



HAL
open science

Étude du transport de charges dans le niobate de lithium massif et réalisation de fonctions électro-optiques dans le niobate de lithium périodiquement polarisé

Imed Mhaouech

► To cite this version:

Imed Mhaouech. Étude du transport de charges dans le niobate de lithium massif et réalisation de fonctions électro-optiques dans le niobate de lithium périodiquement polarisé. Matériaux. Université de Lorraine, 2017. Français. NNT : 2017LORR0032 . tel-01552657

HAL Id: tel-01552657

<https://theses.hal.science/tel-01552657v1>

Submitted on 3 Jul 2017

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.



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

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

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

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

Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS – EA 4423) -
Université de Lorraine et CentraleSupélec
Ecole doctorale : Energie Mécanique et Matériaux (EMMA)

THESE

Pour l'obtention du titre de :

DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Sciences des matériaux

Présentée par :

Imed MHAOUECH

Etude du transport de charges dans le niobate de lithium massif et réalisation de fonctions électro-optiques dans le niobate de lithium périodiquement polarisé

Thèse soutenue publiquement le 24/03/2017 à Metz devant le jury composé de :

M. Marko ZGONIK	Professeur, Université de Ljubljana (Slovénie)	Rapporteur
Mme. Nadège COURJAL	Maitre de conférences, Université Bourgogne Franche-Comté (France)	Rapporteur
M. Dominik SCHANIEL	Professeur, Université de Lorraine (France)	Examineur
M. Mirco IMLAU	Professeur, Université d'Osnabrück (Allemagne)	Examineur
M. Marco BAZZAN	Maitre de conférences, Université de Padoue (Italie)	Invité
Mme. Virginie CODA	Maitre de conférences, Université de Lorraine (France)	Co-directeur de thèse
M. Laurent GUILBERT	Maitre de conférences, Université de Lorraine (France)	Directeur de thèse

A ma famille

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS – EA 4423) dirigé par Monsieur Jean-Paul SALVESTRINI. Ce laboratoire relève de la double tutelle de l'Université de Lorraine et de l'école d'ingénieurs CentraleSupélec.

Je remercie Monsieur Jean-Paul SALVESTRINI pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire MOPS et pour son soutien.

Je remercie Monsieur Laurent GUILBERT, mon directeur de thèse, pour avoir assuré l'encadrement de cette thèse et pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eus. Je lui exprime ici toute ma gratitude.

Je remercie Madame Virginie CODA, co-encadrante de cette thèse, pour son encadrement, son apport scientifique, son soutien et ses encouragements.

Je remercie Monsieur Germano MONTEMEZZANI pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons eus, pour sa contribution dans ce travail de thèse et pour sa bonne humeur.

Je remercie Monsieur Mathieu CHAUVET, Professeur à l'Université Bourgogne Franche-Comté, pour son apport scientifique et pour la fructueuse collaboration que l'on a eue.

Je tiens à remercier Monsieur M. ZGONIK, Professeur à l'Université de Ljubljana (Slovénie), et Madame N. COURJAL, Maître de conférences à l'Université Bourgogne Franche-Comté (France) pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. J'adresse également mes remerciements à Monsieur D. SCHANIEL, Professeur à l'Université de Lorraine (France), et Monsieur M. IMLAU, Professeur à l'Université d'Osnabrück (Allemagne) pour avoir accepté d'examiner ce travail. Enfin, je remercie Monsieur M. BAZZAN, Maître de conférences à l'Université de Padoue (Italie) pour notre collaboration fructueuse et pour avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie également tous ceux avec qui j'ai travaillé au cours de cette thèse pour leur aide technique et scientifique.

Pour terminer, je remercie vivement mes parents et mes frères pour leur appui.

Table des matières

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	15
Chapitre I. GENERALITES SUR LE NIOBATE DE LITHIUM.....	21
I. 1 Introduction	21
I. 2 Structure cristalline et croissance du niobate de lithium.....	21
I. 2. 1 Structure cristalline idéale	21
I. 2. 2 Défauts ponctuels dans le LiNbO_3	24
I. 2. 2. 1 Défauts intrinsèques	25
I. 2. 2. 2 Défauts extrinsèques	26
I. 2. 3 Croissance du niobate de lithium	27
I. 3 Effet électro-optique.....	28
I. 3. 1 Définition	28
I. 3. 2 Effet électro-optique dans le niobate de lithium	28
I. 3. 3 Influences de la configuration sur l'effet électro-optique dans le LN	29
I. 3. 3. 1 Propagation suivant X	30
I. 3. 3. 1. 1 Champ électrique appliqué suivant X	30
I. 3. 3. 1. 2 Champ électrique appliqué suivant Y	30
I. 3. 3. 1. 3 Champ électrique appliqué suivant Z.....	31
I. 3. 3. 2 Propagation suivant Y	32
I. 3. 3. 2. 1 Champ électrique appliqué suivant X	32
I. 3. 3. 2. 2 Champ électrique appliqué suivant Y.....	33
I. 3. 3. 2. 3 Champ électrique appliqué suivant Z.....	33
I. 3. 3. 3 Direction de propagation suivant Z.....	34
I. 3. 3. 3. 1 Champ électrique appliqué suivant X.....	34
I. 3. 3. 3. 2 Champ électrique appliqué suivant Y	35

I. 3. 3. 3. 3 Champ électrique appliqué suivant Z.....	35
I. 4 Effet photoréfractif dans le niobate de lithium.....	36
I. 4. 1 Introduction	36
I. 4. 2 Effet photovoltaïque dans le LN	37
I. 4. 3 Photoconductivité à basse intensité lumineuse	39
I. 4. 4 Champ de charge d'espace.....	41
I. 4. 4. 1 Cas d'un réseau d'indice de faible amplitude.....	41
I. 4. 4. 1. 1 Ecriture	41
I. 4. 4. 1. 2 Effacement	43
I. 4. 4. 2 Conséquences	43
I. 4. 4. 3 Hypothèses et simplification des équations	44
I. 4. 5 Effets photo-induits à forte intensité lumineuse.....	46
I. 4. 5. 1 Modèle à deux centres.....	46
I. 4. 5. 2 Photoconductivité et champ de charge d'espace	49
I. 4. 6 Absorption photo-induite	53
I. 5 Formation du polaron dans le niobate de lithium.....	55
I. 5. 1 Généralités.....	55
I. 5. 2 Polaron dans le niobate de lithium	56
I. 5. 2. 1 La formation du polaron.....	57
I. 5. 2. 2 Polaron libre	61
I. 5. 2. 3 Polaron lié à l'antisite	62
I. 5. 2. 4 Polaron lié au fer	63
I. 6 Spectroscopie Raman	65
I. 6. 1 Introduction	65
I. 6. 2 Spectroscopie Raman dans le LN.....	66
I. 7 Conclusion.....	70

Chapitre II. MODELISATION DU TRANSPORT DE CHARGES DANS LE NIOBATE DE LITHIUM.....	74
II. 1 Introduction.....	74
II. 2 Insuffisance des modèles de bande	75
II. 2. 1 Problème n°1 : durée de vie et distance de diffusion des porteurs	76
II. 2. 2 Problème n°2 : l'efficacité quantique	76
II. 2. 3 Problème n°3 : activation thermique de la photoconductivité.....	77
II. 2. 4 Problème n°4 : anomalie de la photoconductivité aux forts dopages	77
II. 2. 5 Problème n°5 : violation du principe de micro-réversibilité.....	78
II. 2. 6 Modèle de saut de Sturman.....	78
II. 3 Modèle alternatif.....	80
II. 3. 1 Base théorique du modèle.....	83
II. 3. 2 Simulations numériques.....	86
II. 3. 2. 1 Algorithme simplifié.....	86
II. 3. 2. 2 Algorithme complet (sans désordre électrique).....	88
II. 3. 3 Résultats et discussions.....	89
II. 3. 3. 1 Influence du paramètre orbital a	89
II. 3. 3. 2 Temps de vie et nombre de sauts des polarons liés	90
II. 3. 3. 3 Effet de taille des pièges	95
II. 3. 3. 4 Temps de vie des polarons libres	100
II. 3. 3. 5 Effet du désordre électrique	102
II. 3. 4 Diffusions et mobilités des polarons dans le LN	109
II. 3. 4. 1 Diffusion et mobilité du polaron libre	110
II. 3. 4. 2 Diffusion et mobilité du polaron lié.....	112
II. 3. 5 Conclusion	115
II. 3. 6 Perspectives.....	117
Chapitre III. ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS PHOTO-INDUITS.....	123

III. 1 Introduction	123
III. 2 Caractérisation du LN.....	123
III. 2. 1 Dosage des ions Fe^{2+}	124
III. 2. 2 Dosage des antisites Nb_{Li}^{5+}	126
III. 3 Mesures des effets photo-induits	127
III. 3. 1 Mesures des effets photo-induits par une technique SENARMONT pompe-sonde.....	128
III. 3. 1. 1 Montage expérimental	128
III. 3. 1. 2 Résultats et discussion	132
III. 3. 1. 3 Conclusion	135
III. 3. 2 Mesures des effets photo-induits par enregistrement holographique	135
III. 3. 2. 1 Montage expérimental	135
III. 3. 2. 2 Résultats et discussion	138
III. 3. 3 Mesures des effets photo-induits par spectroscopie Raman.....	142
III. 3. 3. 1 Résultats et discussion	145
III. 3. 3. 2 Interprétation	147
III. 4 Interprétation des résultats d'absorption photo-induite en régime pulsé	148
III. 4. 1 Principe.....	148
III. 4. 2 Résultats et discussion	150
III. 5 Conclusion.....	157
Chapitre IV. CONCEPTION ET REALISATION DE NOUVELLES FONCTIONS ELECTRO-OPTIQUES INTEGREES SUR NIOBATE DE LITHIUM PERIODIQUEMENT POLARISE	
IV. 1 Introduction	161
IV. 2 Utilisations et potentiels du PPLN	163
IV. 2. 1 Applications en optique non-linéaire	163
IV. 2. 1. 1 Accord de phase colinéaire (AP).....	164
IV. 2. 1. 2 Quasi-accord de phase (QAP)	167

IV. 2. 2 Applications électro-optiques.....	168
IV. 2. 2. 1 Couplage TE-TM	168
IV. 2. 2. 2 Modulateur de Bragg.....	172
IV. 2. 2. 2. 1 Couplage coplanaire	172
IV. 2. 2. 2. 2 Couplage contra-propagatif.....	178
IV. 2. 3 Généralités sur le processus de Poling	181
IV. 3 Nos conceptions et réalisations de composants électro-optiques sur PPLN	183
IV. 3. 1 Déflecteur de Bragg électro-optique dans un guide plan	183
IV. 3. 1. 1 Fabrication du masque par photolithographie	185
IV. 3. 1. 2 Collage et amincissement.....	188
IV. 3. 1. 3 Caractérisation du déflecteur.....	191
IV. 3. 1. 4 Résultats expérimentaux et discussions	193
IV. 3. 1. 4. 1 Indice effectif	194
IV. 3. 1. 4. 2 Résultat expérimentaux	196
IV. 3. 1. 4. 2. 1 Drift électrique	204
IV. 3. 1. 4. 2. 2 Régime alternatif et temps de réponse	206
IV. 3. 2 Filtre de Bragg électro-optique en guide ruban.....	210
IV. 3. 2. 1 Etudes préalables et objectif final	211
IV. 3. 2. 2 Conception et réalisation d'un premier composant	212
IV. 3. 2. 3 Montage optique.....	215
IV. 4 Conclusion.....	216
<i>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</i>	220
ANNEXE A : EFFICACITE QUANTIQUE.....	227
ANNEXE B : EFFETS PHOTO-INDUITS DANS LE LN A FORTE INTENSITE	231
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	236

INTRODUCTION GENERALE

Cette thèse a été réalisée au sein du Laboratoire Matériaux Optiques, Photonique et Systèmes (LMOPS) qui relève de la double tutelle de l'Université de Lorraine et de l'école d'ingénieurs CentraleSupélec. Cette thèse contient deux volets complémentaires, l'un fondamental consacré à l'étude du transport dans le niobate de lithium LiNbO_3 (LN), l'autre consacrée aux applications électro-optiques dans le LN périodiquement polarisé (PPLN). Nos travaux sur le transport de charges dans le niobate de lithium se sont appuyés sur une collaboration triangulaire avec l'Université de Padoue (Italie) et l'Université d'Osnabrück (Allemagne). Les opérations nécessaires à la fabrication des PPLN et à la réalisation des structures électro-optiques ont été effectuées en partie au centre de développement technologique FEMTO Engineering et en collaboration avec le laboratoire FEMTO-ST (Besançon, France).

Le LN est un matériau clé pour la réalisation de dispositifs acoustiques, électro-optiques et d'optique non linéaires. Aujourd'hui, nous pouvons l'appeler "le silicium de la photonique". La diversité de ses propriétés (électro-optiques, non-linéaires, piézoélectriques et photoréfractives) ainsi que la maîtrise de son élaboration sous forme de cristaux de grandes tailles et de compositions variées en font un matériau modèle pour la recherche fondamentale et appliquée.

Actuellement, les études optiques fondamentales dans le LN ont pour but de comprendre les processus de photo-excitation et de retour à l'équilibre des charges au sein de ce matériau, à l'échelle microscopique, en présence ou non de défauts. Ces derniers peuvent être intrinsèques, comme les antisites et les lacunes, ou extrinsèques tel que le fer (Fe), le cuivre (Cu) ou le magnésium (Mg). Ils sont identifiables par diverses techniques : Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS), Résonance Paramagnétique électronique (RPE), spectroscopie Mössbauer, spectroscopie d'absorption naturelle ou photo-induite (API). La particularité des effets photo-induits dans le LN réside essentiellement dans la valeur exceptionnellement élevée de l'effet photoréfractif qui, dans le LN dopé fer, produit des variations d'indice supérieures à 2×10^{-3} sous des intensités lumineuses aussi faible que quelques $\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette propriété, avantageuse ou

nuisible selon les applications visées, est la conséquence d'une part de l'effet photovoltaïque de volume découvert en 1974 précisément dans le LN, et d'autre part d'une photoconductivité spécifique particulièrement faible, de l'ordre de $10^{-14} \Omega^{-1}W^{-1}m$. Malgré la quantité considérable de travaux consacrés à cet effet particulier, et aux autres effets photo-induits dans le LN (près de 14000 articles), les processus de photo-excitation et de transport dans le LN restent imparfaitement compris au niveau fondamental. Plusieurs modèles ont bien sûr été développés pour décrire ces effets mais nous verrons qu'ils sont loin d'être généraux et complets. Notre premier objectif a donc été de dépasser les limites voire les contradictions des modèles existants et de construire si possible un modèle plus général, qui prenne en compte la nature et les propriétés microscopiques des porteurs.

Le LN est un oxyde qui présente un grand effet polaronique. Du fait de sa forte interaction avec le réseau, l'électron peut se localiser spontanément sur un ion niobium en site normal (Nb_{Nb}) et son niveau d'énergie se trouve à 0,33 eV en bas de la bande de conduction, c'est le polaron libre. Les antisites de niobium Nb_{Li}^{5+} constituent des pièges superficiels où les électrons forment des polarons liés notés Nb_{Li}^{4+} et possèdent une large bande d'absorption photo-induite dans le visible et dans le proche infra-rouge. Nous verrons que ces polarons liés présentent un intérêt majeur dans les phénomènes de transport et de relaxation de charges. Dans le LN dopé fer, les ions Fe^{3+} forment des pièges profonds pour les électrons. L'excitation de l'électron à partir d'un piège profond rempli (Fe^{2+}) ainsi que sa relaxation et son piégeage par un piège profond vide (Fe^{3+}) forment un cycle qui laisse une empreinte optique. La compréhension de ce cycle est indispensable pour comprendre les effets photo-induits dans le LN. L'originalité de notre modèle se présente dans la prise en compte de toutes les espèces polaroniques recensées et de leurs divers processus de piégeage et de dépiégeage. Ce modèle a été étayé par des simulations numériques originales de type Monte Carlo (MC). Le désordre énergétique dû à la présence de défauts est pris en compte et son implication dans les phénomènes de transport a été déterminée. Dans le cadre de cette thèse, nous avons également employé plusieurs techniques expérimentales dans le but d'étudier ces phénomènes dans le LN.

Par ailleurs, les propriétés optiques du LN, matériau électro-optique, peuvent être changées par application d'un champ électrique. C'est le principe de base pour le

fonctionnement des dispositifs optoélectroniques. De plus, le LN étant un matériau ferroélectrique, sa polarisation spontanée peut être tournée de 180° par application d'un champ électrique supérieur au champ coercitif selon l'axe ternaire. Ainsi, le niobate de lithium périodiquement polarisé (PPLN) est un cristal de LN dont l'orientation de la polarisation spontanée change périodiquement d'un domaine ferroélectrique à un autre. De nombreux champs d'application en optique impliquent les PPLN dont la microstructuration est aujourd'hui assez bien maîtrisée. Les PPLN sont généralement utilisés pour des applications en optique non-linéaire, telles que la conversion de fréquences. Les applications électro-optiques dans les PPLN restent encore peu développées. Le deuxième volet de cette thèse est consacré aux applications électro-optiques dans le PPLN. Sous l'effet d'une tension électrique, l'indice de réfraction du PPLN est périodiquement diminué et augmenté selon l'orientation de la polarisation spontanée, formant ainsi un réseau d'indice activable électriquement. Un premier composant utilisant l'effet électro-optique dans du PPLN, a été développé et démontré expérimentalement. C'est un déflecteur de Bragg qui permet la déflexion de la lumière sous l'effet d'une faible tension électrique. Cela a été rendu possible par la réalisation d'une structure multicouche qui assure cette fonction électro-optique dans un guide plan. Un deuxième composant a également été proposé, où la lumière se propage perpendiculairement aux parois de domaines du PPLN. Dans cette configuration un réflecteur de Bragg électro-optique peut être réalisé. Un tel composant pourrait permettre l'insertion et l'extraction de longueurs d'onde. Pour une période appropriée du PPLN, la longueur d'onde de Bragg peut correspondre aux longueurs d'onde télécoms. Ce composant prend alors le rôle d'un multiplexeur actif et commutable électriquement. Une première démonstration expérimentale de ce principe a été initiée au cours de cette thèse avec le développement d'un protocole technologique spécifique pour réaliser un réflecteur de Bragg intégré, utilisant un PPLN de période 10 microns et des guides rubans en relief de dimensions $5 \times 5 \mu\text{m}$.

Ce manuscrit est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre présente la carte d'identité du LN. Le deuxième chapitre aborde la modélisation et la simulation des phénomènes de transport dans le niobate de lithium. Les bases théoriques du modèle et ses hypothèses, l'algorithme et la méthode de simulation Monte Carlo, ainsi que les résultats y sont présentés. Dans le troisième chapitre, on présente les techniques de caractérisation du LN et les études expérimentales développées en vue de valider notre

modèle de transport. Dans ce même chapitre, les résultats expérimentaux sont confrontés aux prédictions de notre modèle de transport et aux résultats des simulations Monte Carlo. Le quatrième chapitre se subdivise en deux parties concernant les applications électro-optiques dans le PPLN développées au cours de cette thèse. La première partie décrit le défecteur de Bragg et la deuxième partie décrit le protocole et les étapes technologiques pour réaliser le réflecteur de Bragg dans des guides rubans. Enfin, la conclusion générale résume les principaux résultats obtenus pendant ce travail, souligne l'originalité des travaux et présente les perspectives les plus prometteuses.

Chapitre I. GENERALITES SUR LE NIOBATE DE LITHIUM

I. 1 Introduction

Le niobate de lithium LiNbO_3 (LN) appartient, comme le tantalate de lithium (LiTaO_3) et le titanate de Baryum (BaTiO_3), à la vaste famille des ferroélectriques de type ABO_3 . Ce chapitre résume les principales propriétés du LN. Tout d'abord, nous présentons ses différentes structures et la technique la plus utilisée pour le synthétiser. Ensuite, nous étudions l'effet électro-optique selon toutes les configurations possibles. Puis, nous présentons l'effet photoréfractif et les différents modèles usuels utilisés pour le décrire. Le rappel de ces différents modèles servira de point de départ pour la construction de notre modèle alternatif présenté dans le chapitre suivant et qui est basé sur le transport par sauts de petits polarons. C'est pourquoi dans ce premier chapitre, nous abordons également les petits polarons de différentes espèces qui peuvent exister dans le LN, et principalement ceux qui sont appelés à jouer un rôle majeur dans le transport. Enfin, nous abordons la spectroscopie Raman, technique importante de caractérisation et d'étude expérimentale des effets photo-induits dans le LN, que nous utiliserons au Chapitre III.

I. 2 Structure cristalline et croissance du niobate de lithium

I. 2. 1 Structure cristalline idéale

Le LN est un matériau ferroélectrique à température ambiante, il appartient au groupe d'espace de symétrie $R3C$ (rhomboédrique), de groupe ponctuel $3m \equiv C_{3v}$ donc non-centrosymétrique. Il présente une transition de phase à la température de Curie $T_c \approx 1200^\circ\text{C}$. Au-dessus de cette température le LN devient centrosymétrique et paraélectrique. Son groupe d'espace de symétrie est alors $R\bar{3}C$ et son groupe ponctuel devient $\bar{3}m$.

La Fig. I.1 montre la maille élémentaire du LiNbO_3 dans ses deux phases, paraélectrique et ferroélectrique [1]. Dans la phase paraélectrique $\bar{3}m$, le LN est formé

d'un empilement de plans d'oxygène perpendiculaires à l'axe ternaire \vec{C} . Un octaèdre d'oxygène est formé par deux triangles pris entre deux plans. Les ions niobium Nb^{5+} se logent aux centres des octaèdres d'oxygène et les ions lithium Li^+ se logent aux centres des triangles d'oxygène.

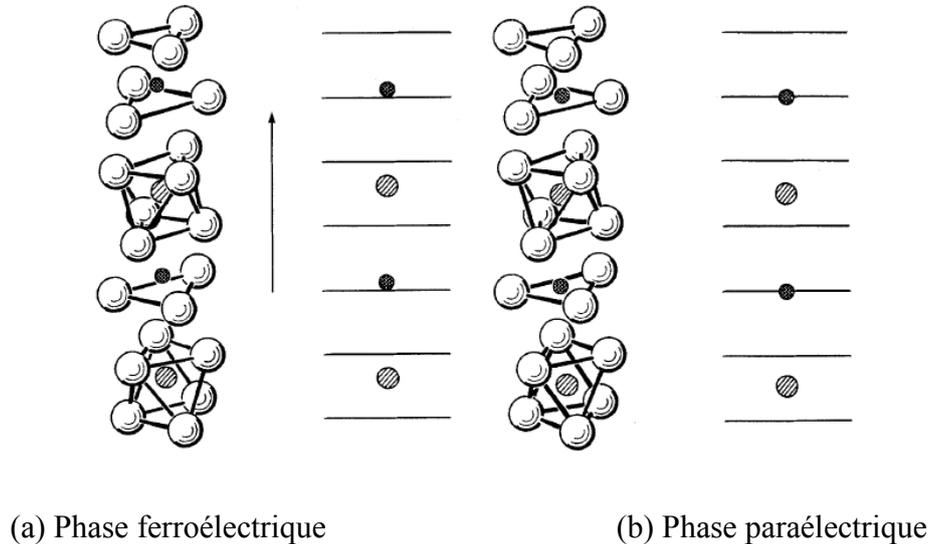


Fig. I.1 : Position de Li^+ (●) et de Nb^{5+} (⊙) par rapport aux plans d'oxygène O^{2-} (⊙) dans la cellule élémentaire du $LiNbO_3$ dans la phase ferroélectrique (a) et dans la phase paraélectrique (b) [1].

Etant donné que la croissance du LN se fait à une température supérieure à la température de Curie, le cristal est initialement paraélectrique. En refroidissant, la maille cristalline se contracte ce qui engendre le déplacement des atomes de niobium d'une distance de 26-27 pm le long de l'axe \vec{C} . Les atomes de lithium se déplacent également dans le même sens d'une distance de 44 pm, laissant un octaèdre vide appelé lacune structurale.

Le déplacement des atomes Li et Nb dans un sens ou dans l'autre, le long de l'axe \vec{C} , est équiprobable. Dans le but d'avoir un cristal de LN monodomaine, le sens de l'axe \vec{C} est imposé en appliquant un champ électrique lors de la transition de phase.

A cause des grands déplacements des cations (Nb^{5+} , Li^+) par rapport à leurs positions non polaires, le LN présente une grande valeur de polarisation spontanée selon la direction de l'axe \vec{C} , de l'ordre de $0,7 \text{ Cm}^{-2}$. Dans la phase ferroélectrique, l'alternance des cations peut être schématiquement représentée comme $\cdots Li - Nb - \square \cdots Li - Nb -$

nous assimilons le sous-réseau niobium (ou lithium) à une structure cubique de paramètre égal à 3,765 Å.

I. 2. 2 Défauts ponctuels dans le LiNbO₃

La composition du LN peut être décrite par les formules :

$$R_j = \frac{[Li_2O]}{[Nb_2O_5]} = \frac{[Li]}{[Nb]}, \quad (I.1)$$

ou

$$X_j = \frac{[Li_2O]}{[Li_2O] + [Nb_2O_5]} \times 100 = \frac{[Li]}{[Li] + [Nb]} \times 100. \quad (I.2)$$

[Li] et [Nb] représentent les concentrations molaires en lithium et en niobium respectivement et l'indice "j" peut valoir "m" ou "c" selon que les rapports sont calculés à partir des quantités dans le bain ("m" : melt) ou dans le cristal ("c"). Généralement, on utilise X_j qui s'exprime en mol%. La Fig. I.3 montre que la relation entre X_m et X_c n'est pas linéaire.

L'octaèdre d'oxygène contenant le cation Li est un peu plus large que celui contenant le cation Nb : Les distances entre l'ion Li et les ions oxygènes les plus proches sont 206.8 et 211.2 pm, tandis que celles pour l'ions Nb sont 188.9 et 211.2 pm [3]. De plus, comme le montre le diagramme de la Fig. I.4, la structure du LN est stable avec une concentration d'oxyde de lithium Li₂O entre 47 et 50 mol%. Cela signifie que les ions Li⁺ sont moins liés au cristal ce qui entraîne un déficit en lithium dans le cristal. Ceci peut expliquer qualitativement l'incorporation prédominante des défauts ioniques dans les sites lithium [4].

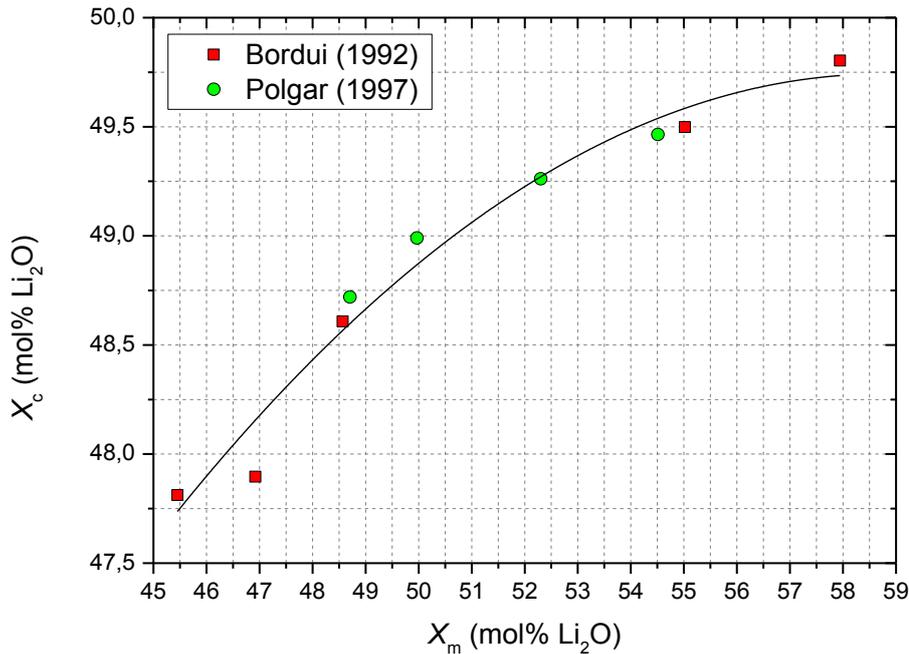


Fig. I.3 : Relation entre le taux X_m dans le bain et le taux X_c dans le cristal retracée à partir des données [5,6].

La composition congruente ($X_m = X_c$) correspond aux concentrations 48,45 mol% de Li_2O et 51,55 mol% de Nb_2O_5 ($[\text{Li}]/[\text{Nb}] = 0,94$) [5,7–9]. Il existe une deuxième composition particulière qui est la composition stœchiométrique qui correspond à $X_c = 50$ mol% [6]. A partir de ces données, il est nécessaire de noter que même si le ratio $X_j > 50$ mol% dans le bain, le cristal reste en déficience de lithium.

I. 2. 2. 1 Défauts intrinsèques

Les défauts ponctuels intrinsèques sont les lacunes, les interstitiels et, dans les cristaux binaires, les antisites. Les lacunes sont les sites vacants, les interstitiels sont les atomes qui quittent leurs positions normales du réseau du fait de leurs excès et les antisites sont les atomes A qui se localisent dans les sites des atomes B ou inversement. Les défauts étant chargés, leurs concentrations doivent respecter la neutralité électrique globale. Dans le LN, deux modèles ont été proposés pour identifier les défauts liés à la déviation par rapport à la stœchiométrie [3,10,11].

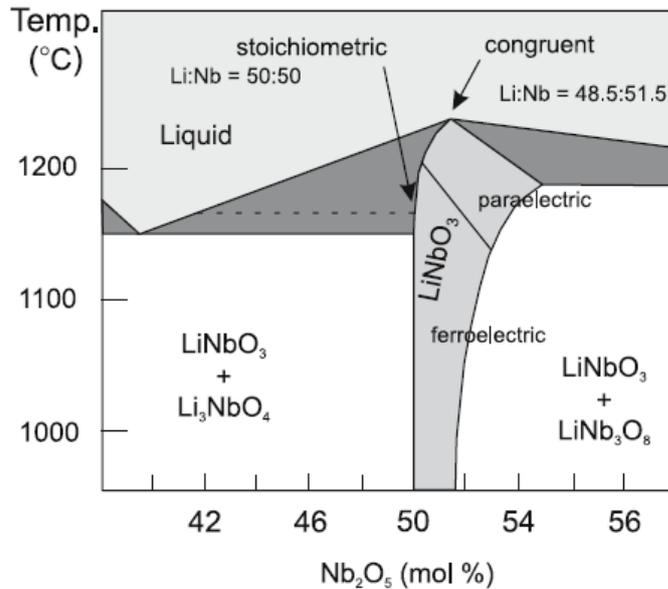


Fig. I.4 : Diagramme de phase schématisé du système $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ [4].

Le premier suppose que les défauts intrinsèques sont des lacunes de Nb et des antisites Nb_{Li} (des ions niobium en site lithium) [3]. Ce modèle a été abandonné au profit d'un deuxième modèle supporté par des évidences expérimentales récentes. Ce deuxième modèle considère des lacunes de Li et des antisites Nb_{Li} [10,11]. Dans ce cas et pour la composition congruente ($X_c = 48,45$ mol%), environ 1% des sites lithium sont occupés par Nb, tandis que 4% des sites de lithium sont vides (lacunes de lithium).

I. 2. 2. 2 Défauts extrinsèques

Le LN congruent présentant un déficit en lithium constitue un milieu favorable pour l'incorporation de dopants (introduits volontairement dans le cristal) ou des impuretés (qui s'incorporent involontairement lors de la croissance du cristal), préférentiellement en site lithium. Même préparés avec des poudres nominalemt pures, les cristaux de LN ne sont jamais purs. Des impuretés telles que Fe, Pb, Pt, provenant des poudres ou des creusets peuvent s'incorporer dans le LN. Malgré leurs faibles concentrations (quelques ppm), leur présence agit sur les propriétés optiques du cristal. Comme nous le verrons par la suite, ces impuretés présentes dans le LN non dopé sont à l'origine de l'effet photoréfractif résiduel. L'hydrogène, en formant des liaisons OH, est à l'origine de la conductivité d'obscurité [12].

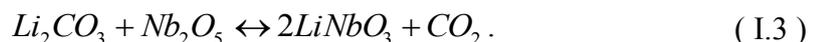
Les dopants sont essentiellement des métaux tels que Fe, Cu, Mg, Zr, Hf, Zn incorporés aux poudres sous forme d'oxyde. Le dopage des cristaux de LN a plusieurs buts. Le fer et le cuivre, par exemple, sont utilisés pour augmenter l'effet photoréfractif [13–15], car ce sont des centres photovoltaïques actifs. Cet effet gouverne l'effet photoréfractif, comme nous le verrons dans la section I. 4. Par contre, si on cherche à augmenter la stabilité du LN sous un éclairage intense et à éliminer le dommage optique, on dope le LN avec des ions qui augmentent la résistance au dommage optique. Cette propriété a été observée pour la première fois dans le LN dopé Mg ($\text{LiNbO}_3 : \text{Mg}$) par G. G. Zhong *et col.* (1980). Cette étude a été ensuite approfondie [16–18]. Une grande résistance au dommage optique a également été observée par Volk *et col.* [19,20]. Dans le LN, les ions utilisés pour diminuer le dommage optique ont comme rôle d'éliminer les antisites (Nb_{Li}).

Le dopage permet aussi de créer des dispositifs intégrés de guide d'onde à gradient d'indice par diffusion. Pour cela, l'élément le plus utilisé est le titane [21]. On peut également créer des guides d'onde par échange protonique [22].

I. 2. 3 Croissance du niobate de lithium

Historiquement, le LN a été synthétisé par Matthias et Remeika en 1949 pour être ferroélectrique [23]. Seize ans plus tard en 1965 en utilisant la technique de croissance Czochralski, le matériau prend naissance sous la forme d'un monocristal [24]. Ensuite il a été étudié abondamment dans les laboratoires Bell (Bell Labs) d'où est issue une série d'articles publiés en 1966 [2,25–27].

Actuellement, la technique la plus utilisée pour fabriquer les cristaux de LN est la technique Czochralski [24]. C'est une technique facile à mettre en œuvre, du fait que le tirage peut se faire dans l'air, qui permet d'obtenir des cristaux de grande taille et de bonne qualité. Afin de réaliser les cristaux de LN avec cette méthode, on mélange dans le bain deux poudres de Li_2CO_3 et Nb_2O_5 qui réagissent *via* l'équation suivante :



Le LN est tiré à partir d'une masse fondue à une température juste au-dessus de la température de fusion (~ 1255 °C). Une solidification à partir d'un germe monocristallin est réalisée dans un gradient de température à l'interface cristal-bain contrôlé avec une

très grande précision. Pour cela, le cristal et le bain sont soumis à des rotations de sens opposés à des vitesses très lentes. Au cours de la croissance, le germe est tiré vers le haut sur lequel le liquide se solidifie tout en gardant la même organisation cristalline. Pour passer d'une composition à une autre, il faut changer très délicatement les conditions de croissance. Si l'on veut éviter l'oxydation du cristal, le LN peut être tiré sous une atmosphère inerte (argon ou azote). Il est possible de changer le taux de réduction chimique après croissance par des traitements sous des atmosphères différentes. Il faut noter que la croissance du niobate de lithium dans la composition congruente se fait sans grande difficulté, alors que la croissance du LN dans la composition stœchiométrique (SLN) ou encore dans la composition quasi-stœchiométrique (NSLN : $X_c = 49.7$ mol%) est beaucoup plus ardue ; elle nécessite des vitesses de tirage plus lentes et des aménagements supplémentaires.

I. 3 Effet électro-optique

I. 3. 1 Définition

En toute généralité, l'effet électro-optique (EO) est défini comme étant le changement de l'indice de réfraction résultant de l'application d'un champ électrique. Sous champ nul, les molécules qui constituent un matériau, sont situées dans des positions d'équilibre. L'application d'un champ électrique vient modifier cet équilibre entraînant les nuages électroniques à l'opposé du champ. Les nouvelles positions d'équilibre induisent un changement de la polarisation du matériau, qui peut s'accompagner d'une modification des indices de réfraction. On distingue deux effets électro-optiques à partir de la dépendance de l'indice de réfraction en champ électrique. Lorsque la variation de l'indice de réfraction est proportionnelle au champ appliqué, l'effet est appelé effet électro-optique linéaire ou effet Pockels. Cet effet se manifeste seulement dans les milieux non centrosymétriques. Lorsque la variation de l'indice de réfraction est proportionnelle au carré du champ appliqué, l'effet est appelé effet électro-optique quadratique ou effet Kerr. Nous limitons notre étude à l'effet électro-optique linéaire qui se manifeste dans le LN.

I. 3. 2 Effet électro-optique dans le niobate de lithium

On pose X, Y et Z les axes cristallographiques du LN et (x, y, z) le repère absolu dont les axes coïncident avec les axes du cristal. Présentant une symétrie ternaire autour de

l'axe cristallographique Z, le niobate de lithium est un matériau uniaxe négatif ($n_x = n_y = n_o$, $n_z = n_e$ et $n_e < n_o$). Dans le repère (x, y, z) et avec la notation de Voigt, la matrice représentative de son tenseur électro-optique est la suivante (l'axe ox étant pris orthogonal à un plan miroir) :

$$\begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (I.4)$$

Le LN a 8 coefficients électro-optiques r_{ij} non-nuls dont 4 indépendants [1]. Dans le Tableau I.1, on en donne les valeurs pour la longueur d'onde 633 nm.

Groupe ponctuel	Coefficients électro-optiques (10^{-12} mV^{-1}) [28]	Indice de réfraction à 633 nm [4,29]
$3m$	$r_{13} = 9,6$	$n_o = 2,286$ $n_e = 2,203$
	$r_{33} = 30,9$	
	$r_{22} = 6,8$	
	$r_{51} = 32,6$	

Tableau I.1 : Coefficients électro-optiques du LN à 633 nm

Dans le cas général, l'application d'un champ électrique $\vec{E} = (E_x, E_y, E_z)$ sur le LN selon les trois directions de l'espace donne la forme suivante de l'ellipsoïde des indices :

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_y + r_{13}E_z \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_y + r_{13}E_z \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z \right) z^2 \\ & + 2 r_{51}E_y y z + 2 r_{51}E_x x z - 2 r_{22}E_x x y = 1. \end{aligned} \quad (I.5)$$

L'effet électro-optique change selon la direction de propagation et la direction du champ appliqué. Dans ce qui suit, on va étudier l'effet selon les différentes configurations.

I. 3. 3 Influences de la configuration sur l'effet électro-optique dans le LN

Dans cette section on va présenter l'effet électro-optique dans les différentes configurations possibles. Cela nous sera utile dans l'exploitation des résultats

expérimentaux présentée au Chapitre III et pour la conception des composants électro-optiques présentée au Chapitre IV. On va diviser cette étude selon les différentes directions de propagation de la lumière et ensuite selon la direction du champ électrique appliqué. Pour toutes les configurations, la polarisation du faisceau sera orientée de $\frac{\pi}{4}$ par rapport aux axes perpendiculaires à la direction de propagation.

I. 3. 3. 1 Propagation suivant X

L'équation de l'ellipse des indices est déduite de l'intersection de l'ellipsoïde des indices (équation (I.5)) avec le plan de vecteur normal \vec{x} ($x = 0$ dans l'équation (I.5)). La polarisation du faisceau traversant le cristal se situe dans le plan (y, z).

I. 3. 3. 1. 1 Champ électrique appliqué suivant X

Dans ce cas, l'équation de l'ellipse des indices est la suivante :

$$\frac{1}{n_o^2} y^2 + \frac{1}{n_e^2} z^2 = 1. \quad (I.6)$$

Comme on le remarque, le champ électrique ne se manifeste pas dans l'équation et donc l'effet EO n'existe pas dans cette configuration

I. 3. 3. 1. 2 Champ électrique appliqué suivant Y

Dans ce cas, l'équation de l'ellipse des indices est la suivante :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22} E_y \right) y^2 + \frac{1}{n_e^2} z^2 + 2 r_{51} E_y y z = 1. \quad (I.7)$$

Dans cette configuration, l'effet EO existe. D'après l'équation (I.7), on voit qu'un terme croisé est apparu, donc l'ellipse des indices n'est plus ramenée à ses axes principaux. L'ellipse des indices a de nouveaux axes qu'on peut obtenir par rotation d'un angle α_{yz} des axes principaux y et z autour de l'axe x . L'angle α_{yz} est alors donné par :

$$\tan(2\alpha_{yz}) = \frac{2 r_{51} E_y}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2} + r_{22} E_y}. \quad (I.8)$$

Même pour des champs forts, la rotation de l'ellipse reste faible devant sa déformation. A titre d'exemple, pour un champ $E = 1 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$, l'angle $\alpha \sim 0,1^\circ$. Etant donné que les variations d'indices sont faibles, la biréfringence induite par l'effet EO dans le plan (y, z) s'écrit alors :

$$\Delta n_{yz}(E) = \frac{1}{2} n_o^3 r_{22} E_y. \quad (I.9)$$

Le long d'un cristal de longueur L , le champ électrique appliqué induit un déphasage $\Delta\Theta_{yz}$ entre l'onde extraordinaire et l'onde ordinaire tel que :

$$\Delta\Theta_{yz}(E) = \frac{\pi}{\lambda} L n_o^3 r_{22} E_y. \quad (I.10)$$

Cette configuration peut assurer un couplage entre la polarisation ordinaire et la polarisation extraordinaire. Récemment, elle a été employée pour réaliser des convertisseurs TE/TM en optique intégrée dans des PPLN de période standard ($\sim 19 \mu\text{m}$) [30]. Dans l'étude expérimentale des effets photo-induits présentée dans le Chapitre III, un modulateur EO basée sur cette configuration a été utilisé.

I. 3. 3. 1. 3 Champ électrique appliqué suivant Z

Dans cette configuration, l'équation de l'ellipse des indices s'écrit :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_z \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_z \right) z^2 = 1. \quad (I.11)$$

L'équation (I.11) montre que l'ellipse des indices garde ses axes principaux et la biréfringence induite dans le plan (y, z) s'écrit alors :

$$\Delta n_{yz}(E) = -\frac{1}{2} n_e^3 E_z \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right). \quad (I.12)$$

Le déphasage induit $\Delta\Theta_{yz}$ est donc :

$$\Delta\Theta_{yz}(E) = -\frac{\pi}{\lambda} L n_e^3 E_z \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right). \quad (\text{I.13})$$

Cette configuration a été utilisée dans les conceptions et les réalisations de nos composants électro-optiques présentées dans le Chapitre IV.

I. 3. 3. 2 Propagation suivant Y

L'équation de l'ellipse des indices est déduite de l'intersection de l'ellipsoïde des indices (équation (I.5)) avec le plan de vecteur normal \vec{y} ($y = 0$ dans l'équation (I.5)). La polarisation du faisceau traversant le cristal se situe dans le plan (x, z) .

I. 3. 3. 2. 1 Champ électrique appliqué suivant X

L'équation de l'ellipse des indices s'écrit :

$$\frac{1}{n_o^2} x^2 + \frac{1}{n_e^2} z^2 + 2 r_{51} E_x x z = 1, \quad (\text{I.14})$$

et l'effet EO ne se manifeste que dans le terme croisé. L'ellipse des indices change d'axes principaux. Afin de déterminer les nouveaux axes principaux, une rotation d'angle α_{xz} autour de l'axe de propagation y est nécessaire. Dans la nouvelle base des axes propres, l'ellipse des indices s'écrit :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{51} E_x \tan(\alpha_{xz}) \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} - r_{51} E_x \tan(\alpha_{xz}) \right) z^2 = 1, \quad (\text{I.15})$$

avec α_{xz} l'angle de rotation donné par :

$$\tan(2\alpha_{xz}) = \frac{2 r_{51} E_x}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_e^2}}. \quad (\text{I.16})$$

L'angle de rotation étant faible, la biréfringence induite dans le plan (x, z) s'écrit :

$$\Delta n_{xz}(E) = -\frac{1}{2} r_{51}^2 E_x^2 (n_e^3 + n_o^3) \left(\frac{n_e^2 n_o^2}{n_o^2 - n_e^2} \right), \quad (\text{I.17})$$

et le déphasage $\Delta\Theta_{xz}$ s'écrit :

$$\Delta\Theta_{xz}(E) = -\frac{\pi}{\lambda} L r_{51}^2 E_x^2 (n_e^3 + n_o^3) \left(\frac{n_e^2 n_o^2}{n_o^2 - n_e^2} \right). \quad (I.18)$$

Cette configuration introduit un couplage entre la polarisation ordinaire et la polarisation extraordinaire. Elle a été employée pour réaliser des brouilleurs de polarisation [31].

I. 3. 3. 2. 2 Champ électrique appliqué suivant Y

Cette configuration est similaire à celle où la direction de propagation est suivant X et le champ appliqué suivant Y. L'équation de l'ellipse des indices devient :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22} E_y \right) x^2 + \frac{1}{n_e^2} z^2 = 1. \quad (I.19)$$

L'équation (I.19) montre que l'effet EO est présent seulement selon l'axe X et que l'ellipse garde ses axes propres. La biréfringence induite dans le plan (x, z) s'écrit :

$$\Delta n_{xz}(E) = -\frac{1}{2} r_{22} n_o^3 E_y, \quad (I.20)$$

et le déphasage $\Delta\Theta_{xz}$ s'écrit alors :

$$\Delta\Theta_{xz}(E) = -\frac{\pi}{\lambda} L r_{22} n_o^3 E_y. \quad (I.21)$$

I. 3. 3. 2. 3 Champ électrique appliqué suivant Z

C'est le cas de la configuration où la direction propagation est suivant X et le champ appliqué est suivant Z. L'équation de l'ellipse des indices s'écrit :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13} E_z \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33} E_z \right) z^2 = 1. \quad (I.22)$$

Egalement, la biréfringence et le déphasage prennent les mêmes expressions que les équations (I.12) et (I.13) :

$$\Delta n_{xz}(E) = -\frac{1}{2} n_e^3 E_z \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right), \quad (I.23)$$

$$\Delta \Theta_{xz}(E) = -\frac{\pi}{\lambda} L n_e^3 E_z \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right). \quad (I.24)$$

C'est la configuration utilisée dans les modulateurs EO pour les télécoms optiques. On bénéficie ainsi de la valeur élevée du coefficient EO r_{33} , permettant d'atteindre des tensions de commande inférieures à 5 V dans des modulateurs utilisant la configuration Mach-Zehnder en optique intégrée [32]. L'inconvénient de cette configuration est l'effet thermo-optique qui résulte de la forte variation de n_e avec la température [29].

Cette configuration a été utilisée dans notre étude expérimentale des effets photo-induits présentée dans le Chapitre III et dans les conceptions et les réalisations de nos composants électro-optiques présentées dans le Chapitre IV.

I. 3. 3. 3 Direction de propagation suivant Z

L'équation de l'ellipse des indices est déduite de l'intersection de l'ellipsoïde des indices (équation (I.5)) avec le plan de vecteur normal \vec{z} ($z = 0$ dans l'équation (I.5)). la polarisation du faisceau traversant le cristal se situe dans le plan (x, y) .

I. 3. 3. 3. 1 Champ électrique appliqué suivant X

L'équation de l'ellipse des indices s'écrit :

$$\frac{1}{n_o^2} x^2 + \frac{1}{n_o^2} y^2 - 2 r_{22} E_x x y = 1. \quad (I.25)$$

L'ellipse perd alors ses axes propres. Les nouveaux axes propres sont obtenus par rotation d'un angle $\alpha_{xy} = \pi/4$ pour lequel le terme croisé dans l'équation (I.25) sera nul. Cet angle est défini par :

$$\tan(2\alpha_{xy}) = \frac{2 r_{22} E_x}{\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_o^2}} \rightarrow \infty. \quad (I.26)$$

L'angle de rotation est indépendant du champ appliqué. Cette configuration est similaire à la configuration suivante.

I. 3. 3. 3. 2 Champ électrique appliqué suivant Y

Dans cette configuration, l'équation de l'ellipse des indices s'écrit :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} - r_{22}E_y\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{22}E_y\right)y^2 = 1. \quad (I.27)$$

L'ellipse garde ses axes propres et la biréfringence induite dans le plan (x, y) s'écrit :

$$\Delta n_{xy}(E) = -r_{22}n_o^3E_y. \quad (I.28)$$

Le déphasage $\Delta\Theta_{xy}$ selon cette configuration s'écrit :

$$\Delta\Theta_{xy}(E) = -\frac{2\pi}{\lambda}L r_{22}n_o^3E_y. \quad (I.29)$$

Cette configuration (ou la précédente) est utilisée dans les cellules de Pockels pour la modulation externe de faisceaux lasers en espace libre ou pour le déclenchement d'impulsions lasers (Q-switch). Son avantage est l'absence totale de l'effet thermo-optique, permettant au dispositif de conserver la même fonction de transfert à toutes températures. L'inconvénient est la tension de commande élevée (~ 300 V pour un cristal massif) en raison de la valeur assez modeste de r_{22} .

I. 3. 3. 3. 3 Champ électrique appliqué suivant Z

L'équation de l'ellipse des indices est la suivante :

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)y^2 = 1. \quad (I.30)$$

Pour cette configuration l'ellipse se transforme en cercle et ce indépendamment du champ électrique appliqué. Cette configuration n'induit pas un retard de phase entre les deux vibrations lumineuses quel que soit l'état de polarisation de l'onde incidente. Toutefois, elle permet la modulation de phase indépendamment de la polarisation de l'onde incidente.

I. 4 Effet photoréfractif dans le niobate de lithium

I. 4. 1 Introduction

L'effet photoréfractif est défini comme la variation locale de l'indice de réfraction suite à une illumination non homogène. Cet effet résulte en général d'une photo-excitation de porteurs suivie de leur transport par diffusion ou par effet photovoltaïque. De ce transport résulte une distribution inhomogène de charges électriques, d'où un champ de charge d'espace E_{sc} qui modifie l'indice de réfraction par effet électro-optique. Pour un champ de charge d'espace aligné selon l'axe optique du matériau, on obtient (voir sections I. 3. 3. 1. 3 et I. 3. 3. 2. 3) :

$$\Delta n_o = \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E_{sc}, \Delta n_e = \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E_{sc}. \quad (I.31)$$

Les applications holographiques, photoniques et électro-optiques dans le LN nécessitent la connaissance et la maîtrise du transport de charges dans ce matériau. L'effet photoréfractif, s'il est nuisible pour les applications électro-optiques, constitue en revanche l'effet de base pour les applications holographiques. Cet effet dépend très fortement de la nature et de la concentration des centres extrinsèques et intrinsèques au sein du matériau. De nombreuses études ont été consacrées à ce sujet depuis plus de 30 ans. Si l'on sait que le courant photovoltaïque joue un rôle largement prépondérant devant le courant de diffusion, en revanche la nature des porteurs de charges et leurs caractéristiques (mobilité, temps de vie, distance de diffusion) restent méconnues, ainsi que les paramètres microscopiques des processus de photo-excitation. Cela explique l'attention particulière accordée à ces caractéristiques fondamentales dans cette thèse.

Pour ce qui est des centres extrinsèques, nous allons limiter notre étude dans ce travail de thèse au dopant fer (Fe). Nous considérons que seulement deux états de valence existent pour les ions fer incorporés dans le LN : l'état Fe^{2+} (donneur) et l'état Fe^{3+} (accepteur).

Dans cette section, on va présenter l'effet photoréfractif ainsi que les effets et les phénomènes impliqués dans cet effet : effet photovoltaïque, photoconductivité, champ de charge d'espace, ainsi que l'absorption photo-induite. Nous distinguons les limites des basses et fortes intensités lumineuses dans le cadre des modèles de bandes.

I. 4. 2 Effet photovoltaïque dans le LN

L'effet photovoltaïque de volume a été découvert en 1974 par Glass et *col.* [33] précisément dans le LN dopé fer ; il a été observé qu'un courant électrique peut être engendré suite à une illumination. En circuit ouvert, il peut en résulter un champ électrique de l'ordre de 10^7Vm^{-1} . Ce courant photovoltaïque a été observé le long de l'axe optique \vec{C} dans le sens de $+C$ vers $-C$. La densité de courant photovoltaïque J_{ph} le long de cet axe est proportionnelle à l'intensité lumineuse absorbée :

$$J_{ph} = \alpha \kappa I , \quad (I.32)$$

avec I est l'intensité lumineuse incidente, α le coefficient d'absorption et κ la constante de Glass exprimée en "A.m.W⁻¹", qui dépend des centres absorbants et de leur environnement. L'équation (I.32) n'est valable qu'à basse intensité lumineuse, typiquement $I < 10^6 \text{Wm}^{-2}$.

Le courant photovoltaïque dans le niobate de lithium, comme dans tous les matériaux ferroélectriques, s'explique par l'asymétrie du réseau cristallin. En termes de puits de potentiel, les sites 'photovoltaïques', dans lesquels les électrons sont localisés, sont asymétriques. Après avoir absorbé un photon, l'électron est éjecté dans l'espace avec une probabilité P^+ vers Z_+ supérieur à la probabilité P^- vers Z_- . Autrement dit, les électrons sont éjectés dans une direction préférentielle qui est la direction de l'axe polaire. Il faut noter que seulement l'excitation de l'électron est photovoltaïque ; la thermalisation des porteurs de charge, c'est-à-dire la perte de leur quantité de mouvement initiale sous forme de phonons, ne l'est pas. Les porteurs de charge deviennent des porteurs libres qui peuvent participer aux courants de drift et de diffusion. La densité du courant photovoltaïque peut être aussi donnée (formellement) par :

$$J_{ph} = \beta_{ikl} e_k e_l^* ; \quad \beta_{ikl} = \beta_{ilk}^* ; \quad i, k, l = 1, 2, 3. \quad (I.33)$$

où β_{ikl} représente le tenseur photovoltaïque (proportionnel au produit $\alpha\kappa$ de l'équation (I.32), e_k et e_l sont les composantes de l'amplitude du champ électrique de l'onde dans le plan d'onde. Dans cette représentation tensorielle, la polarisation de la lumière est prise en compte.

Pour des raisons de symétrie, le tenseur photovoltaïque du niobate de lithium, qui est un matériau de symétrie $3m$, a quatre composantes indépendantes non nulles : $\beta_{333}, \beta_{311} = \beta_{322}, \beta_{222} = -\beta_{112} = -\beta_{121} = -\beta_{211}$, et $\beta_{113} = \beta_{131} = \beta_{232} = \beta_{223}$. Le courant photovoltaïque est proportionnel à la concentration des centres donneurs. En l'occurrence, pour le LN dopé fer, le courant photovoltaïque est proportionnel à la concentration Fe^{2+} . Festl et col. ont observé que $\beta_{333} \approx \beta_{311} \gg \beta_{222}$ [34]. Dans la Fig. I.5, ces différentes composantes sont présentées en fonction de la concentration des donneurs (Fe^{2+}).

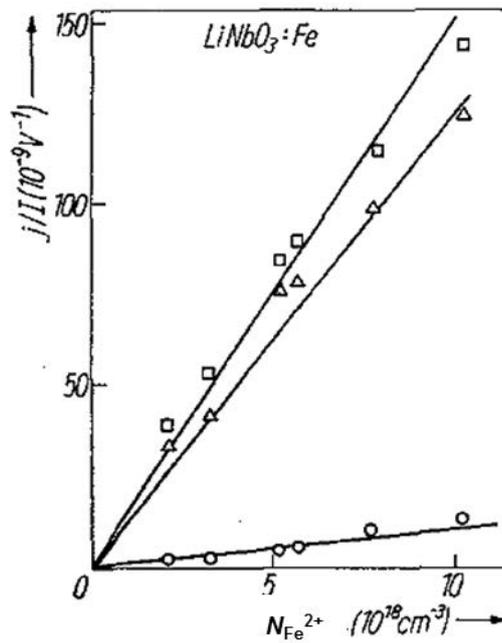


Fig. I.5 : Dépendance des coefficients du tenseur photovoltaïque (β_{222} "○", β_{331} "□" β_{333} "Δ") en fonction de la concentration des ions Fe^{2+} à 3,0 eV [34].

La variation linéaire a été postulée par Glass et col. dans son modèle de 1974 [33]. A partir de ce dernier, on peut écrire la densité du courant photovoltaïque comme :

$$J_{ph} = \alpha \kappa I = \frac{\Phi l_{ph} \alpha e I}{h\nu}, \quad (I.34)$$

avec Φ l'efficacité quantique (la proportion des porteurs qui sont éjectés par les photons et qui participent au transport), l_{ph} la longueur photovoltaïque, e la charge de l'électron et $h\nu$ l'énergie du photon.

I. 4. 3 Photoconductivité à basse intensité lumineuse

A basse intensité lumineuse, la photoconductivité peut être décrite dans le cadre du modèle à un centre, développé par Vinetskii et Kukhtarev en 1975 [35]. Ce modèle suppose que les donneurs sont les ions Fe^{2+} et les pièges sont les ions Fe^{3+} . Dans ce modèle, le caractère polaronique est ignoré et le transport est supposé s'opérer dans la bande de conduction.

L'excitation de l'électron d'un centre profond Fe^{2+} , génère un électron qui migre dans la bande de conduction jusqu'à trouver plus loin un site Fe^{3+} sur lequel il est piégé. L'équation (I.35) décrit l'évolution de la concentration des donneurs Fe^{2+} ($N_{Fe^{2+}}$) en fonction du temps :

$$\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = \frac{-\Phi S I}{h\nu} N_{Fe^{2+}} + \gamma(N_{Fe} - N_{Fe^{2+}})N_e, \quad (I.35)$$

où S est la section efficace d'absorption de Fe^{2+} , N_e la concentration des électrons dans la bande de conduction, γ le coefficient de recombinaison, N_{Fe} la concentration totale de Fe et $(N_{Fe} - N_{Fe^{2+}}) = N_{Fe^{3+}}$ la concentration des pièges (Fe^{3+}). La section efficace d'absorption S dépend de la longueur d'onde, ainsi que le facteur d'efficacité Φ [36].

Le mouvement des charges crée une modulation spatiale de la densité de charges ρ . En concevant la neutralité électrique dans le cristal, on peut écrire l'équation :

$$\rho = e(N_{Fe^{2+}} + N_e - N_c) = 0, \quad (I.36)$$

où N_c est la concentration des charges immobiles qui assurent la neutralité électrique. Loin de la saturation, l'illumination du cristal avec une lumière continue génère une quantité de charges dans la bande de conduction N_e faible devant celle des centres photoréfractifs $N_{Fe^{2+}}$. En régime stationnaire [37], les variations de toutes les

concentrations dans le temps sont nulles, donc $\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = 0$ et de l'équation (I.35), on déduit la concentration des électrons injectés dans la bande de conduction :

$$N_e = \frac{\Phi S I}{\gamma h \nu} \frac{N_{Fe^{2+}}}{(N_{Fe} - N_{Fe^{2+}})}. \quad (I.37)$$

La photoconductivité $\sigma_{ph} = e N_e \mu$ peut être écrite sous cette forme :

$$\sigma_{ph} = e \mu \frac{\Phi S I}{\gamma h \nu} \frac{N_{Fe^{2+}}}{(N_{Fe} - N_{Fe^{2+}})}. \quad (I.38)$$

Nous remarquons que la photoconductivité est proportionnelle à l'intensité lumineuse et au ratio $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$. Les vérifications expérimentales de ces relations sont représentées dans la Fig. I.6 [13,15].

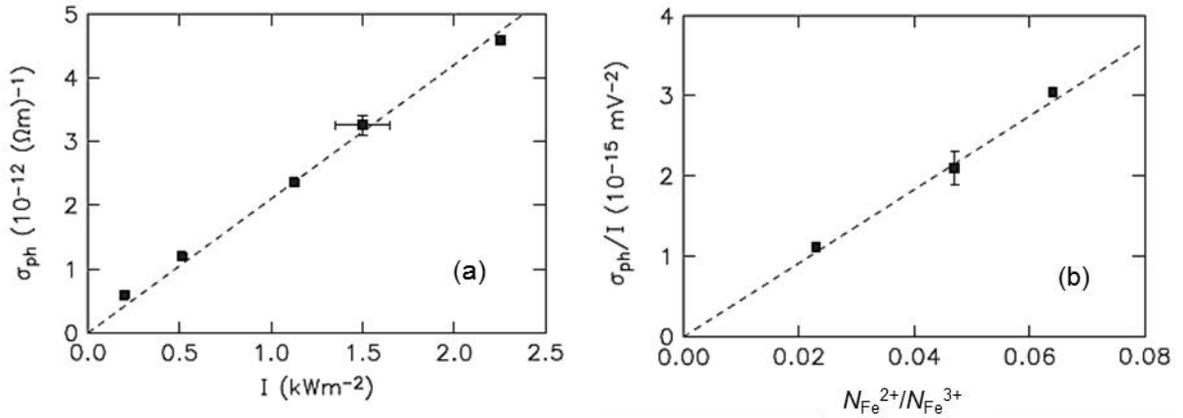


Fig. I.6 : (a) Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse pour la longueur d'onde $\lambda = 514$ nm, $N_{Fe} = 56 \times 10^{24} m^{-3}$ et $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = 0,047$.

(b) Photoconductivité en fonction du ratio $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$ pour $N_{Fe} = 56 \times 10^{24} m^{-3}$. D'après la référence [15].

On peut définir la photoconductivité spécifique normalisée du LN dopé fer

par : $\frac{\sigma_{ph}}{I \frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}}$. Pour la longueur d'onde $\lambda = 514$ nm, dans le LN congruent modérément

dopé, cette quantité vaut environ $10^{-14} mV^{-2}$. Elle dépasse $5 \times 10^{-14} mV^{-2}$ aux forts dopages (Fig. I.6.b).

I. 4. 4 Champ de charge d'espace

En général, au courant photovoltaïque peut s'ajouter un courant de diffusion ($\vec{J}_{Diffusion}$), dès lors que la densité de porteurs ($\propto I$) est inhomogène. De plus, en présence d'un champ électrique \vec{E} , s'établit un courant de dérive $\vec{J}_{Drift} = \sigma \vec{E}$ (σ : la conductivité). La densité de courant s'écrit alors comme la somme de trois densités de courants :

$$\vec{J} = \vec{J}_{ph} + \vec{J}_{Diffusion} + \vec{J}_{Drift}. \quad (I.39)$$

Quand le régime stationnaire est atteint ($\vec{J} = 0$), en l'absence de champ externe, s'établit en général un champ de charge d'espace $\vec{E}_{sc} = -(\vec{J}_{ph} + \vec{J}_{diffusion})/\sigma$. La densité de courant de diffusion est proportionnelle au coefficient de diffusion. Dans le cadre du modèle de bande, les porteurs satisfont la relation d'Einstein¹, le coefficient de diffusion est donc proportionnel à la mobilité d'où $j_{Diffusion} = -k_B T \mu \nabla N_e$ avec k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue. Dans le LN dopé fer, le courant photovoltaïque est proportionnel à l'intensité lumineuse I et à la concentration des donneurs $N_{Fe^{2+}}$ (Fig. I.5) d'où $j_{ph} = \kappa' I N_{Fe^{2+}}$ avec κ' un coefficient de proportionnalité ($\kappa' = \kappa \alpha / N_{Fe^{2+}}$ d'après l'équation (I.32)). Nous considérons dans l'équation (I.39) que les porteurs de charge sont des électrons. Les trous sont négligés. Cette hypothèse est valable pour le LiNbO₃ dopé fer pour les taux de réduction chimique usuels ($N_{Fe^{2+}} / N_{Fe^{3+}} > 0,01$).

I. 4. 4. 1 Cas d'un réseau d'indice de faible amplitude

I. 4. 4. 1. 1 Ecriture

Une expression analytique du champ de charge d'espace E_{sc} peut être obtenue dans le cas où l'illumination du cristal s'opère par une figure d'interférence, de faible facteur de modulation, produite par deux ondes planes. L'intensité résultante peut être écrite comme :

¹ Dans un modèle de saut où le réseau de transport n'est pas ordonné, le cas d'un réseau d'antisites, la diffusion est anormale et l'équation d'Einstein n'est plus respectée (voir section II. 3. 4).

$$I(z) = I_0 [1 + m \sin(Kz)], \quad (I.40)$$

avec I_0 l'intensité moyenne, m le facteur de modulation et $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$ le module du vecteur du réseau, avec Λ la période du réseau. Pour obtenir E_{sc} , un développement de Fourier est effectué sur toutes les grandeurs impliquées, l'illumination du cristal étant supposée de modulation spatiale sinusoïdale. La solution a été obtenue par Kukhtarev et *col.* en 1979 [38,39] dans le cadre du modèle à 1 centre. Le champ de charge d'espace résultant s'écrit :

$$E_{sc} = - \frac{E_0 + E_{ph} + iE_D}{1 + \frac{E_D}{E_q} - \frac{iE_0}{E_q} - \frac{iE_{ph}}{E'_q}}. \quad (I.41)$$

avec

$$E_{ph} = \frac{j_{ph}}{\sigma_{ph}} = \frac{\kappa' \gamma h \nu}{e \mu \Phi S} N_{Fe^{3+}}, \quad (I.42)$$

$$E_D = \frac{k_B T}{e} K, \quad (I.43)$$

$$E_q = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0 K} \left(\frac{1}{N_{Fe^{2+}}} + \frac{1}{N_{Fe^{3+}}} \right)^{-1}, \quad (I.44)$$

$$E'_q = \frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0 K} N_{Fe^{2+}}. \quad (I.45)$$

Dans l'équation (I.41), E_0 est le champ électrique externe appliqué, E_D le champ dit de diffusion donné par l'équation (I.43), E_q et E'_q donnés par les équations (I.44) et (I.45) sont les champs de charge d'espace dits limites. Dans l'équation (I.44), ϵ_0 et ϵ_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité diélectrique relative du cristal à basse fréquence. Le champ de diffusion est déphasé par rapport au réseau d'intensité.

I. 4. 4. 1. 2 Effacement

Le champ de charge d'espace E_{sc} induit une variation d'indice qui peut être ensuite effacée. C'est une propriété intéressante qui permet la réutilisation du matériau pour l'enregistrement holographique. Pour effacer une structuration d'indice dans le LN, il faut augmenter la photoconductivité pour faire disparaître le champ de charge d'espace qui module l'indice de réfraction. Il faut que la photoconductivité augmente d'une manière homogène pour éviter la modulation des charges photo-induites. Pour cela, il suffit d'illuminer le cristal d'une manière homogène. Les charges migrent afin d'uniformiser leur concentration spatialement et le champ de charge d'espace disparaît. Pour quantifier la disparition du champ de charge d'espace, il suffit de résoudre l'équation (I.39) en fixant la valeur du facteur de modulation m à 0.

I. 4. 4. 2 Conséquences

A partir de la résolution de l'équation (I.41) pour l'écriture et l'effacement, il a été déduit que le champ de charge d'espace dans son développement et sa disparition suit une fonction mono-exponentielle avec une constante de temps τ_{sc} [35] :

$$\tau_{sc} = \frac{1 + (E_D - iE_0) / E_M}{1 + \frac{E_D}{E_q} - \frac{iE_0}{E_q} - \frac{iE_{ph}}{E_q}} \tau_M, \quad (I.46)$$

avec

$$E_M = \frac{\gamma N_{Fe^{3+}}}{K \mu}. \quad (I.47)$$

τ_M est le temps de Maxwell tel que,

$$\tau_M = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{\sigma_0}, \quad (I.48)$$

avec σ_0 la photoconductivité lorsque $I(z) = I_0$ (équation (I.40)).

I. 4. 4. 3 Hypothèses et simplification des équations

L'expression du champ de charge d'espace se simplifie moyennant certaines hypothèses. Tout d'abord, nous supposons que le champ externe est nul. Nous pouvons négliger le champ de diffusion devant le champ photovoltaïque pourvu que la période du réseau inscrit ne soit pas très petite, sensiblement supérieure à la longueur de diffusion (unidimensionnelle) des porteurs, qui (lorsque la relation d'Einstein est valable) est donnée par:

$$L_{Diff} = \sqrt{2D\tau} , \quad (I.49)$$

avec D le coefficient de diffusion et τ le temps de vie des électrons dans la bande de conduction. En outre, étant donné que le champ photovoltaïque est proportionnel à $N_{Fe^{3+}}$, négliger le champ de diffusion devant le champ photovoltaïque revient à supposer que la concentration $N_{Fe^{3+}}$ est assez grande. En général, ces hypothèses sont vérifiées. La longueur de diffusion est de l'ordre de quelques angströms tandis qu'en général, la période du réseau inscrit est de l'ordre du micromètre. Même pour les échantillons non dopés, les pièges profonds (Fe^{3+}) sont présents en quantité suffisamment grande pour que le courant photovoltaïque l'emporte sur le courant de diffusion. De plus, dans le LN, on peut toujours négliger les champs photovoltaïque et de diffusion devant les champs limites E_q' et E_q .

Sous ces hypothèses, le champ E_{sc} (équation (I.41)) se réduit à E_{ph} . Pour les régimes transitoires, on aura $\tau_{sc} \approx \tau_M$, d'où :

$$\text{(enregistrement)} \quad E_{sc} \approx -E_{ph} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right) \right], \quad (I.50)$$

$$\text{(effacement)} \quad E_{sc} = E_{sc,0} \exp\left(-\frac{t}{\tau_M}\right). \quad (I.51)$$

La dynamique de développement (effacement) du champ de charge d'espace est déterminée par la constante $\tau_{sc} \approx \tau_M$. C'est une conséquence très importante, parce qu'à partir de l'enregistrement de la dynamique de développement du champ de charge d'espace, nous pouvons remonter à la photoconductivité (connaissant ϵ_r). Le modèle à

un centre de Kukhtarev [35] permet d'établir plusieurs dépendances simples. A partir de l'équation (I.42), nous pouvons déduire :

$$J_{ph} \propto N_{Fe^{2+}} I_0, \quad (I.52)$$

$$\tau_M^{-1} \propto \sigma_0 \propto \left(\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} \right) I_0. \quad (I.53)$$

A partir de l'équation (I.31), la variation de l'indice de réfraction à la fin de l'enregistrement Δn_s (l'indice s signifie la saturation où $t \rightarrow \infty$) est proportionnelle au champ de charge d'espace qui est lui-même proportionnel à la concentration des ions Fe^{3+} ($\Delta n_s \propto E_{sc} \propto N_{Fe^{3+}}$) [40,41]. A partir des équations (I.42) et (I.50), on voit que le champ de charge d'espace est indépendant de l'intensité lumineuse. Ceci reste valable dès lors que la photoconductivité est largement supérieure à la conductivité d'obscurité σ_d [42] : $\sigma = \sigma_d + \sigma_{ph} \approx \sigma_{ph}$.

Le modèle à un centre est valable à basse intensité pour des dopages modérés. Au-delà de la concentration de fer $N_{Fe} = 20 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, la variation de l'indice de réfraction cesse d'être proportionnelle à la concentration Fe^{3+} comme on peut le voir sur la Fig. I.7 [15]. L'explication proposée par Nee et *col.* [42] repose sur le fait qu'à fort dopage, l'électron migre directement d'un site Fe^{2+} vers un site Fe^{3+} par effet tunnel. Ce point sera discuté dans le Chapitre II dans le cadre de notre modèle par sauts de polarons.

Pour des intensités supérieures à $1 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}$, la photoconductivité n'est plus proportionnelle à l'intensité. Il en va de même pour J_{ph} . Le champ de charge d'espace cesse d'être constant, il augmente pour atteindre un second palier. Ces comportements ne peuvent pas être expliqués dans le modèle à un centre, d'où le modèle à deux centres proposé par Jermann et Otten [43]. Nous présentons ce modèle dans la section suivante.

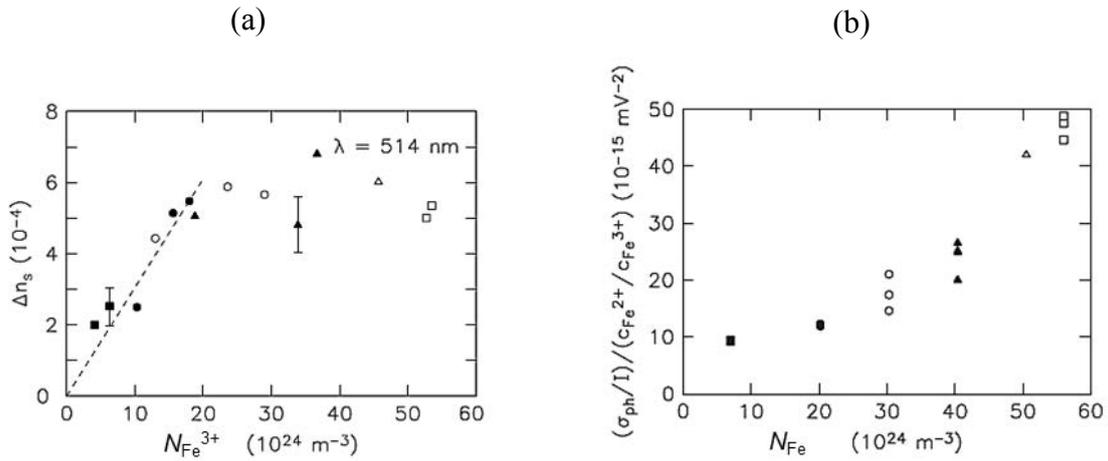


Fig. I.7 : (a) Variation de l'indice de réfraction en fonction de la concentration des ions Fe^{3+} ($\lambda = 514 \text{ nm}$). (b) Photoconductivité spécifique en fonction de la concentration totale de Fe [15].

I. 4. 5 Effets photo-induits à forte intensité lumineuse

I. 4. 5. 1 Modèle à deux centres

Un modèle à deux centres a été proposé par Jermann et Otten [43] pour donner une explication aux observations expérimentales à haute intensité lumineuse ($> 1 \times 10^6 \text{ W/m}^2$) : la dépendance de l'indice de réfraction en intensité, la variation supralinéaire de la photoconductivité avec l'intensité lumineuse et le changement de l'absorption photo-induite. Dans cette limite, les effets photo-induits ne peuvent plus être expliqués par le modèle à un centre de Vinetskii et Kukhtarev [35].

A haute intensité, le défaut intrinsèque $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$ est impliqué dans le transport photo-induit. Nous considérons dans ce cadre que le centre $\text{Fe}^{2+/3+}$ est le centre profond et le centre $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$ est le centre superficiel. Le modèle est illustré dans la Fig. I.8.

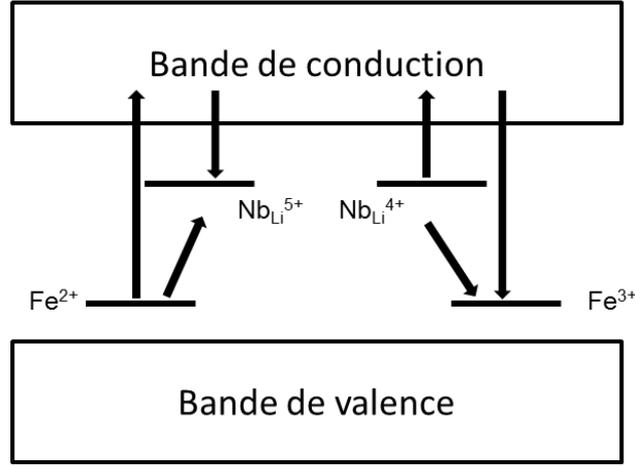


Fig. I.8 : Illustration du modèle à deux centres [43]. Les flèches correspondent aux transferts entre les niveaux d'énergies.

Les notations N_{X^0} et N_{X^+} désignent les concentrations de Nb_{Li}^{4+} et Nb_{Li}^{5+} respectivement. D'après [43], les équations d'évolutions des concentrations de Fe^{2+} et de Nb_{Li}^{4+} ($N_{Fe^{2+}}$ et N_{X^0}) s'écrivent :

$$\frac{dN_{Fe^{2+}}}{dt} = - \left[\frac{S_{Fe} \Phi_{Fe} I}{h\nu} + \frac{S_{FeX} \Phi_{FeX} I (N_X - N_{X^0})}{h\nu} \right] N_{Fe^{2+}}, \quad (I.54)$$

$$+ (\gamma_{Fe} N_e + \gamma_{XFe} N_{X^0}) (N_{Fe} - N_{Fe^{2+}})$$

$$\frac{dN_{X^0}}{dt} = - \left[\beta_X + \frac{S_X \Phi_X I}{h\nu} + \gamma_{XFe} (N_{Fe} - N_{Fe^{2+}}) \right] N_{X^0}, \quad (I.55)$$

$$+ \left(\gamma_X N_e + \frac{S_{FeX} \Phi_{FeX} I}{h\nu} N_{Fe^{2+}} \right) (N_X - N_{X^0})$$

Les significations de tous les symboles utilisés dans ces deux équations se trouvent dans le Tableau I.2.

Symbole	Signification
$N_{Fe^{2+}}$	Concentration des ions Fe^{2+}
N_{Fe}	Concentration de fer (Fe) totale
$S_{Fe} \Phi_{Fe}$	Produit de la section efficace d'absorption par l'efficacité quantique d'absorption d'un électron du centre profond rempli Fe^{2+} vers la bande de conduction
γ_{Fe}	Coefficient de recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un ion Fe^{3+}
N_{X^0}	Concentration des pièges superficiels remplis Nb_{Li}^{4+}
N_X	Concentration de tous les centres superficiels Nb_{Li}
β_X	Facteur d'excitation thermique d'un niveau superficiel rempli Nb_{Li}^{4+} vers la bande de conduction
$S_X \Phi_X$	Produit de la section efficace d'absorption par l'efficacité quantique d'absorption d'un électron du centre superficiel rempli Nb_{Li}^{4+} vers la bande de conduction
$S_{FeX} \Phi_{FeX}$	Produit de la section efficace d'absorption par l'efficacité quantique d'absorption d'un électron du centre profond rempli Fe^{2+} vers un centre superficiel vide Nb_{Li}^{5+}
γ_X	Coefficient de recombinaison d'un électron de la bande de conduction avec un centre superficiel vide Nb_{Li}^{5+}
γ_{XFe}	Coefficient de recombinaison d'un électron du centre superficiel rempli Nb_{Li}^{4+} avec un centre profond vide Fe^{3+}
N_e	Concentration des électrons dans la bande de conduction
I	Intensité lumineuse

Tableau I.2 : Les symboles utilisés dans les équations (I.54) et (I.55) et leurs significations.

A partir de la résolution de l'équation (I.55), la dépendance temporelle de la concentration des pièges superficiels remplis (Nb_{Li}^{4+}) est donnée par :

$$N_{X^0} = \frac{S_{FeX} \Phi_{FeX} I}{h\nu} N_{Fe^{2+}} N_X \tau [1 - \exp(-t / \tau_{exc})], \quad (I.56)$$

avec τ_{exc} est la constante de temps de photo-excitation donnée par l'équation suivante :

$$\tau_{exc} = \left[\beta_X + \gamma_{XFe} N_{Fe^{3+}} + \frac{S_X \Phi_X I}{h\nu} (N_{Fe^{2+}} + N_X) \right]^{-1}. \quad (I.57)$$

A partir de cette dernière équation, on peut déduire le temps de relaxation des électrons localisés sur les pièges superficiels (Nb_{Li}^{4+}), suite à une excitation lumineuse en fixant I à 0. On peut avoir accès à ce temps et à la cinétique de relaxation par absorption photo-induite dont le principe est présenté dans la section I. 4. 6.

Tel que développé dans sa version primitive [43], le modèle à deux centres néglige la recombinaison des électrons de la bande de conduction vers les centres superficiels ($\gamma_X \approx 0$). Grâce à cette supposition qui viole le principe de la réversibilité, et par un choix approprié de valeurs pour les paramètres ajustables, le modèle réussit à reproduire les observations expérimentales. Nous verrons dans le Chapitre II que les insuffisances de ce modèle vont au-delà de cette hypothèse non physique. Toutefois, pour des fins essentiellement pédagogiques, nous présentons dans la section suivante les principales conséquences de ce modèle.

I. 4. 5. 2 Photoconductivité et champ de charge d'espace

La photoconductivité à forte intensité contient deux termes, un terme linéaire et un terme quadratique en intensité lumineuse [43]. Toutefois, elle reste linéaire en fonction du ratio $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$ [44]. A partir du modèle à deux centres, à forte intensité lumineuse, la contribution des charges Nb_{Li}^{4+} devient non négligeable et l'excitation s'opère en deux étapes. A l'état stationnaire et à partir des équations (I.54) et (I.55), les auteurs obtiennent l'expression de la photoconductivité [43] :

$$\sigma_{ph} = e \mu N_e = e \mu \frac{\frac{S_{Fe} \Phi_{Fe} I}{h\nu} N_{Fe^{2+}} + \left(\beta_X + \frac{S_X \Phi_X I}{h\nu} \right) N_{X^0}}{\gamma_{Fe} N_{Fe^{3+}}}. \quad (I.58)$$

A partir de l'équation (I.56), pour des temps $t \gg \tau_{exc}$, la photoconductivité peut encore s'écrire sous cette forme [44] :

$$\sigma_{ph} = (\sigma_{ph}^l I + \sigma_{ph}^q I^2), \quad (I.59)$$

où σ_{ph}^l et σ_{ph}^q sont respectivement les coefficients linéaire et quadratique de la photoconductivité. La Fig. I.9 montre expérimentalement la dépendance quadratique de la photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse et la Fig. I.10 montre que les

coefficients σ_{ph}^l et σ_{ph}^q sont tous les deux proportionnels au ratio $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$.

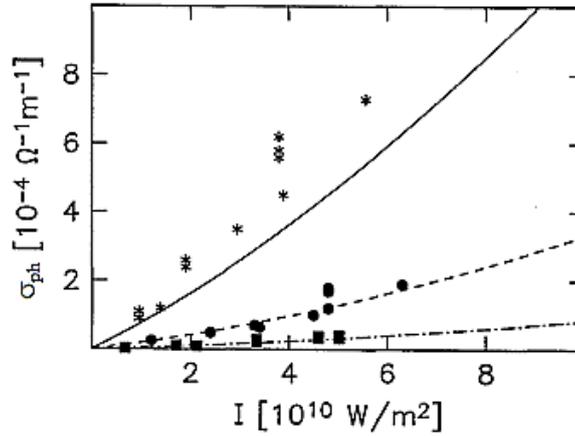


Fig. I.9 : Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse [43]. (*) : $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = 1$, (o) : $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = 0,25$, (□) : $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}} = 0,06$. Les lignes (continue et interrompues) représentent les ajustements quadratiques.

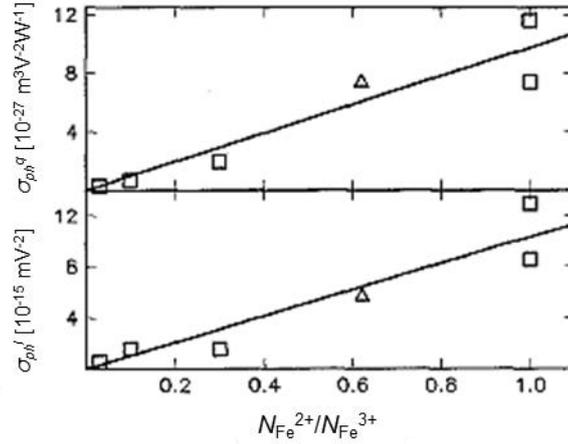


Fig. I.10 : Coefficients linéaire (en dessous) et quadratique (en dessus) de la photoconductivité en fonction du ratio $\frac{N_{Fe^{2+}}}{N_{Fe^{3+}}}$ (équation (I.59) [44]. Les symboles représentent les points de mesures et les lignes représentent les ajustements linéaires.

A forte intensité, l'excitation de l'électron du centre superficiel Nb_{Li}^{4+} vers la bande de conduction participe pour une part importante au courant photovoltaïque. Le courant photovoltaïque, qui est la somme des deux contributions des électrons issus des deux centres photovoltaïques, Fe^{2+} et Nb_{Li}^{4+} , peut alors être écrit comme :

$$J_{ph} = J_{ph,Fe} + J_{ph,X} = \kappa_{Fe} N_{Fe^{2+}} I + \kappa_X N_{X^0} I . \quad (I.60)$$

Les coefficients κ_{Fe} et κ_X sont respectivement les coefficients photovoltaïques des centres Fe^{2+} et Nb_{Li}^{4+} [45]. Puisque $N_{X^0} \propto I$ (équation (I.56)), il s'ensuit que $J_{ph,Fe} \propto I$ et $J_{ph,X} \propto I^2$ [45], comme le montre la Fig. I.11. Notons que pour ajuster leurs résultats expérimentaux, Jermann et Otten [43] introduisent le coefficient κ_X d'un ordre de grandeur plus grand que le coefficient κ_{Fe} .

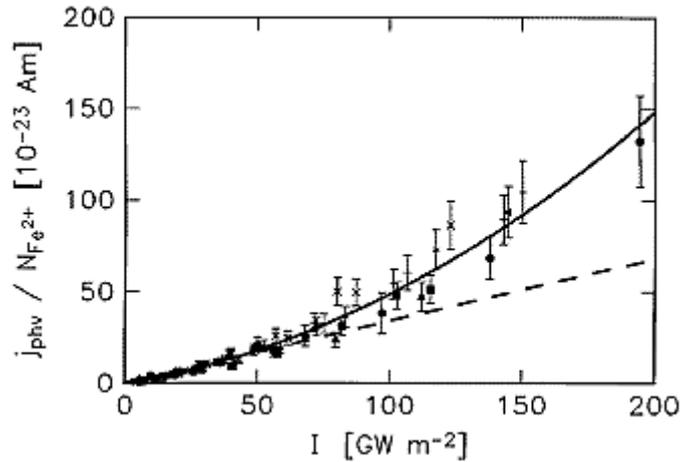


Fig. I.11 : Ratio du courant photovoltaïque et de la concentration Fe^{2+} en fonction de l'intensité pour plusieurs concentrations de fer total. La ligne interrompue représente l'extrapolation linéaire de l'effet dans la limite des faibles intensités et la ligne continue représente l'ajustement quadratique [45].

D'après le modèle à deux centres [43], à forte intensité, la photoconductivité et le courant photovoltaïque sont proportionnels au carré de l'intensité (équations (I.59) et (I.60)). Or, la supralinéarité de J_{ph} étant relativement plus forte que celle de σ_{ph} (Fig. I.9 et Fig. I.11), il s'ensuit que le champ de charge d'espace ($E_{sc} = J_{ph}/\sigma_{ph}$) augmente avec l'intensité lumineuse comme montré dans la Fig. I.12 [43]. A très forte intensité lumineuse, les termes linéaires du courant photovoltaïque et de la photoconductivité en fonction de l'intensité deviennent négligeables devant les termes quadratiques d'où la saturation du champ de charge d'espace qui devient à nouveau indépendant de l'intensité lumineuse.

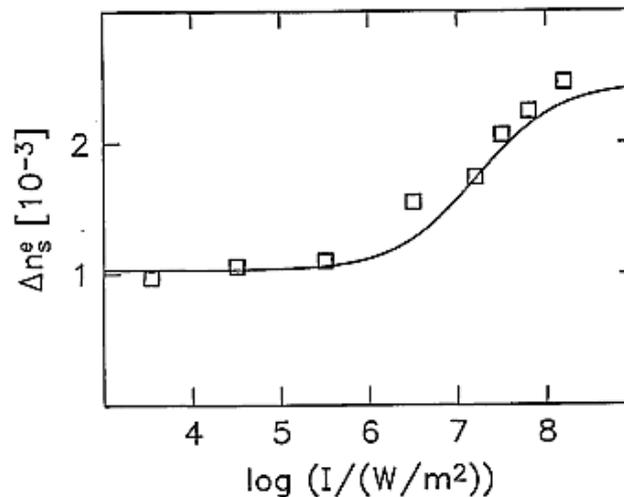


Fig. I.12 : Indice de réfraction ($\propto E_{sc}$) en fonction de l'intensité lumineuse [43].

I. 4. 6 Absorption photo-induite

En illuminant un cristal de LN avec une forte intensité lumineuse pompe ($> 1 \times 10^6$ W/m²), on remarque une augmentation du coefficient d'absorption mesuré à l'aide d'un laser sonde. C'est le phénomène d'absorption photo-induite (API). Ce phénomène nous renseigne sur les centres actifs et les processus microscopiques impliqués dans les autres effets photo-induits. Ce phénomène fait l'objet d'une étude théorique et expérimentale dans les deux chapitres suivants.

La Fig. I.13 montre le schéma de principe de l'absorption photo-induite. Les électrons sont excités par un laser pompe, généralement dans le vert (~532 nm), à partir des centres profonds Fe²⁺ vers les centres superficiels Nb_{Li}⁵⁺ pour former des polarons liés Nb_{Li}⁴⁺. La notion de polaron ainsi que les différents types de polarons dans le LN seront présentés dans la section I. 5.

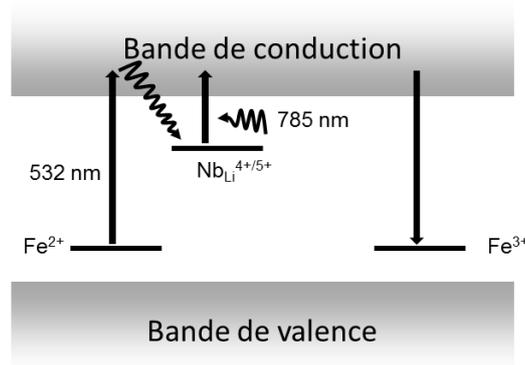


Fig. I.13 : Schéma de principe de l'absorption photo-induite du polaron lié Nb_{Li}^{5+/4+}. Les flèches correspondent aux transferts entre les niveaux d'énergie. L'absorption photo-induite est sondée avec un laser 785 nm.

La présence des polarons liés engendre une augmentation du coefficient d'absorption photo-induite à 785 nm (laser sonde). On définit le coefficient d'absorption photo-induite (API) à la longueur d'onde λ (α_{PI}^λ) comme la différence entre le coefficient d'absorption sous illumination $\alpha^\lambda(I)$ et le coefficient d'absorption sans illumination α_0^λ : $\alpha_{PI}^\lambda(I) = \alpha^\lambda(I) - \alpha_0^\lambda$. Le coefficient d'absorption photo-induite contient la contribution des deux centres existants. Si l'on suppose que le processus de photo-excitation considéré est le seul en jeu, le coefficient d'API vaut $\alpha_{PI}^\lambda(I) = (S_X - S_{Fe})N_{X^0}$, où S_X et S_{Fe} sont respectivement les sections efficaces

d'absorptions des polarons et des ions fer. Toutefois, à 785 nm, la section efficace d'absorption des ions Fe^{2+} est quasiment nulle [46], donc $\alpha_{PI}^{785}(I) \approx S_X N_{X^0}$. Nous considérons qu'à $t < 0, I \neq 0$, les électrons s'excitent à partir des centres profonds vers les centres superficiels pour former des polarons. A $t = 0, I = 0$, les polarons diffusent par l'agitation thermique jusqu'à ce qu'ils se recombinent avec les ions Fe^{3+} .

Le modèle à deux centres vu précédemment prévoit une loi mono-exponentielle pour la relaxation des polarons, avec une constante de temps $\tau_X = [\beta_X + \gamma_{XFe} N_{Fe^{3+}}]^{-1}$. Néanmoins, plusieurs expériences d'absorption photo-induite montrent que la relaxation des charges ne suit pas une loi mono-exponentielle [47,48]. La relaxation suit plutôt une loi de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), communément appelée loi de Kohlrausch :

$$\alpha_{PI}(t) = \alpha_{PI,0} \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_K} \right)^\beta \right]. \quad (\text{I.61})$$

Dans cette équation, $\alpha_{PI,0}$ est le coefficient d'API à $t = 0$, β le facteur d'étirement qui varie entre 0 et 1 et τ_K est le temps dit de Kohlrausch (le temps à $1/e$). L'exponentielle étirée résulte du fait que la probabilité de recombinaison des polarons liés d'un NbLi^{4+} vers un Fe^{3+} dépend de la distance qui sépare les deux sites [47]. Le temps de vie moyen est calculable par intégration du temps :

$$\langle \tau \rangle_K = \int_0^\infty \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_K} \right)^\beta \right] dt = \frac{\tau_K}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (\text{I.62})$$

avec Γ est la fonction gamma d'Euler.

Les études expérimentales antérieures ont montré que, dans certaines conditions, la dépendance en température de la relaxation des polarons peut-être décrite par une loi d'Arrhenius où le temps de vie des polarons s'écrit :

$$\tau_X \propto \exp \left(\frac{E_A}{k_B T} \right). \quad (\text{I.63})$$

avec E_A est l'énergie d'activation, T la température absolue et k_B la constante de Boltzmann. Des énergies d'activations très différentes ont été mesurées en fonction de

la composition intrinsèque du LN. Dans le LN congruent ($X_c = 48.4$ mol%), l'énergie d'activation E_A mesurée varie de 0,15 eV [47] à 0,33 eV [48]. Dans le NSLN ($X_c = 49.7$ mol%), $E_A=0.57$ eV [47]. Berben et *col.* [47] expliquent cette variation par le fait qu'à faible concentration d'antisites, pour le NSLN, les distances moyennes entre antisites augmentent d'où l'augmentation de l'énergie d'activation thermique. Nous verrons dans le Chapitre II que cette explication est contraire à la théorie de Holstein et doit donc être revue.

I. 5 Formation du polaron dans le niobate de lithium

I. 5. 1 Généralités

En 1933, Landau a émis l'idée que dans un cristal ionique, un électron se déplace suffisamment lentement pour que les ions de son voisinage s'écartent de leurs positions d'équilibre *via* l'interaction coulombienne. Cette déformation du réseau ionique instaure une polarisation et donc un potentiel de liaison pour l'électron. L'électron peut alors être piégé dans ce puits de potentiel créé par sa propre présence, d'où le terme de polaron ou électron auto-piégé (Fig. I.14). Ceci nécessite un couplage suffisamment fort entre l'électron et le réseau. En termes quantiques, un polaron est une quasi-particule formée par le couplage de l'électron avec les phonons du réseau. Dans ce cas, l'électron ne peut s'échapper sans une contribution considérable des phonons. Dans le cas où le couplage est faible, la présence de l'électron ne modifie pas les positions d'équilibre des noyaux; l'électron ne fait que les mettre en vibration sur son passage (émission de phonons en termes quantiques).

Dans le cas du couplage fort, on peut distinguer deux types de polarons :

- Le grand polaron dont le mouvement cohérent (ou orbital) s'étend sur plusieurs mailles cristallines.
- Le petit polaron dont le mouvement cohérent est confiné dans un volume plus petit que celui de la maille cristalline. En termes de déplacement dans le réseau, le petit polaron n'a donc pas de mouvement cohérent. Le mouvement du petit polaron s'opère alors par saut entre les sites adjacents et est assisté par les phonons. La mobilité du petit polaron est en général très faible et elle augmente avec la température (thermiquement activée).

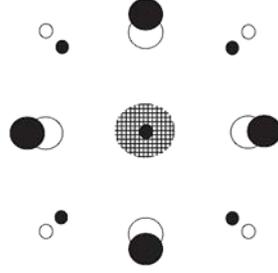


Fig. I.14 : Formation du polaron dans un réseau cristallin. Les grands cercles remplis représentent les anions et les petits cercles remplis représentent les cations. Les cercles vides représentent leurs positions d'équilibre. L'électron localisé dans son puits de potentiel se trouve au milieu.

A partir d'une étude quantique, on peut montrer que l'électron n'interagit qu'avec les phonons (quanta d'énergies des ondes du réseau cristallin) longitudinaux du réseau. La force du couplage électron-phonon est mesurée par la constante de Fröhlich α [49] :

$$\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \sqrt{\frac{m^*}{2\hbar\omega_L}}, \quad (\text{I.64})$$

où ϵ_∞ et ϵ_s sont respectivement les constantes diélectriques optique et statique, ϵ_0 la permittivité du vide, $\hbar\omega_L$ l'énergie du phonon, e la charge élémentaire et m^* la masse effective de l'électron. Aux limites de bande, $m^*/m = \hbar^2/2mJd^2$ avec J l'intégrale de transfert entre deux sites proches voisins, d le paramètre cristallin et m la masse de l'électron libre. La portée de l'interaction électron-réseau qui détermine si un grand ou un petit polaron se forme est déterminée par le rayon du polaron R_p donné par :

$$R_p = \sqrt{\frac{\hbar}{2m^*\omega_L}}, \quad (\text{I.65})$$

I. 5. 2 Polaron dans le niobate de lithium

Dans le LN, d'après les équations (I.64) et (I.65), la constante de Fröhlich $\alpha \approx 6$ et le rayon du polaron $R_p \approx 2,23 \text{ \AA}$, plus petit que la distance interatomique Nb-Nb, $d_0 = 3,765 \text{ \AA}$. Sur la base de ces deux paramètres, on peut déduire que le couplage électron-réseau dans le LN est un couplage fort ($\alpha > 1$) qui favorise l'existence des petits polarons ($R_p < d_0$). Des mesures de la conductivité en courant continu en fonction de la température et de différents taux de réductions chimiques [50] ont montré la prédisposition du LN à la formation des petits polarons. Ainsi, dans le reste de ce

manuscrit nous allons nous intéresser seulement à ce type de polaron, et dans la section suivante nous présentons le modèle de formation du petit polaron dans le LN. Par ailleurs, le délai de l'auto-piégeage de l'électron est déterminé par l'énergie des phonons dans le réseau. Des expériences d'absorptions photo-induites montrent que le délai de la formation du polaron dans le niobate de lithium est inférieur à 400 fs ce qui exclut la contribution des phonons de fréquences inférieures à 100 cm^{-1} (334 fs) [51]. Ainsi, seuls les modes de vibration LO de hautes fréquences peuvent contribuer à la formation des polarons dans le LN².

I. 5. 2. 1 La formation du polaron

Le LN étant un matériau polaire de type ABO_3 , comme présenté dans la Fig. I.15, le polaron se forme sur un cation B ($\text{B} \equiv \text{Nb}$ est un cation qui est susceptible d'être un piège pour l'électron). On peut décrire la formation du polaron de manière simple et classique en introduisant une coordonnée normale de distorsion Q proportionnelle à la contraction de la cage O_6 autour de l'ion Nb. La localisation de l'électron augmente son énergie cinétique typiquement par la moitié de la largeur de la branche fondamentale de la bande de conduction [52,53]. Pour qu'un petit polaron existe, il faut que l'énergie électronique de liaison gagnée par le déplacement des ions au voisinage de l'électron soit supérieure à son énergie cinétique de diffusion [53,54]. L'énergie totale E s'écrit :

$$E = KQ^2 - VQ, \quad (\text{I.66})$$

avec K la constante élastique du mode de respiration O_6 et V une constante de couplage. Ces deux constantes dépendent de la densité et de la nature du réseau. L'électron se localise à la coordonnée de distorsion normale $Q_{\min} = V/2K$ et gagne une énergie égale (en moyenne) à :

$$E_{\min} = -V^2/4K = -E_p. \quad (\text{I.67})$$

E_p est l'énergie élastique de déformation, $E_{\min} = -E_p$ est l'énergie à laquelle l'électron se localise pour former un petit polaron, comptée par rapport à l'état initial (électron de conduction localisé dans le cristal non déformé), c'est-à-dire le milieu de la bande de conduction.

² Parmi eux, le mode de respiration de l'octaèdre O_6 autour de l'ion Nb^{5+} joue naturellement un rôle prépondérant (puisque le petit polaron se localise sur l'ion Nb^{5+}). Son énergie de phonon est de 109 meV.

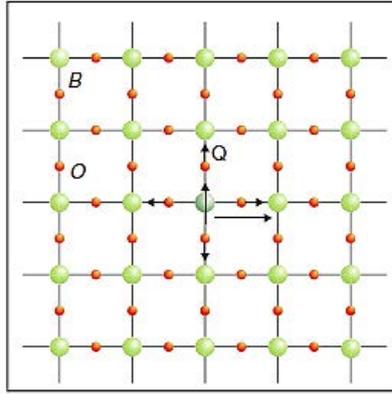


Fig. I.15 : Formation du petit polaron dans le plan BO d'une structure pérovskite [53]. ● : cation (B) susceptible d'être un piège, ● : oxygène, Q : coordonnée normale de distorsion du réseau autour de l'électron. Ce dernier est identifiable par la flèche verticale représentant son spin.

L'énergie électronique seule est égale à :

$$E_{min}^{el} = -VQ_{min} = -V^2/2K = -2E_p. \quad (I.68)$$

La Fig. I.16 résume le processus de formation d'un petit polaron.

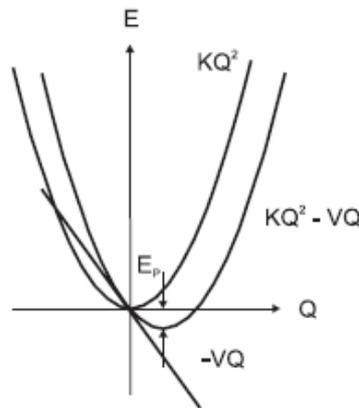


Fig. I.16 : Energie de l'électron en fonction de la coordonnée normale de distorsion. KQ^2 : énergies élastique, $-VQ$: énergie électronique et $-E_p$: énergie de stabilisation du petit polaron [53].

Pour un réseau à trois dimensions, la moitié de la largeur de la bande de conduction est égale à $6J$ (J intégrale de transfert). Un polaron se forme lorsque la condition suivante est satisfaite [50,52,54,55] (Fig. I.17) :

$$\left| \frac{6J}{E_p} \right| < 1. \quad (I.69)$$

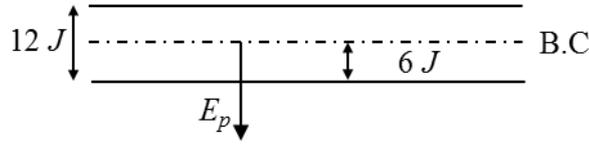


Fig. I.17 : Critère fondamental pour la formation d'un petit polaron.

A l'équilibre thermodynamique et dans le régime non-adiabatique, où l'électron n'est pas capable de suivre le mouvement atomique (ce régime sera discuté dans le Chapitre II), le mouvement d'un polaron est régi par les vibrations du réseau. Un saut de polaron d'un site 1 vers un site 2 n'est possible que lorsque les énergies des deux sites coïncident. Autrement dit, le transport entre deux sites est possible lorsque les probabilités de présence de l'électron sur les deux sites sont simultanément égales [49]. Dans le régime non-adiabatique, l'influence mutuelle entre les sites est négligeable [54], les déformations sur les deux sites sont indépendantes, c'est leur simultanéité qui permet au polaron de sauter d'un site à l'autre.

Une vision plus intuitive du processus de transport du petit polaron consiste à introduire une transformation de la coordonnée normale de distorsion Q . Si on note Q_1 la coordonnée du site 1 et Q_2 la coordonnée du site 2, en posant $q \equiv Q_1 - Q_2$ et $Q_s \equiv Q_1 + Q_2$, on peut déduire facilement l'énergie totale du système \hat{E} :

$$\hat{E} = 1/2 Kq^2 \pm 1/2 Vq. \quad (I.70)$$

Dans cette transformation, le minimum d'énergie se trouve à la coordonnée $q_{\min} = \pm V/2K$ ce qui donne :

$$E_{\min,q} = -V^2/8K = -E_p/2. \quad (I.71)$$

Dans le cas de l'absorption optique où l'équilibre thermodynamique est brisé, le mouvement du polaron est assuré par l'apport d'énergie $h\nu$ du photon absorbé. Le mouvement du polaron s'opère sans la contribution de la vibration du réseau. Le site final et le site initial sont couplés par l'onde électromagnétique. Comme montré dans la Fig. I.18, à partir du site initial, le polaron peut se localiser sur n'importe quel site

indépendamment de son état vibrationnel, le site d'accueil s'adapte alors à la présence de l'électron.

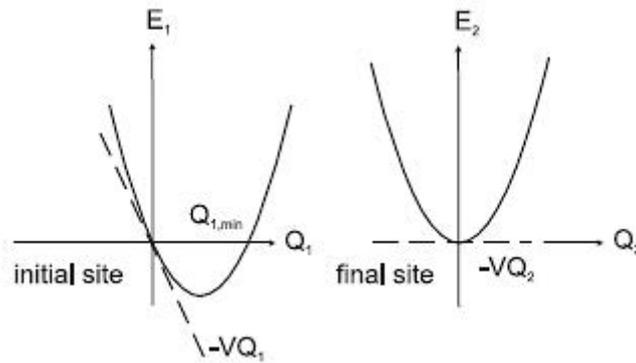


Fig. I.18 : Principe de l'absorption optique [53]. Q_1 et E_1 sont respectivement la coordonnée et l'énergie du site de départ et Q_2 et E_2 sont respectivement la coordonnée et l'énergie du site d'arrivée.

L'énergie de la transition optique est donc égale à l'énergie électronique seule (équation (I.68)). L'absorption optique est réalisée selon le principe de Franck-Cordon et la transition entre les deux états s'opère de façon résonnante à une énergie $h\nu$ égale à $2E_p$. La Fig. I.19 présente un diagramme illustrant le principe du transport du petit polaron entre deux sites.

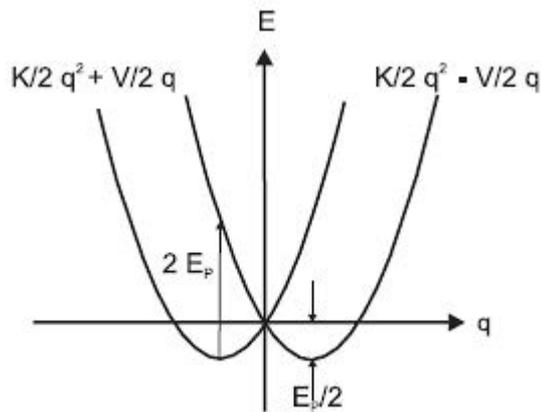


Fig. I.19 : Diagramme illustratif du transport du polaron entre deux sites équivalents [53]. $E_p/2$ est le minimum d'énergie avant le transfert et $2E_p$ est l'énergie nécessaire pour le transfert.

Si l'électron est localisé sur un défaut, une énergie de liaison supplémentaire liée à ce défaut s'ajoute et l'apport d'énergie nécessaire pour la transition optique devient $2E_p + \varepsilon$ où ε est l'énergie de liaison à déformation nulle. Dans ce qui suit, nous allons retrouver ces principes pour les propriétés optiques des petits polarons libres et liés du LN.

I. 5. 2. 2 Polaron libre

Dans le LN, un polaron libre est un électron localisé sur un site Nb normal, et donc noté Nb_{Nb}^{4+} . A ce site, aucune énergie de liaison supplémentaire n'est associée. Comme le montre la Fig. I.20, le polaron libre présente une bande d'absorption qui s'étend dans le proche infrarouge. Cette bande d'absorption correspond au passage de l'électron d'un état localisé de l'orbitale atomique d de l'ion Nb_{Nb}^{4+} vers un autre Nb_{Nb}^{5+} .

On note E_F ($\equiv E_p$ dans la section précédente), l'énergie élastique du polaron libre. A partir de la théorie de Reik [56,57], la bande d'absorption est ajustée par l'équation suivante :

$$\alpha(\omega) = A \exp(-w(\hbar\omega - M)^2), \quad (I.72)$$

où $A = \frac{J^2 d^2}{\omega}$, $w = \frac{1}{4E_F \hbar\omega_0}$ avec $\hbar\omega_0$ est l'énergie du phonon optique du système

et l'énergie de résonance $M = 2E_F$.

A partir des données expérimentales (Fig. I.20) on déduit la valeur de $M = 1,09$ eV, d'où la valeur de l'énergie élastique du polaron libre, $E_F = 0,545$ eV.

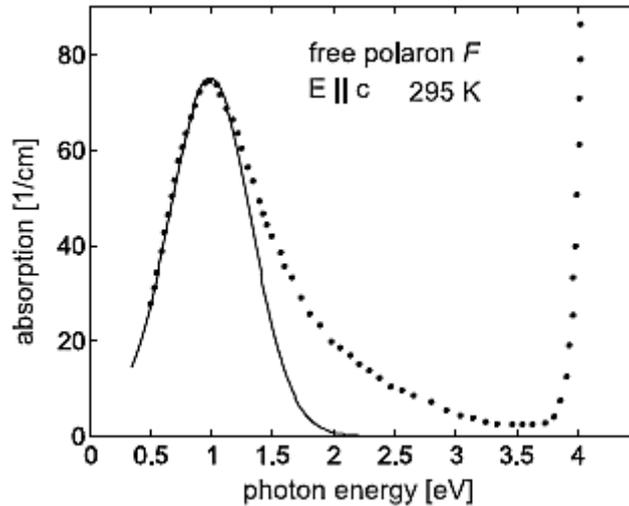


Fig. I.20 : Bande d'absorption du polaron libre dans le CLN dopé 7.25% ZnO. Les cercles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne correspond à l'ajustement par la loi de Reik et Heese [53,57] (équation (I.72))). Le désaccord pour $h\nu > 1.5$ eV est discuté par Schirmer et col. [53].

Quant à la valeur de l'intégrale de transfert J , A. Dhar et A. Mansingh ont obtenu expérimentalement 0.035 eV [58]. Cette valeur a été ensuite confirmée par des calculs ab-initio [52]. On remarque tout de suite qu'à partir de la valeur de E_F et la valeur de l'intégrale de transfert J que le critère d'existence d'un polaron dans le LN (équation (I.69)) est bel et bien satisfait.

I. 5. 2. 3 Polaron lié à l'antisite

Comme indiqué au début de ce chapitre, le LN est un milieu favorable pour l'incorporation de défauts intrinsèques. La composition congruente du LN contient $\sim 1\%$ d'antisites, notés Nb_{Li}^{5+} , qui constituent des pièges à électrons. Les électrons piégés sur les antisites forment des polarons liés notés Nb_{Li}^{4+} . Etant donné que l'électron est piégé sur un défaut (Nb_{Li}^{4+}), une énergie de liaison supplémentaire à déformation nulle, notée ε_p , est alors associée à ce site. La loi de Reik (équation (I.72)) reste toujours valable, mais avec une énergie de résonance $M = 2E_p + \varepsilon_p$. L'intégrale de transfert étant inconnue pour le polaron lié, l'équation (I.72) devient :

$$\alpha(\omega) \propto 1/\omega \exp(-w(\hbar\omega - M)^2). \quad (I.73)$$

La Fig. I.21 montre la bande d'absorption expérimentale du polaron lié et son ajustement par l'équation (I.73). La largeur à mi-hauteur W de la courbe d'ajustement de la Fig. I.21 est donnée par l'équation suivante :

$$W = \sqrt{\ln(2)4E_p\hbar\omega_0}. \quad (I.74)$$

Suivant le raisonnement de Schirmer et *col.* [53], dans le LN comme les autres oxydes, l'énergie typique du phonon optique est 0,1 eV. La Fig. I.21 donnant $W = 0,4$ eV, l'équation ci-dessus permet alors de déduire l'énergie élastique $E_p = 0,58$ eV. L'énergie de résonance M étant de 1,69 eV, l'énergie de liaison à déformation nulle serait $\varepsilon_p = 0,53$ eV. Ces valeurs seront discutées et revues dans le Chapitre III.

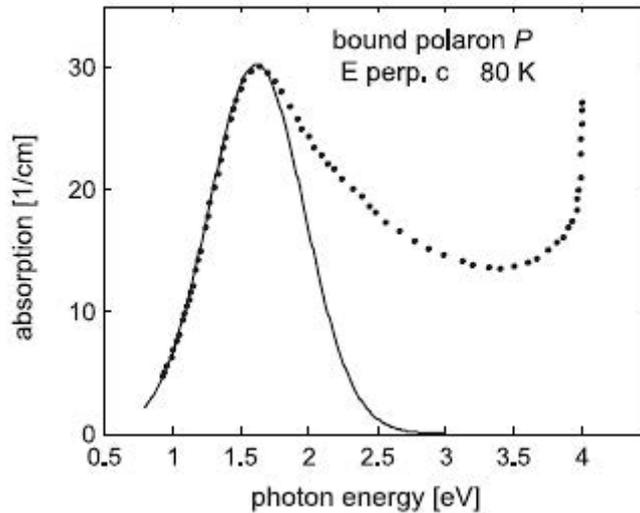


Fig. I.21 : Bande d'absorption du polaron lié à l'antisite dans le CLN. Les cercles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne correspond à l'ajustement par la loi de Reik et Heese (équation (I.73)) [53,57].

I. 5. 2. 4 Polaron lié au fer

Le défaut extrinsèque le plus étudié est le fer qui présente un état donneur (Fe^{2+}) et un état accepteur (piège profond Fe^{3+}). L'excitation thermique est quasiment inerte à partir de ce site. Sanson et *col.* (2015) [59] ont montré que lorsqu'un ion Fe^{3+} occupe un site Li, l'octaèdre d'oxygène FeO_6 se rétrécit par rapport à l'octaèdre LiO_6 . Lors de l'ajout d'un électron, ce dernier se localise sur un site Fe^{3+} dans une configuration très proche de celle de l'orbitale atomique d de l'atome Fe, induisant une relaxation de la cage d'oxygène. Cette relaxation marque la formation d'un petit polaron. La Fig. I.22 montre la bande d'absorption du polaron lié au fer dans le CLN dopé fer (Fe-CLN) après réduction chimique. D'après Schirmer et *col.* [53], cette bande correspond au passage de l'électron de l'orbitale atomique d de l'ion Fe^{2+} vers un ion $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$ pour créer un polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$. Il est nécessaire de noter que l'état polaron libre est métastable et que les antisites sont des sites préférentiels pour les électrons. Toutefois, il est bien établi que suite à l'absorption d'un photon à partir d'un ion Fe^{2+} , l'électron est éjecté avec une direction préférentielle et un effet photovoltaïque se produit (voir paragraphe I. 4. 2). D'après Schirmer et *col.* [60], l'existence de cet effet prouve que l'électron change de sous-réseau et passe du sous-réseau lithium au sous réseau niobium ($\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+} \rightarrow \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$).

La courbe d'ajustement sur la Fig. I.22 donne une valeur de résonance égale à 2,62 eV et une valeur de la largeur à mi-hauteur égale à 0,44 eV. L'équation (I.74)

reste valable pour le polaron lié au fer en remplaçant E_p par E_t , l'énergie élastique liée à la déformation de l'ion Fe^{2+} , qui serait ainsi égale à 0,7 eV, toujours en supposant $\hbar\omega_0 = 0,1$ eV. On déduit l'énergie de liaison à déformation nulle, $\varepsilon_t = 1,22$ eV,.

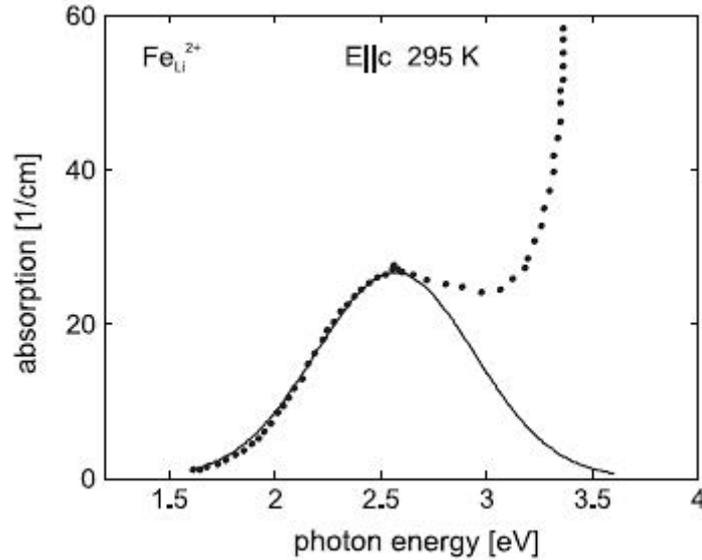


Fig. I.22 : Bande d'absorption du polaron lié au fer. Les cercles correspondent aux résultats expérimentaux et la ligne correspond à l'ajustement par la loi de Reik et Heese (équation (I.73)) [53,57].

Le Tableau I.3 récapitule les paramètres énergétiques du polaron libre, polaron lié à l'antisite et polaron lié au site fer. Il convient de mentionner que tous ces paramètres ont été déduits en supposant l'énergie du phonon égale à 0,1 eV quel que soit le site de localisation, Fe_{Li} , Nb_{Li} ou Nb_{Nb} . Ces paramètres énergétiques seront utilisés et discutés dans les deux chapitres suivants.

Type du polaron	Energie de résonnance M (eV)	Largeur à mi-hauteur W (eV)	Energie élastique E (eV)	Energie de liaison (à déformation nulle) ε (eV)	Energie Totale (enthalpie) $H = E + \varepsilon$
Polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$	1,09	0,37	0,54	0	0,54
Polaron lié $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$	1,69	0,4	0,58	0,53	1,11
Polaron lié $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$	2,62	0,44	0,7	1,22	1,92

Tableau I.3 : Paramètres énergétiques (E , ε) déduits à partir des énergies de résonnances M et des largeurs à mi-hauteurs W des différentes bandes d'absorptions en supposant l'énergie du phonon $\hbar\omega_0 = 0,1$ eV. H est l'énergie totale comptée à partir du milieu de la bande de conduction.

Dans ce travail, on se limite à ces trois polarons simples. D'autres types de polarons de structures plus complexes peuvent exister comme le bipolaron [53] ou encore le quadripolaron (Q-polaron) [61]. Le bipolaron noté $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} - \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ suppose que les orbitales atomiques d'un antisite et d'un site normal se recouvrent afin que deux électrons de spin opposés se retrouvent localisés autour de ces deux sites. La bande d'absorption du bipolaron est centrée à 2,5 eV. Le Q-polaron est formé par deux bipolarons associés en premiers voisins. Ceci suppose deux choses, (i) que deux ions Nb^{5+} occupent deux sites Li voisins (distants de 3.76 Å) et (ii) que ce défaut bi-antisite puisse piéger 4 électrons. Bien que la concentration de bi-antisites dans le CLN puisse être assez élevée : 0.03% ($6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) le Q-polaron reste jusqu'alors une conjecture. Nous ne considérerons pas non plus les polarons trous, dont l'existence paraît bien établie (liés aux lacunes V_{Li}) mais dont le rôle dans le transport photo-induit paraît mineur, excepté sous illumination de courte longueur d'onde ($h\nu = 3,6$ eV) dans le Fe:LN oxydé [62].

I. 6 Spectroscopie Raman

I. 6. 1 Introduction

L'effet Raman a été prédit par A. Smekal en 1923 puis observé par C. V. Raman en 1928. L'interaction rayonnement matière est à l'origine de plusieurs effets physiques y

compris l'effet Raman qui traduit la diffusion inélastique des photons suite à leurs collisions avec les atomes formant le cristal.

L'effet Raman est un effet très faible, seulement $\sim 10^{-8}$ de l'intensité incidente est diffusée de manière inélastique ce qui nécessite l'utilisation des sources lumineuses très intenses telles que les lasers pour pouvoir le mesurer. La diffusion dans son ensemble, et l'effet Raman en particulier, sont des phénomènes qui ont lieu même avec une source non résonnante, c'est-à-dire possédant une énergie $h\nu$ différente de la différence d'énergie entre deux états quantiques réels du cristal (énergie de Bohr). Autour de chaque niveau d'énergie électronique il existe des niveaux vibrationnels induits par les mouvements des atomes. La différence d'énergie entre le photon incident et celui diffusé correspond à la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels.

S'agissant de la spectroscopie vibrationnelle, l'effet Raman sonde la structure vibrationnelle et constitue un moyen idéal pour obtenir des informations précises sur les modes de vibration dont les fréquences dépendent directement des liaisons chimiques et des masses des ions. L'analyse des raies Raman (fréquence centrale, largeur spectrale) permet donc de renseigner sur la présence de défauts ponctuels (lacunes, antisites), de contraintes ou de champ interne.

Dans ce travail de thèse, la spectroscopie Raman est utilisée dans deux buts. Le premier est de quantifier la concentration d'antisites Nb_{Li} qui constitue un paramètre primordial de notre modèle présenté dans le Chapitre II. Le deuxième but consiste à étudier l'effet photoréfractif. Pour y parvenir, il importe de déterminer les modes Raman attendus puis faire une étude exploratrice afin de recenser les raies Raman les plus pratiques à utiliser.

I. 6. 2 Spectroscopie Raman dans le LN

Les symétries ponctuelles du cristal déterminent complètement les modes actifs en Raman, en faisant appel à la théorie des groupes. Le groupe ponctuel étant connu, la théorie des groupes permet de trouver les représentations irréductibles.

Le niobate de lithium appartient au groupe ponctuel C_{3v} . Le groupe contient 3 classes et son ordre est 6 (6 éléments de symétrie). La connaissance de cette symétrie permet, *via* la théorie de groupe, qu'elle ne sera pas détaillée ici, de prévoir tous les modes

existants et les modes actifs en Raman. Au centre de la zone de Brillouin, les vibrations peuvent être décomposées en représentations irréductibles tel que [63]:

$$\Gamma = 5A_1 + 5A_2 + 10E, \quad (I.75)$$

avec :

A : représentation irréductible non dégénérée qui présente une symétrie de rotation par rapport à l'axe polaire (axe principal).

E : représentation irréductible doublement dégénérée.

Indice 1 : dénote l'existence d'une symétrie par rapport à un plan miroir vertical.

Indice 2 : dénote l'antisymétrie par rapport à un plan miroir vertical.

Parmi ces modes de centre de la zone, un mode E et un mode A_1 sont des modes acoustiques, tandis que tous les autres modes sont des modes optiques qui sont actifs en Raman sauf les modes A_2 qui sont silencieux. Les modes optiques E doublement dégénérés sont associés au moment dipolaire le long de l'axe X ou Y , tandis que les modes A_1 ont un moment dipolaire le long de l'axe Z ferroélectrique. En outre, chaque mode A_1 et E se scinde en deux modes, un transversal (TO : transverse optique, TA : transverse acoustique) et un longitudinal (LO : longitudinal optique, LA : longitudinal acoustique). Les tenseurs Raman associés ont les formes suivantes :

$$A_1(Z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad (I.76)$$

$$E(X) = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (I.77)$$

$$E(Y) = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix}. \quad (I.78)$$

La lettre entre parenthèses indique la direction du mouvement ionique ou le mode de polarisation. Les tenseurs fournissent les règles de sélection Raman, à savoir les

conditions d'activation des modes de vibration et de la configuration de diffusion dans laquelle ils peuvent être détectés.

Dans le système d'axes X Y Z, douze configurations sont possibles pour chaque type de diffusion. Les modes actifs en Raman au centre de la zone de Brillouin sont ceux qui ont des composantes optiques longitudinales (LO) et transversales (TO) selon que leur polarisation est perpendiculaire ou parallèle à la direction du vecteur d'onde. Les fréquences des modes optiques du centre de la zone peuvent être mesurées en enregistrant les spectres Raman dans diverses configurations dans les géométries de la rétrodiffusion ou de l'angle droit. Dans cette thèse, l'étude expérimentale sera seulement en rétrodiffusion. Le tableau ci-dessous présente ainsi seulement les modes dans cette géométrie.

Configuration	Modes attendus selon les règles de sélection
X(YY)X	$A_1(\text{TO}) + E(\text{TO})$
X(YZ)X	$E(\text{TO})$
X(ZY)X	$E(\text{TO})$
X(ZZ)X	$A_1(\text{TO})$
Y(XX)Y	$A_1(\text{TO}) + E(\text{LO})$
Y(XZ)Y	$E(\text{TO})$
Y(ZX)Y	$E(\text{TO})$
Y(ZZ)Y	$A_1(\text{TO})$
Z(YX)Z	$E(\text{TO})$
Z(XY)Z	$E(\text{TO})$
Z(XX)Z	$A_1(\text{LO}) + E(\text{TO})$
Z(YY)Z	$A_1(\text{LO}) + E(\text{TO})$

Tableau I.4 : Modes Raman attendus selon les règles de sélection en rétrodiffusion.

La Fig. I.23 montre les spectres Raman mesurés sur la surface d'un CLN non dopé. L'axe d'excitation et de collecte correspond à l'axe cristallographique Y du LN. On définit pour chaque spectre la polarisation de la lumière incidente et celle de la lumière diffusée. On remarque que pour la configuration Y(ZZ)Y, on a quatre modes $A_1(\text{TO})$ bien intenses et définis. C'est la configuration qu'on va utiliser dans notre étude qui sera présentée dans le Chapitre III. De plus, d'après la Fig. I.24, le mode $A_1(\text{TO}_1)$ est très

sensible à la composition intrinsèque du cristal [63]. C'est cette raie qu'on exploitera par la suite pour déterminer le ratio $[Li]/[Nb]$ de nos échantillons.

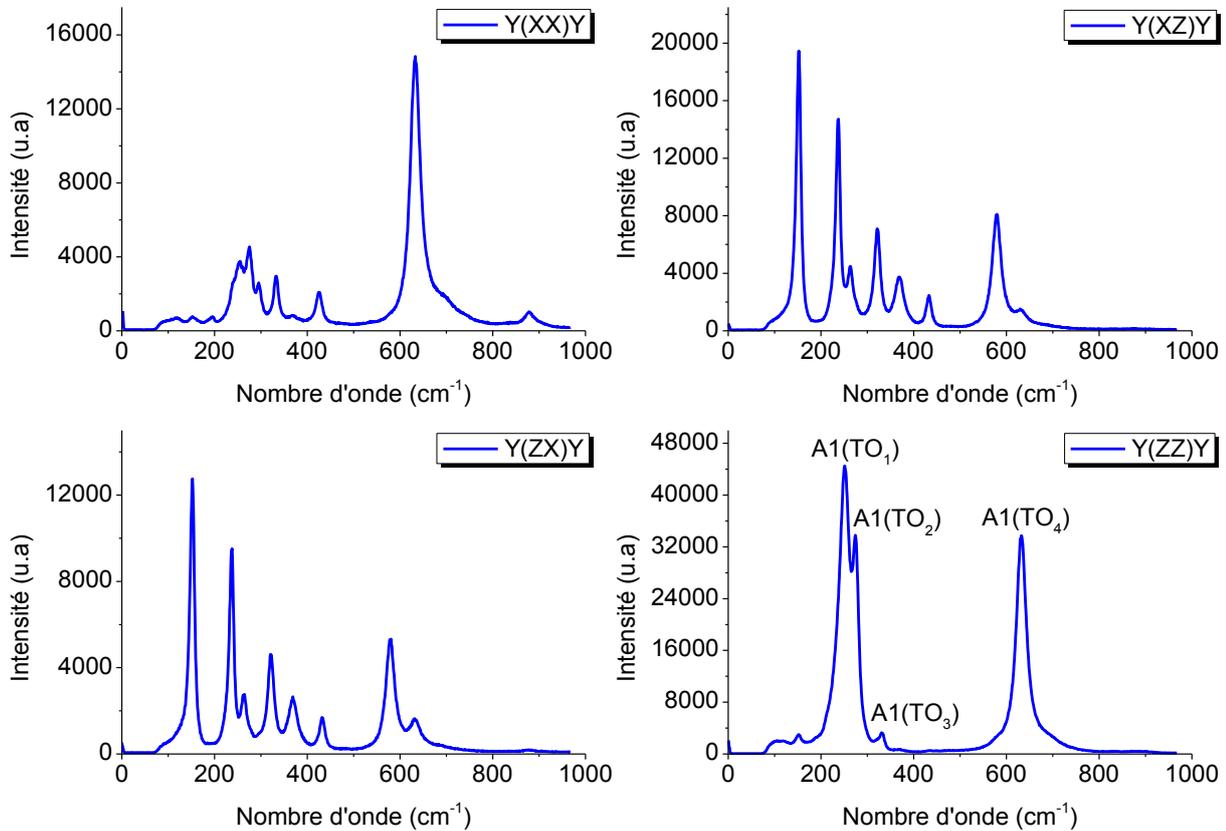


Fig. I.23 : Spectres Raman mesurés en rétrodiffusion sur la surface d'un CLN non dopé selon l'axe Y du cristal pour différentes polarisations de la lumière excitatrice et la lumière collectée³.

L'analyse de l'effet photoréfractif par spectroscopie Raman consiste à suivre le déplacement d'une raie en fonction du temps sous éclairage. L'origine physique de ce déplacement, le choix de la raie à étudier ainsi que les résultats obtenus seront présentés dans le Chapitre III.

³ Ces spectres ont été obtenus au cours de ce travail de thèse. Le spectromètre Raman utilisé est LabRam HR EVOLUTION de Horiba Jobin-Yvon.

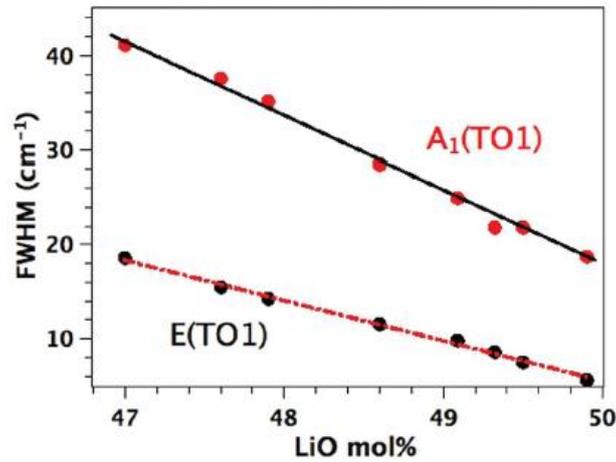


Fig. I.24 : Dépendance de la largeur à mi-hauteur des raies Raman $E(\text{TO}_1)$ et $A_1(\text{TO}_1)$ en la composition du cristal. La composition congruente correspond à 48,6% et stœchiométrique à 50% [63].

I. 7 Conclusion

Dans ce chapitre, on a rappelé la structure cristalline et la technique de croissance usuelle du LN ainsi que l'effet électro-optique dans le LN selon les différentes configurations. On a présenté ensuite l'effet photoréfractif à travers les modèles de bandes. Enfin, on a présenté les différents polarons dans le LN.

Par ailleurs, malgré l'ancienneté des premières mesures photoréfractives sur le LN (1966) et le nombre considérable d'articles consacrés au sujet, notamment dans les années 80-90, les processus microscopiques de photo-excitation, de transport et de piégeage qui régissent les effets photo-induits sont encore méconnus. Les modèles usuels de bande à un centre [35] et à deux centres [43], très largement repris dans la littérature, souffrent d'insuffisances voire de contradictions internes et ne reproduisent que partiellement les résultats expérimentaux, comme nous le montrons par la suite (Chapitre II). Le premier objectif de notre travail est de réinterpréter les effets photo-induits du LN dans le cadre d'un modèle de sauts de polarons, basé sur la théorie de Holstein, et exploité par des simulations de type Monte Carlo.

D'un autre côté, les propriétés électro-optiques du LN sont mises à profit depuis longtemps pour la réalisation de divers composants (modulation intégrés, coupleurs directionnels, réseaux de diffraction électro-optiques...). Par ailleurs, la microstructuration du LN trouve l'essentiel de ses applications dans la réalisation de

composant en optique non linéaire, alors que les applications électro-optiques des PPLN sont aujourd'hui encore assez peu étudiées. Le second objectif de notre travail est de combler ce déficit. Nous présenterons dans le Chapitre IV la réalisation et la caractérisation d'un composant particulier, défecteur de Bragg électro-optique, de conception originale. Ce composant est basé sur un PPLN en couche mince.

Chapitre II. MODELISATION DU TRANSPORT DE CHARGES DANS LE NIOBATE DE LITHIUM

II. 1 Introduction

Le niobate de lithium étant un matériau polaire, à fort couplage électron-phonon, les porteurs de charge ne sont pas les électrons libres qui errent dans la bande de conduction mais des polarons auto-piégés sur des sites normaux ou sur des défauts intrinsèques et extrinsèques. Dans le LN dopé, trois pièges à électrons sont principalement impliqués : l'ion $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ en tant que piège profond, l'antisite ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$) qui est un piège superficiel formé par un niobium en site lithium (Nb_{Li}) et enfin le site normal $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$. Il est établi que l'électron photo-excité depuis un site profond $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ se localise très rapidement sur un antisite pour former un polaron lié [64]. Le polaron lié peut ensuite, par agitation thermique, sauter d'un antisite à un autre, ou, si la température le permet, changer de sous réseau pour diffuser plus rapidement en site Nb_{Nb} avant de retomber dans un antisite ou un ion fer.

Les énergies élastiques impliquées dans la formation du polaron et les énergies de liaisons à déformation du réseau nulle, liées aux défauts, sont déterminées à partir des bandes d'absorption (Tableau I.3 d'après Shcirmmer et *col.* [53]). Les niveaux d'énergie, dans la bande interdite, des trois centres étudiés peuvent être déterminés à partir de ces données. Compte tenu de la différence d'énergie entre le polaron profond $\text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$ et le polaron lié superficiel $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ ($\sim 0,8$ eV), on peut négliger l'excitation thermique entre ces deux niveaux mais pas celle entre le niveau du polaron lié superficiel $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ et le niveau du polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ ($\sim 0,57$ eV). Ainsi, après excitation optique, la vie du polaron lié sera déterminée par les processus de saut sur les antisites Nb_{Li} et de conversion sur les Nb_{Nb} , jusqu'au piégeage final sur les ions Fe^{3+} .

Pour appréhender ces phénomènes, nous nous basons sur le modèle théorique de Holstein du petit polaron, dans l'hypothèse du transfert non-adiabatique [54]. La

modélisation des phénomènes de transport est ensuite basée sur des simulations numériques de type Monte Carlo (MC) dans l'espace direct.

Avant de rentrer dans les détails du modèle et les résultats, nous faisons d'abord le point sur les modèles utilisés jusqu'alors pour décrire les phénomènes photo-induits dans le LN [35,43,65]. Nous montrons l'inadéquation des modèles de bandes, qui laissent inexplicables divers résultats expérimentaux et souffrent de diverses insuffisances et contradictions, et nous verrons que celles-ci disparaissent si l'on adopte l'hypothèse d'un transport par sauts sur les antisites.

II. 2 Insuffisance des modèles de bande

Notre approche du transport dans le LN se base tout d'abord sur diverses observations expérimentales qui remettent en question les modèles de bande présentés dans le Chapitre I, pourtant largement utilisés pour décrire les phénomènes photo-induits dans le LN. De simples ordres de grandeur montrent qu'il est indispensable de se poser des questions fondamentales sur les bases conceptuelles de ces modèles.

Le modèle de bande à température ambiante rend compte de la variation linéaire de la photoconductivité, en régime continu à basse intensité, en fonction de l'intensité lumineuse et du taux de réduction chimique dans le LN dopé fer, selon l'équation (I.38) [35]. Les résultats expérimentaux de la photoconductivité présentés dans la Fig. I.6 s'accordent parfaitement avec cette loi [13,15]. C'est essentiellement pour cette raison que le modèle à un centre [35] a été plébiscité pour le LN. Le modèle à deux centres [43], qui s'inspire directement de celui-ci et a été développé pour décrire les phénomènes photo-induits à forte intensité, trouve également sa légitimité dans un certain nombre d'observations expérimentales : la dépendance quadratique de la photoconductivité et du courant photovoltaïque en fonction de l'intensité lumineuse et l'apparition du deuxième palier photoréfractif.

Toutefois, d'autres résultats expérimentaux montrent qu'on ne peut pas se contenter de ces modèles pour décrire tous les phénomènes photo-induits. La photoconductivité est tellement faible qu'elle ne peut pas être associée à une mobilité de bande [15]. L'efficacité quantique introduite d'une manière *ad hoc* afin de s'affranchir de cet inconvénient n'a pas de signification physique claire dans un modèle de bande. La photoconductivité est activée thermiquement [66], fait probablement très rare pour des

porteurs libres. La loi linéaire de la photoconductivité à basse intensité décrite par l'équation (I.38) [35] en fonction du taux de réduction chimique est violée aux forts dopages [15]. Les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ sont des pièges très efficaces [51,64] ce qui est complètement contradictoire avec l'une des hypothèses du modèle à deux centres [43]. Ces points seront discutés un par un et nous parviendrons à la conclusion que les porteurs de charge sont essentiellement les polarons liés aux antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$.

II. 2. 1 Problème n°1 : durée de vie et distance de diffusion des porteurs

La section efficace d'absorption du Fe^{2+} , qui figure dans l'équation (I.38) donnant l'expression de la photoconductivité dans le modèle à un centre, est assez bien connue, $S \sim 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ à 488 nm [46,67,68]. A partir des mesures de la photoconductivité, le produit mobilité-temps de vie ($\mu\tau$) peut être déduit ($\sigma_{ph} \propto \mu\tau$). Dans le CLN dopé fer à une concentration usuelle telle que 10^{19} cm^{-3} de fer total, on a $\mu\tau \sim 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}$, ce qui, pour une mobilité de bande usuelle ($> 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), supposerait une durée de vie $\tau < 50 \text{ fs}$. Ce temps de vie est comparable à la période de respiration d'un octaèdre d'oxygène (mode LO), $\sim 40 \text{ fs}$, ainsi qu'au temps de transfert de l'électron d'une orbitale d à une autre, $\sim h/J$, avec J est l'intégrale de transfert Nb-Nb qui est égale à 35 meV [52,58]. Par ailleurs, le produit $\mu\tau$ de l'électron est lié à sa diffusivité D et à sa longueur de diffusion L_D (longueur de diffusion de l'électron avant piégeage) par la relation d'Einstein :

$$\mu\tau = \frac{q}{k_B T} D \tau = \frac{q}{6k_B T} L_D^2, \quad (\text{II.1})$$

avec q la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Si $\mu\tau$ était si faible ($5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}$ à l'ambiante), L_D n'excéderait pas $(6\mu\tau k_B T/q)^{1/2} \approx 9 \text{ \AA}$ ce qui, pour un électron libre, paraît tout aussi surprenant qu'un temps de vie $< h/J$.

II. 2. 2 Problème n°2 : l'efficacité quantique

Les problèmes soulevés par ce temps de vie très court de l'électron dans la bande de conduction peuvent être résolus, ou plutôt éludés, en introduisant une efficacité quantique Φ faible qui supposerait que la photoconductivité peut être très petite sans que le produit $\mu\tau$ le soit. Si on suppose $\Phi = 1\%$, pour une même valeur de la photoconductivité le temps de vie de l'électron devient 100 fois plus grand et sa

longueur de diffusion L_D 10 fois plus grande. Toutefois, le statut conceptuel de cette efficacité quantique dans un transport de bande demeure mystérieux. On ne voit pas pourquoi un photon absorbé produirait le plus souvent un électron incapable de participer au transport dans la bande de conduction, à moins d'admettre que celui-ci se localise à proximité du piège qui lui a donné naissance et disparaisse. Cela suppose que l'électron soit rapidement auto-piégé, et nous renvoie au modèle de saut.

II. 2. 3 Problème n°3 : activation thermique de la photoconductivité

Les mesures de E. Krätzig et R. Orlowski [66] ont montré que la photoconductivité est activée thermiquement avec une énergie d'activation d'environ 0,2 eV. Sachant que $\sigma_{ph} \propto \mu\tau$, même si l'on suppose que la mobilité soit activée thermiquement, le produit $\mu\tau$ n'est autre que $qL_D^2/6k_B T$, comme on vient de le voir. *A priori* la longueur de diffusion n'a aucune raison d'être activée thermiquement. Ainsi, on ne peut en aucun cas expliquer l'activation thermique de σ_{ph} par celle de μ . Dans le cadre du modèle de bande, σ_{ph} ne pourrait être thermiquement activée que s'il existait dans la bande de conduction une vallée secondaire de plus grande mobilité, à 0,2 eV par rapport au bas de la bande, ce que les calculs de structure de bandes ne démontrent pas [52].

II. 2. 4 Problème n°4 : anomalie de la photoconductivité aux forts dopages

Comme indiqué dans le Chapitre I et représenté sur la Fig. I.7, la loi linéaire de la photoconductivité (équations (I.38) et (I.58) [35,43]) en fonction du taux de réduction chimique dans le CLN dopé fer est violée aux forts dopages [15]. La photoconductivité, normalisée par rapport à l'intensité lumineuse et au taux de réduction chimique (photoconductivité spécifique) reste bien constante en deçà de la concentration $N_{Fe} = 20 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$, mais au-delà de cette concentration, la photoconductivité spécifique augmente jusqu'à une valeur 5 fois plus grande pour $N_{Fe} = 60 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. K. Peithmann et *col.* [15] expliquent cela par une hypothèse simple qui stipule qu'aux forts dopages, les électrons migrent directement d'un site Fe^{2+} vers un Fe^{3+} par effet tunnel. Mais on ne voit pas pourquoi ce nouveau régime de photoconductivité serait plus efficace, à moins de supposer une augmentation considérable du facteur Φ aux forts dopages.

II. 2. 5 Problème n°5 : violation du principe de micro-réversibilité

L'apparition du deuxième plateau photoréfractif à forte intensité lumineuse constitue la limite du modèle à un centre à basse intensité [43,69]. Le modèle à deux centres a été développé pour généraliser le modèle à un centre et l'étendre aux fortes intensités [43]. Ce modèle ajoute un deuxième centre, formellement identifié plus tard comme étant l'antisite $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, qui devient actif à forte intensité. Le modèle admet que des électrons peuvent être excités à forte intensité lumineuse à partir de ce centre, mais il néglige le processus inverse (recapture de l'électron par l'antisite), ce qui enfreint le principe de réversibilité. Les auteurs justifient ce choix en restreignant la validité de leur modèle aux forts dopages, afin de négliger les pièges $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ devant les pièges $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$. Sachant que dans le CLN la concentration des antisites est de $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, soit 10 à 20 fois plus grande que la concentration de $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ aux dopages usuels, l'argument supposerait que la section de capture des antisites pour les électrons soit 100 fois plus faible que celle des $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$. Or, on sait aujourd'hui que les antisites sont des pièges redoutablement efficaces pour les électrons, limitant leur durée de vie dans la bande de conduction à moins de 420 fs dans le CLN non dopé [64]. De plus, le modèle à deux centres ayant été conçu comme une extension du modèle à un centre, il ne peut se restreindre aux forts dopages, pour lesquels le modèle à un centre n'est précisément plus valable.

De fait, si l'on veut reconstruire un modèle de bande à deux centres plus complet et plus réaliste que celui de Jermann et Otten [43], il faut impérativement rétablir le processus de piégeage des électrons par les antisites, et il surgit alors une autre difficulté : la photoconductivité à basse intensité devient proportionnelle, non plus au ratio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$, mais au ratio $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}]$ (donneur/accepteur), ce qui est totalement contraire aux résultats expérimentaux.

II. 2. 6 Modèle de saut de Sturman

Les cinq problèmes évoqués ci-dessus mènent naturellement à conclure que les modèles de bande ne sont pas adaptés au LN. Ils ne reproduisent les résultats expérimentaux que de façon très partielle et moyennant des hypothèses restrictives, dont la levée conduit à des contradictions. Pour s'en sortir, d'abord, il faut impérativement admettre la nature polaronique des porteurs de charge ce qui implique un modèle de saut où les porteurs de charge se déplacent tout en restant dans un état localisé. Ensuite, il

faut admettre également que le transport dans le CLN s'opère par saut essentiellement sur les antisites. Le modèle de B. Sturman et *col.* [65,70] est basé sur ce concept où deux centres sont mis en jeu, un centre profond $\text{Fe}^{2+/3+}$ et un centre superficiel $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$, ainsi que la bande de conduction (Fig. II.1) qui ne participerait au transport qu'à haute intensité. Dans le CLN dopé fer, le modèle stipule que l'électron photo-excité se localise rapidement sur un antisite à partir duquel le transport s'opère sur le niveau superficiel, avec la possibilité de passer dans le bas de la bande de conduction à haute intensité. Ce modèle nous permet de retrouver la proportionnalité de la photoconductivité en fonction du taux de réduction chimique $\sigma_{\text{ph}} \propto [\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ à basse intensité, les variations quadratiques de la photoconductivité et du courant photovoltaïque à forte intensité et de prédire le deuxième plateau photoréfractif. Toutefois, ce modèle souffre encore de certaines insuffisances. Tout d'abord, il ignore complètement les polarons libres $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$, dont l'existence est prouvée [53] et le rôle dans le transport largement démontré, tant pour la conduction d'obscurité dans le Mg:LN et le Zn:LN chimiquement réduits [71] que pour la photoconduction dans le Mg:LN ou le Zn:LN non réduit [64,72,73]. De plus, les problèmes évoqués précédemment demeurent entiers pour la plupart. Certes, la mobilité nécessairement très faible du polaron lié pourrait expliquer la très faible photoconductivité du LN, mais les autres questions demeurent (la très faible distance de diffusion des porteurs, l'anomalie de la photoconductivité aux forts dopages et la question de l'efficacité quantique). Elles laissent soupçonner que la section de capture des pièges $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ pour les polarons serait particulièrement grande.

Nous démontrons par la suite que c'est effectivement le cas, en nous basant sur le modèle de Holstein [54] et sur des simulations Monte Carlo.

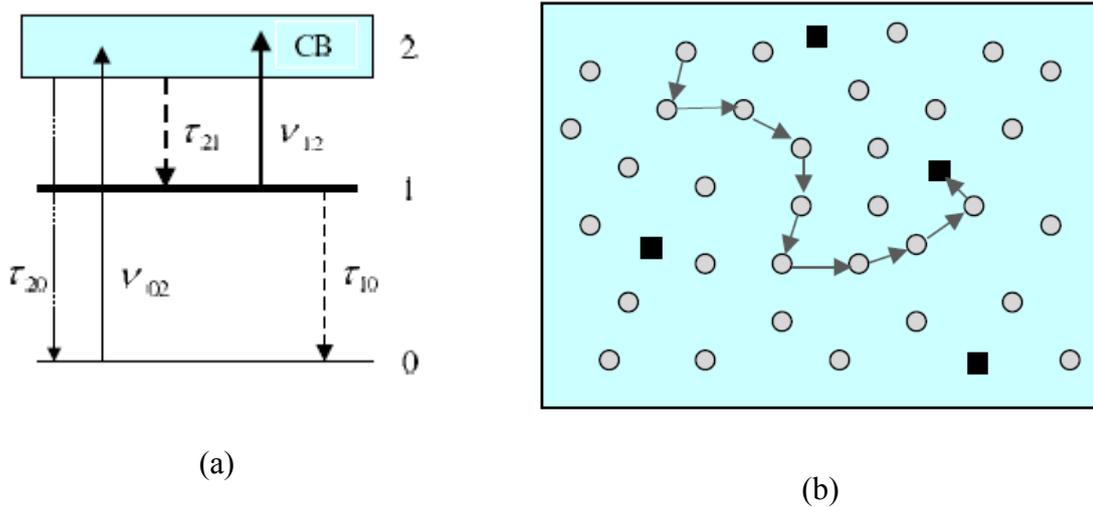


Fig. II.1 : Mdèle de Sturman. (a) : Schéma du diagramme d'énergie et des transitions électronique possibles. (b) : Migration de l'électron par saut sur les antisites (points gris) et recombinaison sur les centres profonds (carrés noirs) [65].

II. 3 Modèle alternatif

Notre ambition est de construire un modèle complet du transport par sauts de polarons dans le LN, qui ne comporterait aucune hypothèse *ad hoc*, impliquerait un nombre restreint de paramètres et inclurait les contributions des deux espèces de porteurs, Nb_{Li}^{4+} (polaron lié) et Nb_{Nb}^{4+} (polaron libre). Les polarons trous seront négligés, par souci de simplification, sachant qu'ils n'entrent en jeu que dans certaines situations particulières, à courte longueur d'onde excitatrice en régime continu [62], ou sous excitation femtoseconde en régime pulsé [51].

La Fig. II.2 montre le schéma des niveaux d'énergie considérés dans la bande interdite. L'origine des énergies est prise sur le niveau atomique Nb^{4+} en site normal, qui se situe un peu au-dessus du bas de la bande de conduction, typiquement à $6J = 0,21$ eV par rapport au bas de bande, avec J l'énergie de transfert Nb-Nb [52,58], et 6 la coordination du sous-réseau Nb.

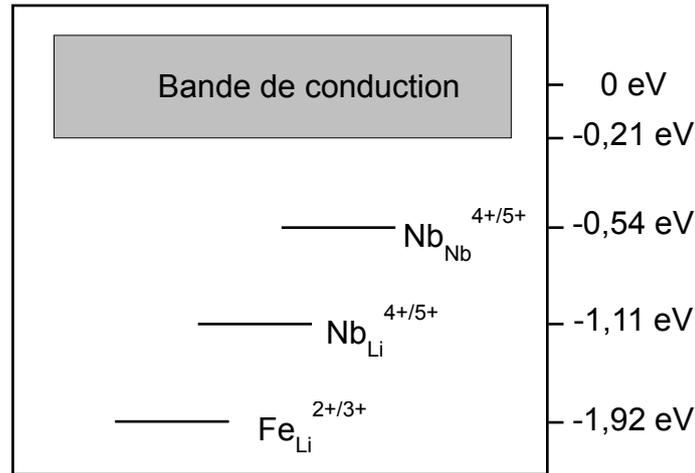


Fig. II.2 : Niveaux d'énergie considérés dans la bande interdite.

Notons que les énergies de polarons fournies dans le Tableau I.3 et la Fig. II.2 sont déterminées dans la référence [53] sur la base du modèle de Reik et Heese [57], avec pour hypothèse simplificatrice que l'énergie du phonon LO est la même pour tous les polarons, 0,1 eV, valeur typique dans les oxydes. Nous reviendrons plus tard sur cette question essentielle.

Bien que les polarons liés et libres dans le LN soient bien caractérisés et connus pour se comporter comme des petits polarons au sens des théories fondatrices [49,54,55,74,75], leurs mobilités et leurs parts respectives dans le transport photo-induit sont encore des questions ouvertes. Elles devraient dépendre de la température et de la concentration des antisites mais jusqu'à présent, il n'y a pas de modèle impliquant les deux contributions. Dans le LN congruent, la formation de polarons liés est évidemment favorable en raison de la grande quantité d'antisites mais la façon dont leur population relaxe vers l'équilibre n'est pas encore une question tranchée. Plusieurs canaux de relaxations sont possibles et la question est de savoir dans quelle situation l'un ou l'autre prédomine. Si la concentration des pièges profonds $[Fe^{3+}]$ est grande, on peut penser que le piégeage direct en un seul saut d'un Nb_{Li}^{4+} vers un Fe^{3+} s'opère, comme supposé dans la référence [47]. Dans ce cas, la cinétique de relaxation de la population Nb_{Li}^{4+} doit refléter la distribution statistique $\rho(r)$ des distances $Nb_{Li}-Fe$ ainsi que la loi $\tau(r)$ du temps de piégeage. Si la concentration des pièges profonds est faible ou modérée, les polarons liés peuvent sauter sur le réseau Nb_{Li} jusqu'à ce qu'ils trouvent un piège profond comme supposé par Sturman et *col.* [65,70]. Dans ce cas, la cinétique de décroissance doit refléter la distribution des distances $Nb_{Li}-Nb_{Li}$ ainsi que la loi $\tau_h(r)$ du

temps de saut, comme le montre la référence [70]. Enfin, si la concentration d'antisites est faible, un troisième canal de relaxation est possible, les polarons liés pouvant passer par l'état libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ comme suggéré dans la référence [73].

Notre modèle a pour but de mettre ces trois processus ensemble dans un modèle plus général et de prédire lequel doit prédominer, en fonction de la température et des concentrations des pièges. Le modèle est basée sur la théorie de Holstein des petits polarons [54] et sur des simulations de type Monte Carlo (MC) développées au cours de cette thèse. On se focalise sur le cas du LN dopé fer et on considère que les deux espèces de polarons simples (liés et libres) peuvent exister simultanément. Contrairement aux modèles précédents [70,76], notre modèle considère non seulement les processus de sauts entre sites équivalents (d'un Nb_{Nb} à un Nb_{Nb} et d'un Nb_{Li} à un Nb_{Li}) et les processus de piégeage sur un site Fe, mais aussi l'interaction thermocinétique entre $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ et $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$, c'est-à-dire les processus asymétriques (piégeage / dé-piégeage) s'opérant sur un défaut Nb_{Li} . Tous ces processus sont en concurrence dans la boucle MC et peuvent se produire *a priori* à toutes distances r , non pas seulement entre les premiers sites voisins. Les fréquences de ces processus sont supposées dépendre de façon exponentielle de la distance r et de la température inverse T^{-1} . Notre modèle vise donc une portée plus large que les précédents, qui ne considèrent qu'une seule espèce de polaron et aucune dépendance en température [70,76].

Les principales applications expérimentales visées par ce modèle sont :

- La relaxation temporelle de l'absorption photo-induite sous laser pulsé, rapportée dans divers travaux [47,48,73], sur le LN congruent ou non congruent [47], dopé fer ou cuivre [48], ou encore non dopé réduit [73].
- La modélisation des autres effets photo-induits, (photovoltaïque, photoconductivité, photoréfractif), sous illumination continue ou pulsée, dans ces divers matériaux LN.

Les variables sont la température et les diverses concentrations de pièges. La portée du modèle est donc *a priori* très large. Toutefois, dans le cadre de cette thèse, nous nous limitons aux processus d'excitation et de relaxation thermique, sans inclure les processus de photo-excitation. De ce fait, nous n'aborderons pas directement la modélisation des effets photovoltaïques et photoréfractifs par simulation MC, mais nous simulerons néanmoins le produit $\mu\tau$ (mobilité-temps de vie) du polaron lié, paramètre

essentiel de la photoconductivité. Nous ne considérons qu'un seul piège profond, Fe^{3+} , dont les caractéristiques sont mieux documentées que celles des pièges Cu^{2+} ou Mn^{3+} . Nous négligeons également les polarons électroniques plus complexes (bipolaron et Q-polaron), ainsi que les polarons trous.

Il convient également de noter que le paramètre température a été totalement délaissé dans tous les modèles précédents, et fort peu considéré dans la plupart des études expérimentales. C'est donc essentiellement à ce paramètre qu'on pourra jauger le pouvoir prédictif de notre modèle.

II. 3. 1 Base théorique du modèle

Nous rappelons ici quelques éléments de la théorie des petits polarons, tirés essentiellement des travaux fondateurs de Holstein [54] et autres [49,55,74,75]. Notre base théorique se situe dans le cadre d'un transfert non-adiabatique. Pour comprendre ce processus, on peut considérer que le polaron, qui est un électron habillé de phonons (c'est la définition même d'un polaron dans l'approche totalement quantique) doit, pour se déplacer, se débarrasser de ses phonons, puis se localiser ailleurs et reformer son nuage de phonons. Dans le cas d'un transfert adiabatique, il garde son nuage de phonons au cours de son transfert d'un site à un autre. La fréquence de saut dans la théorie de Holstein pour un transfert non-adiabatique [54] sur une chaîne moléculaire unidimensionnelle est donnée par :

$$w = \left(\frac{\pi}{4k_B T U} \right)^{1/2} \frac{J^2}{\hbar} \exp\left(-\frac{U}{k_B T} \right), \quad (\text{II.2})$$

où U et J sont respectivement la barrière de saut et l'intégrale de transfert entre le site initial et le site final, \hbar la constante de Planck réduite et k_B la constante de Boltzmann. Si le réseau de transport est aperiodique ou si les transferts autres que vers les premiers voisins sont considérés, J dépend de la distance r entre les sites. En négligeant l'anisotropie des orbitales, on suppose que $J(r) = I_0 \exp(-r/2a)$ comme dans les modèles usuels [70,77,78] et l'équation (II.2) devient :

$$w = \left(\frac{\pi}{4k_B T U} \right)^{1/2} \frac{I_0^2}{\hbar} \exp\left(-\frac{r}{a} - \frac{U}{k_B T} \right), \quad (\text{II.3})$$

où a est le paramètre orbital lié au rayon de localisation de la fonction d'onde électronique. Le processus de piégeage ou de dé-piégeage peut être considéré comme un processus de saut asymétrique (Fig. II.3). Plus généralement, la fréquence de transfert unitaire entre deux sites (i, j), équivalents ou non équivalents, peut être exprimée par :

$$w_{ij}(r, T) = Z_{ij} \exp\left(-\frac{r}{a_{ij}} - \frac{U_{ij}}{k_B T}\right), \quad (\text{II.4})$$

avec, d'après les références [75,79],

$$U_{ij} = \frac{(2E_i + \varepsilon_i - \varepsilon_j)^2}{4(E_i + E_j)}, \quad (\text{II.5})$$

et

$$Z_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{k_B T (E_i + E_j)} \right)^{1/2} \frac{I_0^2}{\hbar}. \quad (\text{II.6})$$

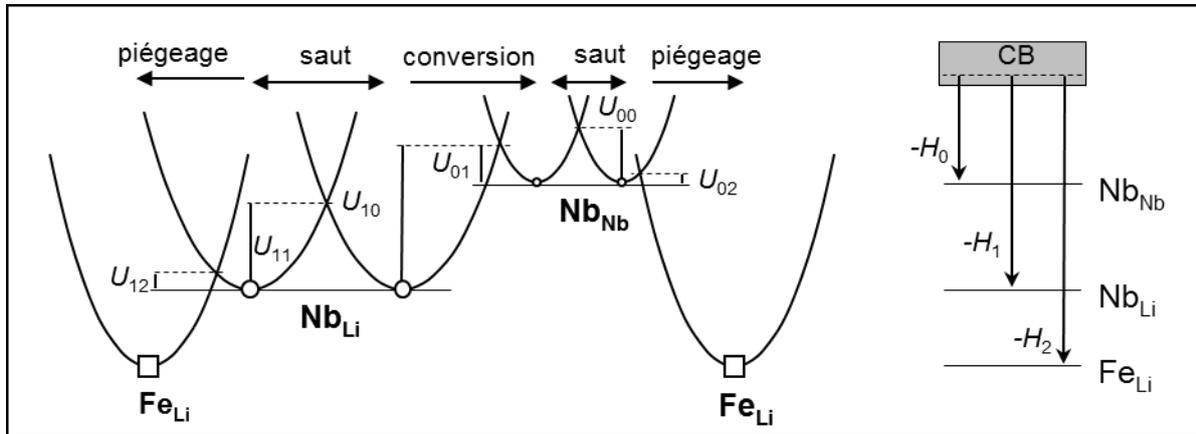


Fig. II.3 : Diagramme de configuration des processus élémentaires. L'abscisse est la combinaison linéaire des déformations sur chaque site. La référence d'énergie sur le diagramme à droite (ligne interrompue) est le niveau fondamental de l'ion Nb^{4+} ($4d^1$), légèrement supérieur au bas de la bande de conduction dans le cristal rigide.

Dans les équations précédentes, les indices i et j font référence aux espèces considérées de polarons, E_i et E_j sont leurs énergies élastiques, ε_i et ε_j les énergies de liaison à déformation nulle. Les trois valeurs possibles de i et j sont 0, 1 et 2, elles correspondent respectivement à Nb_{Nb} , Nb_{Li} et Fe_{Li} . Pour un saut entre sites équivalents, on a $E_i = E_j$,

$\varepsilon_i = \varepsilon_j$ et l'équation (II.5) donne $U = E/2$, la barrière de saut du transfert non-adiabatique symétrique.

Dans la Fig. II.3, $H_i = E_i + \varepsilon_i$ est l'enthalpie totale du polaron localisé sur le site i . Naturellement cette quantité est plus grande sur un site de piégeage (j) que sur un site de saut i ($i < j$) ce qui implique $E_j > E_i$ et/ou $\varepsilon_j > \varepsilon_i$. Il en découle que dans la plupart des cas, l'équation (II.5) donne $U_{ij} < U_{ii} < U_{ji}$ pour $i < j$ (Fig. II.3). Il faut noter que l'équation (II.5) respecte l'égalité $U_{ji} - U_{ij} = H_j - H_i \equiv \Delta H$ et ainsi, les équations (II.4) et (II.6) donnent $w_{ji}/w_{ij} = \exp(-\Delta H/k_B T)$, conformément à la loi d'équilibre thermodynamique.

Le critère de validité de notre hypothèse de non-adiabaticité est donné par [50,54] :

$$J^2 < \hbar\omega_0 (k_B T U)^{1/2}. \quad (\text{II.7})$$

Dans le LN, l'énergie de photon $\hbar\omega_0$ des modes LO impliqués dans la formation des polarons est d'environ 0,1 eV, l'énergie élastique $E = 2U$ est estimée à 0,58 eV pour les polarons liés et à 0,545 eV pour les polarons libres [53], et l'intégrale de transfert entre les ions Nb_{Nb} proches voisins ($d_0 = 3,765 \text{ \AA}$) est $J_0 = 35 \text{ meV}$ [52,58]. Ainsi, l'équation (II.7) est satisfaite à température ambiante, et même à basse température, pour le polaron libre sautant sur le sous réseau Nb–Nb. Les mesures de conductivité de Faust et *col.* [71] dans le Mg:LN et le Zn:LN réduits montrent que la barrière de saut du polaron libre reste égale à 0,25 ~ 0,29 eV, jusqu'à basse température, ce qui témoigne du régime non-adiabatique dans toute la plage de température explorée (160 – 300 K). Le critère (II.7) est donc aussi satisfait, *a fortiori*, pour le polaron lié sautant sur le sous réseau $\text{Nb}_{\text{Li}}-\text{Nb}_{\text{Li}}$ à plus grande distance ($r \sim 3d_0$), avec $J^2(r) \ll J_0^2$. Il convient de noter que U augmente avec r à courte distance jusqu'à atteindre sa valeur limite ($E/2$) à environ $2R_p$, deux fois le rayon du polaron [49]. Etant donné que le polaron dans le LN est un petit polaron ($R_p \approx 2a \approx 2 \text{ \AA}$) [50], U est pratiquement indépendante de r .

Dans un premier temps de notre étude, la question abordée est la cinétique de relaxation des polaron liés $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ (état 1) après dé-piégeage optique depuis un piège profond $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ (état 2). Six processus de transfert sont considérés (Tableau II.1). Le dé-piégeage thermique ($2 \rightarrow 1$) et le saut sur le sous réseau Fe_{Li} ($2 \leftrightarrow 2$) sont exclus parce que ces processus, par ailleurs impliqués dans la conductivité d'obscurité, n'ont aucun effet sur la cinétique de relaxation. La formation du polaron libre ($1 \rightarrow 0$), qu'on

appellera ici la conversion, et son déplacement par saut ($0 \rightarrow 0$) peuvent être négligés ou non, selon la température. Si la conversion est négligée, seuls les deux premiers processus du Tableau II.1 sont simulés, comme dans la référence [70]. Si non, les six processus sont considérés. Les barrières d'énergies U_{ij} prises pour les simulations (dernière colonne du Tableau II.1) sont calculées à partir de l'équation (II.5) avec les données de la référence [53] données dans le Tableau I.3. Pour des raisons de simplicité, les cinq paramètres orbitaux a_{00} , a_{01} , a_{11} , a_{02} et a_{12} sont supposés tous égaux ($\equiv a$). Il est nécessaire de noter que la différence $\delta\varepsilon \equiv (\varepsilon_i - \varepsilon_j)$ intervenant dans la barrière de saut, équation (II.5), peut être perturbée par les potentiels électriques créés par d'autres défauts du voisinage. Ainsi, on peut avoir $\delta\varepsilon \neq 0$ même pour les sites équivalents, mais on négligera dans un premier temps ces potentiels aléatoires, que l'on considèrera plus loin dans ce chapitre (section II. 3. 3. 5).

Processus	Nom complet	U_{ij} (meV)
$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + \text{Fe}_{\text{Li}}^{3+} \xrightarrow{w_{12}} \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + \text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$	Piégeage du polaron lié	$U_{12} = 43$
$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} \xleftarrow{w_{11}} \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$	Saut du polaron lié	$U_{11} = 290$
$\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} + \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} \xrightarrow{w_{10}} \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} + \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$	Conversion du polaron	$U_{10} = 635$
$\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} + \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} \xleftarrow{w_{00}} \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} + \text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$	Saut du polaron libre	$U_{00} = 272$
$\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} \xrightarrow{w_{01}} \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} + \text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$	Piégeage du polaron libre	$U_{01} = 70$
$\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} + \text{Fe}_{\text{Li}}^{3+} \xrightarrow{w_{02}} \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+} + \text{Fe}_{\text{Li}}^{2+}$	Piégeage du polaron libre	$U_{02} = 3$

Tableau II.1 : Transfert du polaron dans le LN dopé fer. Les barrières U_{ij} sont calculées par l'équation (II.5) avec les données de la référence [53] ($E_2 = 0,7$ eV, $\varepsilon_2 = 1,22$, $E_1 = 0,58$ eV, $\varepsilon_1 = 0,53$ eV, $E_0 = 0,545$ eV, $\varepsilon_0 = 0$ eV).

II. 3. 2 Simulations numériques

II. 3. 2. 1 Algorithme simplifié

On décrit d'abord la méthode Monte Carlo (MC) simplifiée utilisée lorsque le transport par polaron libre est négligé, autrement dit lorsque le processus de conversion est désactivé. Dans ces conditions, les résultats seront censés reproduire les résultats d'absorption photo-induite dans le Fe:LN à basse ou moyenne température. Un réseau cubique de L^3 mailles élémentaires est considéré. Les coordonnées (x_k, y_k, z_k) de n_1 sites de saut ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$) et n_2 sites de piégeage ($\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$) sont distribuées d'une manière aléatoire dans des positions entières dans l'intervalle $[1, \dots, L]$. Les concentrations correspondantes sont $N_1 = n_1/L^3$, $N_2 = n_2/L^3$. Chaque site de saut est connecté à un nombre donné de sites

voisins ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ et $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$). Des conditions aux limites périodiques sont utilisées : chaque distance $(x_k - x_l)$ est évaluée modulo L pour le calcul des distances mutuelles r_{kl} en unité atomique ($u.a \equiv d_0 = 3,765 \text{ \AA}$). Les fréquences w_{11} (saut) et w_{12} (piégeage) sont supposées décroître d'une manière exponentielle avec r_{kl} et $1/T$ selon l'équation (II.4).

La simulation MC se déroule comme suit :

1. Le polaron est initialement fixé à l'instant $t = 0$ sur un site k correspondant à un site Nb_{Li} tiré au sort.
2. Les fréquences de sauts $w_{11}(r_{kl})$ et les fréquences de piégeages $w_{12}(r_{kl})$ vers les défauts les plus proches voisins sont évaluées par l'équation (II.4), ainsi que leur somme S .
3. Le temps t est incrémenté de $\delta t = |\ln(q)|/S$, avec q un réel tiré au sort dans l'intervalle $]0...1[$; ainsi, $\langle \delta t \rangle$ est statistiquement égal à $1/S$, temps moyen d'attente sur un site k .
4. Un jet de dé décide le sort du polaron (saut ou piégeage). Le nombre de faces du dé est égal au nombre de sites auxquels le polaron est connecté. Chaque face est pondérée d'une probabilité égale à $w_{ij}(r_{kl})/S$.
5. Si un saut s'opère, le polaron se déplace vers le site élu et la boucle MC redémarre à partir de l'étape 2. Si le piégeage s'opère, la boucle MC s'arrête et les quantités pertinentes sont mémorisées : temps de vie τ_p , nombre de sauts, longueur du dernier saut (appelée longueur de piégeage), distance de diffusion entre le site initial et le site final.

L'arête de la boîte MC est généralement fixée à $21 u.a$, le nombre n_1 de sites de saut $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ est fixé à 100 pour le CLN et le nombre n_2 de sites de piégeage $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ varie de 5 à 15 ce qui correspond à des niveaux de dopage de 1×10^{19} à $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. A l'étape 2, on considère 5 sites de saut et 5 sites de piégeage dans le voisinage. Il a été vérifié que les transferts vers des sites plus éloignés sont improbables et n'apportent aucun changement significatif aux résultats.

L'étape 1 de la boucle implique que le point de départ n'a aucun lien avec aucun piège. Tout effet de corrélation de sites (ECS) est ainsi négligé. Il a été rapporté que, dans le LN dopé fer, l'ECS existe en régime de photo-excitation pulsée à des densités de puissances faibles mais il disparaît au-dessus d'une certaine valeur [47,48]. Nos simulations ne visent pas à reproduire cet effet et on se place donc résolument dans la

limite des fortes densités de puissances utilisées dans les expériences d'absorption photo-induite. Dans ce cas, tous les ions Fe^{2+} sont ionisés, la concentration pertinente des pièges est ainsi la concentration de fer totale, et les positions des polarons $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$ juste après l'impulsion laser sont distribuées d'une manière aléatoire comme dans nos simulations MC.

II. 3. 2. 2 Algorithme complet (sans désordre électrique)

Le transport par polaron libre est pris en compte dans la boucle MC en ajoutant la possibilité pour le polaron lié de passer à l'état libre. Ainsi, à l'étape 2, on considère une boîte de conversion centrée sur le défaut Nb_{Li} . Cette boîte assimile le sous-réseau Nb à un réseau cubique. L'arrête L_c de la boîte est fixée à 15 *u.a.*, les trois coordonnées (x, y, z) du site de conversion r peuvent varier de -7 à +7 *u.a.* Cette procédure revient à ajouter 3374 faces (= $15^3 - 1$) au dé MC. Chaque face est pondérée d'une quantité égale à la fréquence de conversion $w_{10}(r_{kl})$. Si la conversion se produit à l'étape 4 de la boucle primaire, un sous-programme est lancé. Dans ce dernier, les polarons libres se déplacent à partir du site de conversion (x, y, z) en incrémentant ou décrémentant d'une manière aléatoire les coordonnées x, y ou z , jusqu'à ce que le polaron libre soit piégé par un défaut (Nb_{Li} ou Fe_{Li}). Le dé associé au polaron libre a 11 faces : une pondérée de la quantité $6 \times w_{00}$ pour les sauts $\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Nb}}$ (6 pour tenir compte des 6 Nb_{Nb} proches voisins), 5 pondérées des quantités $w_{01}(r_{kl})$ pour le piégeage par l'un des 5 Nb_{Li} les plus proches, et 5 pondérées des quantités $w_{02}(r_{kl})$ pour le piégeage par l'un des 5 Fe_{Li} les plus proches. Il a été vérifié également qu'agrandir le cube de conversion ne change rien aux résultats. Le plus souvent, un piégeage rapide du polaron libre par le site d'origine (le Nb_{Li} à partir duquel la conversion a eu lieu) s'opère. Dans ce cas, le processus de conversion est dit inefficace et la boucle MC primaire redémarre à partir de là. Si le polaron libre est piégé sur un autre Nb_{Li} , le processus de conversion est dit efficace et la boucle MC primaire redémarre à partir de là également. Si le polaron libre est piégé par un Fe_{Li} , la boucle MC primaire s'arrête et les quantités pertinentes sont également mémorisées. Si le polaron libre choisit de sauter sur un site Nb_{Nb} , un dé à 6 faces équiprobables est lancé pour décider le site d'accueil parmi les 6 sites proches voisins, et la boucle secondaire se poursuit, jusqu'au piégeage du polaron libre. Ainsi, le polaron libre peut, soit diffuser sur le sous-réseau Nb_{Nb} , soit se faire piéger par un antisite ou par un ion Fe^{3+} .

Afin de tester l'influence du polaron libre sur la cinétique de relaxation du polaron lié, le processus de conversion est activé et désactivé volontairement. Les résultats ainsi obtenus dans les mêmes conditions sont comparés, à différentes températures. La boucle est répétée 5000 fois, en renouvelant la distribution des sites à chaque fois. La probabilité de survie $f(t)$ du polaron lié est ainsi obtenue avec une résolution de $1/5000 = 2 \cdot 10^{-4}$. Cette dernière est ajustée par une fonction KWW (communément appelée Kohlrausch) $f_k(t) = A \exp[-(t/\tau_K)^\beta]$ où τ_K est le temps de Kohlrausch, comme on le fait souvent dans les travaux expérimentaux [47,73]. Des relaxations typiques du polaron lié sont présentées sur la Fig. II.4. Toutes les quantités mémorisées sont moyennées sur les 5000 itérations. Ces moyennes sont citées entre crochets angulaires dans ce qui suit.

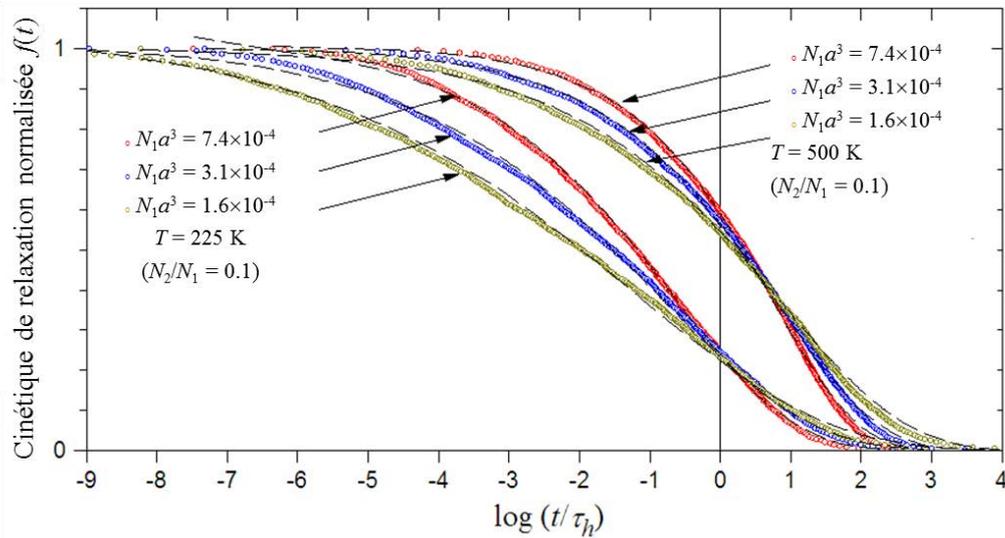


Fig. II.4 : Cinétiques de relaxation des polarons liés obtenues par simulations MC (symboles) et ajustée par la loi KWW (lignes interrompues). Ici, le polaron libre est négligé. τ_h est l'unité du temps de saut à la distance $l_h = (2\pi N_1)^{-1/3}$ (la distance la plus probable entre deux antisites).

II. 3. 3 Résultats et discussions

II. 3. 3. 1 Influence du paramètre orbital a

D'abord, on s'intéresse à l'influence du paramètre orbital a qui est mal connu. Etant donné que l'intégrale de transfert entre les ions Nb_{Nb} à la distance interatomique $d_0 = 3,765 \text{ \AA}$ est supposée égale à $J_0 = I_0 \exp(-d_0/2a) = 35 \text{ meV}$ [52,58], on ajuste la valeur de I_0 en fonction de celle du paramètre orbital a . Berben et *col.* ont trouvé, en absorption photo-induite, à $T = 293 \text{ K}$, dans le CLN dopé fer à une concentration égale à $1,66 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, un temps de Kohlrausch $\tau_K = 3,5 \text{ \mu s}$. Pour ajuster le pré-facteur I_0 , qui

est supposé le même pour tous les processus, on effectue des simulations MC avec tous les processus possibles pour différentes valeurs du paramètre orbital a . La cinétique de relaxation est enregistrée et ensuite ajustée avec la loi de Kohlrausch afin de comparer le temps de vie de Kohlrausch simulé τ_{Ks} avec le temps de vie de Kohlrausch expérimental τ_K . La Fig. II.5 montre la variation de τ_{Ks} en fonction du paramètre orbital a . Le temps de vie est très sensible à ce paramètre et diminue de plus d'un ordre de grandeur pour une variation de a comprise entre 0,8 et 1,1 Å. Par comparaison avec les résultats expérimentaux, il semble judicieux de fixer la valeur de a à 1 Å. Pour une grande partie de ce travail, a restera fixé à cette valeur. Il faut noter que l'étalement de la décroissance du temps de vie des polarons, généralement mesuré par le facteur d'étirement de Kohlrausch β , est également fortement influencé par le paramètre orbital a [70].

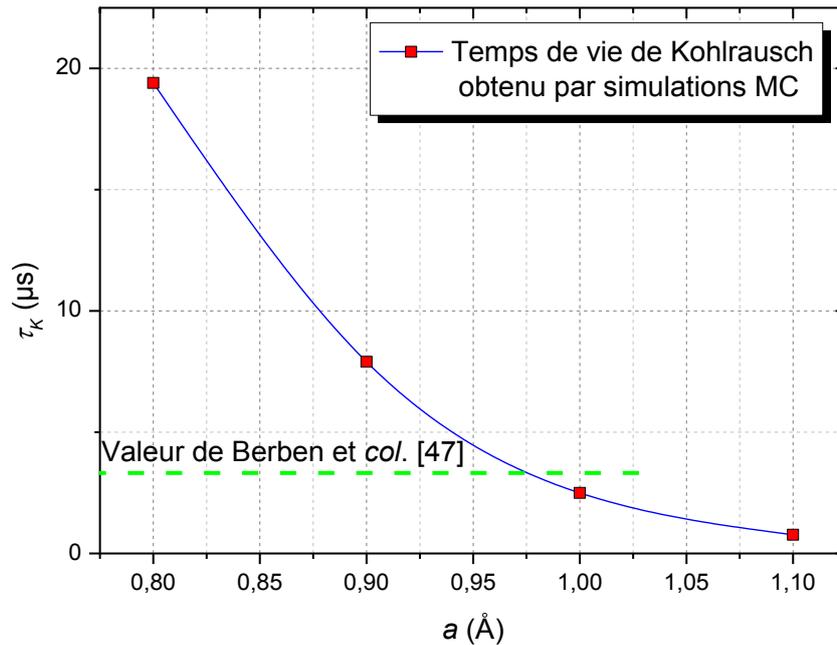


Fig. II.5 : Identification du paramètre orbital a à partir des données expérimentales rapportées dans la référence [47].

II. 3. 3. 2 Temps de vie et nombre de sauts des polarons liés

On s'intéresse maintenant à l'influence du paramètre température. En premier lieu on explore la dépendance en température du nombre de sauts $\langle n_{11} \rangle$ (Fig. II.6) et du temps de vie $\langle \tau_p \rangle$ (Fig. II.7). Si la conversion du polaron lié en polaron libre est désactivée

dans la boucle MC, deux régimes sont obtenus. A basse température, $\langle n_{11} \rangle$ tend vers 0. Cela veut dire que la relaxation s'opère en un seul saut vers un ion Fe^{3+} ($1 \rightarrow 2$). L'énergie d'activation E_a de $\langle \tau_p \rangle$ correspondante (Fig. II.7.a) est faible (0,03 eV) $\approx U_{12}$ (0,04 eV). Ce régime est appelé régime de piégeage. Au-dessus d'une certaine température T_h , $\langle n_{11} \rangle$ et E_a augmentent et cette dernière tend vers 0,2 eV à haute température. C'est le régime de saut. On remarque que $E_a < U_{11}$, l'énergie d'activation d'un saut (0,29 eV), parce que $\langle n_{11} \rangle$ augmente avec la température. Quand le processus de conversion est activé, un troisième régime entre en jeu à haute température ($> T_c$) avec $E_a = 0,65$ eV $\approx U_{10}$ (la barrière de conversion). Dans ce nouveau régime, $\langle n_{11} \rangle$ s'estompe rapidement au profit du nombre de conversions efficaces $\langle n_{10} \rangle$ (Fig. II.6).

Les températures de transitions T_h et T_c sont en principe accessibles par l'expérience. Pour un expérimentateur, il est commode de définir T_h (T_c respectivement) comme la température à laquelle la durée de vie moyenne vaut la moitié de la valeur issue de l'extrapolation de la droite d'Arrhenius du régime basse température (haute température respectivement). Il faut noter que T_h augmente avec la concentration de pièges Fe^{3+} (Fig. II.7) tandis que T_c augmente avec la concentration d'antisites (Fig. II.8). Avec les données de Schirmer et *col.*, on trouve que T_c diminue de ~ 600 K à ~ 400 K quand la concentration Nb_{Li} diminue de $3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ à 10^{20} cm^{-3} . Dans le dernier cas, et *a fortiori* pour les concentrations d'antisites plus faibles, le régime de saut avec une énergie d'activation $\sim 0,2$ eV devient à peine visible entre les deux droites d'Arrhenius extrêmes, de pentes 0,65 eV et 0,03 eV (Fig. II.8).

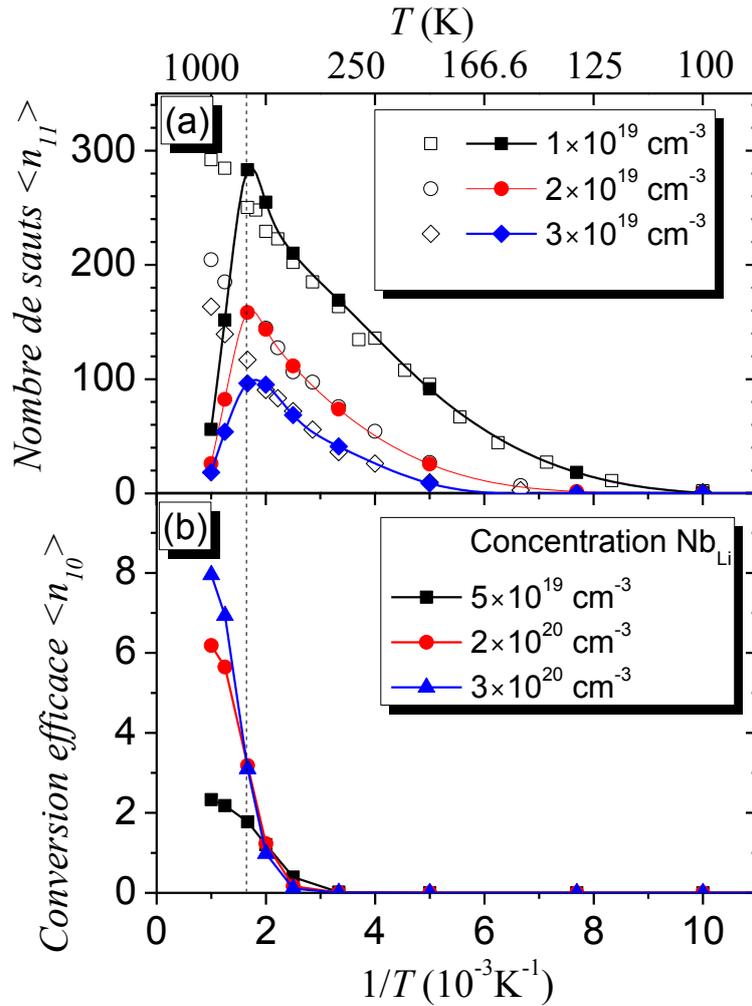


Fig. II.6 : Nombres moyens de sauts (a) et de conversions (b) du polaron lié pendant sa marche au hasard jusqu'au piégeage. Les symboles pleins et vides dans la Fig. II.6.a sont les résultats obtenus avec le processus de conversion activé ou désactivé respectivement.

Nos résultats expliquent ainsi pourquoi les résultats d'absorption photo-induite fournissent des valeurs très différentes, allant de 0,15 à 0,62 eV, pour l'énergie d'activation du temps de vie des polarons liés dans le LN dopé fer pour différentes valeurs de la concentration de fer et du ratio $[\text{Nb}]/[\text{Li}]$ [47,48]. Il est nécessaire de noter que dans un cristal réel avec un certain désordre électrique, les énergies d'activation pourraient être légèrement différentes de celles obtenues ici [80], et probablement les températures de transitions aussi. L'influence du désordre électrique sera examinée plus loin (section II. 3. 3. 5).

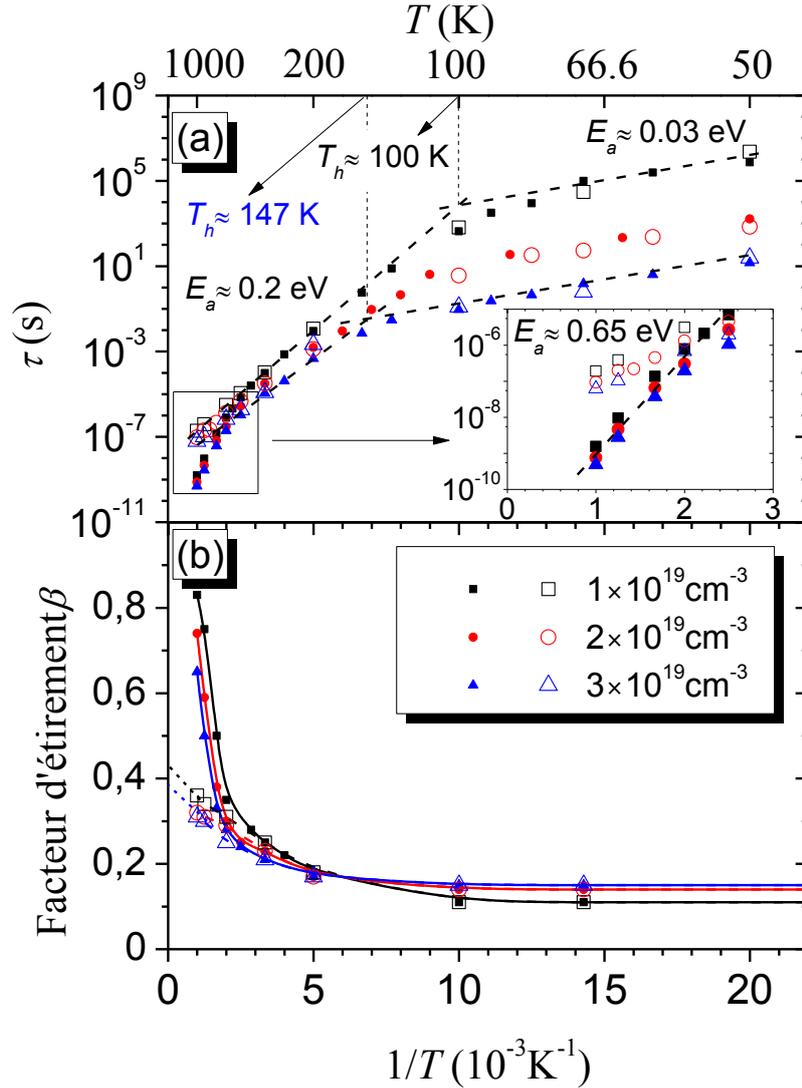


Fig. II.7 : Temps de vie du polaron lié (a) et du facteur d'étirement β (b) avec et sans le processus de conversion (symboles remplis et vides respectivement), pour diverses concentrations de fer (la concentration d'antisites est fixée à celle du CLN, $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$).

La dépendance en température du facteur d'étirement β est un autre résultat important. La Fig. II.7. b. montre une forte augmentation de β à travers les transitions progressives du régime de piégeage au régime de saut puis du régime de saut au régime de conversion. Cette tendance avait déjà été mise en évidence expérimentalement dans la référence [47], mais n'avait pas été expliquée de manière satisfaisante. Le désordre statistique des barrières de saut a été proposé comme une éventuelle origine de ce phénomène [70]. Nos résultats fournissent une autre explication. Dans le régime de piégeage, β est une constante qui dépend seulement de la distribution statistique des

distances vers les pièges proches voisins. Il faut noter au passage que cette limite de β à basse température est seulement indicative puisque l'ajustement par la loi de KWW est généralement grossier dans le régime de piégeage.

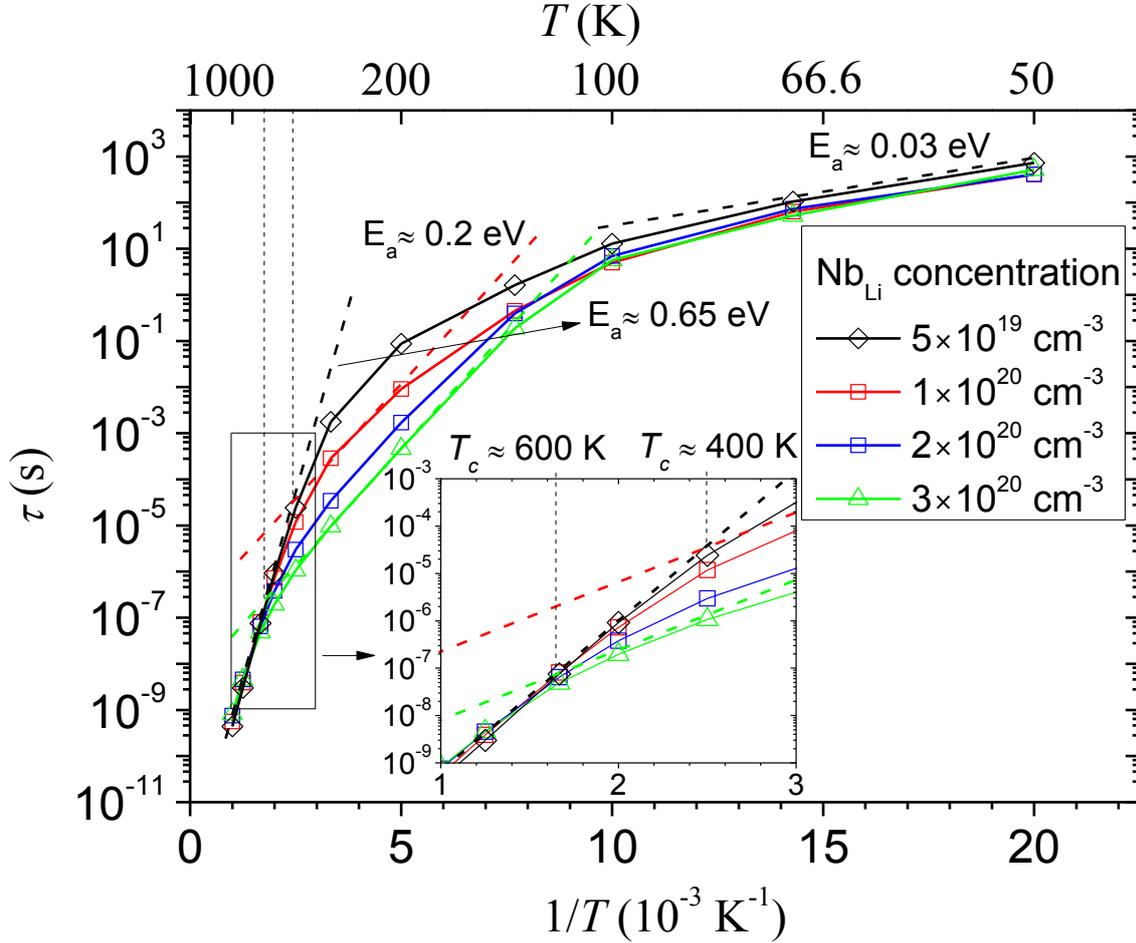


Fig. II.8 : Temps de vie du polaron lié dans le LN dopé fer pour différentes compositions en Li variant du quasi-stœchiométrique au sub-congruent. La concentration de fer totale est fixée à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

Mais dans le régime de saut, $\beta(T)$ augmente, même quand le processus de conversion n'est pas activé (symboles vides avec lignes interrompues dans la Fig. II.7.b). Cela est dû à l'allongement de la marche au hasard (mis en évidence dans la Fig. II.6.a) qui tend à équilibrer les temps de vie des polarons. Sans le processus de conversion, on trouve que la limite de β à $T \rightarrow \infty$ coïncide avec la valeur rapportée dans la référence [70] et qui est déterminée seulement par les paramètres sans dimension $N_1 a^3$ et N_2/N_1 . Quand le processus de conversion est activé (symboles pleins avec lignes continues dans la Fig. II.7.b), $\beta(T)$ augmente beaucoup plus rapidement, et, à très haute température, il s'approche de sa limite théorique (~ 1). Cela est dû au fait que la diffusion est stimulée

par le polaron libre ce qui rend la relaxation de la population N_{Li}^{4+} moins sensible aux distances de saut aléatoires du sous-réseau N_{Li} . En particulier, la conversion à l'état libre aide le polaron lié à s'échapper des chemins sans issue qui se terminent sur un groupe d'antisites isolés. C'est aussi pour cette raison que $\langle n_{11} \rangle$ trouve un maximum au-delà duquel il diminue rapidement à température croissante (Fig. II.6.a). On note que $\beta(T)$ sur la Fig. II.7.b montre la même tendance que celle rapportée dans la référence [47] mais n'en reproduit pas exactement la courbe expérimentale. La différence peut provenir du fait qu'on n'a pas considéré les potentiels électriques aléatoires dans nos simulations ou bien de notre hypothèse sur les paramètres orbitaux, $a_{ij} \equiv a = 1 \text{ \AA}$. Cette hypothèse est acceptable en première approximation mais elle pourrait être raffinée par la suite car l'intégrale de transfert J_{ij} qui lie les orbitales Nb entre elles diffère de celle qui lie les orbitales Fe aux orbitales Nb. Ainsi, on s'attend plutôt à $a_{00} \approx a_{01} \approx a_{11} \neq a_{02} \approx a_{12}$. Toutefois, le but dans un premier temps n'est pas d'identifier précisément ces a_{ij} mais de montrer comment la cinétique de relaxation change lorsque plusieurs processus sont en jeu.

Il faut noter que l'activation de la conversion du polaron lié à l'état libre, au-dessus d'une température donnée (Fig. II.7.a et Fig. II.8), ne veut pas dire que tous les polarons liés passent à l'état libre. Le temps de vie du polaron libre est toujours très court par rapport au temps d'attente sur un antisite avant la conversion. Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, le rapport des populations des polarons libres par rapport aux polarons liés, donné par :

$$\frac{N_F}{N_P} = \left(\frac{N_0}{N_1} \right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (\text{II.8})$$

est toujours faible ($< 2 \times 10^{-3}$ à 600 K avec les données du Tableau II.1). De toute évidence, les polarons libres accélèrent le transport au-dessus de T_c quand bien même ils sont très peu nombreux, car leur mobilité est beaucoup plus grande que celle des polarons liés. Nous aborderons plus loin cette question (section II. 3. 4).

II. 3. 3. 3 Effet de taille des pièges

Il est intéressant d'explorer, également, la dépendance en température des trois longueurs de piégeage moyennes, $\langle l_{01} \rangle$, $\langle l_{02} \rangle$ et $\langle l_{12} \rangle$ (Fig. II.9). La distance de piégeage du polaron lié par un ion Fe^{3+} est enregistrée pendant la boucle MC, décrite

dans la première partie de la section II. 3. 2 (processus de conversion désactivé). Les distances de piégeages du polaron libre par un $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ et par un Fe^{3+} , $\langle l_{01} \rangle$ et $\langle l_{02} \rangle$ respectivement, sont obtenues par des simulations MC indépendantes. Ces simulations traitent seulement le polaron libre, toujours selon le même principe expliqué dans la section II. 3. 2, mais avec une seule espèce de pièges considérée à chaque fois, soit les $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, soit les Fe^{3+} . Toutes ces longueurs de piégeage augmentent linéairement avec T^{-1} à haute température. A basse température, chacune des $\langle l_{ij} \rangle$ atteint une limite asymptotique horizontale.

Il est donc clair que les pièges ont une extension spatiale qui diminue à température croissante. Ce résultat très important peut être interprété en estimant à quelle distance d_{ij} , le polaron situé sur le site i a la même probabilité d'être piégé par un piège situé sur le site j que de s'échapper sur un autre site i' localisé typiquement à une distance d_i , proportionnelle à $N_i^{-1/3}$.

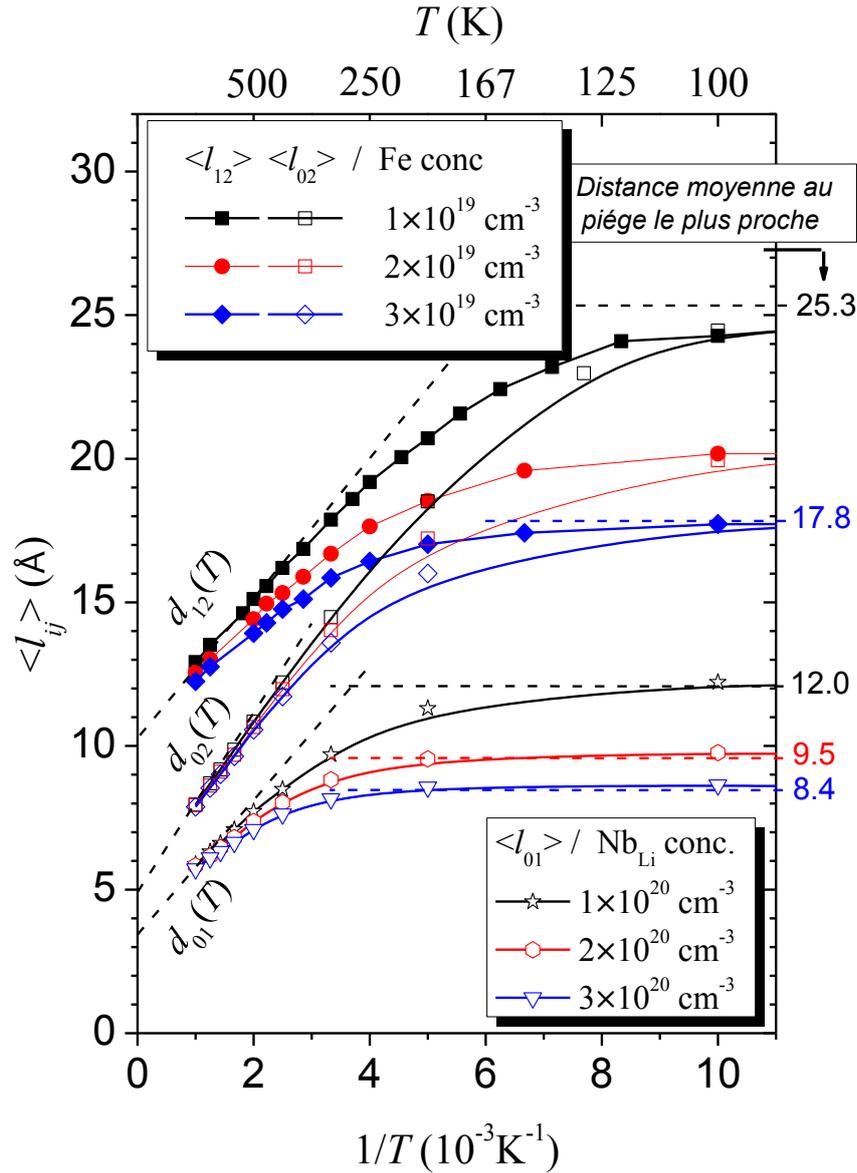


Fig. II.9 : Distance moyenne de piégeage $\langle l_{ij} \rangle$ pour différentes concentrations de Fe^{3+} ($j = 2$) et de $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ ($j = 1$). L'indice i fait référence aux porteurs de charge (0 pour les polarons libres et 1 pour les polarons liés). Afin de déterminer $\langle l_{12} \rangle$, le processus de conversion a été désactivé. Les limites asymptotiques (lignes interrompues) sont la distance de piégeage $d_{ij}(T)$, données par l'équation (II.9) pour les températures élevées, et les distances d_j vers le piège le plus proche dans la structure cubique pour les basses températures.

A cette distance d_{ij} , la fréquence de piégeage vers un piège isolé $w_{ij}(d_{ij})$ devrait être pratiquement égale à la fréquence de saut $w_{ii}(d_i)$. Plus précisément, le site i' a des chances quasiment égales d'être à une distance plus grande ou plus petite que d_{ij} par rapport au piège. Comme il est probable que le polaron, transféré au site i' , échappera au

piège dans le premier cas mais sera piégé dans le second cas, on peut admettre l'égalité $w_{ij}(d_{ij}) \approx w_{ii}(d_i)/2$, de laquelle on déduit facilement :

$$d_{ij}(T) = d_i + a \ln \left(\frac{2Z_{ij}}{Z_{ii}} \right) + a \frac{U_{ii} - U_{ij}}{k_B T}. \quad (\text{II.9})$$

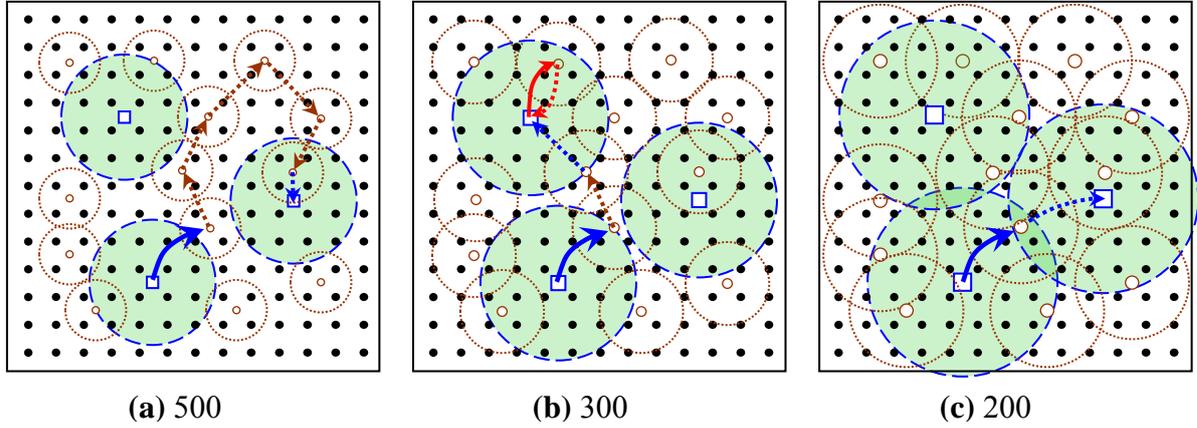


Fig. II.10 : Effet de taille de piège en fonction de la température. Les cercles marron en pointillés sont les sphères de piégeage de rayon d_{01} entourant les antisites Nb_{Li} (petits cercles marron). Les cercles bleus en pointillés sont les sphères de piégeage de rayon d_{12} entourant les pièges Fe_{Li} (carrés bleus). Les marches au hasard (flèches en pointillés) sont plus courtes à température décroissante jusqu'à ce qu'elles soient réduites à un seul saut quand les sphères de piégeage se chevauchent. Aux forts dopages, le chevauchement des pièges augmente l'efficacité du transfert photo-induit $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ (flèches bleues dans la figure (c)) à comparer avec le transfert inefficace (flèches rouges dans la figure (b)).

Dans le deuxième membre de cette équation, le premier terme d_i est la distance de saut. Pour le polaron libre elle est égale à la distance $\text{Nb}_{\text{Nb}}-\text{Nb}_{\text{Nb}}$ ($d_0 = 3,765 \text{ \AA}$). Pour le polaron lié, cette distance doit être voisine de la distance moyenne entre antisites premiers voisins ($d_1 = 9,5 \text{ \AA}$ dans le CLN). Le second terme est petit, tandis que le troisième terme, positif, devient important à basse température. La distance d_{ij} donnée par l'équation (II.9) peut être vue comme le rayon d'une sphère de piégeage entourant chaque piège et qui se rétrécit à température croissante. Cet effet est illustré dans la Fig. II.10, tirée de [81]⁴. Nous l'avons appelé effet de taille de piège (ou TSE pour *trap size effect*) car il constitue un point clé de notre modèle. Il est clair que la longueur de piégeage $\langle l_{ij} \rangle$ estimée par les simulations MC (Fig. II.9) ne peut être égale à la valeur attendue $d_{ij}(T)$ que pour les pièges isolés, ou très éloignés les uns aux autres. Ainsi,

⁴ I. Mhaouech, L. Guilbert, *Temperature dependence of small polaron population decays in iron-doped lithium niobate by Monte Carlo simulations*. Volume 60, Pages 28–36, Solid State Sciences (2016).

$d_{ij}(T)$ est une limite asymptotique pour $\langle l_{ij} \rangle$ à température élevée, comme on peut le voir sur la Fig. II.9 pour $\langle l_{01} \rangle$ et $\langle l_{02} \rangle$.

Le cas de $\langle l_{12} \rangle$ est légèrement différent. Si le processus de conversion est désactivé dans les simulations MC, la taille des pièges Fe^{3+} diminue, à température croissante, effectivement comme $a(U_{11} - U_{12})/k_B T$ et tend typiquement vers la distance de saut moyenne d_1 pour $T \rightarrow \infty$, comme représenté par une extrapolation linéaire dans la Fig. II.9. Toutefois, le processus de conversion s'opère à une température finie T_c , au-dessus de laquelle le transport ne peut plus être décrit par les sauts des polarons liés puisque le transport par les polarons libres devient dominant. Quand le processus de conversion du polaron lié à l'état libre est efficace, donc au-dessus de T_c , la longueur de piégeage $\langle l_{12} \rangle$ diminue plus rapidement qu'en dessous de T_c , typiquement comme $a(U_{10} - U_{12})/k_B T$, comme on le montre dans la Fig. II.11.

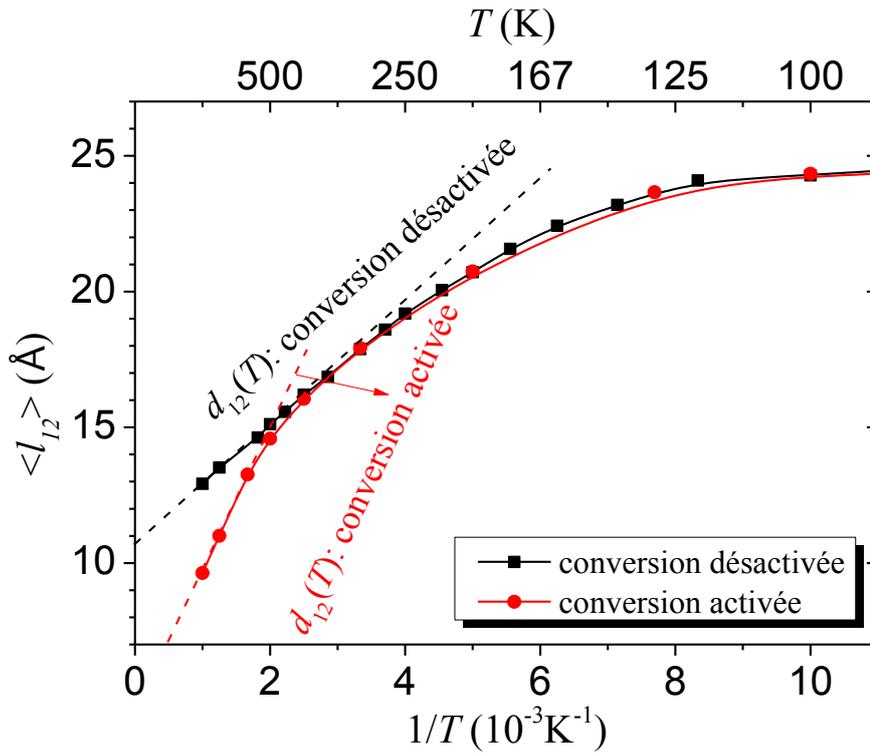


Fig. II.11 : Distance moyenne de piégeage $\langle l_{12} \rangle$ avec et sans le processus de conversion du polaron lié à l'état libre. La concentration des ions fer est fixée à $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et celle des antisites à $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

Pour les polarons libres, selon nos simulations MC, les ions $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ ont un rayon de piégeage plus grand que celui des ions $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. Cela est la conséquence directe de la différence entre les barrières de piégeage U_{02} et U_{01} ($U_{02} < U_{01}$ d'après le Tableau II.1).

Avec les données de la référence [53], l'équation (II.9) donne $d_{01} \approx 11 \text{ \AA}$ et $d_{02} = 15 \text{ \AA}$ à 293 K. La longueur de conversion $\langle l_{10} \rangle$, estimée au cours de la marche au hasard des polarons liés en présence de tous les processus, est beaucoup plus grande que d_0 , la distance interatomique $\text{Nb}_{\text{Nb}}\text{-Nb}_{\text{Nb}}$, sauf pour $T \rightarrow \infty$. Cela veut dire que le transfert électronique d'un Nb_{Li} vers un Nb_{Nb} en premier voisin est inefficace, à cause du re-piégeage direct, très probable pour tout polaron libre créé à une distance inférieure à la distance moyenne de piégeage $\langle l_{01} \rangle$. Seules les conversions du polaron lié à l'état libre s'opérant à une distance supérieure à cette dernière sont efficaces, ce qui explique que la valeur de $\langle l_{10} \rangle$ trouvée par simulations MC soit égale à $\langle l_{01} \rangle$. Cela est parfaitement cohérent avec l'équilibre thermodynamique.

A basse température, l'augmentation de la longueur $\langle l_{ij} \rangle$ avec T^{-1} cesse d'être linéaire lorsque le régime de piégeage s'établit. Cela s'opère quand les sphères de piégeage commencent à se chevaucher (Fig. II.10.c). La distance de piégeage $\langle l_{ij} \rangle$ tend alors vers une constante qui n'est autre que $d_j = (2\pi N_j)^{-1/3}$, distance moyenne au piège le plus proche, comme on peut facilement le vérifier sur la Fig. II.9.

II. 3. 3. 4 Temps de vie des polarons libres

Dans la section précédente, nous avons montré le rôle important que jouent les polarons libres dans la relaxation des polarons liés au-dessus de la température de conversion T_c . En effet, dans le régime de conversion, les polarons libres accélèrent le transport au-dessus de T_c , ce qui entraîne l'augmentation du facteur d'étirement β (Fig. II.7. b). De ce fait, il est important d'étudier la relaxation des polarons libres quand leur durée de vie est limitée par le piégeage sur les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. Pour cette étude, la méthode de simulation MC utilisée est analogue à celle expliquée dans la section II. 3. 2. 1, sauf qu'ici les polarons libres sautent sur le réseau régulier (Nb-Nb) et le piégeage s'opère sur les antisites ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$). Ces derniers sont distribués d'une manière aléatoire dans des positions entières dans l'intervalle $[1, \dots, L]$ avec L l'arête de de la boîte MC.

La Fig. II.12 montre les cinétiques de relaxations typiques du polaron libre pendant sa marche au hasard jusqu'au piégeage sur un antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. Comme dans le cas des polarons liés, les cinétiques de relaxation sont ajustées par la loi de Kohlrausch. Sur la Fig. II.13, nous représentons le temps de vie des polarons libres (a) et le facteur d'étirement β (b) dans le CLN ($N_1 = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) en fonction de la température. Sur la

Fig. II.13 (a) à basse température, le polaron libre est piégé en un seul saut et l'énergie d'activation correspondante est $0,06 \text{ eV} \approx U_{01}$ (barrière de piégeage).

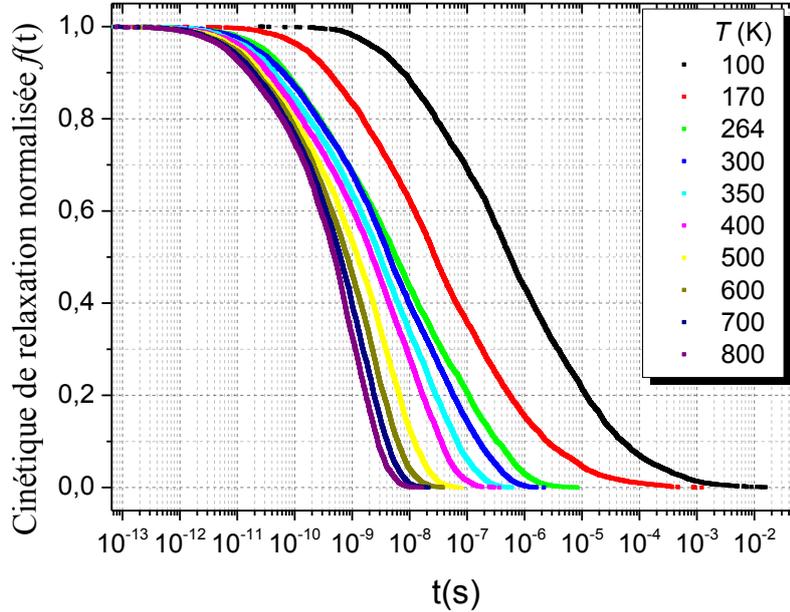


Fig. II.12: Cinétiques de relaxation des polarons libres obtenues par simulation MC dans le CLN ($N_1 = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). Le temps de vie des polarons libres est limité par les antisites ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$).

En augmentant la température, le polaron libre effectue plusieurs sauts avant d'être piégé et l'énergie d'activation de ce régime monte à $0,17 \text{ eV} < U_{00}$ (barrière de saut). Comme dans le cas du polaron lié, cette différence vient du fait que le nombre de sauts du polaron libre augmente avec la température. Selon nos simulations, le temps de vie des polarons libres à température ambiante (300 K) dans le CLN, serait d'environ 1 ns.

A basse température, le facteur d'étirement β (Fig. I.13. b) est une constante qui ne dépend que de la concentration d'antisites. En revanche, β augmente rapidement avec la température. Cela est dû à l'augmentation du nombre de sauts et donc à l'allongement de la marche au hasard.

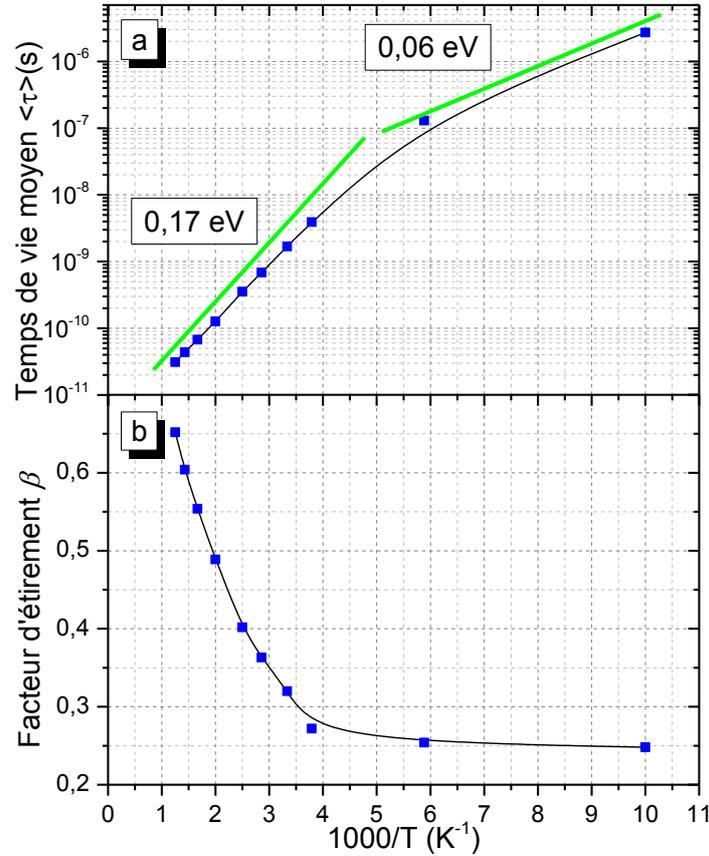


Fig. II.13: Temps de vie des polarons libres limité par le piégeage sur les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ (a) et facteur d'éirement β résultant de l'ajustement des cinétiques de relaxation (Fig. II.12) par la loi de Kohlrausch (b) obtenus par simulations MC dans le CLN ($N_1 = 2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$). 0,06 et 0,17 eV sont les énergies d'activations des deux régimes obtenus.

II. 3. 3. 5 Effet du désordre électrique

Dans cette section, le but est de montrer l'influence du désordre énergétique, dû aux potentiels aléatoires, sur la cinétique de relaxation des petits polarons dans le LN dopé fer. Les résultats seront ensuite comparés à ceux obtenus précédemment, qui ne tenaient pas compte de cette perturbation et où la variation en température de la cinétique de relaxation était déterminée seulement par l'effet de taille des pièges, décrit en section II. 3. 3. 3.

Le désordre énergétique entraîne une perturbation des barrières de potentiel, entre deux sites i et j , causée par des potentiels électriques aléatoires créés par les défauts du voisinage. Ces derniers sont les dopants $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$, les antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$, et les lacunes de lithium qui sont aussi présentes afin de respecter la neutralité électrique du cristal.

On peut considérer que deux sites Nb premiers voisins, distants seulement de 3,76 Å, sont pratiquement au même potentiel électrique, ce qui nous permet de négliger l'effet du désordre électrique pour les sauts des polarons libres. L'effet de désordre électrique concerne davantage les deux autres espèces, le polaron lié à l'antisite et le polaron lié à l'ion fer. L'énergie de liaison à déformation nulle (notée ε_i) est donc légèrement modifiée par les potentiels aléatoires instaurés par tout l'environnement sur le site en question. La barrière de potentiel entre deux sites équivalents est symétrique dans le cas où les potentiels électriques sont négligés. On garde toujours la même notation, i et j (= 1 ou 2) sont les indices des sites dans l'espace de configuration (Fig. II.3), k et l sont les indices des sites dans l'espace réel. La barrière de saut, normalement égale à $U_{11} = E_1/2$ en l'absence de désordre électrique, se trouve légèrement perturbée par les potentiels aléatoires V_k et V_l auxquels sont soumis les deux sites k et l :

$$U_{kl} = \frac{(2E_1 - \Delta V_{kl})^2}{8E_1}, \quad (\text{II.10})$$

avec $\Delta V_{kl} = V_k - V_l$, différence d'énergie potentielle entre les sites, évalués en tenant compte de tous les défauts chargés sauf les deux sites k et l . Pour $\Delta V_{kl} \ll 2E_1$, on a $U_{kl} \approx U - \Delta V_{kl}/2$ [75,80].

La barrière de piégeage séparant un antisite d'un ion Fe^{3+} est elle aussi affectée, selon la formule :

$$U_{ij,kl} = \frac{(2E_i - \Delta V_{ij,kl} + \varepsilon_i - \varepsilon_j)^2}{4(E_i + E_j)}, \quad (\text{II.11})$$

avec

$$\Delta V_{ij,kl} = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_s} \left[\sum_{l(\neq k)} \frac{q_l}{r_{i,kl}} - \sum_{k(\neq l)} \frac{q_k}{r_{j,lk}} - \frac{q_j}{r_{ij,kl}} + \frac{q_i}{r_{ij,kl}} \right]. \quad (\text{II.12})$$

Dans cette équation, la somme implique l'action coulombienne des défauts, des dopants ou des impuretés de charge q sur le porteur de charge $-e$ dans son transfert par saut d'un site i,k vers un autre j,l . Elle donne la différence de potentiel entre le site initial et le site final avec ϵ_s est la permittivité relative statique du milieu. Les charges q_l et q_k peuvent être $+4e$, $+2e$ ou $-e$ selon que le défaut est un antisite ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$), un ion fer ($\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$) ou une lacune de lithium respectivement. Le site final peut être un site de saut $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ ou un site de piégeage $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$. Le troisième et le quatrième terme dans cette équation sont liés au fait que ϵ_i et ϵ_j contiennent déjà implicitement la contribution électrique du site i sur le site j et du site j sur le site i respectivement.

La Fig. II.14 illustre l'effet du désordre électrique sur un transfert entre deux sites i,k et j,l . Notons que le saut d'un polaron nécessite toujours de franchir une barrière, qui se trouve abaissée ou rehaussée, selon le signe de la différence de potentiel entre les deux sites, d'après l'équation (II.10). Cette barrière est toujours présente, avec ou sans désordre. A l'inverse, pour le transport par saut de porteurs nus (sans phonons) sur des impuretés [75,77,78,82], les barrières sont la conséquence du désordre, et le saut n'est activé thermiquement que dans un sens (vers le site de plus haute énergie potentielle) [80,83]. L'influence du désordre énergétique sur la conductivité électronique ou polaronique a été largement étudiée [75,77,78,80,82,83], mais son influence sur la cinétique de relaxation des petits polarons, conjecturée plus récemment par Sturman et *col.* [70], n'a pas été analysée.

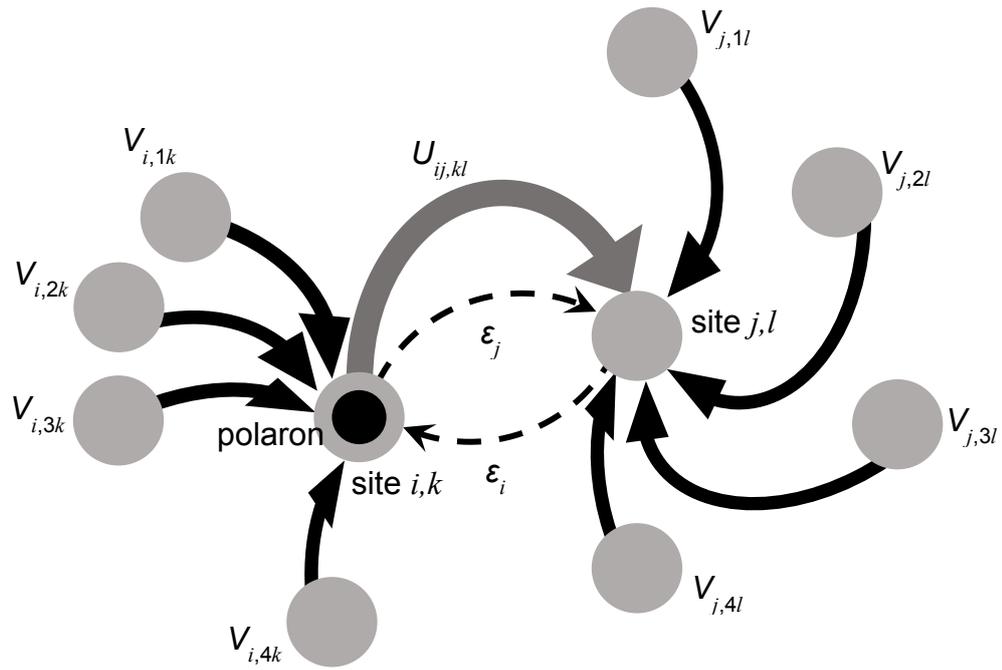


Fig. II.14 : Interaction coulombienne du site de départ (i,k) et du site d'arrivé (j,l) avec tous les autres sites (flèches noires). Les flèches interrompues indiquent que dans les ε_i et ε_j , l'interaction coulombienne du site (i,k) sur le site (j,l) est déjà prise en compte. La flèche grise traduit la barrière de saut globale (interaction électron-phonon + interaction coulombienne). Pour illustrer le phénomène, on ne représente que 4 interactions coulombiennes mais en réalité on considère tous les sites existants dans la boîte MC, en utilisant les conditions aux limites périodiques.

Pour cela, il est pratique d'introduire explicitement la longueur caractéristique l_h qui représente la distance la plus probable entre antisites :

$$l_h = (2\pi N_1)^{-1/3}. \quad (\text{II.13})$$

Cette longueur s'identifie avec d_i (avec $i = 1$) dans l'équation (II.9). L'unité de temps τ_h est définie à partir de l'équation (II.4) par :

$$\tau_h = \frac{1}{w_{11}(l_h, T)}, \quad (\text{II.14})$$

qui est elle-même fonction de la température (thermiquement activée). Ensuite, on introduit les quantités pertinentes qui régissent l'effet de désordre et l'effet de taille des pièges :

$$\Delta U = U_{11} - U_{12}, \quad (\text{II.15})$$

différence entre la barrière de saut et la barrière de piégeage, paramètre responsable de l'effet de taille des pièges, et d'autre part :

$$\delta U = \langle \delta U_{kl}^2 \rangle^{1/2}, \quad (\text{II.16})$$

écart-type des barrières de saut, qui traduit la magnitude de désordre énergétique.

Il faut noter que le désordre rend les processus de saut asymétriques ($U_{kl} \neq U_{lk}$) et affecte la fréquence de transfert (équation (II.4)) par un facteur de Boltzmann, $\exp(-\delta U_{kl} / k_B T)$. Ce facteur peut être inférieur ou supérieur à 1, selon le signe de la différence de potentiel.

La marche au hasard du polaron est simulée avec la même technique décrite dans la section II. 3. 2. 1. La conversion du polaron lié à l'état libre est ici désactivée. Le temps de vie du polaron lié est normalisé par rapport au temps de saut de référence τ_h (équation (II.14)). Tous les résultats qui suivent seront présentés en fonction des quantités réduites (sans unité) afin qu'ils restent valables indépendamment des valeurs des paramètres microscopiques. On s'intéresse essentiellement à l'influence du désordre électrique sur le temps de vie du polaron et sur l'étirement de la décroissance temporelle. L'ajustement de cette dernière par une fonction KWW est un bon moyen de caractériser ces deux paramètres. Les paramètres d'ajustement sont alors τ_K et β qui sont respectivement le temps de Kohlrausch et le facteur d'étirement. Le temps de vie moyen du polaron lié $\langle \tau \rangle_K$ peut s'en déduire par intégration de la cinétique de relaxation, et est donné par :

$$\langle \tau \rangle_K = \tau_K \Gamma(1 + 1/\beta), \quad (\text{II.17})$$

avec Γ la fonction d'Euler.

Le facteur d'étirement β est présenté dans la Fig. II.15 en fonction de l'inverse de la température. Cela est fait pour le cas où le désordre électrique est pris en compte et pour

le cas où il ne l'est pas. Selon les données rapportées dans la référence [53], $\Delta U = 0,25$ eV. Pour le CLN, on a typiquement $\delta U = 0,08$ eV $\sim \Delta U/3$. Dans la Fig. II.15, les traits continus représentent les résultats avec le désordre électrique et les traits interrompus représentent les résultats sans le désordre électrique. A basse température, β tend vers une limite légèrement inférieure à celle obtenue en l'absence de désordre, mais la différence s'estompe à haute température. Ainsi, on peut conclure que le désordre électrique a un effet mineur sur le comportement de β en fonction de la température.

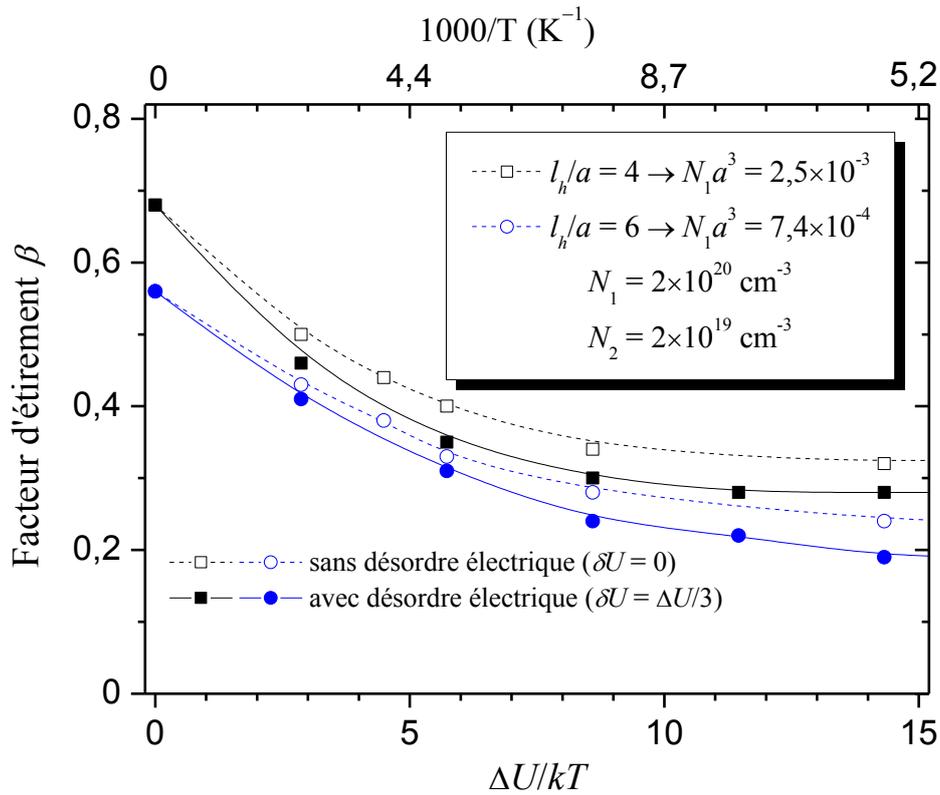


Fig. II.15 : Facteur d'étirement en fonction de l'inverse de la température avec et sans désordre électrique pour le CLN dopé fer ($N_1 = 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $N_2 = 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). δU est l'écart-type de la distribution statistique des barrières de sauts et $\Delta U = 0,25$ eV.

La dépendance du temps de vie du polaron lié en fonction de la température est également étudiée avec et sans le désordre électrique (Fig. II.16). Comme attendu, une seule rupture de pente se produit puisque la conversion est désactivée. L'énergie d'activation du temps de vie à haute température reste légèrement inférieure à U_{11} (barrière de saut) et celle à basse température pratiquement égale à U_{12} (barrière de

piégeage). La pente n'est pas affectée par le désordre électrique mais la température de transition (T_h) l'est. Comme il a été remarqué à partir de la Fig. II.7, T_h augmente avec la concentration de pièges Fe^{3+} (N_2), en revanche, le désordre électrique fait baisser cette température. Il faut noter que dans la Fig. II.16, le temps de vie est celui déduit à partir de l'équation (II.17) après ajustement par la loi de KWW. L'énergie d'activation correspondante est nécessairement plus grande que celle de τ_K , généralement mesurée dans les travaux expérimentaux [47,48,73]. Cela est dû à la dépendance de β en température (Fig. II.15)⁵. La Fig. II.16 montre une certaine similitude avec le comportement prévu dans la référence [77]. Toutefois, la température de transition T_h est ici extrinsèque (elle croît avec la concentration de pièges) et n'a rien avoir avec la température de transition intrinsèque qui est égale théoriquement à $\theta_D/2$, la moitié de la température de Debye [2]. La théorie de Holstein prévoit en effet l'existence d'un régime de transport cohérent (sans énergie d'activation) pour $T < \theta_D/2$, mais ce régime n'a pas été observé dans le LN, ni pour les polarons libres, comme en témoignent les mesures de conductivité de Faust et *col.* [71], ni *a fortiori* pour les polarons liés, dont les états électroniques ne peuvent en aucun cas former une bande (l'intégrale de saut $J(I_h)$ est inférieure à 1 meV et donc très inférieure à δU , désordre énergétique). Par conséquent, la faible énergie d'activation mesurée en absorption photo-induite à basse température ne peut en aucun cas être attribuée à un tel régime (voir Chapitre III section III. 4).

⁵ β augmente avec la température tandis que τ_K diminue, ce qui fait que $\langle \tau \rangle_K$ moyen diminue plus rapidement que τ_K selon l'équation (II.17).

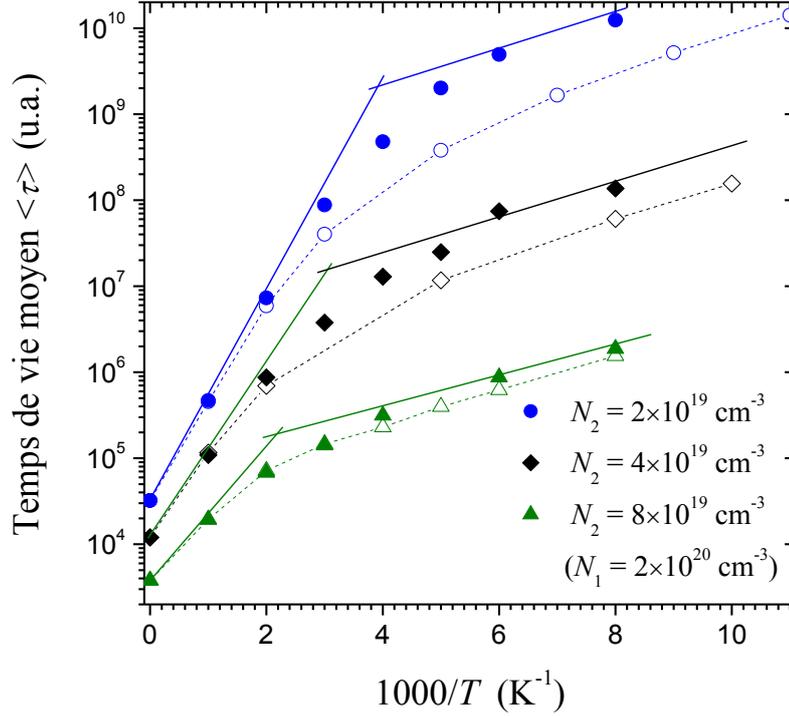


Fig. II.16 : Temps de vie du polaron lié en unité arbitraire (u.a) normalisé par rapport à $1/Z_{ij}$ (équation (II.6)), en fonction de la température pour différentes concentrations de pièges avec et sans désordre électrique (symboles pleins et symboles vides respectivement). N_2 est la concentration de pièges (Fe^{3+}). La valeur de l_h/a adoptée est de 6 ($N_1 a^3 = 7,4 \cdot 10^{-4}$). Les valeurs prises pour les barrières de saut et de piégeage sont $U_{11} = 0,29$ eV, $U_{12} = 0,04$ eV, et l'écart-type $\delta U \approx 0,08$ eV.

II. 3. 4 Diffusions et mobilités des polarons dans le LN

Notre modèle suppose la coexistence de polarons liés Nb_{Li}^{4+} et de polarons libres Nb_{Nb}^{4+} . Il va donc au-delà du modèle de Sturman et *col.* [65], qui ignorait les polarons libres. La photoconductivité étant proportionnelle au produit $\mu\tau$ (mobilité-temps de vie) du porteur (voir section I. 4. 3), il nous faut maintenant déterminer la mobilité d'entraînement μ de nos deux polarons. Ceci nécessite d'appliquer un champ électrique dans la boîte de simulation MC. Pour le polaron libre, dont la diffusion est en principe normale, μ (noté μ_F) est une caractéristique intrinsèque proportionnelle à la fréquence de saut et reliée au coefficient de diffusion D_F . En revanche, pour le polaron lié, la diffusion anormale mérite une attention particulière et une révision de l'équation d'Einstein.

II. 3. 4. 1 Diffusion et mobilité du polaron libre

Le polaron libre $\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$ est une espèce qui diffuse normalement sur le sous-réseau Nb_{Nb} régulier. La diffusion et la mobilité peuvent être étudiées indépendamment du piégeage. De ce fait, on ôte les pièges afin de suivre la particule dans sa marche au hasard pendant un temps qu'on définit d'une manière arbitraire. Le sous-réseau Nb est assimilé à un réseau cubique de pas $d_0 = 3,765 \text{ \AA}$. La fréquence de saut $W_{FF} = 6w_{00}$ (w_{00} déterminée à partir de l'équation (II.4) et 6 pour tenir compte des 6 Nb_{Nb} proches voisins) est thermiquement activée et vaut $1,56 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ à 300 K (valeur calculée avec les paramètres $E_F = 0,545 \text{ eV}$ et $J_0 = 35 \text{ meV}$).

La diffusion du polaron libre est étudiée en repérant à chaque instant t_i sa position par rapport à la position initiale (à $t = 0$). La Fig. II.17 montre le déplacement quadratique moyen $\langle r^2 \rangle$, qui caractérise le mouvement brownien en fonction du temps. Comme attendu dans le cas d'une particule qui diffuse sur un réseau ordonné, la diffusion est normale, c'est-à-dire que $\langle r^2 \rangle$ est proportionnel au temps de diffusion t .

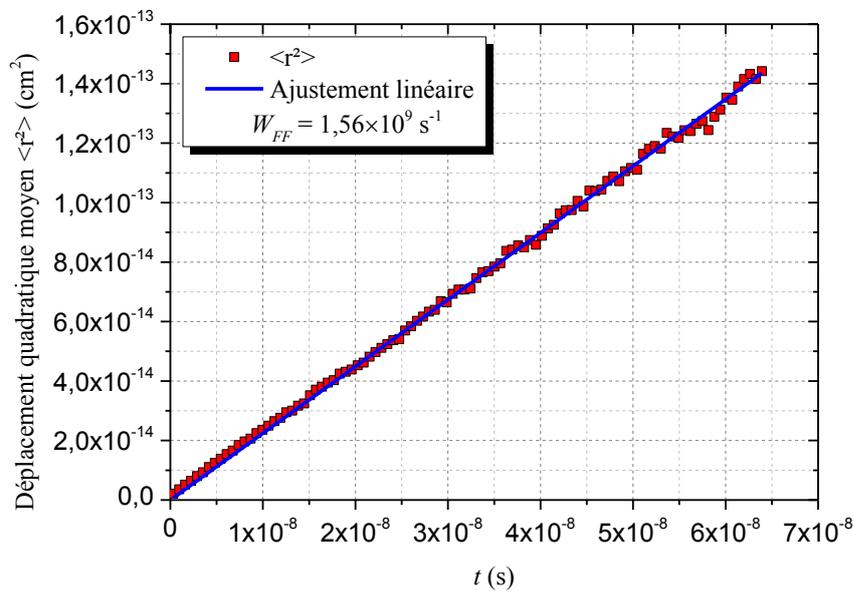


Fig. II.17 : Déplacement quadratique moyen du polaron libre en fonction du temps à température ambiante obtenu par simulations MC. W_{FF} est la fréquence de saut à température ambiante.

Dans ce cas, la relation théorique qui lie le déplacement quadratique moyen au temps de diffusion est donnée par $\langle r^2 \rangle = 6D_F t$, avec D_F le coefficient de diffusion tel que

$D_F = d_0^2 W_{FF}/6$. Cette relation a été vérifiée (pente de la droite dans la Fig. II.17) et le coefficient de diffusion du polaron libre à la température ambiante ($T = 300$ K) est égal à $3,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

La mobilité peut être étudiée en introduisant un champ électrique dans la boîte MC selon une direction donnée et suivre le déplacement moyen. Comme montré dans la Fig. II.18, la distribution statistique des distances de diffusion en l'absence du champ électrique est une fonction gaussienne centrée à zéro. Le champ électrique appliqué déplace cette gaussienne selon sa direction.

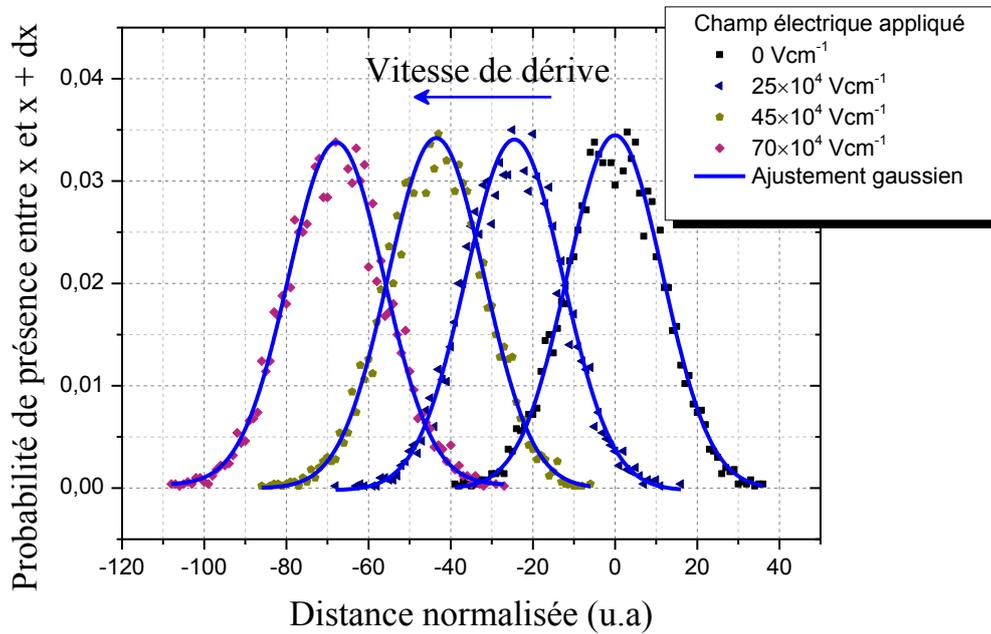


Fig. II.18 : Distribution statistique des distances de diffusion (en u.a = d_0) en fonction du champ électrique appliqué.

La Fig. II.19 montre la vitesse de ce déplacement en fonction du champ appliqué. Ainsi, la mobilité d'entraînement μ_F du polaron libre, définie par le rapport entre la vitesse moyenne de déplacement et le champ électrique ($\mu = v/E$) est déduite. On trouve $\mu_F = 1,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 300 K. Comme la diffusion est normale (La Fig. II.17), théoriquement la mobilité est liée au coefficient de diffusion par la relation d'Einstein [84], $D/\mu = kT/e$ qui est ainsi vérifiée.

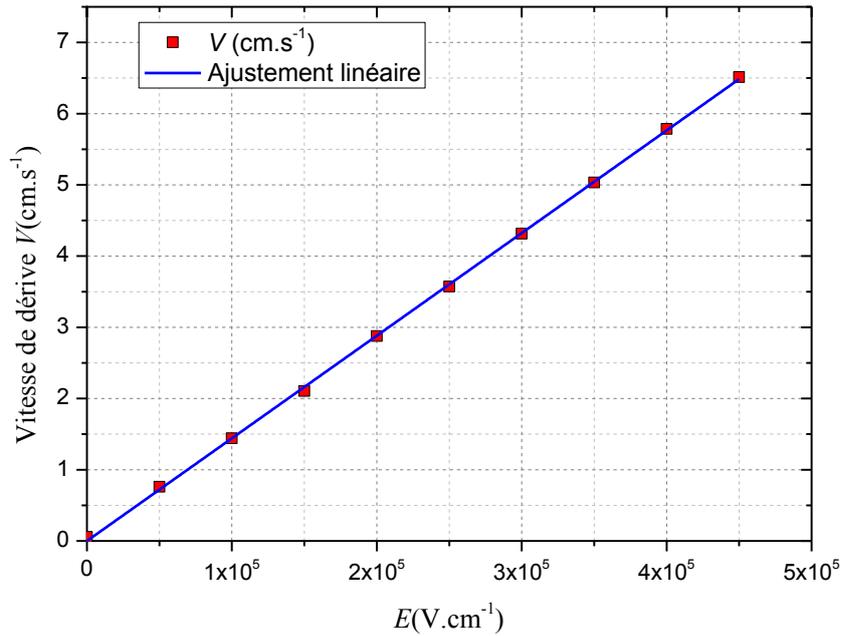


Fig. II.19 : Vitesse de dérive du polaron libre en fonction du champ électrique appliqué dans la boîte MC à la température ambiante (300 K).

II. 3. 4. 2 Diffusion et mobilité du polaron lié

Dans le cas du polaron lié Nb_{Li}^{4+} , la particule diffuse sur le sous-réseau désordonné formé par les antisites Nb_{Li} . Comme dans le cas précédent, les pièges sont ôtés et la fréquence de saut est déterminée par l'équation (II.4). Toutefois, dans ce cas, la distance de saut n'est pas une constante. Elle est déterminée à chaque saut vers le site élu selon la technique expliquée dans la section II. 3. 2. L'antisite de départ (à $t = 0$) est tiré au sort.

On a étudié simultanément, par simulation MC, la distance quadratique moyenne de diffusion $\langle R^2 \rangle$ et la distance moyenne de dérive $\langle z \rangle$ sous champ électrique à température ambiante, en fonction du temps pour plusieurs concentrations d'antisites. On définit l'unité de temps (u.t) comme étant le temps d'attente sur un antisite avant qu'un polaron lié effectue un saut vers un antisite situé à la distance la plus probable l_h ($l_h = 2\pi N_1^{-1/3}$, N_1 : la concentration d'antisites). L'unité de temps est calculée à partir de l'équation (II.4).

La Fig. II.20 montre l'évolution de la distance quadratique moyenne de diffusion $\langle R^2 \rangle$ en fonction du temps pour différentes concentrations réduites d'antisites ($N_1 a^3$ avec a le paramètre orbital).

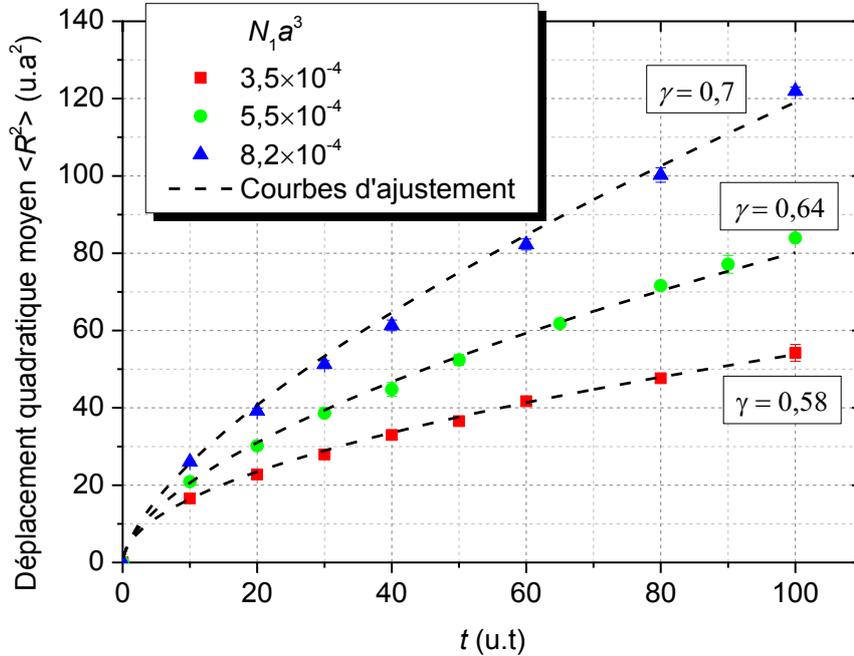


Fig. II.20 : Déplacement quadratique moyen du polaron lié (en $u.a^2 = d_0^2$) en fonction du temps ($u.t = \tau_h = 1/w_{11}(l_h)$) pour différentes concentrations réduites d'antisites ($N_1 a^3$ avec N_1 la concentration d'antisites et a le paramètre orbital). Les lignes interrompues sont les courbes d'ajustement en t^γ .

A l'évidence, la diffusion est anormale et nous avons un régime sub-diffusif, caractérisé par une loi de la forme $\langle R^2 \rangle = At^\gamma$ avec $\gamma < 1$, qui résulte en général d'une surpondération des temps de saut longs dans la distribution [85]. C'est bien le cas ici puisque le temps de saut croît exponentiellement avec la distance (la moyenne statistique des temps de saut vers le site premier voisin est infinie). Le caractère sub-linéaire de la courbe de diffusion dépend de la concentration d'antisites. Quand cette dernière augmente, l'exposant γ augmente. A faible concentration d'antisites, la particule s'égaré souvent dans des voies sans issue, la diffusion devient difficile d'où la forte sub-linéarité de la courbe de diffusion. En augmentant la concentration d'antisites, d'autres chemins pour le polaron sont créés ce qui lui permet de diffuser plus facilement. A très forte concentration, le réseau tend vers un réseau régulier et la diffusion tend vers une diffusion normale.

La Fig. II.21 montre l'évolution de la distance moyenne de dérive $\langle z \rangle$ sous champ électrique ($E = 1 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$) en fonction du temps pour plusieurs concentrations réduites d'antisites ($N_1 a^3$). Les courbes sur cette figure sont ajustées en t^γ avec le même exposant que précédemment. Les deux quantités $\langle R^2 \rangle$ et $\langle z \rangle$ sont donc proportionnelles.

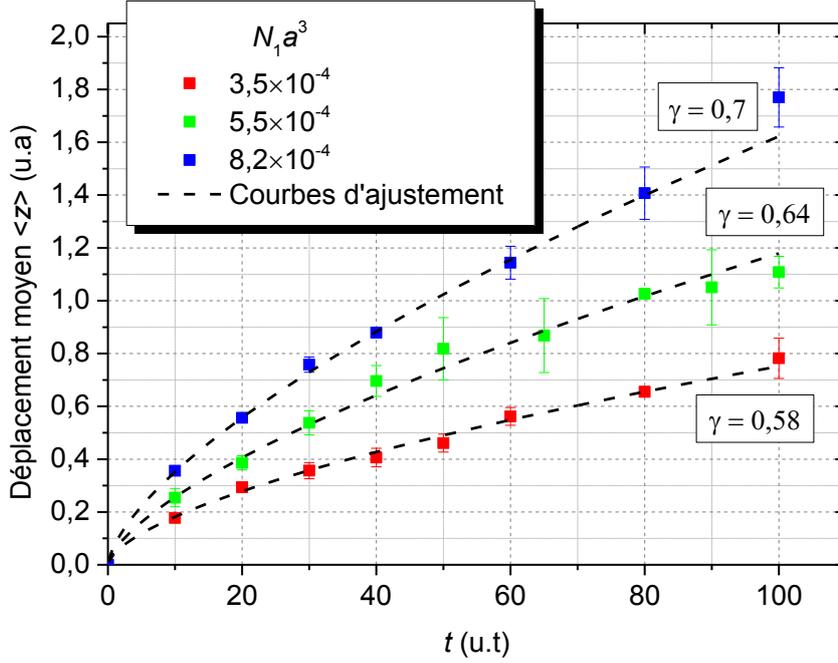


Fig. II.21 : Déplacement moyen (u.a = d_0) sous champ électrique ($E = 1 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$) en fonction du temps (u.t = $\tau_h = 1/w_{11}(l_h)$) pour différentes concentrations réduites d'antisites ($N_1 a^3$ avec N_1 la concentration d'antisites et a le paramètre orbital). Les lignes interrompues sont les courbes d'ajustement en t^γ .

Le coefficient de diffusion, $D = \langle R^2 \rangle / 6t$ dépendant du temps, la diffusion anormale interdit de définir une mobilité intrinsèque : $\mu = \langle z \rangle / Et$ dépend également du temps de vie et donc de la concentration de pièges. D'autres simulations MC ont montré que le rapport $\langle z \rangle / \langle R^2 \rangle$ est proportionnel à $qE/k_B T$ (T : température, k_B : constante de Boltzmann, q : charge élémentaire). Cela nous a permis de déduire pour le polaron lié, une relation d'Einstein modifiée :

$$\mu / D = 0,57 \times q / k_B T . \quad (\text{II.18})$$

Le facteur 0,57 vaudrait 1 pour un porteur diffusant normalement : $\mu/D = q/k_B T$ ou encore $\langle z \rangle / \langle R^2 \rangle = qE/6k_B T$.

Dans le CLN dopé fer à $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ (concentration usuelle), le temps de vie moyen des polaron liés est égal à $\sim 35 \text{ u.t} = 64 \text{ } \mu\text{s}$ à 300 K. D'après nos simulations ci-dessus, pour ce temps de vie moyen on aurait un coefficient de diffusion $D_p \sim 2,7 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ et une mobilité $\mu_p \sim 6 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ces deux valeurs sont très sensibles à la valeur du paramètre orbital a et à la valeur de l'énergie élastique E_1 . Il est à noter que cette étude n'est pas encore achevée et est en cours à l'heure actuelle. Une étude complète à propos de la diffusion et la mobilité du polaron lié sera publiée dans un deuxième temps.

II. 3. 5 Conclusion

Le premier résultat important de ce travail est que le temps de vie du polaron lié limité par les pièges profonds $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ ne peut pas suivre une simple loi d'Arrhenius. D'une manière générale, lorsque la simulation tient compte de tous les processus possibles sur la base du modèle de Holstein, trois régimes sont observables. Le piégeage direct prédomine à basse température, puis un régime de saut s'établit en augmentant la température. Les énergies d'activations de ces deux régimes sont très différentes et légèrement inférieures aux barrières de saut correspondantes. A haute température, un troisième régime apparaît, dans lequel le polaron diffuse à l'état libre ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$) d'une manière plus efficace qu'en sautant sur les antisites. C'est le régime dit de conversion, qui s'établit à une température plus basse si la concentration d'antisites est plus faible. La Fig. II.22 récapitule schématiquement les trois régimes par rapport à la température et montre comment leurs transitions sont influencées par les concentrations des pièges profonds $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$ et des antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. Quand T_c et T_h ne sont pas très différentes, comme dans le cas du LN quasi-stœchiométrique dopé fer (Fe :NSLN), le régime de saut peut disparaître. Ainsi, l'énergie d'activation du temps de vie des polarons liés devient beaucoup plus élevée que dans le cas du CLN. Cela est clairement mis en évidence par des expériences d'API. Ainsi, Berben et *col.* ont trouvé $E_a = 0,57 \text{ eV}$ dans le Fe :NSLN (49,7% mol en Li) et $E_a = 0,15 \text{ eV}$ dans le CLN dopé fer [47].

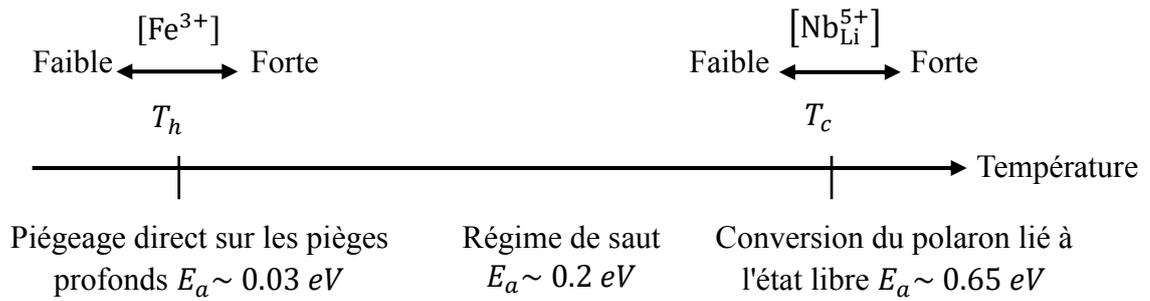


Fig. II.22 : Diagramme montrant la séquence des régimes de relaxation du polaron lié à température croissante.

Ce travail apporte également une nouvelle explication pour la dépendance en température du facteur d'étirement β . L'hypothèse du désordre électrique conjecturée par Sturman et *col.* [70] pour expliquer cette dépendance a été étudiée. Si les porteurs étaient nus, sans caractère polaronique, l'explication basée sur les potentiels aléatoires, proposée par Sturman, serait probablement la seule possible. Dans ce cas, les porteurs se déplacent en sautant à travers des potentiels aléatoires V de grand écart quadratique moyen δV . Un exemple illustrant ce cas est celui des électrons sautant sur les pièges superficiels dans le silicium à basse température [78]. Il n'y a alors pas de différence entre les barrières de saut et de piégeage, et donc les sites de piégeage n'ont pas une extension spatiale dans le réseau. Le cas du LN dopé fer est totalement différent : le couplage fort électron-phonon induit une large différence entre la barrière de saut et la barrière de piégeage, $(U_{ii} - U_{ij}) \equiv \Delta U$. L'effet de taille de piège (TSE) est alors dominant et se traduit, selon l'équation (II.9), par la dépendance en température du rayon de piégeage. Ce TSE mis en évidence dans la Fig. II.9 et la Fig. II.11 et schématiquement illustré dans la Fig. II.10, apparaît comme conséquence directe de la grande valeur de ΔU_{ij} ($> \delta U$, écart-type des potentiels aléatoires). Le TSE est donc une propriété générale des pièges polaroniques, qui joue un rôle largement prépondérant par rapport au désordre, dans le LN et probablement aussi dans d'autres oxydes, dès lors que la formation de petits polarons s'opère avec une énergie de déformation supérieure à 0,2 eV (une barrière de saut U supérieure à 0,1 eV).

Dans ce chapitre, on a étudié aussi la diffusion et la mobilité des deux espèces polaroniques, le polaron libre et le polaron lié. On a montré que la diffusion du polaron libre est normale et on a déterminé le coefficient de diffusion et la mobilité de ce porteur à température ambiante. Quant au polaron lié, on a montré que sa diffusion est

anormale. Une estimation de la valeur de sa mobilité dans le CLN à température ambiante a été obtenue. Cette étude, qui n'est pas encore achevée, nous a permis de déduire que la mobilité du polaron libre est largement supérieure à celle du polaron lié. Ceci représente un résultat essentiel dans l'étude du transport dans le LN dopé et non dopé.

II. 3. 6 Perspectives

L'hypothèse la plus restrictive de nos simulations Monte-Carlo est de supposer que l'électron dépiégé par l'excitation lumineuse se localise au hasard sur un antisite Nb_{Li} quelconque, sans aucune corrélation de position avec le piège dont il a été extrait. Autrement dit, l'effet dit de *corrélacion de site* (ECS), mis en évidence par les mesures d'absorption photo-induite (API) en régime pulsé [48] puis modélisé par Carnicero et *col.* [76], est ignoré dans nos simulations, qui ne peuvent donc reproduire les décroissances temporelles de l'API qu'à haute énergie de pulse. Corrélativement, notre modèle ne permet pas encore de prédire la valeur de l'efficacité de photo-génération (Φ) en régime continu, introduite comme facteur phénoménologique dans les expressions de la photoconductivité et du courant photovoltaïque.

Pour autant, l'effet de taille des pièges qui découle de notre modèle permet néanmoins de proposer une explication à ces deux phénomènes et de montrer qu'ils sont intimement liés. On sait que l'ECS en régime pulsé disparaît à forte densité de puissance, 160 MW/cm² selon la référence [48], ce qui se traduit par la stabilisation du temps de vie des polarons liés et du facteur d'étirement β de leur relaxation. Notons au passage que la variable pertinente pour l'ECS est la densité d'énergie de l'impulsion, en J/cm², plutôt que la densité de puissance crête usuellement portée en abscisse des courbes expérimentales (cette dernière étant pertinente en revanche pour les processus d'absorption non linéaire). Dans la référence [48], le laser utilisé avait une longueur d'onde de 532 nm et une durée d'impulsion de 2,5 ns mesurée à mi-hauteur ; ainsi la densité d'énergie marquant la disparition de l'ECS était d'environ 0.4 J/cm². La section efficace d'absorption S_p du polaron lié à 532 nm étant estimée à 4×10^{-18} cm² [46], cette valeur de la densité d'énergie correspondrait typiquement à $4h\nu/S_p$, ce qui signifierait que chaque polaron lié généré à partir d'un centre profond Fe^{2+} doit absorber en moyenne 3 ou 4 photons pour que la corrélation de position soit rompue. A la lumière de notre modèle, il paraît donc clair que l'absorption du premier photon par l'ion Fe^{2+}

génère initialement le polaron sur un antisite situé très à l'intérieur de la sphère de piégeage, donc à nettement moins de 20 Å de l'ion fer, si l'on en croit notre estimation du rayon de piégeage par l'équation (II.9) (à 293 K). L'ECS s'explique donc ainsi: à basse énergie, quasiment tous les polarons restent confinés dans leur sphère de piégeage, mais à mesure qu'augmente la densité d'énergie de l'impulsion laser, les photons absorbés secondairement par les polarons liés les éloignent de l'ion fer dont ils sont issus, ce qui accroît leur durée de vie, jusqu'à ce que celle-ci atteigne sa valeur limite correspondant à la décorrélation totale.

Notre modèle permet d'avancer deux prédictions concernant l'ECS en régime pulsé :

- 1- compte tenu du fait que le rayon de piégeage diminue avec la température T , la densité de puissance nécessaire pour rompre la corrélation doit elle aussi diminuer avec T ;
- 2- l'énergie d'activation du temps de vie des polarons liés à basse densité d'énergie (en régime de forte corrélation) doit être égale à $U_{12} \sim 0,04$ eV et ce, quelle que soit T .

Ces prédictions n'ont pas encore été testées. Leur validation expérimentale est inscrite au programme de notre collaboration avec l'Université d'Osnabrück. De plus, à basse densité d'énergie et basse température, le facteur d'étirement β de la relaxation quasi Kohlrausch de l'API devrait tendre vers une limite qui n'a pas été déterminée dans la référence [47]. Cette limite de β aux basses énergies doit refléter la largeur de la distribution statistique des distances de photo-excitation $Fe^{2+} \rightarrow Nb_{Li}^{5+}$, tandis que l'autre limite (haute énergie / basse température), $\beta = 0.15 \sim 0.20$ d'après les mesures comme d'après nos simulations, reflète comme on le sait la distribution statistique (purement géométrique) des distances au piège Fe le plus proche.

S'agissant du régime continu, l'existence d'une sphère de piégeage autour de chaque centre profond permet de comprendre la signification physique du facteur Φ . A basse intensité, le polaron lié engendré par un centre profond se formerait le plus souvent sur un antisite situé à l'intérieur de la sphère de piégeage. De ce fait, il serait très rapidement recapté par le centre profond qui lui a donné naissance, et ne participerait donc ni au courant photovoltaïque ni à la photoconduction. Cela pourrait expliquer la très faible valeur de la photoconductivité. La variation supralinéaire de celle-ci pourrait s'expliquer

en partie par une augmentation de Φ avec l'intensité lumineuse, à partir d'une intensité seuil qu'on peut estimer à $h\nu/\tau_c S_p$, avec τ_c le temps de vie des polarons corrélés, mesuré en régime pulsé à basse énergie. Enfin, la grande taille des pièges Fe^{3+} permet également de comprendre l'anomalie de la photoconductivité aux forts dopages, rapportée dans la référence [15] : le chevauchement des sphères de piégeage favoriserait le transfert photo-induit direct ou quasi direct d'un ion Fe^{2+} vers un ion Fe^{3+} , via un seul antisite voire aucun, accroissant de ce fait le facteur Φ de façon considérable.

On peut se demander dans quelle mesure l'environnement en antisites d'un ion fer influe sur son facteur d'efficacité individuel Φ_i à l'état donneur Fe^{2+} , et corrélativement sur son efficacité de piégeage en tant qu'accepteur Fe^{3+} . Cette question est abordée dans l'ANNEXE A. Si l'on veut déterminer la valeur de Φ par simulation numérique, il sera nécessaire d'introduire dans le modèle un paramètre supplémentaire : la distance moyenne de thermalisation $\langle d_{th} \rangle$ de l'électron. Ce paramètre est en principe peu dépendant de T , mais augmente probablement assez rapidement avec l'énergie de photon, au-delà de la résonance d'absorption optique M . On peut imaginer d'introduire le processus de photo-excitation primaire comme étape initiale de la boucle Monte-Carlo, en tirant au sort la distance de thermalisation d_{th} selon une certaine loi statistique et en plaçant un polaron libre à cette distance du centre donneur Fe^{2+} . On peut procéder de la même manière pour le processus de photo-excitation secondaire à partir du polaron lié NbLi^{4+} . De la sorte, il est envisageable de modéliser aussi bien l'ECS en régime pulsé que l'efficacité quantique en régime continu, avec seulement deux ou trois paramètres primaires supplémentaires, $\langle d_{th} \rangle_{20}$ pour le processus primaire, $\langle d_{th} \rangle_{10}$ pour le processus secondaire, et éventuellement l'écart-type δ (imposé si l'on adopte pour d_{th} une statistique de Poisson). On pourra ainsi mesurer l'efficacité individuelle Φ_i de chaque ion donneur, la distribution statistique de l'ensemble, et sa valeur moyenne Φ pondérée par les probabilités d'occupation p_i (qui dépendent elles aussi de l'environnement en antisites et que la simulation permet de déterminer). On s'attend à ce que Φ diminue en fonction du rapport $d_{12}(T)/\langle d_{th} \rangle_{20}$, et ce de manière d'autant plus abrupte que δ est petit (d_{12} désignant la distance de piégeage, donnée par l'équation (II.9)).

Pour conclure, l'apport de raffinements relativement simples à notre modèle pourrait lui permettre de décrire de manière quantitative des phénomènes extrêmement variés, tels que les variations des effets photo-induits en fonction de T et de λ en régime

continu, ou en fonction de la densité d'énergie des impulsions en régime nanoseconde, ou encore l'anomalie de la photoconductivité aux forts dopages, autant de phénomènes qui échappent totalement aux modèles actuels.

Chapitre III. ETUDE EXPERIMENTALE DES EFFETS PHOTO-INDUITS

III. 1 Introduction

Ce chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pendant cette thèse pour étudier les phénomènes photo-induits dans le LN. Certaines ont été développées au laboratoire MOPS et d'autres dans les laboratoires partenaires. Les expériences mises en œuvre visent d'une part à tester notre modèle de transport, essentiellement dans le CLN, d'autre part à éclaircir certains points concernant l'effet photoréfractif et la photoconductivité dans le LN non congruent. Toutes les études expérimentales ont été réalisées non pas dans une approche exploratrice mais dans le but de tester notre modèle théorique présenté dans le Chapitre II. Les échantillons et les conditions expérimentales ont été choisis autant que possible en adéquation avec les conditions de validité du modèle.

En premier lieu dans ce chapitre on présente les techniques usuelles de caractérisation utilisées au laboratoire et leurs résultats, puis les études expérimentales plus spécifiques qui ont été développées, leurs objectifs et leur degré d'adaptation pour atteindre ces objectifs. Ensuite, les techniques qui ont été développées *via* des collaborations et les résultats obtenus seront présentés et interprétés dans le cadre de notre modèle de transport. D'anciennes observations expérimentales déjà publiées [66], nos résultats expérimentaux récents et notre modèle théorique conduisent à mettre en question les paramètres énergétiques du polaron lié estimés par Schirmer et *col.* [53]. Ce point particulier sera détaillé et argumenté.

III. 2 Caractérisation du LN

Deux techniques de caractérisation ont été utilisées afin de quantifier le taux de réduction chimique $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$ d'une part et la quantité des défauts intrinsèques Nb_{Li}^{5+}

d'autre part. Il s'agit de techniques éprouvées et documentées [63,86]. Un spectrophotomètre d'absorption UV-visible-NIR (Perkin Elmer LAMBDA 900) a été utilisé pour déterminer la concentration Fe^{2+} . Un spectromètre Raman (LabRam HR EVOLUTION de Horiba Jobin-Yvon) a été utilisé pour quantifier les défauts intrinsèques. Le spectromètre Raman est équipé de filtre Notch, caméra CCD et d'un microscope confocal. Les mesures sont effectuées en rétrodiffusion, avec un même objectif servant à focaliser le faisceau d'excitation et à collecter la lumière diffusée.

III. 2. 1 Dosage des ions Fe^{2+}

On mesure avec le spectrophotomètre d'absorption UV-visible-NIR la transmittance d'un échantillon dopé. Afin d'éliminer les réflexions de Fresnel, les absorptions internes et l'absorption liée au fer natif, on normalise le spectre par rapport à la transmittance mesurée dans un échantillon non dopé de même épaisseur. Ainsi, l'absorbance A_{Fe} , liée aux dopants, s'écrit [86] :

$$A_{Fe} = -\log_{10}\left(\frac{T_d}{T_u}\right) \approx -\log_{10}\left(\frac{t_d^2}{t_u^2}\right) + (A_{id} - A_{iu}), \quad (\text{III.1})$$

avec T_d la transmittance de l'échantillon dopé, T_u la transmittance de l'échantillon non dopé (référence), t_d le coefficient de transmission de Fresnel de l'échantillon dopé et t_u celui de l'échantillon non dopé. A_{id} et A_{iu} sont respectivement les absorbances internes des échantillons dopé et non dopé. En toute rigueur, le dopage fer peut changer l'indice de réfraction et ainsi le coefficient de transmission, mais l'effet est réputé faible : quand bien même le dopage introduirait une forte variation de l'indice de réfraction ; 5×10^{-2} , il en résulterait une variation du coefficient de transmission donnant un facteur $-\log(t_d^2/t_u^2) \approx 0,007$ ce qui est plus faible que l'erreur de mesure. On peut donc négliger cet effet et l'équation (I.1) s'écrit alors :

$$A_{Fe} = -\log_{10}\left(\frac{T_d}{T_u}\right) \approx (A_{id} - A_{iu}). \quad (\text{III.2})$$

La Fig. III.1 montre la transmittance d'un CLN non dopé, c'est le spectre de normalisation qu'on utilise comme référence. La bande d'absorption des ions Fe^{3+} se trouve dans l'UV non loin du front d'absorption intrinsèque du LN (< 350 nm), ce qui rend difficile leur dosage par méthode spectroscopique. En revanche, la bande

d'absorption des ions Fe^{2+} , centrée à $\sim 488 \text{ nm}$, est très utilisable. Dans le spectre d'absorption d'un LN dopé fer, on ne voit que la bande d'absorption des ions Fe^{2+} . En connaissant la concentration de fer totale dans l'échantillon, on peut remonter par différence à la concentration de Fe^{3+} et au taux de réduction chimique $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$.

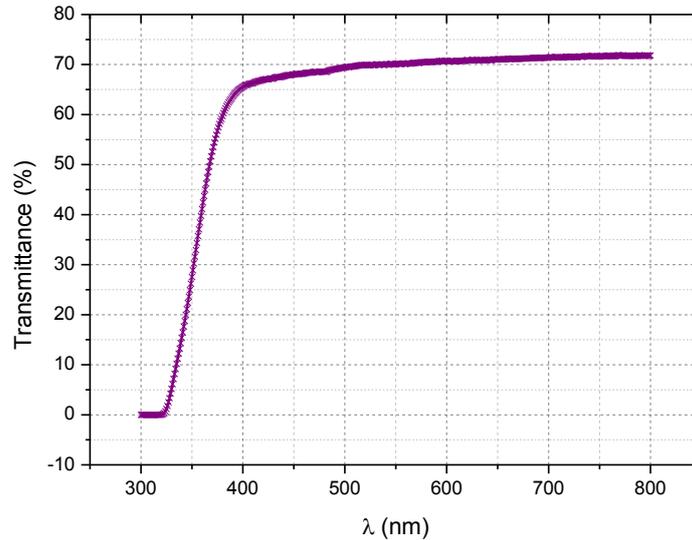


Fig. III.1 : Transmittance d'un CLN non dopé entre 300 et 800 nm.

La quantité de fer totale dans le cristal est connue depuis l'étape de la croissance et donnée en pourcentage massique (%wt). Quatre échantillons LN dopé à 0,06 %wt ont été mesurés. Il faut d'abord convertir le pourcentage massique en pourcentage molaire ce qui fait pour 0,06 %wt une quantité de 0,16 %mol. La conversion du %mol en cm^{-3} par rapport à la molécule LiNbO_3 est donnée par la correspondance, $1 \text{ \%mol}_{\text{Fe}} = 1,88 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ainsi, 0,06 %wt de Fe correspond à $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

A partir de l'absorbance A , nous pouvons calculer le coefficient d'absorption α tel que $\alpha = A/L$ avec L est la longueur du cristal. A la longueur d'onde 488 nm, la section efficace d'absorption des ions Fe^{2+} est de $5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$, par conséquent on peut déduire la concentration de Fe^{2+} dans le cristal. La Fig. III.2 montre les spectres d'absorption des quatre échantillons dopés 0,06 %wt en fonction de la longueur d'onde. Les taux de réduction chimique déduits sont $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}] = 0,020, 0,026, 0,030$ et $0,040$.

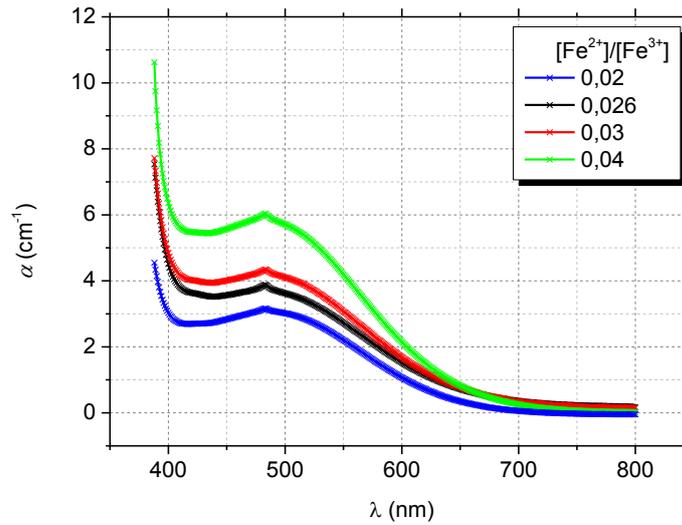


Fig. III.2 : Coefficient d'absorption des échantillons LN dopés 0,06 %wt de Fe pour plusieurs taux de réduction chimique.

III. 2. 2 Dosage des antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$

Les taux X_m ($\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$) dans le bain de croissance) de ces quatre échantillons sont différents. On peut déterminer à partir du spectre Raman, en rétrodiffusion, les taux X_c correspondant ($\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Nb}_2\text{O}_5)$) dans le cristal) [87]. La Fig. III.3 montre le spectre Raman du LN en rétrodiffusion dans la configuration Y(ZZ)Y (X, Y et Z sont les directions des axes cristallographiques du LN). Selon le Tableau I.4, les modes apparents sont les modes $A_1(\text{TO})$. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande $A_1\text{TO}_1$ décroît linéairement en fonction de X_c [63] (voir Fig. I.24). Ainsi, on peut déterminer les compositions X_c de nos échantillons.

La bande $A_1(\text{TO}_1)$ centrée à 254 cm^{-1} est ajustée avec une fonction lorentzienne. La Fig. III.3 montre que cette bande est voisine de deux autres bandes situées à 275 et 332 cm^{-1} . Il est donc judicieux d'ajuster les trois bandes, pour chaque échantillon, afin de décorrélérer la bande $A_1(\text{TO}_1)$ des deux autres bandes. Les largeurs à mi-hauteurs des bandes $A_1(\text{TO}_1)$ pour chaque échantillon sont ensuite déduites. En comparant nos résultats avec les données de la référence [63] on peut déduire les taux X_c . Le Tableau III.1 résume les résultats trouvés pour les quatre échantillons.

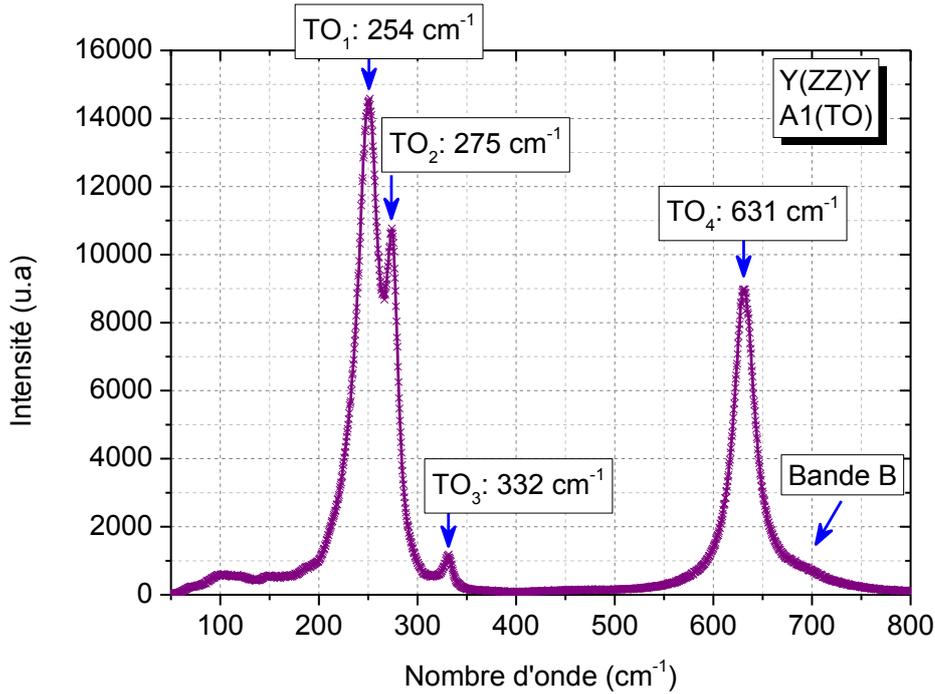


Fig. III.3 : Spectre Raman du LN congruent à température ambiante en rétrodiffusion.

Code	Fe (cm ⁻³)	Fe ²⁺ (cm ⁻³)	Fe ³⁺ (cm ⁻³)	[Fe ²⁺]/[Fe ³⁺]	FWHM (cm ⁻¹)	X _c (%mol)
001	3×10 ¹⁹	7,52×10 ¹⁷	2,91×10 ¹⁹	0,026	27,4	48,8
010		8,49×10 ¹⁷	2,9×10 ¹⁹	0,030	28,6	48,7
011		1,18×10 ¹⁸	2,87×10 ¹⁹	0,040	25,2	49,1
100		6,2×10 ¹⁷	2,92×10 ¹⁹	0,020	20,3	49,6

Tableau III.1 : Résumé des résultats de caractérisation des échantillons LN.

FWHM : largeur à mi-hauteur de la bande A1TO₁ qui décroît linéairement en fonction de X_c. La correspondance entre X_c et FWHM a été étalonnée dans la référence [63].

III. 3 Mesures des effets photo-induits

Il est établi que dans le LN non dopé, la diminution de la concentration d'antisites [Nb_{Li}] provoque une variation de l'effet photoréfractif, positive à intensité basse ou modérée (< 10³ kWcm⁻²), négative à haute intensité [88]. Dans le LN dopé fer, les choses paraissent moins claires. Les résultats expérimentaux sont absents et les dépendances de l'effet photoréfractif et de la photoconductivité en fonction des diverses

concentrations ($[Fe^{2+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[Nb_{Li}^{5+}]$) dans le LN non congruent ne sont pas encore clairement établies. Nous avons entrepris de les étudier, à température ambiante et à basse température, pour diverses concentrations d'antisites, à concentration de $[Fe^{3+}]$ constante, par diverses techniques.

III. 3. 1 Mesures des effets photo-induits par une technique SENARMONT pompe-sonde

Dans un cristal biréfringent, une onde polarisée à 45° des axes subit un changement de polarisation et ressort en général elliptique. L'ellipticité dépend de la différence de marche entre les deux composantes de la polarisation. Cette différence de marche peut être mesurée par compensation avec un montage appelé SENARMONT. Puisque notre étude a pour but de mesurer les effets photo-induits dans le LN dopé fer (effet photoréfractif et photoconductivité), un laser pompe (argon) a été ajouté au montage SENARMONT de base afin que la différence de marche soit photo-induite.

III. 3. 1. 1 Montage expérimental

Ce montage a été développé dans le but de mesurer la variation du déphasage photo-induit au cours du temps afin de suivre la dynamique de l'effet photoréfractif et mesurer la valeur de saturation de la variation d'indice.

Le montage SENARMONT de base contient deux polariseurs, une lame quart-onde et un cristal biréfringent. L'axe de référence du cristal est orienté selon la direction z. C'est la direction d'une ligne neutre du cristal. On oriente les axes du polariseur et de la lame quart-onde d'un angle $\pi/4$ par rapport à l'axe de référence, et l'axe de l'analyseur d'un angle β variable. On peut démontrer facilement à partir de l'équation matricielle de transformation de Jones [89,90] que l'intensité transmise normalisée (fonction de transfert) s'écrit :

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} [1 - \sin(\Delta\Theta - 2\beta)], \quad (\text{III.3})$$

où I_0 et I sont les intensités à l'entrée et à la sortie du dispositif respectivement, et $\Delta\Theta$ est le déphasage induit par le cristal. Une variation de $\Delta\Theta$ due à une variation de mesurande peut être compensée par une variation de β .

Deux lasers ont été utilisés, un laser sonde He-Ne 633 nm et un laser pompe argon 514 nm. La Fig. III.4 et la Fig. III.5 montrent le schéma de principe et le banc de mesure du montage SENARMONT pompe-sonde utilisé. La lame demi-onde placée entre le laser 633 nm et le polariseur sert d'atténuateur, pour limiter les perturbations dues à la sonde. Le polariseur (P), l'analyseur (A) et la lame quart-onde ($\lambda/4$) sont les composants du montage SENARMONT de base expliqué ci-dessus. Le cristal de LN est installé à l'intérieur d'un cryostat, utilisé pour faire des mesures à basse température et jusqu'à l'ambiante.

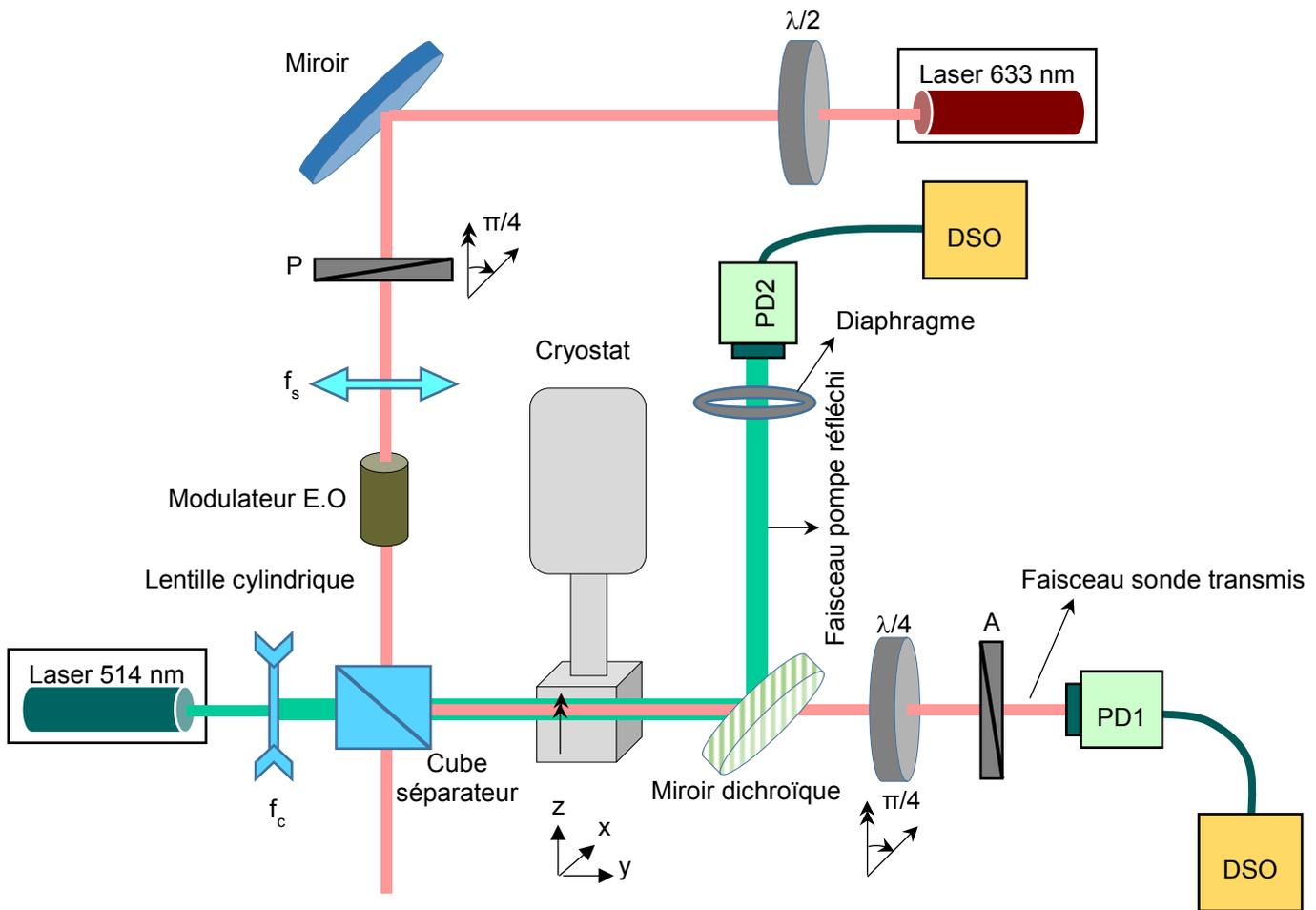


Fig. III.4 : Schéma du montage expérimental SENARMONT pompe-sonde. $\lambda/2$: lame demi-onde, P : polariseur orienté à 45° par rapport à l'axe optique du LN, f_s : lentille sphérique de focale 500 mm, f_c : lentille cylindrique de focale 100 mm, $\lambda/4$: lame quart-onde orienté à 45° par rapport à l'axe optique du LN, A : analyseur, PD1 et PD2 ce sont des photodiodes, DSO sont des oscilloscopes. L'axe Z du cristal coïncide avec la direction z du repère absolu.

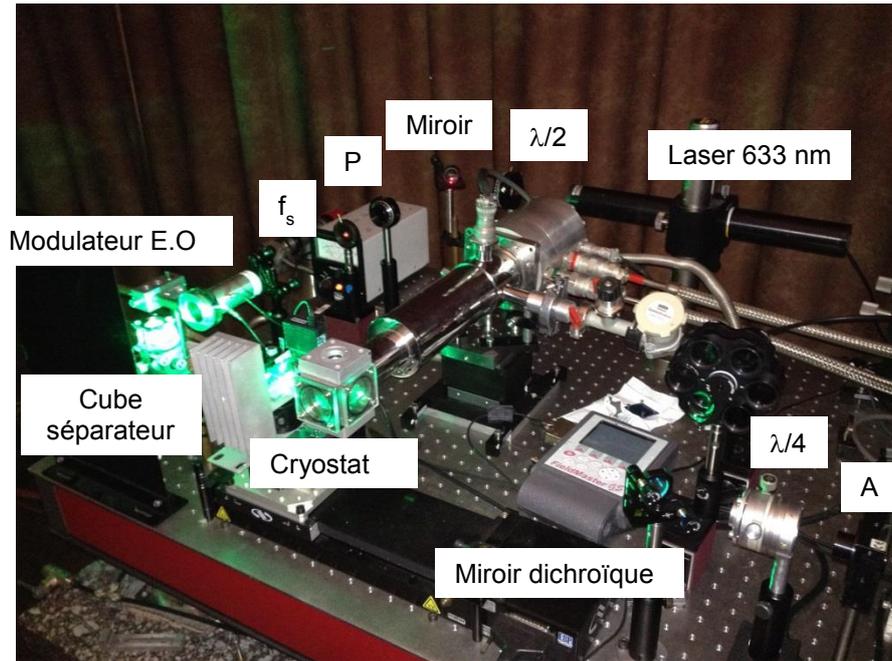


Fig. III.5 : Banc de mesure SENARMONT pompe-sonde, réalisé selon le schéma de principe de la Fig. III.4.

Pour baisser la température, le cryostat fait circuler l'hélium. Pour éviter la condensation à basse température, une pompe à diffusion est utilisée pour faire un vide de l'ordre de 10^{-5} mbar. La variation d'indice est induite par le laser argon 514 nm. Le faisceau rouge (633 nm) est aligné en copropagation avec le faisceau vert (514 nm). Ainsi le faisceau rouge peut sonder la partie du cristal illuminée par le faisceau vert. Une lentille sphérique f_s de grande focale ($f = 500$ mm) est utilisée pour focaliser légèrement la sonde. Une lentille cylindrique divergente f_c de focale 100 mm est utilisée pour élargir le faisceau pompe dans la direction de l'axe X du cristal et produire une image sur celui-ci comme montré dans la Fig. III.6 :

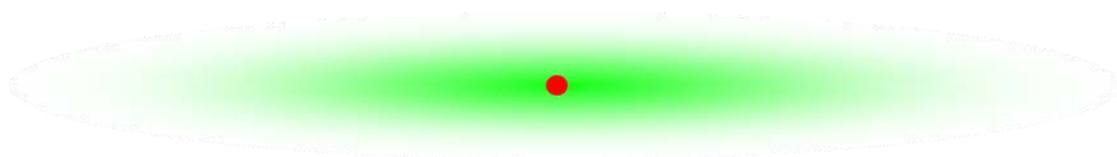


Fig. III.6 : Les formes des faisceaux rouge et vert dans le cristal (couleurs respectées). Vue suivant l'axe Y du cristal.

Cela engendre un champ de charge d'espace vertical quasi-uniforme dans la zone illuminé. En outre, si le faisceau rouge est bien centré, l'intensité du faisceau vert est quasi-uniforme dans la région traversée par le faisceau rouge. Cette mise en forme du faisceau pourrait nous donner une constante de temps τ unique permettant de déduire

une valeur fiable de la photoconductivité. Nos mesures sont effectuées à une intensité de la pompe constante égale à $\sim 8 \text{ kWm}^{-2}$ mesurée sur la face d'entrée du cristal, au centre du faisceau.

Un miroir dichroïque est utilisé pour réfléchir à 45° le faisceau vert, et ainsi séparer à la sortie du cristal le faisceau rouge et le faisceau vert. Deux photodiodes PD1 et PD2 sont utilisées pour mesurer séparément les deux faisceaux rouge et vert respectivement. Ce dernier est mesuré à travers un diaphragme. La biréfringence photo-induite est donc mesurée en laissant le point de fonctionnement se déplacer sur la fonction de transfert. Un modulateur électro-optique (modulateur E.O) est ajouté sur le trajet de la sonde pour repérer ce point de fonctionnement. Le modulateur fonctionne selon la configuration expliquée dans la section I. 3. 3. 1. 2. Au passage de la lumière dans le modulateur, la polarisation est légèrement modulée à la fréquence ω qui est la fréquence du champ électrique appliqué. Le point de fonctionnement est détecté grâce à la fréquence de modulation à la sortie du dispositif. Si la fréquence de sortie est égale à ω , le point de fonctionnement est situé sur la partie linéaire de la fonction de transfert ; si la fréquence est dédoublée, le point de fonctionnement est situé sur un maximum ou un minimum de la fonction de transfert. Ce principe, largement utilisé pour les mesures en dynamique des coefficients électro-optiques, est expliqué dans plusieurs thèses et publications telles que les références [91,92] ou les références qui s'y trouvent.

Les directions des axes cristallographiques X, Y et Z coïncident respectivement avec les directions du repère absolu x, y et z de la Fig. III.4. Les deux faisceaux se propagent selon l'axe Y du cristal et la composante dominante du champ de charge d'espace est selon l'axe Z. Ainsi, on peut déduire le champ de charge d'espace et la photoconductivité. D'après l'équation (I.24), le déphasage photo-induit dépendant du temps est donné par :

$$\Delta\Theta(t) = -\frac{\pi}{\lambda} L n_e^3 \left(r_{33} - \left(\frac{n_o}{n_e} \right)^3 r_{13} \right) E_{sc}(t). \quad (\text{III.4})$$

A $t = 0$, (juste avant d'allumer le laser pompe), l'angle β est choisi afin que le point de fonctionnement soit sur un minimum de la fonction de transfert (intensité transmise minimale). Ce minimum est détecté grâce au point de doublement de fréquence. L'évolution du déphasage en fonction du temps peut être ajustée par une mono-

exponentielle et la constante de temps peut être assimilée au temps de Maxwell τ_M (Chapitre I, section I. 4. 4. 2) ce qui nous permet de déduire la photoconductivité σ_{ph} (équation (I.48)). A la saturation, l'amplitude du déphasage ($\Delta\Theta_s$) nous permet de déduire le champ de charge d'espace E_{sc} . De cette valeur est déduite la variation d'indice de réfraction photo-induite Δn à partir de l'équation (I.23).

III. 3. 1. 2 Résultats et discussion

On commence par mesurer les effets photo-induits dans le cristal portant le code (010) selon le Tableau III.1. La longueur de ce cristal selon la direction de propagation Y est de 2,1 mm. Dans la Fig. III.7, les figures (a) et (c) montrent les variations des intensités transmises normalisées en fonction du temps, et les figures (b) et (d) montrent les variations des déphasages photo-induits $\Delta\Theta$, également en fonction du temps, pour deux températures différentes $T = 250$ K et $T = 300$ K. Le déphasage $\Delta\Theta$ est déduit à partir de l'intensité transmise normalisée (équation (III.3)) ; les minimums de cette dernière correspondant à $\Delta\Theta = 2n\pi$ avec $n = 0, 1, 2, \dots$, et les maximums correspondant à $\Delta\Theta = (2n+1)\pi$. De $\Delta\Theta$ on déduit facilement le champ de charge E_{sc} par l'équation (III.4).

Le Tableau III.2 présente les résultats obtenus par cette technique pour deux températures. En dessous de l'ambiante, on remarque que la photoconductivité diminue et le champ de charge d'espace augmente comme attendu. Toutefois, cette technique souffre de problèmes liés à l'effet photoréfractif lui-même qui diminue la stabilité de la mesure. En effet, la Fig. III.7 montre que le contraste donné par l'équation ci-dessous :

$$\gamma = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (\text{III.5})$$

avec I_{\max} et I_{\min} les intensités maximale et minimale enregistrées à la sortie du dispositif respectivement, est inférieur à 1. Cela peut être modélisé en introduisant ce facteur dans l'équation (III.3) qui devient alors :

$$T = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{2} [1 - \gamma \sin(\Delta\Theta - 2\beta)]. \quad (\text{III.6})$$

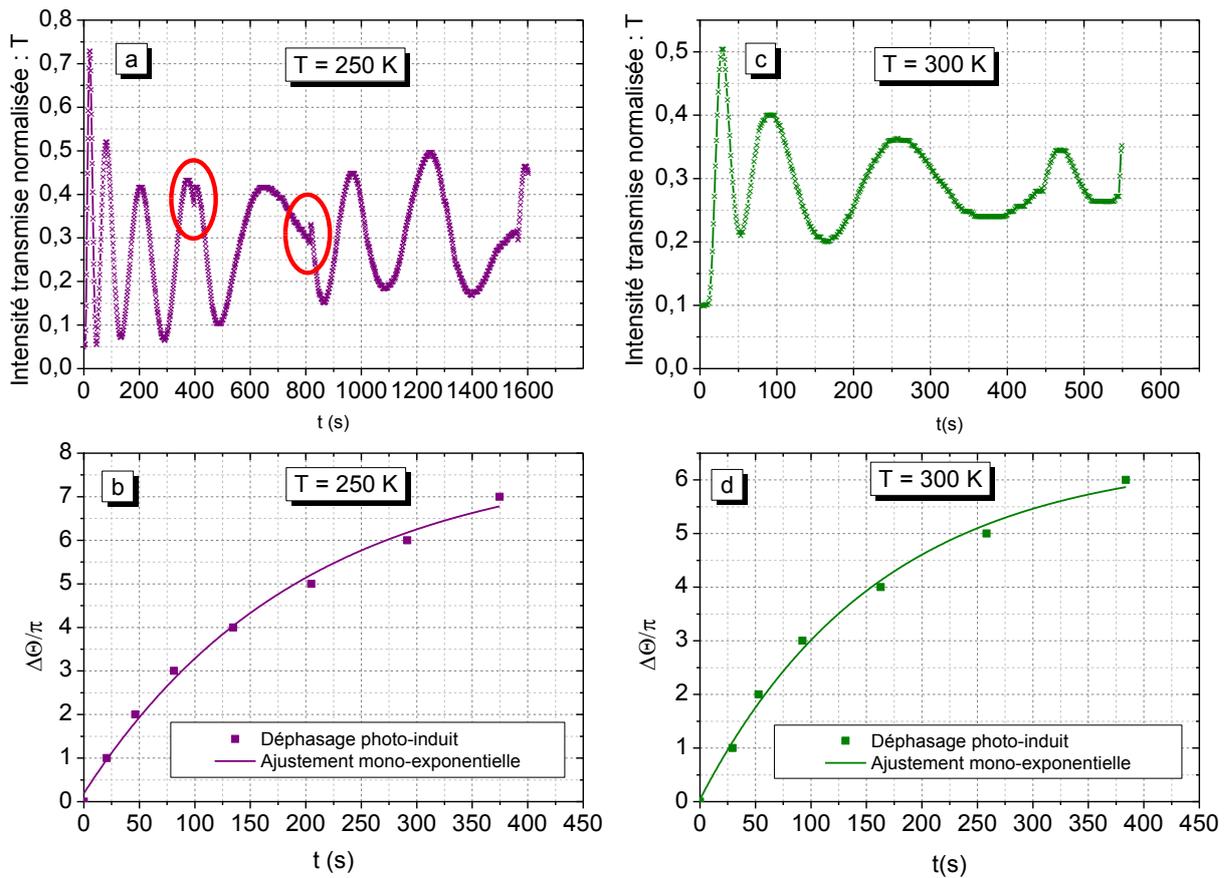


Fig. III.7 : Les figures (a) et (c) représentent les variations des intensités transmises normalisées pour deux températures 250 et 300 K en fonction du temps. Les figures (c) et (d) représentent les variations des déphasages photo-induits en fonction du temps. Les courbes sur les figures (b) et (d) sont déduites à partir des courbes sur les figures (a) et (c) respectivement. Les transitions abruptes encerclées sont discutées dans le texte.

T (K)	$\Delta\Theta_s$ (rad)	E_{sc} (Vm^{-1})	Δn	τ_M (s)	σ_{ph} ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)
250	24,9	$1,11 \times 10^7$	$1,19 \times 10^{-3}$	195	$1,6 \times 10^{-12}$
300	20,3	$9,04 \times 10^6$	$9,74 \times 10^{-4}$	161	$1,92 \times 10^{-12}$

Tableau III.2 : Résultats obtenus, à partir de la Fig. III.7, par la technique de mesure SENARMONT pompe-sonde pour deux températures. Le code de l'échantillon utilisé est (010) selon le Tableau III.1.

On remarque que le contraste se dégrade au cours du temps. Cet effet est dû à la défocalisation du laser pompe dans le cristal. La Fig. III.8 montre la diminution de la puissance du faisceau pompe mesurée à travers un diaphragme. Cette variation peut affecter la distribution d'intensité du faisceau pompe, qui devient non-homogène, dans le cristal et donc la dynamique de variation du faisceau sonde ne peut plus être

caractérisée par un temps unique. A 300 K, la photoconductivité mesurée ($1,92 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) est légèrement en dessous de celle attendue ($2,4 \times 10^{-12} \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$) d'après les références [15,62]. Cette différence est probablement due à la variation de la distribution d'intensité du faisceau pompe dans le cristal.

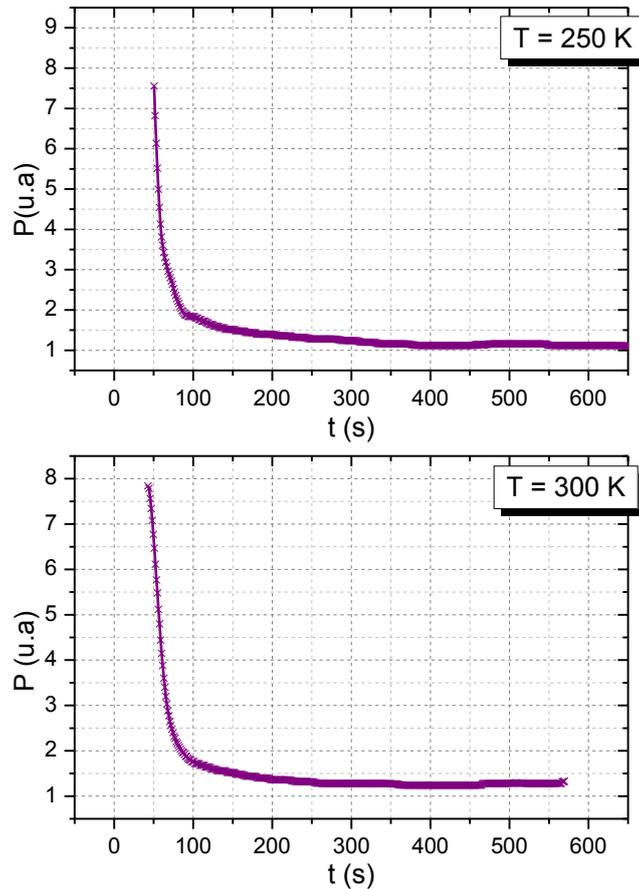


Fig. III.8 : Puissance du faisceau vert (514 nm) mesurée en unité arbitraire (u.a) sur la photodiode PD2 à travers un diaphragme (Fig. III.4) en fonction du temps.

Par ailleurs, on remarque dans la Fig. III.7.(a) des transitions abruptes de l'intensité transmise (partie de la courbe entourée par un cercle rouge). Ces transitions sont dues à des décharges électriques de surface. La valeur du champ de charge d'espace mesurée ($9,04 \times 10^6 \text{ Vm}^{-1}$) à 300 K est environ deux fois plus faible que celle obtenues dans la référence [69]. Cette différence est probablement due aux transitions abruptes qui diminuent la valeur du champ de charge d'espace.

III. 3. 1. 3 Conclusion

Cette technique nous a permis de mesurer les effets photo-induits dans le LN dopé fer et les résultats obtenus sont de même ordre de grandeur que ceux attendus d'après les données disponibles [15,62,69]. Malheureusement, nous n'avons pas pu aller plus loin et mesurer les effets photo-induits pour d'autres températures et d'autres échantillons à cause d'une panne du cryostat. Par ailleurs, la défocalisation du laser pompe, la chute du contraste et les décharges électriques sont des facteurs qui faussent en partie nos mesures. Ainsi, ce montage est probablement plus adapté pour mesurer les effets photo-induits dans le LN non dopé où le champ de charge d'espace est beaucoup plus faible.

III. 3. 2 Mesures des effets photo-induits par enregistrement holographique

L'inscription d'un réseau d'indice induit la diffraction de la lumière. Si l'on se place dans les conditions de Bragg, la mesure de l'efficacité de diffraction peut servir à déterminer l'amplitude de la variation d'indice qui engendre cette diffraction. Le réseau d'indice peut être photo-inscrit sur le LN en créant une figure d'interférence à l'intérieur du cristal. C'est le principe de l'enregistrement holographique, que plusieurs auteurs ont utilisé pour mesurer les effets photo-induits dans le LN [15,44]. Nous l'avons également mis en œuvre, à titre de comparaison avec les autres techniques, dans le but de mesurer les effets photo-induits dans le LN non dopé et dopé fer.

III. 3. 2. 1 Montage expérimental

Comme dans la technique pompe-sonde présentée dans la section précédente, un laser de longueur d'onde égale à $\lambda_v = 514$ nm est utilisé pour inscrire une figure d'interférence dans le cristal. Un laser sonde de longueur d'onde $\lambda_r = 633$ nm est utilisé en lecture, pour mesurer l'efficacité de diffraction induite par cette figure d'interférence. L'angle d'incidence de la sonde est choisi afin de respecter les conditions de Bragg. La Fig. III.9 montre le schéma de principe. Avec deux cubes séparateurs, un miroir et un miroir dichroïque, on crée deux faisceaux parallèles à partir du faisceau vert séparés par une distance de $2L_1$. Ces deux faisceaux sont focalisés par la suite avec une lentille achromatique de focale $f = 50$ mm à l'intérieur du cristal. Un réseau de franges est ainsi créé dans le cristal. Les faisceaux pompes sont polarisés selon la direction ordinaire. Un faisceau sonde (633 nm) est ensuite focalisé avec la même lentille dans le cristal. La distance séparant le faisceau rouge de l'axe de la lentille achromatique est de L_2 .

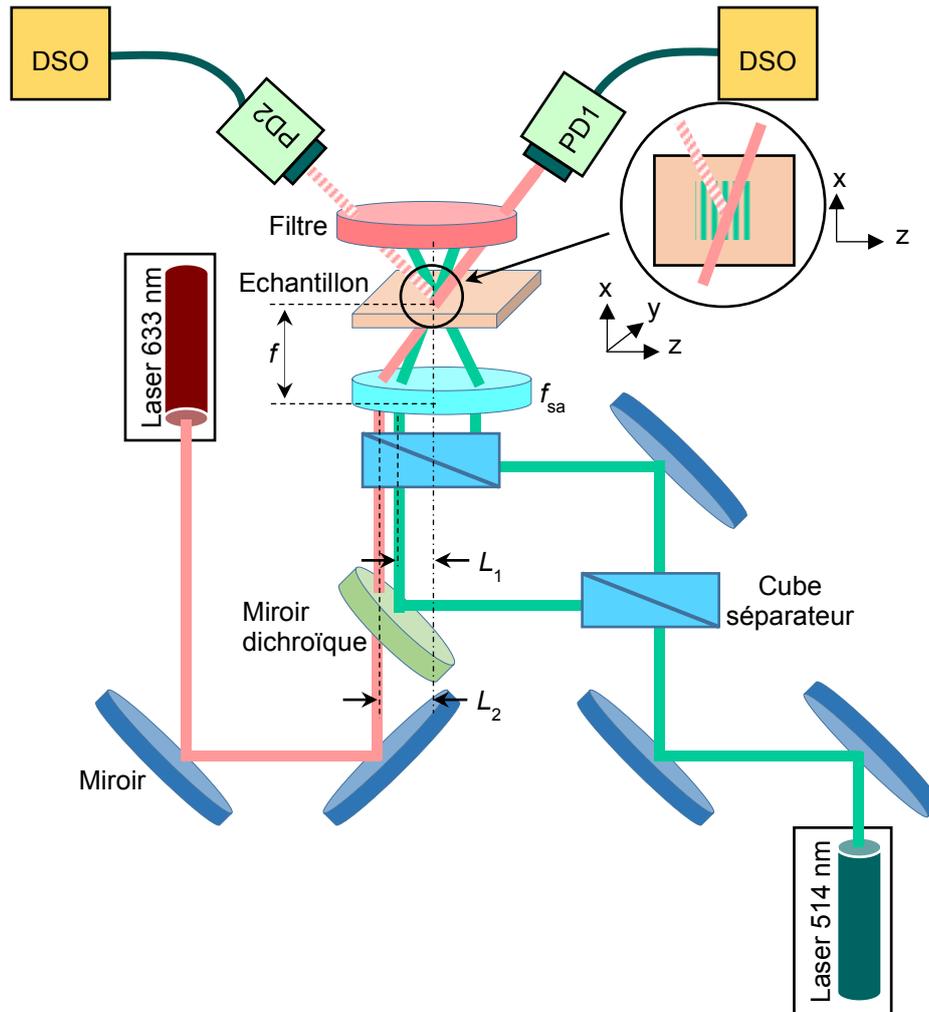


Fig. III.9 : Schéma de principe du montage interférométrique. f_{sa} : une lentille achromatique de focale $f = 50$ mm, Filtre : un filtre de bande passante > 600 nm. Tous les autres composants sont décrits dans la légende de la Fig. III.4 et dans la section correspondante. L'axe Z du cristal coïncide avec la direction z du repère absolu.

Ce dernier est diffracté par le réseau d'indice. Afin de se placer dans le cas d'un réseau d'indice de faible amplitude, le facteur de modulation m défini dans la section I. 4. 4. 1. 1 est fixé à 0,1 en atténuant avec un filtre l'un des deux faisceaux vert. Un filtre de bande passante > 600 nm est placé en aval pour absorber le faisceau vert et transmettre les deux faisceaux rouges, transmis et diffracté. Le faisceau sonde 633 nm est polarisé selon la direction extraordinaire afin d'exploiter le coefficient électro-optique r_{33} et donc maximiser l'efficacité de diffraction. Le faisceau transmis et le faisceau diffracté (ligne hachurée sur la Fig. III.9) sont mesurés séparément avec deux photodiodes PD1 et PD2 respectivement. Le faisceau rouge est injecté dans le réseau en respectant la condition de Bragg illustrée sur la Fig. III.10, et donnée par :

$$\frac{4\pi}{\lambda_r} \sin(\theta_r) = \frac{4\pi}{\lambda_v} \sin(\theta_v), \quad (\text{III.7})$$

avec θ_r l'angle entre le faisceau rouge et l'axe X du cristal, θ_v l'angle entre le faisceau vert et l'axe X du cristal. Les deux angles sont calculés entre la lentille achromatique et le cristal. Les angles étant faibles, la condition de Bragg peut s'écrire :

$$\frac{L_1}{L_2} = \frac{\lambda_v}{\lambda_r}. \quad (\text{III.8})$$

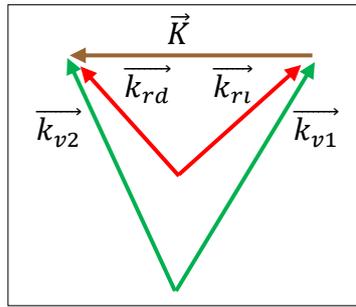


Fig. III.10 : Illustration de la condition de Bragg respectée par le faisceau sonde (633 nm) incident. \vec{k}_{v1} et \vec{k}_{v2} sont les vecteurs d'ondes des faisceaux créant le réseau de franges dans le cristal. \vec{k}_{rl} et \vec{k}_{rd} sont les vecteurs d'ondes du faisceau sonde incident et transmis respectivement. \vec{K} est le vecteur réseau.

La distance L_1 étant fixée à 3,5 mm, la distance L_2 satisfaisant la condition de Bragg est égale à 4,31 mm. La période du réseau est $\Lambda = \lambda_v f / 2L_1 = 3,7 \mu\text{m}$ et le nombre de franges $N = 4\omega_v / \Lambda = 35$, avec $\omega_v = 32 \mu\text{m}$ le rayon de col (waist) du faisceau vert mesuré à $1/e^2$ au foyer image de la lentille achromatique f_{sa} . La longueur de l'hologramme H traversée par le faisceau rouge est donnée par :

$$H = \frac{\sin(2\theta_v) \omega_v}{\sin(\theta_v)} = 63,5 \mu\text{m}. \quad (\text{III.9})$$

La création du réseau de franges ainsi que la diffraction du faisceau sonde, se produisent autour du foyer image grâce à la lentille achromatique. Cela nous permet d'estimer que toutes les ondes sont planes et surtout que la distribution d'intensité du faisceau vert qui enveloppe les franges de l'hologramme est homogène. Cela peut éventuellement nous permettre d'exploiter la dynamique de diffraction et déduire la photoconductivité.

III. 3. 2. 2 Résultats et discussion

Dans le LN non dopé, la dynamique de diffraction est plus lente, le champ de charge d'espace et la photoconductivité sont plus faibles, ce qui peut garantir une meilleure reproductibilité des mesures. Nous avons donc commencé à mesurer les effets photo-induits dans un CLN non dopé, afin de tester le montage expérimental et valider notre méthode de mesure.

On mesure, en fonction de l'intensité du faisceau pompe (514 nm), l'efficacité de diffraction du laser sonde (633 nm). A partir de l'équation (I.31) et la théorie des modes couplés dans les réseaux holographiques épais [93], l'efficacité de diffraction photo-induite $\eta_{ph.i}$ pour la polarisation extraordinaire est donnée par :

$$\eta_{ph.i}(t) = \sin^2 \left(\frac{\pi H n_e^3 r_{33} E_{sc}(t)}{2 \lambda_r \cos(\theta_r)} \right). \quad (III.10)$$

La variation de l'efficacité de diffraction n'est donc pas monotone en fonction du champ de charge d'espace, mais compte tenu de l'ordre de grandeur de ce dernier ($10^6 - 10^7 \text{ Vm}^{-1}$) on ne risque pas de dépasser le premier maximum de la fonction sinusoïdale. La Fig. III.11 montre la variation temporelle typique, pour deux intensités à température ambiante, de l'efficacité de diffraction calculée à partir de la diffraction du laser sonde par le réseau d'indice créé par le laser pompe. La variation de l'efficacité de diffraction est ajustée par une mono-exponentielle ($\eta = \eta_0(1-\exp(-t/\tau))$). On remarque que l'ajustement est excellent.

La valeur limite atteinte par l'efficacité de diffraction nous renseigne sur la valeur du champ de charge d'espace à saturation à partir de l'équation (III.10). La constante de temps déduite de l'ajustement mono-exponentiel peut être assimilée au temps de Maxwell, duquel on peut déduire la photoconductivité à partir de l'équation (I.48).

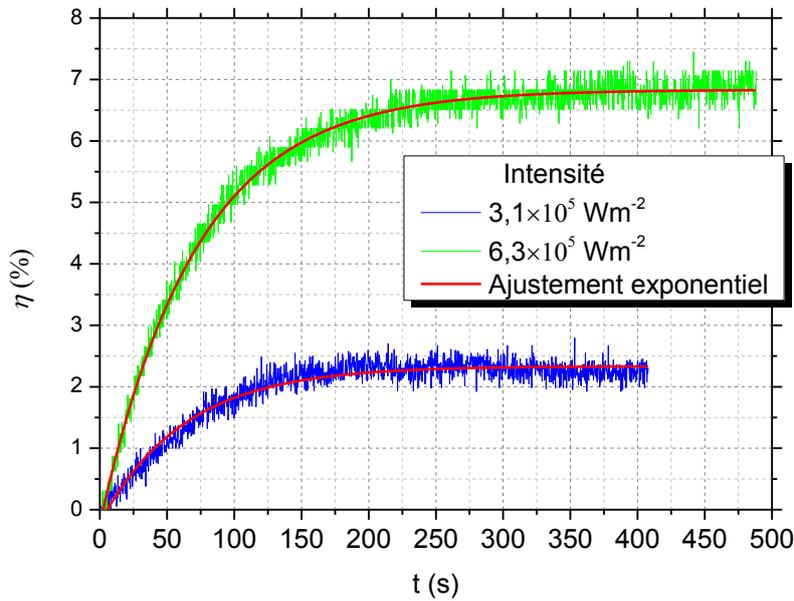


Fig. III.11 : Efficacité de diffraction du laser sonde 633 nm par le réseau d'indice créé par la pompe 514 nm dans un CLN non dopé selon le montage expérimental de la Fig. III.9 pour deux intensités du laser pompe différentes. Les lignes rouges sont les courbes d'ajustement mono-exponentielles.

La Fig. III.12 montre comment la valeur du champ de charge d'espace obtenue à la fin des transitoires (représentés sur la Fig. III.11) augmente en fonction de l'intensité (I) du laser pompe (514 nm). L'intensité I est calculée par $I = 2P/\pi\omega_v^2$ (P la puissance du faisceau laser vert incidente et ω_v son waist à $1/e^2$). On voit que le champ augmente de façon sub-linéaire jusqu'à atteindre un plateau. On sait que dans le LN dopé fer on obtient deux plateaux photoréfractifs [43,69]. Le premier plateau est lié au premier centre photoréfractif $\text{Fe}^{2+/3+}$ et le deuxième plateau est lié au deuxième centre photoréfractif $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$. Dans la Fig. III.12 on ne voit qu'un seul plateau. D'après les résultats publiés [88,94], le champ de charge d'espace sur le deuxième palier photoréfractif dans le CLN non dopé est supérieur à $1 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$. Ainsi, le palier dans la Fig. III.12 correspond bien au deuxième palier photoréfractif. Le premier plateau n'est pas mesurable par cette technique dans notre échantillon non dopé. Pour mesurer le premier plateau photoréfractif, l'intensité du laser doit être inférieure à 10^5 Wm^{-2} et la diffraction devient alors trop faible pour être mesurée. Il faut noter que les donneurs profonds dans le CLN non dopé sont des centres profonds résiduels qui pourraient être des ppm d'ions Fe^{2+} ou d'autres impuretés (Cr^{3+}) provenant des poudres de départ ou des creusets [95].

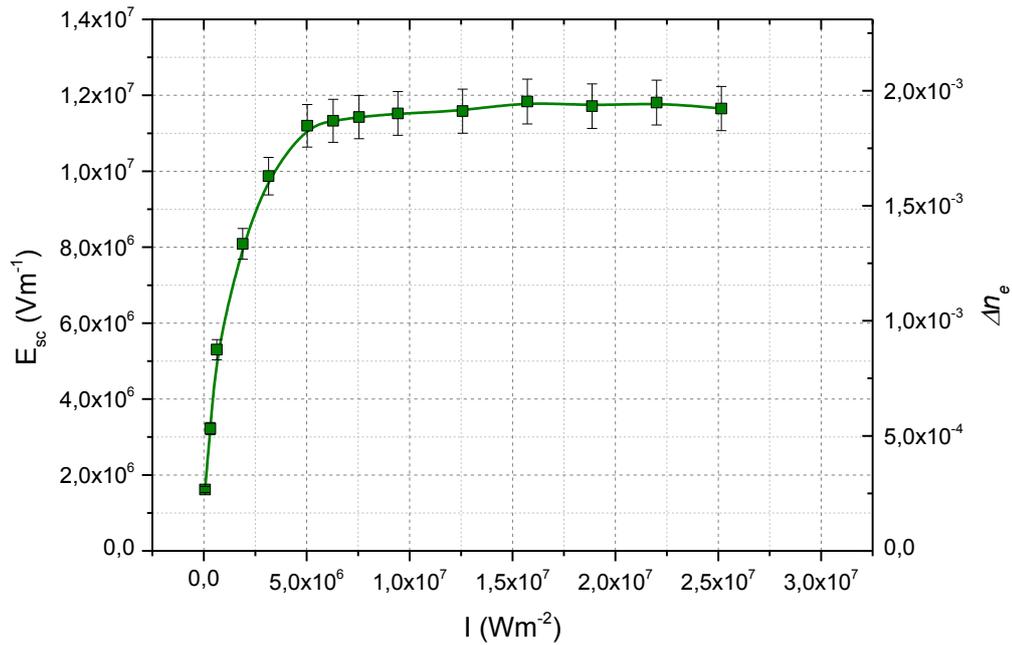


Fig. III.12 : Champ de charge d'espace (axe de gauche) et variation d'indice de réfraction extraordinaire (axe de droite) enregistrés pour différentes intensités lumineuses du laser pompe (514 nm) dans un CLN non dopé. La ligne continue représente un guide visuel.

Quant à la photoconductivité, la Fig. III.13 montre une variation supralinéaire de la photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse. Jusqu'à l'intensité $1,25 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$, les valeurs de la photoconductivité mesurées sont quasiment égales à celles publiées dans la référence [94]. Au-delà de $1,25 \times 10^7 \text{ Wm}^{-2}$, nos valeurs mesurées deviennent légèrement supérieures. Une explication du comportement supralinéaire de la photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse, dans le cadre de notre modèle est proposée dans l'ANNEXE B.

Les mesures des effets photo-induits dans le CLN non dopé à partir de notre montage expérimental ainsi que la comparaison des résultats obtenus avec ceux publiés dans la littérature nous permettent de valider notre méthode de mesure. Ensuite, on a tenté d'utiliser ce même montage pour mesurer les effets photo-induits dans des échantillons LN dopé fer de diverses compositions. Malheureusement, on a remarqué une défocalisation très rapide de la pompe même à faible intensité lumineuse ($\sim 10^3 \text{ Wm}^{-2}$) comme le montre la Fig. III.14. Les dimensions de l'hologramme ainsi que la

distribution d'intensité évoluent dans le temps et cette dernière n'est plus suffisamment homogène sur l'étendue du faisceau sonde pour donner des résultats reproductibles.

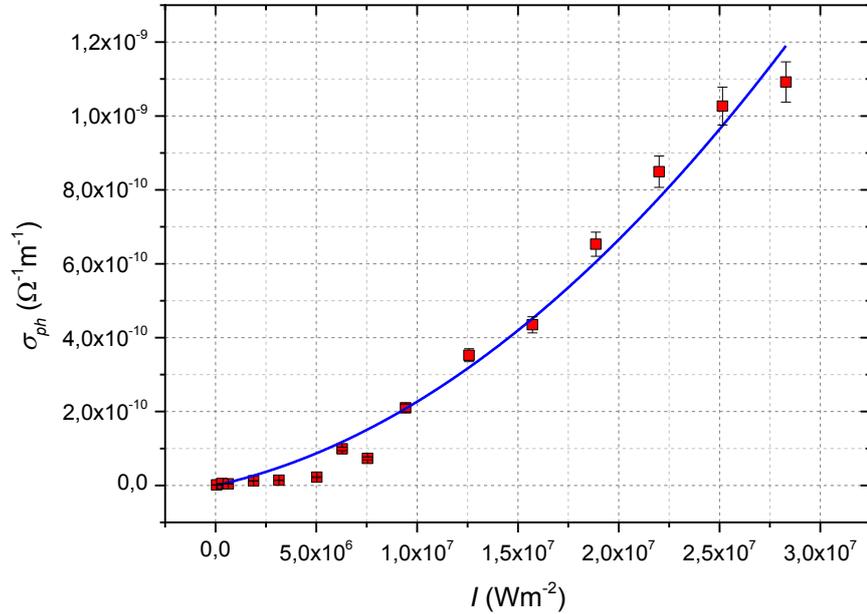


Fig. III.13 : Photoconductivité en fonction de l'intensité lumineuse à 514 nm dans un CLN non dopé.

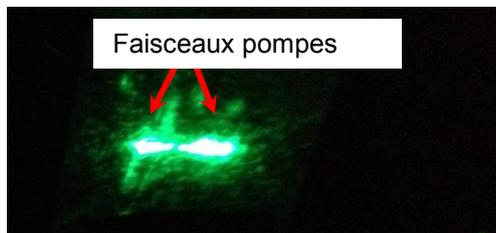


Fig. III.14 : Forme des faisceaux pompes à la sortie du cristal de LN dopé fer (code 001 dans le Tableau III.1).

La forme du faisceau vert n'empêche pas la diffraction du faisceau rouge puisque l'hologramme existe au foyer image malgré la forme des deux faisceaux verts à la sortie du cristal. Cependant, dans la Fig. III.15 (a) on remarque une défocalisation assez importante sur le faisceau rouge transmis aussi bien que diffracté. On compare cette image par rapport à une autre prise pour un CLN non dopé (Fig. III.15 (b)) afin de voir le rôle des ions fer dans le phénomène de défocalisation. Cela nous empêche d'avoir des mesures fiables du champ de charge d'espace et de la photoconductivité ce qui constitue une limite de notre montage expérimental.



Fig. III.15 : Forme du faisceau rouge à la sortie du cristal. La figure (a) pour un CLN non dopé et (b) pour un CLN dopé fer (code 001 dans le Tableau III.1).

Nous proposons deux solutions qui pourraient améliorer les mesures dans le LN dopé fer. Nos échantillons sont dopés à $2,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ de Fe^{3+} . A cette concentration, l'effet photoréfractif est maximal. Réduire le dopage à $\sim 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ pourrait préserver la stabilité des mesures. La défocalisation du faisceau pompe au cours de sa propagation dans le cristal est la principale cause de l'instabilité de nos mesures. Diminuer l'épaisseur de nos échantillons à des épaisseurs comparables ou inférieures à la longueur de Rayleigh ($\sim 200 \mu\text{m}$) devrait permettre de limiter la défocalisation.

III. 3. 3 Mesures des effets photo-induits par spectroscopie Raman

Il a été observé dans le LN qu'en fonction du temps d'illumination, certaines raies Raman se déplacent en fréquence [96]. La vitesse de déplacement des raies dépend de la longueur d'onde et de l'intensité du laser utilisé. Dans la théorie de la diffusion Raman, un déplacement des raies renseigne sur un état de contrainte ou de température. Si l'on admet que le déplacement est dû à une contrainte, hypothèse qu'on vérifiera par la suite, l'illumination locale d'un LN dopé fer induit un effet piézoélectrique inverse. Cet effet est instauré à son tour par un champ de charge d'espace (E_{sc}) associé à l'effet photoréfractif. Ainsi, par l'analyse de l'évolution des positions des raies Raman en fonction du temps, on peut étudier les effets photo-induits.

Dans cette étude, les spectromètres utilisés sont le LabRam HR EVOLUTION et le LabRam ARAMIS de Horiba Jobin-Yvon. Tous les deux sont équipés d'un filtre Notch, caméra CCD et d'un microscope confocal. Les mesures sont effectuées en rétrodiffusion. Les longueurs d'ondes disponibles sont 633 nm et 532 nm. Le but étant de déterminer la vitesse et l'amplitude de déplacement d'une raie Raman, on choisit de

suivre la raie A1(TO₄), car cette raie est isolée et intense (voir Fig. I.23 et Fig. III.3) ce qui facilite son exploitation. Le temps nécessaire à l'enregistrement d'un seul spectre Raman dépend de l'intensité du signal mesuré, qui est déterminé à son tour par l'intensité du faisceau incident. On fixe ce temps à 0,2 s, c'est le temps d'acquisition le plus court qui permet d'enregistrer un signal exploitable. L'intervalle de temps entre deux acquisitions successives est fixé à 2 s pour être suffisamment supérieur au temps d'acquisition.

Le déplacement de la raie en fonction du temps est ajusté par une mono-exponentielle : $A(1-\exp(-t/\tau))$. Si l'effet mesuré est bien dû à un champ de charge d'espace, la constante de temps τ est assimilable au temps de Maxwell τ_M comme le montre la théorie de l'effet photoréfractif appliquée au LN (section I. 4. 4. 3). A partir de l'équation (I.48), on peut donc déterminer la photoconductivité. Quant au champ de charge d'espace, on peut déterminer sa valeur à partir de l'étalonnage effectué préalablement, qui fournit le déplacement des raies Raman en fonction d'un champ électrique externe appliqué [63,96,97]. Les déplacements des raies dus au champ externe et à l'effet photo-induit, ont le même signe et la même amplitude. La dépendance est linéaire et le coefficient de calibration est de $10^{-7} \text{ cm}^{-1} \text{ mV}^{-1}$ pour la raie A1(TO₄). Au cas où l'effet serait dû à une élévation de température, la constante de temps devrait être $\tau_{th} \approx \pi\omega_0^2/D_{th}$ avec ω_0 le rayon de col (waist) du faisceau laser et $D_{th} \approx 8 \times 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ la diffusivité thermique, d'où $\tau_{th} \approx 0,4 \text{ ms}$.

Dans le but de vérifier que le déplacement de la raie est dû à un effet photoréfractif et non à un effet de température, nous avons suivi la position de la raie A1(TO₄) en fonction du temps d'illumination, à 532 nm pour l'échantillon codé "100" (Tableau III.1), dans la configuration Y(ZZ)Y. Les différents enregistrements de la raie sont ajustés par une fonction lorentzienne, et la fréquence centrale est tracée en fonction du temps (Fig. III.16). Après la stabilisation du déplacement, la diode laser est éteinte sans déplacer le cristal. Une heure plus tard, la diode laser est rallumée dans les mêmes conditions que lors du premier enregistrement et l'évolution de la même raie en fonction du temps est à nouveau enregistrée. On remarque que la courbe du deuxième enregistrement démarre à partir de la position de stabilisation du premier enregistrement. Cela signifie que l'effet responsable du déplacement de la raie persiste dans le temps et garde son amplitude. Si le déplacement de la raie avait été dû à la température, les durées des deux transitoires (montée et descente) auraient été beaucoup

plus courtes [98] et la courbe du deuxième enregistrement aurait démarré à partir du même point que celle du premier (l'échantillon ayant retrouvé sa température initiale). On peut conclure que le déplacement de la raie est dû bel et bien à l'effet photoréfractif puisque la redistribution des charges dans l'obscurité dans le LN est très lente (exemple : pour un CLN dopé fer à une concentration $5,1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ et non réduit, ce temps dépasse cinq semaines [42]).

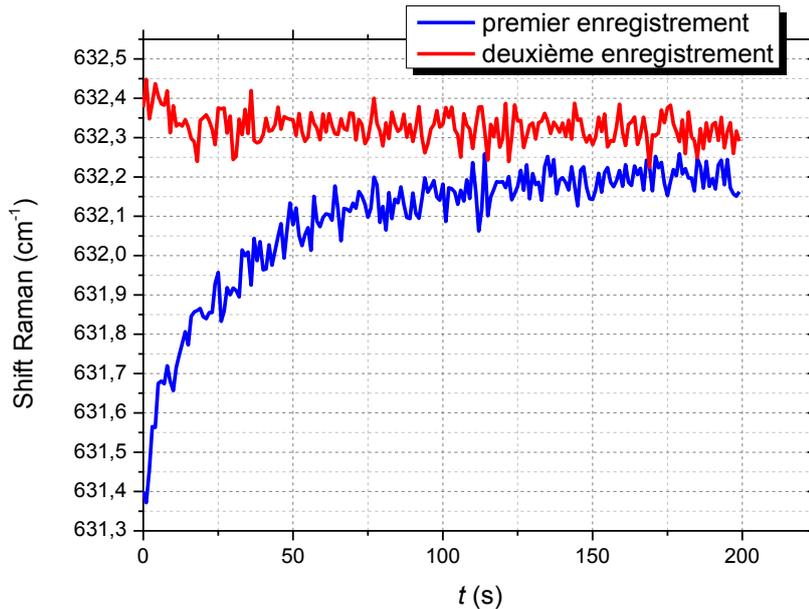


Fig. III.16 : Déplacement de la raie A1(TO₄) en fonction du temps d'illumination par une diode laser de longueur d'onde 532 nm pour l'échantillon "100" (code dans le Tableau III.1). Le deuxième enregistrement a été démarré une heure après la fin du premier. L'intensité lumineuse est de $2,49 \times 10^6 \text{ Wm}^{-2}$.

Les échantillons étudiés sont répertoriés dans le Tableau III.1. Etant donné que le faisceau envoyé sur l'échantillon est un faisceau gaussien, la distribution d'intensité n'est pas homogène. Puisque la photoconductivité augmente avec l'intensité, le transitoire du déplacement de la raie Raman devrait avoir plusieurs constantes de temps : la constante de temps au foyer serait la plus courte, et elle augmenterait quand on s'éloigne du foyer. Pour limiter cet effet indésirable, on peut réduire le diamètre du trou confocal ; mais le signal Raman devient alors trop bruité et inexploitable. Nous avons donc laissé le trou confocal ouvert pour récupérer tout le signal Raman, et exploité seulement l'amplitude du transitoire, sans s'intéresser à sa dépendance temporelle. Cette amplitude nous

permet de déterminer le champ de charge d'espace, à l'aide de l'étalonnage de la référence [96].

III. 3. 3. 1 Résultats et discussion

D'après Grousseau et *col.* [36], la photoconductivité diminue avec la longueur d'onde. Ainsi, dans le but de diminuer la vitesse de déplacement de la raie, le laser utilisé est un He-Ne 633 nm. La Fig. III.17 montre la variation du champ de charge d'espace (variation d'indice de réfraction) en fonction de l'intensité laser pour trois échantillons de LN dopés fer de taux X_c différents (Tableau III.1).

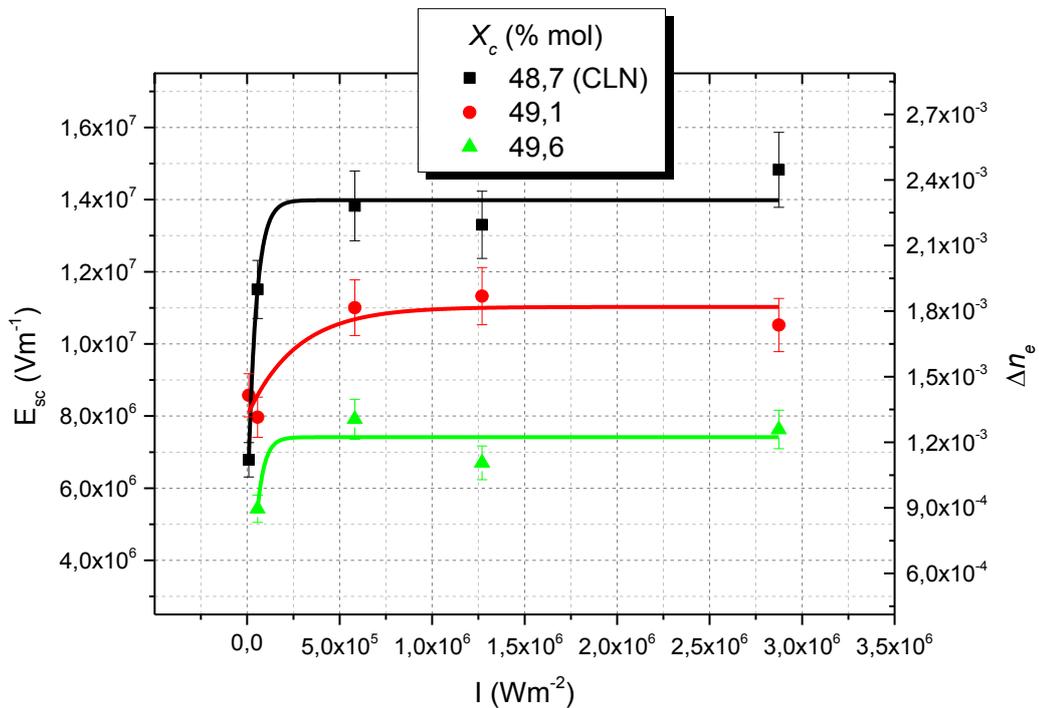


Fig. III.17 : Champ de charge d'espace (à gauche) et variation d'indice de réfraction extraordinaire (à droite) en fonction de l'intensité laser pour plusieurs échantillons de LN dopés fer de compositions X_c différentes. La concentration des ions Fe^{3+} est de $2,9 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$.

D'après les résultats publiés concernant le CLN dopé fer, le premier palier photoréfractif est atteint à une intensité de l'ordre de 10^3 Wm^{-2} , le deuxième palier à $\sim 10^7 \text{ Wm}^{-2}$ [43,69,94]. La Fig. III.7 montre un palier photoréfractif qui s'établit à partir d'une intensité de $2 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$. Ainsi, nous pensons que ce palier ne peut pas être le deuxième palier photoréfractif, lié aux centres $\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+/5+}$ mais plutôt le premier palier lié aux centres $\text{Fe}^{2+/3+}$. En revanche, on remarque qu'il s'établit à des intensités plus

élevées qu'à celles annoncées dans la littérature. Pour expliquer ceci, il faut d'abord estimer d'après la littérature le temps de Maxwell (section I. 4. 3) pour notre CLN dopé fer ($X_c = 48,7$ % mol, code dans le Tableau III.1 est 010) à l'intensité $I_0 = 5,8 \times 10^5 \text{ Wm}^{-2}$, pour laquelle le palier photoréfractif commence à s'établir (Fig. III.17). Cela nous permet d'estimer le temps de Maxwell au centre de la zone éclairée. La

photoconductivité spécifique, $\frac{\sigma_{ph}}{I \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right]} = 10^{-14} \Omega^{-1} W^{-1} m$ donne la photoconductivité à

514 nm, $\sigma_{ph} = 1,75 \times 10^{-10} \Omega^{-1} m^{-1}$ (sachant que le ratio $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}] = 0,03$). Puisque nos mesures utilisent un laser 633 nm, il faut appliquer un facteur correctif (A), qu'on peut déduire des résultats de Grousson et *col.* [36]. En effet, le facteur A est le rapport entre les sections efficaces de photo-excitation $S_{ph}(\lambda)$ à 633 nm et à 514 nm tel que :

$$A = \frac{\sigma_{ph}(\lambda = 633 \text{ nm})}{\sigma_{ph}(\lambda = 514 \text{ nm})} = \frac{S_{ph}(\lambda = 633 \text{ nm})}{S_{ph}(\lambda = 514 \text{ nm})}, \quad (\text{III.11})$$

$$= \frac{S_a(\lambda = 633 \text{ nm})\Phi(\lambda = 633 \text{ nm})}{S_a(\lambda = 514 \text{ nm})\Phi(\lambda = 514 \text{ nm})} \approx 0,13$$

avec S_a la section efficace d'absorption et Φ l'efficacité quantique. Ainsi, on peut déduire la photoconductivité spécifique à 633 nm :

$$\frac{\sigma_{ph}(\lambda = 633 \text{ nm})}{AI \left[\frac{Fe^{2+}}{Fe^{3+}} \right]} = 10^{-14} \Omega^{-1} W^{-1} m. \quad (\text{III.12})$$

La photoconductivité devrait donc être égale à $\sim 2,27 \times 10^{-11}$ et le temps de Maxwell à ~ 14 s. Ce temps est plus faible que le temps mesuré : 62 s. Nous pouvons en conclure que la partie de la zone illuminée où s'établit le champ de contraintes piézoélectriques est beaucoup plus vaste que le waist du faisceau laser et la valeur de l'intensité au centre de la zone n'est pas pertinente. Ainsi, la diffusion Raman donnant la raie A1(TO₄) suivie par le spectromètre Raman et aboutissant aux données présentées dans la Fig. III.17 est issue essentiellement des zones en dehors du waist. Dans ces régions, l'intensité est plus faible, et donc la photoconductivité est plus faible et le temps de Maxwell est plus long. Nos courbes dans la Fig. III.17 sont donc décalées artificiellement vers les intensités élevées.

Par ailleurs, la valeur du champ de charge d'espace sur le palier photoréfractif pour notre échantillon CLN dopé fer (Fig. III.17) est de $1,4 \times 10^7 \text{ Vm}^{-1}$. Cette valeur concorde avec celle rapportée dans la référence [69] pour un dopage similaire. Cela nous permet de conclure que nos mesures peuvent servir à étudier le champ de charge d'espace du premier palier en fonction de la concentration d'antisites (X_c), sans s'occuper de l'axe des abscisses.

III. 3. 3. 2 Interprétation

La Fig. III.17 montre que le champ de charge d'espace diminue quand la concentration d'antisites décroît. Ce résultat peut s'expliquer dans le cadre de notre modèle : lorsqu'on diminue la concentration d'antisites, la distance moyenne entre ces derniers augmente et les sauts directs entre les antisites deviennent très difficiles à s'opérer. Ainsi, le polaron lié change de sous-réseau et passe à l'état libre *via* le processus de conversion pour court-circuiter les longs sauts. Toutefois, les sauts antisite-antisite sont toujours possibles. La mobilité du polaron libre est beaucoup plus élevée que celle du polaron lié (section II. 3. 4) et le produit mobilité-temps de vie $\langle \mu \tau \rangle$ en présence de la conversion est supérieur au produit $\langle \mu_p \tau_p \rangle$ du polaron lié sans la conversion. Puisque la photoconductivité est proportionnelle au produit mobilité-temps de vie ($\langle \mu \tau \rangle$), elle augmente en diminuant la concentration d'antisites. Etant donné que le courant photovoltaïque reste quasiment constant pour les différentes compositions X_c (concentration d'antisites), alors le champ de charge d'espace diminue pour des concentrations d'antisites (X_c) décroissantes. Afin de vérifier notre interprétation, deux voies sont possibles. La première est d'introduire dans nos simulations MC le processus de photo-excitation des électrons à partir du centre profond Fe^{2+} vers les antisites et tester l'influence de la concentration d'antisites sur le champ de charge d'espace. La deuxième est une voie expérimentale. Il faudra refaire les mêmes mesures à une température franchement en dessous de l'ambiante. Ceci a comme effet de bloquer la possibilité de conversion des polarons liés à l'état libre et donc on s'attend à un comportement inverse, par rapport à nos mesures présentées dans la Fig. III.17, en fonction de la concentration d'antisites.

III. 4 Interprétation des résultats d'absorption photo-induite en régime pulsé

L'objectif de cette étude est de confronter les résultats expérimentaux d'absorption photo-induite aux prédictions de notre modèle de transport présenté dans le Chapitre II. Ce travail a été entrepris en collaboration avec l'Université d'Osnabrück (Allemagne). Les expériences ont été menées dans le laboratoire *Ultrafast Physics* par l'équipe du professeur Micro Imlau. L'échantillon CLN dopé fer étudié dans cette section a été préparé par l'équipe du professeur Marco Bazzan à l'Université de Padoue (Italie).

III. 4. 1 Principe

L'absorption photo-induite en régime pulsé donne accès au temps de vie et à la cinétique de relaxation des polarons. Deux lasers sont utilisés, une pompe et une sonde. La longueur d'onde du faisceau sonde est déterminante pour l'identification des espèces photo-induites. Les plus usuelles sont 633 nm, 765 nm, 785 nm, 1064 nm et 1300 nm [47,48,51,64,73]. Aux grandes longueurs d'onde, il est possible de détecter les polarons libres [64], dont la bande d'absorption s'étend de 900 à 1600 nm [53], tandis que les longueurs d'onde 765 et 785 nm sont bien adaptées pour suivre la relaxation temporelle des polarons liés, dont la bande d'absorption s'étend de 600 à 1100 nm [53].

Les résultats expérimentaux présentés dans cette section ont été obtenus avec le même montage que celui utilisé initialement dans la référence [47]. Ses principales caractéristiques sont les suivantes : longueur d'onde pompe $\lambda_p = 532$ nm, durée d'impulsion $\sim 6 - 7$ ns (mesurée à mi-hauteur), énergie 450 mJ, intensité 30 MWcm^{-2} , longueur d'onde sonde $\lambda_s = 785$ nm, début de l'acquisition 50 à 100 ns après l'impulsion. La plage de température explorée (40 – 400 K) est sensiblement plus étendue que celle de Berben et *col.* [47] (220 – 360 K). La Fig. III.18 montre un schéma simplifié du montage expérimental de l'absorption photo-induite. L'expérience consiste à mesurer le coefficient d'absorption photo-induit $\alpha(\lambda_s)$.

Compte tenu de ces conditions expérimentales, nous pouvons considérer que le coefficient d'absorption $\alpha(\lambda_s)$ traduit le photo-transfert d'un électron entre un ion fer et un niobium antisite, selon le processus :

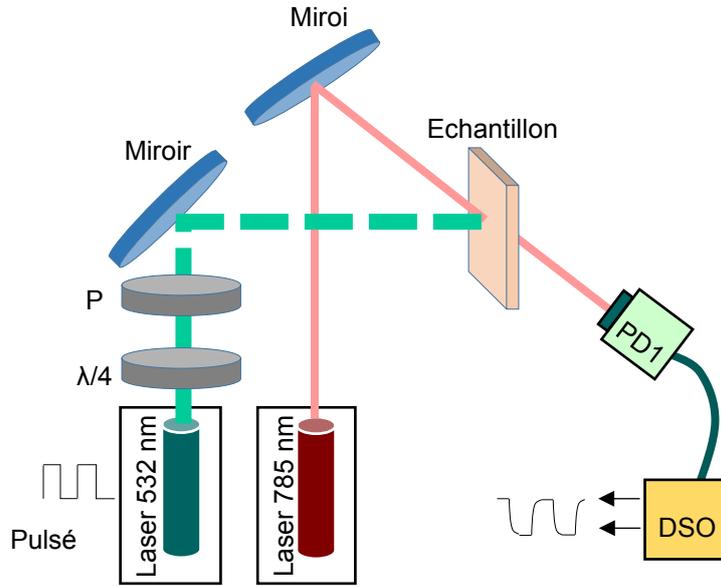
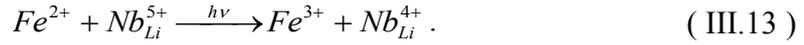


Fig. III.18 : Schéma simplifié du montage expérimental de l'expérience d'absorption photo-induite en régime pulsé. PD : photodiode, DSO : oscilloscope, $\lambda/4$: lame quart-onde, P : polariseur.

L'expression générale du coefficient d'absorption à la longueur d'onde λ_s est donnée par :

$$\alpha(\lambda_s) = N_{Fe^{2+}} S_{Fe^{2+}}(\lambda_s) + N_{Nb_{Li}^{4+}} S_{Nb_{Li}^{4+}}(\lambda_s), \quad (III.14)$$

où $N_{Fe^{2+}}$ et $S_{Fe^{2+}}$ sont respectivement la concentration et la section efficace d'absorption des ions Fe^{2+} . $N_{Nb_{Li}^{4+}}$ et $S_{Nb_{Li}^{4+}}$ sont respectivement la concentration et la section efficace des polarons liés générés. A la longueur d'onde $\lambda_s = 785$ nm, la section efficace d'absorption des ions Fe^{2+} est quasiment nulle [46]. Ainsi, l'équation (III.14) devient, en bonne approximation :

$$\alpha(\lambda_s) \approx N_{Nb_{Li}^{4+}} S_{Nb_{Li}^{4+}}(\lambda_s). \quad (III.15)$$

L'enregistrement de l'évolution temporelle du coefficient d'absorption $\alpha(t)$ donne donc accès à la décroissance temporelle de la concentration des polarons liés. Le transitoire $\alpha(t)$ est ensuite ajusté par la loi de Kohlrausch (KWW) $f_k(t)$:

$$f_K(t) = A \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_K} \right)^\beta \right]. \quad (\text{III.16})$$

où β est le facteur d'étirement. A , τ_K et β constituent les trois paramètres d'ajustement. Le temps de vie moyen est donné en principe par l'intégrale du transitoire $\alpha(t)$, mais comme nous ne disposons pas de cette donnée expérimentale, nous le déduisons de l'ajustement KWW par l'équation : $\langle \tau \rangle_K = \tau_K \Gamma(1 + 1/\beta)$ avec Γ la fonction d'Euler ($\Gamma \gg 1$ en général).

III. 4. 2 Résultats et discussion

La Fig. III.19 montre le facteur d'étirement β (a), le temps de vie de Kohlrausch τ_K (b) et le temps de vie moyen $\langle \tau \rangle_K$ (c) de l'absorption photo-induite à 785 nm, mesurés en fonction de la température dans un CLN dopé 0,1 %mol de fer, ce qui correspond à $1,88 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Le facteur d'étirement β diminue à température décroissante jusqu'à atteindre une limite basse, ce qui est conforme aux prédictions de notre modèle présenté dans le Chapitre II (Fig. II.7 (b)). Dans le régime de piégeage direct, la distribution statistique des temps de vie devient indépendante de la température, car elle est déterminée uniquement par la quantité sans dimension $N_2 a^3$ (N_2 et a sont la concentration des pièges et le paramètre orbital respectivement). En revanche, dans le régime de saut, β dépend de la distribution statistique des trajets, qui dans le modèle de Sturman et *col.* [65,70] est invariante en température. Le résultat expérimental présenté dans la Fig. III.19 (a), qui confirme le résultat antérieur de Berben et *col.* [47], conforte notre modèle et s'interprète aisément par l'effet de taille variable des pièges [81], qui provoque un allongement géométrique des trajets (c'est-à-dire du nombre de sauts) à température croissante. Par ailleurs, le temps de vie ne suit clairement pas une seule loi d'Arrhenius. Cela est également un résultat prévu par notre modèle (section II. 3. 3. 2 et Fig. II.7 (a)).

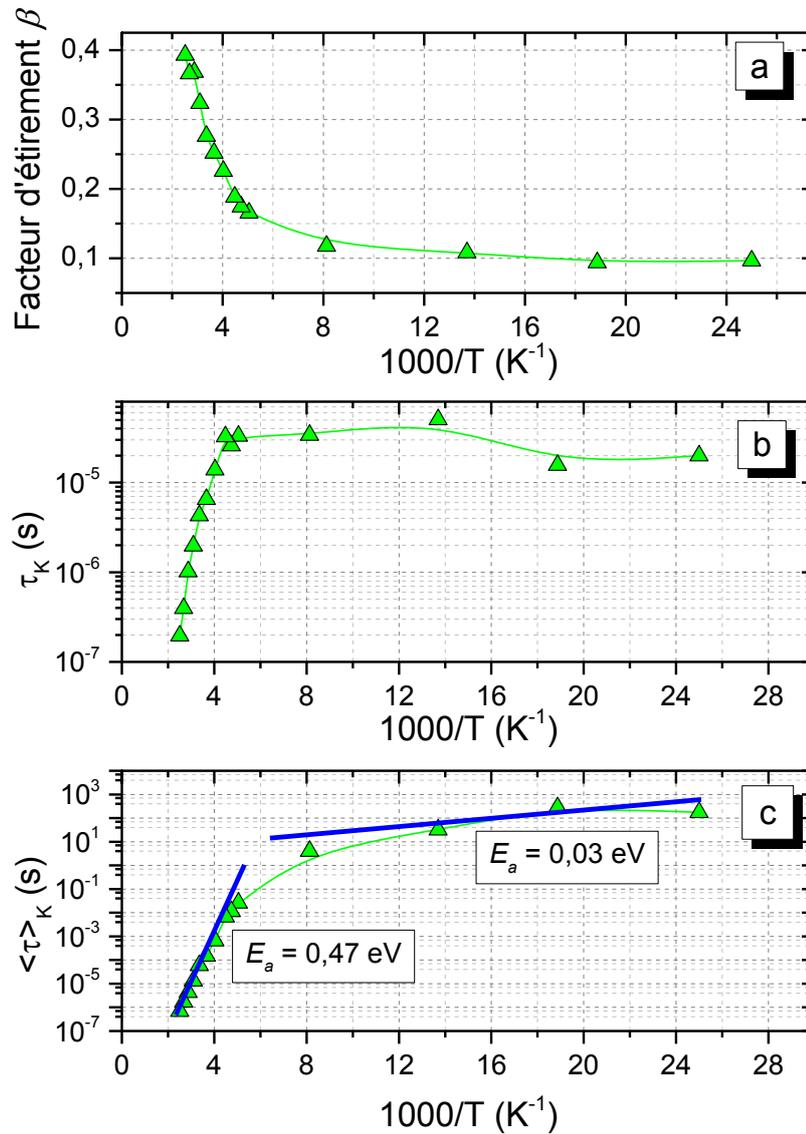


Fig. III.19 : Résultats expérimentaux d'absorption photo-induite en régime pulsé. (a) : facteur d'éirement déduit de l'ajustement de la cinétique de relaxation des polarons liés par la loi de Kohlrausch (équation (III.16)). (b) : temps de Kohlrausch déduit de la même façon que β . (c) : temps de vie moyen déduit à partir de l'équation (I.62). La ligne continue forme un guide visuel. Dans (c), les deux droites représentent les droites d'Arrhenius à partir desquelles sont déduites les énergies d'activation E_a des deux régimes observés.

A haute température l'énergie d'activation du temps de vie moyen $\langle \tau \rangle_K$ dans la Fig. III.19 (c) est de 0,47 eV. A basse température, l'énergie d'activation est faible, 0,03 eV. Dans notre modèle, cette dernière correspond au régime de piégeage, et serait théoriquement $U_{12} = 0,04$ eV. A température élevée, on ne voit qu'une seule pente

correspondant à une énergie d'activation de 0,47 eV. On explique ce comportement par le fait que les deux températures de transitions T_h et T_c , définies dans le chapitre précédent, ne sont pas assez éloignées pour qu'on puisse distinguer entre le régime de saut (énergie d'activation $\sim U_{11} = 0,29$ eV) et le régime de conversion (énergie d'activation $\sim U_{10} = 0,64$ eV). On pense que l'énergie enregistrée est entre ces deux régimes, et que T_c se trouve entre 300 et 400 K, mais on ne peut pas la mesurer précisément.

Pour confirmer nos interprétations, des simulations MC dans le cadre de notre modèle de saut sont menées afin de reproduire ces résultats expérimentaux. La valeur du paramètre orbital a , fixée à 1 Å dans le chapitre précédent sur la base des résultats expérimentaux obtenus par Berben et *col.* [47], n'étant pas assez bien connu, il est judicieux de tester d'autres valeurs. La Fig. III.20 montre le temps de vie expérimental et le temps de vie obtenu par simulation MC pour deux valeurs du paramètre orbital $a = 1$ Å, 1,5 Å. Les paramètres énergétiques sont ceux obtenus par Schirmer et *col.* [53] et donnés dans le Tableau I.3. On remarque que pour $a = 1,5$ Å, on est loin d'ajuster correctement les résultats expérimentaux et à basse température on est à trois ordres de grandeur au-dessous. Pour $a = 1$ Å on est au bon ordre de grandeur, ce qui conforte notre précédente estimation, et prouve encore une fois que le temps de vie est très sensible à ce paramètre. Toutefois on remarque sur la Fig. III.20.b que malgré l'accord en termes d'ordre de grandeur, les pentes restent différentes.

On rappelle que la valeur adoptée pour l'énergie élastique du polaron lié $E_1 = 0,58$ eV, a été obtenue par Schirmer et *col.* [53] en supposant que l'énergie du phonon égale à 0,1 eV et est indépendante du site de localisation de l'électron, Nb_{Nb} ou Nb_{Li} .

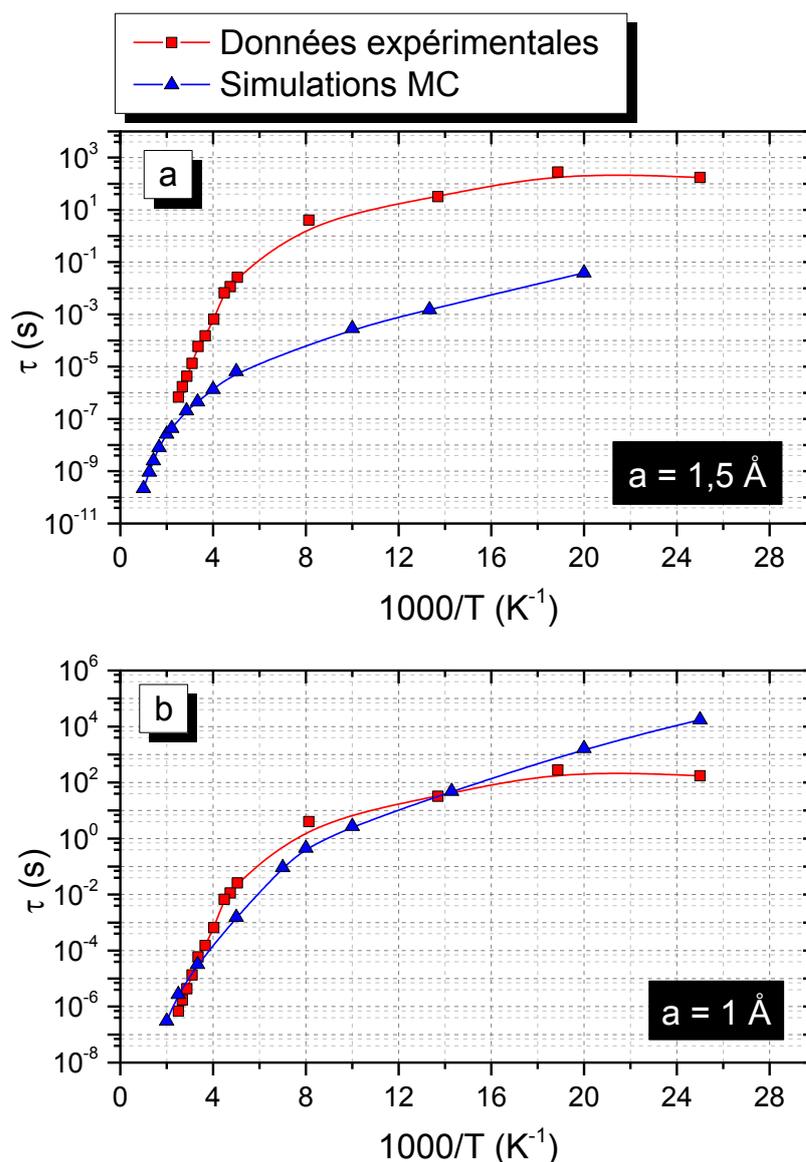


Fig. III.20 : Ajustement par simulation MC des résultats expérimentaux obtenus par l'absorption photo-induite en régime pulsé donnant le temps de vie moyen des polarons liés en fonction de la température. Les simulations MC ont été effectuées pour deux valeurs du paramètre orbital a . La ligne continue forme un guide visuel.

On peut faire une hypothèse radicalement opposée et postuler que l'énergie de liaison à déformation nulle (ε_1) sur un antisite Nb_{Li} est nulle comme sur un site normal Nb_{Nb} . Afin de garder les valeurs expérimentales de l'énergie de résonance $M = 2E_1 + \varepsilon_1 = 1,69 \text{ eV}$ et de la largeur à mi-hauteur $W = \sqrt{\ln(2)4E_1\hbar\omega_0} = 0,4 \text{ eV}$ (voir section I. 5. 2. 3 et Tableau I.3) de la bande d'absorption du polaron lié, constantes, cela

implique une énergie élastique $E_1 = 0,84$ eV et une énergie du phonon optique, responsable de la formation du polaron lié, $\hbar\omega_0 = 0,07$ eV (au lieu de 0,1 eV). Avec ces nouveaux paramètres, dans la Fig. III.21 on montre avec des simulations MC qu'on arrive à ajuster les résultats expérimentaux à basse et haute température. Ainsi, les mêmes températures de transitions et les mêmes énergies d'activation sont obtenues.

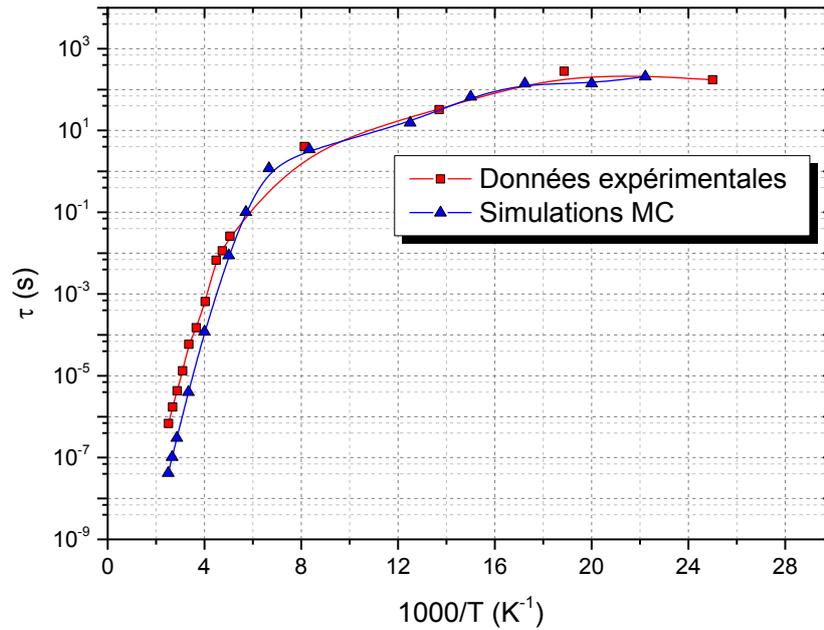


Fig. III.21 : Ajustement par simulation MC des résultats expérimentaux obtenus par l'absorption photo-induite en régime pulsé donnant le temps de vie moyen des polarons liés en fonction de la température. Le paramètre orbital a est fixé à 1 Å. L'énergie élastique et l'énergie de liaison à déformation nulle du polaron lié sont respectivement $E_1 = 0,84$ eV et $\varepsilon_1 = 0$ eV. La ligne continue forme un guide visuel.

L'idée de changer les valeurs des paramètres énergétiques est renforcée par les résultats expérimentaux de E.Krätzig et R. Orłowski [66] qui ont montré dès 1980, que la photoconductivité est activée thermiquement et l'énergie d'activation annoncée est de 0,2 eV au-dessus de la température ambiante. La justification de l'activation thermique de la photoconductivité reste confuse voire inexistante dans les modèles existants. Dans notre modèle, les porteurs de charge sont des polarons libres et des polarons liés. Les deux espèces sont en équilibre thermodynamique. L'équation phénoménologique qui régit la photoconductivité est donnée par :

$$\sigma_{ph} = e\mu_P N_P + e\mu_F N_F. \quad (\text{III.17})$$

Le premier terme dans le deuxième membre de cette équation est la photoconductivité assurée par les polarons liés et le deuxième terme est celle assurée par les polarons libres. μ_P et μ_F sont respectivement la mobilité des polarons liés et la mobilité des polarons libres et N_P et N_F sont respectivement les concentrations des polarons libres et des polarons liés. Le rapport des concentrations des polarons libres et des polarons liés peut être déterminé selon l'équation (II.8). Comme montré dans la section II. 3. 4. 1, les polarons libres diffusent sur un sous réseau Nb-Nb régulier, leur mobilité μ_F est liée au coefficient de diffusion D_F par la relation d'Einstein : $D_F/\mu_F = k_B T/e$, avec e est la charge élémentaire, k_B la constante de Boltzmann et T la température absolue. Etant donné qu'une première démonstration menée par des simulations MC montre que les polarons liés obéissent à une loi analogue, quand bien même ces derniers diffusent de façon anormale sur le sous réseau $\text{Nb}_{\text{Li}}\text{-Nb}_{\text{Li}}$ désordonné (voir section II. 3. 4. 2), l'équation (III.17) peut être écrite sous la forme :

$$\sigma_{ph} = e\mu_P N_P \left[1 + \alpha \frac{N_0}{N_1} \exp\left(-\frac{(\Delta H - \Delta U)}{k_B T}\right) \right], \quad (\text{III.18})$$

où N_0 et N_1 sont respectivement la densité du réseau Nb-Nb et la concentration d'antisites $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$. En adoptant la même notation que dans le chapitre précédent⁶, $\Delta H = U_{10} - U_{01} = H_1 - H_0$ n'est autre que la différence d'enthalpie entre un électron localisé sur un antisite ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+}$) et un électron localisé sur niobium normal ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+}$). $\Delta U = U_{11} - U_{00}$ est la différence entre la barrière de saut d'un polaron lié sur le sous-réseau d'antisites ($\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} \rightarrow \text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$) et la barrière de saut d'un polaron libre sur le sous-réseau régulier de niobium ($\text{Nb}_{\text{Nb}}^{4+} \rightarrow \text{Nb}_{\text{Nb}}^{5+}$). Dans l'équation (III.18) α est le rapport des facteurs pré-exponentiels des mobilités ; il est très supérieur à 1 car la distance entre deux antisites voisins est supérieure à la distance entre deux ions Nb en sites normaux. Il faut noter que cette équation est valable à basse intensité, tant qu'il n'y a pas de polarons libres photo-induits. Si l'on considère uniquement le premier terme dans l'équation (III.17), la photoconductivité n'aurait aucune raison d'être activée thermiquement (car $N_P \propto \tau_p$). Mais, si l'on considère que les polarons libres et liés coexistent et sont en équilibre thermodynamique, on montre à partir de

⁶ L'indice 0 pour désigner le niveau d'énergie Nb_{Nb} , l'indice 1 pour le Nb_{Li} et l'indice 2 pour le Fe_{Li} .

l'équation (III.18) que la photoconductivité est bel et bien activée thermiquement avec une énergie d'activation E_{ph} donnée par :

$$E_{ph} = \Delta H - \Delta U = (U_{10} - U_{01}) - (U_{11} - U_{00}). \quad (III.19)$$

Or, cette énergie est très sensible à la valeur de l'énergie élastique du polaron lié E_1 . A partir du Tableau II.1 dont les paramètres énergétiques sont calculés à partir des données de Schirmer et *col.* [53] (Tableau I.3), on aurait $E_{ph} = 0,55$ eV. Cette énergie est beaucoup plus élevée que celle mesurée expérimentalement, 0,2 eV [66]. Si on admet les paramètres extrêmes avec lesquels on a ajusté les résultats expérimentaux de l'absorption photo-induite ($E_1 = 0,84$ eV, $\varepsilon_1 = 0$ eV, Fig. III.21), on trouve une énergie d'activation de la photoconductivité $E_{ph} = 0,15$ eV. Avec cette valeur, on se rapproche de la valeur expérimentale sans tout à fait l'égaliser. Ainsi, les résultats expérimentaux de la photoconductivité et nos résultats d'absorption photo-induite justifient et renforcent l'idée de modifier les paramètres énergétiques relatifs au polaron lié annoncés dans la littérature [53] : diminuer l'énergie de liaison à déformation nulle ε_1 et augmenter l'énergie élastique E_1 .

Il est intéressant de souligner que l'énergie d'activation de la photoconductivité est encore plus sensible aux paramètres microscopiques que les énergies d'activation du temps de vie accessibles par absorption photo-induite. La photoconductivité est activée thermiquement grâce au processus de conversion du polaron lié en polaron libre. On s'attend donc à ce que l'énergie d'activation E_{ph} soit atteinte à une température voisine de T_c , température de transition entre le régime de saut et le régime de conversion. Le Tableau III.3 met en évidence l'influence des paramètres microscopiques du polaron lié sur les énergies d'activations de la photoconductivité et du temps de vie. Ainsi, dans le cadre de notre collaboration avec l'université de Padoue, des mesures de la photoconductivité en fonction de la température pour des taux de dopages fer et de compositions intrinsèques contrôlés sont en cours. Ces mesures seront ajustées par des simulations MC dans le cadre de notre modèle dans le but de mieux identifier les paramètres énergétiques microscopiques.

		Schirmer et <i>col.</i> [53]	Valeurs extrêmes [Ce travail]	
Paramètres spectroscopiques du polaron lié $M = 2E_1 + \varepsilon_1 =$ $1,69 \text{ eV}$ $W = \sqrt{\ln(2)4E_1 \hbar\omega_0}$ $= 0,4 \text{ eV}$	$E_1 \text{ (eV)}$	0,58	0,84	
	$\varepsilon_1 \text{ (eV)}$	0,53	0	
	Phonon optique : $\hbar\omega_0$ (eV)	0,1	0,07	Valeurs expérimentales
Energies d'activation théoriques et expérimentales	$U_{12} \text{ (eV)}$	0,04	0,04	0,03 [ce travail]
	$U_{11} \text{ (eV)}$	0,29	0,42	Ce n'est pas encore précis
	$U_{10} \text{ (eV)}$	0,64	0,51	0,57 [47]
	$E_{ph} \text{ (eV)}$	0,55	0,15	0,2 [66]

Tableau III.3 : Influence des paramètres énergétiques du polaron lié sur les énergies d'activation mesurables par absorption photo-induite (U_{12} , U_{11} , U_{10}) ou photoconduction (E_{ph}). M et W sont des données spectroscopiques. U_{11} , U_{12} et U_{10} sont calculées par l'équation (II.5). U_{11} est l'énergie d'activation d'un saut unique; l'énergie d'activation du temps de vie en régime de saut est un peu inférieure, car le nombre de saut augmente à température croissante (section II. 3. 3. 2).

III. 5 Conclusion

Dans ce chapitre on a présenté plusieurs techniques pour mesurer les effets photo-induits dans le LN dopé fer. On a montré que la spectroscopie Raman peut fournir des résultats quantitatifs et permettre d'étudier l'influence de la concentration d'antisites sur l'effet photoréfractif. Pour les échantillons étudiés, on a conclu que l'effet photoréfractif augmente avec la concentration d'antisites. Avant de le généraliser, ce résultat doit être vérifié pour des températures inférieures à l'ambiante et pour des dopages plus faibles. Cette technique peut donner des résultats plus précis pour des échantillons de LN faiblement dopé fer et des taux de réduction chimique $[\text{Fe}^{2+}]/[\text{Fe}^{3+}]$ inférieurs à 0,01.

Egalement, nous avons étudié l'effet photoréfractif par deux autres techniques : SENARMONT pompe-sonde et enregistrement holographique. Bien que la technique SENARMONT pompe-sonde souffre de quelques problèmes d'instabilité (défocalisation du faisceau pompe, diminution du contraste et décharges électriques), elle a permis d'obtenir des résultats cohérents avec ceux obtenus dans la littérature. Quant à l'enregistrement holographique, cette technique a permis d'obtenir des résultats fiables dans le LN congruent non-dopé, cependant pour le LN dopé fer elle

a échoué. La défocalisation du laser pompe est la principale cause. Des conditions d'utilisation du montage optique ont été proposées afin d'améliorer les mesures.

Le temps de vie du polaron lié a été mesuré par absorption photo-induite dans le CLN dopé fer et les résultats ont été ajustés et interprétés. Ces mesures confirment les prédictions de notre modèle. Les relations phénoménologiques issues de notre modèle expliquent le comportement thermique de la photoconductivité. Grace à ces études expérimentales interprétées dans le cadre de notre modèle, les paramètres énergétiques annoncés dans la littérature sont mis en question. Une nouvelle estimation extrême de l'énergie élastique et de l'énergie de liaison à déformation nulle est avancée.

Notre travail a permis de faire un lien clair entre des paramètres microscopiques et des équations phénoménologiques. Par ailleurs, notre travail a permis également d'étudier l'absorption photo-induite et l'effet photoréfractif dans un même cadre global et d'établir un lien entre les deux effets.

Chapitre IV. CONCEPTION ET REALISATION DE NOUVELLES FONCTIONS ELECTRO- OPTIQUES INTEGREES SUR NIOBATE DE LITHIUM PERIODIQUEMENT POLARISE

IV. 1 Introduction

Parmi les phénomènes non-linéaires, la génération de fréquences porte un intérêt particulier. Elle donne accès à des longueurs d'ondes inaccessibles par les lasers. Ce phénomène est assuré par principalement deux techniques ; l'accord de phase par biréfringence et le quasi-accord de phase. Cette dernière est assurée par l'alternance successive de signe du coefficient non-linéaire à chaque longueur de cohérence afin de compenser le déphasage entre les ondes se propageant dans le cristal. Contrairement à la technique d'accord de phase, le quasi-accord de phase permet de tirer profit des grands coefficients non-linéaires. Malgré cet intérêt majeur, il a fallu attendre 30 ans pour commercialiser des cristaux basés sur cette technique. Cela est dû essentiellement à la difficulté liée à l'inversion des coefficients non-linéaires. Pour réaliser cette inversion, deux méthodes expérimentales ont été développées. La première assure l'inversion par un empilement de cristaux dont l'orientation des axes polaires est alternée [99]. Bien que cette méthode ait abouti à la génération de seconde harmonique, elle reste peu employée vu que les périodes accessibles sont supérieures à 100 μm . Les applications non-linéaires sont en général dans les domaines du visible et de l'infrarouge ce qui nécessite des périodes inférieures à 30 μm . La seconde méthode consiste à inverser périodiquement sur un même cristal ferroélectrique les coefficients non-linéaires. Une première tentative a été portée par Miller sur le BaTiO_3 [100]. Miller a appliqué d'une

façon périodique un champ électrique sur le BaTiO₃. Le choix de ce cristal a été fait en raison de la commodité d'inverser ses domaines ferroélectriques.

Grace à ses grands coefficients non-linéaires et surtout la maîtrise et la relative facilité de sa production, le niobate de lithium présente un bon alternatif du BaTiO₃ qui est très difficile à produire. Toutefois, il est difficile d'inverser la polarisation du LN en raison de son champ coercitif très élevé (~21 KV/mm). La première structure LN périodiquement polarisée a été réalisée par Yamada et *col.* en 1993 par application d'un champ électrique à travers des électrodes en aluminium [101]. Le développement de la technique de photolithographie a permis le développement du protocole d'inversion de domaine. Ainsi, en 1995 Meyers et *col.* ont réussi à inverser périodiquement les domaines ferroélectrique du LN par application d'un champ électrique à travers des électrodes liquides [102]. Cette technique a ouvert des perspectives pour l'industrialisation des structures PPLN pour des applications non-linéaires. Principalement, ces applications sont la génération d'harmoniques [103], les dispositifs qui produisent des longueurs d'onde là où les lasers font défaut ; les oscillateurs paramétriques optiques (OPO) [104,105], et les convertisseurs large bande pour les ondes télécoms [106,107].

Dans ce chapitre, on va commencer par faire le point sur les principaux domaines d'applications des PPLN. On va rappeler les principales applications en optique non-linéaire, utilisant la technique d'accord de phase et la technique de quasi-accord de phase. Ensuite, on va rappeler les principales applications électro-optiques du PPLN, qui sont moins développées par rapport à celles en optique non-linéaire. On termine la première partie de ce chapitre par présenter quelques généralités sur le processus de poling (retournement de la polarisation du LN mono-domaine de 180°).

Dans la deuxième partie de ce chapitre, on va présenter nos conceptions et réalisations, au cours de ce travail de thèse, de deux composants électro-optiques sur du PPLN. Le premier composant est un déflecteur de Bragg dans un guide plan, qui permet de défléchir la lumière avec une grande efficacité sous l'effet d'une tension électrique faible. Le deuxième composant est un filtre de Bragg en guide ruban, qui permet de réfléchir une longueur d'onde à partir d'un spectre large bande, également sous l'effet d'une tension électrique. La fabrication de ces composants a été effectuée en

collaboration avec l'institut FEMTO-ST et le centre de développement technologique FEMTO Engineering.

IV. 2 Utilisations et potentiels du PPLN

IV. 2. 1 Applications en optique non-linéaire

Trois ondes se propageant dans un cristal non-linéaire, le couplage entre celles-ci ne s'opère que lorsque les lois fondamentales de la conservation d'énergie et de l'impulsion sont respectées :

$$\hbar\omega_3 = \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2, \quad (\text{IV.1})$$

et

$$\hbar\vec{k}_3 = \hbar\vec{k}_1 + \hbar\vec{k}_2, \quad (\text{IV.2})$$

avec \vec{k}_i et ω_i les vecteurs et les pulsations des ondes qui se propagent dans le cristal respectivement.

Le module du vecteur d'onde \vec{k} dépend de l'indice de réfraction et ce dernier à son tour dépend de la fréquence de l'onde; $|\vec{k}| = \omega n(\omega)/c$. La dispersion de l'indice de réfraction empêche la conservation du vecteur d'onde total (équation (IV.2) et ainsi l'accord de phase entre les ondes. Comme indiqué ci-dessus, deux solutions existent pour s'affranchir du désaccord de phase et faire interagir les ondes entre elles d'une manière constructive. L'exemple de la génération de second harmonique (SHG) où $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et donc $\omega_3 = 2\omega$, permet d'illustrer les deux solutions pour s'affranchir du désaccord de phase.

La théorie des modes couplées permet de calculer l'efficacité de génération de second harmonique [108] :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = 2 \left(\frac{\mu}{\varepsilon_0} \right)^{3/2} \frac{\omega^2 d^2 l^2}{n^3} \text{sinc}^2 \left(\frac{\Delta k l}{2} \right) I_\omega, \quad (\text{IV.3})$$

où le désaccord de phase Δk est, par définition :

$$\Delta k \equiv k_{2\omega} - 2k_{\omega} = \frac{4\pi}{\lambda} (n_{2\omega} - n_{\omega}), \quad (\text{IV.4})$$

P_{ω} et $P_{2\omega}$ sont respectivement les puissances de l'onde incidente (ou fondamentale) de pulsation ω et de la seconde harmonique 2ω générée. d est le coefficients non-linéaire, l la distance de propagation, $n^3 = n_{\omega}^2 n_{2\omega}$ l'indice de réfraction effectif et I_{ω} l'intensité de l'onde incidence (la pompe). L'efficacité de conversion est maximale lorsque $\Delta k = 0$, c'est la condition d'accord de phase. Cette condition n'est vérifiée que lorsque l'indice de réfraction à 2ω est égal à celui à ω ce qui n'est pas possible dans un milieu isotrope. L'accord de phase n'est donc possible que dans un milieu biréfringent et pour des polarisations croisées de la fondamentale et de l'harmonique.

L'équation (IV.3) montre que le milieu peut aussi faire interférer les ondes entre elles d'une manière constructive pour $\Delta k \neq 0$ sur une longueur l_c qu'on appelle la longueur de cohérence. Pour cette longueur, l'argument du sinus cardinal est égal à $\pi/2$. Cette longueur vaut, compte tenu de l'équation (IV.4) :

$$l_c = \frac{\lambda_{\omega}}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})}. \quad (\text{IV.5})$$

Pour deux ondes (ω) et (2ω) de même polarisation, la différence d'indice est grande, d'où l_c petite. Cela limite la longueur du cristal et donc l'efficacité de conversion.

IV. 2. 1. 1 Accord de phase colinéaire (AP)

Un cristal uniaxe peut être utilisé afin d'assurer l'accord de phase. Dans ce but, deux techniques sont utilisées ; l'accord de phase critique et l'accord de phase par rotation. Pour l'accord de phase critique, les vecteurs d'ondes \vec{k}_{ω} et $\vec{k}_{2\omega}$ ($= 2\vec{k}_{\omega}$) sont perpendiculaires à l'axe optique. Cette configuration impose $n_{e,2\omega} = n_{o,\omega}$, pour un cristal uniaxe négatif (n_e et n_o sont respectivement les indices extraordinaire et ordinaire du cristal) ou $n_{o,2\omega} = n_{e,\omega}$ pour un cristal uniaxe positif. Ces conditions ne peuvent être réalisées que pour un couple ($\omega, 2\omega$) unique à la température ambiante. L'accordabilité nécessite une adaptation en température. L'accord de phase par rotation consiste quant à lui à régler l'angle de propagation θ entre le vecteur d'onde \vec{k} et l'axe optique, puisque n_e dépend de θ , pour satisfaire l'égalité $n_{e,2\omega}(\theta) = n_{o,\omega}$ (pour un cristal uniaxe négatif). La Fig. IV.1 montre schématiquement l'expérience d'accord de phase par rotation pour le

doublage de fréquence. La relation liant l'indice de réfraction extraordinaire et l'angle de propagation θ est telle que :

$$n_e(\theta) = \frac{n_e n_o}{\sqrt{n_e^2 \cos^2(\theta) + n_o^2 \sin^2(\theta)}}. \quad (IV.6)$$

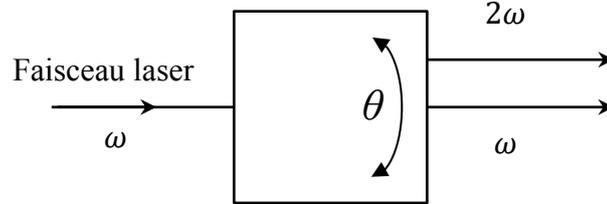


Fig. IV.1 : Diagramme de l'expérience d'accord de phase par rotation pour le doublage de fréquence. ω est la pulsation de l'onde fondamentale, 2ω la pulsation de la seconde harmonique et θ l'angle de rotation assurant l'accord de phase.

Le LN est un cristal uniaxe négatif qui peut assurer la condition d'accord de phase par rotation (condition à satisfaire : $n_{e,2\omega}(\theta) = n_{o,\omega}$). Le faisceau fondamental est polarisé selon la direction perpendiculaire à l'axe optique et les longueurs d'ondes de l'onde fondamentale et de la seconde harmonique sont déterminées à partir de la dispersion des indices de réfraction montrée dans la Fig. IV.2. En utilisant la géométrie des ellipses des indices, montrée dans la Fig. IV.3, et tenant compte de la dépendance de l'indice extraordinaire en θ , cet angle est donné par :

$$\sin^2(\theta) = \frac{n_{e,2\omega}^2}{n_{o,\omega}^2} \frac{n_{o,2\omega}^2 - n_{o,\omega}^2}{n_{o,2\omega}^2 - n_{e,2\omega}^2}. \quad (IV.7)$$

En théorie, l'accord de phase peut être réalisé dans n'importe quel cristal non-linéaire. Toutefois, son application pratique se trouve limitée par certaines conditions. Pour les courtes longueurs d'ondes, la biréfringence devient faible ce qui peut être insuffisant pour compenser la dispersion de l'indice de réfraction dans la plage de longueurs d'onde d'intérêt. En outre, on ne peut pas exploiter le coefficient non-linéaire le plus grand que lorsque toutes les ondes aient la même polarisation ce qui n'est pas jouable avec cette technique. Pour le LN, l'accord de phase par biréfringence couple l'onde ordinaire de pulsation (ω) et l'onde extraordinaire de pulsation 2ω par le coefficient non linéaire d_{31} qui ne vaut que 10 pmV^{-1} contre $d_{33} = 32 \text{ pmV}^{-1}$ [108].

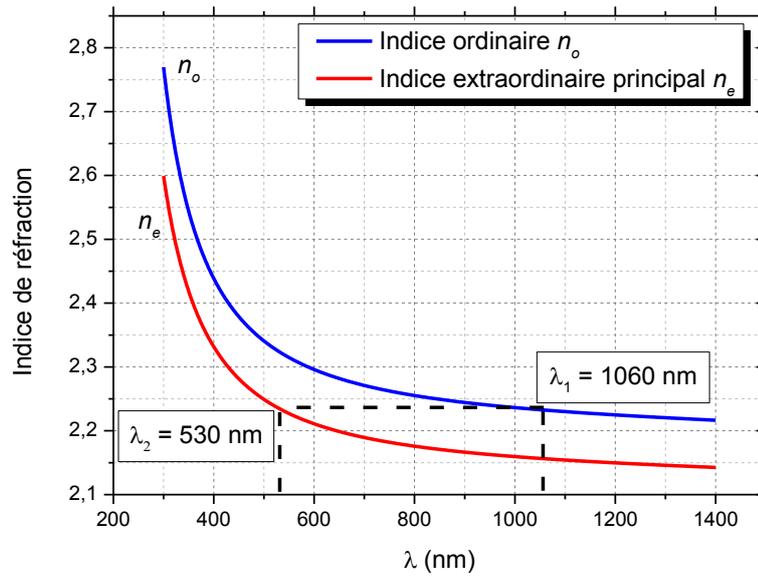


Fig. IV.2 : Dispersion des indices de réfraction du LN. λ_1 est la longueur d'onde de l'onde pompe, λ_2 est la longueur d'onde de la seconde harmonique [109].

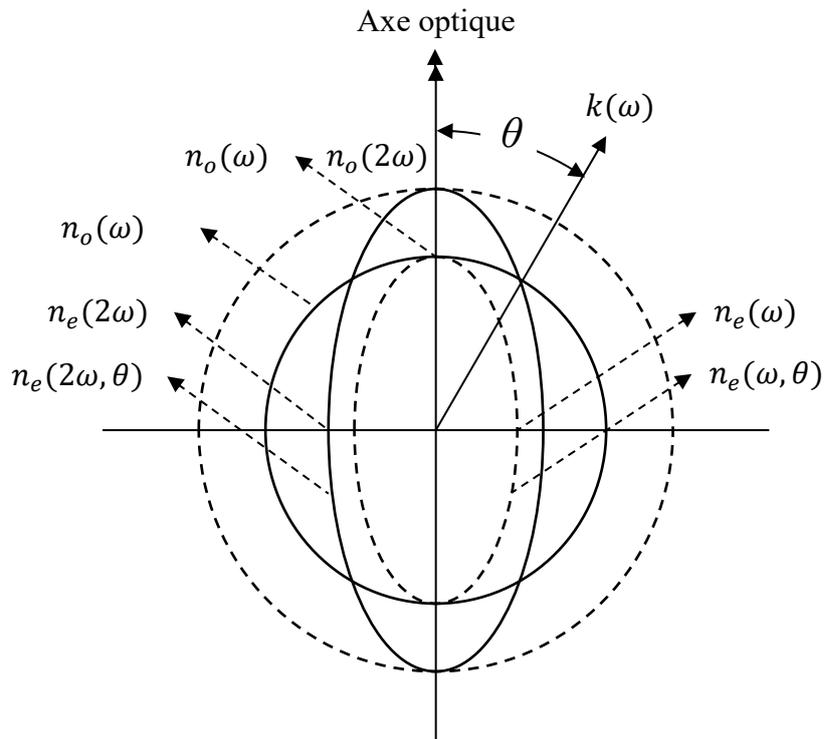


Fig. IV.3 : Ellipses des indices du LN montrant la condition pour le SHG. $k(\omega)$ est le vecteur d'onde de l'onde incidente et θ l'angle vérifiant l'accord de phase et donné par l'équation (IV.7).

IV. 2. 1. 2 Quasi-accord de phase (QAP)

L'idée est d'utiliser une structure périodique afin de compenser le désaccord de phase :

$$|k_{2\omega} - 2k_{\omega}| = m \frac{2\pi}{\Lambda} = mK, \quad (IV.8)$$

où Λ est la période de la structure (K le vecteur réseau associé), et m un entier impair (ordre du QAP). L'efficacité de conversion diminue en $1/m^2$ [108,110], il est alors évidemment préférable de réaliser une structure d'ordre 1. Dans ce cas :

$$\Lambda = \frac{2\pi}{|k_{2\omega} - 2k_{\omega}|} = 2l_c, \quad (IV.9)$$

Dans le cas des PPLN, la conséquence de l'inversion périodique de l'axe polaire est l'inversion du signe des coefficients non-linéaires. Cette alternance du signe des coefficients non-linéaires compense le désaccord de phase. La Fig. IV.4 montre une représentation schématique de la SHG par un PPLN.

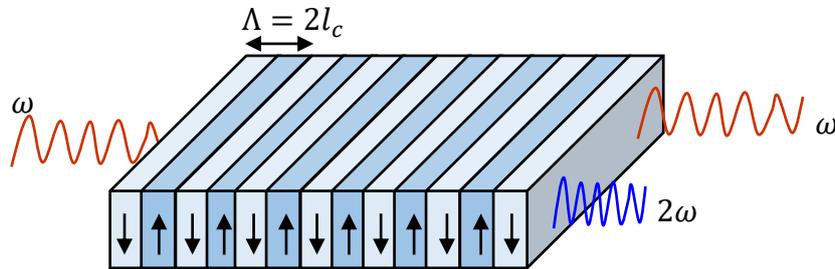


Fig. IV.4 : représentation schématique de la génération de seconde harmonique par un PPLN. ω est la pulsation de l'onde incidente, 2ω la pulsation de la seconde harmonique, Λ la période du PPLN et l_c la longueur de cohérence.

Le quasi-accord de phase est intéressant du fait qu'on peut faire interagir n'importe quel couple de longueurs d'ondes *via* le coefficient non-linéaire d_{33} le plus élevé. En choisissant la bonne période du PPLN, n'importe quel désaccord de phase peut être compensé. Dans un PPLN massif, la longueur d'interaction n'est limitée que par le paramètre de Rayleigh du faisceau fondamental (ω) focalisé. De plus, il a été démontré que le rapport entre l'efficacité de SHG par AP (η_{AP}) et l'efficacité de SHG par QAP (η_{QAP}) pour $m = 1$ et pour un même coefficient non-linéaire est [108,110] :

$$\frac{\eta_{QAP}}{\eta_{AP}} = \left(\frac{2}{\pi} \right)^2 \approx 0,4. \quad (IV.10)$$

Ce facteur peut être compensé par la possibilité d'exploiter le coefficient non-linéaire d_{33} pour la SGH par QAP ($d_{33}/d_{13} = 3,2$ pour le LN) ce qui donne :

$$\frac{\eta_{QAP}(d_{33})}{\eta_{AP}(d_{13})} = \left(\frac{2}{\pi} \frac{d_{33}}{d_{13}} \right)^2 \approx 4,1. \quad (IV.11)$$

Les applications du PPLN aux longueurs d'ondes télécoms nécessitent des périodes dites "standard" (18 à 21 μm) pour le quasi-accord de phase d'ordre 1, mais que les applications dans le visible ($< 600 \text{ nm}$) requièrent de plus courtes périodes. Actuellement, la limite basse échelle pour les périodes en production industrielle est de 10 μm . La recherche et développement s'efforce de maîtriser des périodes $\leq 6 \mu\text{m}$, ce qui ouvre également des perspectives intéressantes en électro-optique au vu des larges coefficients électro-optiques du LN [28]. Ce sont, ces perspectives intéressantes qui ont motivé notre étude présentée ci-après.

IV. 2. 2 Applications électro-optiques

IV. 2. 2. 1 Couplage TE-TM

Plus récemment, plusieurs études ont été menées sur des filtres Sòlc en optique intégrée qui utilise la configuration électro-optique expliquée dans la section I. 3. 3. 1. 2. C'est l'application électro-optique du PPLN la plus répandue. Il s'agit de la conversion de polarisation TE-TM par couplage colinéaire entre les modes TE et les modes TM. Un schéma représentatif du filtre électro-optique de type Sòlc est présenté dans la Fig. IV.5. L'onde se propage selon l'axe cristallographique X (perpendiculaires aux parois de domaines ferroélectriques). Suite à l'application d'un champ électrique uniforme \vec{E} selon la direction Y, les axes neutres subissent un basculement dans le plan (YZ). L'angle de tilt α_{yz} , donné par l'équation (I.8), change de signe d'un domaine à l'autre. Le désaccord de phase entre les deux ondes, de polarisations perpendiculaires, se propageant dans le cristal est compensé par le vecteur d'onde du réseau PPLN, de norme K_m tel que :

$$K_m = \frac{2m\pi}{\Lambda}, m = 1, 3, 5, \dots \quad (\text{IV.12})$$

La période du réseau est choisie afin de compenser le désaccord de phase entre l'onde ordinaire de vecteur d'onde \vec{k}_o et l'onde extraordinaire de vecteur d'onde \vec{k}_e à la longueur d'onde de fonctionnement λ tel que :

$$\Lambda_m = m\Lambda_1 = m \frac{2\pi}{k_o - k_e} = \frac{m\lambda}{n_o - n_e}, m = 1, 3, 5, \dots \quad (\text{IV.13})$$

Le facteur m est l'ordre de la conversion TE-TM. La partie perturbée du tenseur diélectrique devient périodique le long de l'axe X et est donnée par [30] :

$$\begin{aligned} \Delta\varepsilon(x, y, z) &= -\varepsilon_0 r_{51}(y, z) E_y n_o^2 n_e^2(y, z) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} g(x) \\ &= \sum_{m \neq 0} \Delta\varepsilon_m(y, z) \exp(-iK_m x) \end{aligned} \quad (\text{IV.14})$$

où $g(x)$ est la fonction porte de période Λ et d'amplitude égal à ± 1 et $\Delta\varepsilon_m(y, z)$ le coefficient de Fourier d'ordre m de la perturbation diélectrique. Ainsi, comme montré sur la Fig. IV.6, l'accord de phase entre les deux ondes est assuré par l'inclinaison périodique des ellipses des indices d'un petit angle α_{yz} par rapport aux parois de domaines.

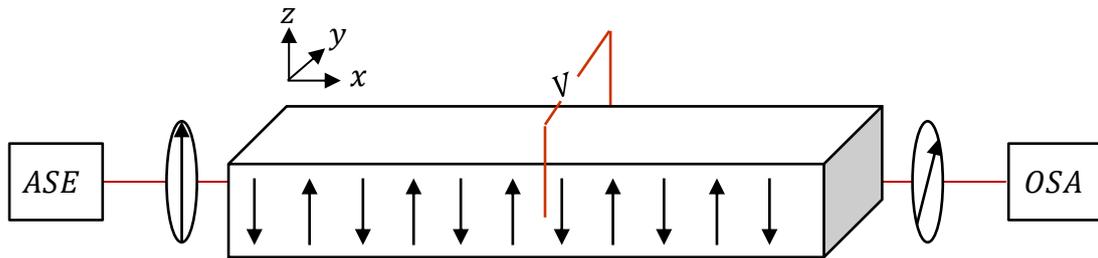


Fig. IV.5 : Schéma représentatif du filtre électro-optique de type Sòlc. ASE est une source large bande (Amplified Spontaneous emission) et OSA est un analyseur de spectre optique (Optical Spectrum Analyzer). Le PPLN est placé entre deux polariseurs croisés.

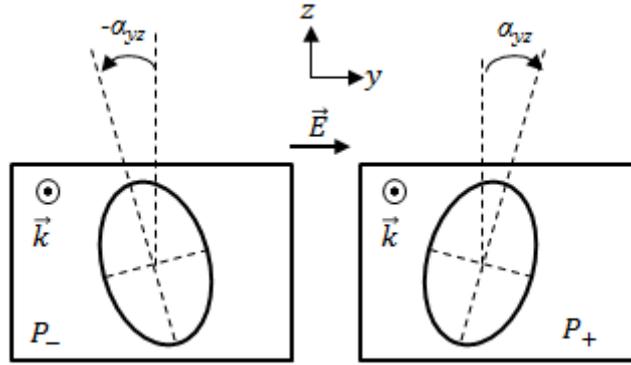


Fig. IV.6 : Géométrie des ellipses des indices suite à l'application d'un champ électrique \vec{E} . P_- et P_+ sont les domaines ferroélectriques et \vec{k} le vecteur d'onde.

Autrement dit, pour un champ appliqué uniforme, l'angle de basculement ($\pm \alpha$) s'inverse d'un domaine à l'autre. Le PPLN devient donc un filtre Sòlc [111] où chaque domaine possède l'épaisseur, $\lambda / 2(n_o - n_e)$ et agit donc comme une lame demi-onde (si le rapport cyclique de la structure est bien de 1/2). La polarisation incidente rectiligne (o) ou (e) bascule alors à $-2\alpha, +4\alpha, -6\alpha, +8\alpha, \dots$ après chaque domaine, tout en restant rectiligne. Après N période (soit $2N$ domaines), la polarisation bascule de $4N\alpha$. Il suffit de régler la valeur du champ de telle sorte que $\alpha = 90^\circ/4N$ pour réaliser la conversion de polarisation.

L'efficacité de conversion de polarisations TE-TM dans la structure PPLN peut être résolue en injectant l'équation (IV.14) dans les équations de la théorie générale des modes couplés en co-directionnelle [112]. Cette résolution donne :

$$\eta(L) = |\kappa|^2 L^2 \text{sinc}^2 \left(\sqrt{|\kappa|^2 + (\Delta k / 2)^2} L \right), \quad (\text{IV.15})$$

où

$$\Delta k = (k_o - k_e) - K_m = \frac{2\pi}{\lambda} (n_o - n_e) - K_m, \quad (\text{IV.16})$$

est le désaccord de phase dans le processus de couplage, L la longueur du réseau dans la direction de propagation et κ le coefficient de couplage donné par :

$$\kappa = \frac{2 n_o^2 n_e^2 r_{51} E_y}{\lambda \sqrt{n_o n_e}}, \quad (IV.17)$$

pour $m = 1$.

Si la distance entre les électrodes est égale à d , la tension appliquée nécessaire pour convertir la polarisation est :

$$V_{TE \leftrightarrow TM} = \frac{\lambda \pi \sqrt{n_o n_e} d}{4 r_{51} n_o^2 n_e^2 L}. \quad (IV.18)$$

La Fig. IV.5 montre un schéma représentatif du filtre Sòlc. Il s'agit d'une structure PPLN confinée entre deux polariseurs croisés. Toutes les longueurs d'ondes, d'une onde à large bande spectrale traversant la structure, qui ne répondent pas à la condition (IV.16) sont filtrées. Seule la polarisation de l'onde de longueur d'onde qui obéit à la condition du quasi-accord de phase subit la conversion $TE \leftrightarrow TM$ (ou $o \leftrightarrow e$ dans un PPLN massif) [30,111,113] à travers la structure.

La longueur d'onde de sortie peut être ajustée légèrement en agissant sur la température [114,115]. On montre facilement la dépendance de la longueur d'onde en température :

$$\frac{d\lambda}{dT} = \Lambda \left(\frac{dn_o}{dT} - \frac{dn_e}{dT} \right). \quad (IV.19)$$

La dépendance des indices de réfraction en température permet cet ajustement en longueur d'onde. Cette dépendance a été déterminée par Schlarb et Betzler [116]. Zhu et col. [114] ont trouvé $\frac{d\lambda}{dT} = -0,588, 0,593, -0,598$ et $-0,603 \text{ nm}^\circ\text{C}^{-1}$ pour des périodes $\Lambda = 20,2, 20,4, 20,6$ et $20,8 \text{ }\mu\text{m}$ respectivement. Ce filtre spectral accordable par la température peut avoir des applications potentielles dans les communications optiques DWDM (multiplexage en longueur d'onde dense).

Il faut noter que le filtre Sòlc est surtout utile en optique guidée fonctionnant avec des tensions de commande faibles (quelques volts). Les électrodes du convertisseur $TE \leftrightarrow TM$ intégré bordent le guide de part et d'autre. L'architecture peut donc se dispenser du buffer SiO_2 , qui est indispensable pour les modulateurs de Bragg dont le

champ électrique est appliqué selon l'axe Z du cristal comme on le verra dans la section IV. 3. De ce fait, le filtre sòlc ne présente pratiquement pas de dérive électrique (la composante E_y du champ électrique appliqué étant très stable dans le temps). Ce filtre trouve son intérêt dans les communications optiques WDM.

IV. 2. 2. 2 Modulateur de Bragg

IV. 2. 2. 2. 1 Couplage coplanaire

Un autre intérêt a été porté aux applications électro-optiques des PPLN en couplage coplanaire. Ainsi, des déflecteurs électro-optiques basés sur les PPLN ont été développés dans le visible [117,118], l'infrarouge [119] et dans l'ultra-violet [120]. L'onde incidente se propage dans le plan xy . L'application d'un champ électrique E_z selon la direction Z active le réseau électro-optique selon la configuration expliquée dans les sections I. 3. 3. 1. 3 et I. 3. 3. 2. 3. La Fig. IV.7 montre le schéma de principe de la diffraction de Bragg. Selon la polarisation de l'onde incidente (e pour la polarisation extraordinaire et o pour la polarisation ordinaire), l'amplitude du réseau d'indice induit par effet électro-optique est donnée par :

$$\Delta n_o = \frac{1}{2} n_o^3 r_{13} E, \quad \Delta n_e = \frac{1}{2} n_e^3 r_{33} E. \quad (IV.20)$$

L'accord de phase entre l'onde incidente et l'onde défléchie par le réseau d'indice est assuré par le vecteur réseau PPLN, \vec{K}_m tel que :

$$|K_m| = \frac{2m\pi}{\Lambda}, \quad m = 1, 3, 5, \dots \quad (IV.21)$$

avec Λ la période du réseau d'indice. La condition de Bragg s'écrit alors :

$$\vec{k}_d = \vec{k}_i + \vec{K}_m. \quad (IV.22)$$

où \vec{k}_d , \vec{k}_i sont respectivement les vecteurs d'ondes de l'onde défléchie et de l'onde incidente. Dans ce couplage, la polarisation de l'onde est conservée. On considère dans ce qui suit le cas particulier où le vecteur réseau \vec{K}_m coïncide avec l'axe cristallographique X (perpendiculaires aux parois de domaines ferroélectrique).

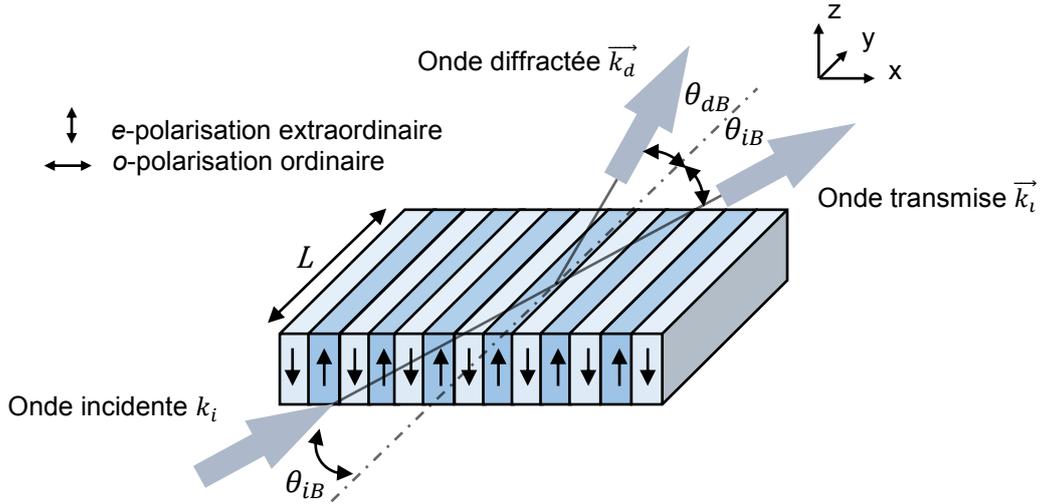


Fig. IV.7 : Diffraction de Bragg par un réseau d'indice induit par effet électro-optique dans le PPLN. θ_{iB} et θ_{dB} sont respectivement l'angle d'incidence de Bragg et l'angle de diffraction par rapport à l'axe y ($//$ à l'axe cristallographique Y) et L la longueur du réseau selon l'axe y .

Comme montré sur la Fig. IV.8, la condition de Bragg ne peut être vérifiée que lorsque les équations dans le système ci-dessous soient à la fois vérifiées :

$$k_d \sin(|\theta_{dB}|) = -k_i \sin(|\theta_{iB}|) + K_m, \quad (IV.23)$$

$$k_d \cos(|\theta_{dB}|) = -k_i \cos(|\theta_{iB}|),$$

avec θ_{iB} et θ_{dB} sont respectivement l'angle d'incidence de Bragg et l'angle de diffraction par rapport à l'axe y . A partir de ce système d'équations, la condition de Bragg peut être également écrite tel que :

$$\sin(|\theta_{iB}|) = \frac{k_i^2 - k_d^2 + K_m^2}{2K_m k_i}. \quad (IV.24)$$

Sur la Fig. IV.9 on montre le cas où la condition de Bragg n'est pas rigoureusement respectée. Ainsi, un désaccord de phase $2\Delta k$ selon l'axe y est donnée par :

$$2\Delta k = k_d \cos(\theta_d) - k_i \cos(\theta_i), \quad (IV.25)$$

avec θ_i et θ_d sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de diffraction par rapport à l'axe y .

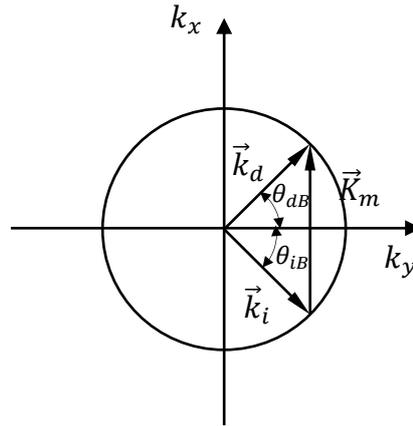


Fig. IV.8 : Condition de Bragg résolue par rapport aux vecteurs d'ondes. θ_{iB} et θ_{dB} sont respectivement l'angle d'incidence de Bragg et l'angle de diffraction par rapport à l'axe y .

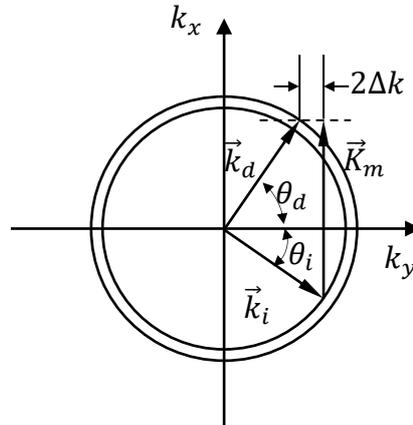


Fig. IV.9 : Diagramme montrant la déviation par rapport à la condition de Bragg. $2\Delta k$ est le désaccord de phase entre l'onde incidente \vec{k}_i et l'onde diffractée \vec{k}_d selon l'axe y . θ_i et θ_d sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de diffraction par rapport à l'axe y .

Pour un angle d'incidence fixé à l'angle de Bragg θ_{iB} , la condition de Bragg peut être violée par la déviation spectrale $\Delta\lambda$ par rapport à la longueur d'onde de Bragg λ_B . Pour une longueur d'onde fixée à la longueur d'onde de Bragg, une violation similaire peut avoir lieu par la déviation angulaire $\Delta\theta$ par rapport à l'angle de Bragg θ_{iB} tel que :

$$\theta_i = \theta_{iB} + \Delta\theta_i, \quad (\text{IV.26})$$

et

$$\lambda = \lambda_B + \Delta\lambda. \quad (\text{IV.27})$$

Si la déviation par rapport à la condition de Bragg est petite, on déduit à partir des équations (IV.23), (IV.24), (IV.25), (IV.26) et (IV.27), le désaccord de phase en fonction de cette déviation :

$$2\Delta k = -\frac{K_m k_i \cos(\theta_{iB})}{k_d \cos(\theta_{dB})} \Delta\theta_i, \quad (IV.28)$$

et

$$2\Delta k = -K_m \tan(\theta_{dB}) \frac{\Delta\lambda}{\lambda}, \quad (IV.29)$$

Si on pose $R(y)$ et $S(y)$, les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde défléchie respectivement, les équations des modes couplés s'écrivent :

$$\begin{aligned} \cos(\theta_i) \frac{\partial R(y)}{\partial y} &= -j\kappa S(y) \exp(-j2\Delta k \cdot y) \\ \cos(\theta_d) \frac{\partial S(y)}{\partial y} &= -j\kappa^* R(y) \exp(j2\Delta k \cdot y) \end{aligned}, \quad (IV.30)$$

avec κ (* : complexe conjugué) est le coefficient de couplage entre les deux ondes. Pour un réseau en transmission, ce système d'équations peut être résolu en posant les conditions aux limites $R(0) = 1$ et $S(0) = 0$. Ainsi, l'efficacité de diffraction est donnée par [93] :

$$\eta = \frac{\cos(\theta_i) |S(L)|^2}{\cos(\theta_d) |R(0)|^2} = \frac{\sin^2(\sqrt{|\kappa|^2 / (\cos(\theta_i) \cos(\theta_d)) + \Delta k^2} L)}{1 + \cos(\theta_i) \cos(\theta_d) \Delta k^2 / |\kappa|^2}, \quad (IV.31)$$

Pour une onde incidente qui respecte la condition de Bragg ($|\theta_i| = |\theta_d| = |\theta_{iB}|$ et $\Delta k = 0$), l'équation (IV.31) devient :

$$\eta = \frac{\cos(\theta_i) |S(L)|^2}{\cos(\theta_d) |R(0)|^2} = \sin^2(|\kappa| L / \cos(\theta_{iB})), \quad (IV.32)$$

Il est nécessaire de noter que le régime de Bragg ne s'établit que lorsque les ondes sont couplées *via* un réseau épais. Deux critères conditionnent le régime de Bragg [121] :

$$Q' = \frac{2\pi\lambda L}{n\Lambda^2 \cos(\theta_{iB})} = \frac{Q}{\cos(\theta_{iB})} > 1, \quad (\text{IV.33})$$

et

$$\rho = \frac{\lambda^2}{\Lambda^2 n \Delta n} > 10, \quad (\text{IV.34})$$

avec $n = n_e$ ou n_o et $\Delta n = \Delta n_e$ ou Δn_o selon la polarisation de l'onde. Le premier critère porte sur l'épaisseur L du réseau et le second limite la force de celui-ci (le produit $n\Delta n$ doit rester inférieur à $\lambda^2/10\Lambda^2$). Si l'une de ces deux conditions n'est pas vérifiée, la diffraction peut dévier vers le régime de Raman-Nath ou encore vers un régime intermédiaire qui ne peut être modélisé que numériquement. Le régime de Raman-Nath nécessite un réseau mince. La condition nécessaire pour se placer dans ce régime est :

$$Q'\Phi = Q' \frac{\pi\Delta n L}{\lambda \cos(\theta_i)} < 1, \quad (\text{IV.35})$$

avec Φ est le paramètre de modulation du réseau⁷. Dans ce régime, plusieurs ordres de diffraction apparaissent, comme illustré dans la Fig. IV.10, et la condition d'accord de phase est assurée par l'équation suivante :

$$k_i \sin(\theta_i) - k_d \sin(\theta_d) = q \left(\frac{2\pi}{\Lambda} \right), q = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \quad (\text{IV.36})$$

avec θ_i et θ_d sont respectivement les angles de l'onde incidente et de l'onde diffractée par rapport à l'axe Y du cristal (l'axe y du repère absolu).

⁷ On remarque bien que $Q'/\Phi = 2\rho$.

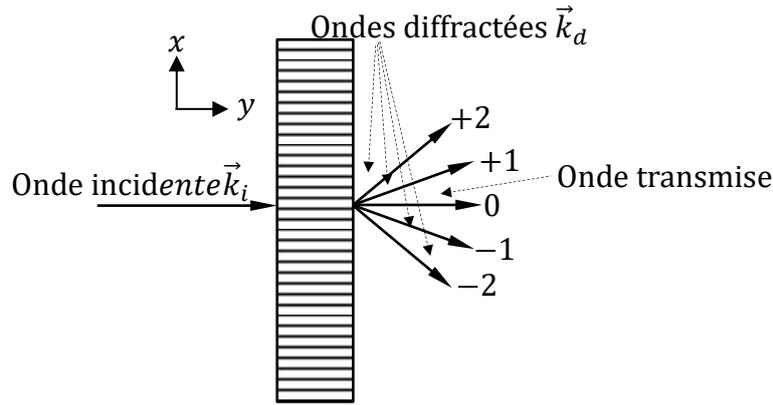


Fig. IV.10 : Diffraction de Raman-Nath. \vec{k}_i est le vecteur d'onde de l'onde incidente, \vec{k}_d celui des ondes diffractées d'ordre ...+2, +1, 0, -1, -2, ...

La Fig. IV.11 illustre les limites de chaque régime en fonction des paramètres pertinents.

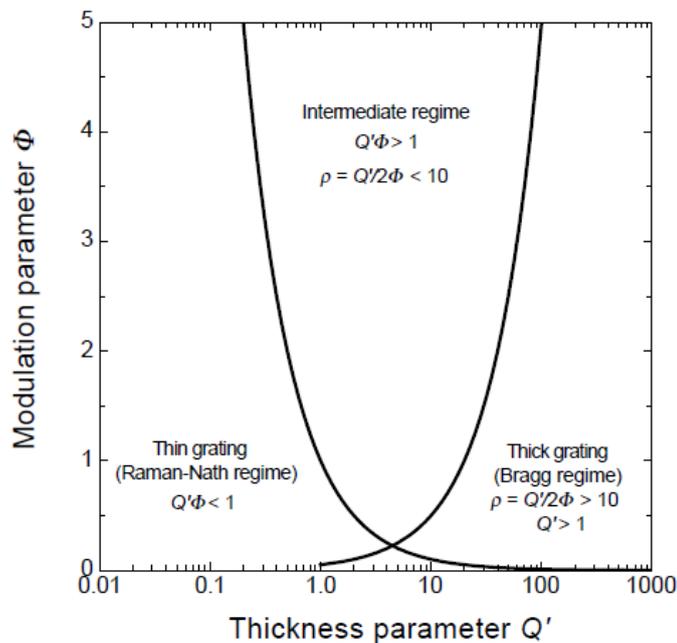


Fig. IV.11 : Classification des réseaux de diffraction par rapport au paramètres de l'épaisseur Q' et du paramètre de modulation du réseau Φ [122].

La configuration de Bragg offre une résolution élevée et une faible tension de commande grâce à la courte période (Λ) et à la grande longueur d'interaction (L) du réseau de Bragg imposées par l'équation (IV.33). En revanche, cette configuration présente une forte sélectivité angulaire ce qui nécessite l'utilisation des faisceaux incidents bien collimatés pour atteindre un taux d'extinction élevé ($\eta \rightarrow 0$). Récemment, Okazaki et *col.* ont développé des modulateurs électro-optiques basés sur des PPLN en

régime de Raman-Nath [123,124]. Cette configuration offre un grand angle d'acceptance (équations (IV.35) et (IV.36)), par contre, elle souffre d'un faible taux d'extinction [123]. Les modulateurs électro-optique de Bragg et de Raman-Nath trouvent l'essentiel de ses applications dans des appareils de micro-lithographie sans masquage [125], des systèmes d'enregistrement d'image (exemple : computer-to-plate) et d'affichage laser (exemple : écran laser, rétroprojecteur) et, plus généralement, dans toutes les applications OASLM (Optically-Addressed Spatial Light Modulator) [126].

IV. 2. 2. 2. 2 Couplage contra-propagatif

Le couplage entre l'onde incidente et l'onde diffractée peut également s'effectuer selon l'axe X du cristal. Cette configuration peut être transposée pour un couplage en contra-propagation par un réseau d'indice activé par effet électro-optique selon la configuration expliquée dans les sections I. 3. 3. 1. 3 et I. 3. 3. 2. 3. L'amplitude du réseau d'indice induit par effet électro-optique est donnée par l'équation (IV.20). \vec{k}_i , \vec{k}_r et \vec{K}_m sont respectivement les vecteurs d'ondes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie, et le vecteur réseau. L'expression de ce dernier est donnée par l'équation (IV.21). Comme montré dans la Fig. IV.12, tous les vecteurs sont parallèles à l'axe X du PPLN.

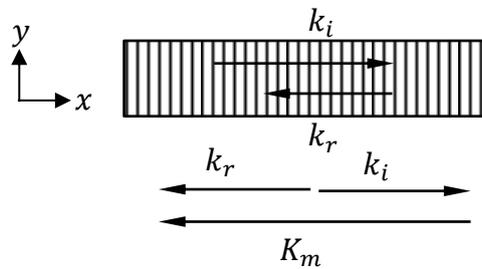


Fig. IV.12 : Couplage colinéaire en contra-propagation par un réseau d'indice (au-dessus) et condition d'accord de phase (au-dessous).

La condition d'accord de phase est donnée par :

$$\vec{k}_r = \vec{k}_i + \vec{K}_m, \quad (IV.37)$$

ou encore,

$$k_r = -k_i + K_m. \quad (IV.38)$$

Si on considère une déviation par rapport à la condition d'accord de phase telle que :

$$2\Delta k = k_r + k_i - K_m. \quad (IV.39)$$

Si le désaccord de phase est dû à une déviation de la longueur d'onde ($\Delta\lambda$) par rapport à la longueur d'onde λ_{iB} qui vérifie la relation de Bragg (équation (IV.38)) telle que :

$$\lambda = \lambda_{iB} + \Delta\lambda, \quad (IV.40)$$

$\Delta\lambda$ est donnée par :

$$\Delta\lambda = \frac{2n\Lambda - m\lambda}{m}, \quad (IV.41)$$

où m est l'ordre de couplage déduit du transformé de Fourier du réseau d'indice.

En se basant sur les équations (IV.30) et en fixant les angles d'incidence et de diffraction à 90° , les équations des modes couplés deviennent :

$$\begin{aligned} \frac{\partial R(x)}{\partial x} &= -j\kappa S(x) \exp(-j2\Delta k.x) \\ \frac{\partial S(x)}{\partial x} &= -j\kappa^* R(x) \exp(j2\Delta k.x) \end{aligned}, \quad (IV.42)$$

avec $R(x)$ et $S(x)$ sont respectivement les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie et κ est le coefficient de couplage correspondant. La résolution des équations (IV.42) avec les conditions aux limites $R(0) = 1$ et $S(L) = 0$, avec L la longueur d'interaction (longueur du réseau), donne les amplitudes suivantes [127] :

$$\begin{aligned} R(L) &= \exp(-j\Delta k.L) \times \frac{\gamma}{\gamma \cosh(\gamma.L) - j\Delta k \sinh(\gamma.L)} \\ S(0) &= \frac{-j\kappa \sinh(\gamma.L)}{\gamma \cosh(\gamma.L) - j\Delta k \sinh(\gamma.L)}. \end{aligned} \quad (IV.43)$$

avec $\gamma = (|\kappa|^2 - \Delta k^2)^{1/2}$. Ces amplitudes varient d'une manière monotone en fonction de la longueur du réseau. L'efficacité de transfert en puissance entre le faisceau incident et le faisceau généré en contra-propagation est la suivante :

$$\eta = \frac{|S(0)|^2}{|R(0)|^2} = \left[1 + \frac{1 - \Delta k^2 / |\kappa|^2}{\sinh^2(\gamma.L)} \right]^{-1}. \quad (IV.44)$$

On remarque que toute la puissance ne peut être transférée ($\eta \rightarrow 1$) que si $L \rightarrow \infty$ et $|\Delta k| < |\kappa|$. Lorsque la condition d'accord de phase est satisfaite ($\Delta k = 0$), l'efficacité de transfert est maximale et vaut :

$$\eta = \tanh^2(|\kappa|L). \quad (\text{IV.45})$$

Historiquement les premières applications des réseaux de Bragg sont les structures DBR (distributed Bragg reflector) et DFB (distributed feedback) qui présentent une forte sélectivité en longueur d'onde utilisées pour des applications laser [128]. Depuis 1978, les fibres à réseau de Bragg (FBG) sont devenues des dispositifs optiques très attractifs pour les systèmes de communications optiques [129]. Des FBG accordables en longueur d'onde ont été développées [130]. Ces dispositifs ont permis également le développement des capteurs optiques [130]. Pour ces applications, les verres sont en général utilisés, la période du réseau est modulée par une contrainte mécanique ou par la température [131]. D'autre part, des structures POF (Polymer Optical Fibers) photosensibles sont également utilisées pour ces applications [132]. La plage spectrale accordable dans les polymères est plus large que celle dans les fibres en verre et est assurée par une irradiation UV qui change l'indice de réfraction.

Toutes les structures présentées ci-dessus sont des structures passives, en ce sens que le réseau est permanent. Les deux composants originaux que nous avons conçus et réalisés dans le cadre de cette thèse sont des structures PPLN en couches minces activées par effet électro-optique et donc le réseau est commutable. Les deux composants sont :

- Un déflecteur électro-optique dans un guide plan.
- Un réflecteur électro-optique dans un guide ruban.

La Fig. IV.13 montre le schéma de principe de ce dernier composant. Si le réseau est activé par application du champ électrique selon l'axe cristallographique Z (axe z du repère absolu), la longueur d'onde de Bragg sélectionnée est alors réfléchiée avec une efficacité donnée par l'équation (IV.45). Notre composant fonctionne en optique intégrée. L'intérêt majeur de ce composant par rapport à ces prédécesseurs, c'est que la réflectivité peut être modulée par la tension de commande. Le réseau d'indice peut être désactivé par un simple switch-Off de la tension de commande ce qui peut permettre

l'utilisation du composant à la fois pour des applications non-linéaires, et des applications électro-optiques.

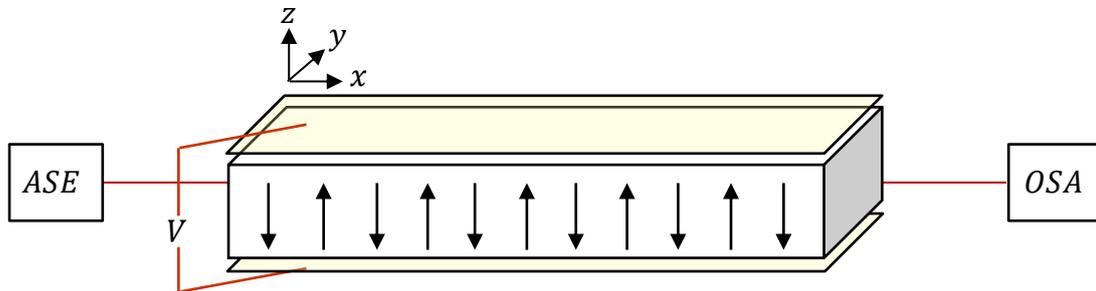


Fig. IV.13 : Schéma de principe d'un filtre de Bragg basé sur le PPLN. ASE est une source large bande (Amplified Spontaneous emission), OSA un analyseur de spectre optique (Optical Spectrum Analyzer) et V la tension électrique appliquée.

Les applications basées sur les PPLN sont très sensibles aux défauts de la structure (domaines qui se rejoignent), à la période du réseau et au rapport cyclique. Ainsi, une maîtrise des processus de poling est nécessaire.

IV. 2. 3 Généralités sur le processus de Poling

Le LN est un matériau ferroélectrique qui possède deux états de polarisation stables $-P_s$ et $+P_s$. Comme montré dans la Fig. IV.14, ces deux états de polarisation sont déterminés par les distances des ions (Li et Nb) par rapport au réseau d'oxygène.

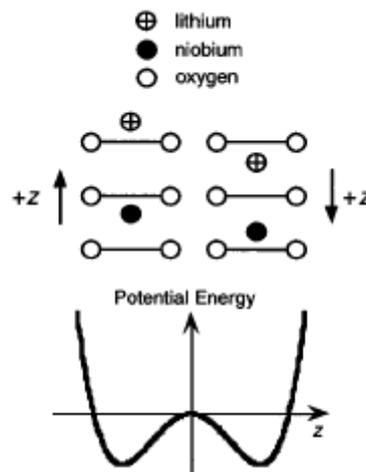


Fig. IV.14 : Représentation qualitative des domaines ferroélectriques dans le LN [102]. Les deux minima d'énergie potentielle, déterminés par les positions des ions Li^+ et Nb^{5+} par rapport au réseau d'oxygène, décrivent les deux états de polarisation stables.

Un cristal dans lequel un seul état de polarisation existe est dit mono-domaine. Au cours de la croissance du cristal, un état de polarisation peut être favorisé par rapport à l'autre par application d'un faible champ électrique afin d'obtenir un cristal mono-domaine. Le processus de poling consiste à retourner la polarisation du LN mono-domaine de 180° et ce d'une manière périodique en définissant une période Λ de poling, par divers procédés technologiques possibles.

Il existe plusieurs techniques pour inverser la polarisation spontanée du LN. On distingue les techniques d'inversion au cours de la croissance (avec dopant et/ou champ électrique) [133]. Ces techniques ne donnent pas de cristaux PPLN de bonne qualité : mauvaise transparence et période irrégulière. Une autre technique utilisant un faisceau d'électron a également permis l'inversion de domaine ferroélectrique du LN [134]. Néanmoins, cette technique est extrêmement lente et donc inexploitable pour des PPLN de grandes dimensions.

En 1993, Yamada et *col.* ont proposé la technique d'inversion de domaine ferroélectrique du LN par application d'un champ électrique à travers des électrodes en aluminium [101]. Bien que cette technique n'ait pas permis d'obtenir une bonne résolution, elle a toutefois inspiré d'autres équipes de recherches. C'est en 1995 que Myers et *col.* ont amélioré cette technique tout en gardant le principe d'inversion des domaines ferroélectrique par application d'un champ électrique [102]. Ce nouveau protocole consiste à appliquer un champ électrique à travers des électrodes liquides et un masque développé par photolithographie à température ambiante. Le champ électrique appliqué doit excéder la valeur du champ coercitif $\sim 21\text{-}22 \text{ KVmm}^{-1}$ [102,135]. C'est cette technique que nous utilisons pour fabriquer nos structures PPLN.

Il est à noter que l'inversion de la polarisation du LN mono-domaine par application d'un champ électrique engendre un champ électrique interne de l'ordre de 10^6 Vm^{-1} [135–137]. Ce champ a le même sens et la même direction que la polarisation initiale du cristal avant le renversement des domaines. Comme montré sur la Fig. IV.15, le cycle d'hystérésis se trouve ainsi décalé par rapport à la position du champ électrique nul [135]. L'existence du champ interne persiste dans la structure PPLN et a des conséquences sur les composants basés sur ce réseau [118,138] y compris le déflecteur développé au cours de cette thèse [139] comme nous le verrons dans la section IV. 3. 1. 4. 2 de ce chapitre.

Il est nécessaire de noter qu'on peut inverser le sens du champ interne si on chauffe le cristal rapidement après le processus de renversement des domaines ferroélectriques, à une température supérieure à 150-200°C [135]. D'après Gopalan et *col.* le champ interne est lié aux défauts intrinsèques : dans un LN de composition stœchiométrique (SLN), le champ interne s'annule [136]. En outre, le champ coercitif est plus faible dans le SLN que dans le CLN, d'un facteur 4 à 5 environ [136].

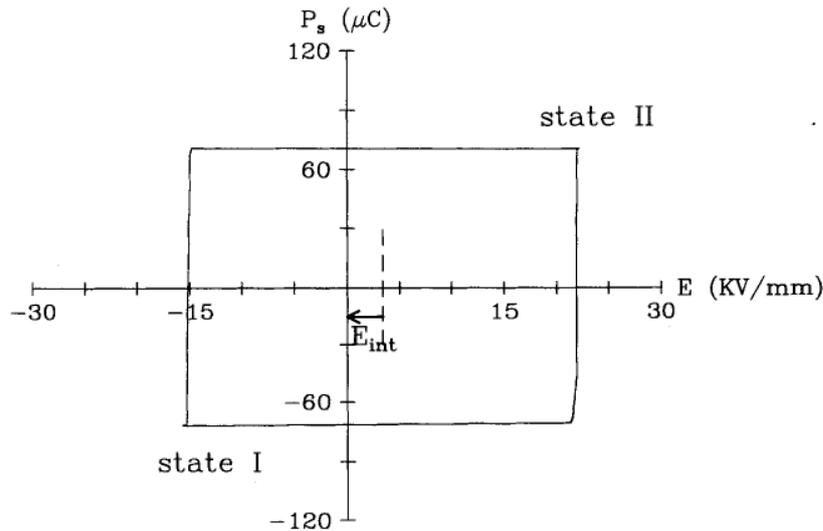


Fig. IV.15 : Cycle d'hystérésis du LN mono-domaine [135]. P_s est la polarisation spontanée et E le champ électrique appliqué. State I et state II représentent les deux états de polarisation possibles et E_{int} le champ interne.

IV. 3 Nos conceptions et réalisations de composants électro-optiques sur PPLN

IV. 3. 1 Déflecteur de Bragg électro-optique dans un guide plan

Le déflecteur développé pendant cette thèse a comme but de défléchir avec une grande efficacité, la lumière qui se propage dans un guide plan formé par le plan (XY) d'un PPLN, sous l'effet d'une tension électrique faible (~ 5 V). Le guide est réalisé par l'amincissement de la couche de PPLN jusqu'à environ 5 μm . La déflexion de la lumière est induite par un réseau d'indice activé par effet électro-optique en couplage coplanaire (voir section IV. 2. 2. 2. 1 et Fig. IV.7). La Fig. IV.16 montre la structure finale du déflecteur. Les couches de silice (SiO_2) assurent le saut d'indice pour le guidage de l'onde et la séparation du PPLN de la surface métallique pour éviter les pertes de guidage. Les couches métalliques sur les faces +Z et -Z (épaisseur 100 nm)

jouent le rôle d'électrodes à travers lesquelles une tension et ainsi un champ électrique est appliqué. Cette tension active la fonction électro-optique selon la configuration expliquée dans les sections I. 3. 3. 1. 3 et I. 3. 3. 2. 3. Le substrat de silicium (Si) n'a d'autre rôle que de maintenir le substrat de PPLN au cours des processus de fabrication et de caractérisation. La chute de tension dans le substrat de silicium étant en principe négligeable, le composant devrait avoir une tension de commande faible.

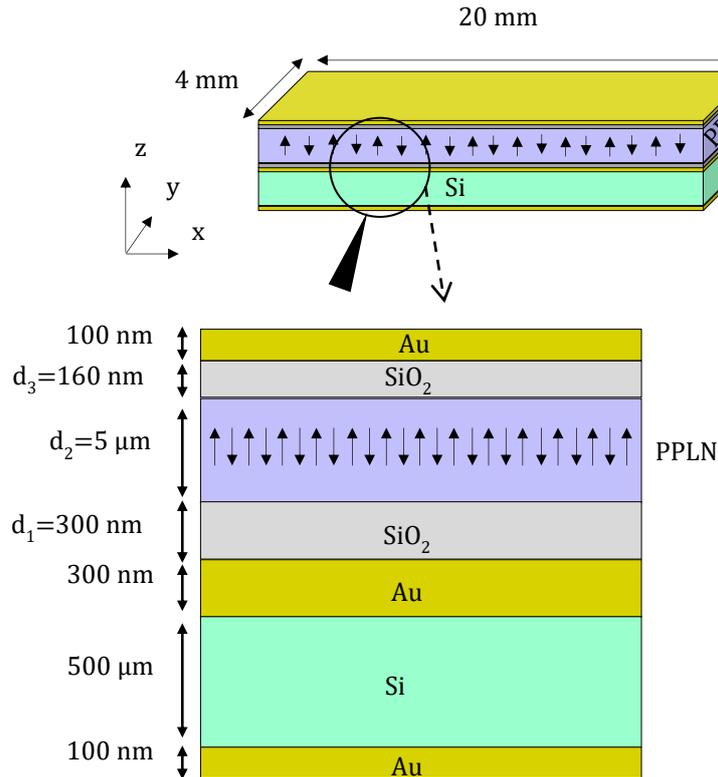


Fig. IV.16 : Présentation générale du défecteur électro-optique.

Ce défecteur a été réalisé dans trois laboratoires; le LMOPS (Metz), l'Institut Jean Lamour (IJL, Nancy) et dans le centre de développements technologiques FEMTO Engineering (Besançon). L'inversement des domaines ferroélectriques et le développement des couches minces ont été effectués dans le centre de développement technologique FEMTO Engineering. Les dépôts des couches minces de silice ont été réalisés à l'IJL. Les dépôts des électrodes, les câblages électriques et les caractérisations optiques et électriques ont été effectués au LMOPS.

Le substrat de LN utilisé pour réaliser le modulateur est de composition congruente, d'épaisseur 500 μm sur 4" de diamètre (10,16 cm) et de qualité optique. Il est distribué par Gooch & Housego (<https://goochandhousego.com/>).

Dans cette première partie on va détailler les différentes étapes pour aboutir à ce composant.

IV. 3. 1. 1 Fabrication du masque par photolithographie

Cette étape, réalisée en salle blanche au centre de développement technologique FEMTO Engineering et à laquelle j'ai assisté, a pour but de former un isolant électrique sur le substrat de LN qui définira les périodes et l'espace entre les zones polarisées. La première étape consiste à concevoir le masque avec un logiciel de conception selon le design désiré. La Fig. IV.17 montre globalement le design d'un masque utilisé pour effectuer le poling d'une des structures développées pendant cette thèse. A partir de la géométrie définie, ce masque est traduit en matière de chrome sur verre "Cr/SiO₂", comme le montre la Fig. IV.18, en utilisant une machine de gravure (masqueur lithographie optique : Heidelberg DWL 200).

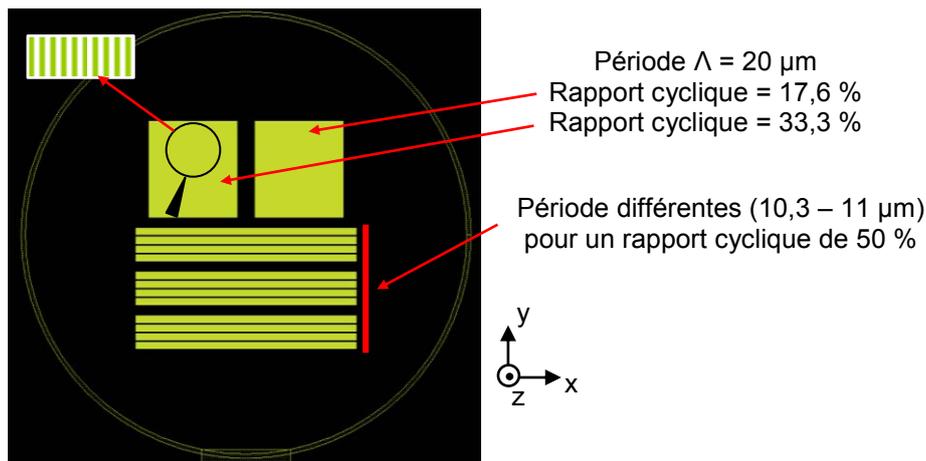
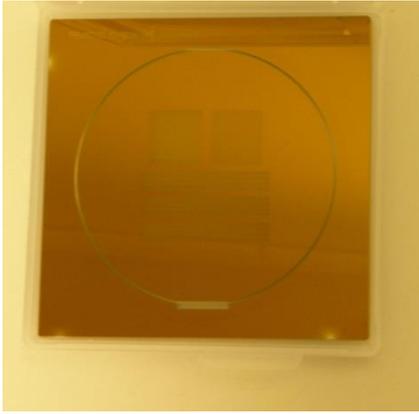


Fig. IV.17 : Conception d'un masque pour la photolithographie.

D'autre part, une résine isolante positive d'épaisseur 3,2 μm est déposée sur le substrat de LN. Le dépôt de la résine est réalisé avec une machine d'enduction, la tournette, présenté sur Fig. IV.19. Cette machine étale une goutte de résine déposée initialement sur le substrat par force centrifuge en programmant la vitesse, l'accélération et le temps d'enduction. Afin de durcir la résine, le substrat est mis dans un four à 90°C pendant 30 minutes.



(a)



(b)

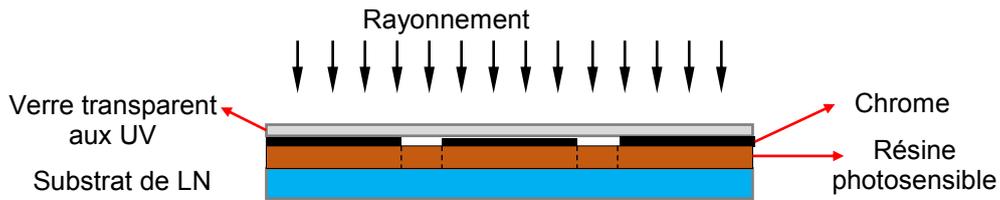
Fig. IV.18 : (a) Masque chrome sur verre. (b) Machine de gravure (Heidelberg DWL 200).

Emplacement du substrat qui est maintenu sur la machine par aspiration Ecran de contrôle

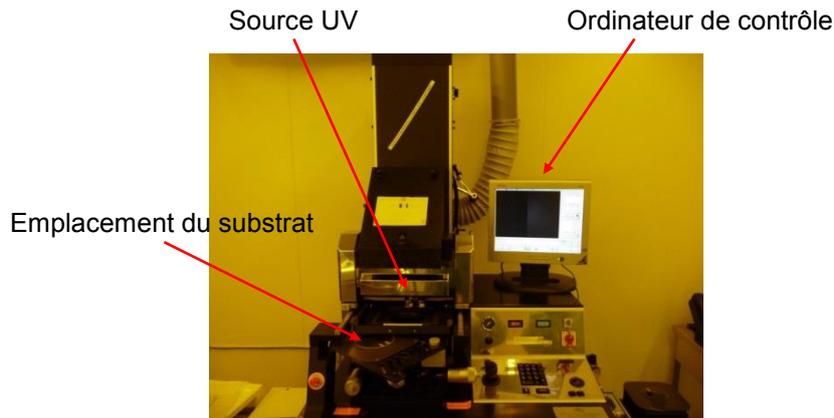


Fig. IV.19 : Machine d'enduction "tournette".

Le substrat est alors prêt à être insolé par une source UV. Le masque chrome sur verre est superposé au substrat et l'ensemble est exposé pendant 5 secondes à une source UV d'intensité 101 mWcm^{-2} . La Fig. IV.20 montre le principe d'insolation (a) ainsi que la machine utilisée (b). Il est nécessaire de noter qu'étant donné que le LN est un matériau pyroélectrique, l'échauffement du cristal provoque une accumulation de charges par effet pyroélectrique. En rapprochant le cristal chaud du masque chromé, ces charges peuvent ioniser l'aire et induire une étincelle qui peut fissurer la résine. Il est donc nécessaire de laisser le substrat se refroidir avant de l'introduire dans la machine d'insolation UV.



(a)

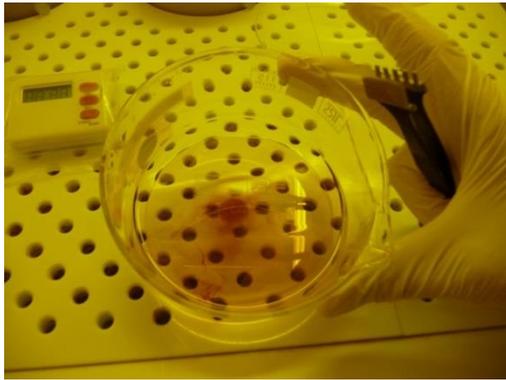


(b)

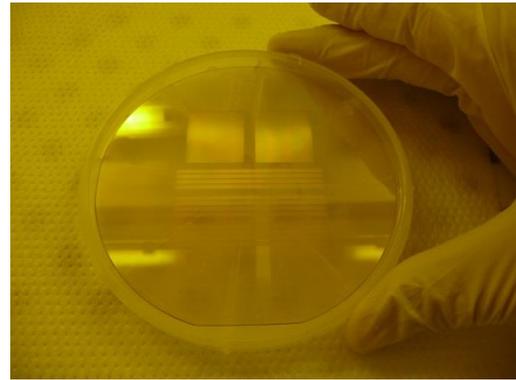
Fig. IV.20 : (a) Principe de l'insolation d'une résine photosensible à travers un masque chrome sur verre. (b) Source UV.

Pour développer la résine, le substrat est ensuite plongé dans un liquide développeur pendant quelques minutes comme montré dans la Fig. IV.21. Enfin, le dessin sur le masque chrome sur verre est imprimé sur le substrat du LN.

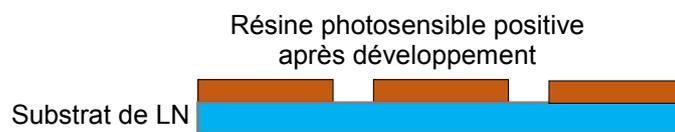
Pour ce déflecteur, le masque définit quatre périodes : $\Lambda = 19,8, 19,5, 19,2, 18,9, 18,6 \mu\text{m}$ avec un rapport cyclique égal à 0,5. Ce sont des périodes standard bien maîtrisées. Le retournement des domaines ferroélectriques est ensuite effectué par application d'un champ électrique à température ambiante (voir section IV. 2. 3). Bien que les périodes soient ici "standard", les détails et les paramètres de cette technique sont restés confidentiels lors de la fabrication de nos échantillons et donc je n'ai pas participé à cette étape. Cela témoigne l'originalité et l'utilité du composant et ainsi la concurrence industrielle.



(a)



(b)



(c)

Fig. IV.21 : (a) Développement de la résine dans un liquide développeur. (b) Résine développée. (c) Représentation schématique de la structure après l'insolation et le développement.

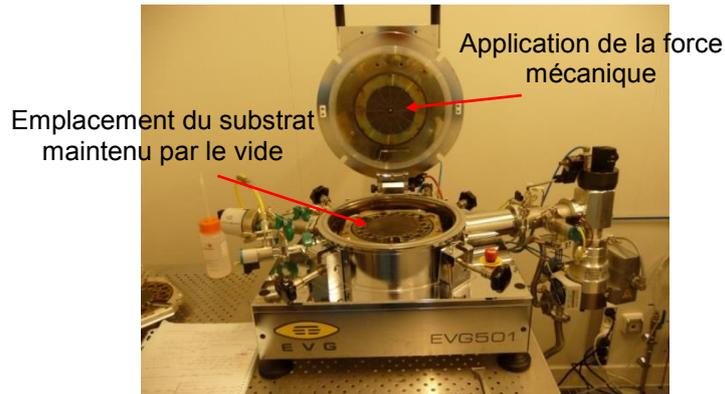
IV. 3. 1. 2 Collage et amincissement

Après avoir obtenu un substrat de LN avec des domaines ferroélectriques périodiquement polarisés selon les périodes désirées, on cherche à l'amincir jusqu'à une épaisseur de 5 à 6 μm pour constituer un guide plan. Tout d'abord, une couche de silice (SiO_2) d'épaisseur 300 nm est déposée sur le PPLN par la technique ICPECVD (Inductively Coupled Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Sur cette couche, on dépose une couche de chrome d'épaisseur 10 nm puis une couche d'Or (Au), par pulvérisation cathodique (sputtering). L'Or collant mal sur les substrats, le chrome sert de couche d'accroche.

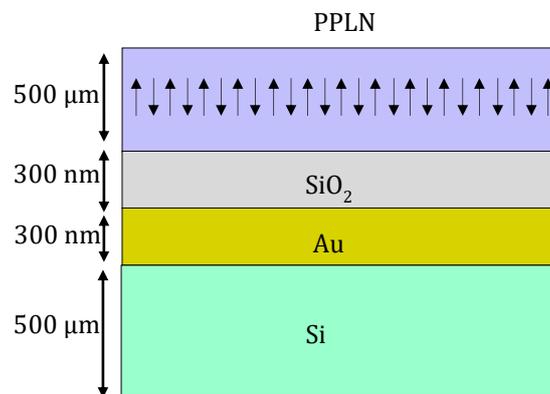
De la même manière, une couche de chrome d'épaisseur 10 nm et une couche d'Or sont déposées par sputtering sur un substrat de silicium (Si) de 4" de diamètre, de planéité $\text{TTV} < 1 \mu\text{m}$ (TTV : variation d'épaisseur totale) et d'épaisseur 500 μm .

Il s'agit ensuite d'assembler les deux substrats, Si et PPLN. Les faces métallisées des deux parties du déflecteur préparées séparément se sont ensuite placées en contact et pressées mécaniquement. La machine de collage (wafer bonding EVG 501) est

présentée sur la Fig. IV.22 (a). Ceci permet le collage du substrat de silicium sur le substrat de PPLN par diffusion métallique Au-Au. La couche d'Or résultante entre les deux substrats est d'épaisseur 300 nm. Ce processus de collage est réalisé à température ambiante ce qui évite les contraintes mécaniques qui peuvent se produire en raison des différents coefficients de températures des deux substrats. On obtient donc la structure Si/Au/SiO₂/PPLN présentée sur la Fig. IV.22 (b).



(a)



(b)

Fig. IV.22 : (a) Wafer bonding EVG 501. (b) Substrats de silicium et de PPLN collés avant amincissement.

La couche de PPLN est ensuite amincie et polie au même temps par une machine de rodage-polissage de précision jusqu'à une épaisseur de $5 \mu\text{m} \pm 1 \mu\text{m}$ sur toute la surface du substrat. La machine de rodage-polissage (Logitech PM5) est présentée dans la Fig. IV.23.

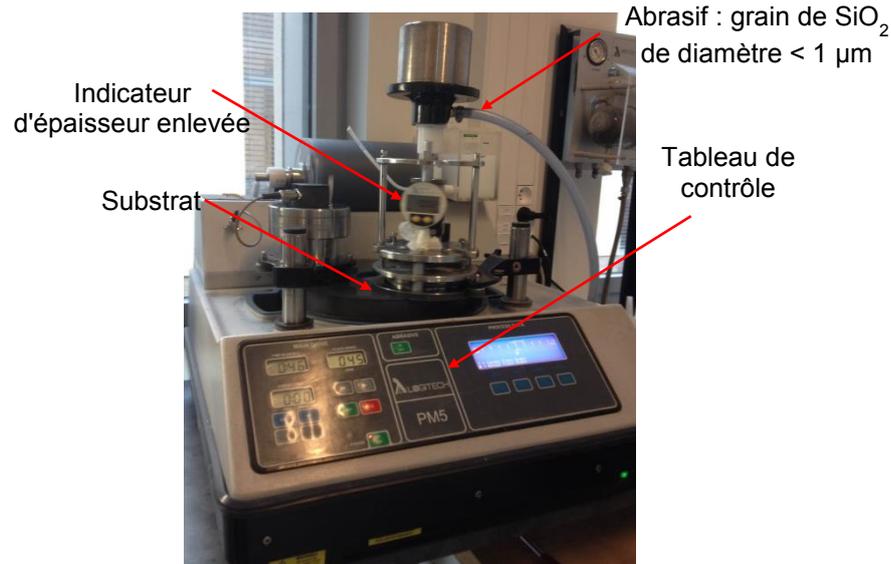


Fig. IV.23 : Rodage-polissage du PPLN par une polisseuse de précision (Logitech PM5).

L'ensemble est ensuite découpé à l'aide d'une scie de précision diamantée pour former un composant de dimension 20 mm selon la direction X (perpendiculaire aux parois de domaines) et 5 mm selon la direction Y. La scie ainsi que la machine de découpe (DISCO DAD 3350) sont présentées dans la Fig. IV.24. Les traits de scie passent entre les zones de poling définies par le masque (Fig. IV.17) et dont la largeur est de 4 mm. La scie assure à la fois la découpe et le polissage des tranches. La technique utilisée pendant cette étape, à laquelle j'ai assisté, est nouvelle et a été récemment développée par FEMTO-ST et FEMTO Engineering. La référence de la scie ainsi que les paramètres de la découpe (vitesse de rotation de la scie, vitesse de déplacement du plateau) sont restés confidentiels. Cette technique innovante a permis de réaliser divers composants électro-optiques, non-linéaires et autres [140–144].

Une couche de silice d'épaisseur 160 nm est ensuite déposée sur la surface du PPLN aminci, par pulvérisation cathodique radiofréquence (RF sputtering). Finalement deux couches d'Or sont déposées de part et d'autre du composant par évaporation sous vide. Les deux couches d'Or ont une épaisseur de 100 nm. Le dépôt de la couche de silice, auquel j'ai participé a été réalisé à l'IJL. Les dépôts des électrodes et les câblages électriques ont été effectués au LMOPS par notre équipe.

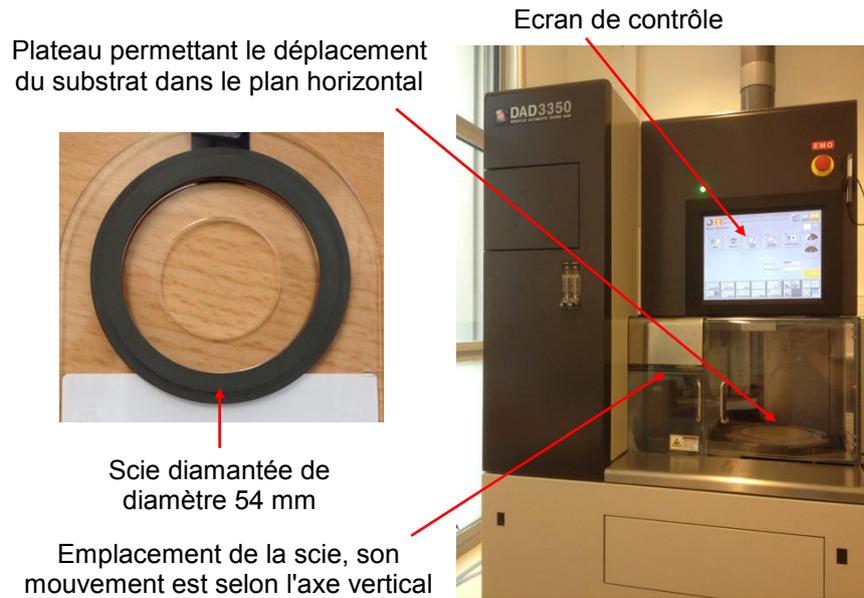


Fig. IV.24 : Scie diamantée (à gauche) et machine de découpe (DISCO DAD 3350)
à droite.

IV. 3. 1. 3 Caractérisation du déflecteur

Les connexions électriques des électrodes ont été réalisées à la main par deux fils en cuivre. Un premier fil est collé directement à l'électrode de la surface +Z à l'aide de colle composée de graphite et le deuxième est collé au porte-échantillon, représenté sur la Fig. IV.25. Ce dernier a été conçu et réalisé spécialement pour permettre le couplage de la lumière, comme on va le détailler dans ce qui suit, et pour assurer la connexion de l'électrode de la surface -Z.

Afin de caractériser le déflecteur, on réalise un montage optique comportant un laser He-Ne ($\lambda = 633$ nm), un polariseur, une lame demi-onde, un agrandisseur de faisceau et une lentille cylindrique. Ce montage est représenté sur la Fig. IV.26. Le polariseur définit la polarisation à la sortie du laser et la lame demi-onde définit le mode TE ou TM. Si la polarisation de l'onde est définie parallèle à l'axe Z du déflecteur, elle est dite extraordinaire et le mode est transverse magnétique (TM). Si la polarisation est définie perpendiculaire à l'axe Z, la polarisation est dite ordinaire et le mode est transverse électrique (TE).

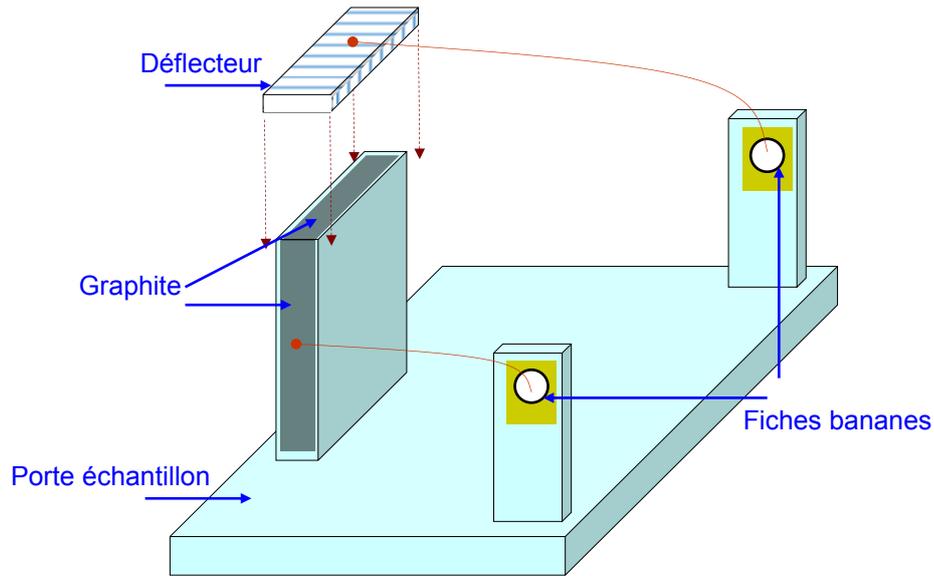


Fig. IV.25 : Porte-échantillon et connexions électriques du déflecteur.

L'agrandisseur de faisceau est constitué de deux lentilles sphériques convergentes de focales $f_1 = 20$ mm et $f_2 = 200$ mm placées en montage afocal qui ont comme but d'élargir le faisceau. La lentille cylindrique de focale $f_3 = 25$ mm focalise le faisceau dans la direction z . Un faisceau elliptique est alors créé. Le déflecteur est monté sur une platine de translation à 5 axes, trois translations (x , y et z) et deux rotations, une autour de l'axe z et une autour de l'axe y , ce qui permet l'optimisation de l'injection du faisceau lumineux dans le guide d'onde plan. Cela permet également de chercher l'angle d'incidence de Bragg θ_B défini par l'équation (IV.24) ou encore d'une manière explicite par l'équation suivante :

$$\sin(\theta_{Bi}) = \frac{\lambda}{2n_i\Lambda}, \quad (\text{IV.46})$$

avec n_i l'indice de réfraction du LN et $i = o$ ou e , selon la polarisation de la lumière (Fig. IV.26). Pour une période de PPLN $\Lambda = 18,6$ μm , $\theta_{Bo} = 0,43^\circ$ et $\theta_{Be} = 0,44^\circ$. L'angle externe α ne dépend pas de la polarisation de l'onde incidente et est défini par :

$$\sin(\alpha) = \frac{\lambda}{2\Lambda}, \quad (\text{IV.47})$$

ce qui donne $\alpha = 0,97^\circ$.

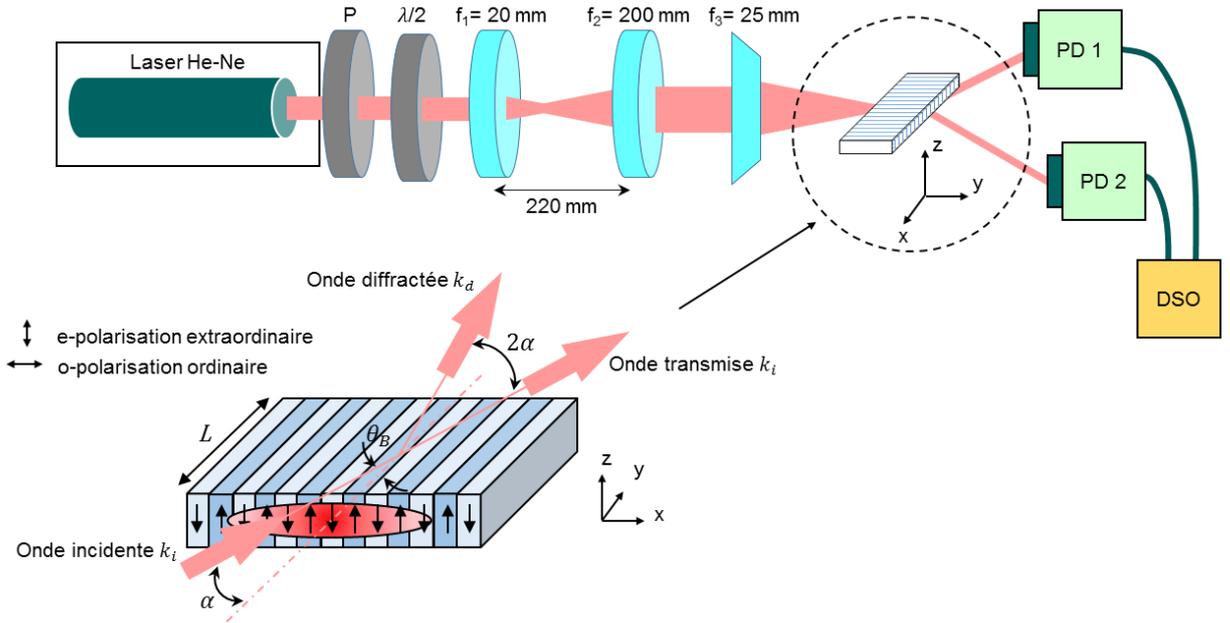


Fig. IV.26 : Montage optique pour caractériser le déflecteur. P : polariseur, $\lambda/2$: lame demi-onde, f_1 et f_2 : lentilles sphériques convergentes, f_3 : lentille cylindrique, PD : Photodiodes, DSO : oscilloscope (Digital Storage Oscilloscope)

La largeur du faisceau injecté dans le guide est d'environ $4 \mu\text{m}$ calculée à $1/e^2$, selon l'axe (oz). Pour séparer l'onde transmise de l'onde diffractée, les deux photodiodes, qui mesurent les deux ondes séparément, sont placées le plus loin possible du déflecteur. Pour éliminer la lumière non injectée dans le guide et la lumière diffusée par tous les composants optiques au cours de la propagation ainsi que par la surface d'entrée du déflecteur, un iris est placé en aval.

IV. 3. 1. 4 Résultats expérimentaux et discussions

L'application d'un champ électrique selon l'axe Z du PPLN active l'effet électro-optique et induit un réseau d'indice d'amplitude définie par l'équation (IV.20). Les puissances de l'onde diffractée par ce réseau P_d et de l'onde transmise P_t sont mesurées et l'efficacité de diffraction est ainsi calculée tel que :

$$\eta = \frac{P_d}{P_d + P_t}. \quad (\text{IV.48})$$

En utilisant la théorie générale des modes couplés de Kogelnik [93] et en approximant le réseau d'indice à un réseau sinusoïdal, le coefficient de couplage pour le premier ordre de Bragg est alors donné par :

$$\kappa_i \approx \frac{\pi \Delta n_i}{\lambda}. \quad (IV.49)$$

D'après les équations (IV.32) et (IV.49), l'efficacité de diffraction théorique est donnée par :

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n_i L}{\lambda \cos(\theta_{iB})} \right). \quad (IV.50)$$

IV. 3. 1. 4. 1 Indice effectif

Notre structure est assimilée à un guide d'onde symétrique à saut d'indice. L'indice de réfraction vu par l'onde est l'indice effectif (N) du milieu qui dépend de la structure du guide d'onde. Pour déterminer l'indice effectif, il faut déterminer la dispersion de l'indice du guide normalisé (la constante de propagation normalisée). Pour ce faire, on introduit les grandeurs normalisées pour le mode TE (polarisation ordinaire) :

$$V_{TE} = k_0 d_2 \sqrt{n_o^2 - n_{SiO_2}^2}, \quad (IV.51)$$

$$B_{TE} = \frac{(N_o^2 - n_{SiO_2}^2)}{n_o^2 - n_{SiO_2}^2}, \quad (IV.52)$$

avec V_{TE} et B_{TE} sont respectivement la fréquence et l'indice du guide normalisés, $n_{SiO_2} = 1,45$ l'indice de réfraction de la silice, $d_2 = 5 \mu m$ l'épaisseur du guide (Fig. IV.16) et $k_0 = 2\pi/\lambda$ le vecteur d'onde de l'onde incidente dans le vide. Ainsi, la relation de dispersion du guide, représentée sur la Fig. IV.27, s'écrit :

$$V_{TE} \sqrt{1 - B_{TE}} = \pi + \arctan \sqrt{\frac{1 - B_{TE}}{B_{TE}}} - \arctan \sqrt{\frac{1 - B_{TE}}{B_{TE}}}. \quad (IV.53)$$

La fréquence normalisée $V_{TE} = 87,73$ et le nombre de modes qui peuvent se propager est 28. A partir de la Fig. IV.27 et la valeur de la fréquence normalisée, on détermine par résolution graphique la valeur de l'indice du guide normalisé correspondant. On remarque à partir de la Fig. IV.27 que la dispersion est très faible autour de la valeur de V_{TE} . On utilise donc une interpolation linéaire telle que :

$$B_{TE} = B_{TE,i} + (B_{TE,i+1} - B_{TE,i}) \left(\frac{V_{TE} - V_{TE,i}}{V_{TE,i+1} - V_{TE,i}} \right). \quad (IV.54)$$

avec $V_{TE,i} < V_{TE} < V_{TE,i+1}$ et donc $B_{TE,i} < B_{TE} < B_{TE,i+1}$. Ensuite, on déduit l'indice effectif du milieu pour l'onde ordinaire N_o à partir de l'équation (IV.52), il est égal à 2,285. La différence par rapport à l'indice ordinaire du LN est de l'ordre de 10^{-3} .

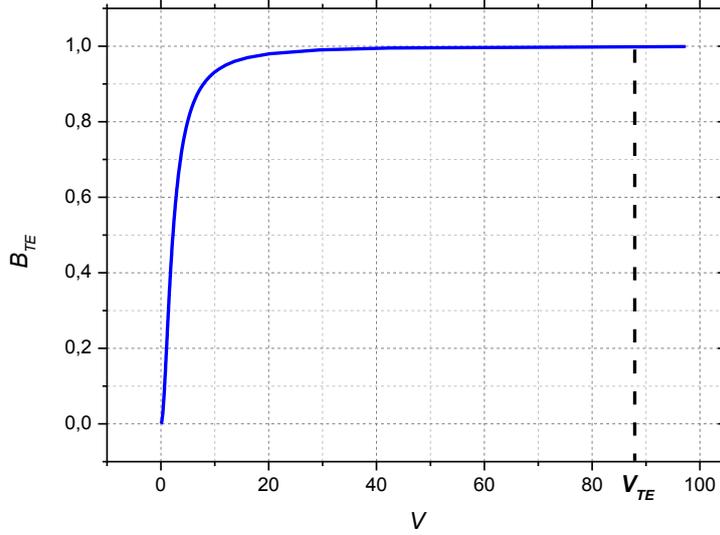


Fig. IV.27 : Dispersion du mode TE du guide dans le déflecteur.

Pour le mode TM (polarisation extraordinaire), les équations (IV.51), (IV.52) et (IV.53) doivent être remplacées par les équations suivantes :

$$V_{TM} = k_0 d_2 \sqrt{n_e^2 - n_{SiO_2}^2}, \quad (IV.55)$$

$$B_{TM} = \left(\frac{N_e^2 - n_{SiO_2}^2}{n_e^2 - n_{SiO_2}^2} \right) \left(\frac{n_e^2}{n_{SiO_2}^2} \right) \times \frac{1}{q_s}, \quad (IV.56)$$

avec,

$$q_s = \left(\frac{N_e^2}{n_e^2} \right) + \left(\frac{N_e^2}{n_{SiO_2}^2} \right) - 1. \quad (IV.57)$$

et l'équation de la dispersion s'écrit alors :

$$V_{TM} \frac{n_e}{n_{SiO_2}} \sqrt{q_s (1 - B_{TM})} = \pi - \arctan \sqrt{\frac{1 - B_{TM}}{B_{TM}}} - \arctan \sqrt{\frac{1 - B_{TM}}{B_{TM}}} \quad (IV.58)$$

La fréquence normalisée $V_{TM} = 82,29$ et le nombre de modes qui peuvent se propager est 27. La courbe de dispersion est représentée sur la Fig. IV.28. Egalement, on détermine l'indice effectif du milieu pour l'onde extraordinaire (N_e) qui est donc égal à 2,202. La différence par rapport à l'inde extraordinaire du LN est de l'ordre de 10^{-4} .

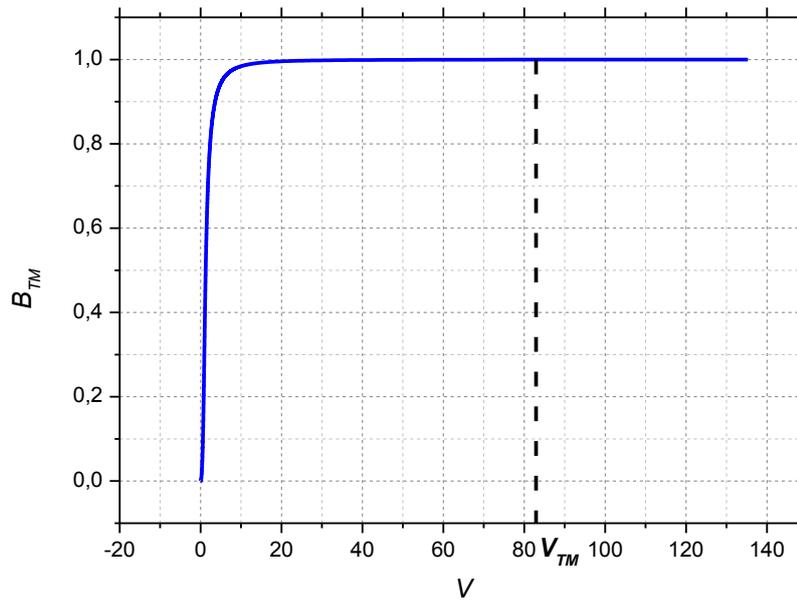


Fig. IV.28 : Dispersion du mode TM du guide dans le déflecteur.

Ainsi, pour les deux polarisations, le déflecteur est multimodes et la dispersion des indices est faible, donc on peut approximer les indices de réfraction effectifs N_o et N_e à ceux du LN massif, n_o et n_e respectivement. Par conséquent, la sélectivité angulaire de notre déflecteur de Bragg n'intervient pas dans la sélection des modes qui se propagent dans le guide plan et tous les modes sont injectés dans le guide selon un seul angle de Bragg.

IV. 3. 1. 4. 2 Résultat expérimentaux

L'efficacité de diffraction mesurée pour la polarisation extraordinaire (mode TM) est représentée sur la Fig. IV.29 en fonction de la tension appliquée U . Une efficacité très

élevée, avec un maximum de 98%, est atteinte pour des tensions appliquées de $\pm 4,6$ V. Sous tension nulle, l'efficacité de diffraction est quasiment nulle. Jusqu'à présent, aucun déflecteur électro-optique ne fonctionne avec une tension appliquée si faible. En effet, d'après la littérature la tension de commande minimale atteinte était de 10 V pour un déflecteur électro-optique dans un PPLT (tantalate de lithium périodiquement polarisé) de composition stœchiométrique dopé MgO en guide plan [145].

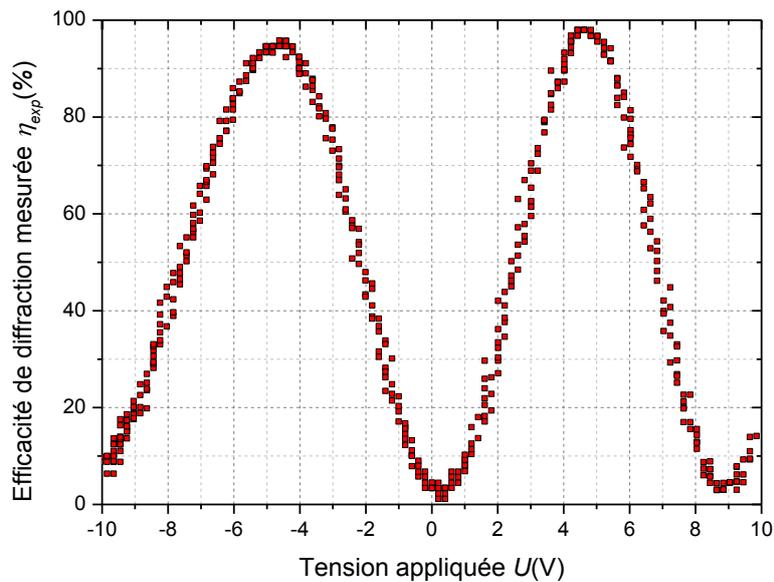


Fig. IV.29 : Efficacité de diffraction mesurée en fonction de la tension appliquée pour le mode TM (polarisation extraordinaire).

Pour l'ajustement théorique, il faut d'abord tenir compte de l'écrantage du champ électrique appliqué par les couches diélectriques présentes dans le déflecteur. La couche de silicium de résistivité $\sim 5 \Omega\text{cm}$ est considérée conductrice par rapport aux couches de LN et de SiO_2 . Quand on applique un champ électrique à l'instant $t = 0$, le régime diélectrique s'établit, il est schématisé sur la Fig. IV.30. Pendant ce régime le champ de déplacement électrique \vec{D} est le même dans toute la structure, la tension U_{LN} sentie par la couche de PPLN est donc donnée par :

$$U_{LN} = \frac{d_2 U}{d_2 + (d_1 + d_3) \epsilon_{LN} / \epsilon_{SiO_2}} = \frac{U}{\delta}, \quad (IV.59)$$

avec d_1 , d_2 et d_3 sont les épaisseurs des trois diélectriques ($SiO_2/LN/SiO_2$) données dans la Fig. IV.30 et δ est le facteur d'atténuation. $\epsilon_{LN} = 35$ [91] et $\epsilon_{SiO_2} = 3,9$ [146] sont les permittivités diélectriques à basse fréquence, le facteur d'atténuation δ est donc égal à ~ 2 . Ainsi, seule la moitié de la tension appliquée est utilisée pour activer la fonction EO dans la couche de PPLN.

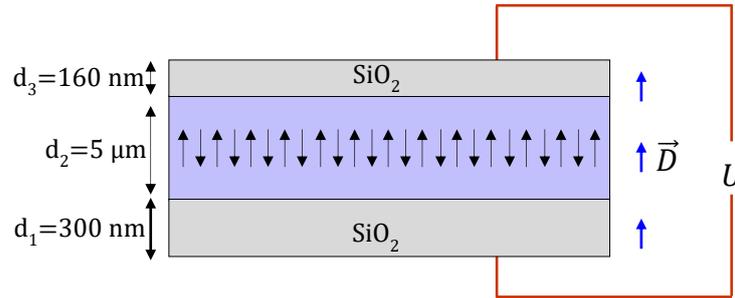


Fig. IV.30 : Régime diélectrique: \vec{D} est le champ de déplacement électrique, il est le même dans toute la structure et U la tension électrique appliquée.

En tenant compte de ce facteur d'atténuation, l'efficacité de diffraction théorique (équation (IV.50)) est ajoutée à la courbe expérimentale et les deux sont représentées sur la Fig. IV.31. Un bon accord entre les résultats expérimentaux et la prédiction théorique est obtenu pour la polarisation extraordinaire sans aucun paramètre libre pour la modélisation. Toutefois, on remarque un shift de $\Delta U_e = 0,2$ V et une légère différence dans la périodicité (Fig. IV.31). Celle-ci peut s'expliquer par le fait que le critère limitant la force du réseau d'indice dans le régime de Bragg (équation (IV.34)) n'est plus rigoureusement satisfait pour les tensions les plus élevées ($\rho = 3,3$ pour $U = 10$ V). Le shift peut avoir plusieurs causes qui seront discutées au paragraphe suivant.

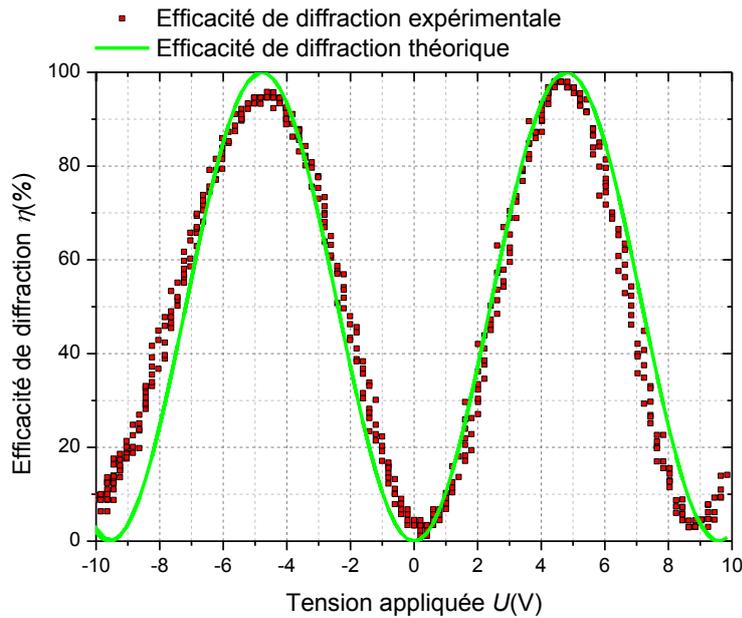


Fig. IV.31 : Efficacité de diffraction mesurée en fonction de la tension appliquée (carrés rouges) pour le mode TM (polarisation extraordinaire) ajustée avec la fonction théorique (IV.50).

Pour la polarisation ordinaire (mode TE), l'efficacité de diffraction mesurée est représentée sur la Fig. IV.32 et comparée avec l'efficacité de diffraction théorique calculée à partir de l'équation (IV.50). Un maximum d'efficacité de diffraction de 97% est obtenu pour une tension appliquée de 5 V. On remarque que l'efficacité de diffraction est de l'ordre de $\sim 50\%$ sous tension nulle. Pour éteindre le faisceau défléchi, il faut appliquer une tension de -7,5 V, ce qui porte la tension de commande à 12,5 V. Il y a donc un décalage entre la courbe théorique et la courbe expérimentale pour cette polarisation qui n'est pas présent pour l'autre polarisation. La courbe théorique de la Fig. IV.32 ne tient compte que de l'effet électro-optique mais il y a visiblement d'autres effets qui entrent en jeu.

L'amincissement mécanique de la structure PPLN s'opère à deux vitesses légèrement différentes selon la polarisation +Z ou -Z. Cela induit une corrugation de surface qui a la même période que le réseau électro-optique et qui forme un réseau de surface permanent et indépendant de la tension appliquée.

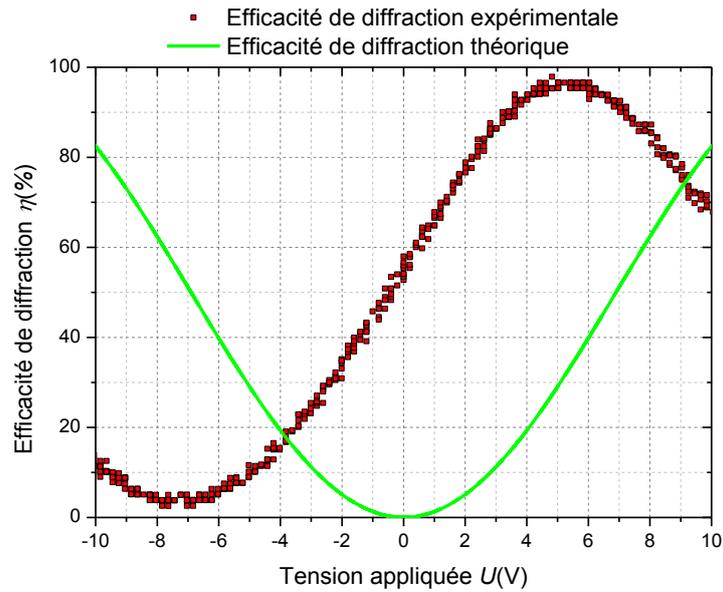


Fig. IV.32 : Efficacité de diffraction mesurée en fonction de la tension appliquée pour le mode TE (carrés rouges) ajustée avec la fonction théorique (IV.50).

Une mesure avec un profilomètre, représentée sur la Fig. IV.33, montre que l'amplitude de la corrugation Δh est égale à 40 nm.

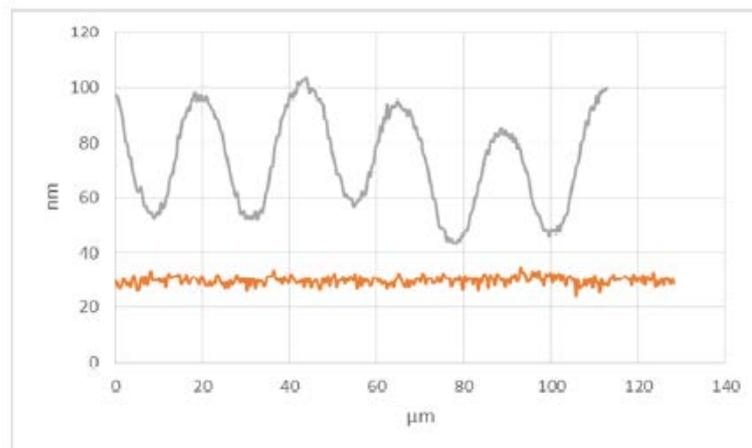


Fig. IV.33 : Profil mesuré à la surface supérieure du PPLN avec un profilomètre optique pour un guide d'onde aminci par polissage (courbe grise) [141].

Cette amplitude est assez large pour constituer un réseau de Bragg en surface qui peut assurer un couplage entre le faisceau incident et le faisceau diffracté. A priori, si ce couplage est le seul en cause, il serait très sensible à la polarisation de la lumière, vu qu'on a qu'un très faible décalage dans la courbe d'efficacité de diffraction extraordinaire. Pour vérifier cette hypothèse et quantifier le couplage par le réseau

d'épaisseur, il faut calculer les coefficients de couplage extraordinaire κ_e^t et ordinaire κ_o^t dus à ce réseau. Le rapport cyclique du réseau de surface est de 0,5 défini par la période du poling. L'accord de phase est assuré pour le premier ordre de Bragg puisque ce réseau additionnel a la même période que le réseau EO. Ces critères nous permettent d'estimer les coefficients de couplage [127] :

$$\kappa_o^t = \frac{2}{\lambda} \frac{\Delta h}{d_2} \frac{(n_o^2 - N_o^2)}{N_o} \cos(\theta_{oB}) \approx \frac{2}{\lambda} \frac{\Delta h}{d_2} \frac{(n_o^2 - N_o^2)}{N_o}, \quad (\text{IV.60})$$

$$\kappa_e^t = \frac{2}{\lambda} \frac{\Delta h}{d_2} \frac{(n_e^2 - N_e^2)N_e}{q_s} \times \frac{n_{SiO_2}^2}{2} \left(\frac{1}{n_{SiO_2}^4} + \frac{1}{n_e^4} \right), \quad (\text{IV.61})$$

ce qui donne $\kappa_e^t = 1,02 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ et $\kappa_o^t = 5,88 \times 10^{-2} \text{ mm}^{-1}$ donc un rapport $\kappa_o/\kappa_e \sim 6$. Il est nécessaire de noter qu'à l'inverse du réseau électro-optique, le réseau de surface peut coupler deux modes guidés différents ayant une même polarisation ($TE_m \leftrightarrow TE_n$, $TM_m \leftrightarrow TM_n$). Cela fait que notre calcul, ne prenant en compte que le mode fondamental, est simplifié par rapport à ce qui peut s'opérer au sein de notre structure multimode. Toutefois, ce calcul donne un ordre de grandeur de l'effet attendu.

L'ajustement de l'efficacité de diffraction prenant en compte les deux effets se fait alors en additionnant algébriquement les constantes de couplages dues au réseau d'épaisseur (équations (IV.60) et (IV.61)) aux constantes de couplages dues à l'effet électro-optique (équation (IV.49)) et en les introduisant dans l'équation (IV.32). La Fig. IV.34 montre l'ajustement des efficacités de diffraction pour les deux polarisations en introduisant le deuxième effet. L'influence du réseau d'épaisseur est plus grande pour la polarisation ordinaire que pour la polarisation extraordinaire. On constate que pour la polarisation extraordinaire, la courbe théorique n'est pratiquement pas décalée à tension nulle. Par contre pour la polarisation ordinaire, un décalage de 2 V vers les tensions électriques positives apparait sur la courbe théorique. Ainsi, l'ajout de l'effet du réseau d'épaisseur ne suffit pas pour reproduire les résultats expérimentaux. L'introduction d'un troisième effet est alors indispensable.

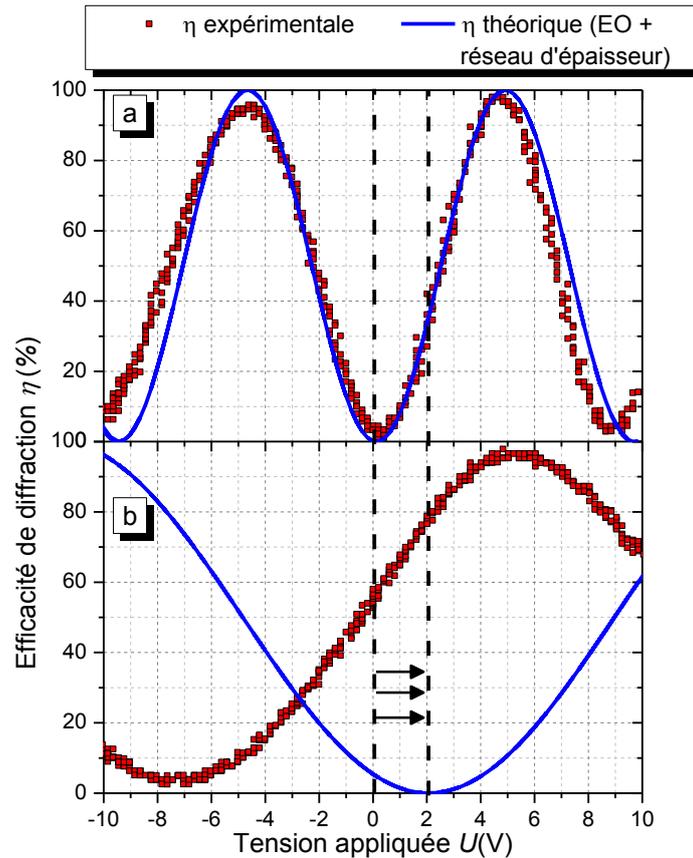


Fig. IV.34 : Ajustement de l'efficacité de diffraction avec deux effets : effet électro-optique et effet dû au réseau d'épaisseur. a. polarisation extraordinaire et b. polarisation ordinaire. Les deux traits verticaux interrompus et les flèches mettent en évidence le déplacement de la courbe d'ajustement théorique par rapport à la tension nulle pour la polarisation ordinaire (TE) lié au réseau d'épaisseur.

Dans le paragraphe IV. 2. 3, l'existence d'un champ électrique interne qui apparaît suite au processus de poling a été discutée. Ce champ est de l'ordre de 10^6 Vm^{-1} mais la valeur exacte de ce champ est sensible au processus de poling qui peut être différent d'un laboratoire à un autre, d'où les différentes valeurs annoncées dans la littérature [135–137]. En ajoutant ce troisième effet à la modélisation théorique de l'efficacité de diffraction, on obtient les courbes d'ajustement représentées dans la Fig. IV.35. Ces courbes ont été obtenues avec un champ interne de $9,6 \cdot 10^5 \text{ Vm}^{-1}$. A partir des équations (IV.20) et (IV.49), cette valeur qui est en accord avec la littérature, donne une constante de couplage $\kappa_o = 0,27 \text{ mm}^{-1}$ pour la polarisation (o) et $\kappa_e = 0,78 \text{ mm}^{-1}$ pour la polarisation (e). Il faut noter que l'effet du champ interne pour la polarisation

extraordinaire correspond à un décalage d'une période puisque $\kappa_e L \approx \pi$ ($L = 4$ mm : largeur de la structure).

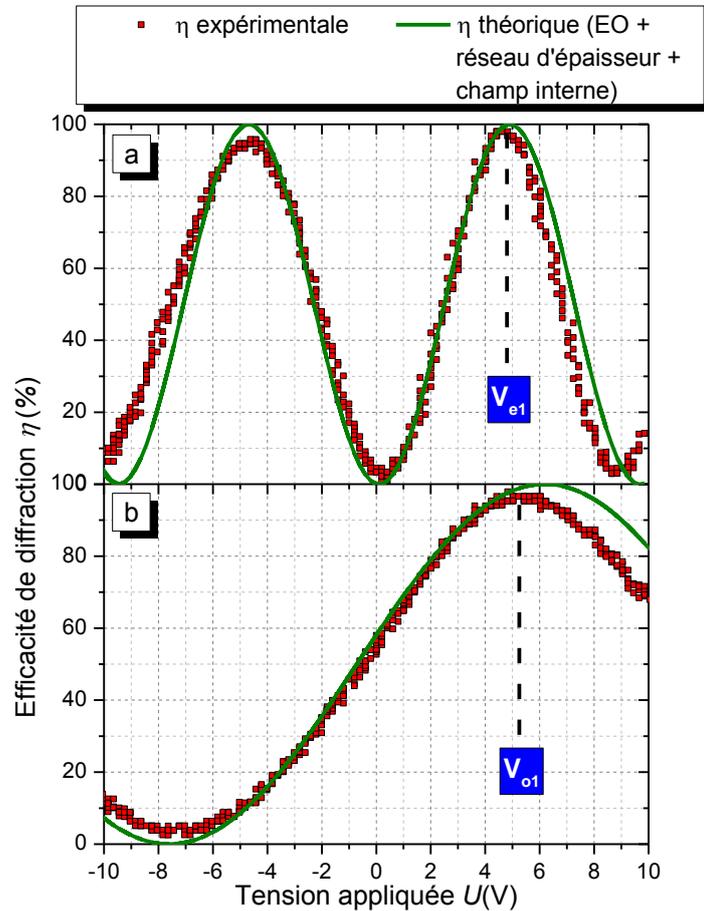


Fig. IV.35 : Ajustement de l'efficacité de diffraction avec trois effets : effet électro-optique, effet dû au réseau d'épaisseur et effet dû au champ interne. a. polarisation extraordinaire et b. polarisation ordinaire. $V_{e1} = 4,6$ V et $V_{o1} = 5$ V sont les tensions correspondant aux maximums d'efficacité de diffraction pour les polarisations (*e*) et (*o*) respectivement.

En résumé, la modélisation théorique des efficacités de diffraction mesurées pour les deux polarisations, ordinaires et extraordinaire, a mis en jeu trois effets :

- Effet électro-optique dû au champ électrique externe appliqué ;
- Effet du réseau d'épaisseur ;
- Effet du champ interne.

Dans le tableau ci-dessous on donne les constantes de couplage ainsi que les arguments correspondants associés à chaque effet afin de mettre en évidence leur contribution dans l'efficacité de diffraction. Etant donné que la constante de couplage associée à l'effet électro-optique dû au champ électrique externe appliqué dépend de la valeur de celui-ci, alors la valeur donnée dans le tableau correspond à une tension électrique de 4,6 V (maximum d'efficacité de diffraction pour la polarisation extraordinaire).

	Effet électro-optique dû au champ électrique externe appliqué pour $U = 4,6$ V		Effet du réseau d'épaisseur		Effet du champ interne	
	(<i>o</i>)	(<i>e</i>)	(<i>o</i>)	(<i>e</i>)	(<i>o</i>)	(<i>e</i>)
$ \kappa $ (mm^{-1})	0,14	0,38	0,059	0,01	0,27	0,78
$ \kappa L$ (rad)	0,57	1,52	0,24	0,041	1,1	3,15

Tableau IV.1: Constantes de couplages κ , et arguments correspondants (κL , avec L la longueur du réseau) associés aux trois effets contribuant à la diffraction de la lumière dans le déflecteur de Bragg pour les deux polarisations, ordinaire (*o*) et extraordinaire (*e*).

IV. 3. 1. 4. 2. 1 Drift électrique

Le régime diélectrique donné par l'équation (IV.59) est valable immédiatement après l'application de la tension de commande. Le régime ohmique doit prendre le relais pour une durée plus longue. En effet, pour un temps d'exposition très long à la tension appliquée ($t \rightarrow \infty$), le courant devient le même dans toute la structure. La continuité du courant électrique nous donne :

$$U_{LN}(t \rightarrow \infty) = \frac{d_2 U}{d_2 + (d_1 + d_3) \sigma_{LN} / \sigma_{SiO_2}} = \frac{U}{\delta'}, \quad (\text{IV.62})$$

avec σ_{SiO_2} la conductivité des couches de silice et σ_{LN} la conductivité de la couche de PPLN. Le facteur d'atténuation δ' devrait tendre vers 1 et le champ électrique appliqué doit être entièrement confiné dans la couche de PPLN et alors tendre vers U/d_2 à condition que la conductivité du LN soit beaucoup plus faible que celle de la silice.

Entre les deux valeurs extrêmes $E(0)$ et $E(\infty)$, le champ électrique devrait présenter un régime transitoire du premier ordre avec une constante de temps approximativement égale au temps de Maxwell de la silice :

$$\tau_M = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{SiO_2}}{\sigma_{SiO_2}}, \quad (IV.63)$$

avec ϵ_0 est la permittivité du vide. Un comportement similaire est attendu pour l'efficacité de diffraction, à condition que l'amplitude du transitoire soit petite ; plus précisément, l'échelon de tension appliqué à $t = 0$ doit être inférieur à $V_{e1}/2$ (V_{e1} est définie dans la Fig. IV.35) afin que l'efficacité de diffraction ne franchisse pas son maximum. Cette variation de la tension utile pour l'effet EO (phénomène de drift) est un problème connu qui affecte la stabilité des modulateurs électro-optiques basés sur le LN [147].

Cet effet a été étudié expérimentalement dans notre déflecteur. Les résultats représentés dans la Fig. IV.36 montrent la variation de l'efficacité de diffraction en fonction du temps pour la polarisation extraordinaire. La tension appliquée est fixée à 2 V dans le but de rester dans la partie linéaire de la courbe de la Fig. IV.29. Ainsi, à $t = 0$, $\eta_{exp} = 34\%$. Comme attendu, η_{exp} augmente d'une manière exponentielle en fonction du temps avec une constante de temps de $\tau \approx 640$ s, avant sa stabilisation à 45,5%.

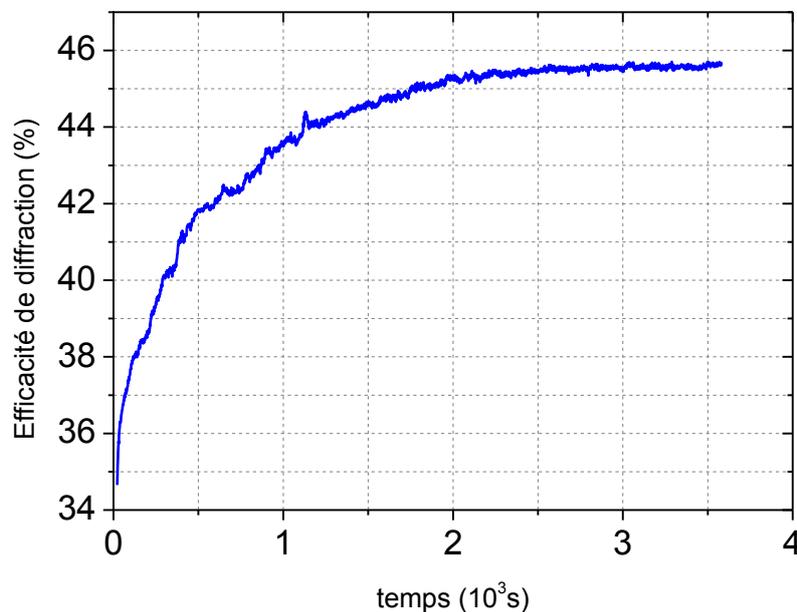


Fig. IV.36 : Evolution expérimentale de l'efficacité de diffraction en fonction du temps pour la polarisation extraordinaire montrant le phénomène de drift électrique dans le déflecteur de Bragg électro-optique.

Après une longue exposition à la tension appliquée, si tout le champ électrique était confiné dans le PPLN, η_{exp} devrait atteindre environ 90%. Toutefois, η_{exp} se stabilise à une valeur nettement plus faible comme illustré dans la Fig. IV.36. Un contact non-ohmique pourrait être la raison. Cela peut aussi suggérer que la conductivité du LN et celle de la silice dans notre composant ne sont pas extrêmement différentes. Pour un LN de qualité optique, la conductivité électrique est comprise entre 10^{-16} et $10^{-18} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [4], tandis que pour la couche de silice la conductivité est comprise entre 10^{-12} et $10^{-16} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ [148] selon la technique et les conditions de dépôt.

Nos mesures pourraient donc indiquer que la conductivité des couches de silice de notre composant serait plutôt faible, $\sim 5 \times 10^{-16} \Omega\text{cm}^{-1}$, telle que déduite à partir de la constante de temps $\tau \approx 640$ s. Ce phénomène gênant de drift est néanmoins absent en travaillant avec une tension alternative (AC) autour d'une valeur en DC nulle comme il a été vérifié expérimentalement.

IV. 3. 1. 4. 2. 2 Régime alternatif et temps de réponse

Le régime alternatif est utilisé pour caractériser la réponse dynamique de la structure en fonction de la fréquence. Comme pour l'expérience rapportée dans la Fig. IV.36, le point de fonctionnement est situé dans la partie linéaire de la courbe de l'efficacité de diffraction avec une tension AC appliquée d'amplitude crête à crête égale à 1,5 V et un offset égal à 2 V. La fréquence de coupure a été étudiée en appliquant une tension AC pour plusieurs fréquences. Pour chaque fréquence, on mesure la valeur crête à crête de l'efficacité de diffraction résultante. Le résultat de cette étude est illustré dans la Fig. IV.37. La fréquence de coupure est la fréquence pour laquelle la réponse de la structure est réduite à 50% par rapport à la valeur de l'efficacité de diffraction mesurée en DC. La Fig. IV.37 montre une fréquence de coupure de l'ordre de ~ 5 KHz. La Fig. IV.38 montre la variation de l'efficacité de diffractions sous une tension créneau. Le temps de réponse du déflecteur est déterminé par un ajustement exponentiel de la courbe de l'efficacité de diffraction mesurée sous un échelon de tension AC (Fig. IV.38), et vaut $\sim 1,8 \cdot 10^{-4}$ s.

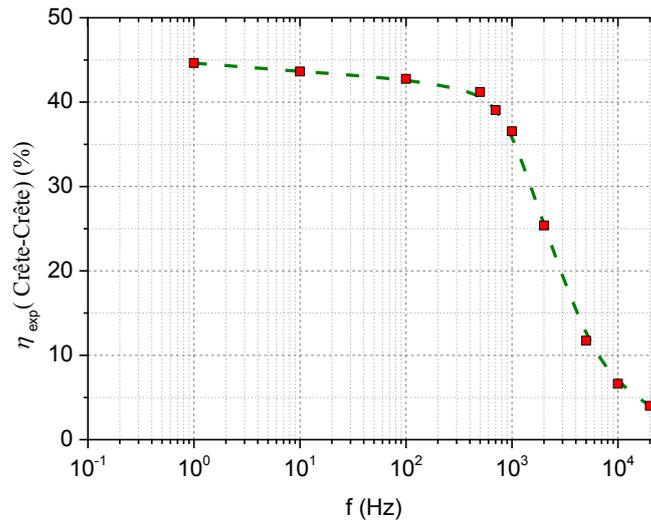


Fig. IV.37 : Efficacité de diffraction crête à crête en fonction de la fréquence de la tension AC appliquée.

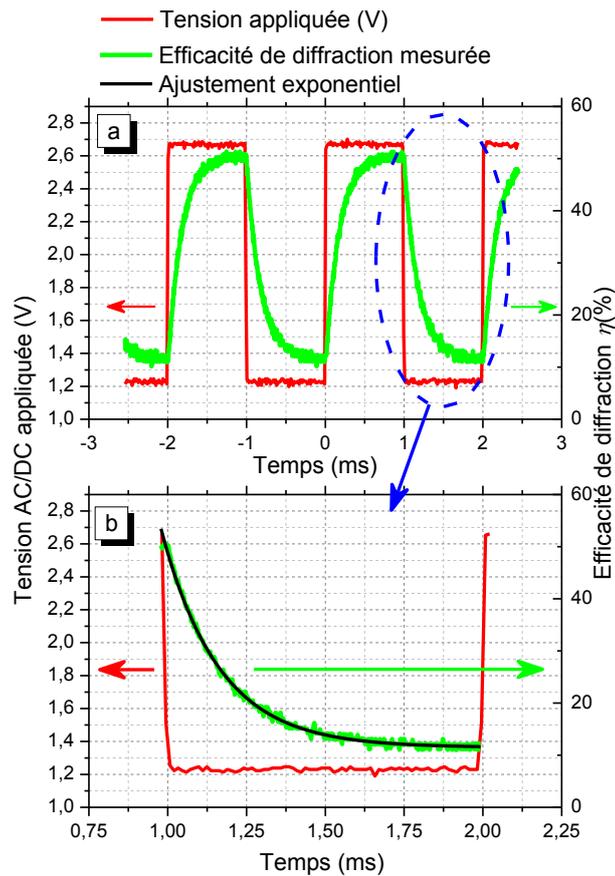


Fig. IV.38 : (a) Efficacité de diffraction mesurée sous une tension AC d'amplitude 0,75 V avec un offset de 2 V pour la polarisation extraordinaire. (b) Zoom sur une partie de la Fig. (a) ; efficacité de diffraction mesurée sous un échelon de tension AC avec un offset.

Pour comprendre ce comportement dynamique, un modèle basé sur des circuits électriques équivalent à notre structure a été établi. Les couches métalliques sont négligées puisqu'elles sont parfaitement conductrices et ne doivent jouer aucun rôle dans la détermination de la fréquence de coupure. La couche de silicium est assimilée à une résistance (R_{Si}). La couche de PPLN est assimilée à un condensateur. Les couches de silice sont assimilées à des circuits RC parallèles puisque les lignes de champ dues à la tension appliquée sont perpendiculaires aux surfaces des couches. Il faut également tenir compte de la résistance de sortie du générateur (R_{Sortie}) qui vaut 50Ω . La Fig. IV.39 montre le circuit électrique équivalent à notre structure multicouche. Dans les circuits RC en parallèles, les admittances des condensateurs l'emportent sur les admittances des résistances.

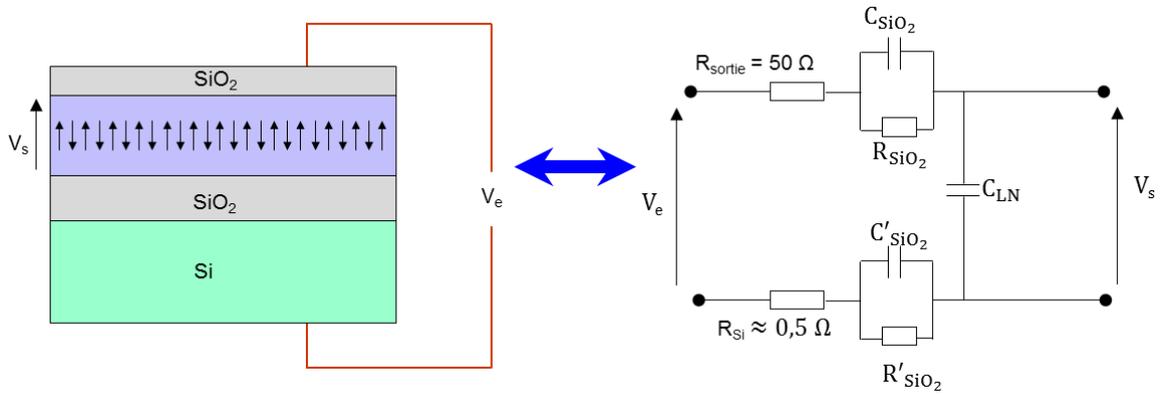


Fig. IV.39 : Structure multicouche (gauche) et circuit électrique équivalent (droite). C_{SiO_2} et C'_{SiO_2} sont les capacités des couches de silice et C_{LN} est la capacité de la couche de PPLN. R_{SiO_2} et R'_{SiO_2} sont les résistances des couches de silice. V_e est la tension appliquée et V_s la tension vue par la couche de PPLN.

La fonction de transfert en fonction de la pulsation ω est ainsi donnée par :

$$T(j\omega) = \frac{\alpha}{1 + j \frac{\omega}{\omega_0}}, \quad (IV.64)$$

avec, j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$, ω_0 la pulsation de coupure et avec :

$$\alpha = \frac{1}{\frac{C_{LN}}{C_{SiO_2}} + \frac{C_{LN}}{C'_{SiO_2}} + 1}, \quad (IV.65)$$

qui s'identifie avec l'inverse du facteur d'atténuation $1/\delta$ pendant le régime diélectrique (équation (IV.59)). Les épaisseurs en jeu donnent $C_{LN} = 6,2 \text{ nF}$, $C_{SiO_2} = 24,6 \text{ nF}$ et $C'_{SiO_2} = 11,5 \text{ nF}$, ce qui donne :

$$\omega_0 = \frac{\frac{C_{LN}}{C_{SiO_2}} + \frac{C_{LN}}{C'_{SiO_2}} + 1}{C_{LN}(R_{Si} + R_{sortie})} \approx 6 \times 10^6 \text{ rad.s}^{-1}. \quad (\text{IV.66})$$

La fréquence de coupure f_c à -3dB est alors donnée par :

$$f_c = \frac{\omega_0}{2\pi} \approx 1 \text{ MHz}. \quad (\text{IV.67})$$

La fréquence de coupure théorique f_c est plus grande que celle mesurée d'un facteur $\sim 10^3$. Ce modèle électrique échoue donc à expliquer la réponse dynamique de notre composant. La faible fréquence de coupure mesurée est due probablement à une couche parasite entre la couche de silicium et la couche d'Or (Fig. IV.16) qui engendre une résistance supplémentaire dans le déflecteur. En effet, une fréquence de coupure plus grande et conforme à celle calculée théoriquement a pu être atteinte, avec d'autres échantillons étudiés au laboratoire FEMTO-ST, en court-circuitant le silicium. Pour cela, la couche d'Or située à l'interface, qui est à la base utilisée comme colle, a été récupérée afin de l'exploiter comme électrode. La tension électrique est alors appliquée entre cette couche et l'électrode de dessus. Cela est possible en déposant par évaporation une couche de métal sur le flanc comme montré sur la Fig. IV.40. Un coup de scie sur le dessus du déflecteur est nécessaire pour couper le court-circuit entre les deux électrodes. Le problème de faible fréquence de coupure devrait donc pouvoir être solutionné à court terme.

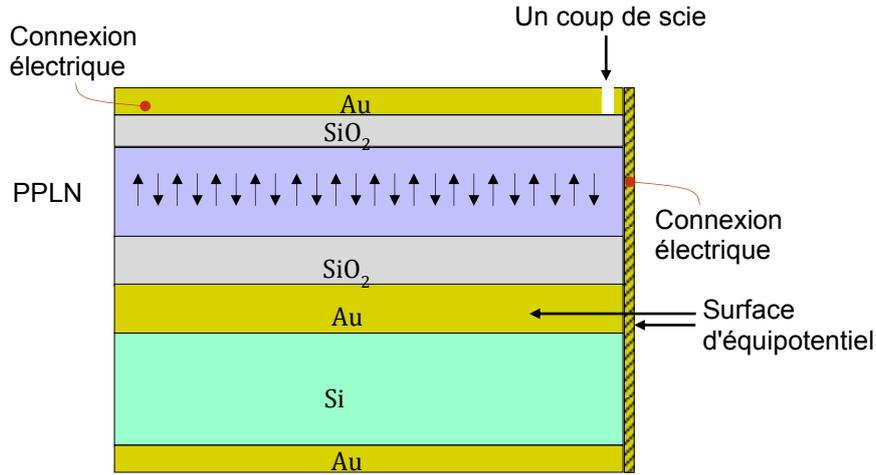


Fig. IV.40 : Schéma de l'amélioration possible pour augmenter la fréquence de coupure.

IV. 3. 2 Filtre de Bragg électro-optique en guide ruban

Un filtre de Bragg électro-optique est également en développement. La structure visée permettrait de filtrer une longueur d'onde à partir d'un spectre large bande entre 1500 nm et 1600 nm délivré par une source large bande ASE (Amplified Spontaneous emission). L'application d'un champ électrique selon l'axe Z active le réseau électro-optique et induit une différence d'indice donné par l'équation (IV.20). Le couplage s'opère selon la configuration décrite dans la Fig. IV.12. La longueur d'onde filtrée est celle qui satisfait la condition de Bragg définie par l'équation (IV.38) tel que :

$$\lambda_B = \frac{2n_i \Lambda}{m}, \quad (IV.68)$$

avec m est l'ordre de Bragg et i vaut e ou o selon la polarisation de l'onde. Le coefficient de couplage est donné par l'équation (IV.49). Ainsi, l'efficacité de diffraction théorique à la longueur d'onde de Bragg, déduite à partir de l'équation (IV.45), est donnée par :

$$\eta_{th} = \tanh^2 \left(\frac{\pi \Delta n_i}{\lambda_B} L \right). \quad (IV.69)$$

Il est important de souligner que pour un rapport cyclique de 0,5, seulement les ordres de diffraction m entiers impairs sont réfléchis.

IV. 3. 2. 1 Etudes préalables et objectif final

L'objectif final de cette étude est de fabriquer des PPLN courtes périodes (6 μm puis 2 μm et enfin 1 μm) à rapport cyclique 0,5 sur des longueurs supérieures à 10 mm pour réaliser un réflecteur de Bragg électro-optique intégré multicanaux pour des applications WDM (multiplexage en longueur d'onde/Wavelength Multiplexing). Le démonstrateur visé est un multiplexeur d'insertion extraction reconfigurable (R-OADM : Reconfigurable Optical Add Drop Multiplexeur) par exemple à quatre canaux, dont le schéma de principe est présenté sur la Fig. IV.41.

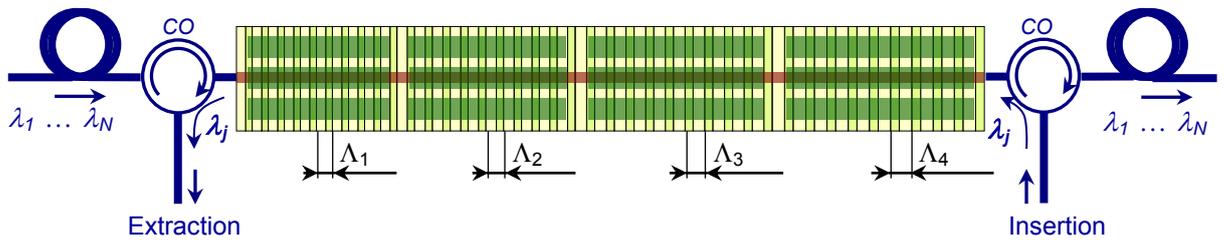


Fig. IV.41: Schéma de principe d'un démonstrateur électro-optique pour des applications WDM (Multiplexage en longueur d'onde). C'est un multiplexeur d'insertion extraction reconfigurable (R-OADM : Reconfigurable Optical Add Drop Multiplexeur) à quatre canaux. Chaque canal correspond à une période du PPLN Λ_i différentes. CO: un circulateur optique, λ_j : est la longueur d'onde insérée ou extraite.

Chaque canal est déterminé par une période PPLN différente. Ce démonstrateur est configurable du fait que chaque canal peut être activé/désactivé, indépendamment des autres canaux, par une tension électrique. Les quatre longueurs d'onde insérées ou extraites sont celles qui vérifient la condition (IV.68). Les réflectivités de ces longueurs d'onde sont modulées par la tension électrique et sont données par l'équation (IV.69). Pour les périodes courtes 6 μm , l'ordre de Bragg du réflecteur est 17, dans le Tableau IV.2, on donne un exemple des fréquences optiques normalisées de la grille DWDM (multiplexage en longueur d'onde dense), définie par l'Union Internationales des Télécommunications (UIT), correspondantes.

Ordre de Bragg: 17		
F (THz)	λ (nm)	Période PPLN (μm)
195,9	1530,33	6,072
195,8	1531,12	6,075
195,7	1531,9	6,078
193,2	1551,72	6,159

Tableau IV.2: Grille de canaux DWDM espacés de 100 GHz et plus (bande C) et périodes de poling du PPLN correspondantes.

Ce démonstrateur peut être attractif du fait qu'on peut le désactiver afin de l'utiliser pour des applications non-linéaires. De plus, le R-OADM à plusieurs canaux basé sur ce démonstrateur peut également être attractif en termes de capacité d'intégration de longueurs d'onde par rapport aux dispositifs R-OADM existants basés sur des fibres à réseau de Bragg [129,130]. Cette capacité d'intégration sera davantage intéressante lorsque la microstructuration de PPLN sur des périodes de 2,5 μm (ordre 7, à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) et de 1 μm (ordre 3, à $\lambda = 1,55 \mu\text{m}$) sera maîtrisée.

Toutefois, actuellement les courtes périodes ne sont pas encore maîtrisées. Ainsi, on a commencé à développer un réflecteur de Bragg électro-optique basé sur PPLN de période $\sim 10 \mu\text{m}$ en guide ruban pour valider le concept. La conception et la réalisation de ce premier composant test sont décrites ci-après.

IV. 3. 2. 2 Conception et réalisation d'un premier composant

La conception et la réalisation de ce composant sont en cours. Les étapes technologiques et les différentes couches du composant restent les mêmes que pour le défecteur en guide plan. Toutefois, le filtre de Bragg électro-optique devant fonctionner en guide ruban, une étape supplémentaire qui consiste à découper ces guides par une scie diamantée (Fig. IV.24) a été réalisée [140]. Cela rend le composant compatible avec les fibres optiques. Deux séries de guides rubans sont prévus. Chaque série contient 4 guides (voir Fig. IV.42). Les périodes (Λ) de PPLN sont échelonnées de 10,3 à 11 μm par pas de 0,1 μm afin de couvrir les quatre ordres de Bragg 28, 29, 30 et 31. Le rapport cyclique visé est égal à 0,5 dans le but d'éteindre tous les ordres non entiers. Plusieurs largeurs du guide ruban vont être évaluées afin d'avoir un couplage et une tension appliquée optimale et la largeur finale va se situer dans un intervalle entre 6 et 11 μm . La longueur du guide ruban est de 40 mm pour avoir suffisamment de réflectivité mais aussi pour avoir des dimensions constantes sur toute la longueur. Sa hauteur est de 5-6 μm afin de réduire la tension de commande. L'épaisseur des deux

couches de silice est de 150 nm afin, d'une part, d'isoler la couche de PPLN des électrodes, et d'autre part, de réduire l'écrantage du champ électrique appliqué. L'épaisseur des couches d'Or sur le dessus est de 100 nm et sur l'interface est de 200 nm.

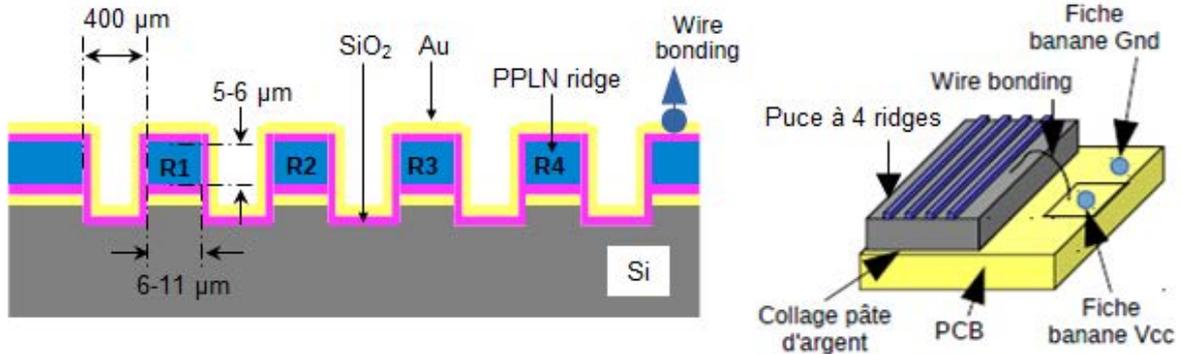


Fig. IV.42 : Conception d'un filtre de Bragg électro-optique en guide ruban sur une puce contenant une série de quatre guides. L'épaisseur de la silice est de 150 nm, l'épaisseur de la couche d'Or sur le dessus est de 100 nm et l'épaisseur de la couche d'Or à l'interface est de 200 nm.

La difficulté de réalisation de PPLN à ces périodes (~ deux fois plus courtes que la période standard) tient au fait que les domaines ferroélectriques inversés risquent de se rapprocher (overpoling, rapport cyclique > 0,5) voire de se rejoindre (collapsing). Un premier essai d'inversion de domaines avec un premier masque de photolithographie a montré clairement une sur-inversion des domaines (overpoling). Cela est dû au fait que le champ appliqué pour l'inversion des domaines s'est introduit légèrement sous la résine isolante ce qui a causé l'inversion des domaines sous la résine. Quant aux domaines qui sont restés bien séparés, leur rapport cyclique était très mauvais (Fig. IV.43). Il faut donc prendre en compte cette extension des domaines sous la résine directement sur le masque de photolithographie et changer l'épaisseur de la résine. Cela nous a permis de réussir à avoir des domaines bien séparés avec un rapport cyclique d'environ 52% comme montré dans la Fig. IV.44.

Après avoir déposé toutes les couches (Si/Au/SiO₂/PPLN/SiO₂/Au), un problème majeur a été rencontré lors de la découpe des guides rubans à la scie :

- la silice s'écaille à l'entrée de la découpe ;
- l'or s'éclate et des paillettes se déposent sur le flanc du composant mettant en contact les deux électrodes.

Cela impose dans un premier temps de changer la largeur du guide afin d'augmenter la stabilité mécanique des couches Au/SiO₂, ensuite de tester plusieurs combinaisons entre largeur du guide et la possibilité de déboucher ou non dans le silicium en profondeur. Si ces premiers tests ne permettent pas de résoudre le problème, les étapes de dépôts des deux couches de silice et d'Or, et la découpe du guide ruban à la scie, seraient inversées. Autrement, les guides rubans seront découpés avant les dépôts des couches de SiO₂ et Au. Cela pourrait engendrer un autre problème. En effet, le dépôt de la silice s'opère par pulvérisation cathodique qui n'est jamais 100% isotrope, il y a un effet d'ombrage qui empêche de couvrir de la même manière les flancs verticaux et la surface plane. Il faut alors trouver la bonne épaisseur de la couche de silice afin de réduire l'écrantage du champ appliqué mais aussi de garantir le dépôt sur les flancs. La levée de ces verrous technologiques est en cours d'étude.

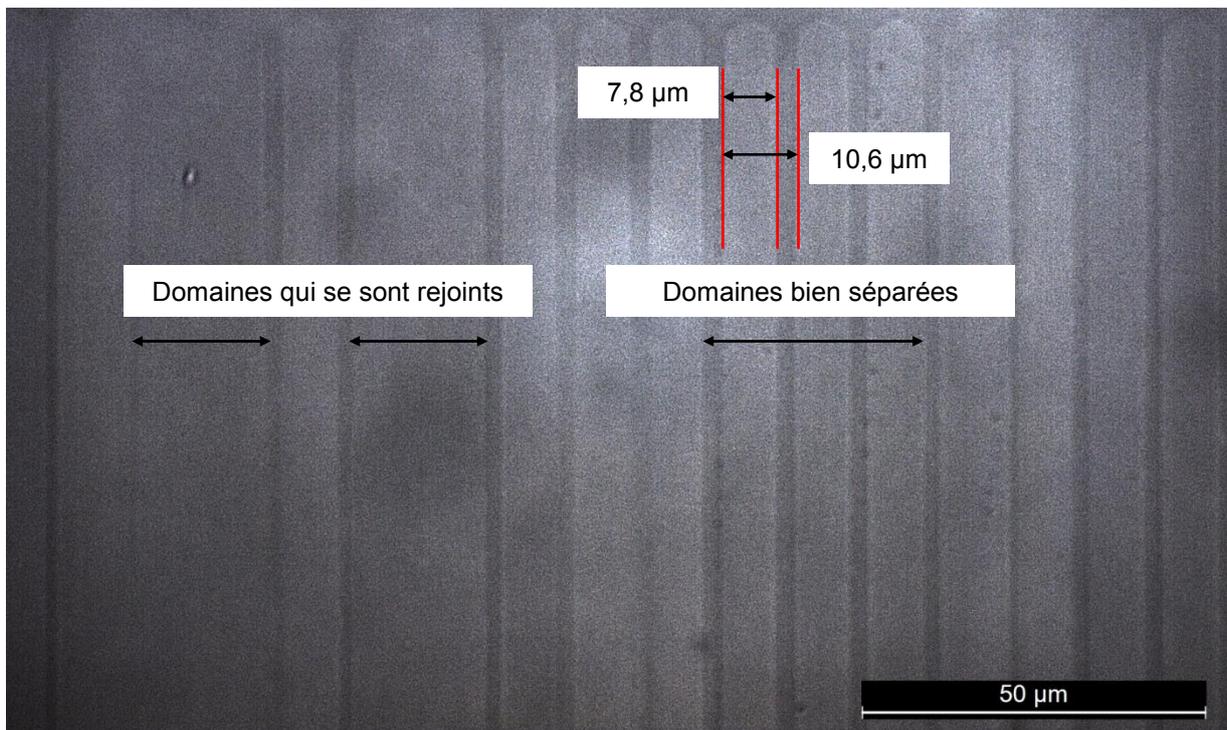


Fig. IV.43 : Image du microscope qui met en évidence les anomalies de l'inversion de domaines sur un premier substrat où une période de poling de 10,6 μm était visée.

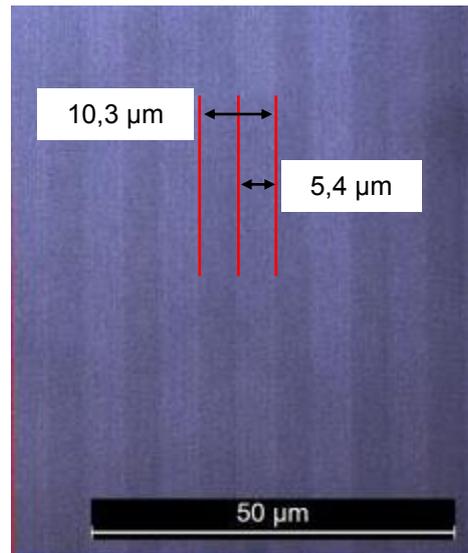


Fig. IV.44: Image de microscope montrant des domaines ferroélectriques bien séparés. La période de poling visée était de 10,3 μm . Le rapport cyclique résultant est de 52%.

IV. 3. 2. 3 Montage optique

Comme montré sur la Fig. IV.42, la puce sera collée à la pâte d'argent sur un support PCB. Cette colle permettra de connecter électriquement l'électrode située à l'interface avec le PCB. Par wire-bonding, l'électrode située au-dessus des guides rubans sera connectée également sur un autre point du PCB. La puce est ensuite placée dans un montage optique, présenté sur la Fig. IV.45, pour caractériser la réflectivité de Bragg. La réflectivité est mesurée en mesurant la puissance de l'onde incidente dont la longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de Bragg P_{iB} et la puissance réfléchie du pic de Bragg P_{rB} tel que :

$$\eta_{\text{exp}} = \frac{P_{rB}}{P_{iB}}. \quad (\text{IV.70})$$

La réflectivité est plus importante pour le mode TM que celle pour le mode TE à cause de la différence entre les coefficients électro-optiques actifs ($r_{33}/r_{13} \sim 3$). Pour le mode TM, il est attendu que la réflectivité en fonction de la tension appliquée pour la période de PPLN $\Lambda = 10,3 \mu\text{m}$ ainsi que celles pour deux autres courtes périodes ; $\Lambda = 6$ et $2,5 \mu\text{m}$, varient comme représenté sur la Fig. IV.46. Ces courbes sont obtenues en tenant compte des dimensions des couches constituant le composant.

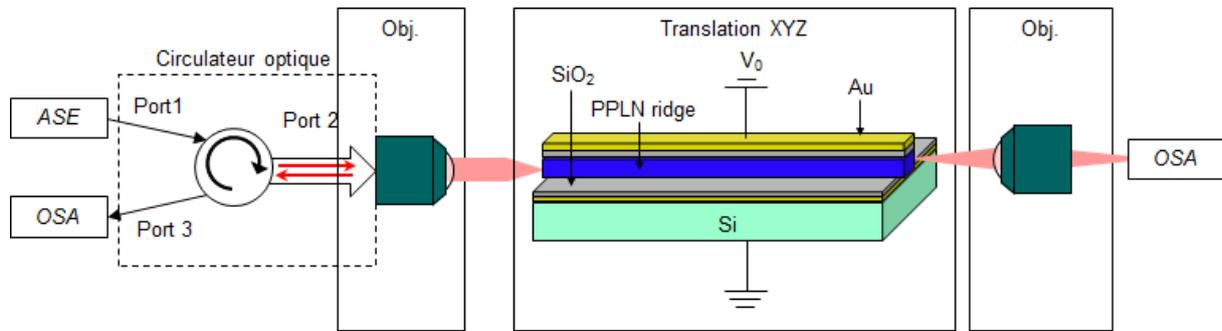


Fig. IV.45 : Montage optique pour caractériser le filtre de Bragg. Obj. Sont des objectifs de microscope dont l'agrandissement est défini selon les dimensions du guide ruban.

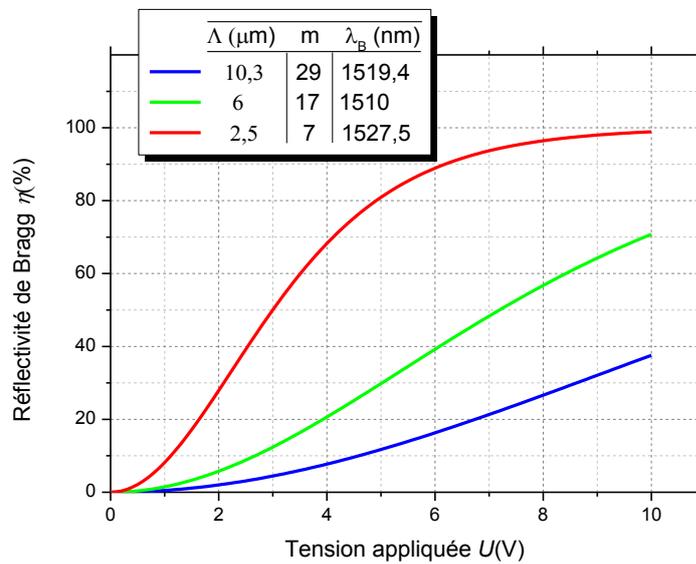


Fig. IV.46 : Réflectivités de Bragg attendues en fonction de la tension appliquée pour trois périodes de PPLN $\Lambda = 10,3, 6$ et $2,5 \mu\text{m}$. Les ordres de Bragg m et les longueurs d'onde de Bragg λ_B correspondant sont respectivement $m = 29, 17$ et 7 et $\lambda_B = 1519,4, 1510$ et $1527,5 \text{ nm}$ pour la polarisation TM (extraordinaire).

IV. 4 Conclusion

On a présenté dans ce chapitre les principales applications des structures PPLN, ensuite on a expliqué le développement technologique de deux composants électro-optiques intégrés :

- Un déflecteur de Bragg dans un guide plan ;
- Un filtre de Bragg dans un guide ruban.

Pour le défecteur de Bragg dans un guide plan, une grande efficacité de diffraction sous une tension faible (~ 5 V) a été obtenue pour les deux polarisations. Dans ce composant, le phénomène de drift électrique et la réponse en dynamique ont été étudiés et modélisés. Pour le filtre de Bragg en guide ruban, qui est en cours de développement, des problèmes technologiques ont été rencontrés au cours des premiers tests. Pour résoudre ces problèmes, il faut chercher les bonnes dimensions des guides rubans et l'ordre optimal des étapes de fabrication : découpe des guides rubans ensuite dépôts de couches SiO_2/Au ou l'inverse.

La liste des applications potentielles des composants développés au cours de cette thèse est longue. En particulier pour le défecteur de Bragg, il trouve l'essentiel de ses applications dans des appareils de micro-lithographie sans masquage, des systèmes d'enregistrement d'image et d'affichage laser et, plus généralement, dans toutes les applications OASLM. Quant au filtre de Bragg en guide ruban, il peut servir pour le multiplexage/démultiplexage en longueur d'onde (WDM), les applications lasers, où le PPLN peut être utilisé comme un miroir de haute performance, et dans les modulateurs Mach-Zender (MMZ) afin d'avoir une puce intégrée combinant plusieurs fonctions :

- Modulation d'amplitude (fonction classique des MMZ) ;
- Conversion de fréquence (application non-linéaire des PPLN) ;
- Insertion extraction des longueurs d'onde reconfigurable (R-OADM) grâce à l'effet électro-optique pour des applications WDM.

Les guides d'onde couramment utilisés avec du LN sont généralement des guides induits par diffusion titane, qui dégradent en partie les coefficients non-linéaires, ou des guides engendrés par échange protonique et échange protonique doux, qui ne permettent que le guidage du mode TM. Notre prototype offre ainsi un excellent alternatif en optique intégrée puisque les deux modes (TE/TM) peuvent être guidés et que les propriétés non-linéaires ne sont pas dégradées lors de la découpe des guides.

Par ailleurs, des améliorations sont nécessaires par rapport au drift électrique qui reste un phénomène complexe et gênant mais bien étudié. Une élaboration plus poussée des couches minces nous permettrait d'améliorer le temps de réponse qui constitue la pièce maîtresse pour la modulation de la lumière.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le travail effectué au cours de cette thèse se scinde en deux parties. Dans une première partie, nous avons étudié le transport de charges dans le niobate de lithium (LN) photoréfractif et dans la deuxième partie nous avons conçu et en partie réalisé de nouvelles fonctions électro-optiques intégrées sur du niobate de lithium périodiquement polarisé.

Avant de présenter notre contribution, nous avons commencé dans le premier chapitre par rappeler les propriétés optiques du LN, sa structure cristalline ainsi que celle de ses défauts. Nous avons également rappelé les modèles théoriques couramment utilisés pour étudier le transport de charge et les effets photo-induits dans le LN en insistant notamment sur les modèles de bande à un et deux centres. Les modèles de transport par polarons ont également été présentés. Nous avons montré clairement les anomalies des modèles de transport existants qui se manifestent en particulier aux fortes intensités lumineuses et aux forts dopages fer.

La première partie de cette thèse a été traitée dans les chapitres II et III : le chapitre II présente un nouveau modèle théorique supporté par des simulations Monte Carlo (MC) et le chapitre III porte sur nos réalisations expérimentales servant à valider ce modèle. Nous avons montré théoriquement que les porteurs de charge sont des polarons qui ne peuvent en aucun cas être assimilés à des électrons libres dans la bande de conduction. Le premier résultat obtenu est que le temps de vie du polaron lié limité par le piégeage sur les pièges profonds $\text{Fe}_{\text{Li}}^{3+}$, ne peut pas suivre une seule loi d'Arrhenius. Nous avons montré que selon la température, plusieurs régimes peuvent exister : piégeage, saut et conversion. Le piégeage direct prédomine à basse température. Un régime de saut s'établit à température modérée (autour de l'ambiante). Le régime de conversion apparaît à haute température. Au cours de ce régime, le polaron change de sous-réseau et diffuse plus facilement sur un réseau régulier. Nous avons montré que les températures de transitions entre ces régimes dépendent aussi bien de la structure intrinsèque que de la concentration des dopants.

La cinétique de relaxation des charges, caractérisée par le facteur d'étirement de la fonction de Kohlrausch, a été étudiée en fonction de la température et des concentrations mises en jeu. Une explication de la dépendance en température de ce facteur a été apportée. En effet, ce facteur qui décroît à température décroissante et tend vers une constante à basse température, reflète la dispersion statistique des temps de vie. L'influence du désordre électrique sur la cinétique de relaxation a été également étudiée. Le désordre électrique contribue à augmenter le temps de vie et à diminuer le facteur d'étirement. La diffusion des polarons libres et liés a été étudiée ce qui a permis de déterminer la mobilité des polarons libres et d'estimer la mobilité des polarons liés à température ambiante.

L'effet de taille de pièges (TSE : trap size effect) est une conséquence importante de notre modèle qui se traduit par la dépendance en température du rayon de piégeage. Il est à noter que notre modèle n'est pas un modèle empirique, c'est un modèle qui s'inspire de la théorie de base des polarons et de la nature physique même des petits polarons. Le TSE apparaît comme une conséquence directe de la différence de barrière de piégeage entre les différents régimes. Ainsi, cela constitue une propriété générale des pièges polaroniques qui reste valable au-delà du LN.

L'effet de corrélation de sites dans le régime pulsé et l'efficacité quantique dans le régime continu trouvent un sens physique dans notre modèle à travers l'effet de taille de pièges. Le rayon de piégeage crée une dépendance entre l'intensité lumineuse et le temps de vie des porteurs en régime pulsé, c'est l'effet de corrélation de sites entre le site émetteur et le site de localisation après l'excitation. Ce même rayon diminue la probabilité qu'un électron créé par un photon contribue au transport en régime continu, c'est la définition de l'efficacité quantique. Seuls les polarons qui sont créés en dehors d'une certaine sphère de piégeage contribuent au transport. Les polarons créés à l'intérieure de cette sphère de piégeage seront capturés tout de suite après leur création et ne contribuent pas donc au transport. Cela explique la faible photoconductivité dans le CLN dopé fer. D'autre part, le chevauchement des sphères de piégeage qui peut se produire pour les forts dopages, favorise le transfert de charges photo-induit d'un ion Fe^{2+} vers un ion Fe^{3+} par rapport au piégeage direct du polaron par un ion Fe^{3+} . Cet effet, observé expérimentalement est complètement contre-intuitif. Il ne peut pas être interprété dans les modèles déjà établis. De plus, les relations phénoménologiques issues de notre modèle expliquent le comportement thermique de la photoconductivité.

Des études expérimentales, présentées dans le chapitre III, ont été menées pour étudier les effets photo-induits dans le LN dopé fer avec pour objectif la validation des prédictions de notre modèle. Néanmoins, nous avons remarqué rapidement une grande instabilité de mesures sur les expériences utilisant la technique SENARMONT pompe-sonde en régime continu. Cela nous a amené à développer des techniques expérimentales alternatives afin de tester leur adaptation avec le problème et avec le cristal étudié. Ainsi, une technique interférométrique pompe-sonde et la spectroscopie Raman ont été utilisées dans ce but. La défocalisation du faisceau laser à travers l'échantillon reste la principale cause de l'instabilité des mesures pompe-sonde en régime continu.

Les résultats de l'absorption photo-induite quant à eux ont fourni un support et une validation expérimentale pour notre modèle de transport. Ces études expérimentales interprétées dans le cadre de notre modèle ont confirmé la nécessité de réviser les paramètres énergétiques annoncés dans la littérature. Une nouvelle estimation de l'énergie élastique et de l'énergie de liaison à déformation nulle du polaron lié en accord avec les expériences et le modèle prédictif a été fournie.

Grâce à ce travail, un lien clair entre les paramètres microscopiques et les équations phénoménologiques a été établi. Notre travail a permis également d'étudier l'absorption photo-induite et l'effet photoréfractif dans un même cadre global alors que ces deux domaines sont généralement traités séparément bien que liés.

Notre travail ouvre la voie vers une nouvelle génération d'études expérimentales et de simulations numériques. Ainsi, les perspectives de ce travail sont nombreuses et peuvent être divisées en deux parties ; une partie à court terme et une partie à long terme. A court terme, il faudrait démarrer deux études expérimentales et une étude numérique en parallèle. L'absorption photo-induite en régime pulsé comparée à des simulations numériques devrait permettre de mieux estimer les paramètres énergétiques et les paramètres orbitaux du LN. Par ailleurs, une étude expérimentale de l'effet photoréfractif basé sur l'holographie numérique [149], encore une fois, à comparer avec des simulations numériques, devrait permettre de déduire l'efficacité quantique de photo-excitation. Par la suite, un modèle de photo-excitation sera développé afin de déduire théoriquement et avec des simulations numériques l'efficacité quantique, sa

variation en fonction de l'intensité lumineuse, de la concentration des dopants, de celle des antisites et de la température.

Concernant le deuxième volet de cette thèse qui a été traité dans le chapitre IV, nous avons commencé par présenter les principales applications des structures PPLN. Ensuite, nous avons montré l'intérêt des applications électro-optiques en optique intégrée basées sur les PPLN. Cela a été fait en couplages coplanaire, TE-TE et TM-TM dans un guide plan et en couplage colinéaire, également TE-TE et TM-TM dans un guide ruban. En effet, nous avons réussi le développement technologique d'un déflecteur de Bragg électro-optique dans un guide plan. Ce développement consiste d'abord à fabriquer un masque par photolithographie définissant la période du PPLN puis retourner périodiquement les domaines ferroélectriques du substrat de LN. Ensuite, coller un substrat de silicium au substrat de PPLN avant d'amincir et polir ce dernier au même temps jusqu'à 5 μm . Enfin, déposer des électrodes pour activer la fonction électro-optique. Les résultats obtenus à partir de ce déflecteur ont montré ses performances. Une efficacité de diffraction supérieure à 97 % a été obtenue pour les deux modes TE et TM (polarisations ordinaire et extraordinaire respectivement) avec une tension de commande modérée proche de 5 V pour la polarisation extraordinaire et de l'ordre de 12 V pour la polarisation ordinaire. On a aussi commencé le développement d'un filtre de Bragg électro-optique en guide ruban qui permettrait de réfléchir une longueur d'onde à partir d'un spectre large bande. Les étapes technologiques pour développer ce filtre restent les mêmes que pour le déflecteur en guide plan. Cependant, une étape supplémentaire qui consiste à découper ces guides par une scie diamantée a été réalisée.

Le drift électrique et la dynamique temporelle dans le déflecteur en guide plan ont été étudiés et modélisés avec des circuits électriques équivalents. Le rôle des effets secondaires du poling telle que la corrugation de surface et la présence d'un champ électrique interne résiduel ont été étudiés. Pour le composant en guide ruban visant à réaliser un réflecteur de Bragg activable électriquement, nous avons commencé à faire des tests et à valider un protocole technologique pour concevoir un premier démonstrateur fonctionnant avec une faible tension de commande tout en ayant un temps de réponse court et de faibles pertes dans le guide.

Les guides couramment utilisés dans les applications du LN sont des guides induits par diffusion titane, qui dégradent en partie les coefficients non-linéaires, ou des guides engendrés par échange protonique et échange protonique doux, qui ne permettent que le guidage du mode TM. La réalisation de guides d'onde par structuration avec une scie de découpe de précision offre ainsi une excellente alternative en optique intégrée où les deux polarisations peuvent être guidées et ce sans dégradation des propriétés non-linéaires. Nos composants électro-optiques pourraient combiner aussi des applications non-linéaires.

En perspective à court terme pour le déflecteur en guide plan, une meilleure maîtrise de la réalisation des couches minces nous permettrait d'améliorer le temps de réponse de la structure. Quant au réflecteur de Bragg, une fois ce premier composant test utilisant une période de $\sim 10 \mu\text{m}$ validé, l'étape suivante à relativement court terme sera de réduire la période à $6 \mu\text{m}$ pour augmenter l'efficacité du composant, puis de réduire encore la période lorsque le processus de poling sera mieux maîtrisé. Par la suite, un PPLN segmenté avec différentes périodes échelonnées permettra de réaliser un multiplexeur à plusieurs canaux d'insertion-extraction dans la bande C. Ainsi, ce multiplexeur sera configurable et la fonction pourra être activée ou désactivée sur un nombre quelconque de canaux.

D'autres types de composants utilisant l'effet électro-optique dans les PPLN peuvent être envisagés. En particulier, les composants PPLN électro-optiques peuvent être utilisés pour les applications lasers, où le composant peut être utilisé comme un miroir haute performance dont la réflectivité est modulée électriquement. On pourrait aussi concevoir des composants utilisant l'effet électro-optique et l'optique non-linéaire. Ainsi, on peut imaginer une puce intégrée combinant plusieurs fonctions ; modulation d'amplitude, conversion de fréquence et insertion-extraction des longueurs d'onde reconfigurable grâce à l'effet électro-optique, en intégrant nos composants dans des modulateurs Mach-Zender.

ANNEXE A : EFFICACITE QUANTIQUE

Nous avons vu (Chapitre II) que les résultats de photoconductivité en régime continu conduisaient à introduire un facteur d'efficacité Φ ($\ll 1$), comme si le photon absorbé échouait le plus souvent à produire un porteur. Pourtant, il va de soi que tout photon absorbé par un donneur produit un électron, et l'absorption photo-induite en régime pulsé prouve que, en présence d'antisites, cet électron se stabilise rapidement en polaron lié [47,48]. Il n'y a là aucune contradiction, si l'on admet que les polarons liés nouvellement créés sont pour la plupart *mort-nés*, c'est-à-dire immédiatement repiégés par le centre profond qui leur a donné naissance. Ils ne participent alors ni à la photoconductivité ni à l'effet photovoltaïque. Ce processus de repiégeage immédiat est aussi à l'origine de l'effet dit de *corrélacion de site*, ECS (voir section II. 3. 6).

Le facteur Φ fut considéré dans certains modèles [43] mais oublié dans d'autres [65]. Des mesures PR en fonction de la longueur d'onde ont montré que Φ croît avec l'énergie de photon [36]. Dans notre modèle, Φ dépend de deux distances caractéristiques : la longueur de piégeage de l'ion Fe^{3+} dont nous avons montré qu'elle diminue avec la température [81], et la distance moyenne de localisation du polaron. Cette dernière est mal connue mais elle seule peut dépendre de l'énergie de photon.

Sens physique de Φ et influence sur le taux d'ionisation des donneurs

Pourquoi l'absorption d'un photon par un ion Fe^{2+} se solde-t-elle souvent par un échec, c'est-à-dire par un retour immédiat du polaron à son origine ? Pour répondre à cette question, on peut faire deux hypothèses diamétralement opposées, qui donnent au facteur Φ des sens physiques très différents, et conduisent à deux lois distinctes pour le taux d'ionisation des donneurs en fonction de l'intensité lumineuse.

Hypothèse A : *chaque photon absorbé par un ion donneur a toujours la même probabilité Φ de produire un polaron "vivant", quel que soit l'ion.* Dans cette hypothèse, où l'on ne fait aucune discrimination entre les ions, rien ne s'oppose à ce

qu'ils soient pratiquement tous ionisés à très forte intensité. Le sens physique de Φ s'apparente alors à celui d'un *rendement quantique* (ratio du nombre de porteurs créés sur le nombre de photons absorbés), et la concentration de polarons liés vivants N_p croît avec l'intensité lumineuse I selon la loi :

$$N_p(I) = N_D(0) \frac{I}{I + I_{sat}^{(1)}}, \quad (\text{A.1})$$

où $N_D(0)$ est la concentration des donneurs dans l'obscurité, et $I_{sat}^{(1)}$ l'intensité de saturation :

$$I_{sat}^{(1)} = \frac{h\nu}{\Phi S_D \tau}, \quad (\text{A.2})$$

C'est l'intensité pour laquelle un donneur sur deux engendre un polaron vivant, de durée de vie moyenne τ , mesurable par absorption photo-induite. $h\nu$ est l'énergie du photon incident. S_D étant la section efficace d'absorption, on peut voir le produit ΦS_D comme une section efficace de photo-excitation.

Hypothèse B : *parmi les ions donneurs, seule une proportion Φ peut produire des polarons vivants, les autres produisent systématiquement des polarons mort-nés.* Cette hypothèse, à l'inverse de la précédente, introduit une discrimination totale entre les donneurs puisque la probabilité de chacun de donner un polaron vivant est supposé égale à 0 ou 1. La concentration de porteurs ne pourra alors pas dépasser la valeur $\Phi N_D(0)$, qui représente la fraction excitable de la population de donneurs. Au lieu de l'équation (A. 1), on aura :

$$N_p(I) = \Phi N_D(0) \frac{I}{I + I_{sat}^*}, \quad (\text{A.3})$$

avec :

$$I_{sat}^* = \frac{h\nu}{S_D \tau}, \quad (\text{A.4})$$

Les lois (A.1) et (A.3) se confondent à basse intensité mais deviennent très différentes à forte intensité (Fig.1). *Laquelle choisir ?* La vérité doit se situer entre les

deux. En fait, l'antisite sur lequel se forme initialement le polaron et le sort ultérieur de celui-ci doivent dépendre non seulement du site de thermalisation de l'électron mais aussi du proche environnement de cet ion, qui peut être plus ou moins riche en antisites. De ce point de vue, les ions ne sont pas tous égaux, mais leur discrimination ne peut pas être totale : selon son environnement, l'ion présente inévitablement une probabilité *plus ou moins grande* de donner un polaron vivant, probabilité dont la valeur moyenne est Φ . Seules des simulations Monte-Carlo en fonction de l'intensité lumineuse pourraient permettre de déterminer la loi réelle, représentée de manière hypothétique sur la Fig. A. 1 (courbe (3)).

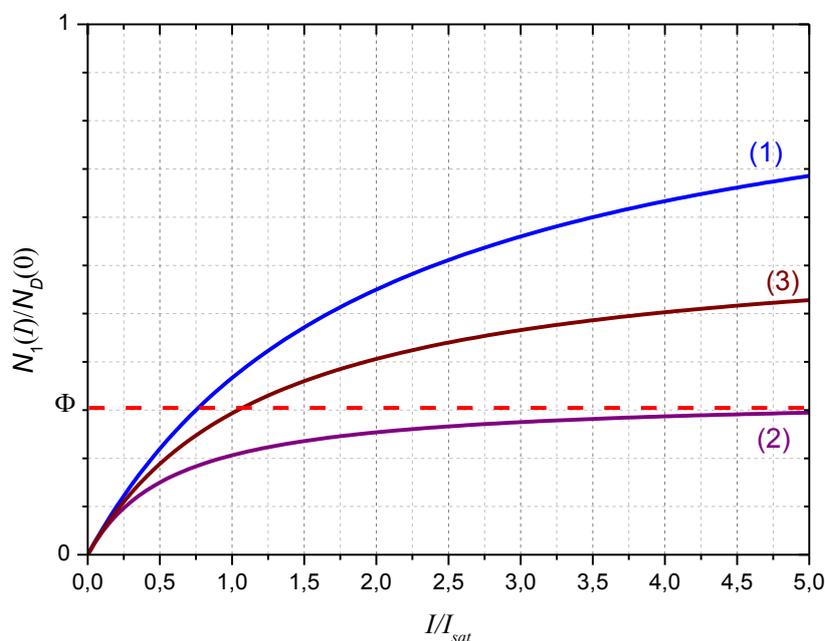
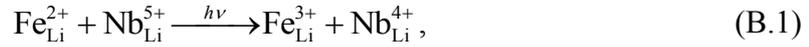


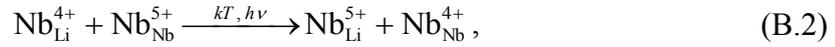
Fig. A. 1 : Concentration relative de porteurs (polarons liés) en fonction de l'intensité lumineuse, selon l'hypothèse retenue. (1): aucune discrimination entre les donneurs; (2): discrimination totale; (3): cas intermédiaire.

ANNEXE B : EFFETS PHOTO-INDUITS DANS LE LN A FORTE INTENSITE

Dans notre modèle, la photoconductivité du LN congruent est assurée par les polarons liés Nb_{Li}^{4+} et les polarons libres Nb_{Nb}^{4+} . Les polarons liés sont créés par excitation lumineuse depuis des centres profonds, que nous supposons être les ions Fe^{2+} , selon le processus suivant (dit primaire) :



Les polarons libres sont créés soit par excitation thermique, soit par excitation lumineuse, selon le processus (dit secondaire) :



Dès lors que l'un et l'autre de ces deux processus sont supposés asymétriques dans l'espace (donc photovoltaïques) et de même sens, leur enchaînement peut conduire à l'établissement de deux paliers photoréfractifs successifs, comme dans le modèle de bande de Jermann et Otten [43] ou dans le modèle de Sturman et *col.* [65].

Pour $I > I_{sat}^{(1)}$, d'après l'équation (A.1), la population de polarons liés (N_p) devrait croître en principe de façon sublinéaire et tendre finalement vers sa valeur de saturation, $N_D(0)$. Si le processus de photo-excitation (B.1) était le seul en jeu, la photoconductivité devrait donc elle aussi tendre vers un palier. Mais le processus de photo-excitation (B.2) peut engendrer suffisamment de polarons libres (N_F) pour booster la photoconductivité bien avant que la saturation du processus (B.1) se produise, et engendrer une dépendance supralinéaire. Le ratio de population sous éclaircissement devient :

$$\frac{N_F}{N_P} = \left(\frac{N_F}{N_P} \right)_{\text{éq.}} + \tau_F S_P I / h\nu, \quad (\text{B.3})$$

avec S_P la section efficace d'absorption du polaron lié, $\left(\frac{N_F}{N_P} \right)_{\text{éq.}}$ le rapport des populations des polarons libres par rapport aux polarons liés dans l'obscurité donné par l'équation (II.8), τ_F la durée de vie du polaron libre, limitée par le piégeage sur les antisites. Cette dernière étant très courte ($\sim 1,7$ ns dans CLN à température ambiante d'après nos simulations), le ratio (N_F/N_P) reste petit à toute intensité expérimentalement accessible. Notons que l'équation (B.3) suppose que tout polaron lié heurté par un photon produit un polaron libre; autrement dit, l'efficacité du processus (B.2) est supposée égale à 1, hypothèse justifiée par le fait que la longueur de piégeage de l'antisite pour le polaron libre est petit (~ 10 Å à 300 K d'après nos estimations [81]).

Nous nous plaçons dans le cadre de l'Hypothèse A de l'ANNEXE A, d'après les équations (A.1) et (B.3), l'expression de la photoconductivité s'écrit :

$$\sigma_{ph}(I) = eN_D(0) \frac{I}{I + I_{sat}^{(1)}} \mu_P \left[1 + \left(\frac{N_F}{N_P} \right)_{\text{éq.}} \left(\frac{\mu_F}{\mu_P} \right) + \frac{\mu_F}{\mu_P} \tau_F S_P I / h\nu \right] \quad (\text{B.4})$$

avec μ_F la mobilité des polarons libres, μ_P la mobilité des polarons liés

On peut définir une autre intensité caractéristique, celle au-dessus de laquelle la contribution relative des polarons libres créés par photo-excitation, représentée par le 3^e terme du crochet dans l'équation ci-dessus, devient prépondérante :

$$I_F \equiv \left[\frac{\mu_P}{\mu_F} + \left(\frac{N_F}{N_P} \right)_{\text{éq.}} \right] \frac{h\nu}{\tau_F S_P}, \quad (\text{B.5})$$

Pour $T < T_\sigma$ (température ambiante), on a par définition $\left(\frac{N_F}{N_P} \right)_{\text{éq.}} \ll 1$, d'où :

$$I_F \approx \frac{\mu_p h \nu}{\mu_F \tau_F S_P}, \quad (\text{B.6})$$

Le comportement de la photoconductivité en fonction de I doit dépendre essentiellement des valeurs de I_F et $I_{sat}^{(1)}$. Pour $I_F > I_{sat}^{(1)}$, on s'attend à une dépendance sublinéaire, car la population de polarons liés tendrait à saturer avant que la contribution des polarons libres ne devienne prépondérante. Inversement, pour $I_F < I_{sat}^{(1)}$, on s'attend à une variation supralinéaire, voire quadratique, car la contribution des polarons libres photo-induits devient vite prépondérante et leur population croît quasiment en I^2 . Notons que pour I très supérieure à $I_{sat}^{(1)}$ et I_F , on doit retrouver une variation linéaire, dont la pente serait supérieure (resp. inférieure) à celle du régime basse intensité, selon que I_F est inférieure (resp. supérieure) à $I_{sat}^{(1)}$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.S. Weis, T.K. Gaylord, Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure, *Appl. Phys. A.* 37 (1985) 191–203. doi:10.1007/BF00614817.
- [2] S.C. Abrahams, J.M. Reddy, J.L. Bernstein, Ferroelectric lithium niobate. 3. Single crystal X-ray diffraction study at 24°C, *J. Phys. Chem. Solids.* 27 (1966) 997–1012. doi:10.1016/0022-3697(66)90072-2.
- [3] S.C. Abrahams, P. Marsh, Defect structure dependence on composition in lithium niobate, *Acta Crystallogr. B.* 42 (1986) 61–68. doi:10.1107/S0108768186098567.
- [4] T. Volk, M. Wöhlecke, *Lithium Niobate: Defects, Photorefraction and Ferroelectric Switching*, Springer Science & Business Media, Berlin Heidelberg, 2008.
- [5] P.F. Bordui, R.G. Norwood, D.H. Jundt, M.M. Fejer, Preparation and characterization of off-congruent lithium niobate crystals, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 875–879. doi:10.1063/1.351308.
- [6] K. Polgár, Á. Péter, L. Kovács, G. Corradi, Z. Szaller, Growth of stoichiometric LiNbO₃ single crystals by top seeded solution growth method, *J. Cryst. Growth.* 177 (1997) 211–216. doi:10.1016/S0022-0248(96)01098-6.
- [7] P. Lerner, C. Legras, J.P. Dumas, Stoechiométrie des monocristaux de métaniobate de lithium, *J. Cryst. Growth.* 3–4 (1968) 231–235. doi:10.1016/0022-0248(68)90139-5.
- [8] H.M. O'bryan, P.K. Gallagher, C.D. Brandle, Congruent Composition and Li-Rich Phase Boundary of LiNbO₃, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 493–496. doi:10.1111/j.1151-2916.1985.tb15816.x.
- [9] J.B. Mullin, T. Surek, I. Baumann, P. Rudolph, D. Krabe, R. Schalge, Crystal Growth 1992 Orthoscopic investigation of the axial optical and compositional homogeneity of Czochralski grown LiNbO₃ crystals, *J. Cryst. Growth.* 128 (1993) 903–908. doi:10.1016/S0022-0248(07)80067-4.
- [10] J. Blümel, E. Born, T. Metzger, Solid state NMR study supporting the lithium vacancy defect model in congruent lithium niobate, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 589–593. doi:10.1016/0022-3697(94)90057-4.
- [11] F.P. Safaryan, R.S. Feigelson, A.M. Petrosyan, An approach to the defect structure analysis of lithium niobate single crystals, *J. Appl. Phys.* 85 (1999) 8079–8082. doi:10.1063/1.370645.
- [12] S. Klauer, M. Wöhlecke, S. Kapphan, Influence of H-D isotopic substitution on the protonic conductivity of LiNbO₃, *Phys. Rev. B.* 45 (1992) 2786–2799. doi:10.1103/PhysRevB.45.2786.
- [13] E. Krätzig, O. F. Schirmer, Photorefractive Centers in Electro-optic Crystals, in: *Photorefractive Mater. Their Appl. I*, P. Günter and J. -P. Huignard, 1988: pp. 131–166.
- [14] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, A. Räuber, Photorefractive centers in LiNbO₃, studied by optical-, Mössbauer- and EPR-methods, *Appl. Phys.* 12 (1977) 355–368. doi:10.1007/BF00886038.
- [15] K. Peithmann, A. Wiebrock, K. Buse, Photorefractive properties of highly-doped lithium niobate crystals in the visible and near-infrared, *Appl. Phys. B.* 68 (1999) 777–784. doi:10.1007/s003400050704.
- [16] K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson, H.E. Tomaschke, Point defects in Mg-doped lithium niobate, *J. Appl. Phys.* 57 (1985) 1036–1044. doi:10.1063/1.334544.

- [17] D.A. Bryan, R. Gerson, H.E. Tomaschke, Increased optical damage resistance in lithium niobate, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 847–849. doi:10.1063/1.94946.
- [18] D.A. Bryan, R.R. Rice, R. Gerson, H.E. Tomaschke, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, Magnesium-Doped Lithium Niobate For Higher Optical Power Applications, *Opt. Eng.* 24 (1985) 241138-241138-. doi:10.1117/12.7973440.
- [19] T.R. Volk, N.M. Rubinina, V.I. Pryalkin, V.V. Krasnikov, V.V. Volkov, Optical and non-linear optical investigations in LiNbO₃:Mg and LiNbO₃:Zn, *Ferroelectrics*. 109 (1990) 345–350. doi:10.1080/00150199008211437.
- [20] T.R. Volk, V.I. Pryalkin, N.M. Rubinina, Optical-damage-resistant LiNbO₃:Zn crystal, *Opt. Lett.* 15 (1990) 996. doi:10.1364/OL.15.000996.
- [21] G. Griffiths, R. Esdaile, Analysis of titanium diffused planar optical waveguides in lithium niobate, *IEEE J. Quantum Electron.* 20 (1984) 149–159. doi:10.1109/JQE.1984.1072366.
- [22] J.L. Jackel, C.E. Rice, J.J. Veselka, Proton exchange for high-index waveguides in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 41 (1982) 607–608. doi:10.1063/1.93615.
- [23] B.T. Matthias, J.P. Remeika, Ferroelectricity in the Ilmenite Structure, *Phys. Rev.* 76 (1949) 1886–1887. doi:10.1103/PhysRev.76.1886.2.
- [24] A.A. Ballman, Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the Czochralski Technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 112–113. doi:10.1111/j.1151-2916.1965.tb11814.x.
- [25] K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono, Ferroelectric lithium niobate. 1. Growth, domain structure, dislocations and etching, *J. Phys. Chem. Solids*. 27 (1966) 983–988. doi:10.1016/0022-3697(66)90070-9.
- [26] K. Nassau, H.J. Levinstein, G.M. Loiacono, Ferroelectric lithium niobate. 2. Preparation of single domain crystals, *J. Phys. Chem. Solids*. 27 (1966) 989–996. doi:10.1016/0022-3697(66)90071-0.
- [27] S.C. Abrahams, H.J. Levinstein, J.M. Reddy, Ferroelectric lithium niobate. 5. Polycrystal X-ray diffraction study between 24° and 1200°C, *J. Phys. Chem. Solids*. 27 (1966) 1019–1026. doi:10.1016/0022-3697(66)90074-6.
- [28] K.F. Hulme, P.H. Davies, V.M. Cound, The signs of the electro-optic coefficients for lithium niobate, *J. Phys. C Solid State Phys.* 2 (1969) 855. doi:10.1088/0022-3719/2/5/311.
- [29] D.S. Smith, H.D. Riccius, R.P. Edwin, Refractive indices of lithium niobate, *Opt. Commun.* 17 (1976) 332–335. doi:10.1016/0030-4018(76)90273-X.
- [30] C.Y. Huang, C.-H. Lin, Y.-H. Chen, Y.-C. Huang, Electro-Optic Ti:PPLN Waveguides as Efficient Optical Wavelength Filters and Mode Polarization Converters, in: *Conf. Lasers Electro-Opt. Electron. Laser Sci. Conf. Photonic Appl. Syst. Technol. 2007 Pap. CMP7*, Optical Society of America, 2007: p. CMP7. <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=CLEO-2007-CMP7> (accessed September 1, 2016).
- [31] F. Heismann, Compact electro-optic polarization scramblers for optically amplified lightwave systems, *J. Light. Technol.* 14 (1996) 1801–1814. doi:10.1109/50.532017.
- [32] E.L. Wooten, K.M. Kissa, A. Yi-Yan, E.J. Murphy, D.A. Lafaw, P.F. Hallemeier, D. Maack, D.V. Attanasio, D.J. Fritz, G.J. McBrien, D.E. Bossi, A review of lithium niobate modulators for fiber-optic communications systems, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.* 6 (2000) 69–82. doi:10.1109/2944.826874.
- [33] A.M. Glass, D. von der Linde, T.J. Negran, High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 25 (1974) 233–235. doi:10.1063/1.1655453.

- [34] H.G. Festl, P. Hertel, E. Krätzig, R. von Baltz, Investigations of the Photovoltaic Tensor in Doped LiNbO₃, *Phys. Status Solidi B.* 113 (1982) 157–164. doi:10.1002/pssb.2221130115.
- [35] K. Buse, J. Imbrock, E. Krätzig, K. Peithmann, Photorefractive effects in LiNbO₃ and LiTaO₃, in: *Photorefractive Mater. Their Appl.* 2, P. Günter and J. -P. Huignard, 2007: pp. 83–126.
- [36] R. Grousson, M. Henry, S. Mallick, S.L. Xu, Measurement of bulk photovoltaic and photorefractive characteristics of iron doped LiNbO₃, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 3012–3016. doi:10.1063/1.332504.
- [37] N.V. Kukhtarev, Kinetics of hologram recording and erasure in electrooptic crystals, *Pisma V Zhurnal Tekhnicheskoi Fiz.* 2 (1976) 1114–1119.
- [38] T.J. Hall, R. Jaura, L.M. Connors, P.D. Foote, The photorefractive effect—a review, *Prog. Quantum Electron.* 10 (1985) 77–146. doi:10.1016/0079-6727(85)90001-1.
- [39] N.V. Kukhtarev, V.B. Markov, S.G. Odulov, M.S. Soskin, V.L. Vinetskii, Holographic storage in electrooptic crystals. i. steady state, *Ferroelectrics.* 22 (1978) 949–960. doi:10.1080/00150197908239450.
- [40] E. Krätzig, H. Kurz, Photorefractive and Photovoltaic Effects in Doped LiNbO₃, *Opt. Acta Int. J. Opt.* 24 (1977) 475–482. doi:10.1080/713819567.
- [41] R. Sommerfeldt, L. Holtman, E. Krätzig, B.C. Grabmaier, Influence of Mg doping and composition on the light-induced charge transport in LiNbO₃, *Phys. Status Solidi A.* 106 (1988) 89–98. doi:10.1002/pssa.2211060112.
- [42] I. Nee, M. Müller, K. Buse, E. Krätzig, Role of iron in lithium-niobate crystals for the dark-storage time of holograms, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4282–4286. doi:10.1063/1.1289814.
- [43] F. Jermann, J. Otten, Light-induced charge transport in LiNbO₃:Fe at high light intensities, *J. Opt. Soc. Am. B.* 10 (1993) 2085. doi:10.1364/JOSAB.10.002085.
- [44] F. Jermann, E. Krätzig, Charge transport processes in LiNbO₃:Fe at high intensity laser pulses, *Appl. Phys. A.* 55 (1992) 114–118. doi:10.1007/BF00324611.
- [45] M. Simon, S. Wevering, K. Buse, E. Krätzig, The bulk photovoltaic effect of photorefractive LiNbO₃:Fe crystals at high light intensities, *J. Phys. Appl. Phys.* 30 (1997) 144. doi:10.1088/0022-3727/30/1/018.
- [46] C. Merschjann, B. Schoke, D. Conradi, M. Imlau, G. Corradi, K. Polgár, Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 015906. doi:10.1088/0953-8984/21/1/015906.
- [47] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau, T. Woike, Lifetime of small polarons in iron-doped lithium–niobate crystals, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 1034–1041. doi:10.1063/1.371976.
- [48] P. Herth, D. Schaniel, T. Woike, T. Granzow, M. Imlau, E. Krätzig, Polarons generated by laser pulses in doped LiNbO₃, *Phys. Rev. B.* 71 (2005) 125128. doi:10.1103/PhysRevB.71.125128.
- [49] D. Emin, *Polarons*, Cambridge University Press, 2013.
- [50] A. Dhar, A. Mansingh, Polaronic hopping conduction in reduced lithium niobate single crystals, *Philos. Mag. Part B.* 61 (1990) 1033–1042. doi:10.1080/13642819008207860.
- [51] O. Beyer, D. Maxein, T. Woike, K. Buse, Generation of small bound polarons in lithium niobate crystals on the subpicosecond time scale, *Appl. Phys. B.* 83 (2006) 527–530. doi:10.1007/s00340-006-2227-9.

- [52] S. Mamoun, A.E. Merad, L. Guilbert, Energy band gap and optical properties of lithium niobate from ab initio calculations, *Comput. Mater. Sci.* 79 (2013) 125–131. doi:10.1016/j.commatsci.2013.06.017.
- [53] O.F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, B. Schoke, Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 123201. doi:10.1088/0953-8984/21/12/123201.
- [54] T. Holstein, Studies of polaron motion, *Ann. Phys.* 8 (1959) 343–389. doi:10.1016/0003-4916(59)90003-X.
- [55] Y.A. Firsov, Small Polarons: Transport Phenomena, in: *Polarons Adv. Mater.*, A.S. Alexandrov, 2007: p. 63.
- [56] H.G. Reik, Optical properties of small polarons in the infrared., *Solid State Commun.* 1 (1963) 67–71. doi:10.1016/0038-1098(63)90360-0.
- [57] H.G. Reik, D. Heese, Frequency dependence of the electrical conductivity of small polarons for high and low temperatures, *J. Phys. Chem. Solids.* 28 (1967) 581–596. doi:10.1016/0022-3697(67)90089-3.
- [58] A. Dhar, A. Mansingh, Optical properties of reduced lithium niobate single crystals, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 5804–5809. doi:10.1063/1.346951.
- [59] A. Sanson, A. Zaltron, N. Argiolas, C. Sada, M. Bazzan, W.G. Schmidt, S. Sanna, Polaronic deformation at the Fe^{2+/3+} impurity site in Fe:LiNbO₃ crystals, *Phys. Rev. B.* 91 (2015) 094109. doi:10.1103/PhysRevB.91.094109.
- [60] O.F. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, Bulk photovoltaic effect of LiNbO₃:Fe and its small-polaron-based microscopic interpretation, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 165106. doi:10.1103/PhysRevB.83.165106.
- [61] I.S. Akhmadullin, V.A. Golenishchev-Kutuzov, S.A. Migachev, Electronic structure of deep centers in LiNbO₃, *Phys. Solid State.* 40 (1998) 1012–1018. doi:10.1134/1.1130478.
- [62] E. Krätzig, Photorefractive effects and photoconductivity in LiNbO₃:Fe, *Ferroelectrics.* 21 (1978) 635–636. doi:10.1080/00150197808237350.
- [63] M.D. Fontana, P. Bourson, Microstructure and defects probed by Raman spectroscopy in lithium niobate crystals and devices, *Appl. Phys. Rev.* 2 (2015) 040602. doi:10.1063/1.4934203.
- [64] S. Sasamoto, J. Hirohashi, S. Ashihara, Polaron dynamics in lithium niobate upon femtosecond pulse irradiation: Influence of magnesium doping and stoichiometry control, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 083102. doi:10.1063/1.3095763.
- [65] B. Sturman, M. Carrascosa, F. Agullo-Lopez, Light-induced charge transport in LiNbO₃ crystals, *Phys. Rev. B.* 78 (2008) 245114. doi:10.1103/PhysRevB.78.245114.
- [66] E. Krätzig, R. Orłowski, Light induced charge transport in doped LiNbO₃ and LiTaO₃, *Ferroelectrics.* 27 (1980) 241–244.
- [67] G. de la Paliza, O. Caballero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, J.M. Cabrera, Superlinear photovoltaic currents in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides, *Appl. Phys. B.* 76 (2003) 555–559. doi:10.1007/s00340-003-1127-5.
- [68] A. Adibi, K. Buse, D. Psaltis, Theoretical analysis of two-step holographic recording with high-intensity pulses, *Phys. Rev. A.* 63 (2001) 023813. doi:10.1103/PhysRevA.63.023813.
- [69] O. Althoff, A. Erdmann, L. Wiskott, P. Hertel, The Photorefractive Effect in LiNbO₃ at High Light Intensity, *Phys. Status Solidi A.* 128 (1991) K41–K46. doi:10.1002/pssa.2211280138.

- [70] B. Sturman, E. Podivilov, M. Gorkunov, Origin of Stretched Exponential Relaxation for Hopping-Transport Models, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 176602. doi:10.1103/PhysRevLett.91.176602.
- [71] B. Faust, H. Müller, O.F. Schirmer, Free small polarons in LiNbO₃, *Ferroelectrics*. 153 (1994) 297–302. doi:10.1080/00150199408016583.
- [72] S. Ashihara, S. Sasamoto, J. Hirohashi, Transient optical absorption upon femtosecond pulse irradiation in lithium niobate crystals, in: 2009: pp. 719712–719712–8. doi:10.1117/12.808578.
- [73] C. Merschjann, D. Berben, M. Imlau, M. Wöhlecke, Evidence for Two-Path Recombination of Photoinduced Small Polarons in Reduced LiNbO₃, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 186404. doi:10.1103/PhysRevLett.96.186404.
- [74] I.G. Lang, Y.A. Firsov, Kinetic theory of semiconductors with low mobility, *Sov. Phys. JETP*. 16 (1963).
- [75] I.G. Austin, N.F. Mott, Polarons in crystalline and non-crystalline materials, *Adv. Phys.* 18 (1969) 41–102. doi:10.1080/00018736900101267.
- [76] J. Carnicero, M. Carrascosa, G. García, F. Agulló-López, Site correlation effects in the dynamics of iron impurities Fe²⁺/Fe³⁺ and antisite defects NbLi₄⁺/NbLi₅⁺ after a short-pulse excitation in LiNbO₃, *Phys. Rev. B*. 72 (2005) 245108. doi:10.1103/PhysRevB.72.245108.
- [77] J. Schnakenberg, Polaronic Impurity Hopping Conduction, *Phys. Status Solidi B*. 28 (1968) 623–633. doi:10.1002/pssb.19680280220.
- [78] A. Miller, E. Abrahams, Impurity Conduction at Low Concentrations, *Phys. Rev.* 120 (1960) 745–755. doi:10.1103/PhysRev.120.745.
- [79] A. Zylbersztejn, Thermally activated trapping in Fe-doped LiNbO₃, *Appl. Phys. Lett.* 29 (1976) 778–780. doi:10.1063/1.88946.
- [80] I.I. Fishchuk, On the theory of hopping transport in organic solids with superimposed disorder and polaron effects, *Philos. Mag. Part B*. 81 (2001) 561–568. doi:10.1080/13642810108225451.
- [81] I. Mhaouech, L. Guilbert, Temperature dependence of small polaron population decays in iron-doped lithium niobate by Monte Carlo simulations, *Solid State Sci.* 60 (2016) 28–36. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2016.08.002.
- [82] H. Bäessler, Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study, *Phys. Status Solidi B*. 175 (1993) 15–56. doi:10.1002/pssb.2221750102.
- [83] I.I. Fishchuk, V.I. Arkhipov, A. Kadashchuk, P. Heremans, H. Bäessler, Analytic model of hopping mobility at large charge carrier concentrations in disordered organic semiconductors: Polarons versus bare charge carriers, *Phys. Rev. B*. 76 (2007) 045210. doi:10.1103/PhysRevB.76.045210.
- [84] A. Einstein, On the movement of small particles suspended in stationary liquids required by the molecular-kinetic theory of heat, *Ann. Phys.* 17 (1905) 549–560.
- [85] L. Vlahos, H. Isliker, Y. Kominis, K. Hizanidis, Normal and Anomalous Diffusion: A Tutorial, *ArXiv08050419 Nlin.* (2008). <http://arxiv.org/abs/0805.0419> (accessed February 4, 2017).
- [86] M.V. Ciampolillo, A. Zaltron, M. Bazzan, N. Argiolas, C. Sada, Quantification of Iron (Fe) in Lithium Niobate by Optical Absorption, *Appl. Spectrosc.* 65 (2011) 216–220. doi:10.1366/10-06015.
- [87] U. Schlarb, S. Klauer, M. Wesselmann, K. Betzler, M. Wöhlecke, Determination of the Li/Nb ratio in lithium niobate by means of birefringence and Raman measurements, *Appl. Phys. A*. 56 (n.d.) 311–315. doi:10.1007/BF00324348.

- [88] G.I. Malovichko, V.G. Grachev, E.P. Kokanyan, O.F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, M. Wöhlecke, Characterization of stoichiometric LiNbO₃ grown from melts containing K₂O, *Appl. Phys. A*. 56 (1993) 103–108. doi:10.1007/BF00517674.
- [89] R.C. Jones, A New Calculus for the Treatment of Optical SystemsI Description and Discussion of the Calculus, *J. Opt. Soc. Am.* 31 (1941) 488. doi:10.1364/JOSA.31.000488.
- [90] A. Yariv, P. Yeh, *Optical waves in crystals: propagation and control of laser radiation*, Wiley, 1984.
- [91] M. Abarkan, M. Aillerie, J.P. Salvestrini, M.D. Fontana, E.P. Kokanyan, Electro-optic and dielectric properties of Hafnium-doped congruent lithium niobate crystals, *Appl. Phys. B*. 92 (2008) 603–608. doi:10.1007/s00340-008-3124-1.
- [92] L. Guilbert, J.P. Salvestrini, H. Hassan, M.D. Fontana, Combined effects due to phase, intensity, and contrast in electrooptic modulation: application to ferroelectric materials, *IEEE J. Quantum Electron.* 35 (1999) 273–280. doi:10.1109/3.748830.
- [93] H. Kogelnik, Coupled Wave Theory for Thick Hologram Gratings, *Bell Syst. Tech. J.* 48 (1969) 2909–2947. doi:10.1002/j.1538-7305.1969.tb01198.x.
- [94] F. Jermann, M. Simon, E. Krätzig, Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities, *JOSA B*. 12 (1995) 2066–2070. doi:10.1364/JOSAB.12.002066.
- [95] T. Volk, N. Rubinina, M. Wöhlecke, Optical-damage-resistant impurities in lithium niobate, *JOSA B*. 11 (1994) 1681–1687. doi:10.1364/JOSAB.11.001681.
- [96] M. Bazzan, N. Kokanyan, A. Zaltron, N. Argiolas, D. Chapron, M.D. Fontana, Raman frequency shift induced by photorefractive effect on Fe-doped lithium niobate, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 163506. doi:10.1063/1.4826628.
- [97] G. Stone, B. Knorr, V. Gopalan, V. Dierolf, Frequency shift of Raman modes due to an applied electric field and domain inversion in LiNbO₃, *Phys. Rev. B*. 84 (2011) 134303. doi:10.1103/PhysRevB.84.134303.
- [98] K.K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*, IET, 2002.
- [99] M. Okada, K. Takizawa, S. Ieiri, Second harmonic generation by periodic laminar structure of nonlinear optical crystal, *Opt. Commun.* 18 (1976) 331–334. doi:10.1016/0030-4018(76)90144-9.
- [100] R.C. Miller, Optical Harmonic Generation in Single Crystal BaTiO₃, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1313–A1319. doi:10.1103/PhysRev.134.A1313.
- [101] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh, K. Watanabe, First order quasi phase matched LiNbO₃ waveguide periodically poled by applying an external field for efficient blue second harmonic generation, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 435–436. doi:10.1063/1.108925.
- [102] L.E. Myers, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, W.R. Bosenberg, J.W. Pierce, Quasi-phase-matched optical parametric oscillators in bulk periodically poled LiNbO₃, *J. Opt. Soc. Am. B*. 12 (1995) 2102. doi:10.1364/JOSAB.12.002102.
- [103] V. Berger, Nonlinear Photonic Crystals, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 4136–4139. doi:10.1103/PhysRevLett.81.4136.
- [104] L.E. Myers, Review of quasi-phasematching and periodically poled lithium niobate, in: *Aerosp. Electron. Conf. 1996 NAECON 1996 Proc. IEEE 1996 Natl.*, 1996: pp. 733–739 vol.2. doi:10.1109/NAECON.1996.517731.
- [105] L.E. Myers, W.R. Bosenberg, G.D. Miller, R.C. Eckardt, M.M. Fejer, R.L. Byer, Quasi-phase-matched 1064- μ m-pumped optical parametric oscillator in bulk periodically poled LiNbO₃, *Opt. Lett.* 20 (1995) 52. doi:10.1364/OL.20.000052.

- [106] M.H. Chou, I. Brener, M.M. Fejer, E.E. Chaban, S.B. Christman, 1.5- μ m-band wavelength conversion based on cascaded second-order nonlinearity in LiNbO₃ waveguides, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 11 (1999) 653–655. doi:10.1109/68.766774.
- [107] G. Schreiber, D. Hofmann, W. Grundkoetter, Y.L. Lee, H. Suche, V. Quiring, R. Ricken, W. Sohler, Nonlinear integrated optical frequency converters with periodically poled Ti:LiNbO₃ waveguides, in: 2001: pp. 144–160. doi:10.1117/12.426791.
- [108] M. Houe, P.D. Townsend, An introduction to methods of periodic poling for second-harmonic generation, *J. Phys. Appl. Phys.* 28 (1995) 1747. doi:10.1088/0022-3727/28/9/001.
- [109] H. Fay, W.J. Alford, H.M. Dess, DEPENDENCE OF SECOND-HARMONIC PHASE-MATCHING TEMPERATURE IN LiNbO₃ CRYSTALS ON MELT COMPOSITION, *Appl. Phys. Lett.* 12 (1968) 89–92. doi:10.1063/1.1651911.
- [110] S. Somekh, A. Yariv, Phase matching by periodic modulation of the nonlinear optical properties, *Opt. Commun.* 6 (1972) 301–304. doi:10.1016/0030-4018(72)90200-3.
- [111] K. Liu, J. Shi, Z. Zhou, X. Chen, Electro-optic Solc-type flat-top bandpass filter based on periodically poled lithium niobate, *Opt. Commun.* 282 (2009) 1207–1211. doi:10.1016/j.optcom.2008.11.057.
- [112] A. Yariv, Coupled-mode theory for guided-wave optics, *IEEE J. Quantum Electron.* 9 (1973) 919–933. doi:10.1109/JQE.1973.1077767.
- [113] Y.-Q. Lu, Z.-L. Wan, Q. Wang, Y.-X. Xi, N.-B. Ming, Electro-optic effect of periodically poled optical superlattice LiNbO₃ and its applications, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 3719–3721. doi:10.1063/1.1329325.
- [114] Y. Zhu, X. Chen, J. Shi, Y. Chen, Y. Xia, Y. Chen, Wide-range tunable wavelength filter in periodically poled lithium niobate, *Opt. Commun.* 228 (2003) 139–143.
- [115] Y.L. Lee, Y.-C. Noh, C.-S. Kee, N.E. Yu, W. Shin, C. Jung, D.-K. Ko, J. Lee, Bandwidth control of a Ti:PPLN Solc filter by a temperature-gradient-control technique, *Opt. Express.* 16 (2008) 13699. doi:10.1364/OE.16.013699.
- [116] U. Schlarb, K. Betzler, Refractive indices of lithium niobate as a function of temperature, wavelength, and composition: A generalized fit, *Phys. Rev. B.* 48 (1993) 15613–15620. doi:10.1103/PhysRevB.48.15613.
- [117] H. Gnewuch, C.N. Pannell, G.W. Ross, P. Smith, H. Geiger, Nanosecond response of Bragg deflectors in periodically poled LiNbO₃, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 10 (1998) 1730–1732. doi:10.1109/68.730484.
- [118] M. Yamada, Electrically induced Bragg-diffraction grating composed of periodically inverted domains in lithium niobate crystals and its application devices, *Rev. Sci. Instrum.* 71 (2000) 4010–4016. doi:10.1063/1.1319341.
- [119] J.A. Abernethy, C.B.E. Gawith, R.W. Eason, P.G.R. Smith, Demonstration and optical characteristics of electro-optic Bragg modulators in periodically poled lithium niobate in the near-infrared, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 2514–2516. doi:10.1063/1.1510964.
- [120] T. Inoue, T. Sahara, Electrooptic Bragg Deflection Modulator Using Periodically Poled MgO:LiNbO₃, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 23 (2011) 1252–1254. doi:10.1109/LPT.2011.2159198.
- [121] M.G. Moharam, T.K. Gaylord, R. Magnusson, Criteria for Raman-Nath regime diffraction by phase gratings, *Opt. Commun.* 32 (1980) 19–23. doi:10.1016/0030-4018(80)90305-3.
- [122] G. Montemezzani, *Holography and optical phase conjugation*, (2007).

- [123] M. Okazaki, T. Suhara, Electro-Optic Raman-Nath Modulator Using Cascaded Periodically Poled Gratings, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 26 (2014) 2334–2336. doi:10.1109/LPT.2014.2355913.
- [124] M. Okazaki, T. Suhara, High-Performance 1024-Pixel EO Spatial Light Modulator Using Cascaded Periodically-Poled Raman-Nath Gratings, *J. Light. Technol.* 33 (2015) 5195–5200. doi:10.1109/JLT.2015.2496999.
- [125] S. Roy, Fabrication of micro- and nano-structured materials using mask-less processes, *J. Phys. Appl. Phys.* 40 (2007) R413. doi:10.1088/0022-3727/40/22/R02.
- [126] T.D. Hudson, D.A. Gregory, Optically-addressed spatial light modulators, *Opt. Laser Technol.* 23 (1991) 297–302. doi:10.1016/0030-3992(91)90008-C.
- [127] H. Nishihara, M. Haruna, T. Suhara, Theory of grating in waveguide structures, in: *Opt. Integr. Circuits*, McGraw-Hill Optical and Electro-Optical Engineering Series (McGraw-Hill, 1989), R. E. Fischer and W. J. Smith, 1989: pp. 62–95.
- [128] S. Wang, Principles of distributed feedback and distributed Bragg-reflector lasers, *IEEE J. Quantum Electron.* 10 (1974) 413–427. doi:10.1109/JQE.1974.1068152.
- [129] K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson, B.S. Kawasaki, Photosensitivity in optical fiber waveguides: Application to reflection filter fabrication, *Appl. Phys. Lett.* 32 (1978) 647–649. doi:10.1063/1.89881.
- [130] K.O. Hill, G. Meltz, Fiber Bragg grating technology fundamentals and overview, *J. Light. Technol.* 15 (1997) 1263–1276.
- [131] W.W. Morey, G. Meltz, W.H. Glenn, Fiber Optic Bragg Grating Sensors, in: 1990: pp. 98–107. doi:10.1117/12.963022.
- [132] Z. Xiong, G.D. Peng, B. Wu, P.L. Chu, Highly tunable Bragg gratings in single-mode polymer optical fibers, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 11 (1999) 352–354. doi:10.1109/68.748232.
- [133] A. Feisst, P. Koidl, Current induced periodic ferroelectric domain structures in LiNbO₃ applied for efficient nonlinear optical frequency mixing, *Appl. Phys. Lett.* 47 (1985) 1125–1127. doi:10.1063/1.96349.
- [134] C. Restoin, C. Darraud-Taupiac, J.L. Decossas, J.C. Vareille, J. Hauden, A. Martinez, Ferroelectric domain inversion by electron beam on LiNbO₃ and Ti:LiNbO₃, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 6665–6668. doi:10.1063/1.1286231.
- [135] V. Gopalan, M.C. Gupta, Origin and characteristics of internal fields in LiNbO₃ crystals, *Ferroelectrics.* 198 (1997) 49–59.
- [136] V. Gopalan, T.E. Mitchell, Y. Furukawa, K. Kitamura, The role of nonstoichiometry in 180° domain switching of LiNbO₃ crystals, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 1981–1983. doi:10.1063/1.121491.
- [137] M. de Angelis, S.D. Nicola, A. Finizio, G. Pierattini, P. Ferraro, S. Grilli, M. Paturzo, Evaluation of the internal field in lithium niobate ferroelectric domains by an interferometric method, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2785–2787. doi:10.1063/1.1797534.
- [138] M. Müller, E. Soergel, M.C. Wengler, K. Buse, Light deflection from ferroelectric domain boundaries, *Appl. Phys. B.* 78 (2004) 367–370. doi:10.1007/s00340-003-1374-5.
- [139] I. Mhaouech, V. Coda, G. Montemezzani, M. Chauvet, L. Guilbert, Low drive voltage electro-optic Bragg deflector using a periodically poled lithium niobate planar waveguide, *Opt. Lett.* 41 (2016) 4174. doi:10.1364/OL.41.004174.
- [140] N. Courjal, F. Devaux, A. Gerthoffer, C. Guyot, F. Henrot, A. Ndao, M.-P. Bernal, Low-loss LiNbO₃ tapered-ridge waveguides made by optical-grade dicing, *Opt. Express.* 23 (2015) 13983–13990. doi:10.1364/OE.23.013983.

- [141] M. Chauvet, F. Henrot, F. Bassignot, F. Devaux, L. Gauthier-Manuel, Vincent Pêcheur, H. Maillotte, B. Dahmani, High efficiency frequency doubling in fully diced LiNbO₃ ridge waveguides on silicon, *J. Opt.* 18 (2016) 085503. doi:10.1088/2040-8978/18/8/085503.
- [142] N. Courjal, A. Caspar, V. Calero, G. Ulliac, M. Suarez, C. Guyot, M.-P. Bernal, Simple production of membrane-based LiNbO₃ micro-modulators with integrated tapers, *Opt. Lett.* 41 (2016) 5110–5113. doi:10.1364/OL.41.005110.
- [143] W. Qiu, A. Ndao, V.C. Vila, R. Salut, N. Courjal, F.I. Baida, M.-P. Bernal, Fano resonance-based highly sensitive, compact temperature sensor on thin film lithium niobate, *Opt. Lett.* 41 (2016) 1106–1109. doi:10.1364/OL.41.001106.
- [144] M. Chauvet, F. Bassignot, F. Henrot, F. Devaux, L. Gauthier-Manuel, H. Maillotte, G. Ulliac, B. Sylvain, Fast-beam self-trapping in LiNbO₃ films by pyroelectric effect, *Opt. Lett.* 40 (2015) 1258. doi:10.1364/OL.40.001258.
- [145] M. Okazaki, T. Chichibu, S. Yoshimoto, T. Inoue, T. Suhara, Electrooptic Bragg Deflection Modulator for UV Laser Light Using Periodically Poled MgO:s-LiTaO₃, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 23 (2011) 1709–1711. doi:10.1109/LPT.2011.2167745.
- [146] F. Giustino, P. Umari, A. Pasquarello, Dielectric effect of a thin SiO₂ interlayer at the interface between silicon and high-k oxides, *Microelectron. Eng.* 72 (2004) 299–303. doi:10.1016/j.mee.2004.01.011.
- [147] J.P. Salvestrini, L. Guilbert, M. Fontana, M. Abarkan, S. Gille, Analysis and Control of the DC Drift in LiNbO₃ Based Mach–Zehnder Modulators, *J. Light. Technol.* 29 (2011) 1522–1534.
- [148] C. Raynaud, Silica films on silicon carbide: a review of electrical properties and device applications, *J. Non-Cryst. Solids.* 280 (2001) 1–31. doi:10.1016/S0022-3093(00)00350-1.
- [149] Z. Jian-Lin, Z. Peng, Z. Jian-Bo, Y. De-Xing, Y. Dong-Sheng, L. En-Pu, Visualizations of Light-induced Refractive Index Changes in Photorefractive Crystals Employing Digital Holography, *Chin. Phys. Lett.* 20 (2003) 1748. doi:10.1088/0256-307X/20/10/327.