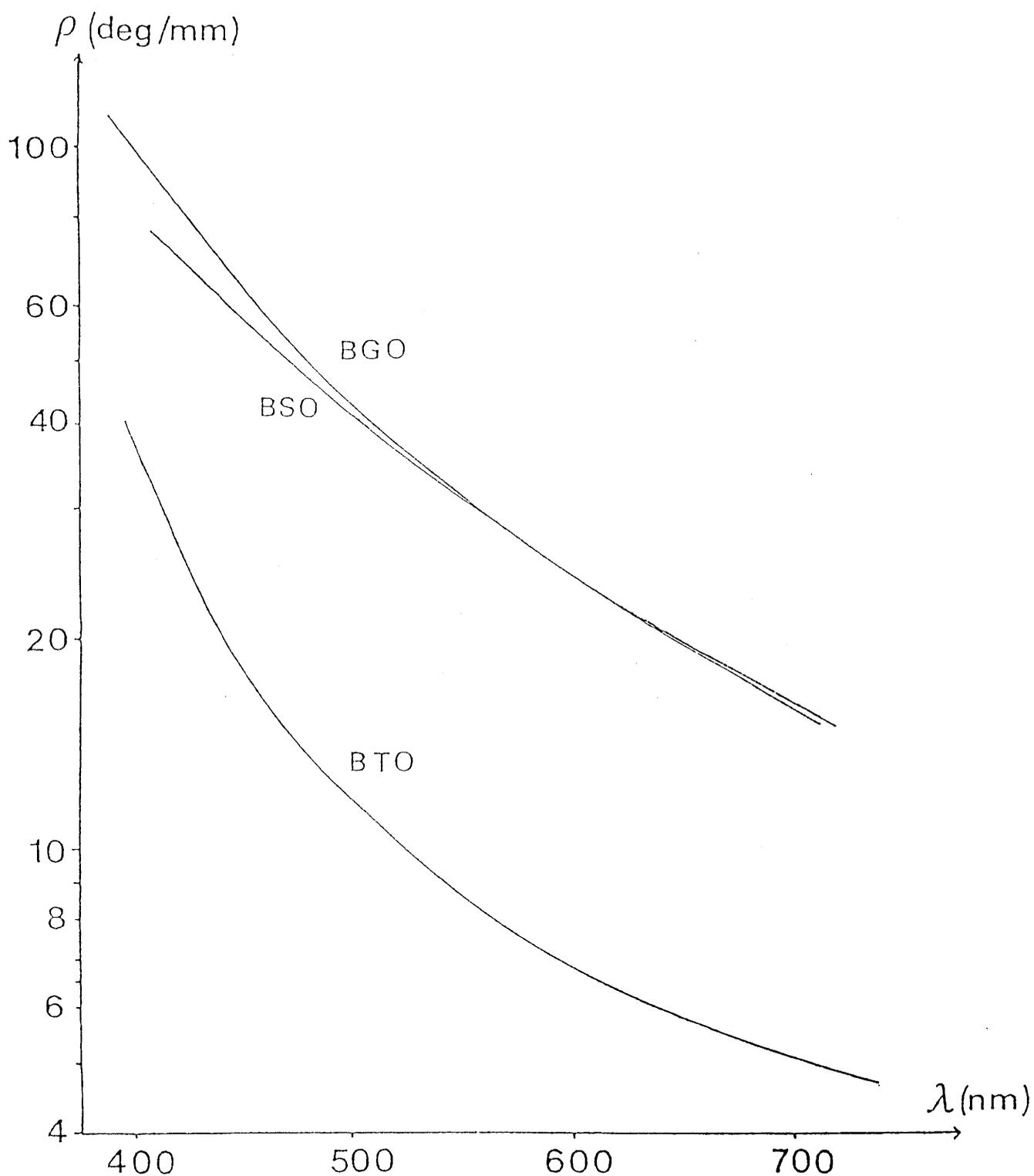


Fig. 4 - Variation de l'activité optique de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (25).

I-2.3 L'indice de réfraction intrinsèque n_o (Fig. 5)

BSO, BGO et BTO cristallisent dans un système cubique, non centrosymétrique. Cependant, leur indice de réfraction n_o est isotrope et dépend fortement de la longueur d'onde. Cette variation de n_o pour BGO et BSO a été mesurée par de nombreux auteurs (3, 13, 24, 26) (Fig. 5). La valeur de l'indice de réfraction de BTO n'est connue que pour $\lambda = 633 \text{ nm}$: $n_o = 2,58$ (27), $n_o = 2,55$ (12).

I-2.4 La piezoélectricité

La non centro-symétrie du groupe I23 confère aux phases de type BMO des propriétés de piezoélectricité.

Cette propriété induit une déformation mécanique sous l'application d'un champ électrique. L'influence de la piézoélectricité sur les propriétés photoréfractives est mal connue et difficile à dissocier de l'effet électrooptique.

Les valeurs des coefficients piezoélectriques (ou modules de piezocharges) mesurées par V.I. Chmyrev et al (28) pour BGO, BSO et BTO sont reportées dans le tableau suivant.

Coefficient de piezoélectricité	BGO	BSO	BTO
$d_{11} \times 10^{11} \text{ (C/N)}$	1,96	2,34	2,78
$d_{14} \times 10^{11} \text{ (C/N)}$	3,39	4,05	4,82

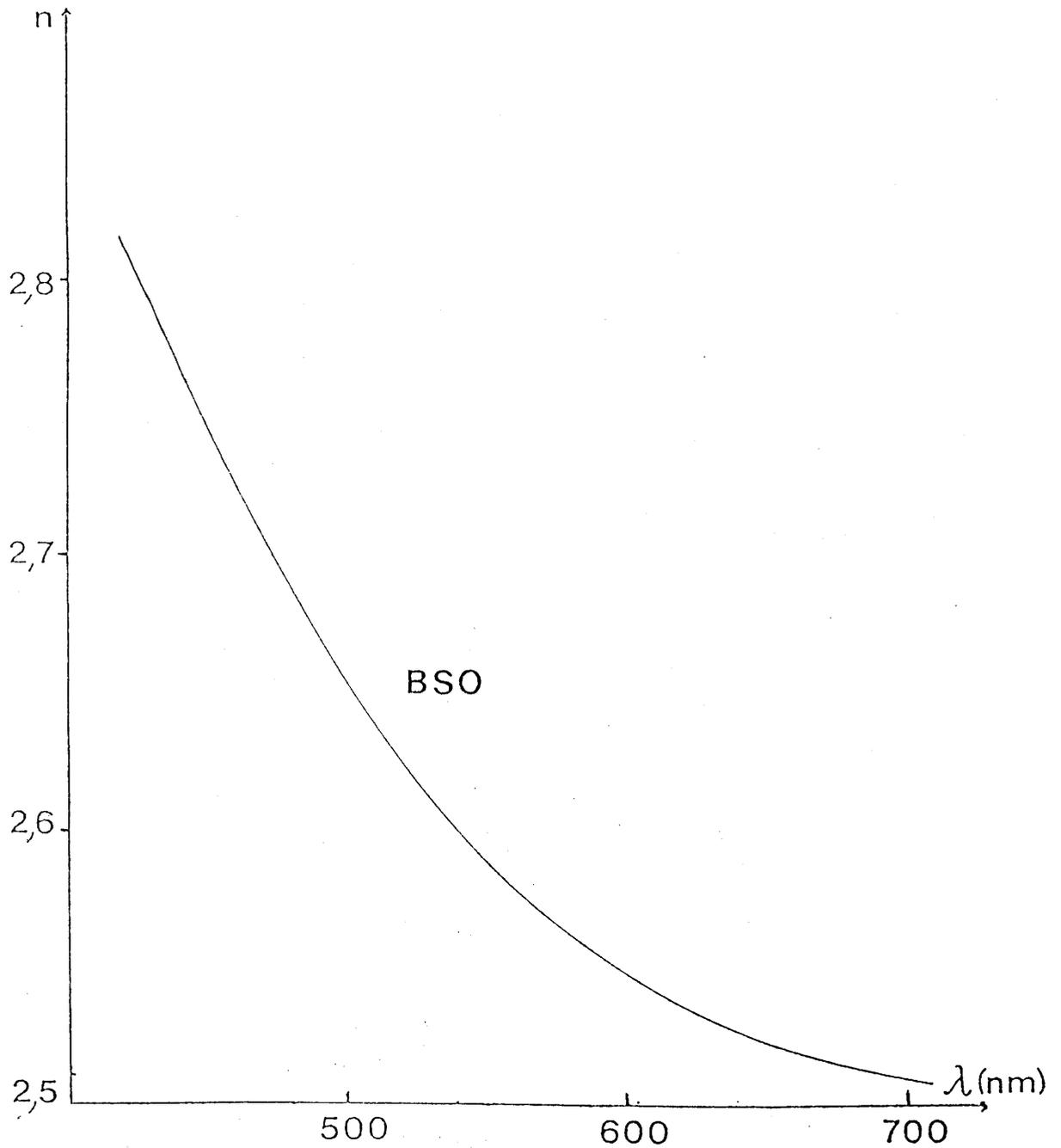


Fig. 5 – Variation de l'indice de réfraction de BSO, identique à celui de BGO, dans le domaine visible, à température ambiante (24).

I-3 L'EFFET PHOTOREFRACTIF

Un matériau est dit photoréfractif lorsqu'il y a création d'un réseau d'indice de réfraction dans le cristal, sous illumination non uniforme. Pour cela, il doit être photoconducteur et détenir un effet électrooptique linéaire (variation de l'indice de réfraction proportionnellement à un champ électrique).

Parmi les principaux cristaux photoréfractifs connus, nous citerons :

- les ferroélectriques : LiNbO_3 , BaTiO_3 ,...
- les semi-conducteurs III-V : AsGa:Cr , InP:Fe ...
- les niobates de type bronzes de tungstène : $\text{Sr}_{0,6}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_6:\text{Cs}$
- les sillénites : BSO, BGO, BTO,...

I-3.1 Principe de la photoréfractivité

I-3.1.1 *La photoconduction* (Fig. 6)

En raison de la présence dans la bande interdite du matériau de centres photoexcitables, l'illumination du cristal permet de créer des photoporteurs (électrons ou trous). Ces derniers, suivant leur nature, migrent dans la bande de conduction ou dans la bande de valence par diffusion isotrope sur une longueur moyenne de transport :

$$L_D = \left(\frac{kT\mu\tau}{q} \right)^{1/2}$$

avant d'être repiégés par un niveau accepteur.

k : constante de Boltzmann (J K^{-1})

T : température (K)

μ : mobilité des porteurs dans la bande de conduction ou la bande de valence ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)

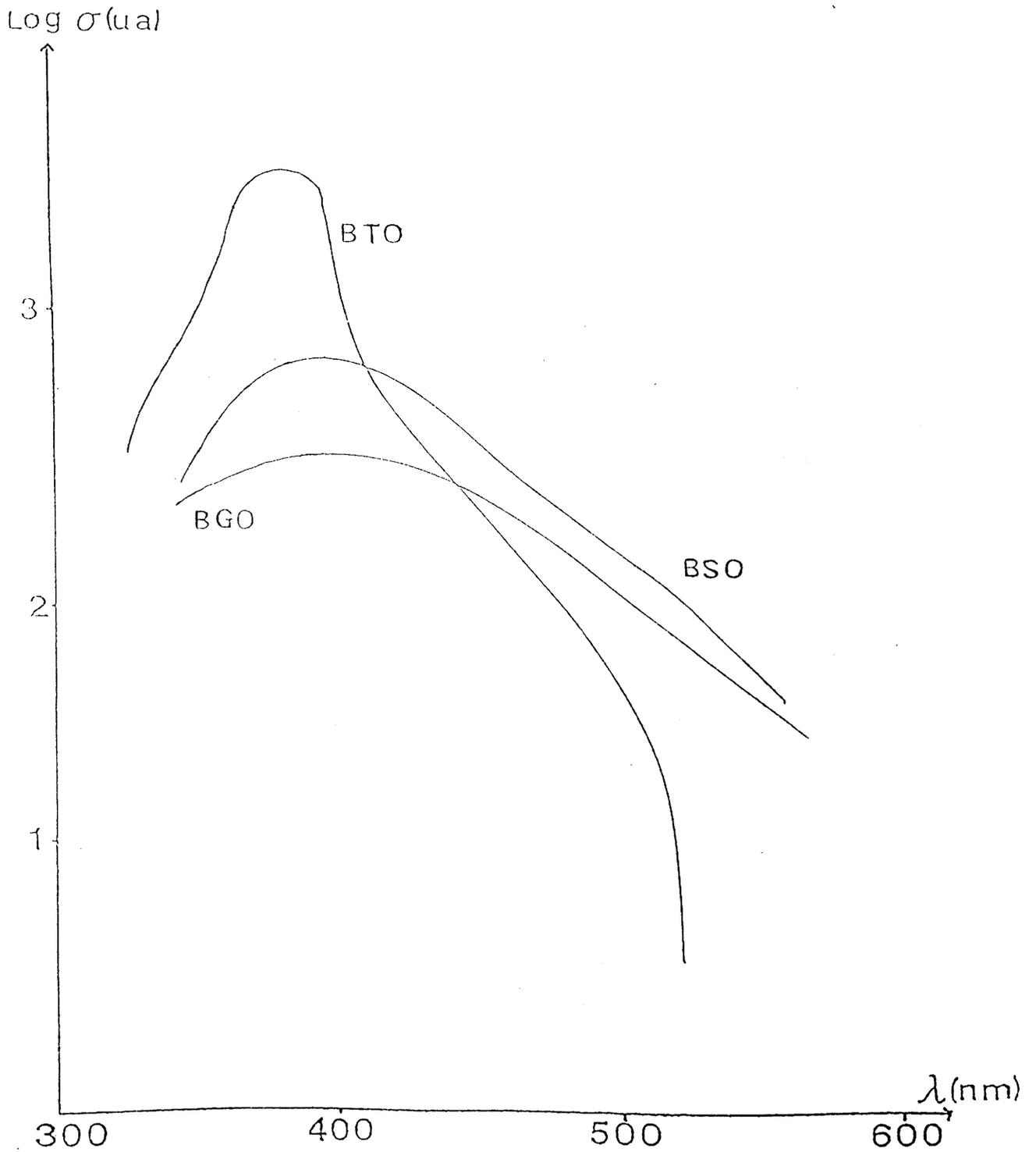


Fig. 6 - Spectres de photoconductivité de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde, à température ambiante (22, 33).

τ : temps de vie des photoporteurs avant repiégeage (s)

q : charge de l'électron (ou du trou) (C)

Un photocourant est induit par l'action d'un champ électrique extérieur E_0 , appliqué sur le cristal. Les charges libérées des niveaux pièges migrent dans la bande de conduction (ou bande de valence) par entraînement avec un champ électrique sur une longueur moyenne $L = \mu\tau E_0$.

Le tableau ci-dessous, présente les valeurs du produit $\mu\tau$ et le type de conduction que l'on observe dans BGO et BSO (20, 29 - 31).

Echantillon	Type de conduction	$\mu\tau$ (cm ² V ⁻¹)	Référence.
BSO	n	$8,5 \cdot 10^{-7}$	20
BSO	n	$5,2 \cdot 10^{-6}$	29
BSO	n	$1,4 \cdot 10^{-7}$	30
BGO	n	$1,2 \cdot 10^{-7}$	30
BGO	n	$1,7 \cdot 10^{-6}$	31

De nombreux auteurs (22, 24, 32 - 35) ont mesuré la photoconductivité de BGO, BSO et BTO en fonction de l'énergie des photons incidents (Fig. 6).

Le maximum de photocourant correspond à la transition directe bande de valence - bande de conduction. Dans le cas de BGO et BSO il est situé à 3,2 eV et à 3,25 eV pour BTO.

1-3.1.2 Le tenseur électrooptique

L'absence de centre de symétrie dans les phases de type sillénite permet l'existence d'un effet électrooptique de 1er ordre (effet Pockels). Cet effet a été étudié dans BGO et BSO par de nombreux auteurs (19, 30, 36-38).

La variation de l'indice de réfraction n_i en fonction du champ E_j est alors donnée par la relation tensorielle suivante (39, 40) :

$$\Delta \left(\frac{1}{n_i^2} \right) = r_{ij} E_j$$

$i = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

$j = 1, 2, 3$. j est relatif au repère orthonormé (O, x_1, y_1, z_1)

En raison des symétries cristallines dans BMO, les seuls coefficients non nuls du tenseur électrooptique r_{ij} sont $r_{41} = r_{52} = r_{63}$.

La valeur du coefficient électrooptique r_{41} a été mesurée par divers auteurs : $3,5 \text{ pm V}^{-1}$ pour BGO non dopé (24, 41, 42) ; $5,17 \text{ pm V}^{-1}$ pour BTO (32) et entre $3,5$ et 5 pm V^{-1} suivant les conditions expérimentales pour BSO (24, 36, 41, 43).

La détermination des indices de réfraction, sous champ, suivant chacun des axes pour diverses configurations est développée dans l'annexe I.

Remarque : il convient de tenir compte, dans le calcul du tenseur électrooptique, des contraintes ou des déformations induites par l'effet piézoélectrique inverse, à partir du moment où le cristal est soumis à un champ électrique.

1-3.1.3 La photoréfractivité (Fig. 7)

L'interférence de deux ondes planes I_1 et I_2 sur un cristal donne lieu à :

- une répartition spatiale d'intensité lumineuse de type sinusoïdal, le long de l'axe z (axe perpendiculaire aux franges) (Fig. 7) (36).

$$I(z) = I_0 (1 + m \cos Kz)$$

I_0 : intensité moyenne incidente

m : taux de modulation des franges créées par interférence : $m = \frac{2 \sqrt{I_1 I_2}}{I_1 + I_2}$

K : vecteur d'onde du réseau d'illumination : $|\vec{K}| = \frac{2\pi}{\Lambda}$

Λ : pas de ce même réseau

$$\Lambda = \frac{\lambda_0}{2 \sin \theta_0} \quad 2 \theta_0 \text{ étant l'angle entre les deux faisceaux incidents}$$

- une nouvelle distribution de charges (par effet photoconducteur).

Il y a polarisation du milieu et formation de doublets électroniques, ce qui se traduit par la création d'un champ de charges d'espace E_{sc} . Ce phénomène sera amplifié par la présence d'un champ électrique extérieur continu ou alternatif E_0 :

$$E(z) = E_0 + m \operatorname{Re} (E_{sc} e^{iKz})$$

$$E(z) = E_0 + m |E_{sc}| \cos (Kz + \Psi).$$

Ψ étant le déphasage entre le champ de charges d'espace et la figure d'illumination. Dans le cas d'un champ appliqué extérieur alternatif : $\Psi = \pi/2$.

Puisque les matériaux étudiés sont électrooptiques, un réseau d'indice de réfraction est créé, du fait de l'existence de E_{sc} . En configuration couplage, ce réseau se traduit par la relation : $\delta n = 1/2(r_{41} n_0^3 E(z))$

Les modèles mathématiques de Kukhtarev (46, 47) et de Stepanov (48), respectivement, pour un champ électrique appliqué, continu et alternatif permettent de prévoir, entre autre, l'amplitude finale du champ de charge d'espace photoinduit $E_1 = mE_{sc}$ lors de l'enregistrement d'un hologramme élémentaire de vecteur d'onde \vec{K} . Ils sont développés dans l'annexe II.

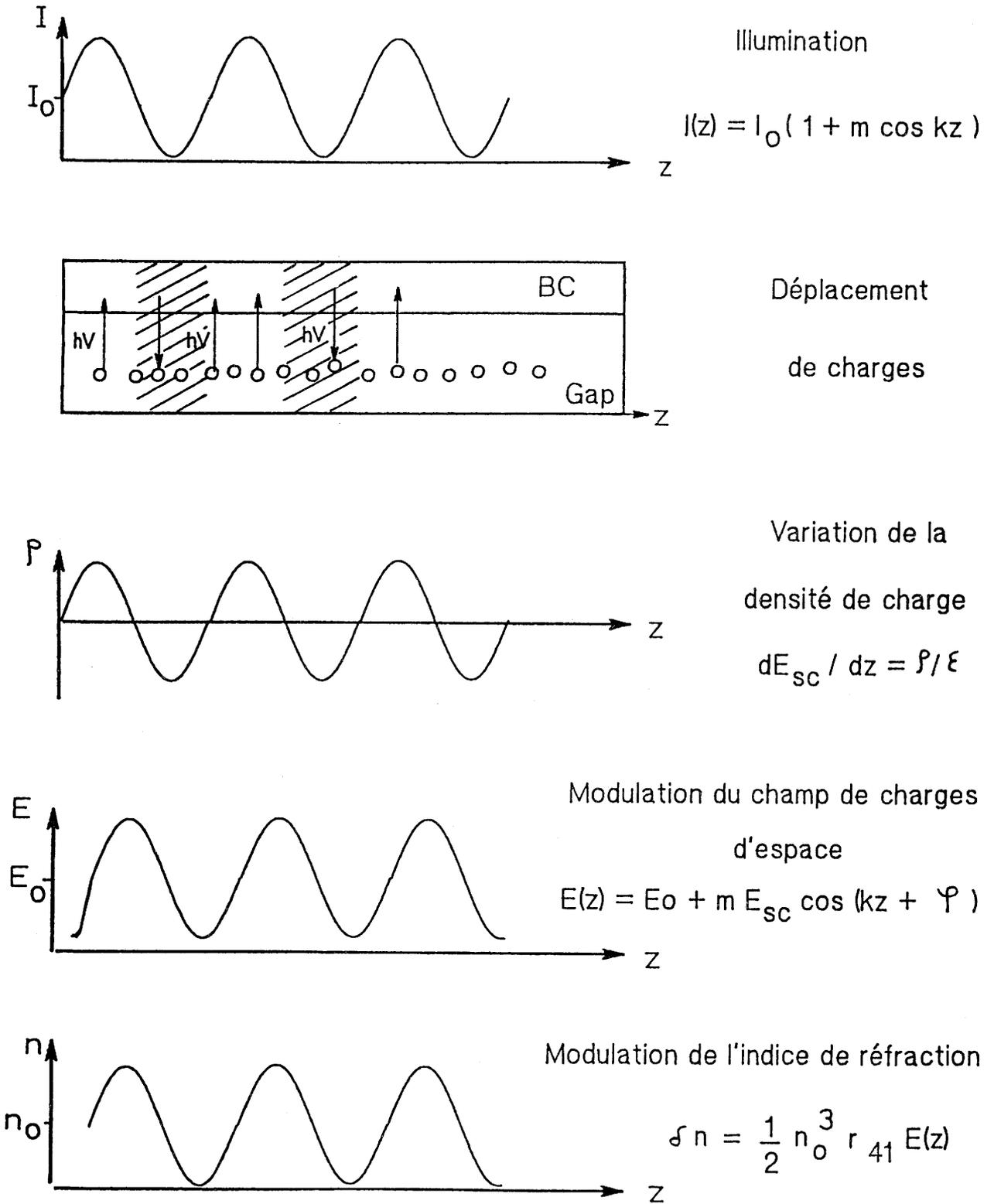


Fig. 7 - Principe de formation d'un réseau photoréfractif

I-3.2 Modèle de transfert de charges

Peltier et Micheron (41) ont proposé dans les années 70 un diagramme des niveaux d'énergie situés dans la bande interdite (Fig. 8).

Aldrich et al (24), par des mesures d'absorption et de photoconductivité ont mis en évidence un centre d'absorption A situé à 2,6 eV en dessous de la bande de conduction, et un niveau B à 2,25 eV ou 1,3 eV lorsqu'il est occupé, soit par un électron, soit par un trou. Ce niveau B joue le rôle de centre piège dans le processus de transfert de charge. Cette suggestion a pour origine les résultats obtenus par Lauer (50) qui a détecté à 80 K une bande de photoémission autour de 1,3 eV correspondant à une bande d'excitation centrée à 2,25 eV.

I.3.3. Caractéristiques de l'effet photoréfractif

La description de l'effet photoréfractif permet de mettre en évidence quelques caractéristiques du phénomène :

- Il est **sensible à l'énergie reçue** et non à l'intensité ; des lasers continus et de faible puissance peuvent être utilisés pour les applications optiques.
- Il est **non local** ; des mesures de couplage d'onde sont donc possibles.
- Les matériaux possèdent un **effet mémoire**. Dans l'obscurité, la distribution de charge est gelée et le réseau persiste.
- L'effet photoréfractif est **entièrement réversible** ; une illumination uniforme du cristal efface tout réseau inscrit.

Ces caractéristiques sont à l'origine de nombreuses applications.

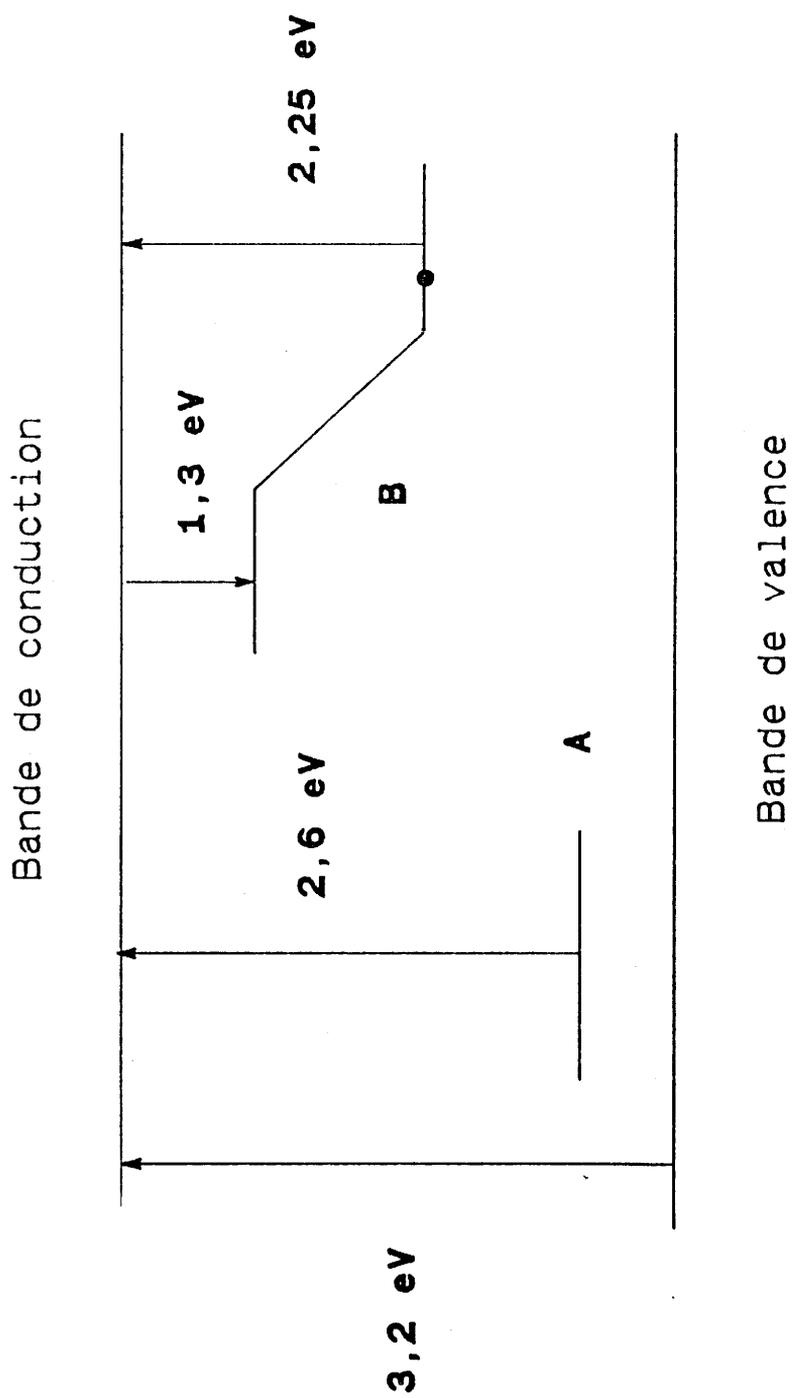


Fig. 8 - Modèle de transfert de charge dans BGO d'après Peltier et Micheron (41).

Nous nous contenterons ici de les citer, leur description ayant été largement développée par ailleurs à plusieurs reprises (3, 4).

- Mémoires optiques.
- Contrôle non destructif des matériaux holographiques en temps réel.
- Conjugaison de phase.
- Commutation optique bidimensionnelle.
- Reconnaissance de phonèmes.

CHAPITRE II

LA CRISTALLOGENESE

BGO, qu'il soit pur ou dopé, peut s'obtenir sous forme monocristalline par la méthode de Czochralski, dite de tirage, car il présente une fusion congruente à une température relativement basse (930 °C) et aucune transition de phase entre le point de fusion et la température ambiante.

J.M. Bassat (3) et F. Marsaud (4) ont longuement développé les conditions expérimentales et la méthodologie de cette méthode. Nous ne présenterons ici, que les principales caractéristiques.

II.1. PRINCIPE DE LA CROISSANCE CZOCHRALSKI

Cette méthode met en jeu un équilibre solide-liquide. A partir d'un bain fondu et après un amorçage "artificiel" au moyen d'un germe monocristallin et orienté, mis en contact avec le liquide, la croissance s'effectue grâce à la combinaison de la vitesse de translation et de la vitesse de rotation (pour une bonne homogénéisation chimique et thermique au niveau de l'interface solide-liquide). La vitesse de croissance représente la vitesse de translation corrigée en fonction de l'abaissement du bain fondu. Le troisième paramètre -gradient de température- permet de contrôler la cristallisation et la forme de cet interface solide-liquide.

La figure 9 représente le four deux zones, développé au Laboratoire de Chimie du Solide, et utilisé pour l'obtention de nos monocristaux.

L'ensemble de tirage, de type TS 20300 LPAI, possède deux moteurs indépendants : un pour la rotation du porte germe (0 à 30 tr min⁻¹), et l'autre pour sa translation (0 à 15 mm h⁻¹). La programmation en vitesses et en températures a été couplée à un système de contrôle par pesée, intégré à la tête de tirage. L'ensemble est dirigé par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur SILEX 481 126.

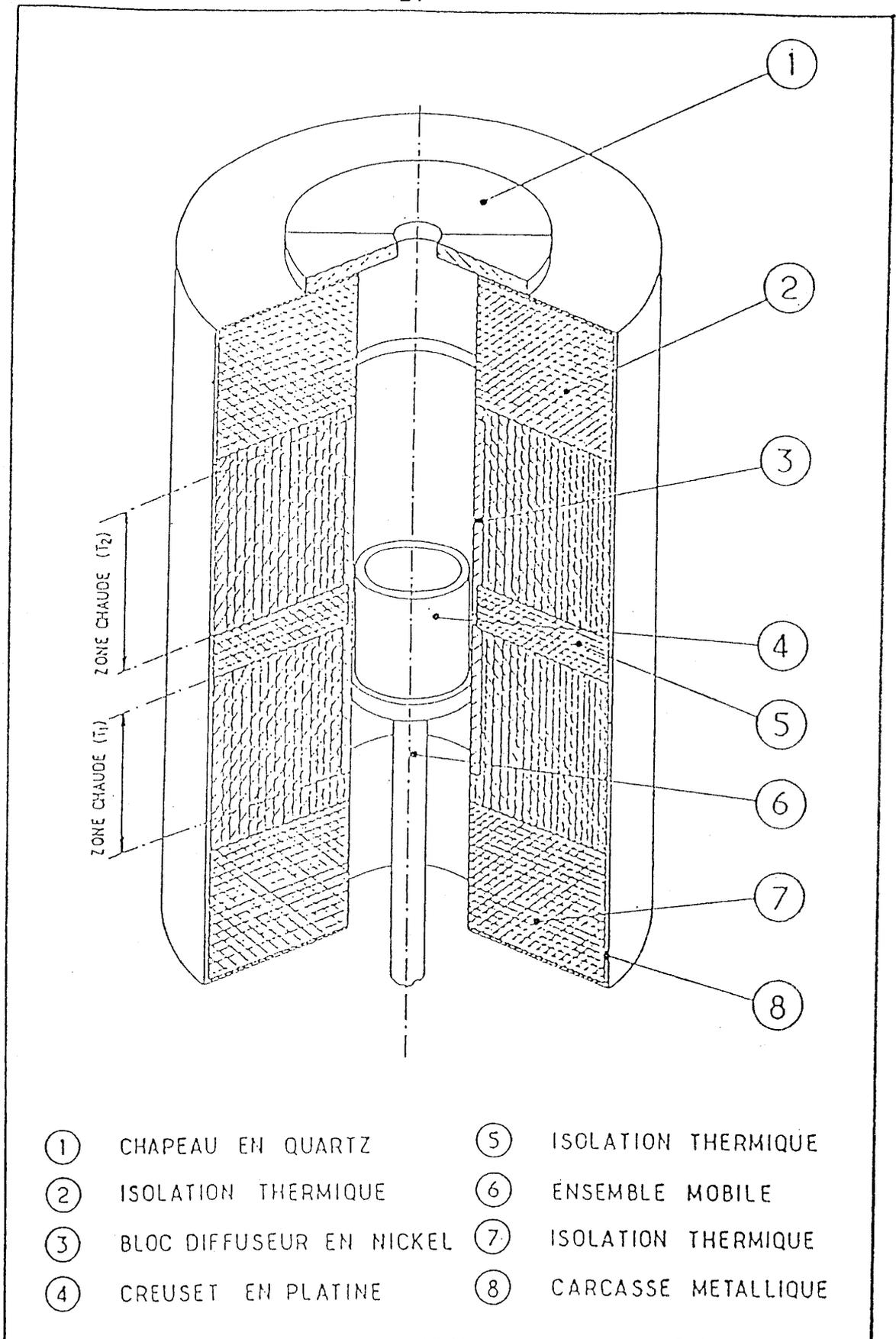


Fig. 9 - Schéma du four 2 zones utilisé pour la croissance cristalline.

II.1.1. Le gradient de température

La modélisation thermique réalisée par J.M. BASSAT (3) et les résultats expérimentaux obtenus, nous permettent de contrôler parfaitement les différentes températures afin d'éviter les inclusions et/ou la formation de bulles dans le cristal. Le concept du four nous permet de nous adapter aux spécifications de croissance des divers BGO purs et dopés.

II.1.2. La vitesse de croissance

Trois effets limitent la vitesse de croissance :

- la chaleur latente de solidification qui doit être dissipée
- la ségrégation des impuretés actives ou non dans le liquide
- le danger de fissuration dû à des contraintes thermiques.

Par ailleurs, Brice et al. (51) ont montré que la vitesse de croissance maximale était inversement proportionnelle à la racine carrée du rayon du cristal.

La vitesse de croissance utilisée pour nos échantillons varie entre 1,5 et 3 mm h⁻¹ pour des diamètres compris entre 15 et 35 mm.

II.1.3. La vitesse de rotation

La forme de l'interface solide-liquide est un paramètre essentiel pour la qualité optique des cristaux. Ceci a été confirmé par de nombreux auteurs (51-54). Un compromis doit avoir lieu entre la vitesse de rotation, la hauteur du liquide dans le creuset, les diamètres du cristal et du creuset, et les paramètres physico-chimiques du matériau, pour éviter le facettage et maintenir l'interface plane.

La vitesse de rotation se situe entre 5 et 25 tr min⁻¹.

II.1.4. Le système de tirage automatique

Ce système de contrôle par pesée, mis au point par le Laboratoire de Physique Appliquée Industrie de Grenoble, permet de programmer :

- les deux températures du four
- le profil du cristal (en tirage automatique) ; nous disposons pour cela de dix sections caractérisées par leur hauteur et leur diamètre (Fig. 10)

1-6 : Epaulement (S)

6-7 : Corps (B)

7-10 : Bas (E)

- les vitesses de rotation et de croissance du cristal.

Nous avons la possibilité de faire varier la vitesse de rotation dans les parties (S) et (B).

Enfin, un contrôle de la croissance du cristal par actions PID (Proportionnel Integral Derive) a lieu sur la consigne affichée des régulateurs de températures.

Le principe en est le suivant : la mesure de masse M_C du cristal est comparée à la masse M_p programmée. Afin de minimiser l'écart entre ces deux grandeurs, la consigne de réglage des températures est modifiée.

Un affichage toutes les onze secondes des différences de masse et de température permet de visualiser ces paramètres et de déterminer les conditions optimales de croissance (4).

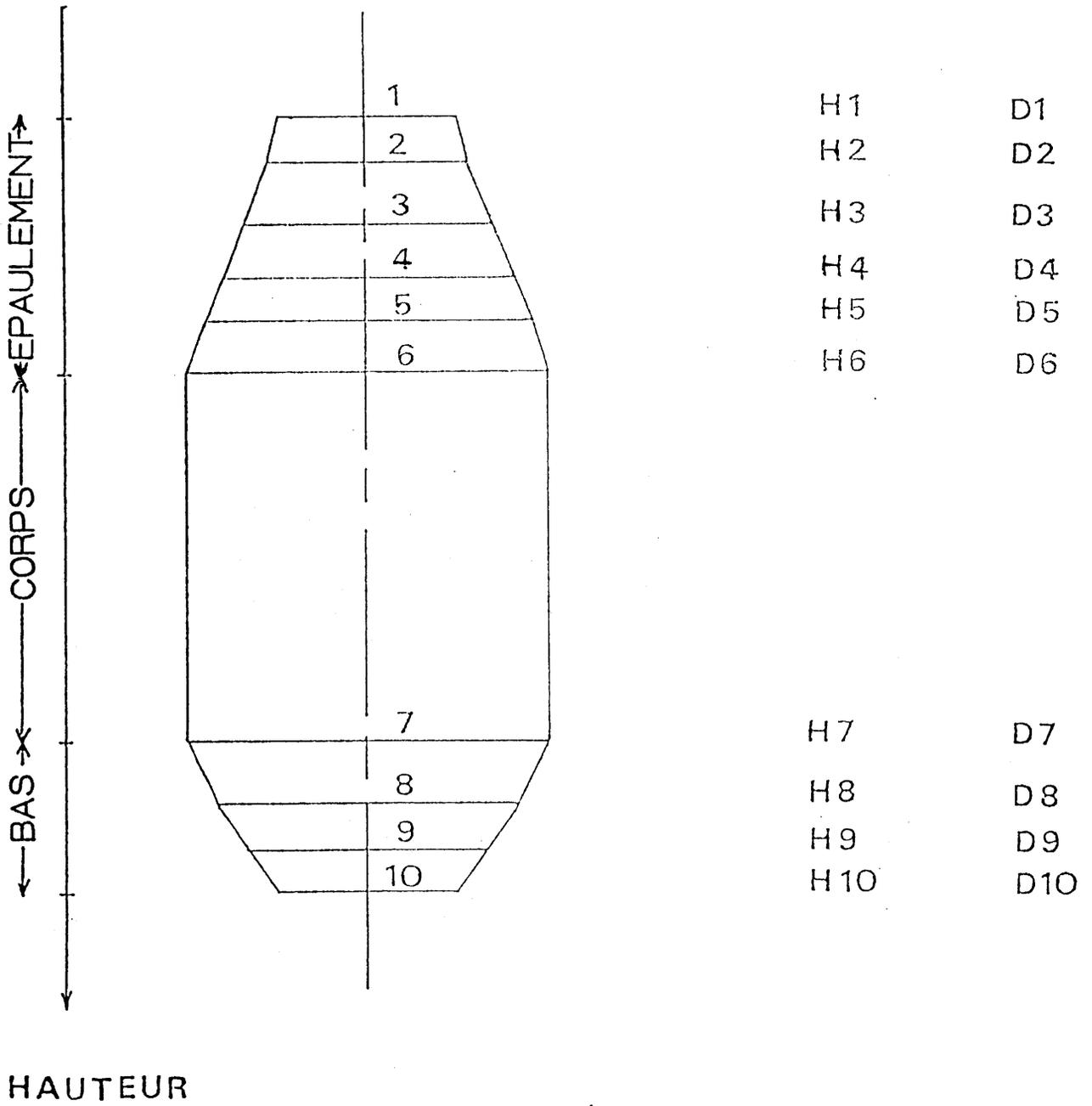


Fig. 10 - Profil du cristal.

II.2. PREPARATION DU MATERIAU

II.2.1. Préparation des composés sous forme pulvérulente

Les matériaux de départ $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ et GeO_2 de pureté 6N (Johnson Matthey ou CEN Cadarache) sont mélangés en proportions stoechiométriques (6:1) et homogénéisés par mise en suspension dans le diéthyle oxyde, dans un flacon en polyéthylène contenant des billes d'agate. Le flacon est ensuite animé d'un mouvement rotatif horizontal jusqu'à évaporation complète du solvant. La synthèse est réalisée par chauffage à l'air à 870 °C pendant une douzaine d'heures dans le creuset en platine. Le produit est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante.

II.2.2. Croissance du matériau

Dans le premier paragraphe, nous avons rappelé les conditions optimales de croissance (températures et vitesses) affinées grâce à l'association de la modélisation et des tests expérimentaux. Elles nous permettent d'obtenir des monocristaux faiblement contraints et d'une grande homogénéité chimique.

L'orientation du germe joue également un rôle sur la forme d'équilibre de l'interface, les facettes dominantes sont les plans cristallographiques (100), il sera extrêmement difficile de maintenir la symétrie $[111]$ par exemple, tout au long du cristal, en raison de la compétition entre la rotation et le gradient thermique radial qui modifie la forme extérieure (Fig. 11).

La croissance suivant la direction $[110]$ nous permet d'obtenir directement le cristal en configuration "couplage" ((110) , $(\bar{1}10)$ et (001)). Selon la direction $[001]$ si la forme de l'interface de croissance est plus facile à contrôler, en contre partie, la découpe en configuration couplage produit beaucoup de pertes.

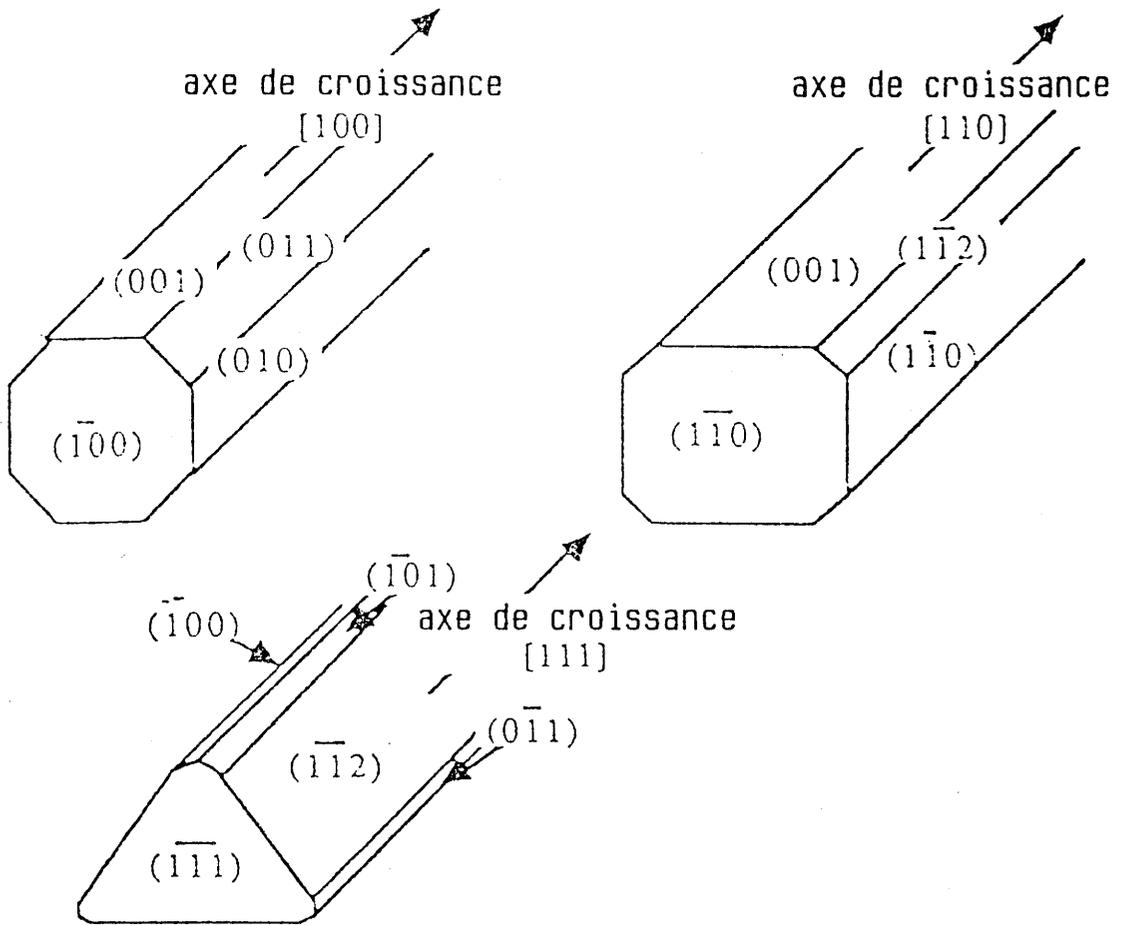


Fig. 11 - Orientations du germe de BGO et facettes de croissance du cristal.

II.3 DOPAGE

II-3.1 Objectifs et mécanisme de dopage

Comme nous l'avons vu, l'effet photoréfractif est dû à la présence de niveaux d'énergie situés dans la bande interdite.

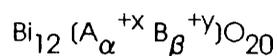
Le modèle développé par Kukhtarev (46, 47) montre clairement que la valeur de $E(z)$ est proportionnelle à celle de N_A (concentration des niveaux accepteurs occupés par un électron). Nous avons voulu, dans un souci d'optimisation des performances du matériau, étudier deux paramètres :

- détermination de la nature exacte des niveaux responsables de l'effet photoréfractif
- possibilités d'accroissement de la valeur de N_A .

Ces deux objectifs nous ont conduit à doper nos matériaux, dans le but de nous renseigner sur :

- La nature des niveaux d'énergie, par les modifications que leur substitution crée sur la concentration en $\text{Bi}^{(\text{III})}$ et $\text{Ge}^{(\text{IV})}$.
- Leur propre influence sur les propriétés du matériau (accroissement ou non de la valeur de N_A).

Pour ce, nous nous sommes appuyés sur le modèle de Devalette et al (55), qui ont proposé un mécanisme général de formation des sillénites basé sur une substitution couplée du cation contenu dans le site de coordination tétraédrique formulée de la manière suivante :



$$\text{avec : } x\alpha + y\beta = 4$$

$$\alpha + \beta = 1$$

Nous avons tenu compte, lors du mélange réactionnel de départ, du fait que la substitution d'un élément de degré d'oxydation (III) ou (II) conduisait à une oxydation d'une partie du bismuth trivalent de départ en bismuth pentavalent afin de conserver la neutralité électrique imposée par la stoechiométrie.

Une vérification systématique du caractère monophasé (phase de type sillénite) est effectuée à l'aide de spectres Guinier de diffraction X.

II-3.2. Choix des dopants

Nous avons procédé à différents dopages de BGO (fer, fer + vanadium, chrome, cuivre, aluminium, néodyme et bismuth).

L'effet photochromique produit par certains éléments de transition tels que le fer, le cobalt ou le chrome, peut introduire des applications intéressantes en ce qui concerne le stockage d'information (56).

La présence de vanadium (V) facilite l'incorporation du fer (III) dans la matrice, les 2 cations se localisant en site tétraédrique (57, 58).

Le dopage par du $\text{Bi}^{(V)}$ dans ce même site avait pour objectif d'accroître la concentration de lacunes en germanium.

Les terres rares ont tendance à se substituer au bismuth trivalent. Notre objectif, en choisissant le néodyme comme élément dopant était d'augmenter le signal par un effet laser (59, 60).

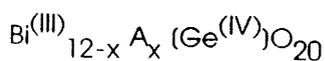
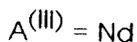
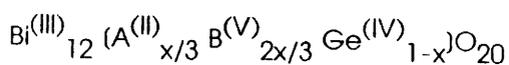
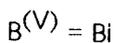
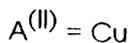
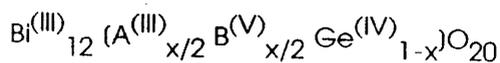
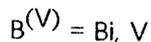
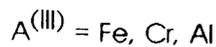
L'incorporation d'aluminium fait apparaître un blanchiment du cristal (22, 23) qui

peut expliquer la nature du niveau responsable de l'absorption dans le bleu-violet.

La substitution du cuivre donne une coloration du cristal plus soutenue dans le rouge et une distorsion du réseau par effet Jahn Teller devrait modifier sensiblement l'absorption et les propriétés photoréfractives.

Les oxydes de départ Fe_2O_3 , V_2O_5 , Cr_2O_3 sont de pureté 6N (grade 1) (Johnson Matthey Chemicals). Les oxydes Nd_2O_3 et CuO (pureté 5N) sont des produits Cerac.

Les dopants sont introduits dans le mélange initial suivant le mécanisme de substitution couplée :



II.4. CRISTALLOGENESE DE BTO

Au vu de ces propriétés physiques (Cf chapitre I), BTO est plus sensible que BGO et BSO pour des applications optiques, c'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à son obtention sous forme de monocristaux.

La méthode de croissance utilisée du fait de la fusion non congruente du matériau,

est le TSSG (Top Seeding Solution Growth).

C'est un compromis entre la méthode de flux (diffusion de soluté à travers un solvant vers le point le plus froid) et le tirage Czochralski (61, 62). Cette technique est communément employée pour l'obtention de monocristaux de type $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (63, 64) et de BaTiO_3 .

II.4.1. Le diagramme de phase

D'après le diagramme de phase (Fig. 12) établi par Bruton (10), pour obtenir un monocristal de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$, la solution de départ doit contenir entre 2 et 12 % mole de TiO_2 et 98 à 88 % mole de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$.

Des mesures par ATD (Fig. 13) nous ont permis de confirmer la présence de BTO dans le matériau après fusion ($T_f = 860\text{ }^\circ\text{C}$) dans un excès de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$.

II.4.2. Principe de la technique TSSG

La solution contenant BTO et l'excès de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ est chauffée juste au-dessus de la température du liquidus. Un refroidissement contrôlé et localisé permet la croissance de BTO par diffusion des espèces actives dans le liquide sursaturé, soit sur un fil de platine (par nucléation spontanée), soit sur un germe orienté $[001]$.

Du fait de la différence de composition chimique entre le liquide et le solide, les paramètres de croissance sont très différents de ceux de BGO. Les domaines de refroidissement et de vitesse de croissance sont respectivement entre $0,2$ et $0,8\text{ }^\circ\text{C h}^{-1}$ et $0,1$ à $0,5\text{ mm h}^{-1}$ pour une vitesse de rotation de l'ordre de 5 à 10 tr min^{-1} .

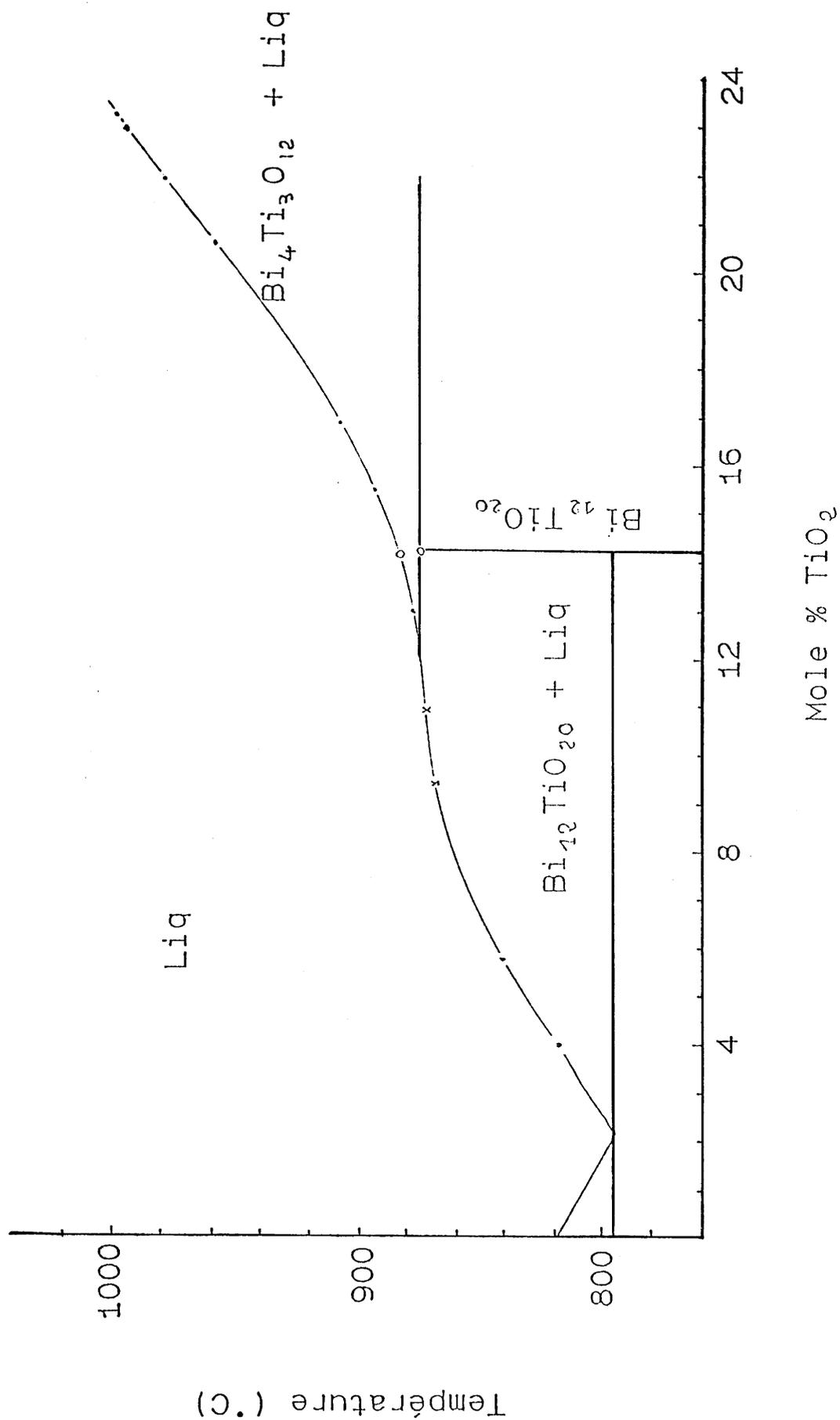
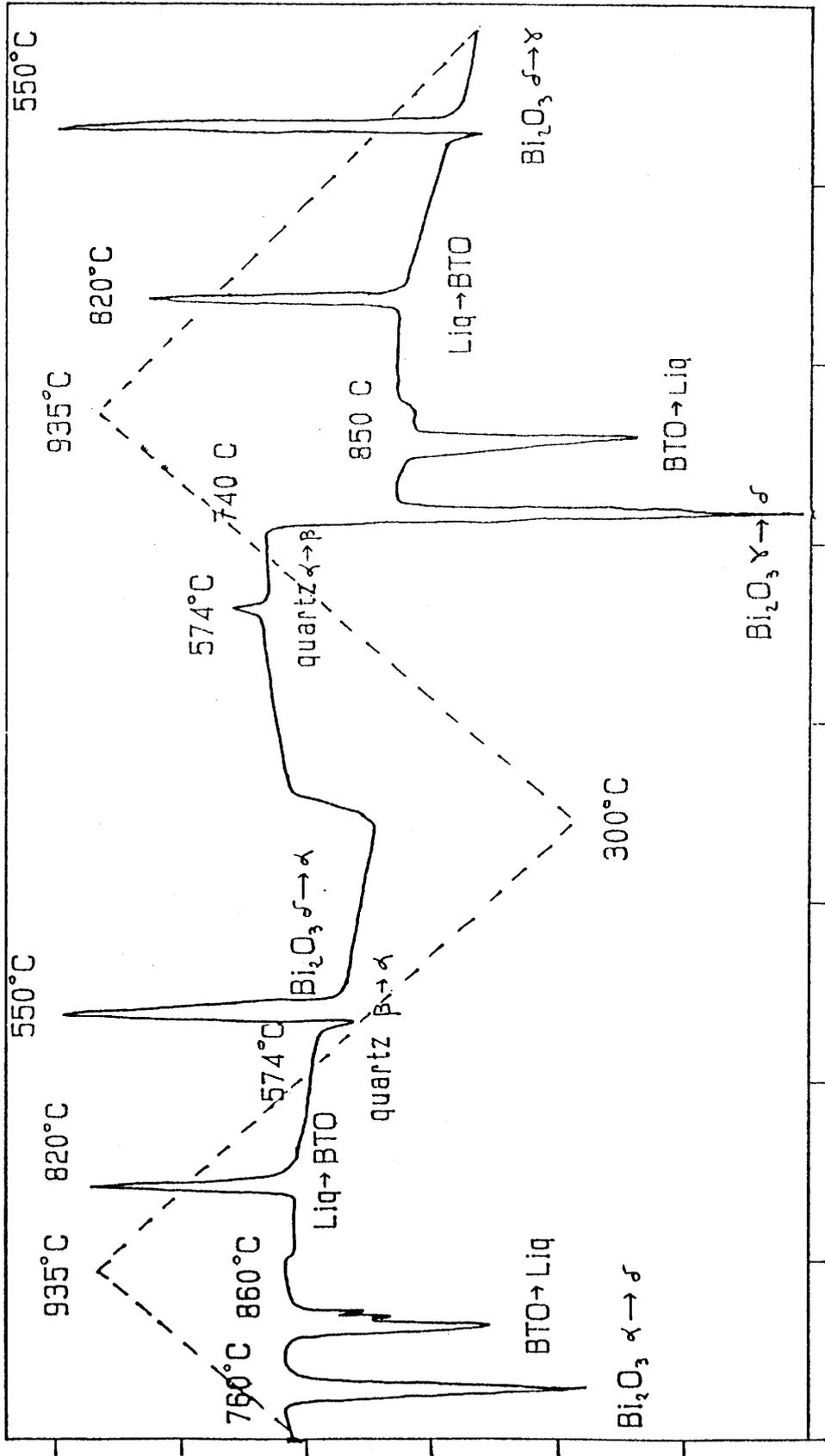


Fig. 12 - Diagramme de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$, mesuré par thermobalance, ATD et expériences de croissance de cristaux (10).



--- Température — ΔT

Fig. 13 - Courbe A.T.D obtenue pour le système Bi_2O_3 (90 %) - TiO_2 (10 %).

CHAPITRE III

ANALYSES

La caractérisation de nos matériaux, a été entreprise dans le but de connaître avec le maximum de précision, la composition chimique des monocristaux purs et dopés.

Par analogie avec les mesures physiques et optiques, nous pourrions ainsi connaître la signature des centres actifs de l'effet photoréfractif : concentration, degrés d'oxydation et localisation des dopants dans la matrice.

III.1. LA DIFFRACTION X

Une étude d'Abrahams et al. (16), attribue comme paramètre de maille à BGO, la valeur de 10.145 Å. Celui de BTO varie entre 10.176 et 10.188 Å suivant les auteurs (7, 12, 15). A partir des valeurs moyennées de 3 spectres Debye Scherrer, nous attribuons à BTO le paramètre $a = (10.180 \pm 0.001)\text{Å}$.

Cette méthode de caractérisation nous a permis, en outre, d'étudier l'évolution du paramètre de maille de nos cristaux suivant leur dopage et la position de l'échantillon dans le cristal. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1 et nous incitent à plusieurs remarques :

- Le paramètre de maille des BGO non dopés ou dopés Fe ou Fe,V est proche de la valeur bibliographique sur toute la longueur du cristal.
- Dans le cas d'un dopage par du bismuth ou du cuivre, on note la présence de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ dans le reste du creuset après tirage, et un accroissement non négligeable du paramètre a par rapport à celui de BGO non dopé.

Nous observons également pour BGO dopé Al, un accroissement de a sans $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ dans le reste du creuset.

Nom du cristal	Dopant introduit	Paramètre de maille ($\pm 0.001 \text{ \AA}$)			Particularités
		Haut	Bas	Creuset	
50	Non dopé	10,146	10,146	10,148	
59	Non dopé	10,145	10,147	10,150	
65	Non dopé	10,146	10,141	10,146	
54	Bi (4%)	10,148	10,150	10,147	$\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$
56	Cu (3.3%)	10,144	10,149	10,186	$\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$
58	Cu (1.6%)	10,149	10,149	10,150	$\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$
64	Cu (1.6%)	10,150	10,148	10,149	$\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$
70	Cu (3.3%)	10,147	10,152	10,152	$\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$
57	Cr (1‰)	10,150	10,149	10,149	
68	Al (2%)	10,145	10,149	10,151	
66	Fe,V (2‰)	10,144			
75	Fe (5‰)	10,147	10,147		
52	Nd (5%) Fe,V (4‰)	10,146	10,150	10,146	

Tableau 1 : Paramètre de maille des BGO dopés et non dopés

Le peu de différence entre le paramètre de maille de BGO dopé fer ou fer-vanadium, et celui de BGO non dopé, est certainement lié à la faible quantité de dopant insérée dans le matériau.

Il semble que la substitution du cuivre et du bismuth dans le cristal, soit très limitée.

Les valeurs obtenues pour BGO:Cr et BGO:Al signifient que le coefficient de ségrégation de l'élément est supérieur à 1 pour le chrome et inférieur à l'unité pour l'aluminium.

III.2. LA SONDE PIXE

III.2.1 Principe de l'analyse PIXE

L'analyse par sonde PIXE consiste à exploiter les spectres de fluorescence X émis par une cible soumise à un flux de protons accélérés à une énergie de 2,5 MeV. Cette interaction conduit à la création de lacunes électroniques dans les couches profondes (K ou L) des atomes. Cette forme ionisée est instable et un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune, donnant ainsi naissance à des transitions radiatives (émission X de fluorescence) caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon (65).

Un détecteur recueille l'ensemble des photons émis par la cible ; il est associé à un ordinateur qui enregistre les spectres d'émission X, et calcule pour chaque raie obtenue la surface proportionnelle à la concentration de l'élément analysé et l'incertitude qui lui est liée. L'étalonnage des pics est obtenu à l'aide, soit de cibles étalons (micromatter), soit d'une poudre de $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ frittée.

III.2.2 Intérêt de cette méthode

L'analyse par sonde PIXE possède divers avantages par rapport aux analyses chimiques classiques :

- elle ne nécessite pas de mise en solution avec risque de formation d'un composé volatil,
- elle est non destructive, sensible et rapide,
- des absorbants, composés de fines feuilles de carbone, situés entre l'échantillon et le détecteur, permettent de s'affranchir du rayonnement de Bremstrahlung présent aux basses énergies.

III.2.3 Préparation des échantillons

Le produit à analyser provient de prélèvements effectués en diverses parties du cristal. Il est broyé dans un mortier d'agate puis tamisé (les diamètres des tamis correspondent à 40 et 200 μm).

La poudre obtenue est mélangée à quelques gouttes d'une solution contenant 3 g de formvar dilué dans 200 cc de chloroforme.

Le mélange est alors déposé sur une lame de verre (ayant subi un traitement préalable), puis séché à chaud.

Le film résultant est décollé de la lame par immersion dans l'eau distillée, il est ensuite récupéré puis fixé sur le porte échantillon.

III.2.4 Résultats et interprétation

Nous avons tout d'abord utilisé des cibles étalons de bismuth et germanium purs. Les spectres de fluorescences sont présentés figure 14.

Le rapport des surfaces des raies L_{α} pour Bi et K_{α} pour Ge, nous permet d'accéder au rapport atomique Bi/Ge de nos échantillons (Fig. 15).

Cependant, une variation non négligeable du rapport de surface de ces étalons nous a conduit à remettre en cause leur stabilité :

- soit par altération à l'air
- soit par altération par le faisceau

Une poudre de composition théorique $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ et nominale pure, a été frittée. Cet échantillon utilisé comme étalon, ne nous a pas permis d'obtenir les résultats escomptés et reproductibles, sans doute en raison d'un manque d'homogénéité à l'échelle du faisceau.

Toutefois, les échantillons de cristaux broyés présentent toujours des résultats cohérents entre eux. La fiabilité de la méthode n'est donc pas à remettre en cause.

Afin d'entreprendre une étude comparative des rapports Bi/Ge des échantillons provenant de divers emplacements dans le cristal, nous avons utilisé une valeur moyenne du rapport des surfaces de Bi et Ge des cibles étalons. Son incertitude ne sera pas prise en compte puisque nous nous contenterons de discuter sur des valeurs relatives.

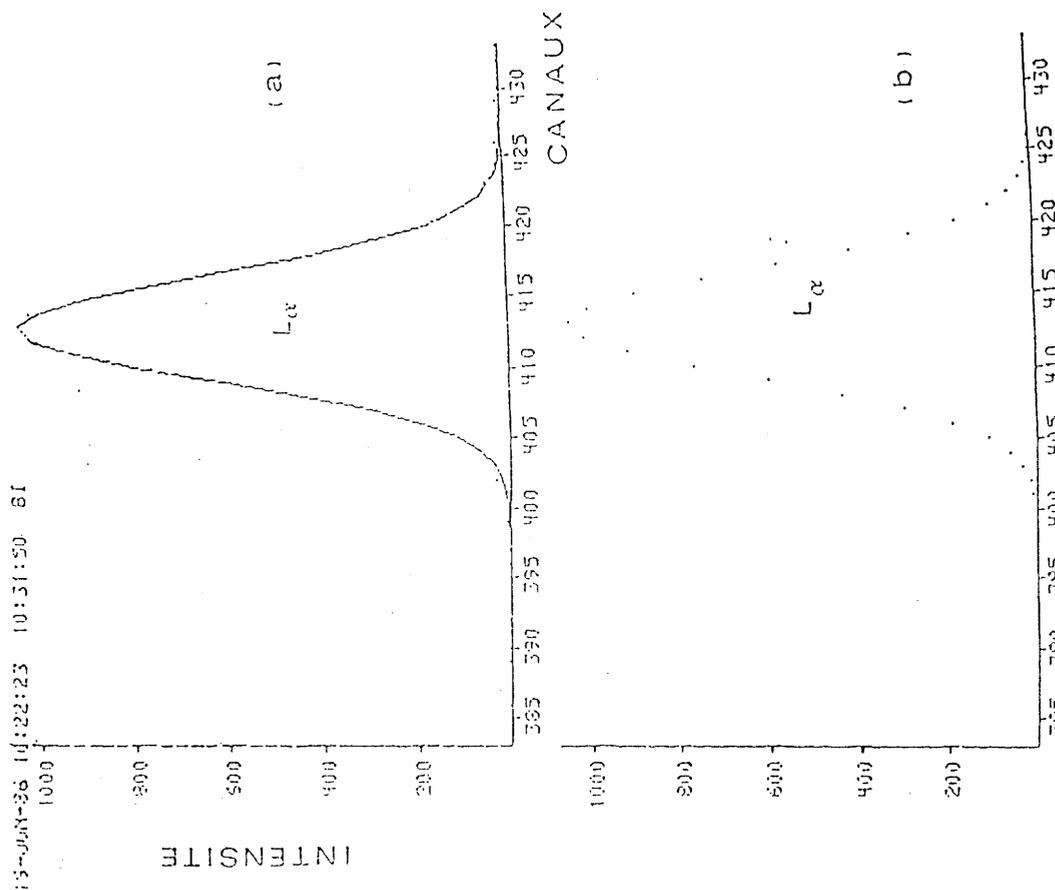


Fig. 14 b) - Spectres de l'émission X de l'étalon bismuth.

a) Spectre enregistré

b) Spectre déconvolué

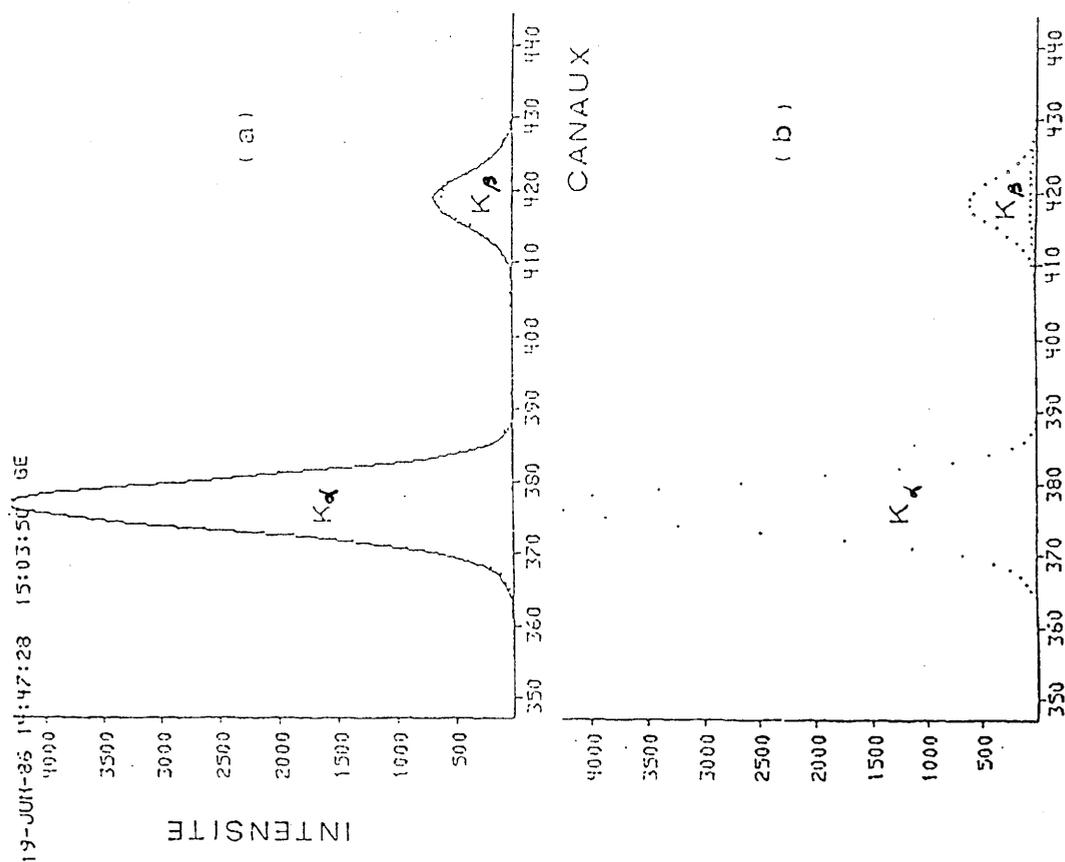


Fig. 14 a) - Spectres de l'émission X de l'étalon germanium.

a) Spectre enregistré

b) Spectre déconvolué

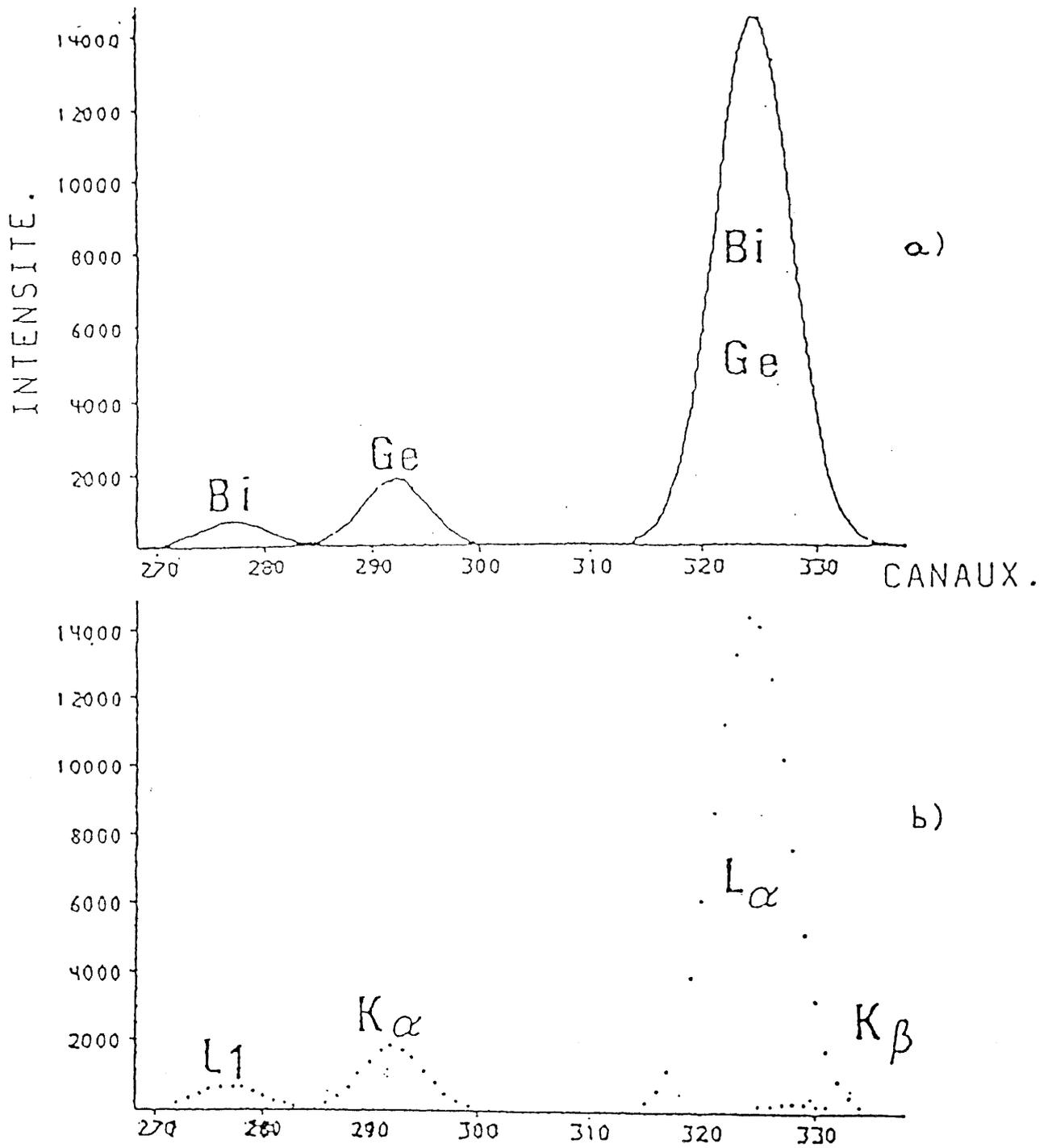


Fig. 15 - Spectres d'émission d'un cristal de BGO

a) Spectre enregistré

b) Spectre déconvolué.

Les résultats sont présentés au tableau 2.

*** Cristal de BGO non dopé**

Une évolution du rapport Bi/Ge de haut en bas du cristal, indique qu'il y a un léger accroissement du déficit en atomes de germanium au cours de la croissance avec une insertion plus importante d'atomes de bismuth.

*** Cristal de BGO dopé chrome**

Contrairement au BGO non dopé, le rapport Bi/Ge décroît de haut en bas du cristal, cela confirme que la valeur du coefficient de ségrégation du chrome par rapport à la matrice est supérieure à 1.

*** Cristal de BGO dopé fer, ou fer-vanadium**

Les mesures ne nous donnent pas suffisamment d'indications sur l'incorporation du fer dans le matériau.

*** Cristal de BGO dopé bismuth**

Pour une valeur théorique de 12,7, nous observons un rapport Bi/Ge de 12,6. Cela semble tout à fait cohérent, compte tenu des incertitudes liées aux étalons. Cependant, la valeur de 16 mesurée dans le reste du creuset et après tirage, indique que l'on a dépassé la limite de solubilité du bismuth dans la maille cristalline.

Les résultats sont en parfait accord avec ceux obtenus par diffraction X, où nous observons des raies de $\text{Bi}_2\text{O}_3\alpha$ dans les échantillons issus du reste du creuset.

*** Cristal dopé cuivre**

Pour le cristal référence 56, si le rapport théorique Bi/Ge est égal à 14,3 (valeur que l'on retrouve dans le reste du creuset après tirage), il est expérimentalement de 12 dans les divers échantillons. Ces valeurs nous ont permis de supposer que l'incorporation du cuivre dans la structure était inexistante, mais des résultats infirment cette remarque :

Nom du cristal	Dopage	Rapport théorique Bi/Ge	Rapport expérimental Bi/Ge
C 50 H	Néant	12	$12,2 \pm 0,2$
C 50 M	"	"	$12,5 \pm 0,1$
C 50 B	"	"	$12,6 \pm 0,3$
C 50 C	"	"	$12,8 \pm 0,3$
C 54 H	Bi	12,7	$12,3 \pm 0,3$
C 54 M	"	"	$12,6 \pm 0,1$
C 54 B	"	"	$12,6 \pm 0,1$
C 54 C	"	"	$16,3 \pm 0,3$
C 56 H	Cu	14,3	$12,3 \pm 0,3$
C 56 M	"	"	$12,4 \pm 0,3$
C 56 B	"	"	$12,2 \pm 0,6$
C 56 C	"	"	$14,8 \pm 0,4$
C 57 H	Cr	12,01	$12,6 \pm 0,2$
C 57 B	"	"	$12,1 \pm 0,4$
C 57 C	"	"	$12,0 \pm 0,2$
C 58 H	Cu	12,6	$12,4 \pm 0,1$
C 58 B	"	"	$12,5 \pm 0,1$
C 58 C	"	"	$12,8 \pm 0,1$
C 71 H	Fe,V	12,05	$12,0 \pm 0,2$
C 71 M	"	"	$12,2 \pm 0,2$
C 71 B	"	"	$11,9 \pm 0,3$
C 75 H	Fe	12,1	$12,0 \pm 0,2$
C 75 B	"	"	$12,1 \pm 0,2$

H, M, B : Haut, milieu et bas du cristal respectivement
C : Reste du creuset après croissance

Tableau 2 : Résultats obtenus par analyse PIXE sur divers cristaux de BGO dopés et non dopés

- on note un changement de coloration du cristal

- la présence du cuivre a été détectée par sonde PIXE, même si l'intensité du pic est trop faible pour qu'une étude quantitative puisse avoir lieu.

Par conséquent, la faible insertion du cuivre dans la matrice est liée à une valeur du coefficient de ségrégation du cuivre par rapport à la matrice, très inférieure à 1.

Pour connaître plus précisément la concentration des impuretés actives insérées dans le matériau, nous avons entrepris des mesures en absorption atomique et en RPE.

III.3. L'ABSORPTION ATOMIQUE

III.3.1 Principe

Un faisceau parallèle (collimaté) de lumière sensiblement monochromatique (raie d'émission d'une cathode creuse de l'élément à doser) traverse une flamme (acétylène/air ou acétylène/protoxyde d'azote), dans laquelle la solution est introduite sous forme de brouillard. Le faisceau incident est absorbé par la vapeur atomique produite par la flamme (règle de Kirchhoff), proportionnellement au nombre N d'atomes neutres de l'élément présent par unité de volume dans la flamme. Le détecteur est un milliampèremètre à courant alternatif.

Pour faire abstraction des paramètres de l'appareil, des solutions de concentration connue tiennent lieu d'étalons.

L'utilisation d'un spectromètre à double faisceau, permet de compenser automatiquement les variations de l'intensité de la source (66).

III.3.2 Résultats

Cette méthode nous permet de déterminer la concentration de Al et de Cu dans des échantillons de masse connue, prélevés en différents emplacements du cristal (tableau 3), et sont mis en solution dans de l'acide chlorhydrique dilué (pH = 0,7) et chaud.

* BGO dopé cuivre

Le coefficient de ségrégation a été mesuré sur des monocristaux obtenus à partir de deux bains de composition différente.

Dans tous les cas, la valeur obtenue est de $k_{\text{Cu}} = (6,5 \pm 0,5)10^{-2}$: valeur adimensionnelle et indépendante de la concentration initiale en cuivre dans le bain.

A la lumière de ces résultats, il semble difficile d'augmenter la concentration de Cu dans la maille cristalline sans augmenter les inclusions.

* BGO dopé aluminium

Un accroissement de la concentration en aluminium du haut vers le bas du cristal a été observé. Les mesures nous ont permis d'évaluer la valeur du coefficient de ségrégation : $k_{\text{Al}} = (2 \pm 0,5)10^{-1}$.

Nom du produit	Concentration initiale de cuivre en ppm ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration expérimentale de cuivre en ppm ($\mu\text{g/ml}$)
Poudre 56	5	4,85
C 56 H	5	0,3
C 56 B	5	0,55
C 56 C	5	11,82
Poudre 64	2,5	2,5
C 64 H	2,5	0,17
C 64 B	2,5	0,39
C 64 C	2,5	3,75

Nom du produit	Concentration initiale de l'aluminium en ppm ($\mu\text{g/ml}$)	Concentration expérimentale de l'aluminium en ppm ($\mu\text{g/ml}$)
C 68 H	5	1
C 68 M	5	1,2
C 68 B	5	1,5
C 68 C	5	9,7

Tableau 3 : Mesures en absorption atomique sur BGO dopé cuivre et aluminium

III-4 LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

III-4.1 Principe

La RPE consiste à induire des transitions dipolaires magnétiques entre deux niveaux dûs à la levée de dégénérescence des spins par un champ magnétique.

La condition de résonance, $\Delta E = h\nu$, conduit à la relation suivante : $h\nu = g \beta H_r$

H_r : champ magnétique de résonance

$h\nu$: énergie de l'onde hyperfréquence (ν étant la fréquence)

g : facteur de Landé

β : magnéton de Bohr électronique

On travaille à une fréquence ν fixe et à un champ magnétique variable jusqu'à l'obtention de la résonance.

Pour des raisons d'ordre électronique, on étudie la dérivée de l'absorption de l'onde hyperfréquence, en fonction du champ magnétique appliqué variable H .

La concentration de l'élément paramagnétique est alors égale à : $C = k h l^2$

k : constante

h : hauteur du pic

l : largeur du pic

Une étude quantitative du fer dans BGO a ainsi été effectuée en utilisant une poudre étalon de même composition et de concentration en fer connue.

La valeur du facteur g et l'allure du spectre dépendent de l'environnement dans lequel est placé l'élément étudié.

C'est pourquoi, cette méthode nous a permis de préciser le degré d'oxydation et le site d'insertion du chrome.

III-4.2 Résultats et interprétation

- L'ion fer

Devalette et al. (55) ont montré que le fer au degré d'oxydation (III), se substitue au germanium. L'ion $3d^5$ conduit en RPE à un signal isotrope et à une valeur de g égale de 2 (Fig. 16).

La teneur en fer a été mesurée dans des cristaux nominalemt purs, dopés au Fe ou avec (Fe,V).

- Cristaux non dopés (Tableau 4 a)

Dans tous les échantillons, la teneur en fer ne dépasse pas le ppm, excepté pour le cristal 77. Nous avons attribué cet excès à sa présence dans un lot de GeO_2 . En effet, nous utilisons toujours du $Bi_2O_3\alpha$ de même provenance. Des mesures par absorption atomique sont en cours, pour vérifier cette hypothèse.

- Cristaux dopés avec Fe ou Fe,V (Tableau 4 b)

Les mesures quantitatives du fer dans ces cristaux nous ont permis de confirmer le coefficient de ségrégation ($k_{Fe} = 0,20$), annoncé par F. MARSAUD (4).

La présence du vanadium ne semble pas favoriser l'incorporation du fer dans BGO mais seulement la cristallogénèse.

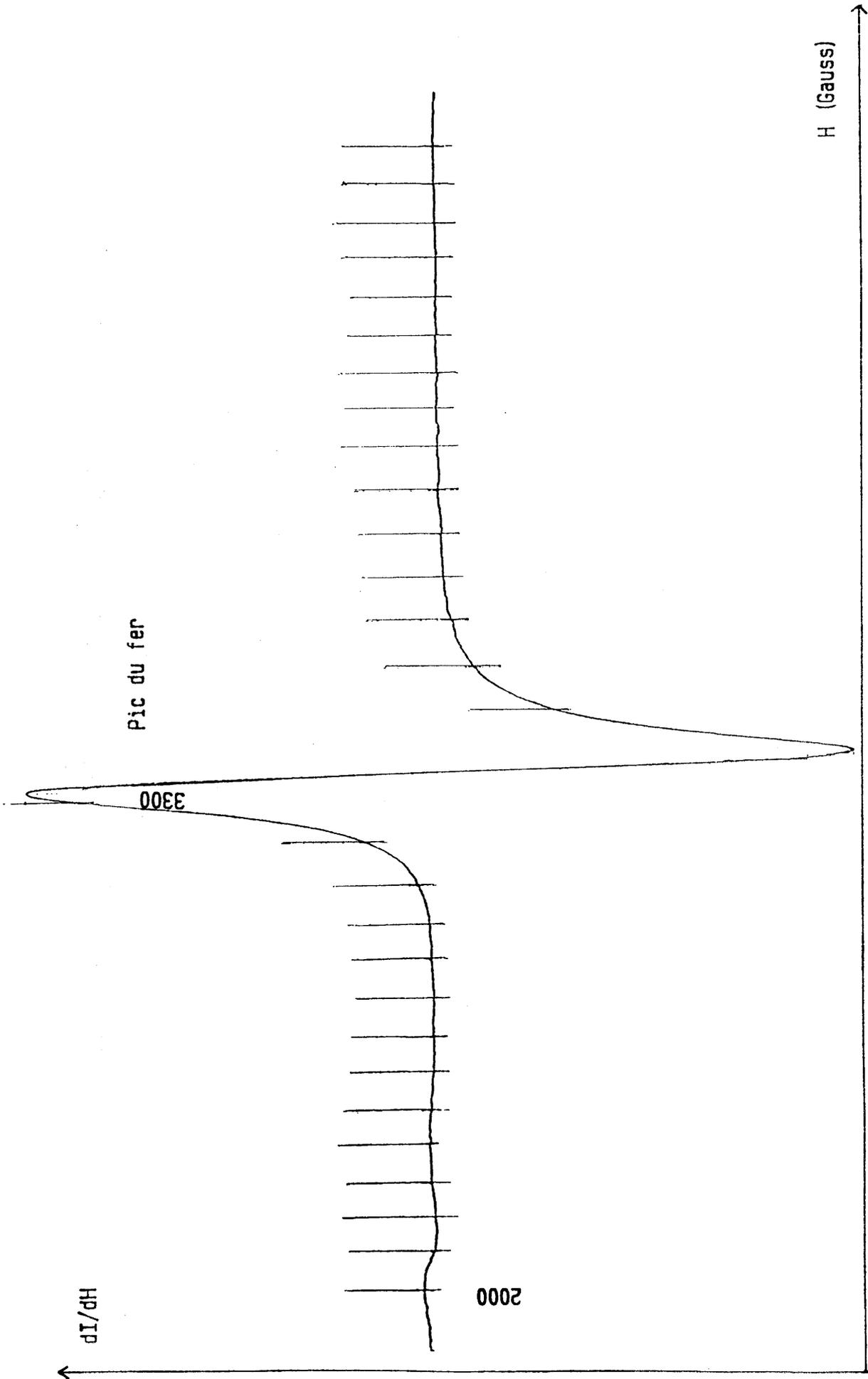


Fig. 16 - Spectre RPE de l'échantillon C 71 dopé Fe, V enregistré à température ambiante. Signal = $2 \cdot 10^4$

Cristal	Teneur en ppm ($\mu\text{g/g}$)		
	Haut	Bas	Reste du creuset
C46	0,2	< 0,1	1
C50	< 0,1	< 0,1	0,14
C65	0,5	0,5	1
C77	2,5	2,5	5,8

Tab. 4 a - Teneur en fer de cristaux non dopés

Cristal	Dopage	Teneur en ppm ($\mu\text{g/g}$)		
		Haut	Bas	Théorique
C66	Fe,V (2‰)	3,4	10,6	38,5
C71	Fe,V (2‰)	4,4	14,4	38,5
C75	Fe (5‰)	20,3	20,3	96,3

Tab 4 b - Teneur en fer de cristaux dopés Fe ou(Fe,V)

- L'ion chrome

Le dopage de BGO par le chrome a été entrepris dans le but de favoriser un effet photochromique et de déplacer l'absorption vers de plus grandes longueurs d'onde (56).

Le tableau 5 présente les valeurs de g et les allures du signal RPE relatif au chrome à divers degrés d'oxydation.

$\text{Cr}^{(\text{VI})}$ est diamagnétique et non détectable en RPE.

En site octaédrique, les temps de relaxation spin-réseau du $\text{Cr}^{(\text{II})}$ ou de $\text{Cr}^{(\text{IV})}$ étant trop courts à température ambiante, ils ne sont pas observés.

Le spectre de RPE du cristal 57 (BGO:Cr) est présenté figure 17 b.

L'un des pics est attribué à du chrome, tandis que l'autre serait dû au $\text{Fe}^{(\text{III})}$ présent, non intentionnellement dans la matrice, en site tétraédrique (4). L'emplacement du signal relatif au chrome permet d'évaluer la valeur du facteur g de l'ion comme étant légèrement inférieure à 2. L'intensité du signal trop faible et la superposition avec le signal du fer, ne permettent pas de déterminer l'allure du pic.

Les spectres d'échantillons recuits sous argon ou sous oxygène (fig. 17) nous ont cependant permis de confirmer l'hypothèse émise par F. MARSAUD (4).

En effet, le cristal 57 recuit sous argon présente un signal parfaitement anisotrope et très intense. Nous avons pu calculer les valeurs du facteur g : $g_{\parallel} = 1,93$ et $g_{\perp} = 1,98$, proches de celles obtenues par B.R. Mac Garvey (69). Nous sommes donc en présence de $\text{Cr}^{(\text{V})}$ en site tétraédrique. Sur la figure 18 sont présentés les spectres RPE expérimental et simulé du $\text{Cr}^{(\text{V})}$ en site tétraédrique. Ils sont tout à fait similaires.

Elément	Environnement	Forme du pic	Valeurs de g	Référence
Cr ^(I) dans NaF	Octaédrique	Isotrope	2,001	(67)
Cr ^(I) dans ZnS	Tétraédrique	Isotrope	1,999	(67)
Cr ^(III) dans MgO	Octaédrique déformé	Isotrope	1,98	(68)
Cr ^(V) dans K ₃ NbO ₈	Tétraédrique	Anisotrope	g _⊥ = 1,98 g _∥ = 1,94	(69)

Tableau 5 : Caractéristiques des signaux RPE pour le chrome à divers degrés d'oxydation

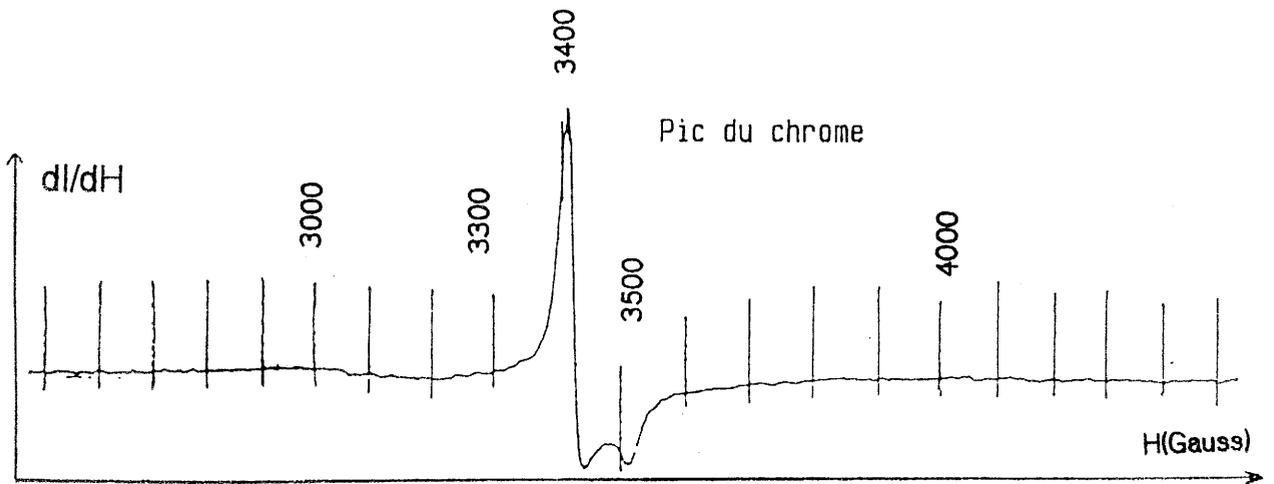


Fig. 17 a) - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, recuit sous argon, enregistré à température ambiante. Signal = $5 \cdot 10^4$.

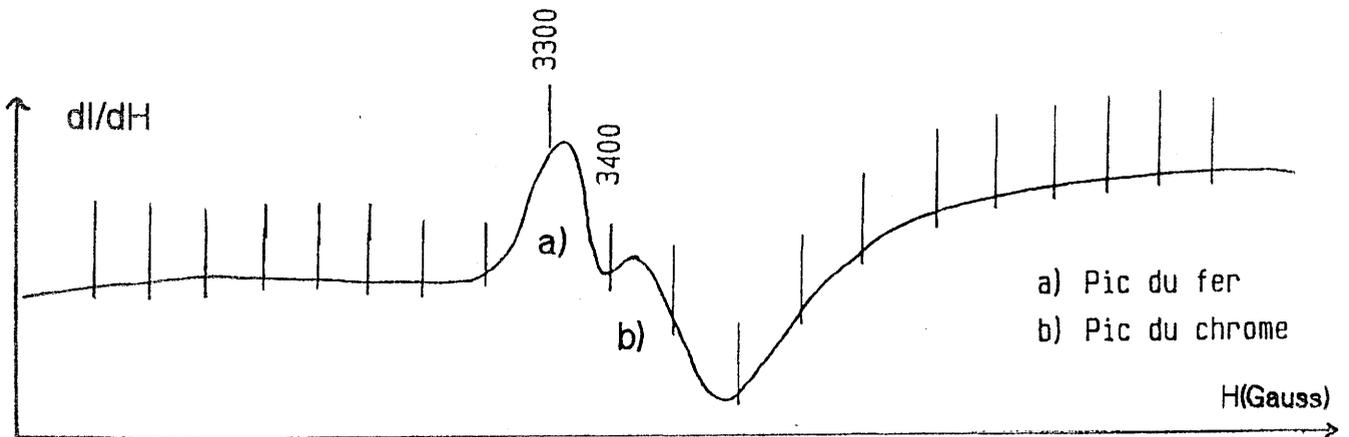


Fig. 17 b) - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, brut de tirage, enregistré à température ambiante. Signal = $8 \cdot 10^5$.

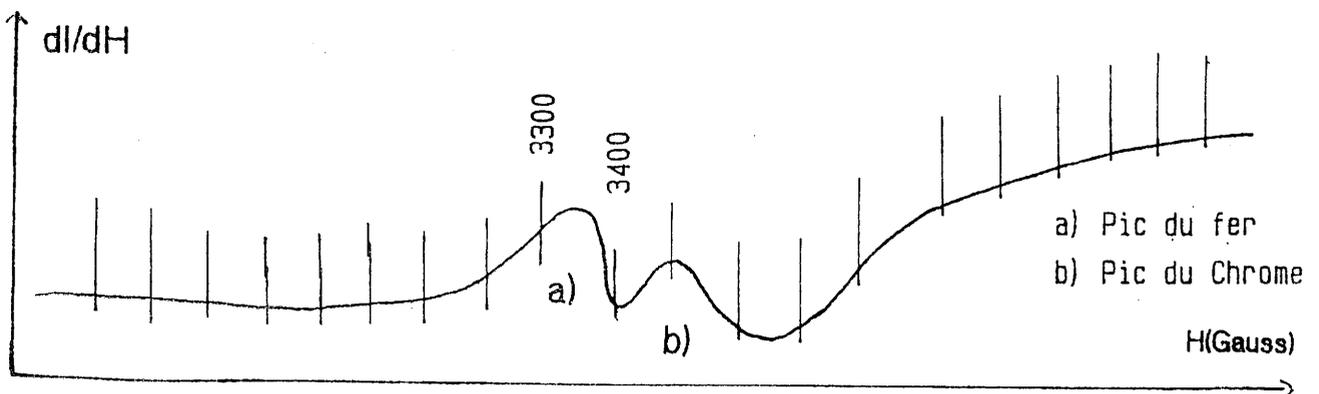


Fig. 17 c) - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, recuit sous oxygène, enregistré à température ambiante. Signal = $8 \cdot 10^5$.

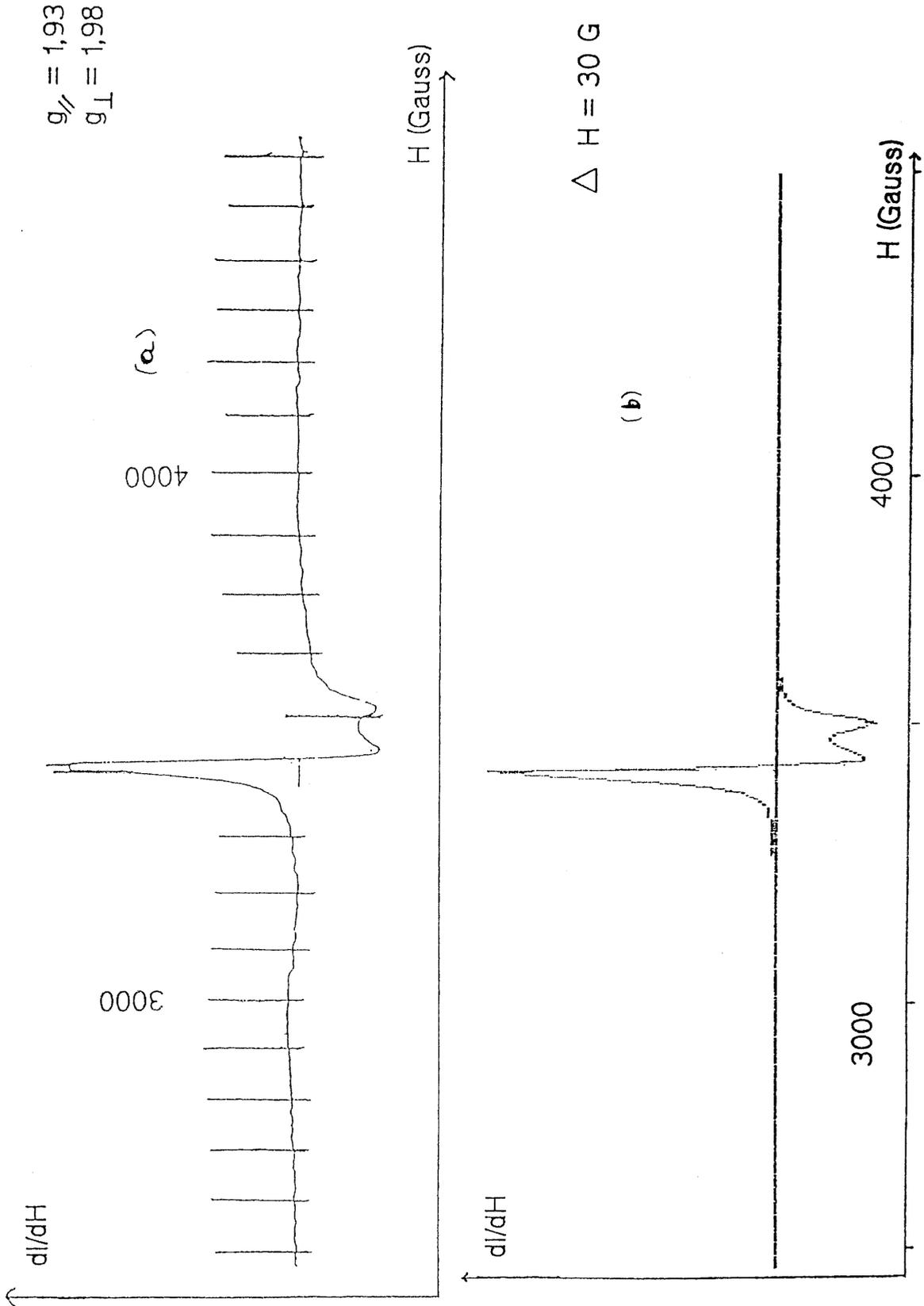


Fig. 18 - Spectres RPE expérimental (a) et simulé (b) de Cr (V) en symétrie tétraédrique dans BGO

Si l'on compare les spectres RPE d'un échantillon recuit sous oxygène, brut de tirage ou recuit sous argon, nous pouvons remarquer qu'il y a une augmentation très nette de l'intensité du signal. Cela signifie que dans un cristal brut, il existe un équilibre $\text{Cr}^{(V)}$, $\text{Cr}^{(VI)}$. Le recuit sous oxygène conduit à une oxydation du $\text{Cr}^{(V)}$ en $\text{Cr}^{(VI)}$, tandis qu'un recuit sous argon conduit à une réduction du $\text{Cr}^{(VI)}$ en $\text{Cr}^{(V)}$.

En outre, le spectre du même échantillon recuit sous argon, mesuré trois mois plus tard (fig. 19) présente un pic d'intensité beaucoup plus faible. Une oxydation à l'air du $\text{Cr}^{(V)}$ en $\text{Cr}^{(VI)}$ a donc eu lieu pour revenir à l'état d'équilibre du cristal brut de tirage.

III-5 SYNTHESE

Les diverses techniques d'analyse utilisées ont mis en évidence un certain nombre de résultats :

- Le rapport Bi/Ge est toujours supérieur à 12. Cela nous conforte dans l'idée qu'il existe dans le matériau supposé stoechiométrique, des lacunes de germanium ou des atomes de bismuth en site tétraédrique.

- L'insertion dans la maille des éléments dopants bismuth et cuivre est très limitée ($k_{\text{Cu}} = (6,5 \pm 0,5)10^{-2}$). Nous observons dans cette configuration, très rapidement des ségrégations.

- Les atomes de chrome peuvent exister à la fois sous la forme $\text{Cr}^{(V)}$ et $\text{Cr}^{(VI)}$ avec des concentrations respectives différentes suivant un recuit sous oxygène ou argon.

- Le cation $\text{Fe}^{(III)}$ est présent dans la plupart des monocristaux, même s'il n'y a pas été introduit intentionnellement.

- Le coefficient de ségrégation de l'aluminium dans la matrice est égal à :
 $k_{\text{Al}} = (2,0 \pm 0,5)10^{-1}$

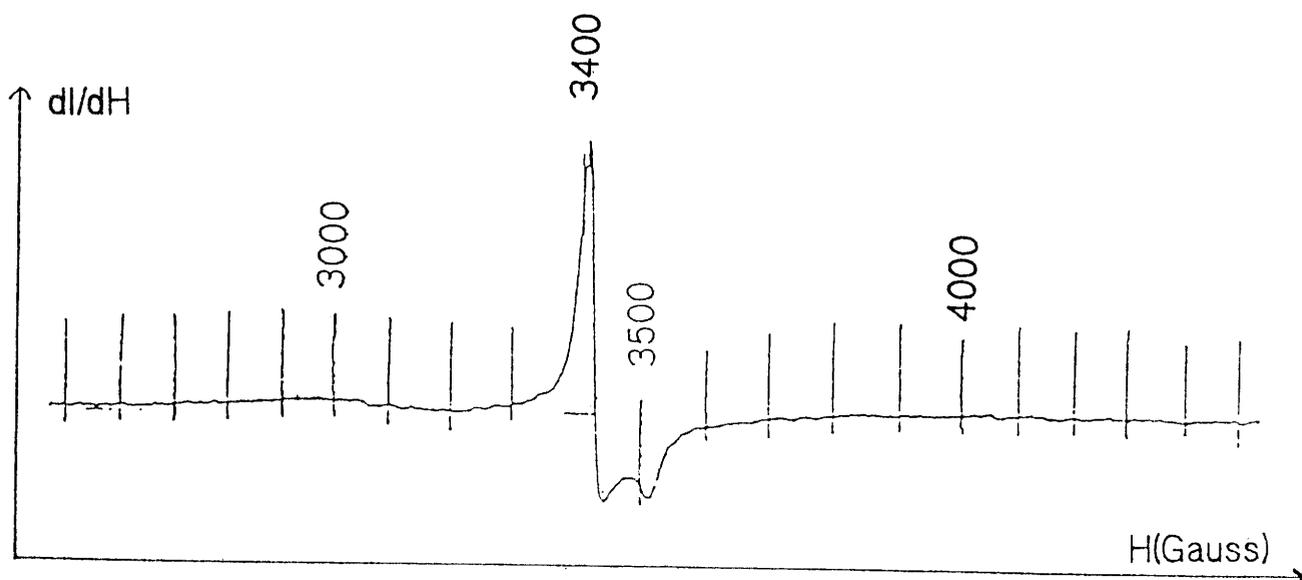


Fig. 19 a) – Spectre RPE du cristal 57 dopé Cr, recuit sous argon, enregistré à température ambiante. Signal = $5 \cdot 10^4$.

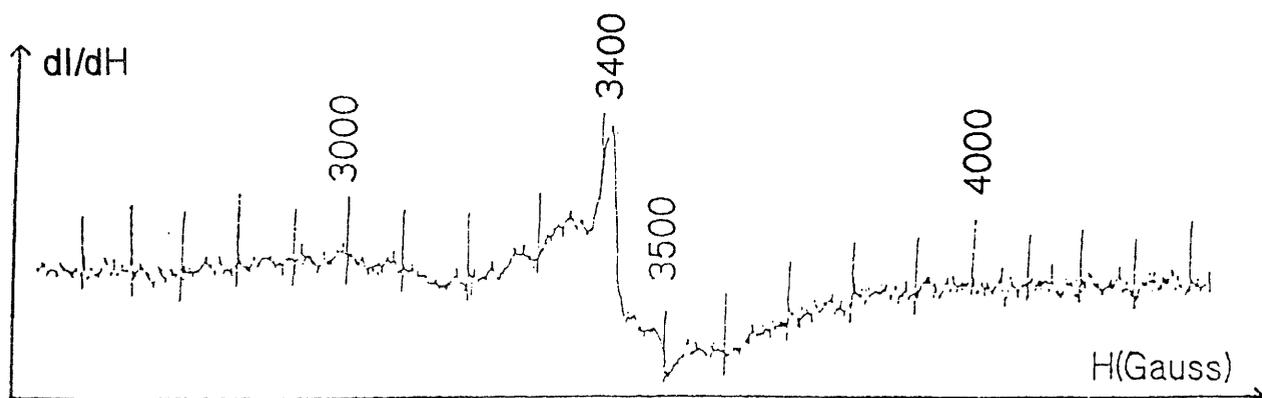


Fig. 19 b) – Spectre RPE du même échantillon, enregistré à température ambiante, 3 mois plus tard. Signal = $4 \cdot 10^5$.

CHAPITRE IV

ETUDE DES DEFAUTS DANS BGO DOPE ET NON DOPE

IV-A LE DICHOÏSME CIRCULAIRE NATUREL ET MAGNETIQUE

La différence d'absorption que peut présenter un échantillon pour 2 lumières polarisées circulairement gauche (G) et droite (D) est appelée **dichroïsme circulaire naturel** (DC). On écrit $\Delta A = A_G - A_D$, l'unité étant l'absorbance. A ce phénomène est associée une biréfringence circulaire du matériau, c'est à dire un pouvoir rotatoire.

Le **dichroïsme circulaire magnétique** (DCM) est induit par un champ magnétique (B) parallèle à la direction de propagation de la lumière. Il est lié à la biréfringence circulaire magnétique (rotation Faraday).

Le dichroïsme dans les halogénures et l'oxyde MgO (70-72) a été étudié au cours des années 70 pour déterminer en particulier, la nature de certains centres colorés.

Malgré un regain d'intérêt de nos jours, (73) il n'existe cependant que 3 études qualitatives du DC et du DCM sur des cristaux de type sillénite (74-76).

V-A.1 Théorie et apports du DCM

Pour expliciter les renseignements que peut nous apporter l'étude d'un spectre de DCM, nous avons choisi d'analyser la raie fine de l'ion $\text{Nd}^{(\text{III})}$ dans BGO, obtenue à 1,5 et 4,2 K avec $B = 2,5 \text{ T}$ située à $13\,985 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 20).

IV-A.1.1 *Théorie*

Le multiplet fondamental de l'ion libre $\text{Nd}^{(\text{III})}$ est $4\text{I}_{9/2}$. En raison du nombre impair d'électrons et de la dissymétrie du pseudo octaèdre " BiO_5 ", la dégénérescence de l'état est levée et la théorie prévoit 5 doublets sur un intervalle de quelques centaines de cm^{-1} .

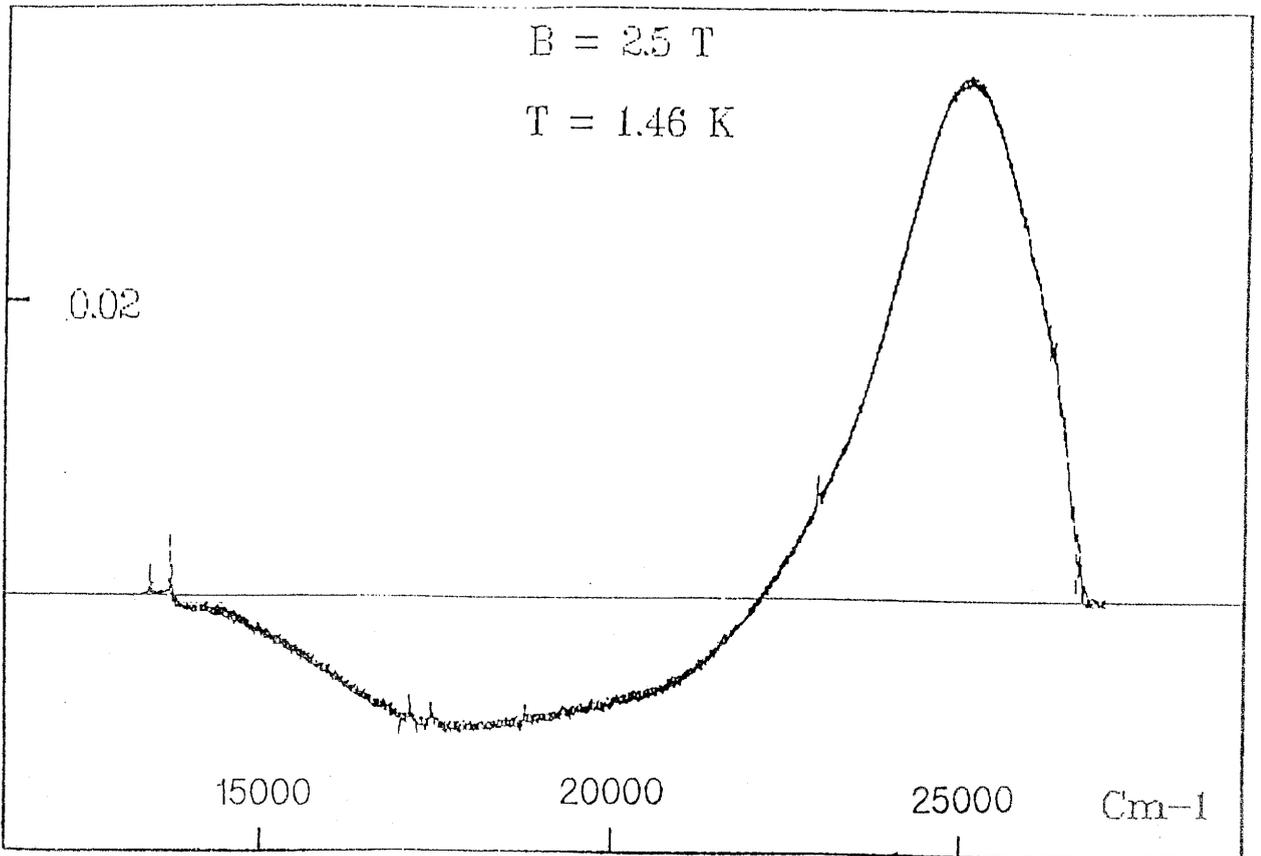


Fig. 20 a) – Spectre de DCM de BGO dopé néodyme.

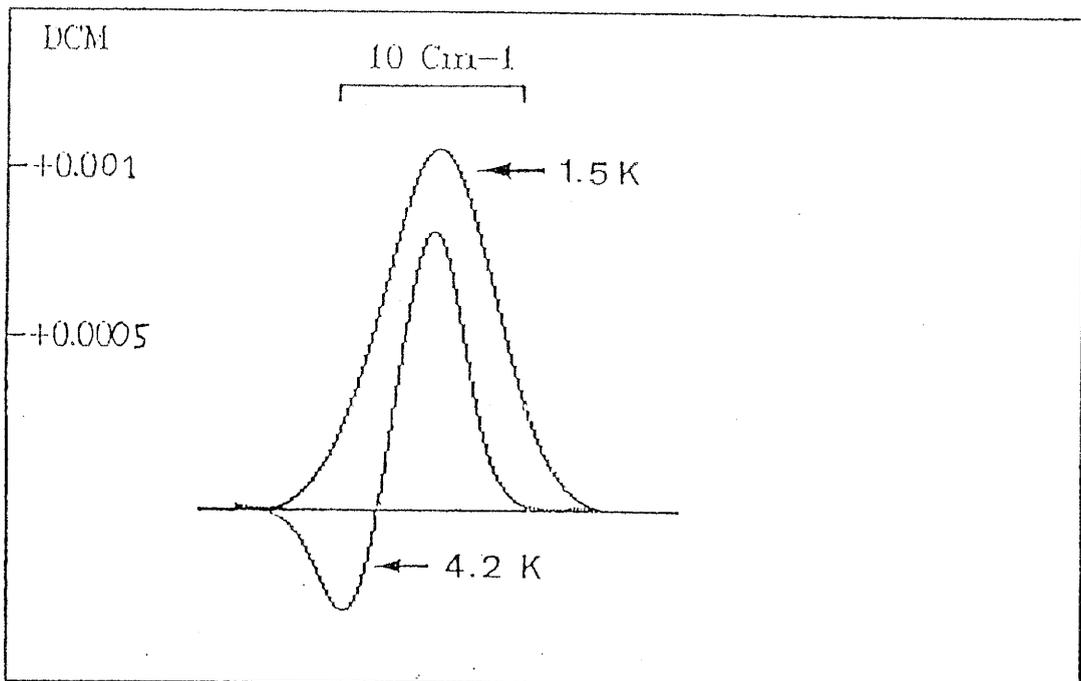


Fig. 20 b) – Agrandissement de la raie de DCM située à 13985 cm^{-1} , attribuée à l'ion $\text{Nd}(\text{III})$, à $B = 2,5 \text{ T}$.

La raie étudiée est associée à une transition entre le doublet F le plus bas du fondamental et un doublet E issu d'un niveau excité.

En comparant les signes des spectres théoriques et expérimentaux de DCM, nous montrons qu'une seule des 4 possibilités de transition envisageables en présence d'un champ magnétique est autorisée (Fig. 21).

Dans l'approximation gaussienne, la courbe d'absorption est représentée par la fonction forme suivante :

$f(E, E_0) = \exp(-y^2)$ avec $y = (E - E_0)/w$ où w désigne la demi-largeur à $1/e$, et E_0 l'énergie associée à la transition en champ nul.

Les expressions des intensités de A_G et A_D (relatives à la figure 21) sont alors les suivantes :

$$A_G = \frac{e^x}{e^x + e^{-x}} A_m f(E, E_0 + \delta)$$

$$A_D = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} A_m f(E, E_0 - \delta)$$

L'absorbance s'écrit : $A_0 = A_m f(E, E_0)$

A_m : Absorbance maximale en champ nul.

$$x = g_f \beta B / 2 kT$$

$$\delta = (s_e + s_f) / 2$$

g_f et g_e sont les facteurs de Landé des états fondamentaux et excités.

$s_e = g_e \beta B$ et $s_f = g_f \beta B$ représentent les facteurs de décomposition spectroscopique de ces états, (écarts Zeeman).

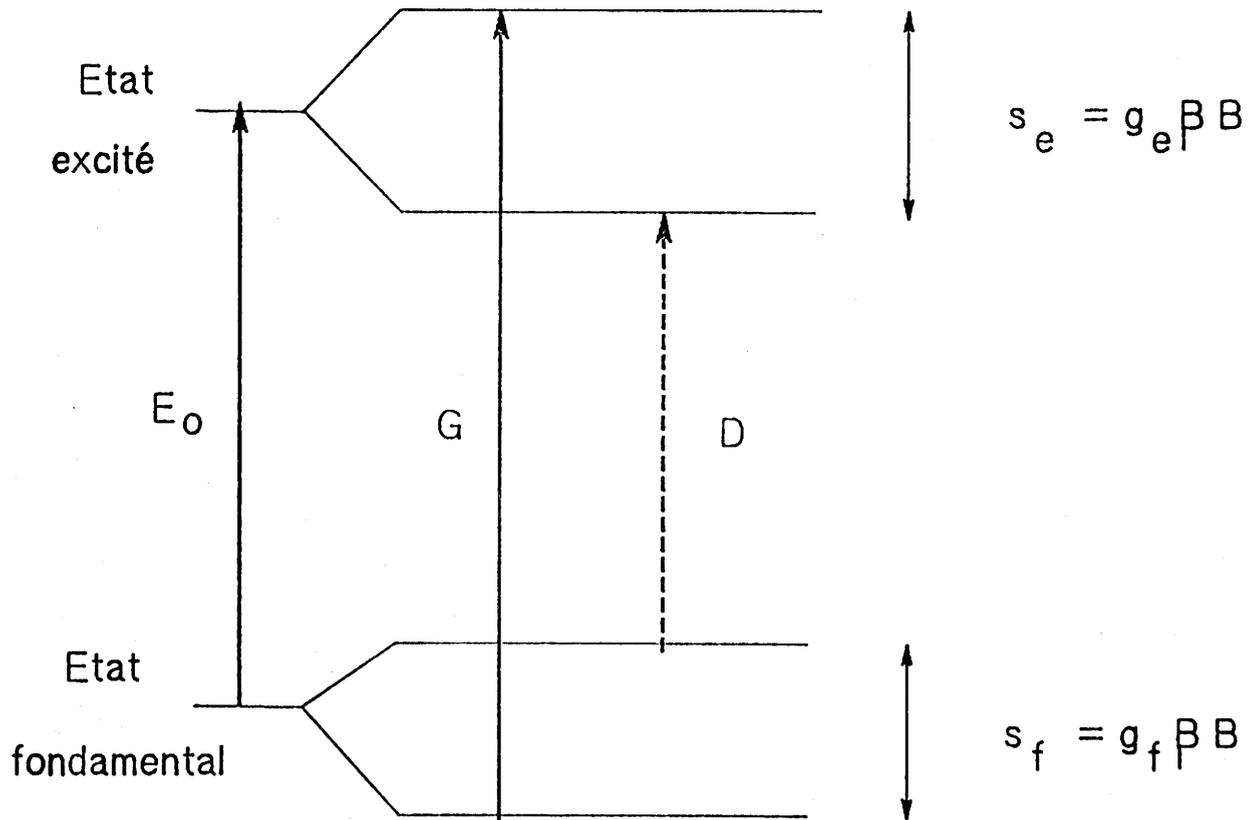


Fig. 21 – Transitions entre le doublet F le plus bas du fondamental et un doublet E issu du niveau excité, en présence d'un champ magnétique en lumière gauche et droite, pour l'ion Nd (III) .

Les phénomènes induits par B sont les suivants :

- Les bandes d'absorption A_G et A_D sont décalées l'une par rapport à l'autre sur l'échelle des énergies.
- Elles n'ont pas la même intensité dans la mesure où les 2 sous niveaux du doublet fondamental sont inégalement occupés (Loi de Boltzmann).

La figure 22 illustre les bandes d'absorption attendues aux 2 températures de mesure, et nous pouvons observer que les paramètres choisis rendent bien compte du spectre expérimental (Fig. 20).

Dans le cas où l'écart Zeeman au fondamental est petit devant kT et $(s_e + s_f)$ petit devant w , il est possible d'écrire :

$$A_G = \frac{e^x}{e^x + e^{-x}} A_m f(E, E_0 + \delta) \approx \frac{(1+x)}{2} A_m \left[f(E, E_0) - \delta \frac{\partial f(E, E_0)}{\partial E} \right]$$

$$A_D = \frac{e^{-x}}{e^x + e^{-x}} A_m f(E, E_0 - \delta) \approx \frac{(1-x)}{2} A_m \left[f(E, E_0) + \delta \frac{\partial f(E, E_0)}{\partial E} \right]$$

Remarque : La résolution insuffisante du spectre expérimental à 1,5 K (due à une plus grande ouverture des fentes du monochromateur à cette température) se traduit par un élargissement de la raie. C'est pourquoi nous avons été amenés à accroître, lors de la modélisation, la valeur de w à 1,5 K.

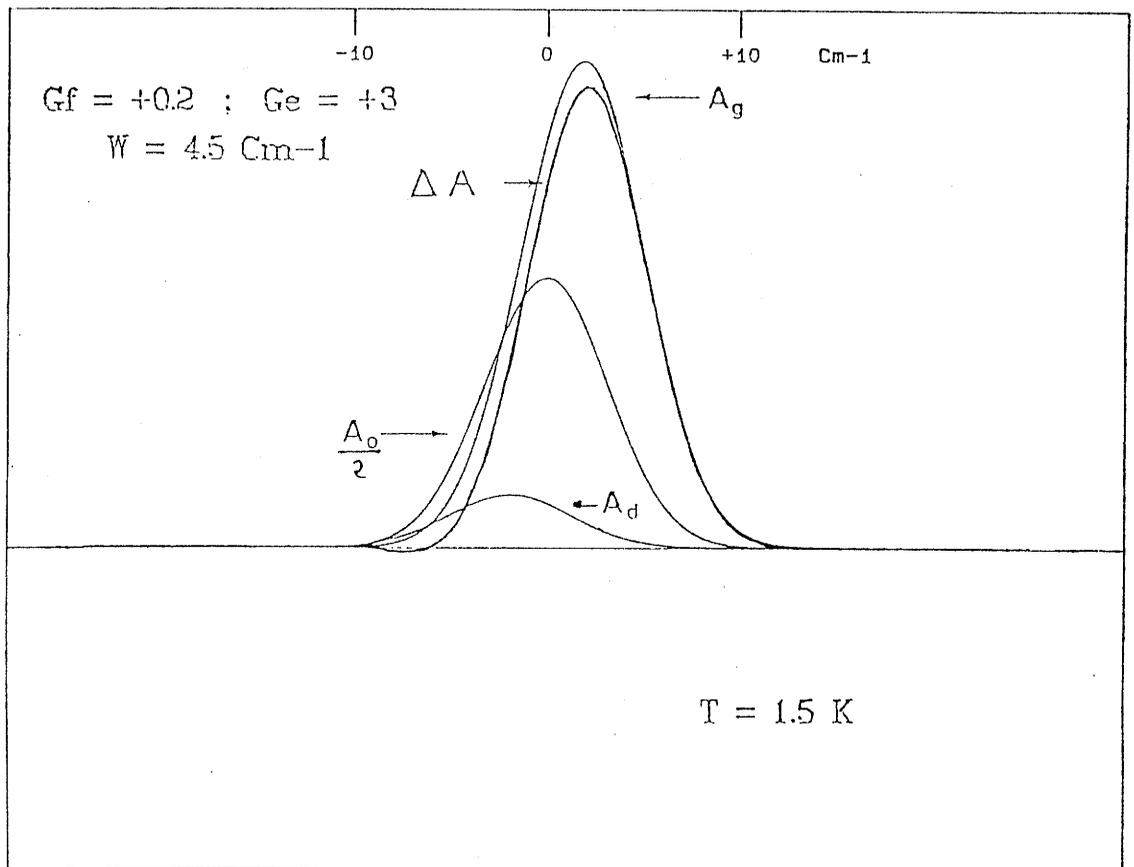
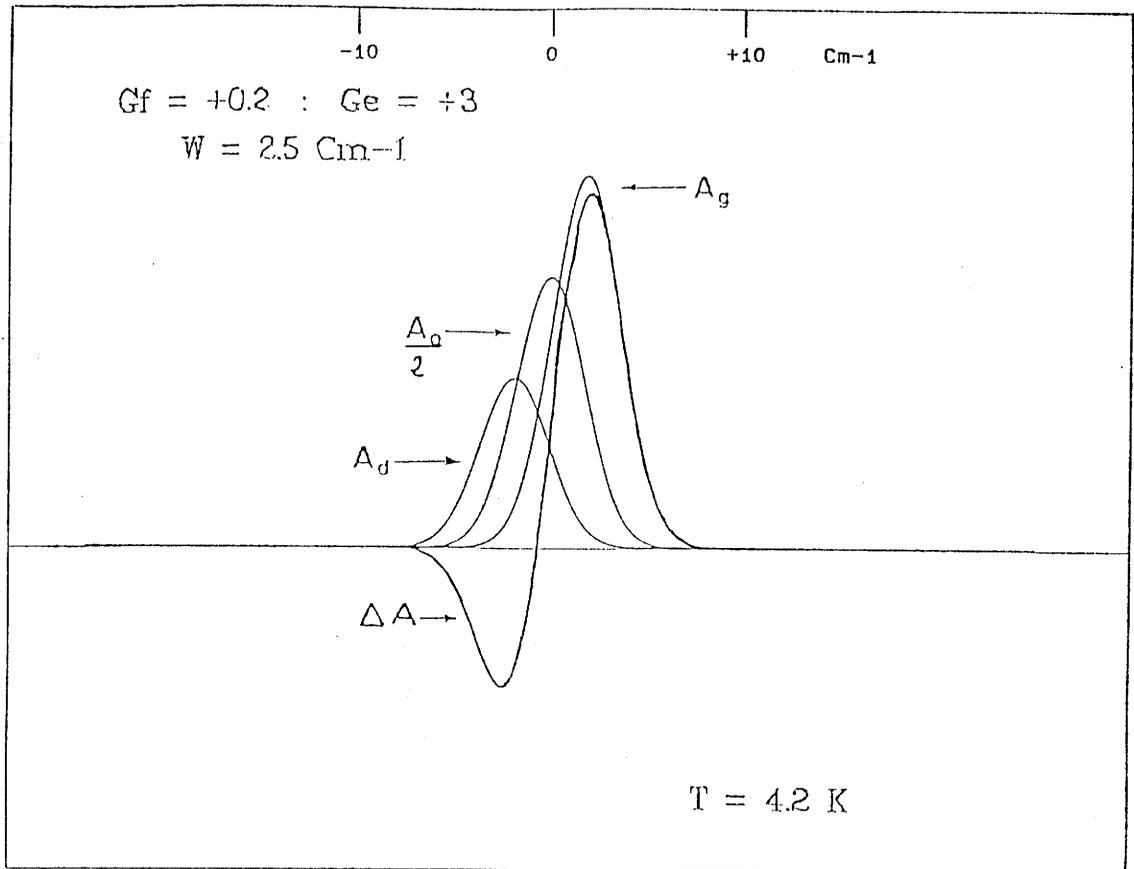


Fig. 22 - Modélisation des bandes d'absorption A_g , A_d , A_o et ΔA à $T = 4,2$ et $1,5 \text{ K}$ pour l'ion $\text{Nd}^{(III)}$.

et le dichroïsme est alors égal à :

$$\Delta A = \frac{A_m}{2} \left[\frac{g_f \beta B}{kT} f(E, E_0) - (g_e + g_f) \beta B \frac{\delta f(E, E_0)}{\delta E} \right]$$

La forme de la courbe de dichroïsme est alors une combinaison linéaire d'un terme proportionnel à la courbe d'absorption (f) et d'un terme proportionnel à sa dérivée (δ).

IV-A.1.2 Apports du DCM

L'étude de la variation du DCM en fonction de la température permet de distinguer le caractère magnétique de certaines espèces. Pour un centre absorbant diamagnétique, seul le terme δ persiste dans l'expression de ΔA et l'intensité du dichroïsme ne dépend pas du paramètre température. En revanche, pour un composé paramagnétique le DCM dépend fortement de la température.

Le DCM permet, en principe, de déterminer le facteur de Landé des états fondamentaux et excités. Il est alors possible de reconstituer un modèle, analogue à celui présenté figure 21.

Remarque : Dans le cas de raies très fines lorsque la résolution est appropriée, il est possible de mesurer séparément A_G et A_D et d'obtenir par une mesure directe (effet Zeeman) les mêmes informations.

En ce qui concerne les raies très larges, phénomène que l'on rencontre dans les spectres DCM de BGO dopé et non dopé (à l'exception des raies relatives à $\text{Nd}^{(\text{III})}$ et $\text{Fe}^{(\text{III})}$), le terme δ de l'expression de ΔA sera négligeable devant ϵ à basse température, puisqu'il varie en $1/w$.

La valeur maximale ΔA_M du dichroïsme associée à une transition électronique issue d'un doublet s'écrit alors :

$$\Delta A_M \propto \text{th}(x) \text{ avec } x = g_f \beta B / 2 kT$$

Il est important de noter que ΔA_M est proportionnel à l'aimantation. Plus généralement, cette proportionnalité est valable tant qu'un spin pur existe au fondamental. Ainsi pour $S = 5/2$, on trouve $\Delta A_M \approx (\text{sh}x + 3\text{sh}3x + 5\text{sh}5x) / (\text{ch}x + \text{ch}3x + \text{ch}5x)$. Dans cette configuration, si l'on accroît la valeur de B à basse température, il est possible d'observer une saturation du DCM et d'estimer g_f .

La figure 23 illustre les résultats attendus à diverses températures pour $S = 1/2$ et $S = 5/2$.

On s'attend à ce que des pics de DCM relatifs à un même centre absorbant suivent la même loi de saturation.

En traçant de telles courbes pour les principales raies, nous sommes en principe en mesure de savoir s'il existe ou non plusieurs états fondamentaux et donc plusieurs centres absorbants dans BGO.

La sensibilité des dichromètres permet de mesurer des différences d'absorbance (ΔA) de l'ordre de 10^{-5} .

IV-A.2 Dispositif expérimental

Les mesures de DC et DCM ont été effectuées au laboratoire d'optique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle de Paris en collaboration avec M. B. BRIAT.

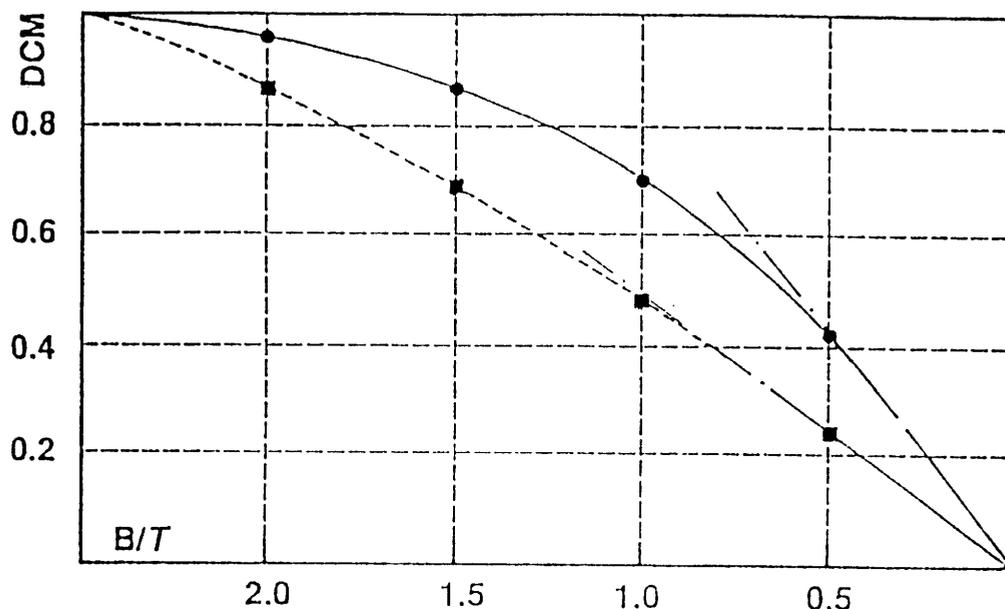


Fig. 23 a) – Prévisions théoriques pour la dépendance du DCM en fonction du champ magnétique à 1,9 K dans le cas d'un état fondamental à spin pur 5/2 (—) ou 1/2 (---).

Résultats expérimentaux pour BGO:Fe,V à 21 930 cm^{-1} (●) et à 17 600 cm^{-1} (■).

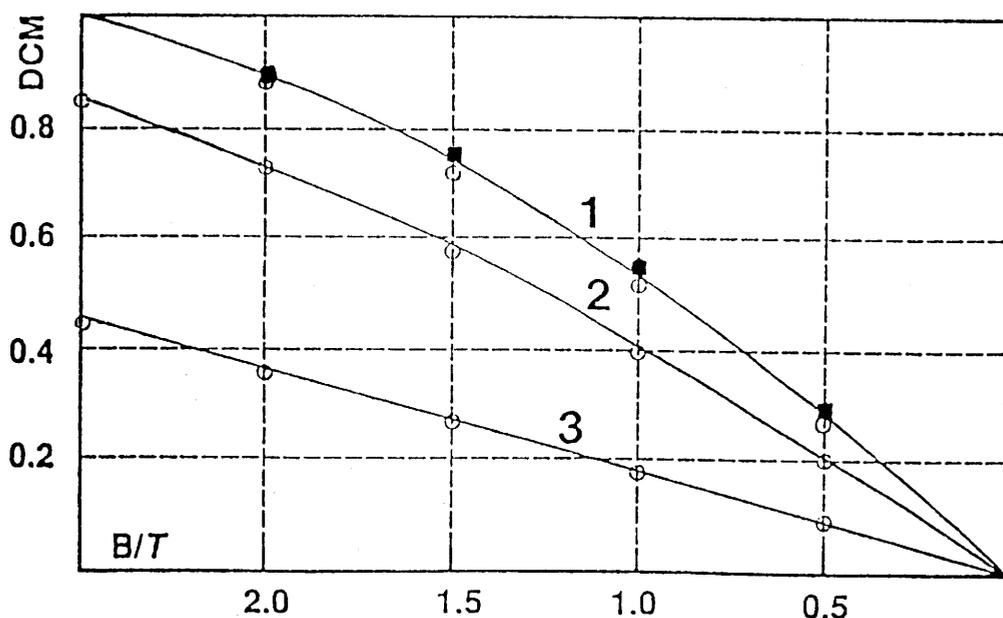


Fig. 23 b) – Courbes de saturation calculées pour un spin 1/2 à 1,4 K (1), 1,9 K (2) et 4,2 K (3).

Mesures expérimentales pour BGO:Cr recuit sous argon à 14 270 cm^{-1} (■) et 25 000 cm^{-1} (○).

Ce dispositif comprend, outre un modulateur de polarisation (le principe est explicité dans l'annexe III) :

- Un cryostat optique à immersion (Hélium) lié à un système de pompage, permettant de refroidir l'échantillon entre 4,2 et 1,3 K.
- Un solénoïde supraconducteur induisant un champ magnétique parallèle au faisceau lumineux (jusqu'à 3T à 1,3K).
- Une source lumineuse issue d'un arc xénon de 450 W, et un monochromateur.

Les mesures ont été réalisées dans le domaine spectral $13\ 000\text{-}27\ 600\ \text{cm}^{-1}$ (770-360 nm ou 1,6-3,4 eV) car la trop forte absorption des matériaux gêne la mesure dans le proche UV.

La face polie des échantillons amincis (afin d'élargir le spectre vers l'UV), est fixée sur une lamelle de verre avec du polyphthalate de glycol.

IV-A.3 Résultats

Les échantillons étudiés sont présentés sur le tableau 6

Pour la majorité des cristaux, nous disposons des résultats suivants :

DC à 300 K et à $T < 4,2$ K, DCM à 4,2 K et à $4,2 < T < 1,3$ K. Les spectres de DCM présentés sont obtenus par différence entre le spectre sous champ magnétique et le spectre en l'absence de champ.

IV-A.3.1 *Etude qualitative*

La figure 24 représente les courbes de DC à 300 et 4,2 K, la courbe de DCM à 4,2 K et $B = 2$ T, celle d'absorption à 1,4 K pour un échantillon de BGO:Fe (C15) d'épaisseur proche de 0,6 mm. Cela a nous permis d'explorer le proche UV en DC et DCM, jusqu'à $27\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (370 nm-3,4 eV).

Réf. cristal	20	36-8-R	46-11-R	15	75
Dopage (% molaire)	non dopé	non dopé	Nd(1)	Fe(0,9)	Fe(0,5)
Réf. cristal	54-6-R	54-7-R	37-3-2R	43-4-R	42-R
Dopage (% molaire)	Bi(4)	Bi(4)	Fe+V(0,2)	Cr(0,5)	Cr(0,5)
Réf. cristal	42-R-A ₂	68 a	68 b	58	
Dopage (% molaire)	Cr(0,5)	Al(2)	Al(2)	Cu(1,6)	

Tableau 6 - Echantillons étudiés en DCM

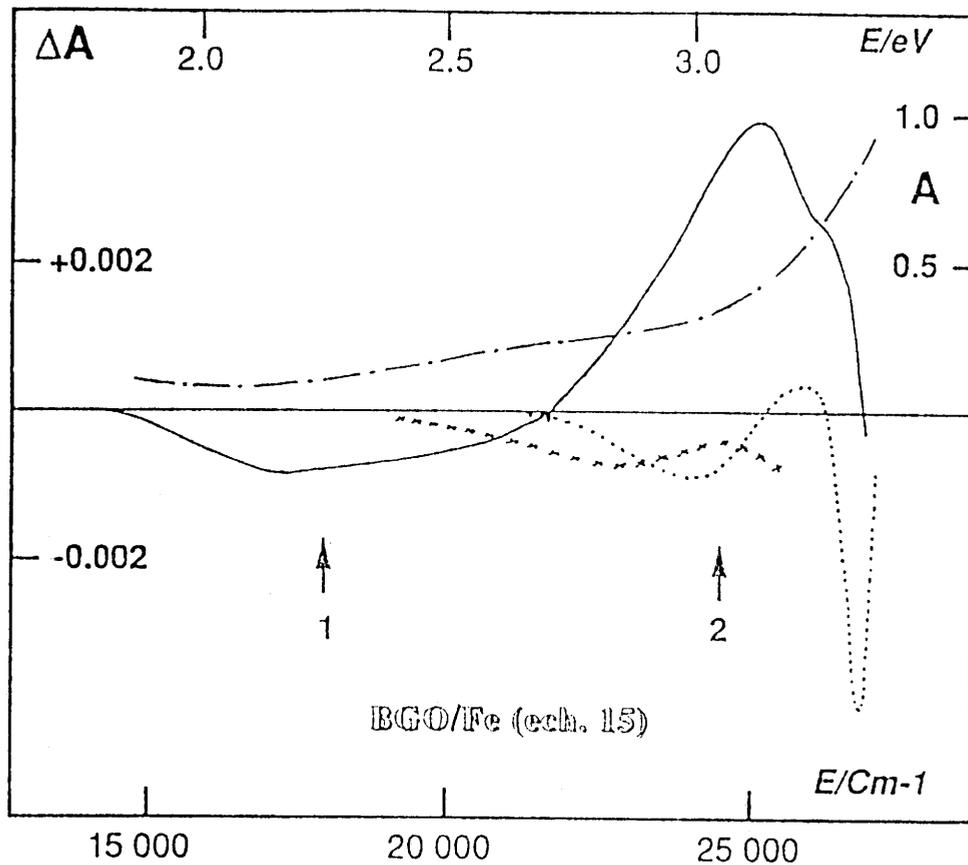


Fig. 24 - Résultats expérimentaux pour le cristal BGO:Fe (C 15)

(—): DCM à 4,2 K sous 2 Teslas.

(.....): DC à 4,2 K (agrandi 4 fois)

(x): DC à température ambiante (agrandi 4 fois)

(- - - -): Absorbance à 1,4 K.

Note: les échelles correspondent à une épaisseur probablement voisine de 0,6 mm.

- En dichroïsme naturel, à 300 K, il apparaît un pic à $23\,000\text{ cm}^{-1}$ (435 nm-2,9 eV). A 4,2 K, il s'est déplacé de 1300 cm^{-1} vers le bleu en raison du déplacement du front d'absorption.

- En dichroïsme circulaire magnétique, on observe un pic à $17\,600\text{ cm}^{-1}$ (568 nm-2,2 eV).

- Le spectre d'absorption de ce même échantillon présente un épaulement à $21\,000\text{ cm}^{-1}$ (473 nm-2,6 eV) responsable de la couleur jaune déjà observé par de nombreux auteurs (22,23)

- En revanche, les pics de DC et DCM n'ont pas de composante résolue en absorption.

Les figures 24 à 27 permettent une comparaison (à basse température) entre les spectres de BGO non dopé et ceux de BGO dopé Bi, Nd, (Fe, V).

Le fait le plus marquant, est l'observation dans tous les échantillons d'un pic de DCM ($\rightarrow 1$) vers $17\,600\text{ cm}^{-1}$ (2,2 eV) et d'un pic de DC négatif ($\rightarrow 2$) vers $24\,300\text{ cm}^{-1}$ (3,0 eV). Le second pic ($\rightarrow 3$) de DCM n'apparaît pas à la même énergie que celui de DC. Des raies caractéristiques de $\text{Nd}^{(III)}$ et $\text{Fe}^{(III)}$ sont observées respectivement sur les figures 26 a et 26 b, 27 a.

Le spectre mesuré pour l'échantillon 75 (BGO:Fe) dans le domaine $21\,750\text{-}22\,500\text{ cm}^{-1}$ est présenté sur la figure 27 b.

D'une façon générale, l'intensité de DCM croît quand B augmente ou/et quand T diminue.

Mais selon que l'on considère la bande ($\rightarrow 1$) ou la bande ($\rightarrow 3$), l'influence de la température peut être différente (Fig. 27 a).

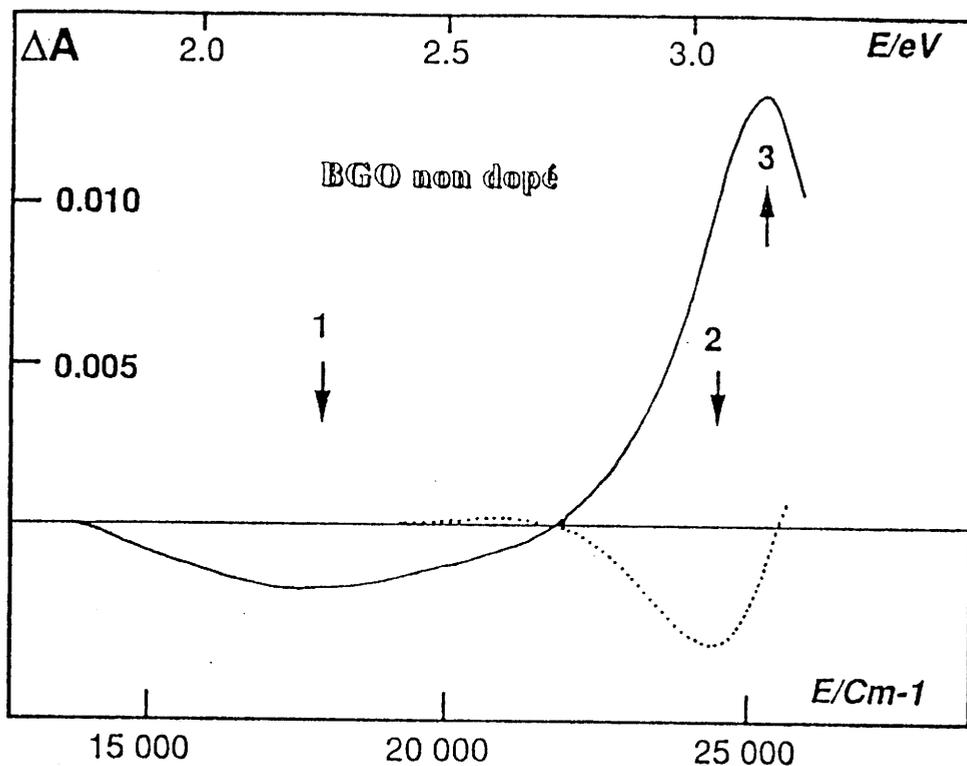


Fig. 25 a) - DCM à 2,5 T (—) et DC (·····) de BGO non dopé (R 20) à 4,2 K. Mesure sous 0,8 mm mais échelle pour 1 mm.

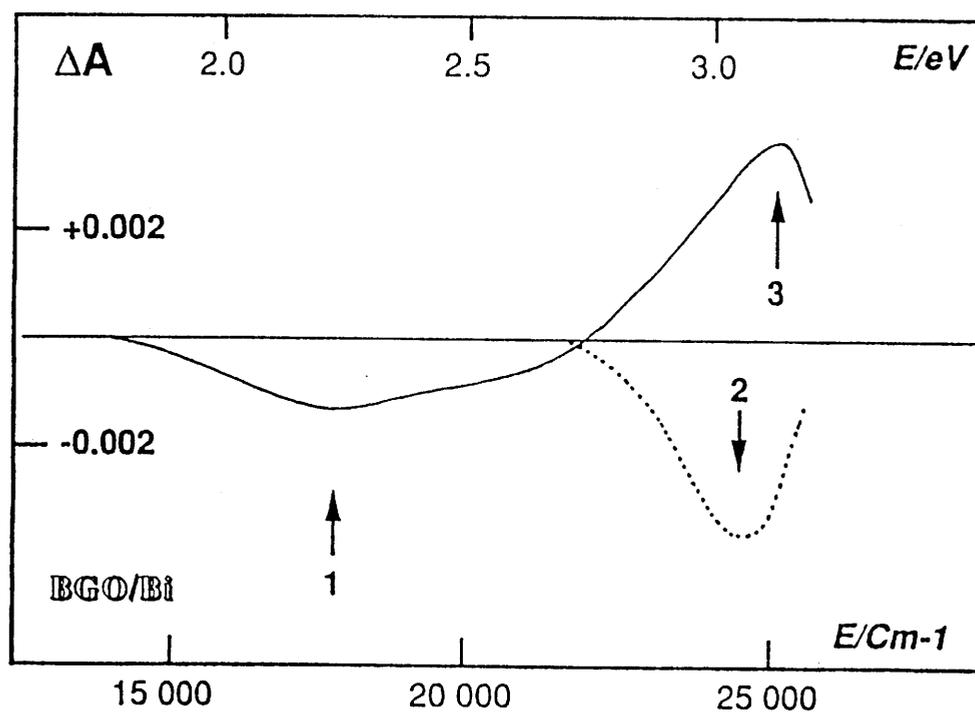


Fig. 25 b) - DCM à 2,5 T (—) et DC (·····) de BGO:Bi (54-7-R) à 4,2 K. Mesure sous 1,07 mm mais échelle pour 1 mm.

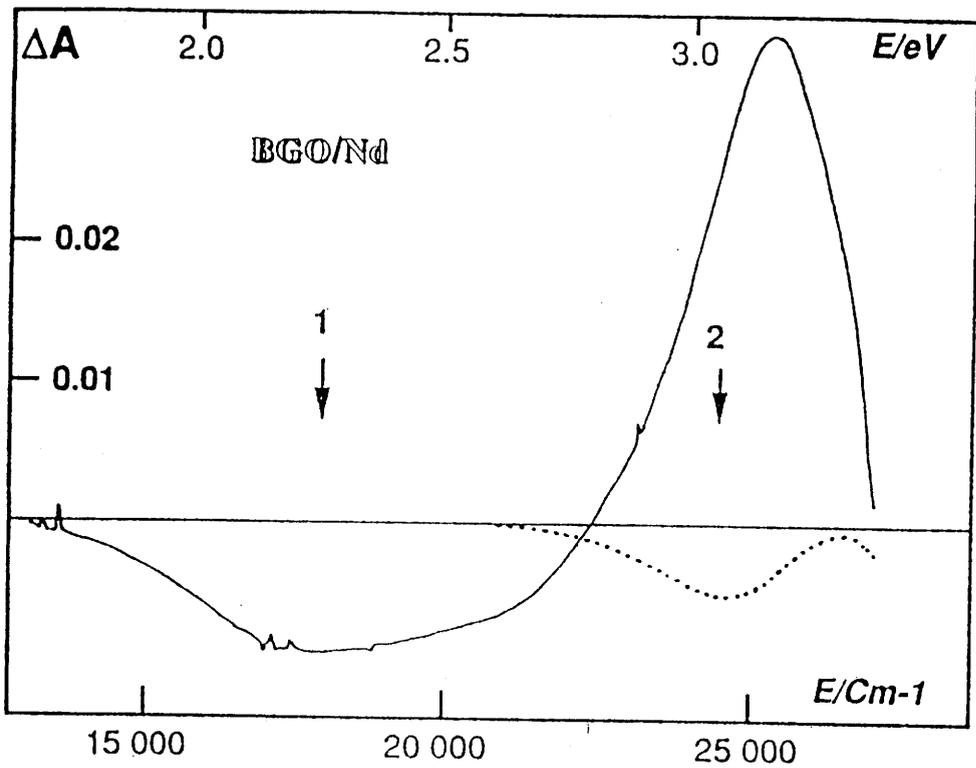


Fig. 26 a) - DCM à 2,5 T (—) et DC (·····) de BGO:Nd (46-11-R) à 1,46 K. Mesure sous 0,46 mm mais échelle pour 1 mm.

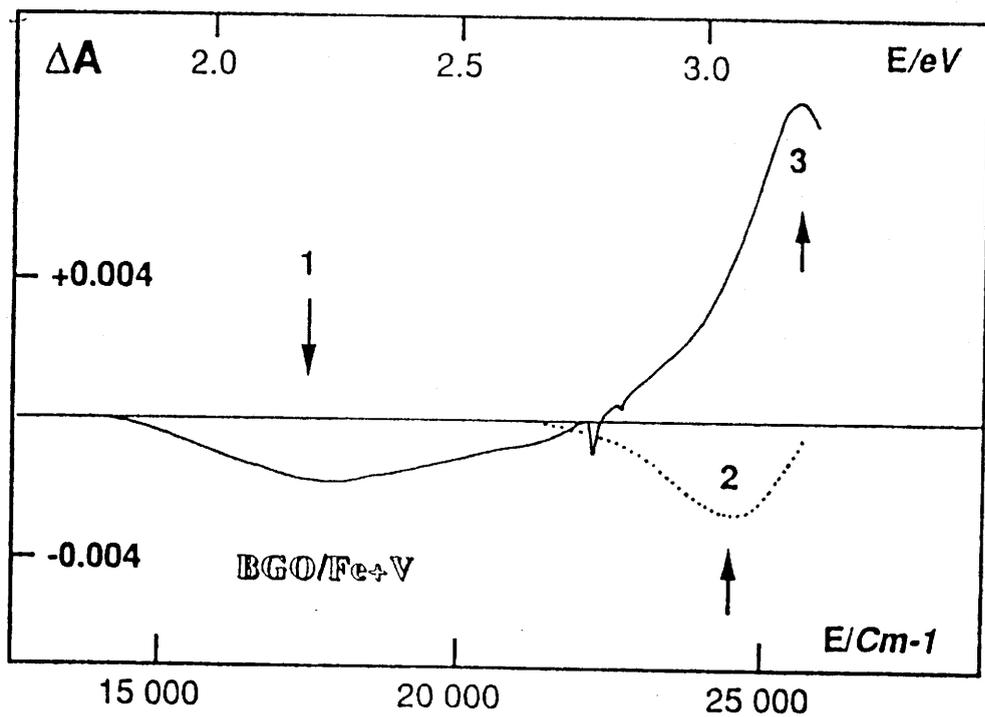


Fig. 26 b) - DCM à 2,5 T (—) et DC (·····) de BGO:Fe,V (37-3-2-R) à 4,2 K. Mesure sous 1,27 mm mais échelle pour 1 mm.

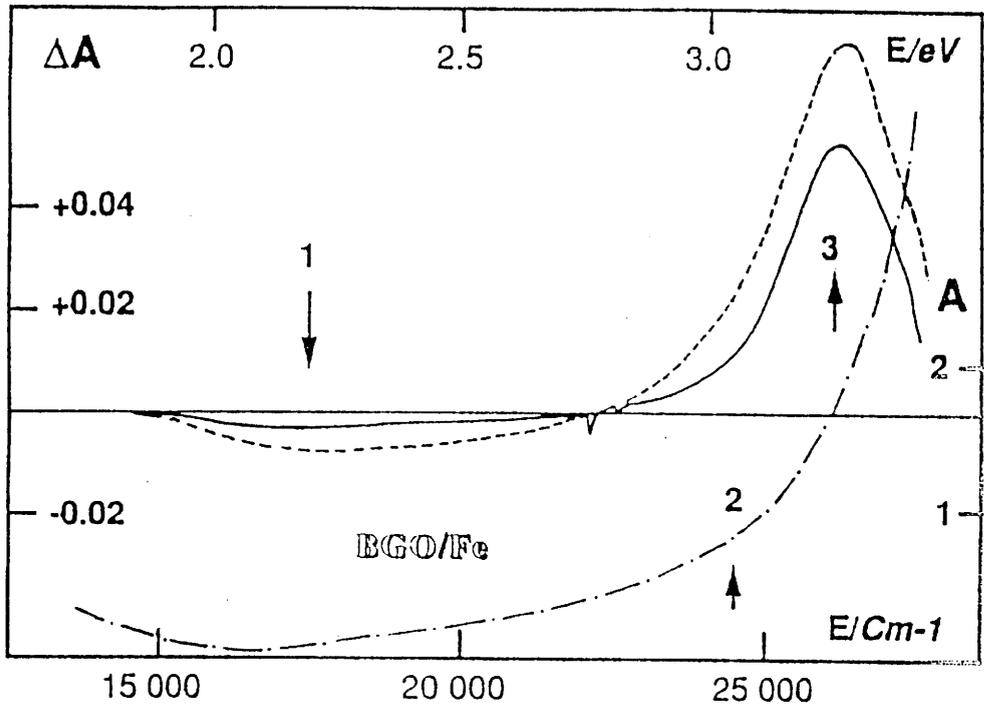


Fig. 27 a) - Mesures de DCM (2,5 T) à $T = 1,5 K$ (—) et $4,2 K$ (----) et d'absorbance (---) pour BGO:Fe (C 75).

Mesures réalisées sous 0,34 mm mais échelle pour $e = 1 mm$.

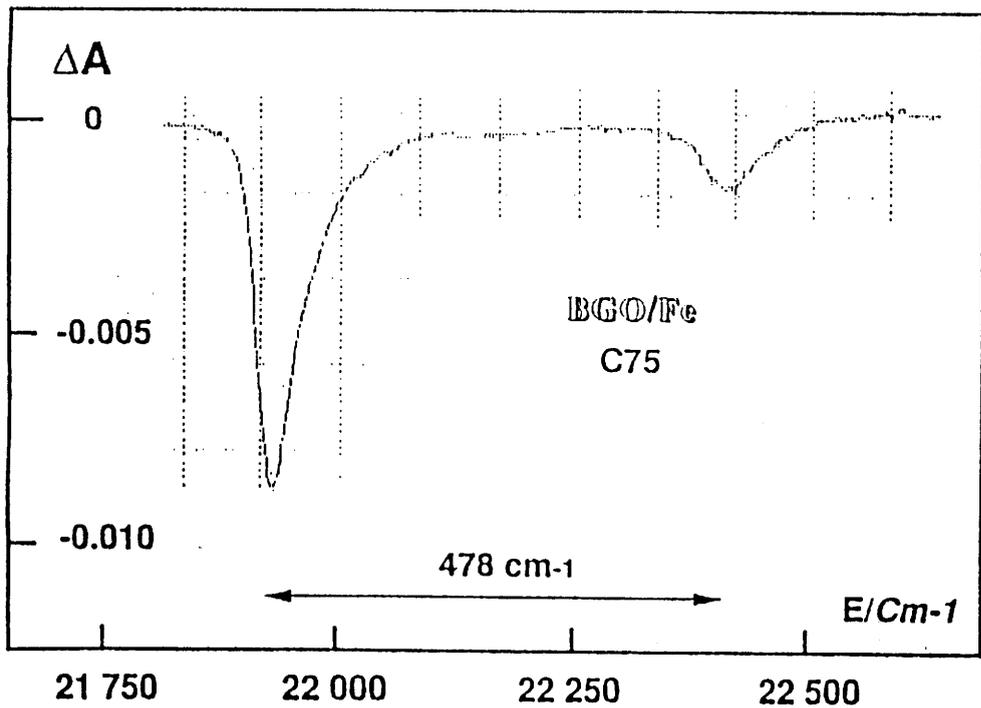


Fig. 27 b) - Trace (haute résolution) des signaux associés à $Fe^{(II)}$ à $4,2 K$ sous 2,5 T pour le cristal C 75.

Mesure réalisée sous 1,6 mm mais échelle pour $e = 1 mm$

Les courbes de saturation pour la bande à $17\ 600\ \text{cm}^{-1}$ (2,2 eV) de tous les échantillons suivent la loi attendue pour un doublet ($S = 1/2$), avec $g = 2$ (Fig. 23 a).

Le DCM associé à $\text{Fe}^{(\text{III})}$ (Fig. 27 b) (fondamental ^6S) suit bien la loi prévue pour $S = 5/2$ (Fig. 23 a).

Les échantillons de BGO dopés Al, Cu et Cr présentent des comportements particuliers.

- **BGO : Al** (Fig. 28 a)

Deux échantillons du monocristal C.68 ont été étudiés. Le DCM de l'échantillon (a) est homothétique de celui du BGO non dopé, avec une saturation de la bande de DCM ($\rightarrow 3$) proche (mais pas identique) de celle attendue pour $S = 5/2$.

En revanche, l'échantillon (b) possède 2 bandes de DCM situées à $16\ 280\ \text{cm}^{-1}$ (614 nm, 2 eV) et $19\ 200\ \text{cm}^{-1}$ (521 nm, 2,4 eV).

- **BGO : Cu** (Fig. 28 b)

Le DCM est qualitativement voisin de celui de BGO non dopé. Un déplacement significatif de la bande positive est observé vers le rouge.

La saturation suit la même loi pour les 2 pics situés à $17\ 600$ et $24\ 700\ \text{cm}^{-1}$ (doublet $g = 2$).

Soulignons que le dichroïsme naturel est maintenant positif.

- **BGO : Cr**

Les spectres de DCM de BGO dopé chrome recuit sous oxygène et sous argon sont présentés sur la figure 29. Nous avons identifié deux nouveaux pics situés à $14\ 270\ \text{cm}^{-1}$ (700 nm-1,8 eV) et à $25\ 000\ \text{cm}^{-1}$ (407 nm-3,0 eV). Ce dernier est partiellement confondu avec celui de BGO non dopé. Un DC positif est associé à la bande d'absorption située à 2,6 eV.

Les courbes de saturation ont été mesurées pour ces 2 pics (Fig. 23 b).

La première suit bien la loi attendue pour un spin $1/2$ et un $g = 2$ au fondamental.

Pour la seconde, on observe un léger écart à 1,4 K qui, s'il est significatif, implique un g inférieur à 2.

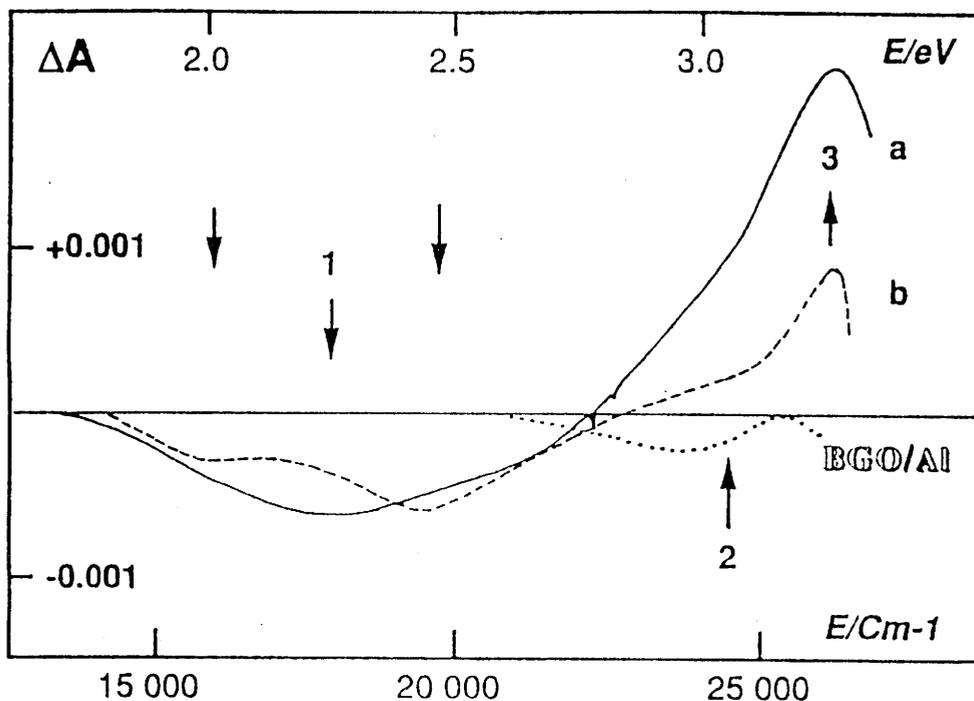


Fig. 28 a) - DCM à 1,4 K sous 2,5 T de 2 échantillons de BGO:Al (C 68). Le DC (.....) est associé à BGO:Al (b).

Mesures sous 3,66 mm (a) et 1,33 mm (b) mais échelle pour $e = 1$ mm.

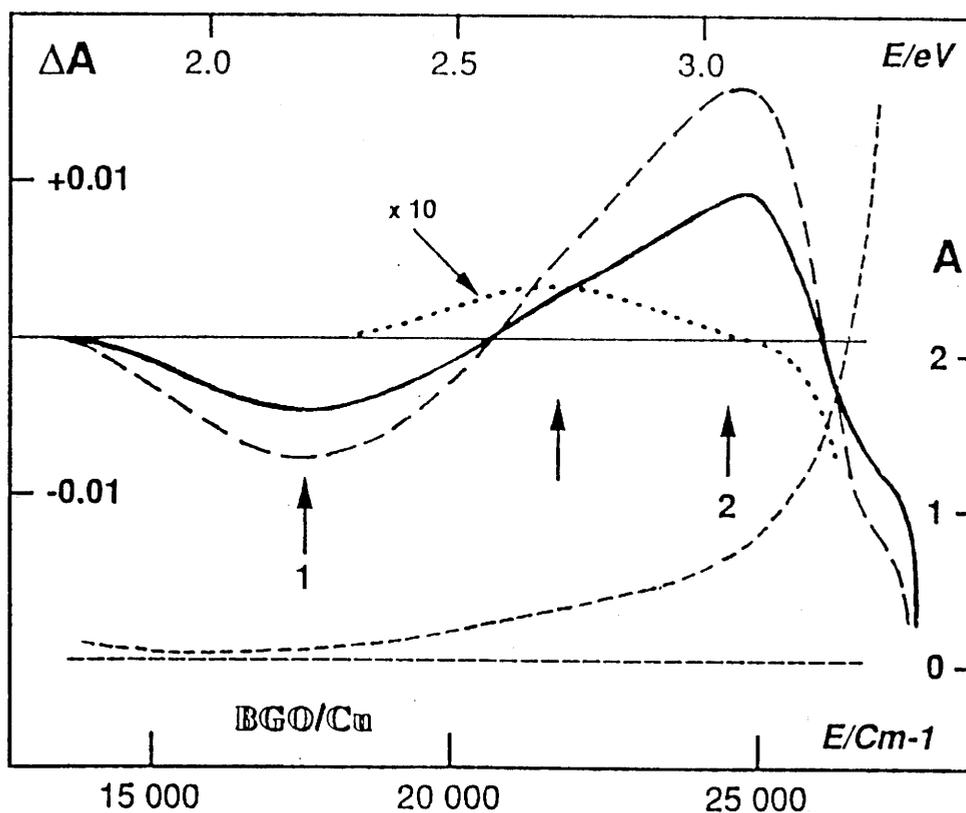


Fig. 28 b) - DCM sous 2,5 T à 4,2 K (—) et environ 2,3 K (— →) de BGO:Cu (C 58). Absorbance (----) et DC (.....) à 4,2 K.

Mesures sous 0,14 mm mais échelle pour $e = 1$ mm.

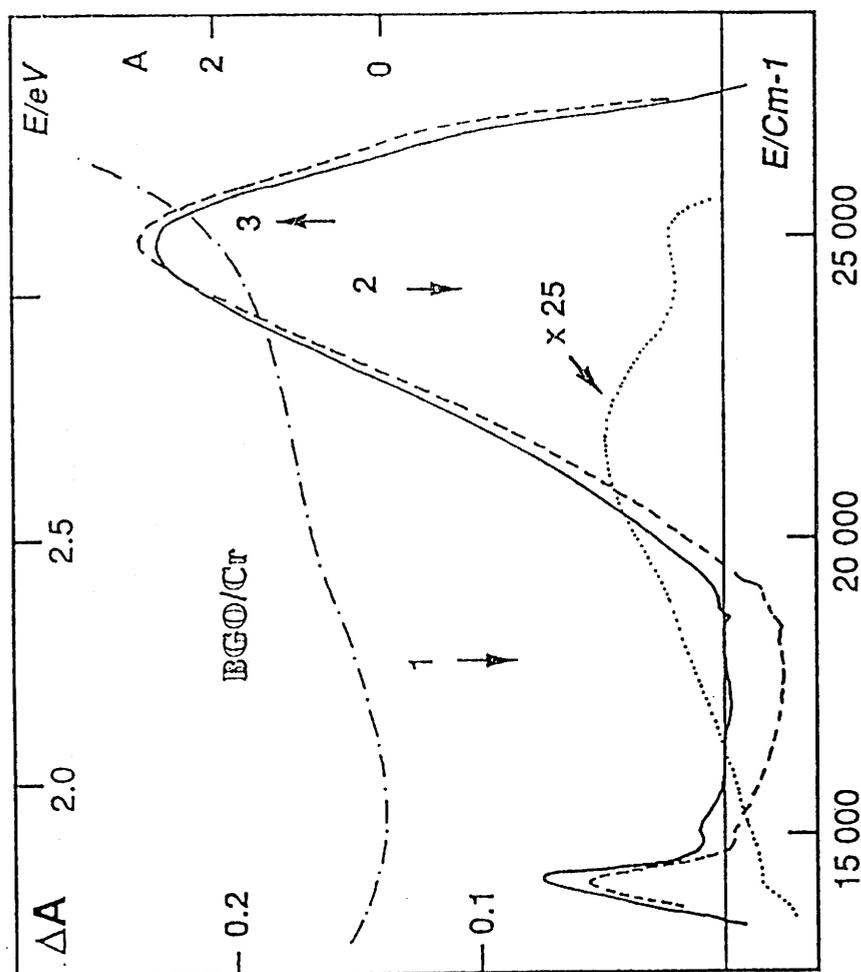


Fig. 29 - DCM à 4,2 K, sous 2,5 T de BGO:Cr (C 42) recuit sous argon (—); $e = 0,59$ mm) ou sous oxygène (---); $e = 0,4$ mm). Spectres de DC (.....) et d'absorbance (—·—) pour l'échantillon recuit sous oxygène. Les échelles correspondent à $e = 1$ mm.

IV-A.3.2 Aspects analytiques et influence des dopants

Nous avons déterminé l'intensité du dichroïsme pour les pics situés à 24 300 ($\rightarrow 2$) et 17 600 ($\rightarrow 1$) cm^{-1} pour divers échantillons épais, dopés et non dopés. Le tableau ci-dessous rend compte des valeurs obtenues :

Cristaux	Intensité du pic de DC à 24 300 cm^{-1}	Intensité du pic de DCM à 17 600 cm^{-1}
BGO non dopé	- $27 \cdot 10^{-4}$	- $19 \cdot 10^{-4}$
BGO dopé Fe(5%)	- $30 \cdot 10^{-4}$	- $19 \cdot 10^{-4}$
BGO dopé Bi(4%)	- $36 \cdot 10^{-4}$	- $14 \cdot 10^{-4}$
BGO dopé Al(2%)	- $6 \cdot 10^{-4}$	- $3,5 \cdot 10^{-4}$

* Les valeurs sont rapportées à $e = 1 \text{ mm}$, $B = 2,5 \text{ T}$ (DCM) et $T = 4,2 \text{ K}$

La présence de bismuth comme dopant dans la matrice de BGO induit un accroissement du pic de DC ($\sim 30 \%$) et une réduction de celui de DCM ($\sim 25 \%$), tandis que celle de l'aluminium suscite une décroissance très importante de l'intensité sur tout le spectre.

La présence de fer comme impureté ne modifie pas l'intensité de ces bandes, mais il joue un rôle prépondérant dans la zone proche UV. En effet, le rapport de DCM des bandes ($\rightarrow 3$) et ($\rightarrow 1$) est beaucoup plus grand dans BGO:Fe (Fig. 27 a) que dans BGO:Nd et BGO:Fe, V (Fig. 26).

IV-A.3.3 *Interprétation des résultats : Attribution des raies dues aux éléments*

dopants.

- **BGO dopé fer :**

Un pic d'intensité variable suivant les échantillons, est observé en DCM (voir tableau ci-dessous) à $21\,930\text{ cm}^{-1}$ (456 nm; 2,72 eV) (Fig. 27 b).

CRISTAL	$ \Delta A / \text{mm}$ B=2,5 T; T=4,2 K
BGO	- $11,5 \cdot 10^{-4}$
BGO:Fe(75)	- $52 \cdot 10^{-4}$
BGO:Bi	Non détecté
BGO:Al (α)	- $0,7 \cdot 10^{-4}$

D'après G Babonas et al(75), ce pic est dû à la transition intraconfigurationnelle

$(e^2 t_2^3) {}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ du $\text{Fe}(\text{III})$ en site Td.

L'hypothèse émise est justifiée pour 2 raisons :

- Nous avons vérifié l'existence d'un sextuplet de spin au fondamental par nos mesures de saturation.
- Un DCM négatif est aussi observé dans la même région pour le grenat d'yttrium et d'aluminium dopé au fer (78).

La présence de fer (quelques ppm) dans la plupart des échantillons confirme les résultats de RPE (chapitre III), où nous avons détecté du fer en tant qu'impureté non

intentionnelle dans BGO non dopé. En raison du coefficient de ségrégation du fer dans la matrice BGO, qui est différent de 1, sa concentration varie le long du cristal.

Pour des phosphates dopés fer (79), la contribution du $\text{Fe}^{(\text{III})}$ au DCM dans la région proche UV (loi de saturation différente) s'explique selon B. BRIAT par l'existence d'une bande de transfert de charge, centrée vers $30\,000\text{ cm}^{-1}$.

Dans BGO, elle est observée à une énergie approximativement équivalente ($28\,500\text{ cm}^{-1}$) à celle de l'ion $\text{Fe}^{(\text{III})}$ dans FeCl_4^- (80)

Cette transition ${}^6\text{A}_1 (t_1^6 e^2 t_2^3) \rightarrow {}^6\text{T}_2 (t_1^5 e^3 t_2^3)$ est due au transfert d'un électron de l'orbitale non liante t_1 de l'oxygène vers l'orbitale e à caractère principalement cationique du fer. Sous l'influence du couplage spin-orbite, l'état ${}^6\text{T}_2$ donne naissance à 3 composantes dont celle de plus basse énergie associée à un DCM positif (80). Il y a accord avec nos résultats expérimentaux.

- **BGO dopé aluminium.**(Fig. 28 a)

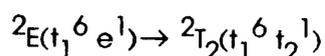
Comme nous l'avons signalé, un des échantillons de BGO dopé aluminium présente un spectre de DCM très différent de celui de BGO non dopé et voisin de celui mesuré dans des cristaux de quartz dopés aluminium (Meyer et al dans Réf. 73), où l'ion $\text{Al}^{(\text{III})}$ dans le site de $\text{Si}^{(\text{IV})}$ est accompagné d'un "trou" essentiellement localisé sur l'un des quatre oxygènes voisins. L'une des bandes (ou les deux) correspondrait au transfert du trou entre des atomes d'oxygène voisins. Un transfert à plus longue distance n'est pas non plus exclu.

Le comportement différent des échantillons dopés $\text{Al}^{(\text{III})}$ en DCM peut s'expliquer par une concentration différente du dopant dans le cristal. Des mesures sur des cristaux plus fortement dopés devraient nous permettre de confirmer cette hypothèse.

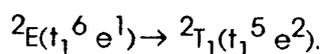
- **BGO dopé chrome.** (Fig. 29)

L'attribution des pics situés à $14\,270\text{ cm}^{-1}$ (700 nm - $1,77\text{eV}$) et à $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (400 nm - $3,1\text{eV}$) à du $\text{Cr}^{(\text{V})}$ en site tétraédrique s'appuie sur des études spectroscopiques

antérieures sur les 2 ions isoélectroniques : CrO_4^{3-} dans Li_3PO_4 (81) et $(\text{MnO}_4)^{2-}$ dans K_2SO_4 (82). Dans les 2 cas, nous observons deux bandes intenses vers 14 000 et 25 000 cm^{-1} : le niveau fondamental pour un ion d^1 (configuration $t_1^6 e^1$) en site tétraédrique est 2E . Les bandes d-d sont situées entre 9000 cm^{-1} (1110 nm-1,1 eV) et 14 500 cm^{-1} (690 nm; 1,79 eV). La bande à 14 270 cm^{-1} est assimilée à la transition d-d.



tandis que la seconde, plus intense, peut être due au transfert de charge



Ainsi que nous l'avons déjà signalé, des mesures à saturation de DCM en fonction de B à basse température ont été réalisées aux nombres d'onde relatifs au maximum de ces 2 bandes. Les courbes théoriques ont été tracées en attribuant la valeur de 2 au facteur de Landé du niveau fondamental. Pour le pic à 14 270 cm^{-1} , les courbes expérimentales et théoriques sont pratiquement confondues. En revanche, on note un léger écart entre ces valeurs pour la bande située à 25 000 cm^{-1} (Fig. 23 b). Cela peut s'expliquer par le fait que la composante résultante de la matrice BGO intervient en DCM au voisinage de la même énergie.

La présence de ces bandes dans BGO:Cr recuit sous oxygène, confirme le fait que le $\text{Cr}^{(V)}$ en site tétraédrique n'a pas été totalement oxydé en $\text{Cr}^{(VI)}$.

IV-A.4 Attribution des bandes de DC et DCM de BGO

Les spectres des échantillons de BGO exceptés ceux dopés Al (b), Cu et Cr présentent trois points communs.

- Un DCM négatif à 17 600 cm^{-1} (568 nm-2,2 eV) : bande 1
- Un DC négatif à 24 300 cm^{-1} (412 nm-3,0 eV) : bande 2
- Un épaulement en absorption à 21 000 cm^{-1} (476 nm-2,6 eV) dans la région spectrale où le DCM rencontre la ligne de base.

La bande 1, pour laquelle aucun DC n'est observé, semble présente dans tous les cristaux bien qu'elle soit plus ou moins masquée dans BGO:Cr et déformée dans BGO:Al (b). Il en est de même pour la bande 2 sauf en ce qui concerne BGO:Cu.

Nous envisageons, a priori, l'existence de deux centres absorbants (chromophores) C_1 et C_2 qui peuvent eux mêmes présenter éventuellement deux bandes d'absorption. Si les bandes 1 et 2 sont associées à un même chromophore, la saturation du DCM sera identique pour les énergies E_1 et E_2 . Dans le cas contraire, il peut en être différemment, **si l'état fondamental n'est pas le même pour C_1 et C_2 .**

Des mesures de saturation du DCM ont été réalisées sur quelques échantillons afin d'obtenir plus de précisions sur l'origine de ces chromophores.

Pour la bande 1, il est évident que la variation du DCM implique toujours l'existence d'un niveau fondamental doublé (avec $g = 2 \pm 0,1$).

Dans le cas de la bande 2, les résultats sont plus nuancés. En ce qui concerne BGO:Cu (où le fer n'a pas été détecté), la saturation est la même pour les deux bandes. Par contre, pour BGO:Al (qui contient quelques ppm de $Fe^{(III)}$), la saturation est beaucoup plus rapide et suit la loi prévue pour un état fondamental 6S (avec $g = 2 \pm 0,1$).

Le rôle du $Fe^{(III)}$ étant compris et bien que quelques expériences complémentaires soient nécessaires, nous pouvons conclure que les mesures à saturation à E_1 et E_2 ne prouvent pas l'existence de deux chromophores à caractère très différent.

L'hypothèse de l'existence de plusieurs chromophores dans nos cristaux n'est cependant pas exclue, comme nous allons tenter de l'expliquer.

Considérons $\text{Ge}^{(\text{IV})}$ en site tétraédrique et ses quatre voisins O^{2-} . Le centre absorbant peut avoir diverses origines :

* Un cation trivalent comme $\text{Bi}^{(\text{III})}$ substitué à $\text{Ge}^{(\text{IV})}$. La compensation de charges peut alors s'effectuer de plusieurs façons :

- Présence d'un cation $\text{Bi}^{(\text{V})}$ sur un site Td proche du premier. On s'attend alors à observer une superposition des effets attendus pour $\text{Bi}^{(\text{III})}$ (configuration $6s^2$, état fondamental 1S) et $\text{Bi}^{(\text{V})}$ (configuration $5d^{10}$, état fondamental 1S). Mais ces cations ne sont pas détectables en RPE et en DCM (tout au moins dans notre domaine d'étude).

- Présence d'un trou sur un oxygène voisin. Du point de vue optique ou RPE, on peut décrire cet ensemble comme un anion O^- en symétrie trigonale.

* Nous pouvons envisager au contraire un centre de type V, c'est à dire une lacune de germanium accompagnée d'un trou sur un oxygène voisin (l'électroneutralité est assurée sur d'autres sites par éventuellement, la présence de cations de $\text{Bi}^{(\text{V})}$). On retrouve alors l'image d'un anion O^- en site trigonal, mais ayant cette fois comme voisin une lacune de germanium au lieu d'un cation $\text{Bi}^{(\text{III})}$. Cela revient à dire que O^- appréhende un champ cristallin différent dans les deux situations.

Nous pouvons approfondir notre propos en suivant les arguments de Izen et al(83) pour le centre V^- dans MgO et ceux de Schirmer (101) concernant un anion O^- en symétrie trigonale dans ZnO et BeO.

Dans le cas de l'ion "libre" O^- , la configuration électronique est $2p^5$ et l'état fondamental 2P .

En symétrie tétraédrique, l'état fondamental de l'anion devient 2T_1 (configuration électronique t_1^5).

Lorsque l'on abaisse la symétrie (symétrie trigonale), l'orbitale atomique p_z est déstabilisée et l'on prévoit un état fondamental 2A_1 (spin pur 1/2) et un doublet orbital 2E situé à une énergie Δ de l'ordre de 2,7 eV, qui peut varier selon la nature de l'environnement du trou.

Cependant, si ce trou est délocalisé, il faut alors utiliser un modèle d'orbitales moléculaires impliquant les quatre atomes d'oxygène. Plusieurs niveaux excités sont alors prévus et les bandes d'absorption sont dues à un même centre.

L'hypothèse la plus probable, reste l'existence de plusieurs chromophores présentant une ou des bande(s) d'absorption à des énergies différentes, selon la nature de l'environnement du trou.

Cette conclusion s'appuie en particulier, sur le fait que le dichroïsme naturel est nul pour la bande 1, tandis qu'il est relativement grand pour la bande 2. Par ailleurs (Fig. 24), de nouvelles composantes de DC et DCM apparaissent sur le front d'absorption, qu'il est difficile d'attribuer à un seul type de centre absorbant.

Des mesures spectroscopiques réalisées à Strasbourg, nous ont permis également de mettre en évidence, la présence de 2 bandes situées à $2,2 \pm 0,1$ eV et $2,9 \pm 0,1$ eV. Il sera démontré qu'elles ont pour origine un même défaut X_o intrinsèque au matériau. Dans ce cas, la bande d'absorption est probablement la résultante des deux composantes centrées en ($\rightarrow 1$) et ($\rightarrow 2$).

IV-B ETUDE PAR SPECTROSCOPIE THERMIQUE ET OPTIQUE

Comme nous l'avons vu au cours du 1er chapitre, l'effet photoréfractif est dû à l'existence de niveaux d'énergie situés dans la bande interdite et formés par des impuretés ou des défauts cristallins inhérents au matériau. L'étude des niveaux profonds est donc fondamentale pour la compréhension et l'amélioration de ce phénomène. Le terme "niveaux profonds" désigne tous les types de niveaux situés à plus de 0.1 eV de la bande de conduction ou de la bande de valence.

La signature de ces niveaux (énergies E et sections efficaces S) et leurs concentrations N_f ont été obtenues par des méthodes spectroscopiques thermiques ou optiques. Les sections efficaces de capture thermique et optique caractérisent respectivement l'interaction d'un centre avec un électron ou un trou ou d'un centre avec un photon.

Les mesures spectroscopiques en régime stationnaire, tels que la photoluminescence ou la photoconductivité présentent une sélectivité spectrale insuffisante lorsqu'il existe plusieurs niveaux actifs et leur sensibilité de détection est souvent trop faible pour détecter les niveaux profonds à de très faibles concentrations.

Les méthodes transitoires (étude du transitoire de courant après excitation thermique ou optique) conduisent à une caractérisation plus complète des niveaux profonds dans un matériau donné, mais ne sont pas toujours adaptées à l'étude des isolants.

Parmi ces techniques, nous pouvons distinguer la **CST** (Courant Stimulé Thermiquement), méthode peu sensible et laborieuse, la **DLTS** (Deep Level Transient Spectroscopy), technique très utilisée mais qui ne peut s'appliquer qu'aux semi-conducteurs qui se prêtent facilement à la fabrication de diodes (84) et la **thermoluminescence**. En utilisant cette dernière, F. Marsaud (4) et S. Denagbe et al (85) ont mis en évidence

l'existence de 5 niveaux situés aux énergies 0,05, 0,23, 0,68, 0,96 et 1,14 eV par rapport à la bande de conduction. Seuls les pièges susceptibles de donner lieu à une recombinaison radiative sous l'effet de la température après irradiation ont été détectés.

C'est pourquoi, nous avons fait appel à des techniques mesurant les transitoires de charge **photoinduits** après excitation thermique ou optique. Elles permettent d'accéder à une caractérisation plus complète des niveaux profonds présents dans le matériau.

Les expériences et les mesures ont été réalisées à l'IPCMS, Groupe d'Optique Non Linéaire de Strasbourg, en collaboration avec Melle BENJELLOUN, M. ENNOURI, M. TAPIERO et M. ZIELINGER.

Il s'agit du :

- **PICTS** (Photo Induced Current Transient Spectroscopy) où le vidage des pièges est **stimulé thermiquement** ce qui nous permet de déterminer la signature et la concentration des pièges situés entre 0.1 et 1 eV de la bande de conduction ou de la bande de valence.

- **PICOS** (Photo Induced Current Optical Spectroscopy) où le vidage des pièges est **stimulé optiquement** ce qui nous donne des renseignements sur la concentration et la section efficace optique des pièges situés à plus d'1 eV.

Par ailleurs, d'autres techniques telles que l'absorption optique et le **PIOAS** (Photo Induced Optical Absorption Spectroscopy), dont le principe repose sur la **mesure de l'absorption photo-induite** relative à la transition de charges entre les niveaux occupés et la bande de conduction ou de valence, permettent d'accéder à l'énergie d'ionisation de ces mêmes pièges.

IV-B.1 Le PICTS

Cette technique, apparue il y a une dizaine d'années (86-90) est utilisée depuis près de 3 ans sur des cristaux de BGO dopés et non dopés (4).

IV.1.1. *Principe* (fig. 30)

Le cristal est excité optiquement à une longueur d'onde équivalente à l'énergie d'ionisation du centre photoexcitable, soit environ 2,2 eV dans BGO ou au voisinage du bord d'absorption intrinsèque.

Cela conduit à un vidage de ce centre vers la bande de conduction ou la bande de valence et à une capture des charges sur les centres pièges et les centres de recombinaison (Fig. 30 A-B-C).

Le cristal est illuminé jusqu'à ce qu'il y ait saturation de tous les pièges (équilibre entre les centres et la bande de conduction ou bande de valence). Cet équilibre se traduit par un courant constant i_0 , proportionnel au photocourant (Fig. 30 C-D).

Après coupure du faisceau lumineux, il se produit tout d'abord une désexcitation thermique (Fig. 30 D-E) très rapide des centres de recombinaison (car leur section efficace de capture est très grande, ils peuvent capturer aussi bien un électron qu'un trou). Il y a ensuite émission des porteurs par **vidage thermique** des pièges (Fig. 30 E-F).

Les paramètres recherchés se déduisent de l'étude de cette partie de la courbe E.F., appelée transitoire de courant.

Le traitement de ce transitoire est possible en effectuant 2 approximations :

- le repiégeage des porteurs libérés thermiquement est négligeable

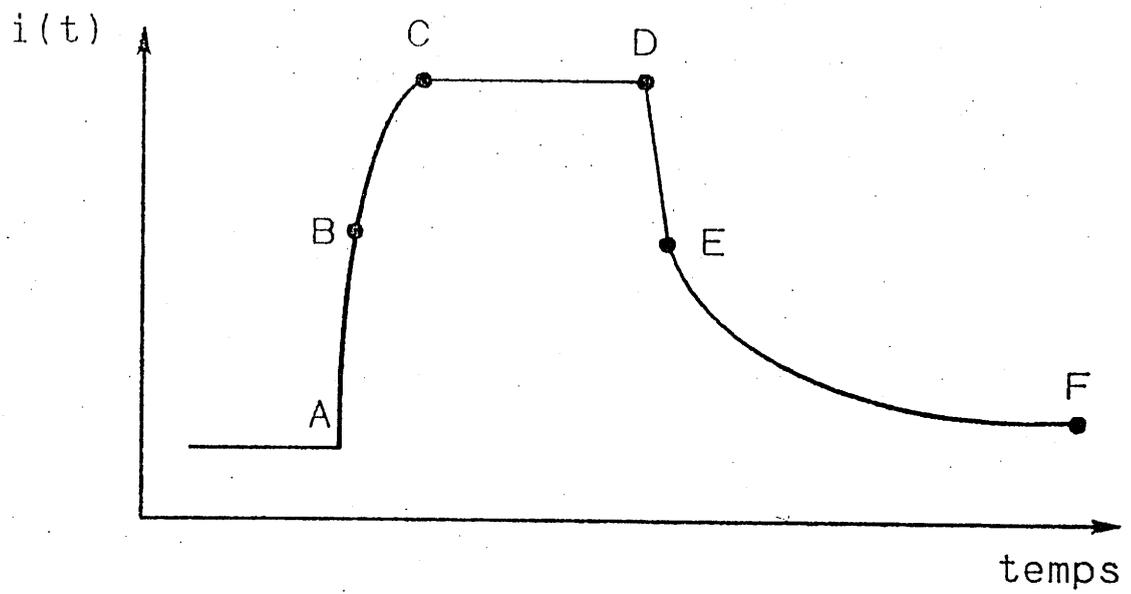
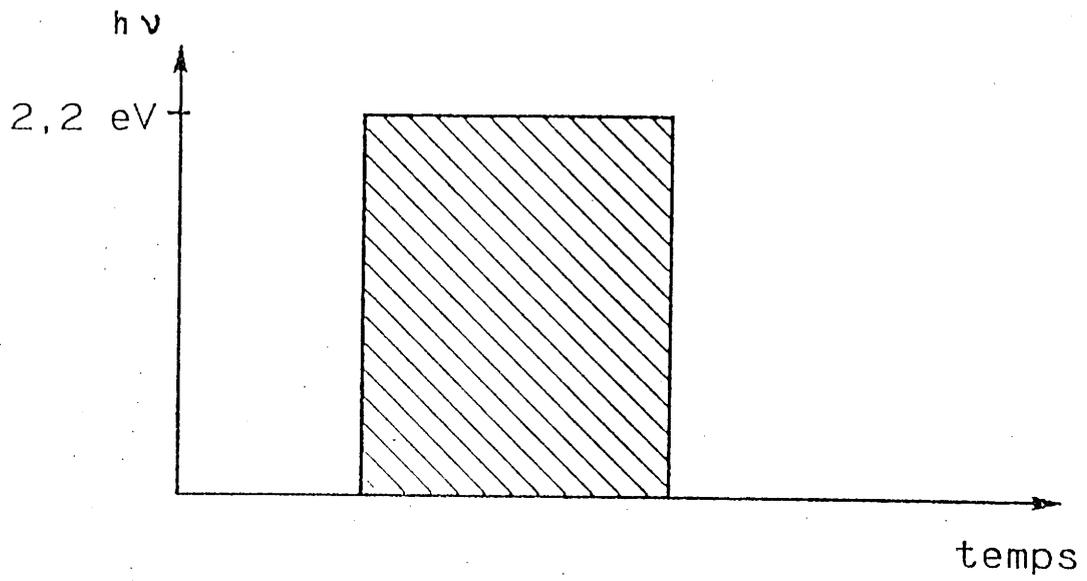


Fig. 30 - Principe du PICTS.

- le produit de la mobilité par la durée de vie des porteurs $\mu\tau$ est constant à la température considérée, c'est-à-dire qu'il n'est pas affecté par le transfert de charge qui accompagne le piégeage ou le dépiégeage.

Le transitoire de courant peut alors être représenté par une exponentielle ou une somme d'exponentielles.

Par suite, le déclin du courant pour un seul type de pièges est donné par l'expression :

$$i(t) = qAE \mu\tau N_t / \tau_t \exp(-t/\tau_t)$$

q (C) : charge du porteur

A (cm²) : section de l'échantillon perpendiculaire à la direction du champ électrique appliqué E (kVcm⁻¹)

N_t (nb cm⁻³) : concentration des électrons ou des trous pièges

τ_t (s) : temps de relaxation du piège

$$1/\tau_t = S_t v N_{C/V} \exp(-E_t/kT)$$

v (cm.s⁻¹) : vitesse thermique d'émission des porteurs

$N_{C/V}$ (nb cm⁻³) : densité effective d'états dans la bande de conduction ou la bande de valence

E_t (eV) : Energie d'ionisation thermique apparente

S_t (cm²) : Section efficace de capture thermique apparente.

Les transitoires sont enregistrés pour des températures comprises entre 80 et 300 K, tous les deux degrés, afin d'obtenir un spectre de $i(t)$ en fonction de T .

La résolution de cette équation par des méthodes appropriées est explicitée dans l'annexe IV. Elle nous conduit à la détermination des paramètres E_t , S_t et N_t .

IV-B.1.2. Conditions opératoires

La source d'excitation optique est une lampe XBO à Xenon (450 W).

Les impulsions lumineuses sont réalisées à l'aide d'un obturateur électronique de type Compur Electronic M à commande électrique et programmable.

Le champ électrique appliqué est de 2 kV.

L'échantillon placé dans un cryostat Oxford DN 170 4 à azote liquide à température variable (régulateur Oxford DTC 2, est recouvert d'électrodes dans une géométrie dite coplanaire (le champ électrique et le rayonnement lumineux sont perpendiculaires).

La détermination du signe des porteurs émis et, par suite, du type de pièges, pourra être effectuée en utilisant une configuration d'électrodes de type sandwich (le champ électrique appliqué est parallèle au rayonnement lumineux). L'échantillon est excité à l'aide d'une illumination monochromatique fortement absorbée sur une couche très mince. Suivant la polarisation de la surface éclairée, la diffusion d'un type de porteurs est favorisée. Il suffit alors d'effectuer la mesure du spectre de PICTS dans les deux cas pour déduire la nature des pièges.

IV-B.1.3. Analyses des échantillons

Par la technique PICTS, nous avons mis en évidence 10 niveaux d'énergie situés entre 0.15 et 1 eV. Leurs concentrations varient entre 10^{12} et $5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ (93).

Leur faible section efficace de capture thermique ($S_f < 10^{-15} \text{ cm}^2$) et le fait que les dopages affectent peu l'allure du spectre, nous fait supposer que ces niveaux sont dûs à des défauts ou des associations de défauts intrinsèques au matériau, et qu'ils ne participent pas au processus photoréfractif.

Pour caractériser les niveaux d'énergie supérieure à 1 eV/BC ou BV, il est nécessaire de s'affranchir du paramètre température. C'est pourquoi, l'IPCMS a mis au point une autre technique appelée PICOS, qui permet de déterminer les concentrations et les sections efficaces optiques de niveaux plus profonds.

IV-B.2. Le PICOS

IV-B.2.1. Principe (Fig. 31)

L'échantillon est illuminé avec une longueur d'onde de 450 nm (2.5 eV), afin de remplir tous les pièges.

Il reste dans le noir pendant 30 secondes afin qu'il y ait une désexcitation thermique des niveaux les plus proches des bandes de conduction ou de valence.

Le matériau est ensuite excité à une énergie plus faible (695 nm), ce qui a pour effet de **vider optiquement** les centres pièges. Le transitoire de courant photoinduit, de forme multi-exponentielle, est enregistré pendant 40 secondes.

Puis l'excitation est maintenue pendant 10 minutes suivie d'une acquisition de 40 secondes pour obtenir la ligne de base. Cet enregistrement du courant est moyenné et sa valeur $C\Phi$ sera prise en compte lors du traitement.

IV-B.2.2. Expression du transitoire de courant

Il est donné par la relation :

$$i(t) = \sum_i q A E \mu_{e_{0,i}} N_{t,i} \frac{1}{1/\tau - e_{0,i}} \left(\exp(-e_{0,i}t) - \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) + C\Phi \right)$$

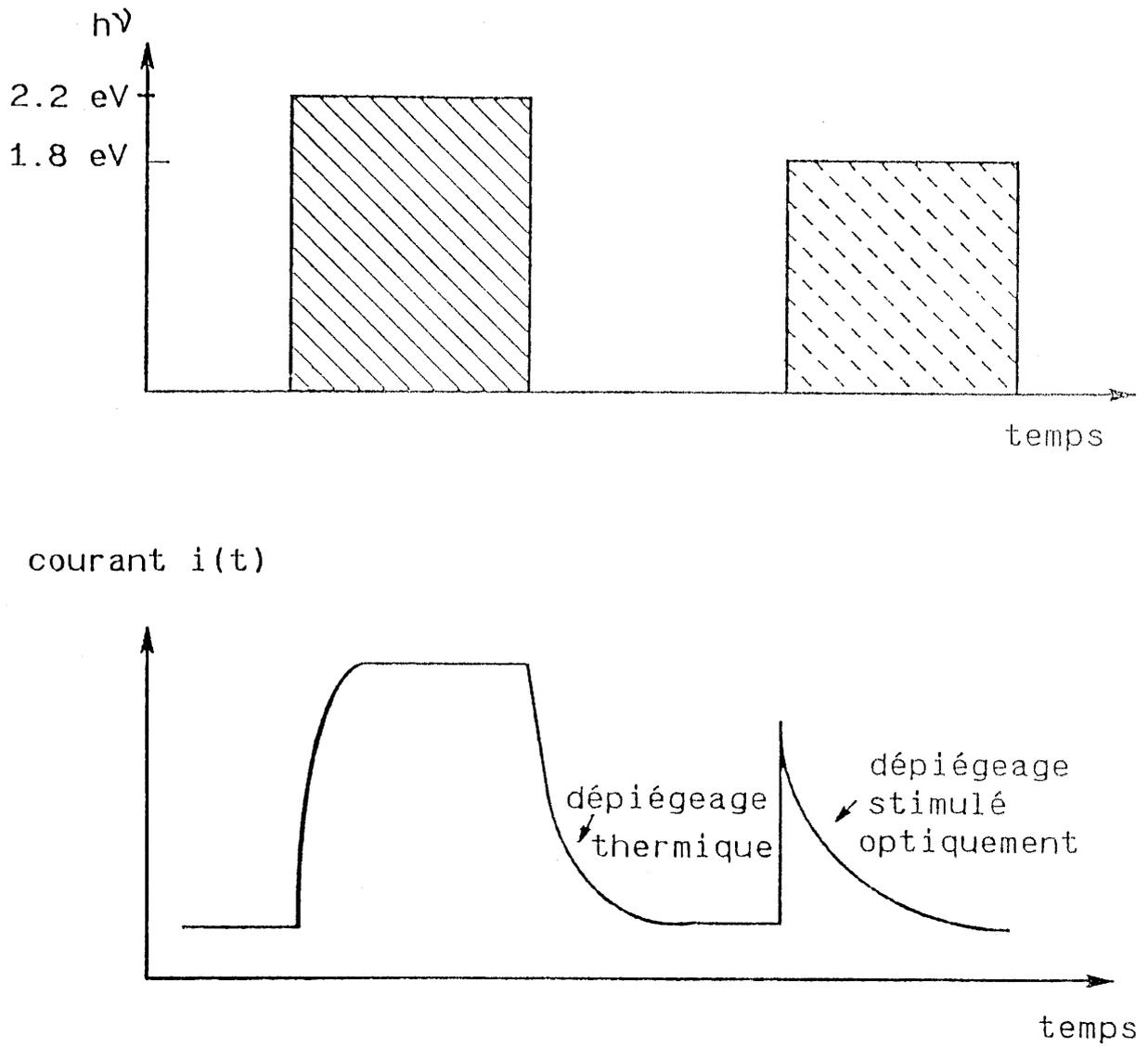


Fig. 31 - Principe du PICOS

$e_{0,i} (s^{-1})$: taux d'émission optique du niveau i

$$e_{0,i} = S_{0,i} \Phi (h\nu)$$

$S_{0,i} (cm^2)$: section efficace optique pour chaque niveau i

$\Phi (h\nu)$: flux de photons incidents d'énergie $h\nu$ en $cm^{-2} s^{-1}$

$$\Phi = f \Phi_0$$

f : facteur d'atténuation

Φ_0 : flux de photons maximal

$C\Phi$: constante représentant la contribution à la photoconductivité des électrons de la bande de conduction sous éclairage, à savoir la relaxation permanente du réseau.

Deux approximations sont utilisées pour résoudre cette expression :

1°) $\exp(-t/\tau) \approx 0$ car $20 \mu s < \tau < 50 \mu s$

2°) $e_{0,i}$ est négligeable devant $1/\tau$

Si l'on suppose qu'il existe trois niveaux différents (cela sera confirmé ultérieurement),

l'expression de $i(t)$ devient alors :

$$i(t) = q A \mu \tau E f \Phi_0 (S_1 N_1 \exp(-\Phi S_1 t) + S_2 N_2 \exp(-\Phi S_2 t) + S_3 N_3 \exp(-\Phi S_3 t)) + C \Phi$$

Le signal $S(t)$ que l'on obtient est, en réalité, égal au produit de $i(t)$ par la résistance R et le gain amplificateur G .

$$S(t) - C\Phi = q A \mu \tau E \Phi_0 R G (S_1 N_1 \exp(-S_1 \Phi t) + S_2 N_2 \exp(-S_2 \Phi t) + S_3 N_3 \exp(-S_3 \Phi t))$$

$$R G q A \mu \tau E \Phi_0 = \text{constante} = C$$

$$S(0) - C\Phi = C f (S_1 N_1 + S_2 N_2 + S_3 N_3)$$

La résolution de cette équation, explicitée dans l'annexe V, nous conduit aux valeurs de $S_{0,i}$ et $N_{0,i}$ de chaque niveau piège.

IV-B.2.3. Analyse des échantillons

Le montage est identique à celui utilisé en PICTS. En revanche, les mesures sont toujours effectuées à température ambiante, et ce, pour diverses valeurs du flux, afin de vérifier la non-dépendance de $S_{0,i}$ et $N_{0,i}$ à ce paramètre.

En configuration sandwich, le champ électrique est parfaitement parallèle à la surface éclairée et ceci dans toute l'épaisseur du cristal, ce qui n'est pas le cas dans la configuration coplanaire. Les échantillons sont donc plus sensibles du point de vue spectroscopique.

Le choix de la longueur d'onde de désexcitation s'est fait après une étude de réponse spectrale de l'échantillon désexcité par différents λ et excité par la lumière bleue.

Jusqu'à présent, seul un échantillon de BGO non dopé a été étudié (Tableau 7) (94).

Les valeurs des concentrations sont en accord avec celles obtenues par des expériences photoréfractives (41). Nous avons pu ainsi estimer la valeur de l'absorption photoinduite :

$$\alpha(h\nu) = \sum_{i=1}^{i=3} S_{0,i} N_{0,i} \approx 8.10^{-2} \text{ cm}^{-1}$$

Ultérieurement, une étude comparative sera effectuée entre les cristaux non dopés et dopés, afin de déterminer l'influence des dopants sur les concentrations et sections efficaces des niveaux profonds.

Flux (%)	Section $\cdot 10^{18}$ (cm ²)			Concentration $\cdot 10^{-16}$ (Nb cm ⁻³)		
	S ₁	S ₂	S ₃	N ₁	N ₂	N ₃
78	11,15	1,53	0,145	0,126	1,12	38
68	11,3	1,48	0,143	0,136	1,15	38
61,5	11,4	1,52	0,143	0,137	1,15	38

Tableau 7 - Résultats obtenus par PICOS

IV-B.3. Absorption optique

Des mesures du coefficient d'absorption optique α en fonction de la longueur d'onde ont été effectuées sur des cristaux de BGO différemment dopés.

La figure 32 reproduit les variations de $\sqrt{\alpha}$ en fonction de $h\nu$ ($h\nu$ varie de 1,1 à 3,6 eV, soit de 1120 à 340 nm). Cette représentation fait apparaître trois parties linéaires caractéristiques, en principe, de transitions indirectes avec émission de photons. L'intersection de ces segments de droites avec l'axe des abscisses donne trois seuils d'énergie : $1,1 \pm 0,1$ eV ; $2,2 \pm 0,1$ eV et $2,9 \pm 0,1$ eV.

Ces trois distributions de niveaux apparaissent dans tous les spectres relatifs aux cristaux de BGO dopé ou non dopé excepté BGO:Al (couleur blanche) (Fig. 32), où le seuil à 2,2 eV a complètement disparu. Il est sans doute responsable de la coloration des cristaux.

La couleur rouge du cristal BGO:Cu donne un coefficient d'absorption très supérieur à celui des autres échantillons.

Lorsque le matériau est désexcité (vidage des pièges), les trois niveaux apparaissent dans le spectre d'absorption ; ils jouent ainsi le rôle de centres photoexcitables.

Lorsque le matériau est excité, on accroît l'absorption dans tout le spectre, particulièrement à 1,1 et 2,2 eV. A l'équilibre thermodynamique, ces niveaux jouent le rôle de centres pièges.

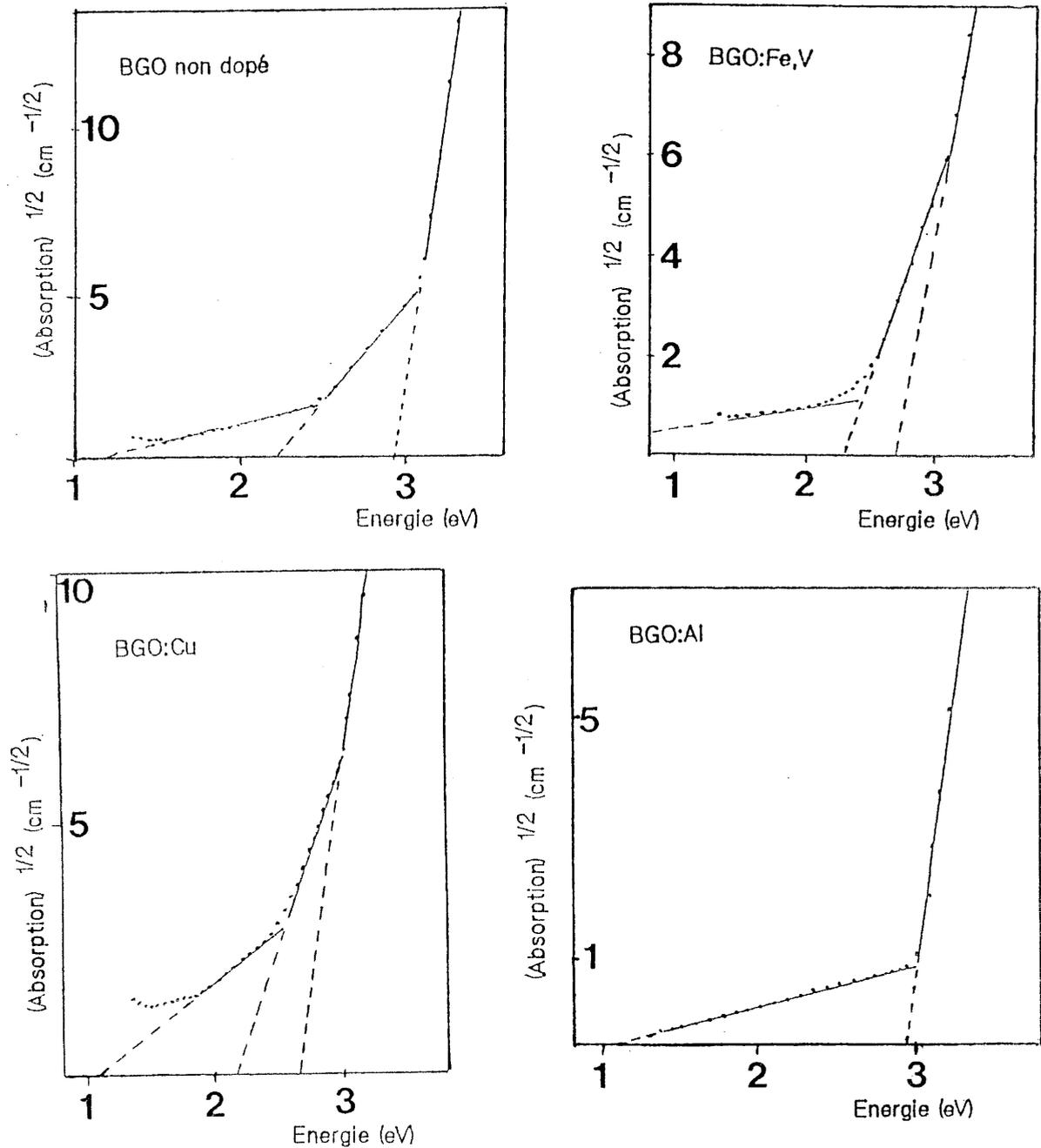


Fig. 32 – Courbes de la racine carrée des coefficients d'absorption d'échantillons de BGO dopés et non dopé, en fonction de l'énergie incidente.

IV-B.4. Le PIOAS (Fig. 33) (95)IV-B.4.1 *Principe*

Une source lumineuse S de faible intensité éclaire alternativement à une fréquence de 375 Hz, deux échantillons aussi identiques que possible.

Un spectromètre couplé à un photomultiplicateur permet de recueillir successivement les intensités des deux cristaux, d'en déduire la différence ΔI_T et la moyenne I_{TM} .

Si l'un des deux échantillons est excité thermiquement ou optiquement, l'intensité résultante, c'est-à-dire ΔI_T va varier.

On pose $I_{T1} = I_0 \exp(-\alpha(\lambda)d)$

$\alpha(\lambda)$: coefficient d'absorption

d : épaisseur du cristal

et $I_{T2} = I_0 \exp(-(\alpha(\lambda) + \Delta\alpha(\lambda))d)$

$\Delta\alpha(\lambda)$: variation du coefficient d'absorption pour l'échantillon excité à la longueur d'onde λ .

$$\Delta I_T(\lambda) = I_{T1}(\lambda) - I_{T2}(\lambda)$$

$$= I_0 \exp(-\alpha(\lambda)d) (1 - \exp(-\Delta\alpha(\lambda)d))$$

$$I_{TM}(\lambda) = \frac{I_{T1} + I_{T2}}{2} = \frac{I_0 \exp(-\alpha(\lambda)d) (1 + \exp(-\Delta\alpha(\lambda)d))}{2}$$

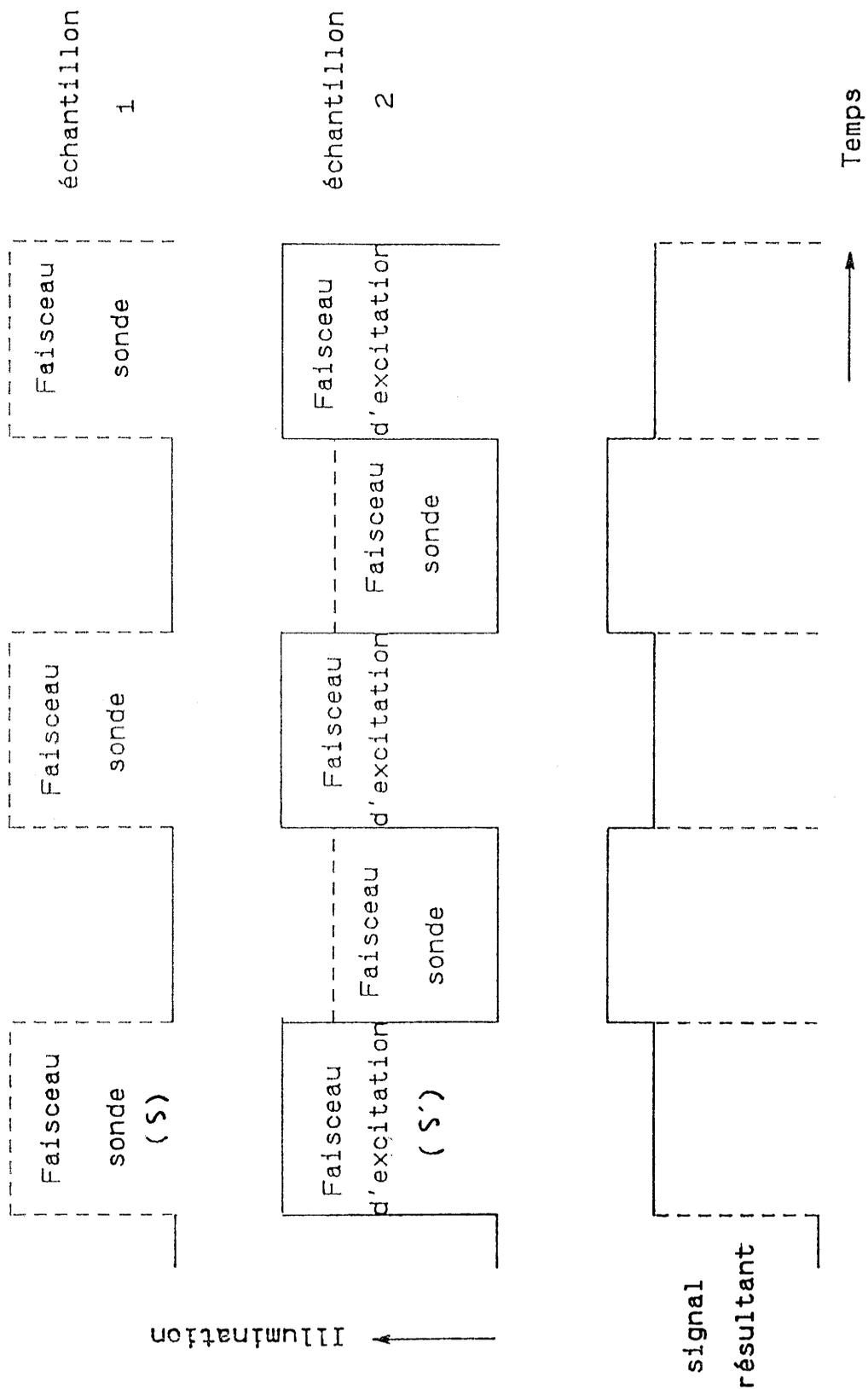


Fig. 33 - Principe du PIOAS.

Un développement limité au 1er ordre (le détecteur synchrone ne tient compte que des harmoniques du 1er ordre) de $\exp(-\Delta\alpha(\lambda)d)$ nous conduit directement à $\Delta\alpha(\lambda)$.

$$\Delta\alpha(\lambda) = \frac{I_T(\lambda)}{d(I_{TM}(\lambda))}$$

IV-B.4.2. Conditions opératoires

Dans le cas des photoréfractifs, l'excitation optique est réalisée à l'aide d'une lampe XBO, S', d'intensité 10 fois supérieure à celle de la source S. Son domaine d'investigation s'étend de 1,8 à 2,5 eV. S' illumine l'échantillon 1 pendant la période où l'échantillon 2 est éclairé par la source S.

Cette procédure permet de saturer les pièges dans l'échantillon 1 et de mesurer directement la différence d'absorption photoinduite $\Delta\alpha(\lambda)$.

On fait varier la longueur d'onde de S' et on trace le spectre $\Delta\alpha(\lambda)$ en fonction de λ .

IV-B.4.3. Analyse des échantillons

Les mesures par PIOAS nous ont permis de mettre en évidence, dans BGO non dopé, **une bande d'absorption** de faible amplitude dont le maximum se situe autour de 2.0-2.2 eV. Cette bande pourrait être liée à celle située à 1.3 eV dans le **spectre d'excitation lumineuse** observé dans BSO par Lauer (50).

Par ailleurs, la figure 34 présente l'absorption photoinduite $\Delta\alpha$ quand l'échantillon est désexcité (les niveaux pièges sont vides) et quand l'échantillon est excité (les niveaux pièges sont pleins). On peut noter dans ce dernier cas (courbe 3), un accroissement de $\Delta\alpha$ dans toute l'échelle spectrale. Il y a eu modification de la population de tous les niveaux vers le haut. Il est raisonnable de penser qu'ils ont pour origine le même type de défaut.

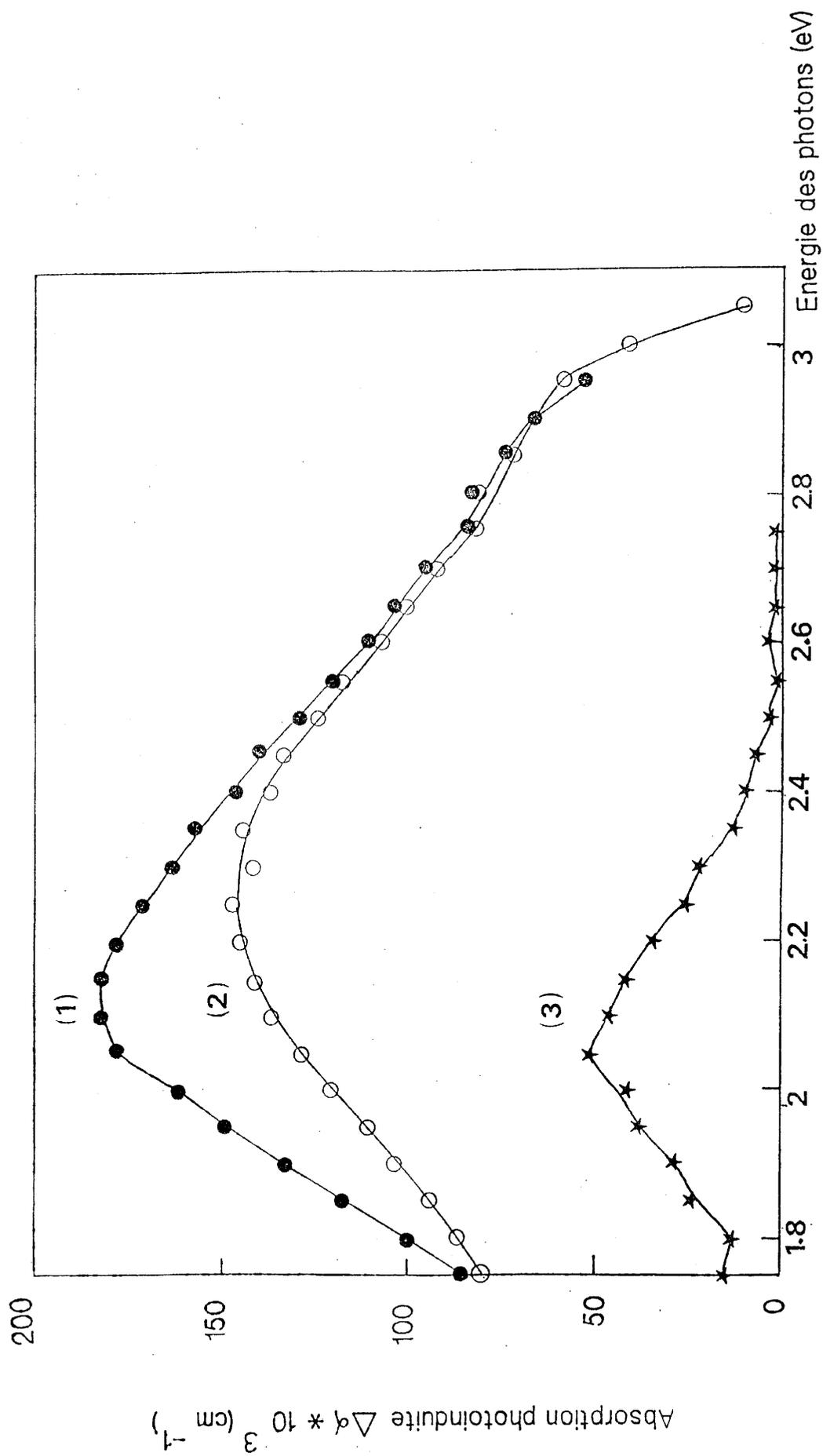


Fig. 34 - Spectre d'absorption photoinduite pour un échantillon non dopé. (1): échantillon excité; (2): échantillon désexcité; (3): différence entre (1) et (2).

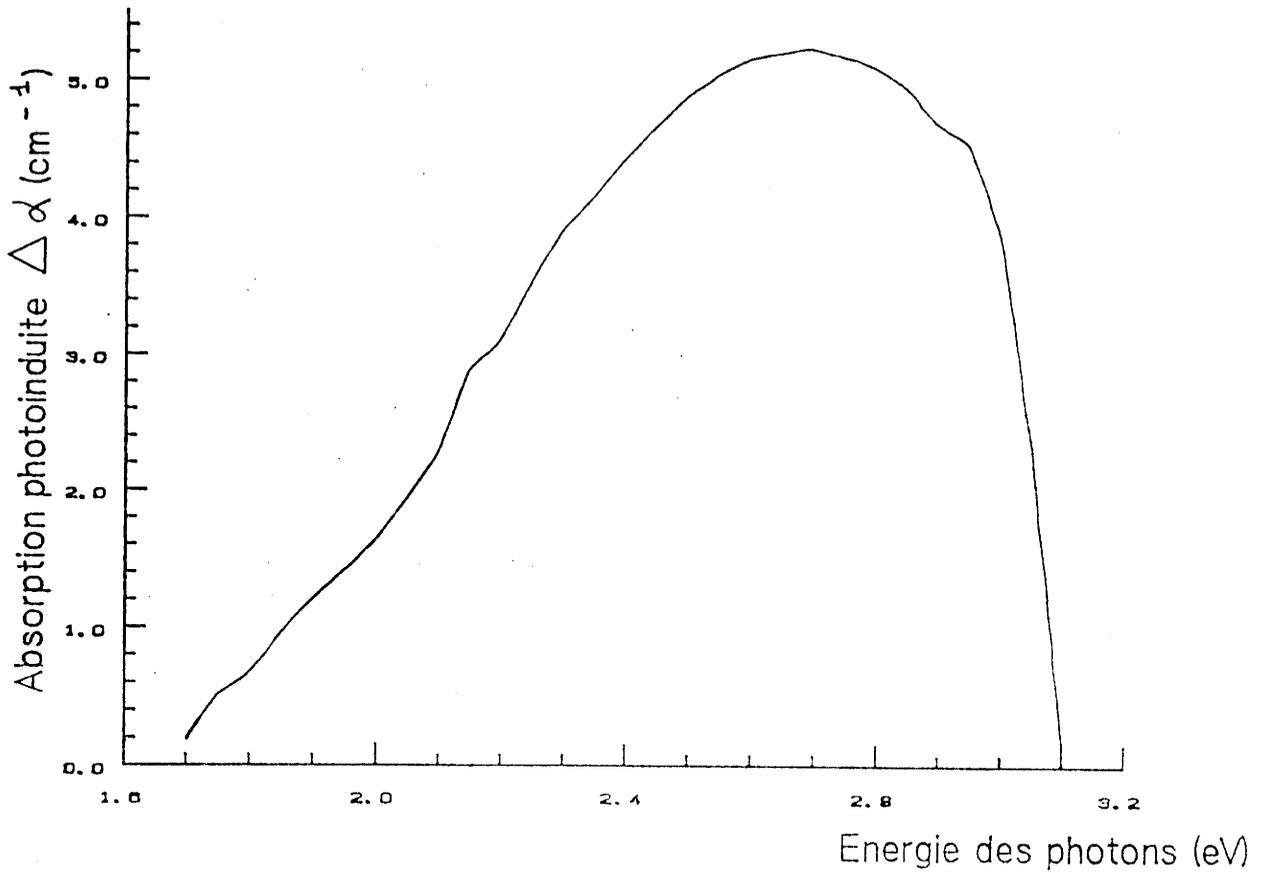


Fig. 35 a) – Spectre d'absorption photoinduite de BGO:Cu.

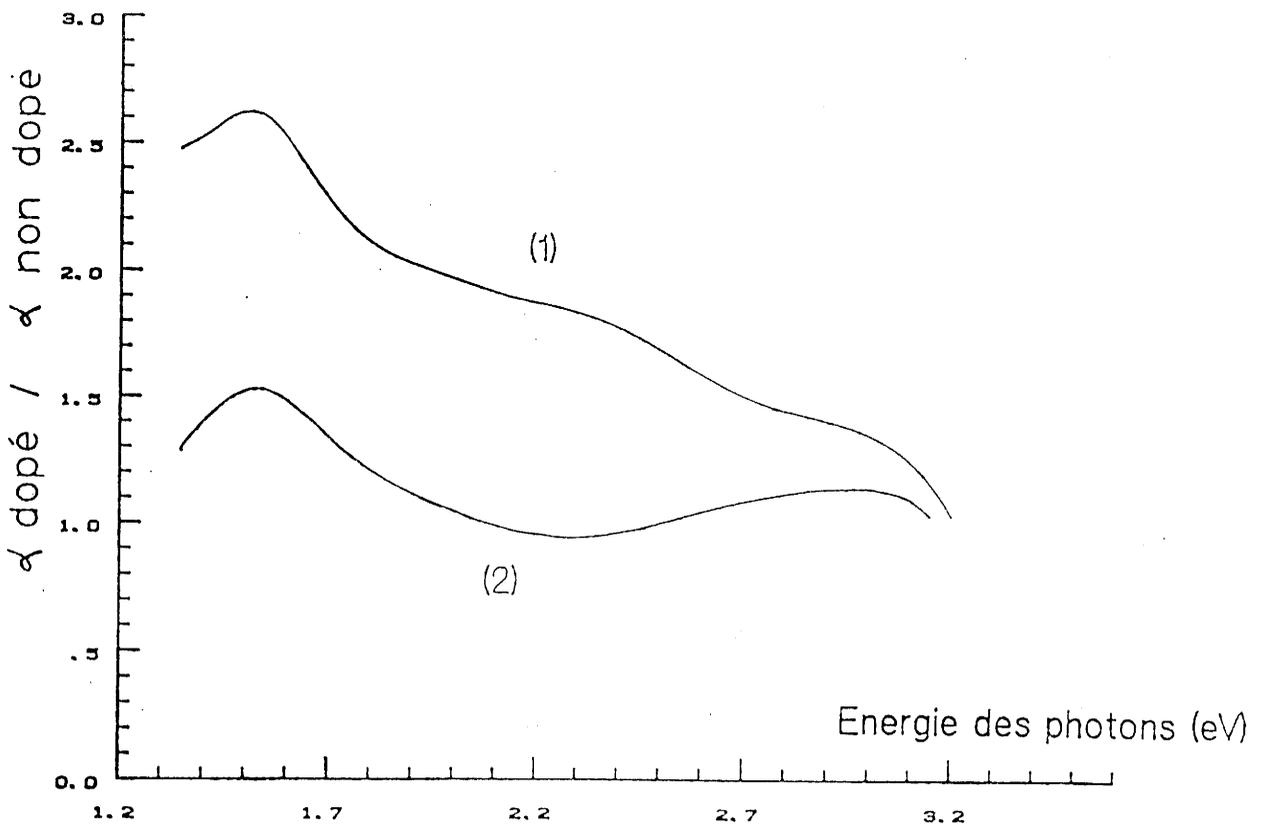


Fig. 35 b) – Rapport du coefficient d'absorption de BGO dopé sur celui de BGO non dopé; Courbe (1): BGO:Cu; courbe (2): BGO:Fe.

Dans le cas de BGO:Cu, le maximum du pic d'absorption photoinduite se situe autour de 2.7 eV et la valeur de $\Delta\alpha$ est égale à 5 cm^{-1} soit 25 fois supérieure à celle d'un échantillon non dopé ($\Delta\alpha = 0.2 \text{ cm}^{-1}$) (Fig. 35 a).

IV-B.5. Proposition d'un schéma de niveaux d'énergie localisés dans la bande interdite.

IV.B.5.1. *Résultats antérieurs*

Les concentrations du niveau A (10^{18} - 10^{19} cm^{-3}) et du niveau B (10^{15} - 10^{16} cm^{-3}) sont constantes dans tous les cristaux non dopés (Fig. 8). En outre, l'effet photoréfractif se manifeste dans tous les sillenites non dopés. Par conséquent, ces niveaux sont sans doute dus à des défauts intrinsèques au matériau. Récemment (22), le centre A a été assimilé à un atome de bismuth en site tétraédrique, responsable de l'absorption dans le bleu.

A partir de cette hypothèse, Grabmaier et al (23) ont proposé les configurations électroniques suivantes pour le défaut Bi_M :

1. $\text{Bi}_M^{(\text{III})} \text{O}_4^{2-} + h$: configuration dominante dans les cristaux non dopés et par conséquent responsable de la forte bande d'absorption.

En raison d'une charge effective nulle, ce niveau peut piéger aussi bien un électron qu'un trou.

2. $\text{Bi}_M^{(\text{III})} \text{O}_4^{2-}$: cette configuration peut être associée à un niveau situé dans la moitié supérieure de la bande interdite, et optiquement inactif (c'est à dire qu'il n'induit pas une transition optique de grande intensité)..

3. $\text{Bi}_M^{(\text{V})} \text{O}_4^{2-}$: cette configuration peut être associée à un niveau proche de la bande de

valence, et optiquement inactif.

IV.B.5.2. *Interprétation des résultats*

D'après les résultats obtenus en absorption optique, les distributions des niveaux situés à 1,1, 2,2 et 2,9 eV sont tous les trois responsables de l'absorption extrinsèque dans BMO non dopé ou faiblement dopé.

La courbe 1 de la figure 35 b représente la variation du rapport :

$$\frac{\alpha \text{ BGO:Cu}}{\alpha \text{ BGO non dopé}}$$

en fonction de la longueur d'onde. Trois maximums sont observés à 1,6, 2,4 et 3,0 eV respectivement.

En outre, le coefficient d'absorption de BGO:Cu est plus élevé dans tout le domaine spectral quand les niveaux sont présumés pleins.

Ces résultats démontrent que ce sont les mêmes niveaux qui sont responsables à la fois de l'absorption et du piégeage selon leur degré d'occupation.

Cela nous conduit à supposer qu'il existe un seul type de défaut donnant lieu à trois niveaux ou à trois groupes de niveaux de sections efficaces optiques et de concentrations différentes.

Cet "éclatement" peut avoir différentes origines :

- concentration élevée de défauts,
- environnements cristallographiques différents,
- distorsions locales du réseau, etc...

Le centre responsable de ces niveaux serait le centre $\text{Bi}_M^{(III)} + h$, les autres configurations envisageables pour Bi_M n'étant pas optiquement actives.

Cependant, ce raisonnement n'est pas spécifique au centre $\text{Bi}_M^{(IV)}$. Cela est vrai pour tout défaut intrinsèque X, pouvant agir aussi bien comme accepteur (piège à trou) que comme donneur (piège à électron) afin de pouvoir être responsable des effets de blanchiment (lors d'un dopage $\text{Al}^{(III)}$ ou $\text{P}^{(V)}$ par exemple).

Il est très probable que plusieurs types d'accepteurs A^- ou de donneurs D^+ , non intentionnellement introduits, soient présents simultanément dans le matériau, bien qu'en plus faibles concentrations que X^0 . Par conséquent, le centre X peut exister simultanément sous les configurations X^0 , X^+ et X^- .

Le dopant intentionnel (Fe,Al,Cu...) peut être inséré dans le site du $\text{Bi}^{(III)}$ ou du cation $\text{M}^{(IV)}$, et favoriser ainsi la création de paires (A_M^-, X^+), ($\text{A}_{\text{Bi}}^-, \text{X}^+$), (D_M^+, X^-) etc... Suivant la nature des impuretés A_M^- , A_{Bi}^0 , A_{Bi}^- , ces paires peuvent être optiquement actives et participer au processus de transfert de charge. C'est le cas pour $\text{Fe}_M^{(III)}$ (96-97) (Fig. 35 b) et pour le cuivre.

Des transitions secondaires peuvent avoir lieu, elles se superposent alors à la bande d'absorption du matériau. En effet, l'absorption est proportionnelle au produit de la concentration par la section efficace de capture optique. Une faible quantité de dopant dont la section efficace est élevée est suffisante pour modifier tout le spectre d'absorption.

Sur la base de ce modèle, l'effet d'une illumination préliminaire peut être compris simplement comme l'effet contraire de blanchiment, c'est-à-dire comme une augmentation de la densité des niveaux X^0 par un mécanisme complexe de photoexcitation des centres X^0 et A^- et de piégeages d'électrons, et peut être de trous. Le

résultat sera la neutralisation des centres existants X^+ et X^- , entraînant un renforcement de l'absorption optique.

Cela explique :

- pourquoi l'absorption photoinduite est observée dans le même domaine spectral que l'absorption principale. Les niveaux plus profonds X^0 peuvent être créés par des transferts de charge par "hopping" entre paires (A_M^-, X^+).

- pourquoi l'effet est plus important dans BGO:Cu, que dans BGO:Fe puisque le cuivre peut être actif en tant que donneur, aussi bien dans les sites M que dans les sites du bismuth.

Lors du dopage de BGO par l'aluminium, la plupart des sites M disponibles sont occupés par des ions $Al^{(III)}$, la concentration en X^0 diminue d'autant.

$Al^{(III)}$ n'est pas ionisable, cela signifie que la photoexcitation directe de $Al^{(III)}$ n'est pas possible et qu'il n'y aura pas neutralisation du centre X^+ .

IV-C SYNTHESE

Les démarches entreprises par DCM et PIOAS, nous ont permis de préciser la nature des niveaux profonds situés dans la bande interdite et d'expliquer certains phénomènes propres au dopage.

Cependant, comme tous les problèmes ne sont pas résolus, nous allons tenter, à l'aide d'un tableau récapitulatif des résultats obtenus, (Tab. 8) de commenter chaque partie et de définir les points litigieux.

IV-C.1 Localisation des bandes

La bande à 1,1 eV n'a pu être mise en évidence qu'en absorption optique, en raison de l'étendue de l'échelle spectrale.

IV-C.2 Nature des niveaux

Si l'on assimile le centre X^0 au cation $\text{Bi}^{(\text{III})} + h$, le centre X^+ est alors associé au cation $\text{Bi}^{(\text{V})}$.

Toutefois, la présence de lacunes de germanium dans le matériau implique l'existence de cations de bismuth (V) pour assurer l'électroneutralité.

Ces deux défauts sont donc étroitement liés et attribuer la bande à 2,9 eV au centre X^+ revient à l'associer à une lacune de germanium plus un trou.

Résultats	Technique	Dichroïsme	Spectroscopie optique
Localisation des bandes (1)		2,2 ± 0,1 eV 3,0 ± 0,1 eV	1,1 ± 0,1 eV 2,2 ± 0,1 eV 2,9 ± 0,1 eV
Nature des niveaux (2)		$\text{Bi}^{(\text{III})} + h$ $\text{V}_{\text{Ge}} + h$	X^- $\text{X}^{\text{O}} (\text{Bi}^{(\text{III})} + h)$ X^+
Dopage au bismuth (3)		Intensité plus élevée du niveau à 3,0 eV	Pas de différence conséquente avec les spectres d'absorption de BGO non dopé
Dopage au fer (4)		Bande de transfert de charge vers 2,9 eV	Intensité plus élevée sur tout le spectre d'absorption
Dopage à l'aluminium (5)		Diminution très importante de l'intensité sur tout le spectre. Disparition de la bande à 2,2 eV et apparition de 2 bandes à 2,0 et 2,4 eV.	Disparition de la bande à 2,2 eV. Blanchiment du cristal
Relation entre les niveaux (6).		2 chromophores	1 même niveau intrinsèque

Tableau 8 - Synthèse des résultats obtenus par DCM et spectroscopie optique

IV-C.3 Dopage au bismuth

Nous avons vu dans le chapitre III que le dopage au bismuth (V) est extrêmement difficile. Cependant, lors des mesures de dichroïsme, nous avons observé son influence sur l'intensité des deux bandes (particulièrement celle qui est située à $3,0 \pm 0,1$ eV).

L'insertion de bismuth (V), même en faible quantité, induit un accroissement du nombre de lacunes de germanium et par conséquent, une augmentation de l'intensité de la bande située à $3,0 \pm 0,1$ eV.

IV-C.4 Dopage au fer

En DCM, une bande de transfert de charge a été mise en évidence à 2,9 eV. D'autre part, le spectre d'absorption de BGO:Fe est plus intense que celui de BGO non dopé.

Nous pensons, et ceci en parfait accord avec J.L. FERRIER et al(96) que $\text{Fe}^{(\text{III})}$ en site Td participe au processus de transfert de charge et induit des transitions secondaires qui se superposent à la bande d'absorption du matériau.

IV-C.5 Dopage à l'aluminium

La présence de cations d'aluminium (III), non ionisable dans le matériau, induit la disparition de la bande à 2,2 eV. Cette impureté ne participe pas au processus de transfert de charge, et occupe la plupart des sites Td vacants, avec pour conséquence, la diminution de la concentration des centres responsables des bandes situées à 2,2 et 2,9 eV.

Si les mesures en dichroïsme confirment la disparition de la bande à 2,2 eV, deux bandes de faible intensité sont détectées à 2,0 et 2,4 eV.

Meyer et al(73), les attribuent au transfert du "trou" entre les atomes d'oxygène voisins du cation $Al^{(III)}$.

Il est probable, que seule une faible quantité d'aluminium (III) soit associée à des anions O^- , cela expliquerait que les bandes à 2 et 2,4 eV ne soient pas détectées en spectroscopie optique.

IV-C.6 Relation entre les niveaux

Les mesures effectuées en PIOAS et en absorption optique, montrent qu'un même type de défaut donne lieu à trois distributions de niveaux. Si l'on assimile ce défaut à un anion O^- en symétrie trigonale, associé à deux environnements différents (lacune de germanium ou atome de bismuth (III)), les hypothèses émises à partir des résultats obtenus en DCM et en spectroscopie, ne sont pas en contradiction.

Cependant, une question subsiste. A quel type de défaut peut-on attribuer la bande située à 1,1 eV ? S'agit-il d'une deuxième bande d'absorption issue d'un défaut comme $Bi^{(III)} + \text{trou}$, ou d'une autre nature ? Nos investigations seront poursuivies afin de donner une réponse à cette question.

CHAPITRE V

MESURES OPTIQUES

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus par des mesures optiques sur des monocristaux de BTO et BGO dopés et non dopés.

Nous expliciterons ensuite une des applications potentielles du matériau : le DPCM (Double Phase Conjugate Mirror). C'est une expérience de double miroir à conjugaison de phase, qui peut-être utilisée pour la correction des aberrations ou pour la commutation optique.

V-1 MESURES D'ABSORPTION OPTIQUE ET DE PHOTOCOURANT

V-1.1 Spectres d'absorbance

Nous avons effectué une étude comparative de l'absorbance A (cm^{-1}) en fonction de l'énergie des photons incidents (1,2-2,2 eV soit 1030-560 nm) sur des échantillons de composition différentes (Fig. 36).

Les expériences ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de type Cary 2300 au CNET-LANNION et Cary 2415 au Laboratoire de Chimie du Solide en collaboration avec M. Clarisse et A. Garcia.

Les monocristaux de BGO non dopé ou dopé Fe, (Fe,V), Nd ou Bi ont une absorbance faible dans toute l'échelle spectrale (1,2-2,2 eV).

En revanche, BGO:Cr, BGO:Cu et BTO présentent des valeurs de A élevées (Fig. 36 b).

V-1.2 Mesures ponctuelles du coefficient d'absorption α à 514 et 633 nm

La mesure des intensités incidentes I_0 et transmises I_t de faisceaux issus d'un laser, soit Argon (514 nm) soit Hélium-Néon (633 nm) nous permet de déterminer le coefficient d'absorption à partir de la relation suivante :

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

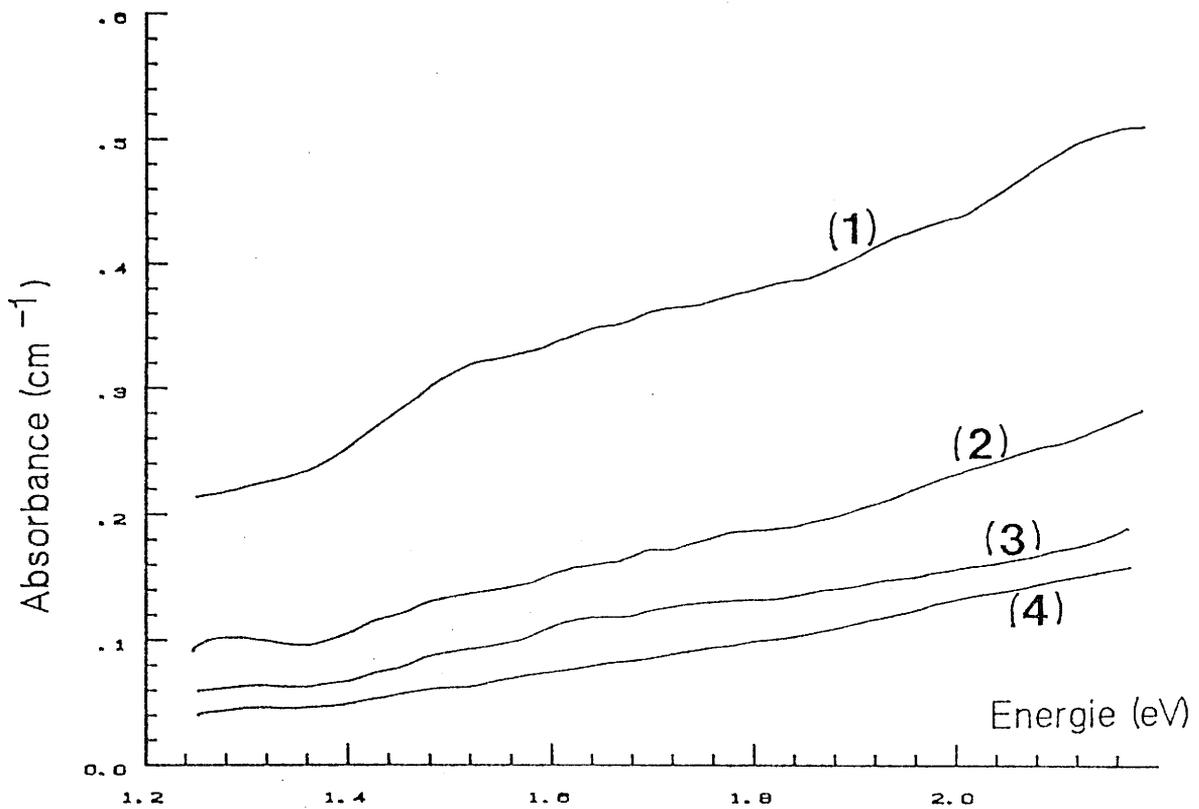


Fig. 36 a) – Spectres d'absorbance en fonction de l'énergie pour:
 (1): BGO:Nd; (2): BGO non dopé; (3): BGO:Fe,V; (4): BGO:Bi.

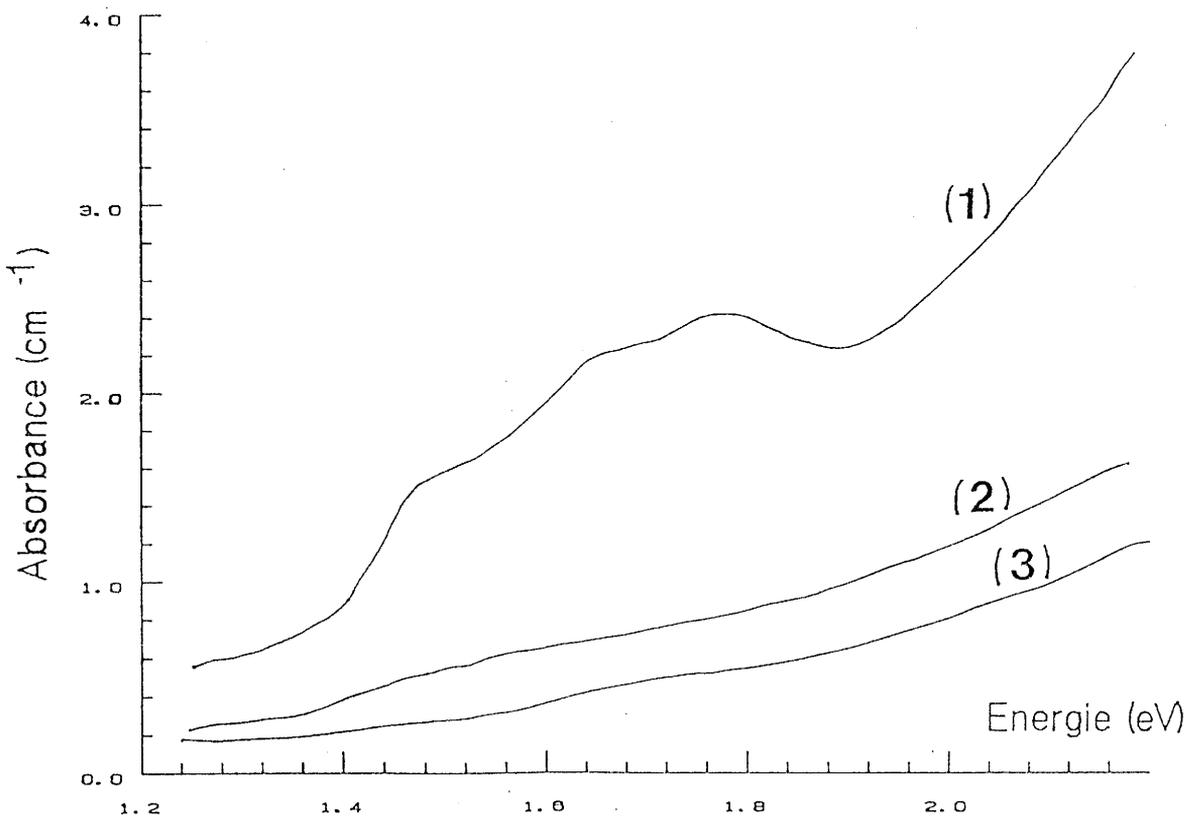


Fig. 36 b) – Spectres d'absorbance en fonction de l'énergie :
 pour (1): BGO:Cr; (2): BGO:Cu; (3): BTO.

d : épaisseur du cristal traversée^o par le faisceau (cm)

$$R : \text{coefficient de réflexion ; } R = \left(\frac{1-n_o}{1+n_o} \right)^2 = 0,188$$

Les résultats sont présentés tableau suivant :

Cristal (nm)	BGO	BGO:Fe,V 2 % _o	BGO:Cr 1 % _o R O ₂	BGO:Cr 1 % _o R A ₂	BGO:Cu 3,3 %	BGO:Cu 1,6 %	BTO
514	1,16	0,94	7,17	5,71	5,72	4,2	
633	1,02	0,31	3,14	1,7	1,6	0,5	0,3

Coefficients d'absorption $\alpha(\text{cm}^{-1})$ de divers cristaux

Le pourcentage molaire donné du dopant est celui que contient la poudre de départ.

V-3.1 Mesures du photocourant

V-1.3.1 Dispositif expérimental (Fig. 37)

Le cristal, soumis à un champ appliqué de 5 kVcm^{-1} est illuminé par un faisceau dont le flux est égal à $10^{15} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}$ à la sortie d'un monochromateur. Sous l'effet conjugué de la température et du champ appliqué, le cristal émet un courant mesuré dans l'obscurité appelé courant de noir ou I_{off} .

Le cristal est ensuite illuminé et le courant résultant I_{on} est mesuré à l'aide d'un picoampèremètre tous les 0,03 eV dans l'échelle spectrale 1,2-3,2 eV.

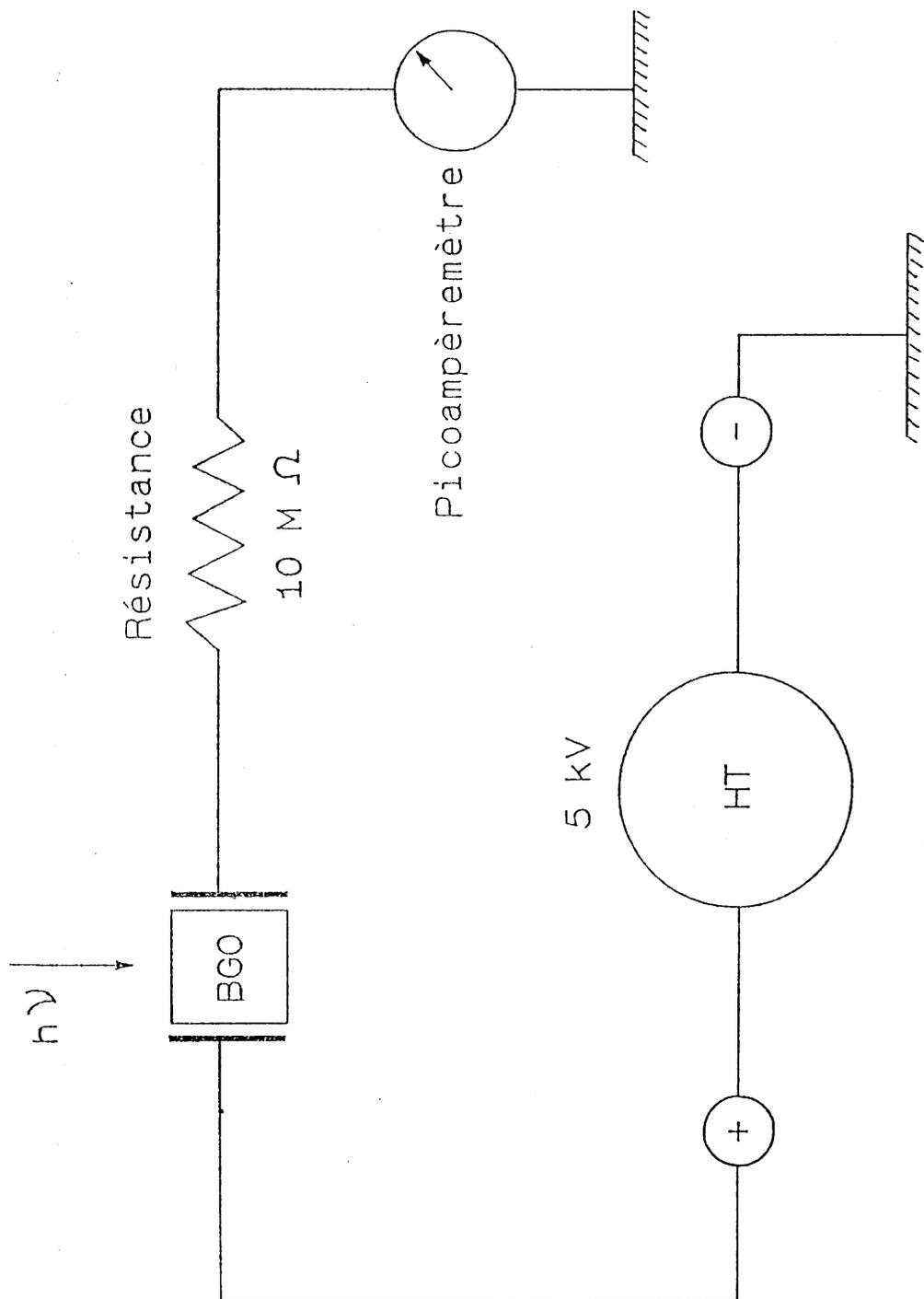


Fig. 37 - Dispositif expérimental pour la mesure du photocourant.

Le photocourant est ensuite donné par la relation :

$$i_p = (I_{on} - I_{off})/S \text{ avec } S \text{ surface des électrodes.}$$

V-1.3.2 Résultats

Les spectres du photocourant en fonction de l'énergie des photons incidents sont représentés figure 38.

Les cristaux dopés néodyme, fer + vanadium, bismuth, présentent une photoconduction assez importante et peu différente de celle de BGO non dopé.

Le photocourant dans BGO:Cu, BGO:Cr et BTO est très faible : 3 phénomènes interviennent pour expliquer ce comportement :

- * L'absorption élevée de ces échantillons induit une diminution du nombre de photons traversant le cristal.
- * un rendement de photogénération des charges (nombre de charges crée par photon absorbé) plus faible
- * Une mobilité des charges moins élevée dans ces matériaux.

La variation de ces 2 derniers paramètres n'est pas liée à un problème d'absorption.

En effet, BGO:Cu et BTO présentent pour une absorbance A de 1 cm^{-1} , un photocourant inférieur à $0,2 \text{ nA/cm}^2$, alors que BGO:Fe,V pour la même valeur de A et pour $E = 2,4 \text{ eV}$ (Fig. 39) a un photocourant proche de 600 nA .

Des mesures de mobilité par la technique dite de temps de vol sont en cours à l'IPCM de Strasbourg.

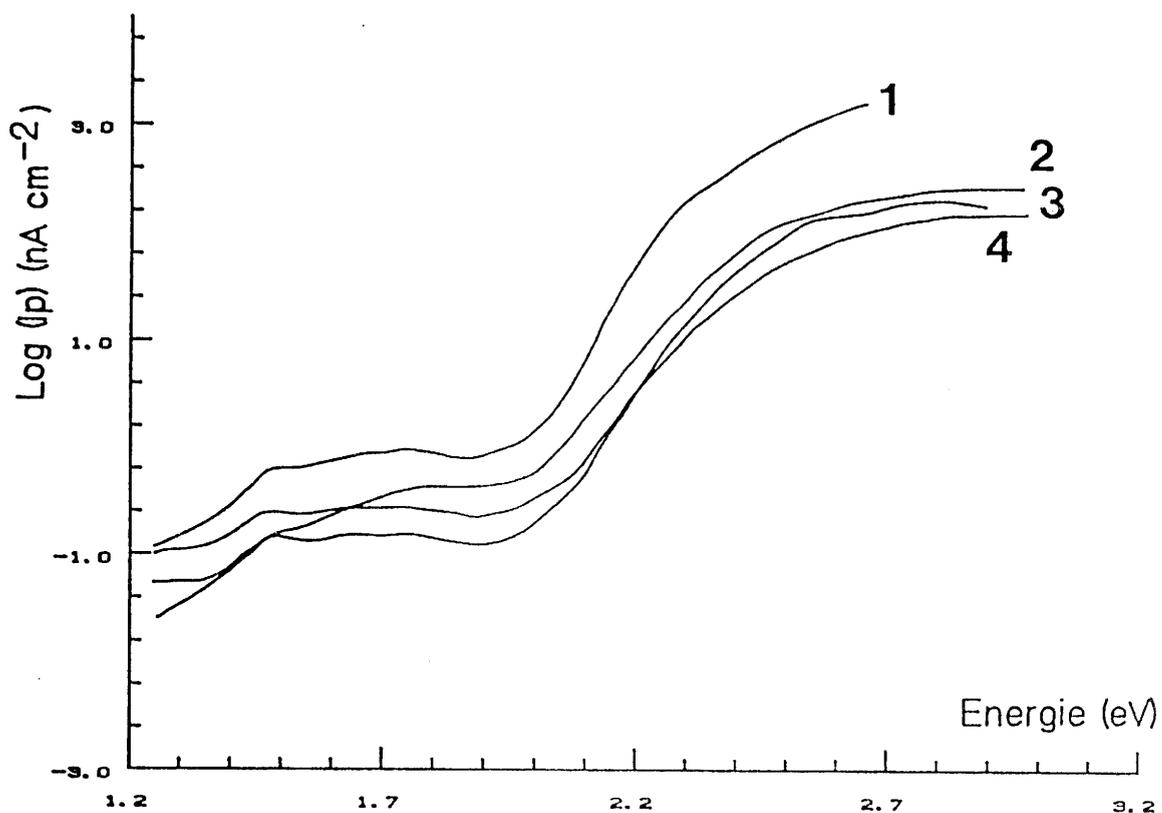


Fig. 38 a) – Spectres du photocourant en fonction de l'énergie pour:
 (1): BGO:Fe,V; (2): BGO non dopé; (3): BGO:Bi; (4): BGO:Nd.

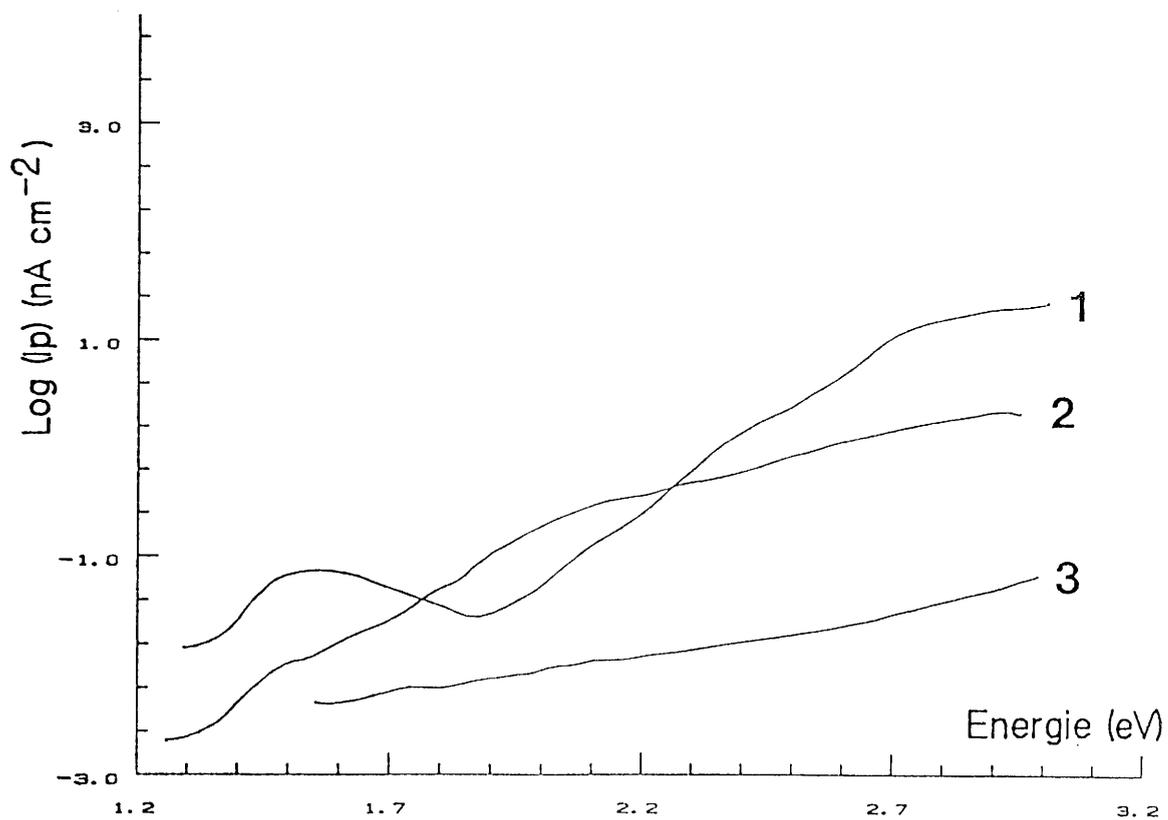


Fig. 38 b) – Spectres du photocourant en fonction de l'énergie :
 pour (1): BTO; (2): BGO:Cu; (3): BGO:Cr.

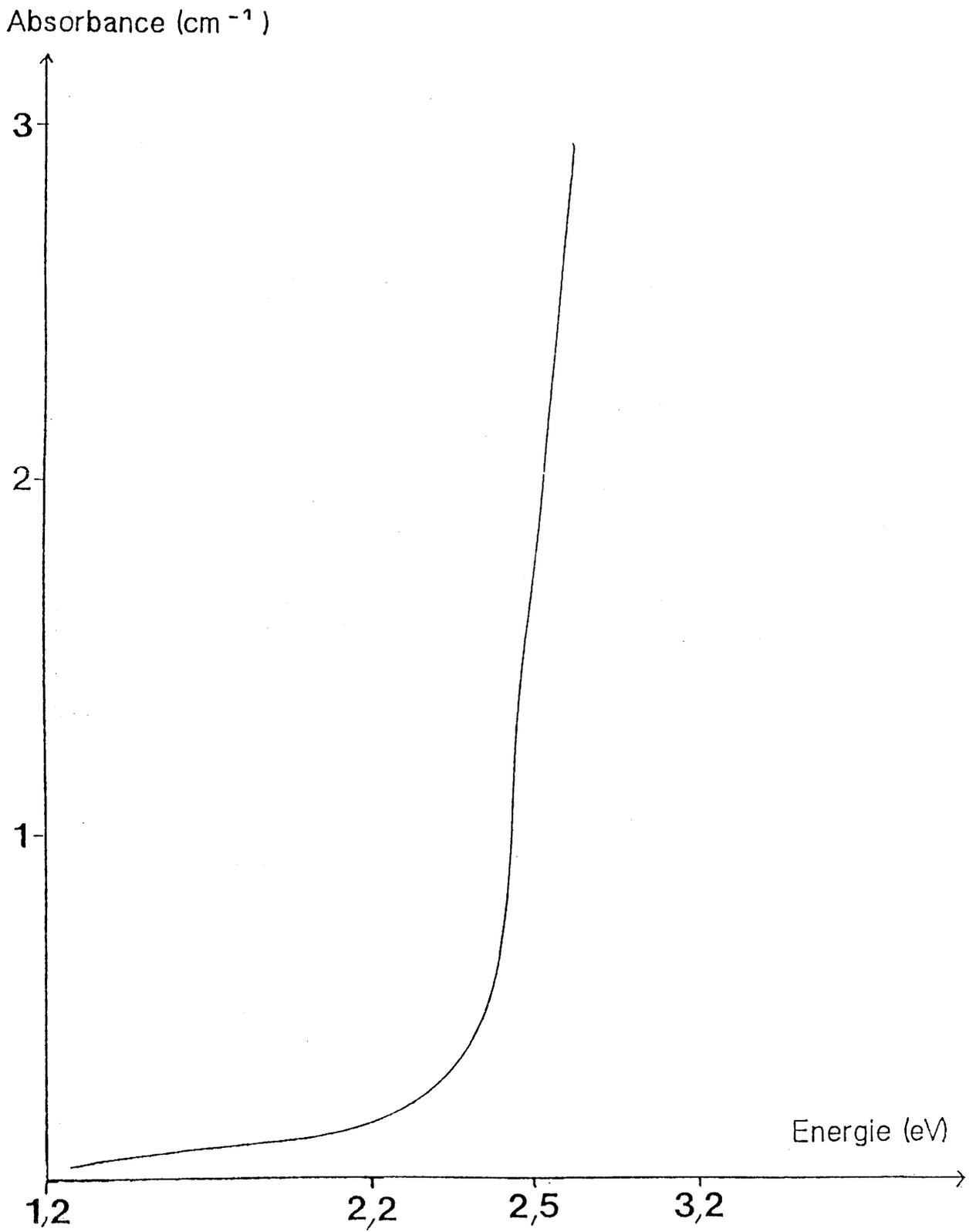


Fig. 39 – Spectre d'absorbance de BGO:Fe,V entre 1,2 et 3,2 eV.

V-2 MESURES DE L'INDICE DE REFRACTION n_o EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE (Fig. 40)

Pour compléter les valeurs obtenues par F. Marsaud (4) sur des cristaux de BGO dopés et non dopés, des spectres de n_o en fonction de λ ont été établis sur 2 cristaux de BGO:Cu et BTO de forme prismatique, en collaboration avec Melle Daniel au CNET-LANNION.

Nous avons pu ainsi observer (Fig. 40) qu'aux grandes longueurs d'onde, BGO:Cu et BTO présentent un indice de réfraction plus élevé que BGO non dopé.

V-3 MESURES DU GAIN EN COUPLAGE 2 ONDES

Pour évaluer les caractéristiques du point de vue optique d'un matériau photoréactif, il est nécessaire de connaître la valeur du champ de charges d'espace, du coefficient électrooptique, de n_o etc..., ce qui revient à mesurer le gain du matériau puisque nous avons :

$$\Gamma = \frac{\pi}{\cos\theta} \frac{r_{41}}{\lambda_o} n_o^3 \text{Im(Esc)}$$

Im(Esc) représente la partie du champ de charges déphasé de $\pi/2$ par rapport à l'éclairement.

Les expériences en couplage 2 ondes nous permettent de déterminer la valeur de Γ .

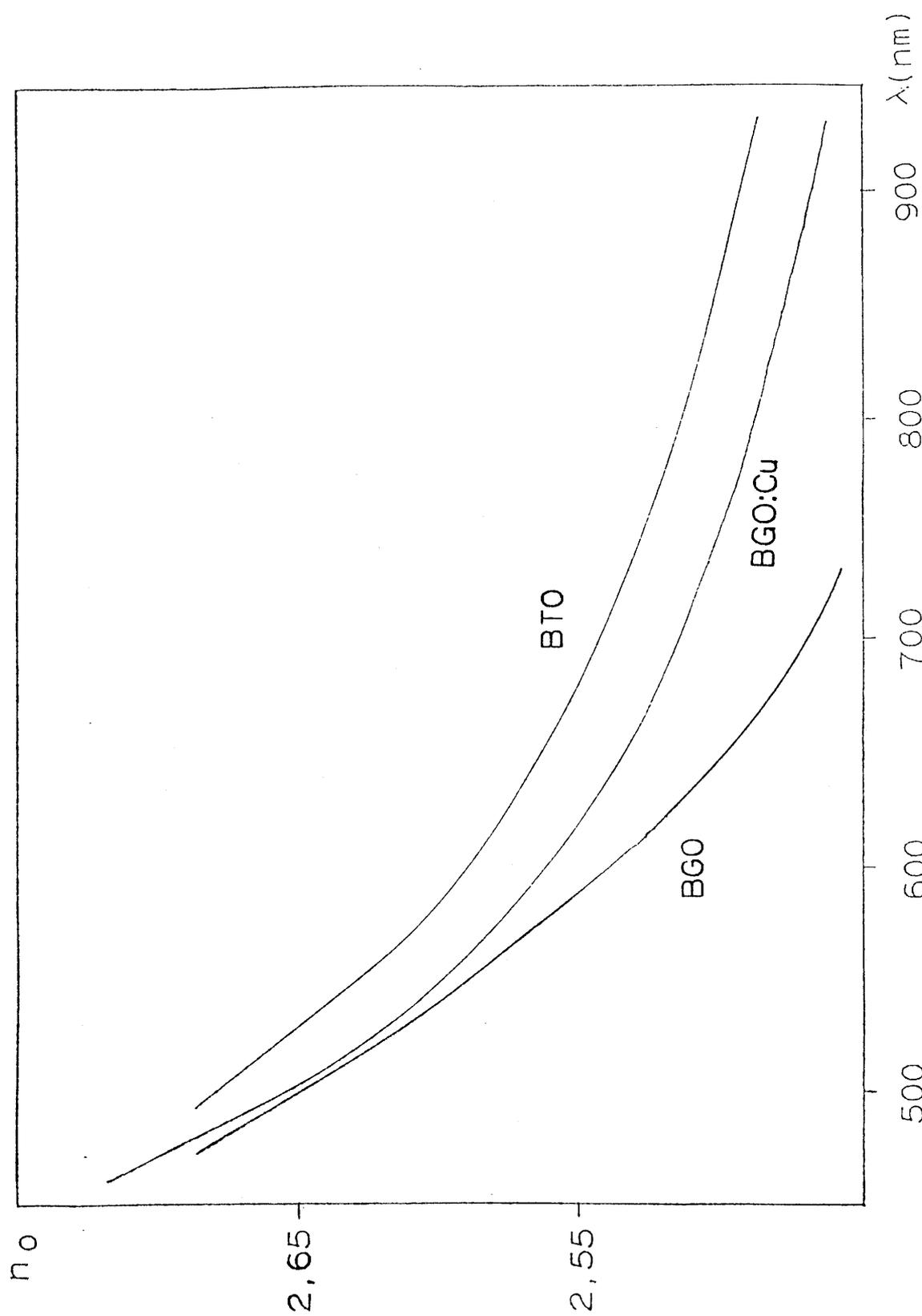


Fig. 40 - Variation de l'indice de réfraction de BTO et BGO:Cu en fonction de la longueur d'onde.

V-3.1 Principe

Le couplage 2 ondes résulte de l'autodiffraction de 2 ondes, appelé faisceau pompe et faisceau sonde de puissance I_p et I_s .

La diffraction de ces ondes, d'amplitude E_p et E_s conduit, d'après Kogelnik (98) aux relations suivantes :

$$\frac{dE_p}{dy} = \frac{-i\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} \Delta n^* E_s - \frac{\alpha}{2} E_p$$

$$\frac{dE_s}{dy} = \frac{-i\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} \Delta n E_p - \frac{\alpha}{2} E_s$$

y : longueur du cristal traversée par les faisceaux

Δn^* : valeur conjuguée de Δn

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_o^3 r_{41} E_1 = \frac{1}{2} n_o^3 r_{41} m E_{sc} = \frac{1}{2} n_o^3 r_{41} \frac{2E_s E_p}{E_s^2 + E_p^2}$$

Si l'on se place dans le cas où $E_s \ll E_p$

$$\text{alors } \frac{E_p^2}{E_s^2 + E_p^2} = 1$$

Il en résulte, pour l'amplitude du faisceau sonde l'équation suivante :

$$\frac{dE_s}{dy} = \frac{-i\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} n_o^3 r_{41} E_s E_{sc} - \frac{\alpha}{2} E_s$$

ce qui donne :

$$E_s(y) = E_s(0) \exp\left(\frac{-i\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} n_o^3 r_{41} E_{sc} y\right) \exp\left(\frac{-\alpha y}{2}\right)$$

$E_s(0)$: amplitude du faisceau sonde à $y = 0$, c'est-à-dire avant diffraction

comme $I_s = E_s E_s^*$

nous avons

$$I_s(y) = I_s(0) \exp\left(\frac{2\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} n_0^3 r_{41} \text{Im}(Esc)y\right) \exp(-\alpha y)$$

Le pouvoir rotatoire intrinsèque au matériau a pour effet de diviser par 2 la longueur optique effective du cristal.

$$\Rightarrow I_s(y) = I_s(0) \exp \Gamma y \exp(-\alpha y)$$

$$\text{avec } \Gamma = \frac{\pi}{\lambda_0 \cos\theta_0} n_0^3 r_{41} \text{Im}(Esc)$$

V-3.2 Dispositif expérimental (Fig. 41)

Les 2 faisceaux issus d'un laser soit argon ($\lambda_0 = 514 \text{ nm}$) soit hélium-néon ($\lambda_0 = 632 \text{ nm}$) interfèrent au niveau du cristal placé en configuration couplage. La puissance du faisceau sonde est diminuée par l'adjonction de densités. Une cellule photoélectrique, placée après le cristal avec $y = \ell$ donne la valeur de I_s et permet le calcul de $I_0 = I_s(0)e^{-\alpha \ell}$ et l'obtention du paramètre γ , défini comme :

$$\gamma = \frac{I_s}{I_0} = \exp \Gamma \ell \text{ dans l'approximation } E_s \ll E_p$$

V-3.3. Mesures

Une étude de l'influence de la forme du signal, de E_0 , de la valeur du pas du réseau a été réalisée sur le gain Γ afin d'établir les conditions opératoires optimales. Les mesures ont été effectuées sur des cristaux de BGO non dopé et dopé (Fe,V), Nd, Cr, Bi, Cu et BTO.

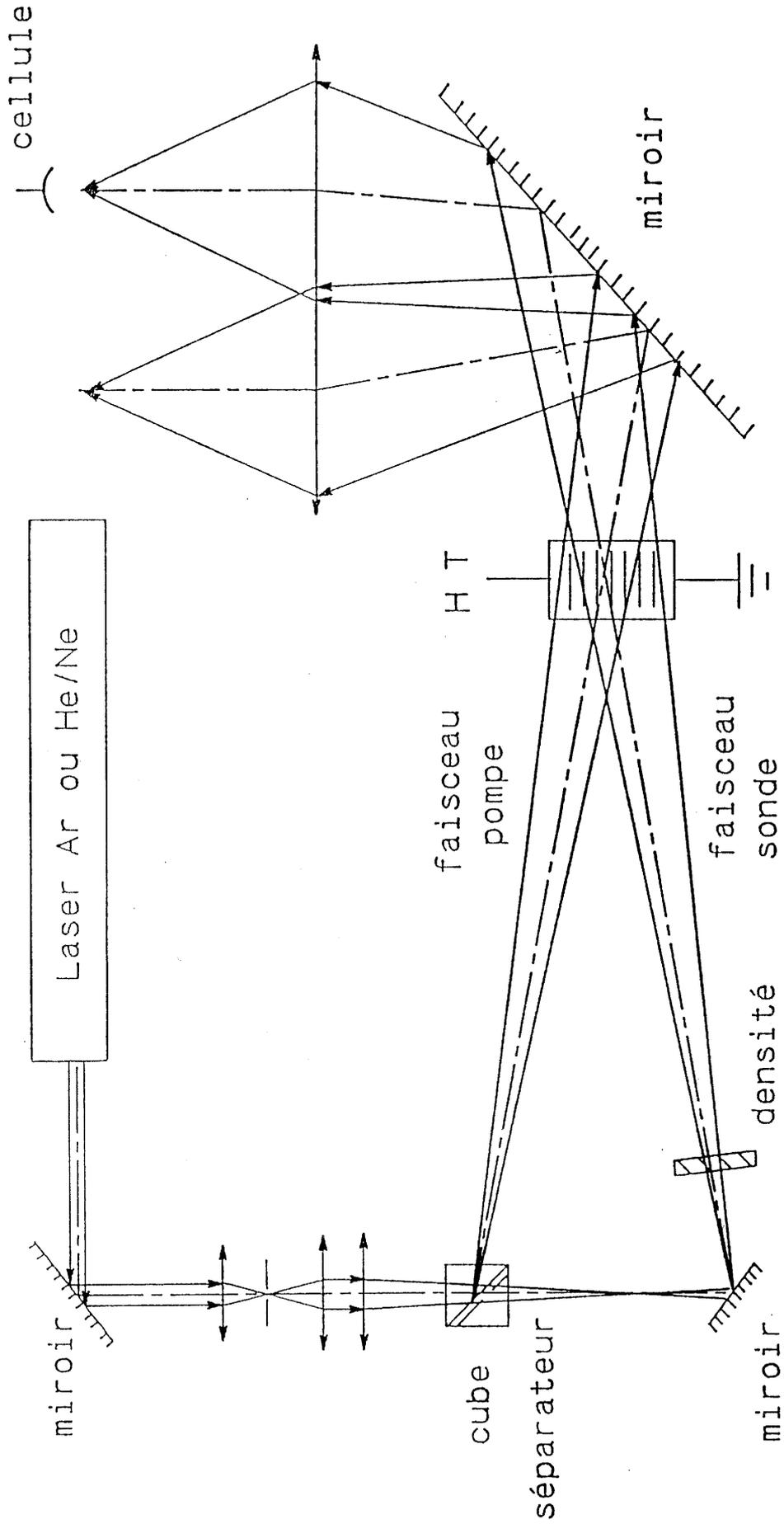


Fig. 41 - Montage expérimental pour la mesure du gain.

V-3.3.1 Evolution du gain en fonction de la forme du signal de E_0 (Fig. 42)

Le gain de tous les échantillons augmente avec E_0 . Stepanov et al(48) ont établi les équations qui régissent l'amplitude du champ de charges d'espace, pour un signal de forme sinusoïdale ou carrée (annexe A₂).

Des mesures du gain en fonction du pas du réseau ont été réalisées sur BGO:Cu et BGO:Fe,V (Fig. 42) pour les 2 formes de signaux.

Les valeurs de Γ obtenues par l'expérience sur BGO:Cu sont en accord avec la théorie de Stepanov.

Remarque : La valeur de E_0 dépend de la distance d entre les électrodes qui varie suivant les échantillons.

$$E_0(\text{kV.cm}^{-1}) = \frac{V(\text{kV})}{d(\text{cm})}$$

$V(\text{kV})$ étant la haute tension maximale fournie par l'alimentation alternative.

V-3.3.2 Evolution du gain en fonction du pas du réseau (Fig 43)

Le pas du réseau $\Lambda = \frac{\lambda_0}{2\sin\theta_0}$ est un des paramètres dont dépend Esc .

La valeur du Γ dans la plupart des échantillons varie proportionnellement avec Λ dans l'échelle de pas étudiée. Dans BGO:Cr, le gain est une fonction décroissante du pas et dans BGO:Cu et BTO, la valeur de Γ est maximale (et très supérieure à celle des autres cristaux) pour un pas proche de 10 μm et 20 μm respectivement..

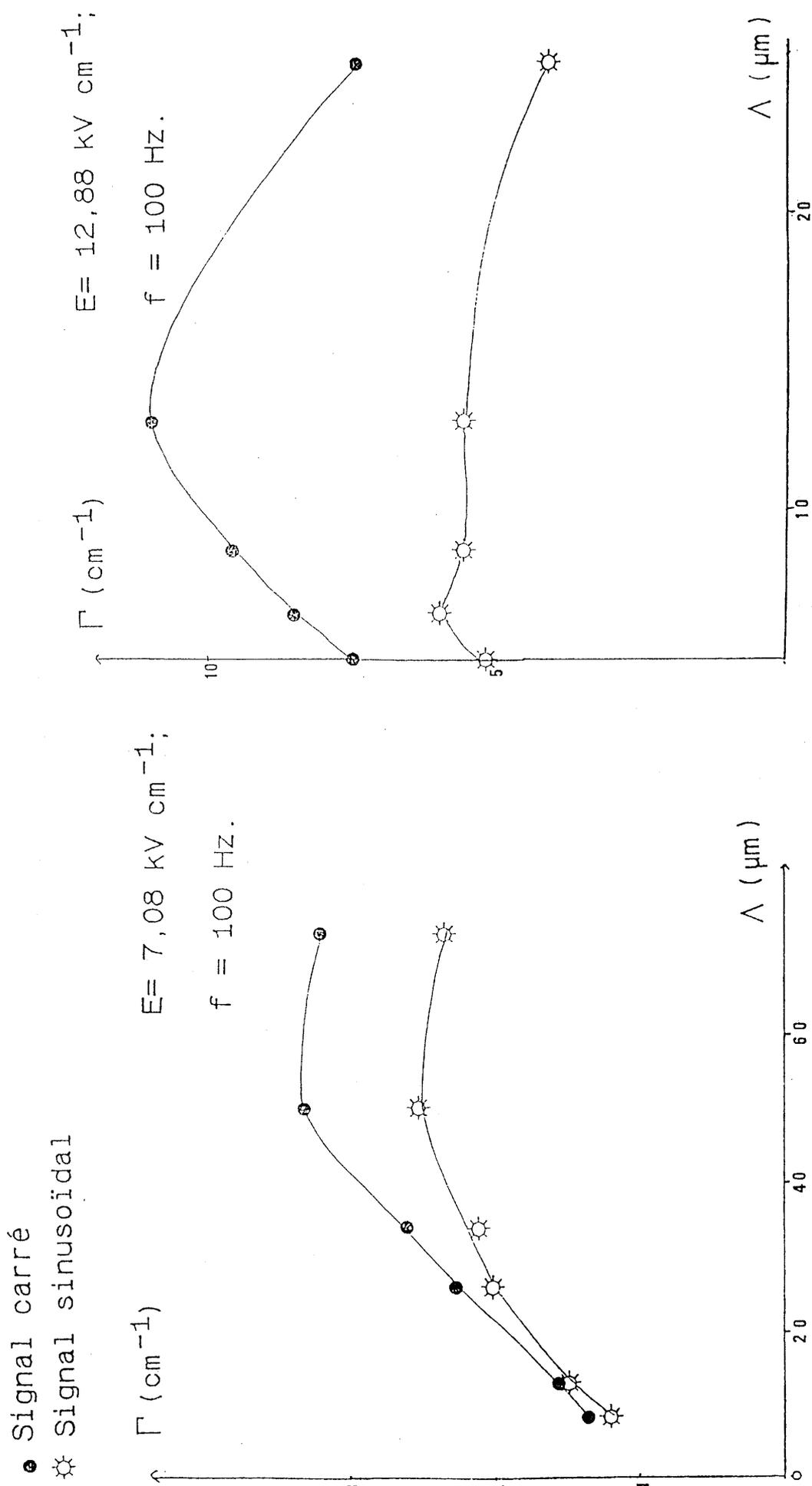


Fig. 42 - Mesure du gain en fonction du pas avec 2 formes de signaux pour: (1): BGO:Fe,V; (2): BGO:Cu.

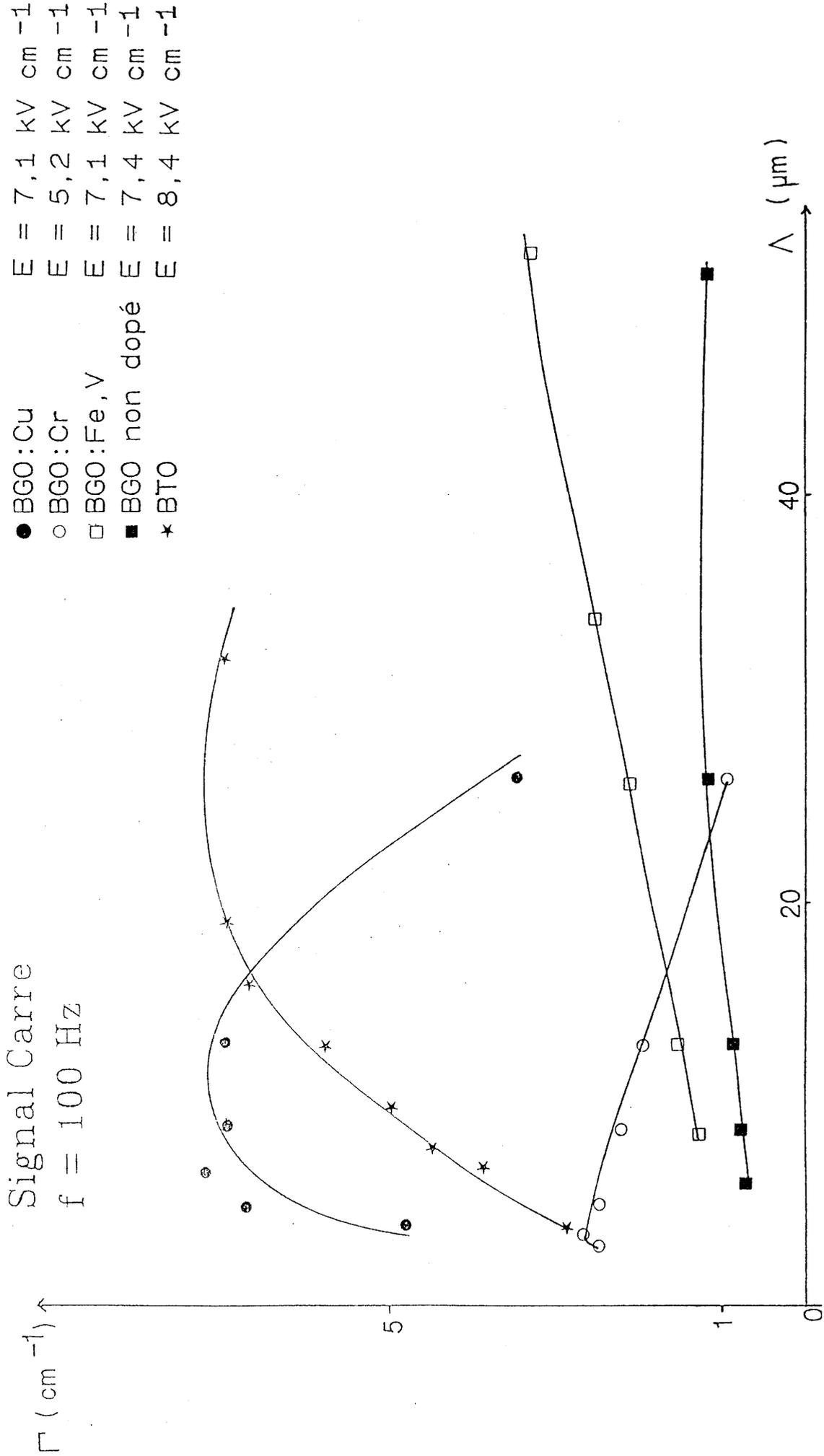


Fig. 43 - Evolution du gain en fonction du pas du réseau pour divers échantillons de BGO dopés et non dopé et de BTO

V-3.3.3 Conclusion

Un tableau récapitulatif (Tab. 9) présente les conditions optimales d'obtention du gain pour les différents cristaux étudiés.

Le gain de BGO:Cr recuit sous argon est supérieur à celui de BGO:Cr recuit sous oxygène. La valeur du gain est liée à la concentration en $\text{Cr}^{(V)}$.

Les cristaux BGO:Cu et BTO ont des gains très élevés sous champ carré. Leur photocourant est cependant très faible par rapport à celui d'échantillons tels que BGO non dopé ou BGO dopé (Fe,V). Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un photocourant important pour obtenir des gains élevés.

Nous avons vu, lors du développement de la théorie de Stepanov et al (annexe A₂) que E_{sc} dépend de deux paramètres inconnus N_A et α .

Des courbes théoriques de Γ en fonction du pas ont été tracées pour BGO:Cu et BTO avec diverses valeurs de N_A et α jusqu'à ce qu'elles se confondent avec la courbe expérimentale (Fig. 44).

V-4 Le DPCM (Double Phase Conjugate Mirror).

V-4.1 Principe (Fig. 45)

Cette expérience consiste à éclairer les deux faces opposées d'un cristal avec deux faisceaux incohérents entre eux mais de même longueur d'onde (Fig. 45 a).

Chacun des faisceaux crée une amplification de la lumière diffusée (fanning) dans une direction privilégiée (celle où le gain est le plus élevé).

Un début de modulation apparaît alors à chaque extrémité du cristal (Fig. 45 b).

Cristal	Pas(μm)	Eo(kV.cm-1)	φ (mm)	γ	$\Gamma(\text{cm}^{-1})$
BGO non dopé (C49)	54	7,4	5,4	2	1,2
BGO:Cr R02 (1%)(C57)	5	5,2	3,2	1,1	0,3
BGO:Cr RA1 (1%)(C57)	3,5	5,2	1,9	1,7	2,7
BGO:Fe,V(2%) (C37)	52	7,1	9,4	25	3,4
BGO:Nd(1%) (C46)	26	10	5,1	2,5	1,8
BGO:Cu(3,3%) (C70)	11	12	10,5	1000	7,4
BTO (C76)	21	12	5,9	277	9,8
BGO:Cu(3,3%) (C70)	6,6	12,6	10,5	410	5,8
BTO (C76)	7	8,5	5,9	18	4,9

(1)

(2)

Tableau 9 - Conditions d'obtention et gain de divers cristaux à $\lambda = 514$ (1) et 633 (2) nm

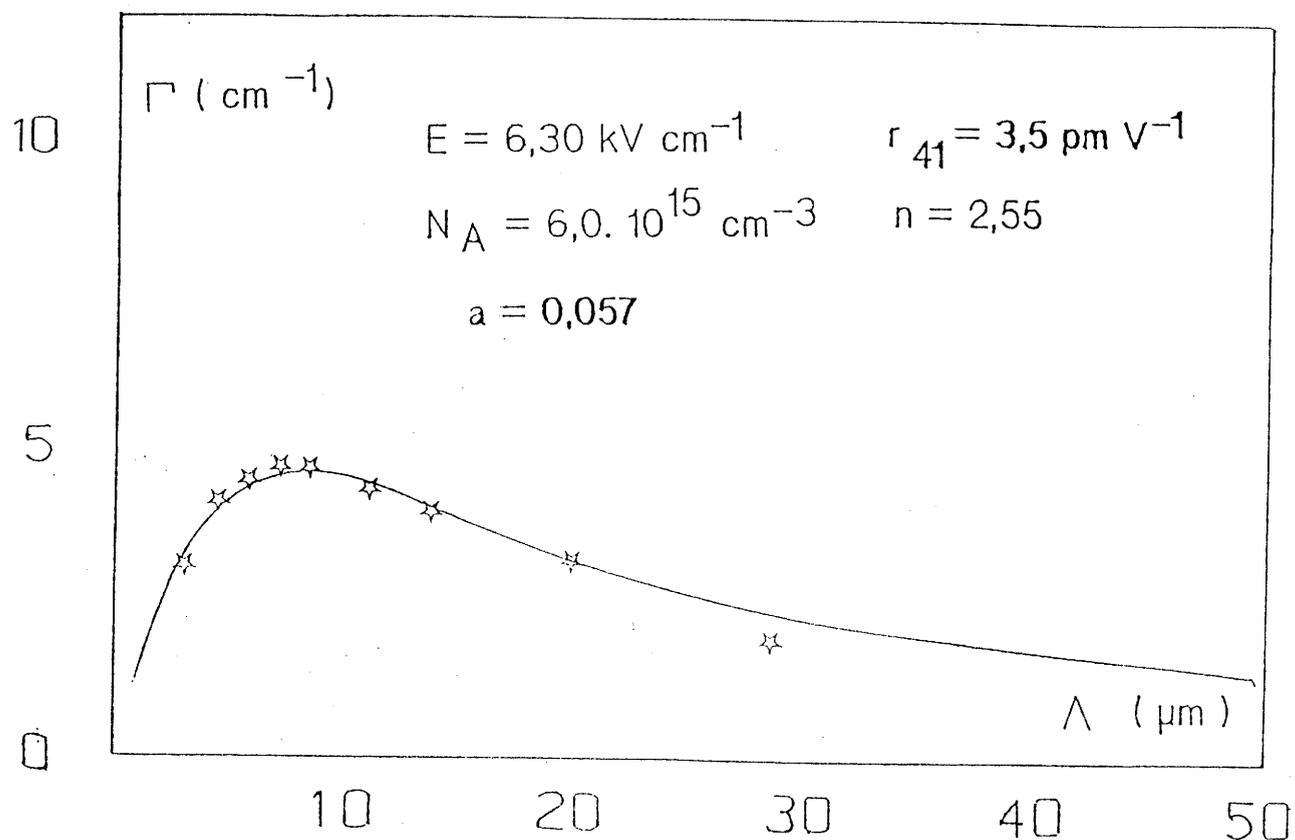


Fig. 44 a) - Variation expérimentale (☆) et théorique (—) du gain en fonction du pas du réseau pour BGO:Cu à $\lambda = 514 \text{ nm}$.

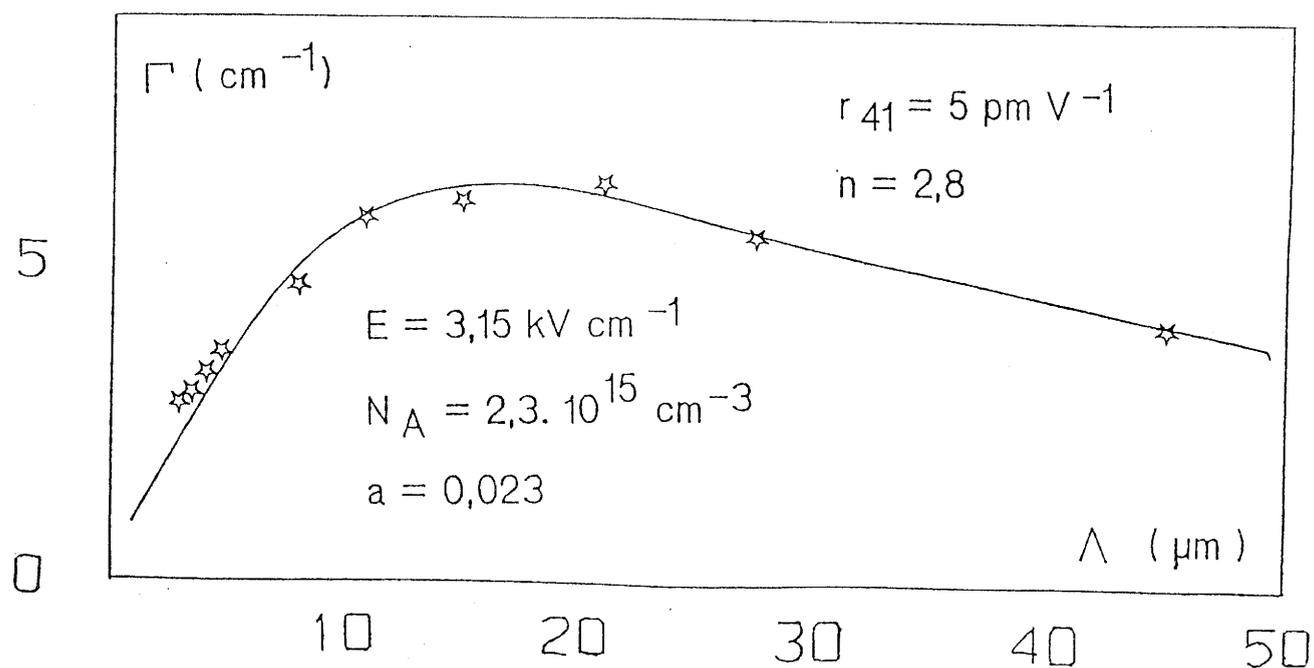


Fig. 44 b) - Variation expérimentale (☆) et théorique (—) du gain en fonction du pas du réseau pour BTO à $\lambda = 514 \text{ nm}$.

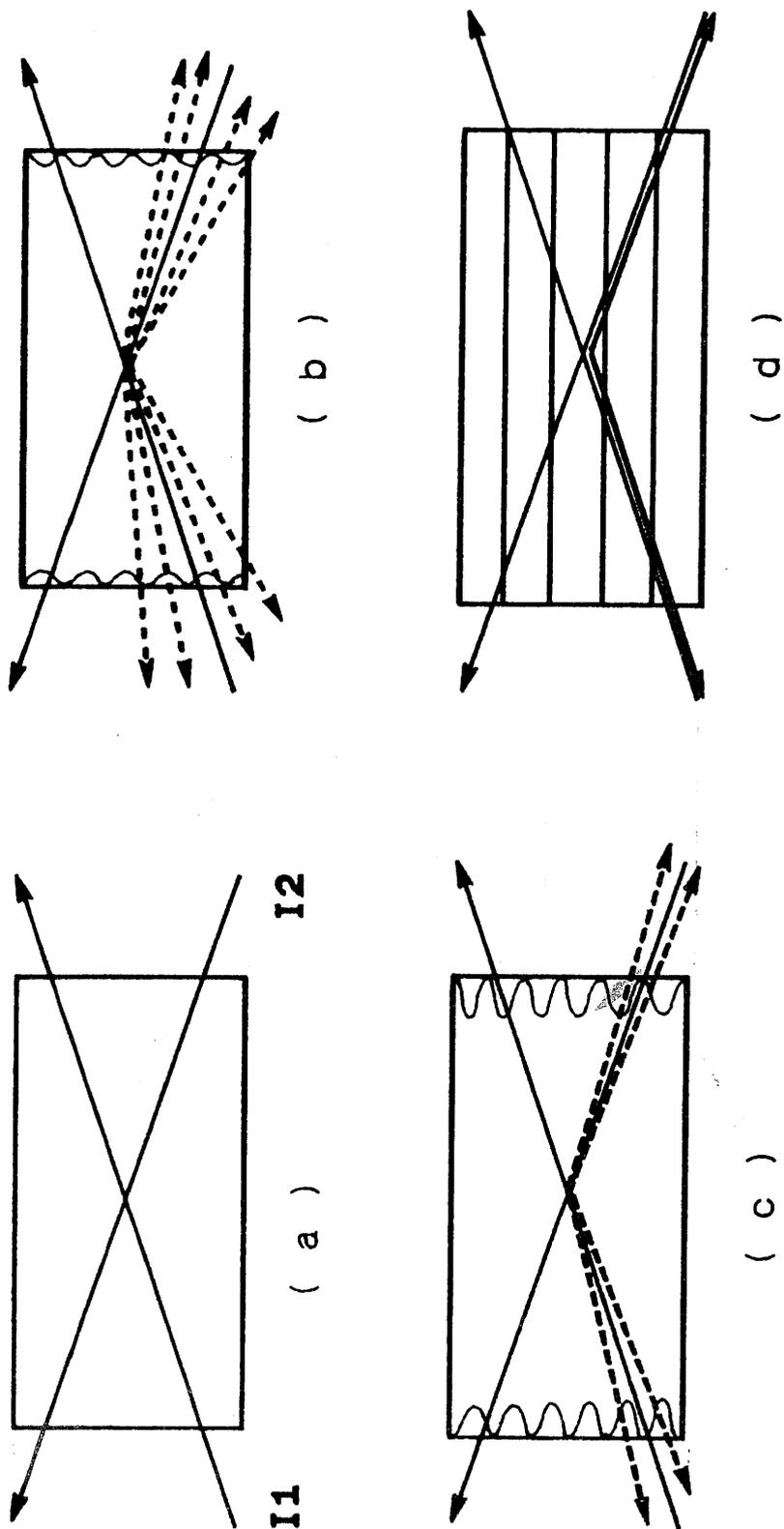


Fig. 45 - Principe du DPCM (Double Phase Conjugate Mirror)

Les 2 ondes diffractent sur le début du réseau ainsi formé et l'intensité du faisceau diffracté s'accroît (Fig. 45 c).

Finalement, le réseau s'inscrit dans tout le cristal et les 2 faisceaux sont diffractés sur le complexe conjugué du rayon opposé (Fig. 45 d).

V-4.2 Dispositif expérimental (Fig. 46)

Les lentilles cylindriques qui focalisent les faisceaux sur le plan (110) ont pour objectif de contraindre le vecteur de réseau \vec{K} à être dans ce plan. Les lentilles suppriment la diffraction cônica qui apparaît sans cette contrainte.

En outre, l'adjonction de ces lentilles augmente l'intensité locale du faisceau, ce qui a pour effet de diminuer la constante de temps d'établissement du réseau.

V-4.3 Mesures

Les expériences en DPCM ne sont envisageables que sous certaines conditions.

D'après S. Weiss et al(99), dans un cristal où le coefficient d'absorption α est nul, la condition de seuil est $\Gamma \ell > 4$.

D'après N. Wolffer et al(100) si $\alpha \neq 0$, les conditions de seuils deviennent :

$$\Gamma \ell > 4$$

et $\Gamma > 2 \alpha$

Seuls les cristaux de BGO:Cu et de BTO qui possèdent un gain suffisamment élevé peuvent être utilisés en DPCM.

L'importance du coefficient d'absorption a été mise en évidence en mesurant le rendement de diffraction $\eta = \frac{I_{\text{diffracté de BGO:Cu}}}{I_{\text{transmis total}}}$ pour deux longueurs d'onde

et pour deux coefficients d'absorption différents.

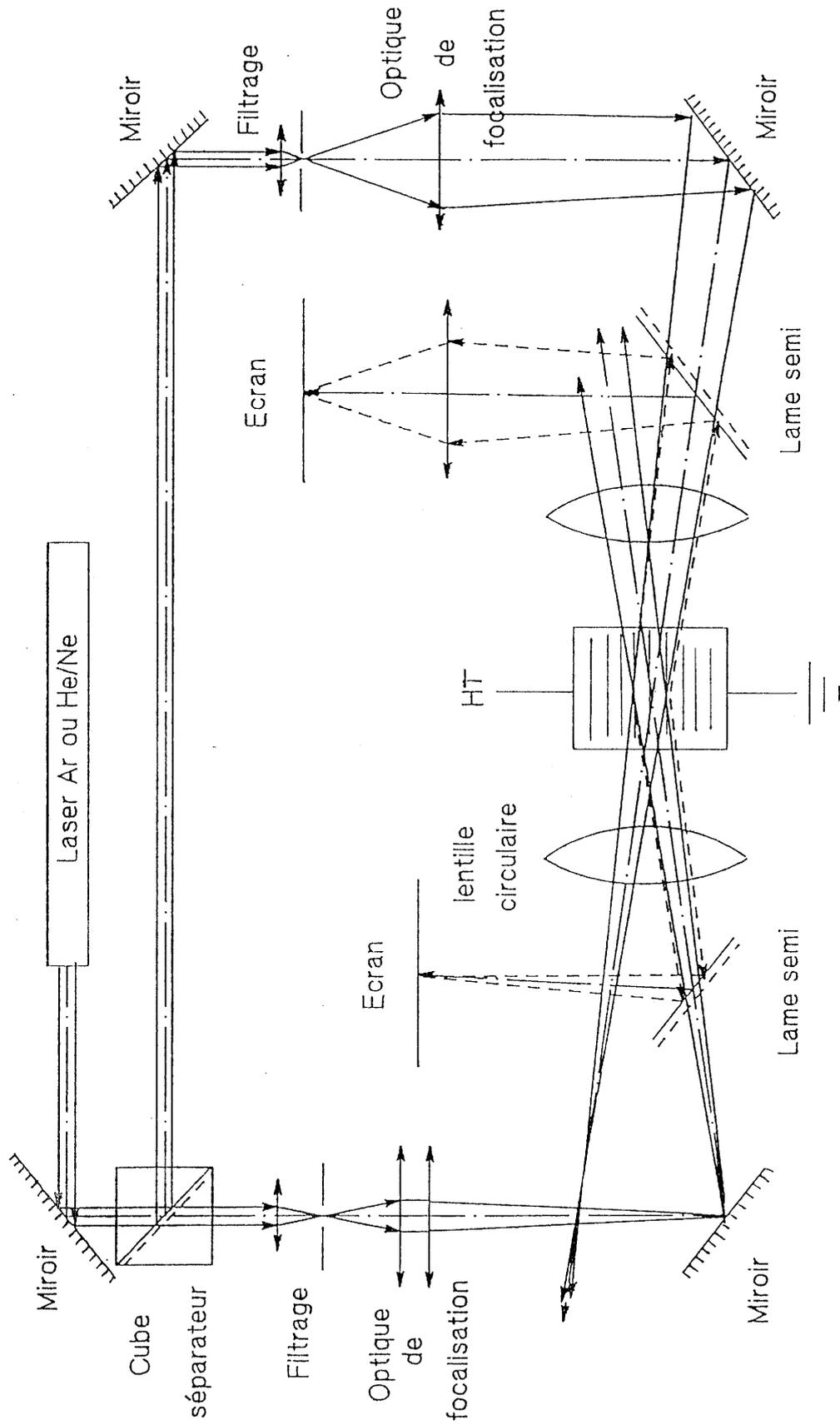


Fig. 46 - Dispositif expérimental du DPCM.

$$\lambda = 514 \text{ nm}; \alpha = 4,2 \text{ cm}^{-1}; E_0 = 14 \text{ kV cm}^{-1}; \eta = 1 \%$$

$$\lambda = 633 \text{ nm}; \alpha = 0,5 \text{ cm}^{-1}; E_0 = 18 \text{ kV cm}^{-1}; \eta = 25 \%$$

Des expériences sur BGO:Cu et BTO ont été réalisées également à $\lambda = 633 \text{ nm}$ en intégrant au montage une fibre optique monomode.

Le tableau 10 présente les résultats obtenus, \mathcal{P} étant le rendement de couplage dans la fibre

$$\mathcal{P} = \frac{I_{\text{sortie}}}{I_{\text{entrée}}}$$

Le rendement η proche de 30 % dans les deux cristaux est le plus élevé observé jusqu'à ce jour.

Afin de connaître la longueur optique optimale ℓ pour obtenir le meilleur rendement dans les deux cristaux, nous avons calculé η et l'efficacité ν de diffraction ($\nu = \frac{I_{\text{diffraqué}}}{I_0}$) en fonction de ℓ en tenant compte de leurs caractéristiques respectives. Nous avons supposé pour cela, que le réseau était préalablement inscrit. L'application d'un procédé itératif conduit le réseau à évoluer vers un état d'équilibre stable.

Les courbes obtenues sont présentées figure 47 et montrent que c'est BTO qui présente l'efficacité de diffraction la plus élevée pour une longueur optique optimale inférieure à celle de BGO:Cu. Il semble, d'après les résultats, que la valeur du coefficient α joue un rôle important dans le DPCM.

Cristal	Faisceau	$I_0(\mu W)$	$I_{t_DPCM}(\mu W)$	$I_t(\mu W)$	η (%)	$I_{d_e}(\mu W)$	$I_{d_s}(\mu W)$	β (%)
BGO:Cu	1	1400	262	400	35	100	20	20
	2	650	85	110	23			
BTO	1	1300	290	410	29	50	20	20
	2	820	215	150	30			

Faisceau 1 : avec fibre monomode

Faisceau 2 : sans fibre monomode

Tableau 10 - Rendement de diffraction et rendement de couplage dans la fibre pour les cristaux BGO:Cu et BTO

I_0 : intensité incidente

I_{t_DPCM} : intensité transmise lors des mesures en DPCM

I_t : intensité transmise en présence d'un seul faisceau

I_{d_e} : intensité à l'entrée de la fibre monomode

I_{d_s} : intensité à la sortie de la fibre monomode

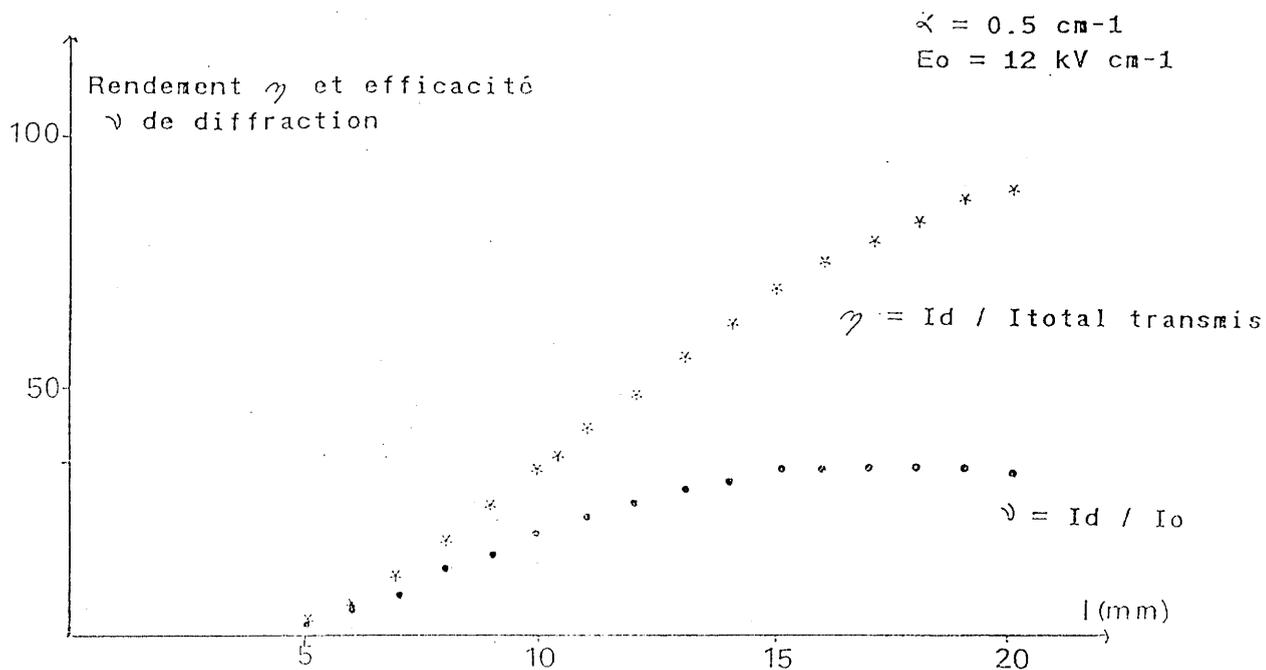


Fig. 47 a) – Variation théorique du rendement et de l'efficacité de diffraction de BGO:Cu en fonction de sa longueur optique.

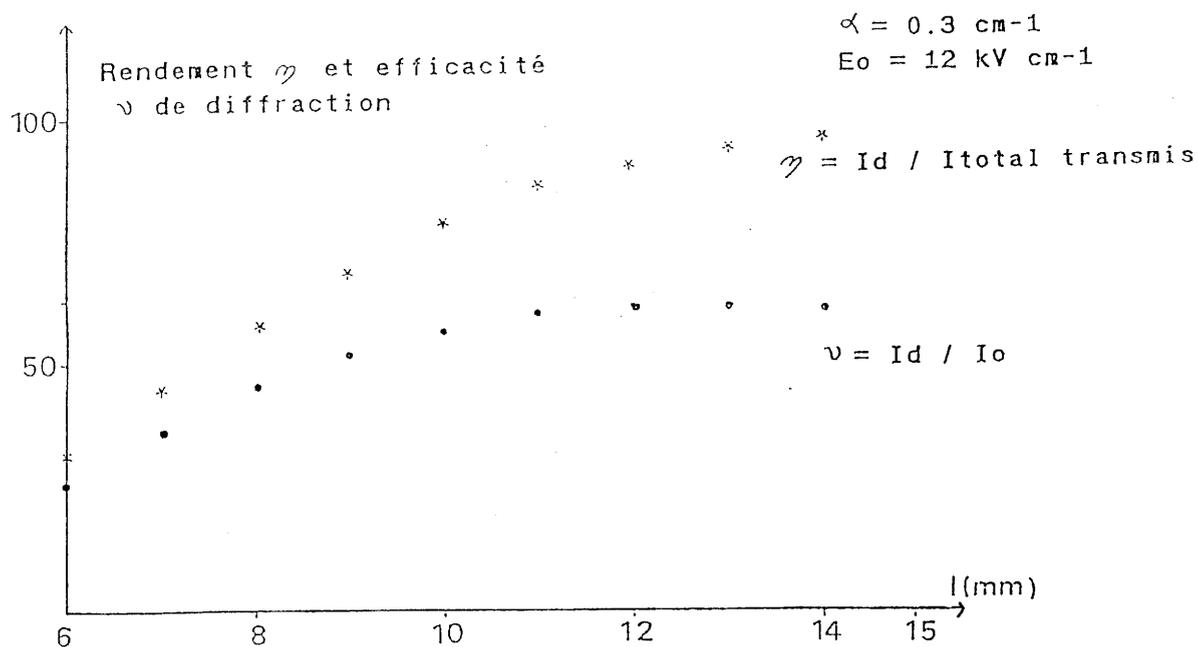


Fig. 47 b) – Variation théorique du rendement et de l'efficacité de diffraction de BTO en fonction de sa longueur optique.

V-5 CONCLUSION

L'étude comparative des spectres d'absorption et de photoconductivité a mis clairement en évidence, le fait que le photocourant ne devait pas être forcément élevé pour les applications photoréfractives.

Du point de vue optique, les cristaux de BGO:Cu et de BTO semblent les plus attractifs et répondent parfaitement à la théorie établie par Stepanov. La connaissance des niveaux pièges N_A (concentration, section efficace, énergie) dans ces cristaux, devrait nous permettre de mieux comprendre les mécanismes de la photoréfractivité.

CONCLUSIONS GENERALES

Le dopage des phases de BGO, l'étude des niveaux profonds, la caractérisation physico-chimique et optique ont permis d'une part, d'émettre une hypothèse sur l'origine des propriétés photoréfractives du matériau, d'autre part, de les optimiser.

Une étude par dichroïsme circulaire et par spectroscopies optiques PICOS, PIOAS, Absorption optique, a permis de mettre en évidence dans BGO l'existence de trois distributions de niveaux dans la bande interdite aux énergies :

$$1,1 \pm 0,1 \text{ eV/BC}; 2,2 \pm 0,1 \text{ eV/BC}; 2,9 \pm 0,1 \text{ eV/BC}.$$

Deux de ces niveaux ont été associés aux défauts $[\text{BiO}_4]^\circ$ et $(\text{V}_{\text{Ge}}+\text{h})$. Des études complémentaires sont en cours - grâce à de nouveaux dopages - afin de donner une attribution à la bande d'énergie $1,1 \pm 0,1 \text{ eV/BC}$ et de confirmer les hypothèses proposées. A ce titre, l'utilisation de la technique de l'annihilation des positons, permettant de déterminer la concentration de lacunes dans le matériau, est envisagée.

Des dopages contrôlés ont été effectués. Un certain nombre de résultats ont été obtenus.

- BGO dopé chrome

* Les atomes de chrome sont présents en symétrie tétraédrique et sous forme $\text{Cr}^{(\text{V})}$ et $\text{Cr}^{(\text{VI})}$. La bande de transfert de charge ${}^2\text{E} \rightarrow {}^2\text{T}_1$ de $\text{Cr}^{(\text{V})}$ située à $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ (3,1 eV) augmente considérablement l'absorbance du matériau sur toute l'échelle spectrale.

La photoconductivité est très faible, de même que le gain.

- BGO dopé fer

* Les cations $\text{Fe}^{(\text{III})}$ sont présents dans la plupart des monocristaux qu'ils aient été introduits intentionnellement ou non.

La photoexcitation directe de ce cation, liée à une bande de transfert de charge, ${}^6\text{A}_1 \rightarrow {}^6\text{T}_2$ renforce l'absorption optique, moins élevée cependant que dans BGO:Cr. Les

résultats optiques sont encourageants (photoconductivité, rendement de diffraction (49)).

- BGO dopé aluminium

* Les cations $Al^{(III)}$ non ionisables, occupent la plus grande partie des sites tétraédriques vacants et ne participent en aucun cas au processus de transfert de charge. Leur présence induit alors un blanchiment du cristal.

- BGO dopé cuivre

*Le dopant cuivre donne à la matrice BGO des propriétés optiques tout à fait nouvelles, même pour une concentration de l'ordre de quelques ppm. Les résultats obtenus en gain donnent à ce matériau une grande potentialité pour des expériences de double miroir à conjugaison de phase. Des études sont en cours pour déterminer ses caractéristiques physico-chimiques : bandes de transfert de charge (Dichroïsme circulaire) concentration en cuivre (I) et cuivre (II) (Polarographie impulsionnelle), concentration et section efficace des niveaux relatifs à cet échantillon (PICOS).

Cela devrait permettre de confirmer l'hypothèse émise dans le cas de BGO non dopé sur la nature des niveaux profonds situés dans la bande interdite.

- BTO

* Des monocristaux de BTO ont été élaborés par la méthode de croissance TSSG.

Les mesures optiques effectuées ont mis en évidence l'intérêt d'un tel matériau. C'est pourquoi, une étude physico-chimique est en cours et divers dopages sont envisagés.

L'étude des phases de la famille des sillénites, sous forme de monocristaux, est poursuivie au laboratoire en vue, par des dopages appropriés, d'augmenter l'efficacité, le gain et d'élargir le domaine spectral actif, sans toutefois que le temps de réponse en soit altéré. Nous pensons de ce fait, étendre le champ d'application de ces matériaux.

ANNEXES

ANNEXE 1**DETERMINATION DE L'EFFET ELECTROOPTIQUE**

Dans un cristal à faces parallèles, l'effet électrooptique, c'est-à-dire la biréfringence induite, dépend de l'intensité du champ électrique appliqué et de son orientation par rapport aux axes cristallographiques du milieu.

L'équation de l'ellipsoïde des indices sous champ s'écrit dans le repère des axes cristallographiques : $(O, \vec{x}_1, \vec{y}_1, \vec{z}_1)$

$$\frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{y_1^2}{n_o^2} + \frac{z_1^2}{n_o^2} + 2 y_1 z_1 r_{41} E_1 + 2 x_1 z_1 r_{41} E_2 + 2 x_1 y_1 r_{41} E_3 = 1 \quad (1)$$

Déterminer les caractéristiques d'un cristal biréfringent revient à définir ses axes principaux (axes le long desquels les vecteurs de l'excitation électrique \vec{D} et du champ électrique \vec{E} d'une onde électromagnétique sont parallèles) et les indices de réfraction vus par une onde lumineuse pour chacun de ces axes.

Dans le repère des axes principaux $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$, l'équation de l'ellipsoïde des indices s'écrit :

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (2)$$

Il suffit donc d'effectuer les changements de repère adéquats pour passer de (1) à (2).

A_1^{-1} Configuration rendement (44)

Le champ extérieur E est appliqué suivant la direction $[110]$. Dans ce cas :

$$\vec{E} = \frac{1}{\sqrt{2}} (E_0) (\vec{x}_1 + \vec{y}_1)$$

$$\Rightarrow \frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{y_1^2}{n_o^2} + \frac{z_1^2}{n_o^2} + \frac{2}{\sqrt{2}} r_{41} E_0 y_1 z_1 + \frac{2}{\sqrt{2}} r_{41} E_0 x_1 y_1 = 1$$

Après une rotation de 45° autour de l'axe z_1 , qui nous place dans le repère $(O, \vec{u}, \vec{v}, \vec{w})$ et une rotation de 45° autour de l'axe v , on obtient le repère des axes principaux $(O, \vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ (Fig A_1 1a):

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \quad \vec{y} = \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{z} = \begin{pmatrix} -1/2 \\ -1/2 \\ 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

et une équation de l'ellipsoïde des indices :

$$x^2 \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{41} E_0 \right) + \frac{y^2}{n_o^2} + z^2 \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{41} E_0 \right) = 1$$

La résolution mathématique de cette équation conduit aux relations suivantes:

$$n_x = n_o - 1/2 (r_{41} n_o^3 E_0)$$

$$n_y = n_o$$

$$n_z = n_o + 1/2 (r_{41} n_o^3 E_0)$$

Pour une onde lumineuse qui se propage suivant Oy , (Fig. A_1 2a), la biréfringence induite est égale à $\delta n = |n_x - n_z| = r_{41} n_o^3 E_0$

avec :

$$n_x = n_o - 1/2 (\delta n)$$

$$n_y = n_o$$

$$n_z = n_o + 1/2 (\delta n)$$

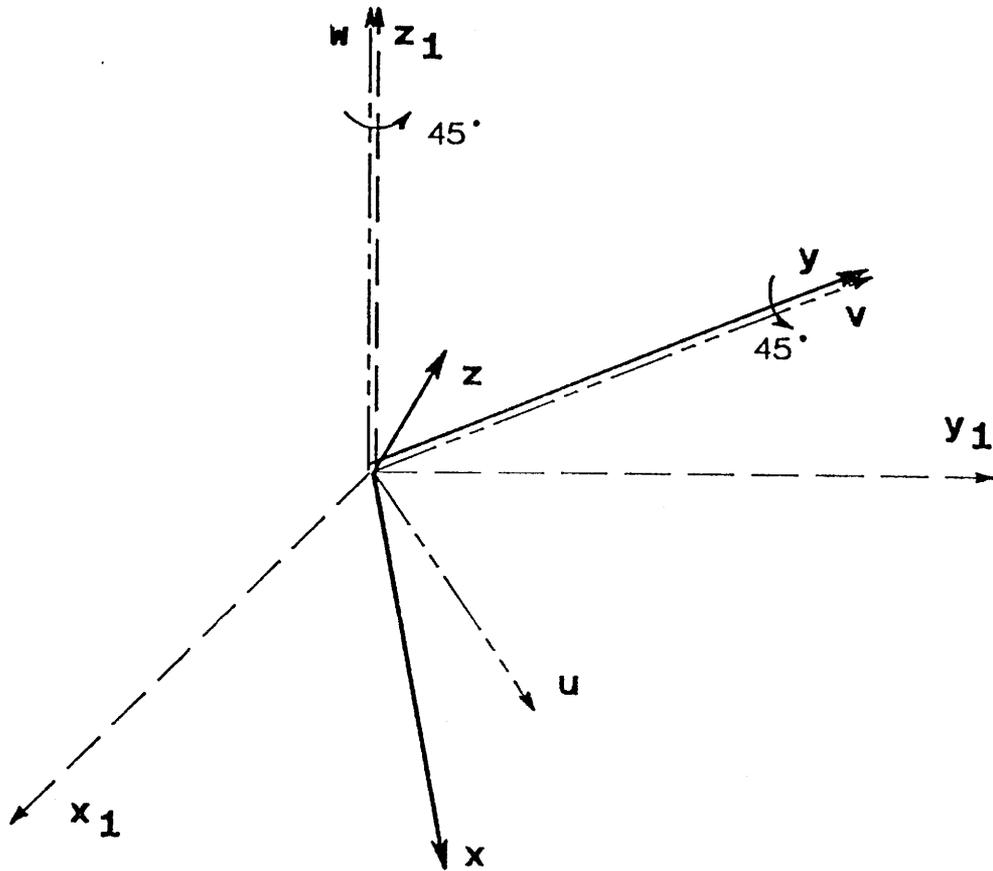


Fig. A₁ 1 a) – Axes principaux de la configuration rendement.

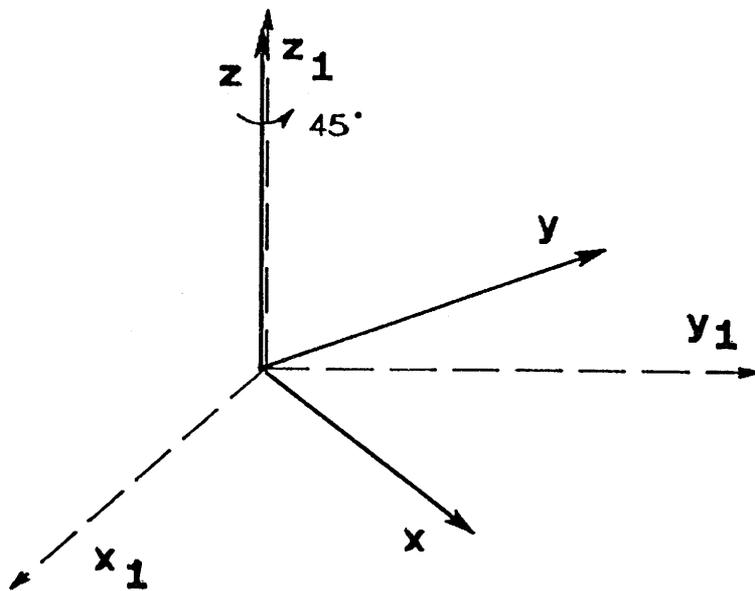


Fig. A₁ 1 b) – Axes principaux de la configuration couplage.

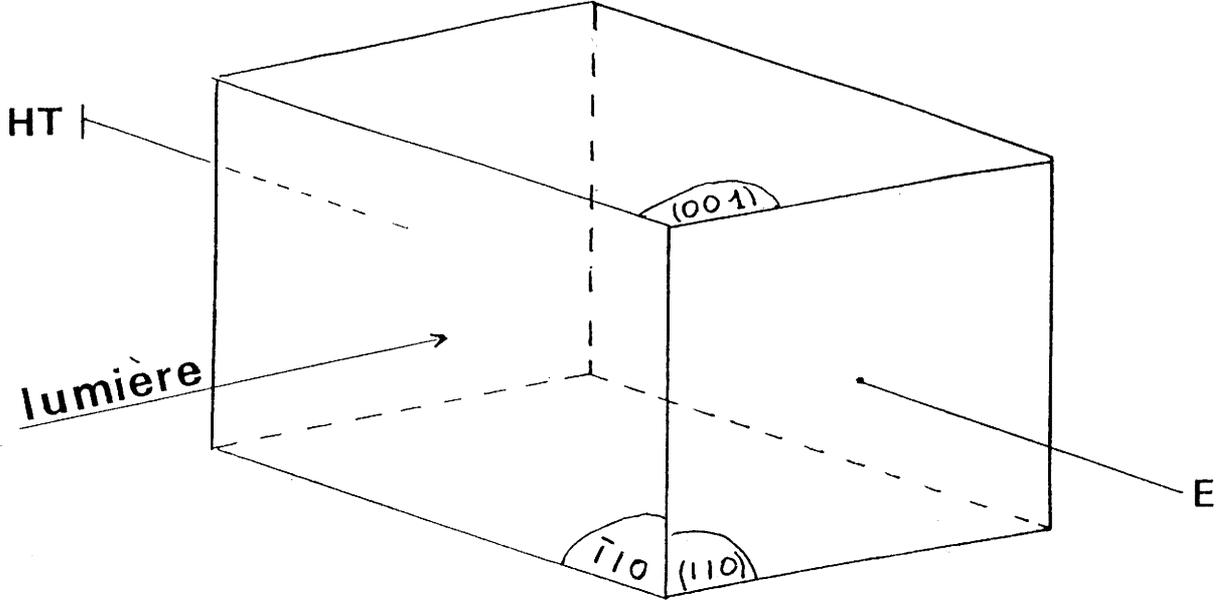


Fig. A₁ 2 a) - Configuration rendement.

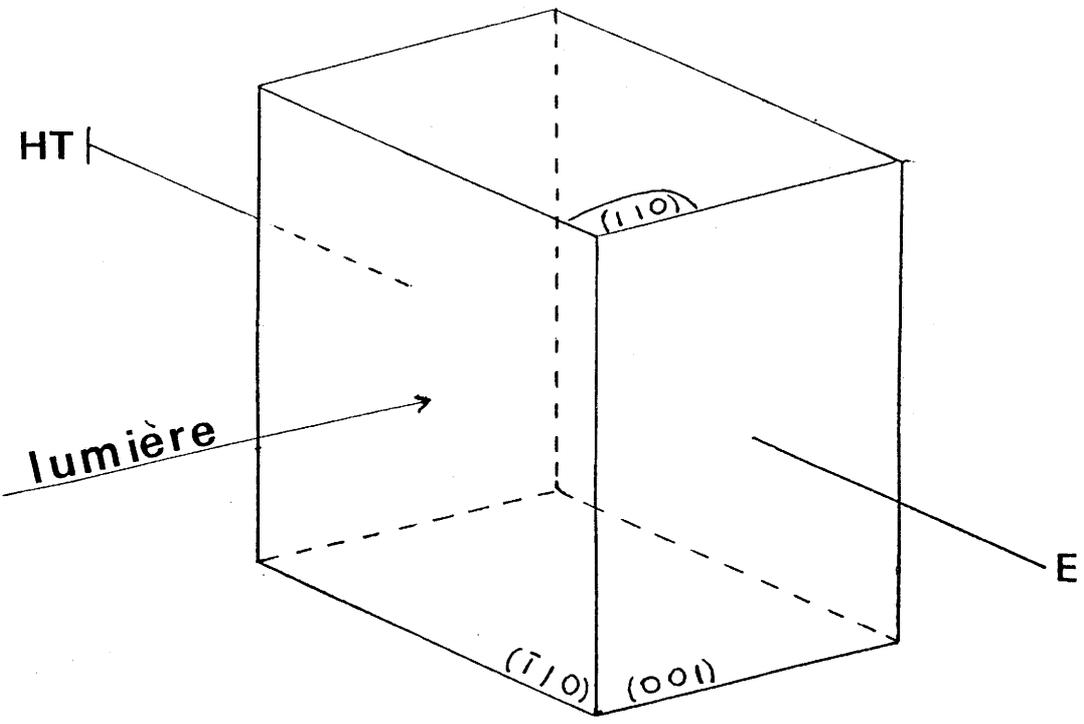


Fig. A₁ 2 b) - Configuration couplage.

A₁-2 Configuration couplage

Le champ extérieur est appliqué suivant la direction $[001]$: $\vec{E}_O = E_O \vec{z}_1$

L'équation de l'ellipsoïde des indices devient alors :

$$\frac{x_1^2}{n_o^2} + \frac{y_1^2}{n_o^2} + \frac{z_1^2}{n_o^2} + 2 r_{41} x_1 y_1 E_O = 1$$

Le repère des axes principaux (O, \vec{x} , \vec{y} , \vec{z}) s'obtient en effectuant une rotation de 45° autour de l'axe z_1 (Fig. A₁ 1b)

$$\vec{x} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{y} \begin{pmatrix} -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} \\ 0 \end{pmatrix} \quad \vec{z} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

ce qui nous permet d'obtenir :

$$x^2 \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{41} E_O \right) + y^2 \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{41} E_O \right) + \frac{z^2}{n_o^2} = 1$$

La résolution mathématique de cette équation conduit aux relations suivantes :

$$n_x = n_o - 1/2 (r_{41} n_o^3 E_O)$$

$$n_y = n_o + 1/2 (r_{41} n_o^3 E_O)$$

$$n_z = n_o$$

Pour une onde lumineuse se déplaçant suivant Oy (Fig. A₁ 2b), la biréfringence induite est égale à : $\delta n = |n_x - n_z| = 1/2 (r_{41} n_o^3 E_O)$

A₁-3 Choix de la configuration (45)

La spécificité de ces configurations apparaît lorsque l'on induit une modulation spatiale de l'indice de réfraction (réseau) dans le cristal, ce qui revient à moduler le champ électrique.

i) Configuration rendement

$$\vec{E}(M) = \frac{1}{2} (E_0 + E_1 \cos \vec{K} \cdot \vec{r}) (\vec{x}' + \vec{y}')$$

$$E_1 = m \text{ Esc}$$

m : taux de modulation des franges

Esc : champ de charge d'espace

\vec{K} : vecteur d'onde du réseau induit

\vec{r} : vecteur \vec{OM} (O = origine du repère)

Dans cette configuration, les deux réseaux sont :

$$\text{suivant } n_x : - 1/2 r_{41} n_o^3 (E_0 + E_1 \cos (\vec{K} \cdot \vec{r}))$$

$$\text{suivant } n_z : 1/2 r_{41} n_o^3 (E_0 + E_1 \cos (\vec{K} \cdot \vec{r}))$$

ii) Configuration couplage

$$\vec{E}(M) = (E_0 + E_1 \cos \vec{K} \cdot \vec{r}) \vec{z}'$$

Dans la configuration "couplage", les deux réseaux sont :

$$\text{suivant } n_x : - 1/2 r_{41} n_o^3 (E_0 + E_1 \cos (\vec{K} \cdot \vec{r}))$$

suivant n_z : aucune modulation

En raison du pouvoir rotatoire, une onde de polarisation rectiligne va, au cours de sa propagation dans le cristal "voir" successivement deux indices (donc deux réseaux induits différents) selon les deux axes optiques Ox et Oz , si la lumière se propage suivant l'axe Oy .

Dans la configuration rendement, l'onde interagit toujours avec un réseau, ce qui conduit à une efficacité de diffraction plus grande.

Par contre, le couplage (couplage d'énergie entre deux ondes interférant sur le cristal) serait annulé en raison du changement de signe de δn . Nous utiliserons la deuxième configuration pour les mesures de couplage.

ANNEXE II**AMPLITUDE DU CHAMP DE CHARGE D'ESPACE DANS LE CAS D'UN CHAMP CONTINU ET D'UN CHAMP ALTERNATIF***A₂-1 Modèle de Kukhtarev (46, 47)*

Ce modèle est représentatif du mécanisme physique mentionné au paragraphe I-3-1, et schématisé figure A₂-1 (46).

Il repose sur les hypothèses suivantes :

- Seuls les électrons sont mobiles
- Il existe dans le matériau une seule espèce de centres de concentration N_D . Lorsqu'ils sont occupés, leur concentration est égale à $N_D - N_{D^+}$ et ce sont des centres photoexcitables ou donneurs. Lorsqu'ils sont vides, leur concentration est égale à N_{D^+} et ce sont des centres pièges ou accepteurs d'électrons libres.
- La compensation de ces niveaux donneurs est due à la présence de niveaux accepteurs occupés par des électrons de concentration N_A . D'après Kukhtarev, ces centres ne sont pas photoexcitables. Dans l'obscurité, $N_A = N_{D^+}$.

Les équations de population sont les suivantes :

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{\partial N_{D^+}}{\partial t} = \frac{1}{e} \nabla \cdot \vec{J} \quad \text{Equation de Maxwell}$$

$$\frac{\partial N_{D^+}}{\partial t} = S_I (N_D - N_{D^+}) - \gamma_R n N_{D^+}$$

$$\vec{J} = e \mu n \vec{E} + \mu k_B T \overrightarrow{\text{grad}} n \quad \text{Loi d'Ohm}$$

$$\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad \text{Equation de Poisson}$$

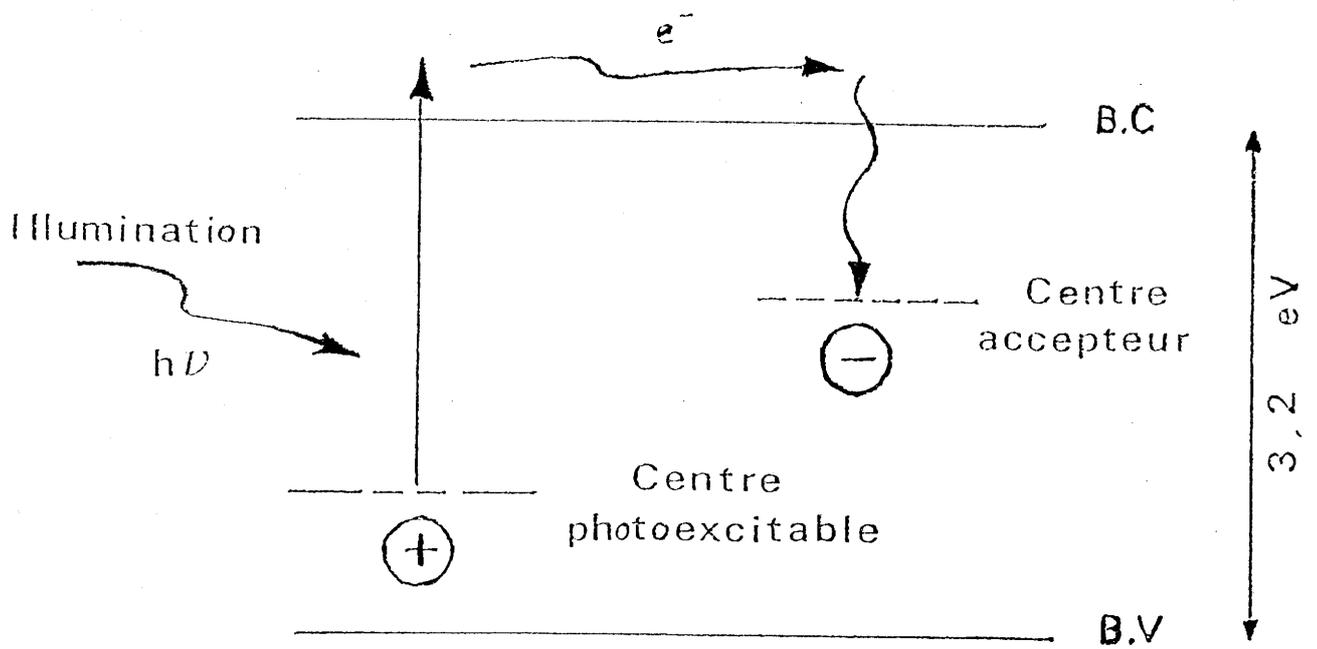


Fig. A₂1 – Schéma de bande représentatif du modèle de Kukhtarev (46).

$$\operatorname{div} \vec{J} + \frac{\delta \mathcal{P}}{\delta t} = 0 \quad \text{Conservation de la charge}$$

- n : densité d'électrons excités : nombre d'électrons dans la bande de conduction par unité de volume.
 S : section quantique de photoionisation (cm^2)
 I : illumination (mW/cm^2)
 γ_R : coefficient de recombinaison (cm^3/s)
 \mathcal{P} : densité de charges ; $\mathcal{P} = -e(n + N_A - N_D^+)$
 $\epsilon_r \epsilon_0$: permittivité du cristal

Dans le cas d'une illumination non uniforme $I = I_0(1+m \cos(K.r))$ (enregistrement d'un hologramme élémentaire), le système d'équations peut être résolu si l'on se place dans les conditions suivantes :

- L'illumination est faible : la densité des porteurs excités est toujours faible devant la concentration en accepteurs ou en donneurs ($n \ll N_A$).
- Le taux de modulation m est très faible.
- Le temps nécessaire pour l'obtention du réseau τ_{PR} est très long devant le temps de recombinaison τ_R des porteurs excités.

$\tau_R = \frac{1}{\gamma_R N_A}$ peut être alors considéré comme une constante.

Kukhtarev suppose alors que toutes les variables prennent une forme sinusoïdale.

$$n = n_0 + \operatorname{Re}(n_1 e^{ikz})$$

$$E = E_0 + \operatorname{Re}(E_1 e^{ikz})$$

$$J = J_0 + \operatorname{Re}(J_1 e^{ikz})$$

$$N_D^+ = D_0 + \operatorname{Re}(D_1 e^{ikz})$$

n_0, E_0, J_0, D_0 sont les valeurs réelles initiales, et n_1, E_1, J_1, D_1 sont des variables complexes qui varient en fonction du temps.

L'amplitude maximale du champ de charges d'espace E_1 est alors, dans le cas d'un champ E_0 continu :

$E_1 = m E_{sc}$ avec :

$$E_{sc} = E_q \frac{E_d - iE_0}{E_d + E_q - iE_0}$$

E_0 est le champ appliqué

E_d est le champ de diffusion : $E_d = \frac{k_B T \cdot K}{e}$ avec $K = 2\pi / \Lambda$

E_q est le champ maximum que l'on peut obtenir en fonction du nombre de pièges :

$$E_q = \frac{(N_D - N_A)}{N_D} \frac{e N_A}{\epsilon \cdot K}$$

A₂-2 Modèle de Stepanov (48)

Stepanov et al (48) ont étudié, à partir des équations de population du cristal, l'évolution du champ de charge d'espace E_1 lorsque le champ extérieur appliqué est alternatif, et ce, pour un signal de forme sinusoïdale ou carrée.

Aux hypothèses données par Kukhtarev a été ajoutée une condition liée à la fréquence f (hertz) du signal. A savoir, $1/f$ doit être compris entre τ_R et τ_{PR} .

i) Signal de forme sinusoïdale

$$E_{sc} = iE_q \frac{\sqrt{(E_m + E_d)^2 + E_0^2} - E_m}{\sqrt{(E_m + E_d)^2 + E_0^2} + E_q - E_m}$$

E_m : champ pour lequel le temps de traversée d'un électron libre entre deux franges est égal au temps de recombinaison des électrons.

$$E_m = \frac{\gamma_R N_A}{\mu K} = a E_q \text{ avec } a = \frac{\gamma_R \xi}{\mu e}$$

ii) Signal de forme carrée

$$E_{sc} = iE_q \frac{E_d (E_d + E_m) + E_o^2}{(E_d + E_m) (E_d + E_q) + E_o^2}$$

La concentration de pièges N_A et a sont les seuls paramètres inconnus.

A partir de l'évolution de E en fonction du temps, il a été montré (48) qu'elle est optimisée pour un champ alternatif de forme carrée.

Les autres avantages du champ alternatif sont

- contrairement au champ continu, le déphasage entre E_{sc} et les franges d'interférence est toujours égal à $\pi/2$, ce qui maximise le couplage.
- Stabilité mécanique (49).

ANNEXE III**MONTAGE EXPERIMENTAL POUR LA MESURE DU DICHROÏSME
CIRCULAIRE NATUREL ET MAGNETIQUE**

Le montage expérimental est schématisé figure A₃1.

Le polariseur (P) permet d'obtenir une lumière polarisée rectilignement.

Le modulateur photoélastique est un bloc de silice, dont la biréfringence varie périodiquement au cours du temps sous l'action de contraintes mécaniques elles-mêmes périodiques(77).

Il permet de transformer la lumière polarisée rectilignement en une lumière polarisée circulairement gauche et droite alternativement.

Le mouvement de contrainte est entretenu par une céramique piézoélectrique placée sur le modulateur.

Un détecteur synchrone extrait, à partir de la mesure du courant détecté par le récepteur photoélectrique et de la tension de référence du modulateur (50 Hz), le signal de dichroïsme à la fréquence de référence. Il sert aussi de convertisseur digital analogique pour l'acquisition des données.

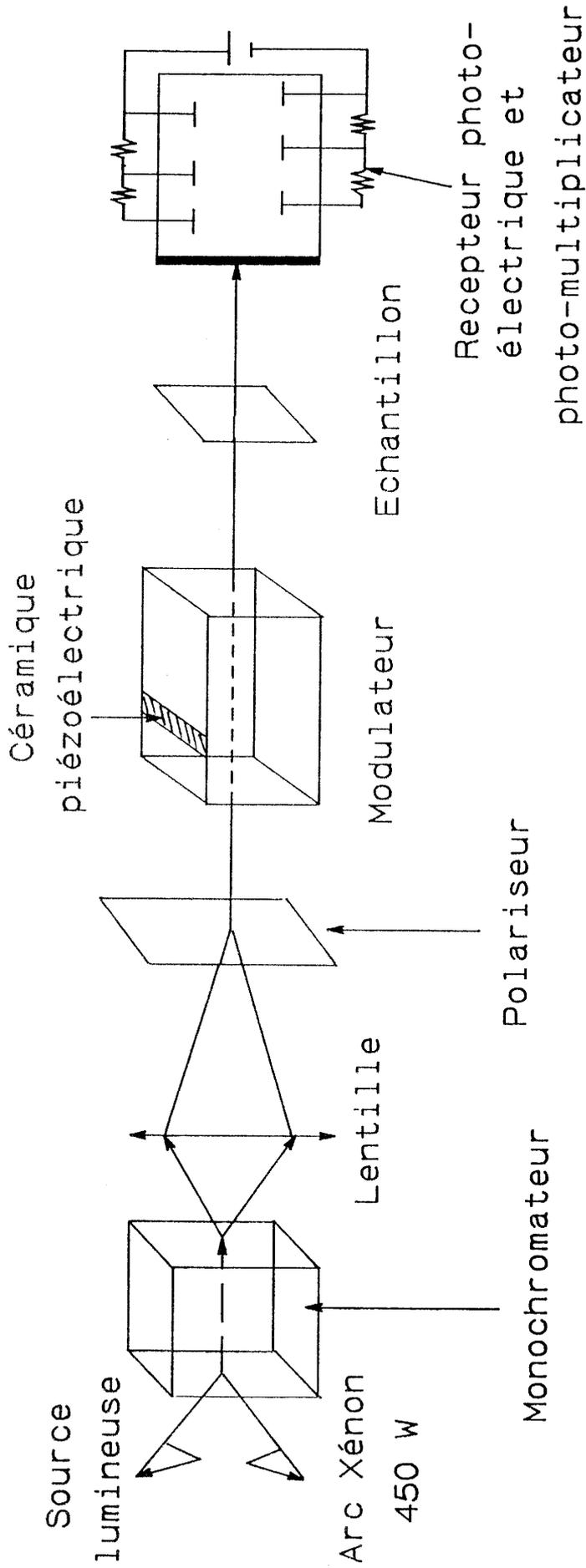


Fig. A₃ 1 - Schéma du montage expérimental pour les mesures de dichroïsme circulaire naturel et magnétique.

ANNEXE IV**TRAITEMENT DU TRANSITOIRE DE COURANT OBTENU PAR PICTS****1. Le traitement quadruple porte**

Le signal $i(t) = qAE \mu \tau N_t / \tau_t \exp(-t/\tau_t)$ est pris en compte à 4 temps fixes t_0 , $t_1 = 2 t_0$, $t_2 = 3 t_0$ et $t_3 \geq 10 t_0$ et le rapport :

$$S(T) = (i(t_1) - i(t_2)) / (i(t_0) - i(t_3))$$

grandeur sans dimension, est calculé.

La variation de $S(T)$ en fonction de la température révèle une série de pics que l'on assimile à des niveaux pièges (Fig. A₄1); le choix des temps a été étudié théoriquement par Balland et al(91-92) afin que ce tracé soit optimisé.

A chaque température T_m où se produit un maximum, le temps de relaxation du niveau piège correspondant satisfait la relation :

$$\tau_m = (t_2 - t_1) / \ln \left(\frac{t_2 - t_0}{t_1 - t_0} \right) \text{ (s)}$$

Le choix du temps de référence t_0 et donc de τ_m a pour conséquence de déplacer le pic en température.

Pour chacun des pics, une droite d'Arrhénius peut ainsi être tracée.

$$\log(\tau_m T_m^2) = f(1/T_m)$$

$$\text{A } T_m: 1/\tau_m = 1/\tau_t = \left(\frac{S_t v N_c}{q} \right) \exp \left(- \frac{E_c - E_t}{kT_m} \right)$$

$$N_c \text{ (Nb cm}^{-3}\text{)} = N_0 T_m^{3/2}$$

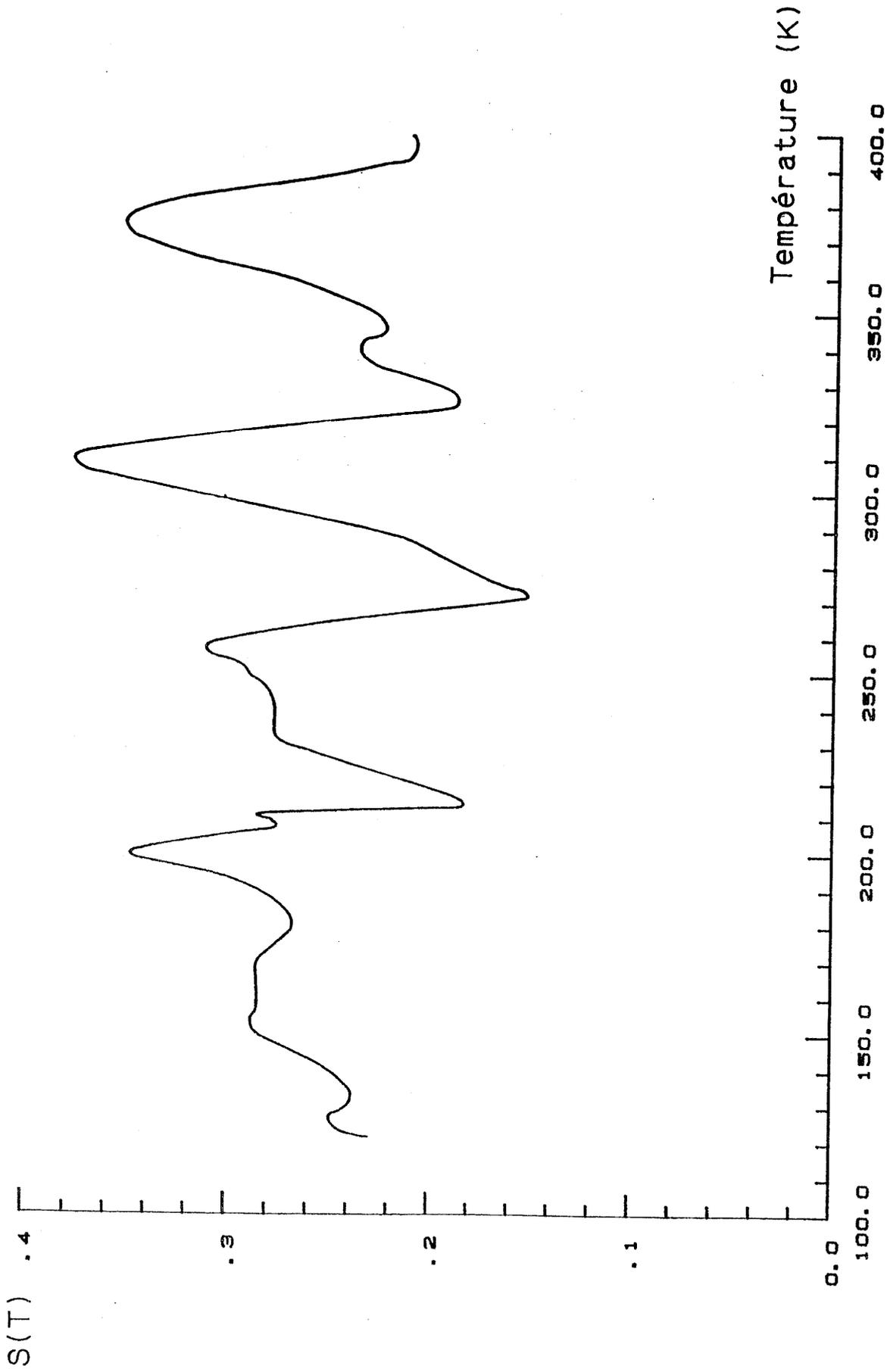


Fig. A₄ 1 - Variation de $S(T)$ en fonction de la température pour un échantillon de BGO non dopé.

$$v \text{ (cm s}^{-1}\text{/s)} = v_0 T_m^{1/2}$$

$$\Rightarrow \log (1/\tau_m) = \log (S_t N_0 v_0 T_m^2) - \left(\frac{E_c - E_t}{kT_m} \right)$$

$$\log (\tau_m T_m^2) = - \log (S_t N_0 v_0) + \left(\frac{E_c - E_t}{kT_m} \right)$$

La pente donne l'énergie d'ionisation E_t . La section efficace thermique de capture S_t est égale à la valeur de l'ordonnée à l'origine.

2. Le traitement double porte

Il consiste à calculer et à tracer en fonction de la température, le signal :

$$\begin{aligned} i(t) &= i(t_2) - i(t_1) \\ &= q A E \mu \tau \frac{N_t}{\tau_t} \left(\exp \left(-\frac{t_1}{\tau_t} \right) - \exp \left(-\frac{t_2}{\tau_t} \right) \right) \end{aligned}$$

t_1 et t_2 étant deux temps de lecture.

L'amplitude des pics obtenus est proportionnelle au produit $N_t \mu \tau$.

La littérature donne la valeur de $\mu \tau$ à température ambiante. A partir du spectre de la photoconductivité en fonction de T , il est possible de connaître la valeur de $\mu \tau$ en fonction de la température.

Les concentrations des niveaux peuvent alors être estimées, la signature de chacun d'entre eux étant connue.

ANNEXE V**TRAITEMENT DU SIGNAL PICOS**

$$S(t) - C\Phi = C_f (S_1 N_1 \exp(-S_1 \Phi t) + S_2 N_2 \exp(-S_2 \Phi t) + S_3 N_3 \exp(-S_3 \Phi t))$$

$S(t) - C\Phi$ représente une somme de 3 exponentielles (Fig. A5.1). On pose $\exp(-S_{0,i} \Phi t) = \exp(-t/\tau_{i,t})$

$\tau_{i,t}$ étant le temps de relaxation ou temps de vidage du piège considéré.

Le tracé de $\text{Log}(S(t) - C(\Phi))$ en fonction du temps nous permet d'obtenir la superposition de trois droites.

Vers les grands temps, il est possible de négliger l'influence des deux droites les plus pentues, leur temps de relaxation étant très grand.

D'où l'expression simplifiée :

$$\text{Log}(S(t) - C\Phi) = \text{Log}(C_f S_3 N_3) - S_3 \Phi t$$

La pente de cette droite et l'ordonnée à l'origine, permettent d'accéder respectivement à S_3 et à N_3 .

En traçant $S_3 \Phi$ en fonction de Φ , une droite est obtenue dont la pente nous donne la valeur moyenne de S_3 .

La droite caractéristique du niveau 3 est ensuite soustraite de la courbe logarithmique et le processus opératoire décrit ci-dessus, est utilisé pour les deux autres niveaux.

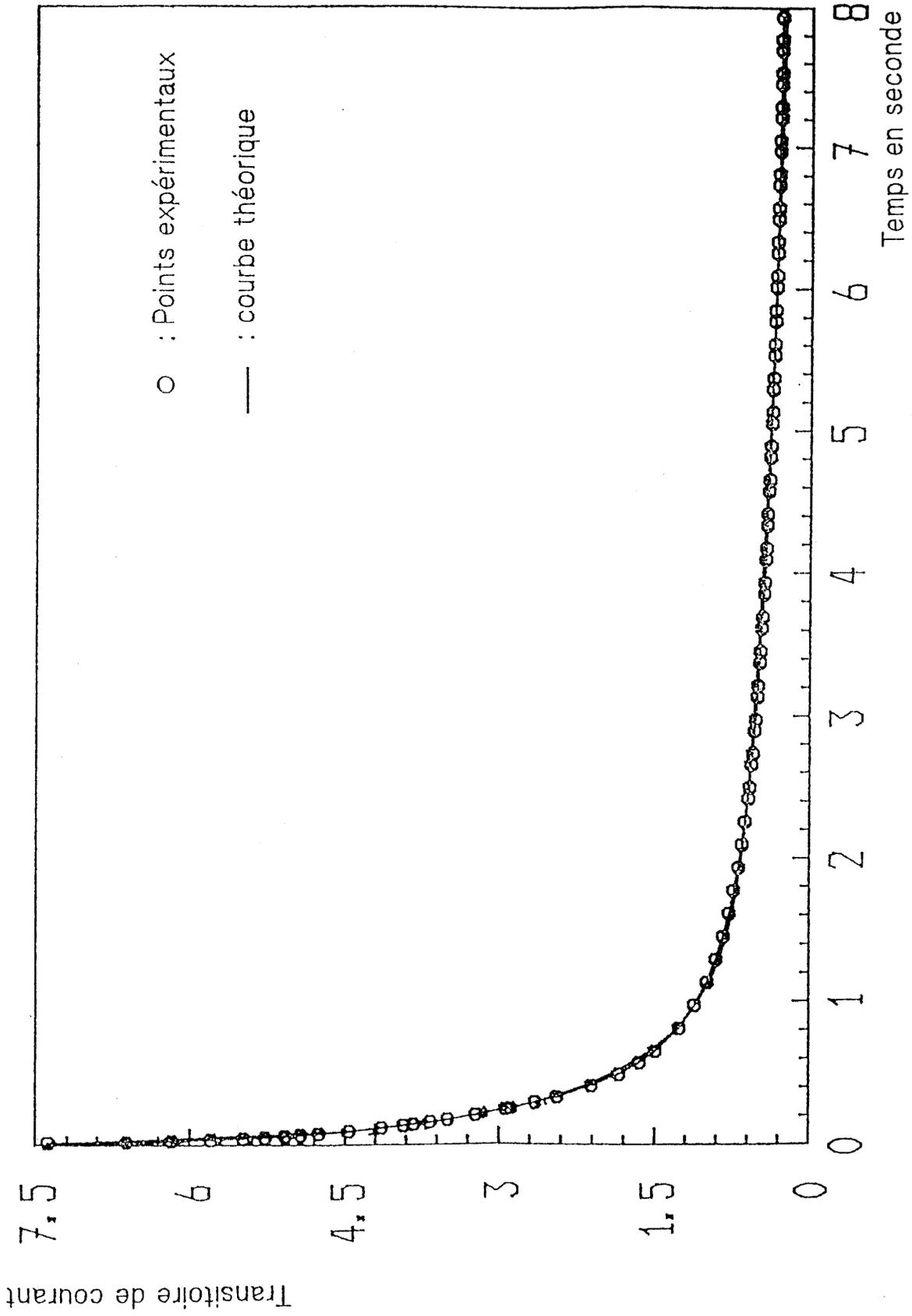


Fig. A₅ 1 - Variation du transitoire de courant en fonction du temps, obtenue par PICOS sur un échantillon de BGO non dopé.

Programme d'affinement

C'est un affinement des paramètres qui permet de donner une forme analytique aux transitoires et de vérifier le nombre de niveaux.

Les valeurs des différentes constantes obtenues par l'approximation faite sur les exponentielles issues de l'expression du courant sont introduites en tant que valeurs initiales. Elles donnent une forme au transitoire théorique et l'imprécision conduit à un certain écart entre les courbes expérimentale et théorique (Fig. A₅.1). Un programme minimise cet écart.

Afin d'obtenir le meilleur affinement possible, un certain nombre d'itérations est effectué en prenant compte comme valeurs initiales les valeurs acquises par le calcul précédent.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LANDOLT - BÖRNSTEIN
Numerical Data and Functional Relationships in Science and
Technology, New Series
Ed. by K.H. HELLWEGE, 11 of groupe 3 (1979)
- (2) I.P. KAMINOV, E.H. TURNER
In handbook of lasers, by R.J. PRESSLEY
(CRS Press, Boca Raton, Fla) p 447 (1971)
- (3) J.M. BASSAT
Thèse Docteur Ingénieur
Université de Bordeaux I (1986)
- (4) F.MARSAUD
Thèse de docteur en Sciences des Matériaux
Université de Bordeaux I (1987)
- (5) L.G. SILLEN
Arkiv. Kemi. Min. Geol., 12A, 1, (1937)
- (6) W.C. SCHUMB et E.S. RITTNER
J. Am. Chem. Soc., 65, p 1055 (1943)
- (7) E.M. LEVIN et R.S. ROTH
J. Res. Natl. Bur. Std. Us., 68A, p 197 (1964)
- (8) Y.F. KARGIN, A.A. MAR'IN et V.H. SKORIKOV
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat., 18, (10), p 1065. (1983)
- (9) E.I. SPERANSKAYA, I.S. REZ, L.V. KAZLOVA,
V.M. SKORIKOV et V.I. SLAVOV
Izv. Akad. Nauk. SSSR Neorg. Mat., 1, p 232. (1985)
- (10) T.M. BRUTON
J. of solid state chem., 9, p 173. (1974)
- (11) M.L. BARSUKOVO, V.A. KUZNETSOV, A.W. LOBACHER et
Y.V. SHALDIN
J. of Crystal Growth, 13/14, p 530. (1971)
- (12) A.D. MORRISON
Ferroelectrics, 2, p 59. (1971)
- (13) A.A. BALLMAN
J. of Crystal Growth, 1, p 37 (1967)
- (14) W. PIEKARCZYK, M. SWIRKOWICZ et S. GAZDA
Mat. Res. Bull., 13, p 889. (1978)
- (15) Sh. M. EFENDIEV, T.Z. KULIEVA, V.A. LOMONOV,
M.I. CHIRAGOV, M. GRANDOLFO et P. VECCHIA
Phys. Stat. Sol (a), 74, k17. (1981)
- (16) S.C. ABRAHAMS, P.B. JAMIESON et J.L. BERNSTEIN
The J. of chem. phys., 47, n° 10 (1967)

- (17) A.A. BALLMAN, H. BROWN, P.K. TIEN et R.J. MARTIN
J. of crystal growth, 20, p 251.(1973)
- (18) Sh. M. EFENDIEV, V.E. BAGIEV, A. CH. ZEINALLY
V.A. BALASKOV, V.A. LOMONOV et A.A. MAYER
Phys. Stat. Sol (a), 63, K19. (1981)
- (19) D. SENULIENE, G. BABONAS, E.I. LEONOV, I. NUMINOV
et V.M. ORLOV
Phys. Stat. Sol (a), 84, p 113. (1984)
- (20) S.L. HOU, R.B. LAUER et R.E. ALDRICH
J. Appl. Phys., 44, (6), p 2652. (1973)
- (21) V.A. GUSEV, V.A. DETINENKO et A.P. SOKOLOV
Aut. Monitoring and Measuring, 5, p 35 (1983)
- (22) R. OBERSCHMID
Phys. Stat. Sol. (a), 89, p 263. (1985)
- (23) B.C. GRABMAIER et R. OBERSCHMID
Phys. Stat. Sol. (a), 96, p 199. (1986)
- (24) R.E. ALDRICH, S.L. HOU et N.L. HARVILL
J. Appl. Phys., 42, p 493. (1971)
- (25) A. FELDMAN, W.S. BROWER, JR et D. HOROWITZ
Appl. Phys. Lett., 16, n° 5 (1970)
- (26) E. BURATTINI, G. CAPUCIO, M. GRANDOLFO,
P. VECCHIA et S.M. EFENDIEV
J. Opt. Soc. Am., 73, (4), p 495. (1983)
- (27) S.I. STEPANOV, S.M. SHANDAROV et N.D. KHAT'KOV
Sov. Phys. Solid state, 29, (10), (1987)
- (28) V.I. CHMYREV, V.H. SKRIKOV et M.I. SUBBOTIN
Inorg. Mat., 19, (1988)
- (29) R. GROUSSON, M. HENRY et S. MALLICK
J. Appl. Phys., 56, (1), p 224. (1984)
- (30) J.P. HUIGNARD et F. MICHERON
Appl. Phys. Lett., 29, (9), p 591. (1976)
- (31) S.G. PRAKASH, A. MAMADOV, N.N. LEBEDEVA et A.R. MARDUXAEB
Ind. J. Pure et Appl. Phys., 20, p 306. (1982)
- (32) A.J. FOX et T.M. BRUTON
Appl. Phys. Lett., 27, (6). (1975)
- (33) N.I. KATSAVETS, E. LEONOV, I. NUMINOV et V. ORLOV
Sov. Tech. Phys. Lett., 10, (8). (1984)
- (34) O.A. GUDAEV, V.A. DETINENKO et V.K. MAUNOVSKII
Sov. Phys. Solid. State., 23, (1), p 109. (1981)
- (35) V.P. AVRAMENKO, A.Y. KUDZIN et G.H. SOKOLYANSKII

- Sov. Phys. Solid State., 26, (2), p 290 (1984)
- (36) J.P. HERRIAU, A. DELBOULBE, B. LOISEAUX et J.P. HUIGNARD
Rev. Tech. Thomson CSF., 15, (3), p 749. (1983)
- (37) M.P. PETROV, S.V. MIRIDONOV, S.I. STEPANOV et V.V. KULIKOV
Optics comm., 31, (3), p 301 (1979)
- (38) P.V. LENZO, E.G. SPENCER et A.A. BALLMAN
Appl. Opt., 5, (10), p 1688. (1966)
- (39) H. RAJBENBACH
Thèse de Docteur Ingénieur
Université Pierre et Marie Curie
Paris VI. (1984)
- (40) J.J. AMODEL, D.L. STAEBLER et A.W. STEPHENS
Appl. Phys. Lett., 18, p 507 (1971)
- (41) M. PELTIER et F. MICHERON
J. Appl. Phys., 48, (9), p 3683. (1977)
- (42) F. VACHSS et L. HESSELING
Opt. Comm., 62, (3), p 159. (1987)
- (43) M. HENRY, S. MALLICK et D. ROUEDE
J. Appl. Phys., 59, (8), p 2650, (1986)
- (44) G. LE SAUX
Thèse de Docteur en Sciences
Université de Paris Sud (1984)
- (45) G. PAULIAT
Thèse de Docteur en Sciences
Université de Paris Sud (1986)
- (46) N.V. KUKHTAREV
Sov. Tech. Phys. Lett., 2, (12), p 438, (1976)
- (47) N.V. KUKHTAREV
Ferroelectrics., 22, p 949, (1979)
- (48) S.I. STEPANOV et M.P. PETROV
Opt. Comm., 53, (5), p 292. (1984)
- (49) J.F. LAMBERT
Stage de 3ème année de l'ENSCP
CNET Lannion (1987)
- (50) R.B. LAUER
J. Appl. Phys., 42, p 2147. (1971)
- (51) J.C. BRICE, N.J. HIGHT, O.F. HILL et P.A.C. WHIFFIN
Philips. Tech. Rev., 37, p 250, (9, 10): (1977)
- (52) J.C. BRICE
J. Cryst. Growth, 42, p 427. (1977)
- (53) A.D.W. JONES

- J. Cryst. Growth, 63, p 70. (1983)
- (54) J.J. DERBY et R.A. BROWN
J. Cryst. Growth, 83, p 137. (1987)
- (55) M. DEVALETTE, G. MEUNIER, C. MAZEAU, A. MORELL et
P. HAGENMULLER
C.R. Acad. Sc. Paris, T291, Série C, P 251. (1980)
- (56) W. WARDZYNSKI, T. LUKASIEWICZ et J. ZMIJA
Optics. Comm., (2), 30, p 203. (1979)
- (57) N. KACHANI
Thèse de Docteur en Sciences des Matériaux
Université de Bordeaux I (1985)
- (58) J.M. DANCE, M. DEVALETTE, C. MAZEAU et
P. HAGENMULLER
Mat. Res. Bull., 17, p 473. (1982)
- (59) S.E. SARKISOV et A.A. KAMINSKI
Phys. Stat. Sol (a), 95, p 641. (1986)
- (60) W.A. BELAYENV, YU I. BIRYULIN et A.D. BONDAREV
Tech. Fiz., 3, p 1246. (1977)
- (61) T.M. BRUTON, J.C. BRICE, O.F. HILL et P.A.C. WHIFFIN
J. Cryst. Growth, 23, p 21. (1974)
- (62) D. RYTZ, M.B. KLEIN, B.A. WECHSLER, R.N. SCHWARTZ et
K.W. KIRBY
Hugues Research Laboratories, Malibu, California,
90 265, p 41 (1989)
- (63) A.L. GENTILE et F.H. ANDRES
Mat. Res. Bull., 2, p 853. (1967)
- (64) P.W. WHIPPS
J. Cryst. Growth, 12, p 120. (1972)
- (65) Y. LLABADOR, M. SIMONOFF et G.N. SIMONOFF
Le courrier du CNRS. Supp 56, p 89 (1983)
- (66) P. PRUVOT
Spectrophotométrie de flammes
Ed Gauthier-Villars (1972)
- (67) A. ABRAGAM et B. BLEANEY
Résonance paramagnétique électronique des ions de
transition
Ed Bibliothèque des sciences et techniques
nucléaires (1971)
- (68) J.E. WERTZ et P. AUZINS
Phys. Rev. 106, p 484 (1957)
- (69) B.R. Mc. GARVEY

- J. Chem. Phys., 37, p 2001 (1962)
- (70) D.L. STAEBLER et S.E. SCHNATTERLY
Phys. Rev. B., 3, n° 2, p 516 (1971)
- (71) J.C. CHENG et J.C. KEMP
Phys. Rev. B., 4 n° 9, p 2841 (1971)
- (72) E.R. VANCE et N.B. MANSON
Phys. Stat. Sol (b), 82, p 473 (1977)
- (73) J. Phys. Chem. Sol. 51, (1990)
- (74) V.I. BURKOV, YU. F. KARGIN, V.A. KIZEL'
V.I. SITNIKOVA et V.M. SKORIKOV
J.E.T.P. Lett., 38, n° 7 (1983)
- (75) G. BABONAS, R. DAGIS, G. PUKINSTAS et E.I. LEONOV
Sov. Phys. Solid. State, 30, p 1463. (1988)
- (76) V.I. BURKOV, V.V. VOLKOV, YU.F. KARGIN, V.A. KIZEL'
V.I. SITNIKOVA et V.N. SKORIKOV
Sov. Phys. Solid. State, 26, p 1346 (1984)
- (77) J.C. CANIT, B. BRIAT et J. BADOZ
Physique et Chimie, 21, p 11 (1988)
- (78) J.C. CANIT, R. KRISHNAN et B. BRIAT
Solid. State. Comm., 42, p 653, (1982)
- (79) E.W.J.L. OOMEN, K. VAN DER VLIST, W.M.A. SMIT
et G. BLASSE
Chem. Phys. Lett., 9, p 129 (1986)
- (80) J.C. RIVOAL et B. BRIAT
Mol. Phys., 27, p 1081 (1974)
- (81) J.B. MILSTEIN, J. ACKERMAN, S. HOLT et
B.R. MAC GARVEY
Inorg. Chem., 11, p 1178 (1972)
- (82) L. DISIPIO, L. OLEARI et D. DAY
J.C.S. Faraday II, 68, p 776 (1972)
- (83) E.H. IZEN, R.M. MAZO et J.C. KEMP
J. Phys. Chem. Solids, 34, p 1431 (1973)
- (84) N. BENJELLOUN
Thèse de Docteur en Sciences Physiques
Université de Strasbourg (1988)
- (85) S. DENAGBE, M. MARTINAUD, M. SCHVOERER, F. MARSAUD,
J.C. LAUNAY et P. HAGENMULLER
J. Phys. Chem. Solids, 51 n° 2 ,p 171 (1990)
- (86) B.W. WESSELS
J. Appl Phys, 47, p 1131, (1976)

- (87) C. HURTES, M. BOULOU, A. MITONNEAU et D. BOL
Appl. Phys. Lett., 32, p 821 (1978)
- (88) C. MERLET, G. BASTIPE, G. SAGNES et M. ROUZEYRE
Rev. Phys. Appl, 13, p 565, (1978)
- (89) R.D. FAIRMAN, R.T. CHEN, J.R. OLIVIER et R.D. OREN
IEEE Trans. Electron Dev, 28, p 135 (1981)
- (90) J.K. RHEE et P.K. BATTACHANGA
J. Appl. Phys, 53, p 4247 (1982)
- (91) J.C. BALLAND
Thèse Docteur-Ingénieur
Université de Strasbourg (1984)
- (92) J.C. BALLAND, J.P. ZIELINGER et M. TAPIERO
J. Phys. D : Appl. Phys., 19, p 71 (1986)
- (93) N. BENJELLOUN, M. TAPIERO, J.P. ZIELINGER, J.C. LAUNAY
et F. MARSAUD
J. Appl. Phys., 64, p 4013 (1988)
- (94) J.P. ZIELINGER, M. TAPIERO, J.G. GIES, A. ENNOURI,
J.C. LAUNAY, C. LAULAN et M. DEVALETTE
Accepté au JOSA B
- (95) J.G. GIES, J.P. ZIELINGER, N. BENJELLOUN, M. TAPIERO,
J.C. LAUNAY et F. MARSAUD
Optical Society of American, Proceedings of Topical
Meeting on Photorefractive Materials.
Effects and Devices, Univ. of California, Los Angeles,
CA August 12-14 (1987)
- (96) J.L. FERRIER, J. GAZENGEL et C. RIVOIRE,
Optical Soc of America, 17, p 93 (1984)
- (97) L.B. KULEVA, E.I. LEONOV et V.M. ORLOV
Sov. Phys. Solid. State, 29, p 1240 (1987)
- (98) H. KOGELNIK
Bell. Syst. Tech. Jnal, 48, p 2909 (1969)
- (99) S. WEISS, S. STERNKLAR et B. FISCHER
Optics Letters, 12, n° 2, p 114 (1987)
- (100) N. WOLFFER, P. GRAVEY, J.Y. MOISAN, C. LAULAN et
J.C. LAUNAY
Opt. Comm., 73, n° 5, p 351 (1989)
- (101) O.S. SCHIRMER
J. Phys. Chem. Sol., 29, p 1407 (1968)

FIGURES

- Fig. 1 - Courbe A.T.D. obtenue pour $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (3)
- Fig. 2 a - Projection de la structure de $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ sur le plan (001)
- Fig. 2 b - Enchaînement d'un polyèdre Bi_2O_8 entre deux tétraèdres MO_4 du réseau sillénite
- Fig. 3 - Variation des coefficients d'absorption de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (18, 19)
- Fig. 4 - Variation de l'activité optique de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (25)
- Fig. 5 - Variation de l'indice de réfraction de BSO, identique à celui de BGO, dans le domaine visible, à température ambiante (24)
- Fig. 6 - Spectres de photoconductivité de BGO, BSO et BTO en fonction de la longueur d'onde à température ambiante (22, 23)
- Fig. 7 - Principe de formation d'un réseau photoréfractif
- Fig. 8 - Modèle de transfert de charge dans BGO d'après Peltier et Micheron (41)
- Fig. 9 - Schéma du four 2 zones utilisé pour la croissance cristalline
- Fig. 10 - Profil du cristal

- Fig. 11 - Orientations du germe de BGO et facettes de croissance du cristal
- Fig. 12 - Diagramme de phase du système $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mesuré par thermobalance, ATD et expériences de croissance de cristaux (10)
- Fig. 13 - Courbe A.T.D. obtenue pour le système Bi_2O_3 (90 %) - TiO_2 (10 %)
- Fig. 14 a - Spectres de l'émission X de l'étalon de germanium
- Fig. 14 b - Spectres de l'émission X de l'étalon de bismuth
- Fig. 15 - Spectres d'émission d'un cristal de BGO
- Fig. 16 - Spectre RPE de l'échantillon C71 dopé (Fe,V) enregistré à température ambiante. Signal = 2.10^4
- Fig. 17 a - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, recuit sous argon, enregistré à température ambiante. Signal = 5.10^4
- Fig. 17 b - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, brut de tirage, enregistré à température ambiante. Signal = 8.10^5
- Fig. 17 c - Spectre RPE de l'échantillon 57 dopé Cr, recuit sous oxygène, enregistré à température ambiante. Signal = 8.10^5
- Fig. 18 - Spectres RPE expérimental (a) et simulé (b) de Cr (V) en symétrie tétraédrique dans BGO.

- Fig. 19 a - Spectre RPE du cristal 57 dopé Cr, recuit sous argon, enregistré à température ambiante.
Signal = $5 \cdot 10^4$
- Fig. 19 b - Spectre RPE du même échantillon, enregistré à température ambiante 3 mois plus tard.
Signal = $4 \cdot 10^5$
- Fig. 20 a - Spectre de DCM de BGO dopé néodyme.
- Fig. 20 b - Agrandissement de la raie de DCM située à 13985 cm^{-1} , attribuée à l'ion $\text{Nd}^{(\text{III})}$, à $B = 2,5 \text{ T}$
- Fig. 21 - Transitions entre le doublet F le plus bas du fondamental et un doublet E issu du niveau excité, en présence d'un champ magnétique en lumière gauche et droite, pour l'ion $\text{Nd}^{(\text{III})}$.
- Fig. 22 - Modélisation des bandes d'absorption Ag, Ad, Ao et ΔA à $T = 4,2$ et $1,5 \text{ K}$ pour l'ion $\text{Nd}^{(\text{III})}$
- Fig. 23 a - Prévisions théoriques pour la dépendance du DCM en fonction du champ magnétique à $1,9 \text{ K}$ dans le cas d'un état fondamental à spin pur $5/2$ (—) ou $1/2$ (.....)
Résultats expérimentaux pour BGO:Fe,V à $21\,930 \text{ cm}^{-1}$ (o) et à $17\,600 \text{ cm}^{-1}$ (■).
- Fig. 23 b - Courbes de saturation calculées pour un spin $1/2$ à $1,4 \text{ K}$ (1); $1,9 \text{ K}$ (2) et $4,2 \text{ K}$ (3).
Mesures expérimentales pour BGO:Cr recuit sous argon à $14\,270 \text{ cm}^{-1}$ (■) et $25\,000 \text{ cm}^{-1}$ (o).

- Fig. 24 - Résultats expérimentaux pour le cristal BGO:Fe (C15)
 (—) : DCM à 4,2 K sous 2 Teslas
 (...) : DC à 4,2 K (agrandi 4 fois)
 (x) : DC à température ambiante (agrandi 4 fois)
 (-·-·-) : Absorbance à 1,4 K
- Fig. 25 a - DCM à 2,5 T (—) et DC (...) de BGO non dopé (R20) à 4,2 K. Mesure sous 0,8 mm mais échelle pour $e = 1$ mm
- Fig. 25 b - DCM à 2,5 T (—) et DC (...) de BGO:Bi (54-7-R) à 4,2 K. Mesure sous 1,07 mm mais échelle pour 1 mm.
- Fig. 26 a - DCM à 2,5 T (—) et DC (...) de BGO:Nd (46-II-R) à 1,46 K
 Mesure sous 0,46 mm mais échelle pour 1 mm
- Fig. 26 b - DCM à 2,5 (—) et DC (...) de BGO:Fe,V (37-3-2-R) à 4,2 K.
 Mesure sous 1,27 mm mais échelle pour 1 mm.
- Fig. 27 a - Mesures de DCM (2,5T) à $T = 1,5$ K (—) et 4,2 K (...) et d'absorbance (-·-·-) pour BGO:Fe (C75)
 Mesures réalisées sous 0,34 mm mais échelle pour $e = 1$ mm.
- Fig. 27 b - Trace (haute résolution) des signaux associés à $\text{Fe}^{(III)}$ à 4,2 K sous 2,5 T pour le cristal C75.
 Mesure réalisée sous 1,6 mm mais échelle pour $e = 1$ mm.
- Fig. 28 a - DCM à 1,4 K sous 2,5 T de 2 échantillons de BGO:al (C68). Le DC (...) est associé à BGO:al (b).
 Mesures sous 3,66 mm (a) et 1,33 mm (b) mais échelle pour $e = 1$ mm.

- Fig. 28 b - DCM sous 2,5 T à 4,2 K (—) et environ 2,3 K (— —) de BGO:Cu (C58). Absorbance (----) et DC (.....) à 4,2 K. Mesures sous 0,14 mm mais échelle pour $e = 1$ mm.
- Fig. 29 - DCM à 4,2 K, sous 2,5 T de BGO:Cr (C42) recuit sous argon (— ; $e = 0,59$ mm) ou sous oxygène (- - - ; $e = 0,4$ mm). Spectres de DC (.....) et d'absorbance (- - - -) pour un échantillon recuit sous oxygène. Les échelles correspondent à $e = 1$ mm.
- Fig. 30 - Principe du PICTS.
- Fig. 31 - Principe du PICOS.
- Fig. 32 - Courbes de la racine carrée des coefficients d'absorption d'échantillons de BGO dopés et non dopés, en fonction de l'énergie incidente.
- Fig. 33 - Principe du PIOAS.
- Fig. 34 - Spectre d'absorption photoinduite pour un échantillon non dopé.
 (1) : échantillon excité;
 (2) : échantillon désexcité;
 (3) : différence entre (1) et (2).
- Fig. 35 a - Spectre d'absorption photoinduite de BGO:Cu
- Fig. 35 b - Rapport du coefficient d'absorption de BGO dopé sur celui de BGO non dopé; courbe (1) : BGO:Cu. Courbe (2) : BGO:Fe.
- Fig. 36 a - Spectres d'absorbance en fonction de l'énergie : pour (1) : BGO:Cr; (2) BGO:Cu; (3) BTO.
- Fig. 36 b - Spectres d'absorbance en fonction de l'énergie : pour (1) : BGO:Cr; (2) BGO:Cu; (3) BTO

- Fig. 37 - Dispositif expérimental pour la mesure du photocourant
- Fig. 38 a - Spectres du photocourant en fonction de l'énergie pour : (1) : BGO:Fe,V; (2) : BGO non dopé; (3) : BGO:Bi; (4) : BGO:Nd.
- Fig. 38 b - Spectres du photocourant en fonction de l'énergie pour : (1) : BTO; (2) : BGO:Cu; (3) : BGO:Cr.
- Fig. 39 - Spectre d'absorbance de BGO:Fe,V entre 1,2 et 3,2 eV.
- Fig. 40 - Variation de l'indice de réfraction de BTO et BGO:Cu en fonction de la longueur d'onde.
- Fig. 41 - Montage expérimental pour la mesure du gain.
- Fig. 42 - Mesure du gain en fonction du pas avec 2 formes de signaux pour : (1) : BGO:Fe,V; (2) : BGO:Cu
- Fig. 43 - Evolution du gain en fonction du pas du réseau pour divers échantillons de BGO dopé et non dopé et de BTO.
- Fig. 44 a - Variation expérimentale (*) et théorique (—) du gain, en fonction du pas du réseau pour BGO:Cu à $\lambda = 514$ nm.
- Fig. 44 b - Variation expérimentale (*) et théorique (—) du gain en fonction du pas du réseau pour BTO à $\lambda = 514$ nm.
- Fig. 45 - Principe du DPCM (Double Phase Conjugate Mirror)
- Fig. 46 - Dispositif expérimental de DPCM.

- Fig. 47 a - Variation théorique du rendement et de l'efficacité de diffraction de BGO:Cu en fonction de sa longueur optique.
- Fig. 47 b - Variation théorique du rendement et de l'efficacité de diffraction de BTO en fonction de sa longueur optique.

ANNEXES

- Fig. A₁1 a - Axes principaux de la configuration rendement.
- Fig. A₁1 b - Axes principaux de la configuration couplage.
- Fig. A₁2 a - Configuration rendement.
- Fig. A₁2 b - Configuration couplage.
- Fig. A₂1 - Schéma de bande représentatif du modèle de Kukhtarev (46).
- Fig. A₃1 - Schéma du montage expérimental pour les mesures de dichroïsme circulaire naturel et magnétique.
- Fig. A₄1 - Variation de S(T) en fonction de la température pour un échantillon de BGO non dopé.
- Fig. A₅1 - Variation du transitoire de courant en fonction du temps, obtenue par PICOS sur un échantillon de BGO non dopé.

TABLEAUX

- Tab. 1 - Paramètre de maille des BGO dopés et non dopés.
- Tab. 2 - Résultats obtenus par analyse PIXE sur divers cristaux de BGO dopés et non dopés.
- Tab. 3 - Mesures en absorption atomique sur BGO dopé cuivre et aluminium.
- Tab. 4a - Teneur en fer de cristaux non dopés.
- Tab. 4b - Teneur en fer de cristaux dopés Fe ou (Fe,V)
- Tab. 5 - Caractéristiques des signaux RPE pour le chrome à divers degrés d'oxydation.
- Tab. 6 - Echantillons étudiés en DCM.
- Tab. 7 - Résultats obtenus par PICOS.
- Tab. 8 - Synthèse des résultats obtenus par DCM et spectroscopie optique.
- Tab. 9 - Conditions d'obtention et gain de divers cristaux à $\lambda = 514$ et 633 nm.
- Tab. 10 - Rendement de diffraction et rendement de couplage dans la fibre monomode pour les cristaux BGO:Cu et BTO.